



Guides d'ondes ZBLA dopés Praséodyme réalisés par échange ionique pour émission dans le visible

Mélinda Olivier

► **To cite this version:**

Mélinda Olivier. Guides d'ondes ZBLA dopés Praséodyme réalisés par échange ionique pour émission dans le visible. Matériaux. Université Rennes 1, 2012. Français. <tel-00784756>

HAL Id: tel-00784756

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00784756>

Submitted on 4 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Méline OLIVIER

préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226 ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Guides d'ondes ZBLA
dopés Praséodyme
réalisés par échange
ionique pour
émission dans le
visible.**

**Thèse soutenue à Rennes
le 27 septembre 2012**

devant le jury composé de :

Jean-Luc ADAM

Directeur de Recherche, Université de Rennes 1 /
président

Brigitte BOULARD

Maître de Conférence, Université du Maine /
rapporteur

Philippe GOLDNER

Directeur de Recherche, ENSCP / *rapporteur*

Denis BARBIER

Directeur Général, Teem Photonics / *examineur*

Virginie NAZABAL

Chargée de recherche, Université de Rennes1 /
directeur de thèse

Patrice CAMY

Professeur, ENSI Caen / *co-directeur de thèse*

Jean-Louis DOULAN

Chargé de recherche, ENSI Caen / *membre invité*

À mes parents,

Aux superhéros,

À nous,

Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas,

c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles.

Sénèque.

Remerciements

Une thèse. Trois années. Mille mercis.

Merci à Jean-Luc Adam puis à Xianghua Zhang de m'avoir accueillie au sein de l'équipe Verres et Céramiques de l'Université de Rennes 1.

Toute ma reconnaissance et mes profonds respects vont aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie Jean-Luc Adam d'avoir accepté de présider ce jury. Merci à Mme Brigitte Boulard, maître de conférences à l'Université du Maine et Mr Philippe Goldner, directeur de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Paris, pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'être rapporteurs. Merci à Mr Denis Barbier, directeur général de TeemPhotonics pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse. Enfin merci à Mr Jean-Louis Doualan, chargé de recherche au Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, membre invité de ce jury, pour ses conseils avisés et précieux sur la spectroscopie des terres rares.

Je tiens bien sûr à remercier profondément Virginie Nazabal, chargée de recherche au sein de l'équipe Verres et Céramiques, pour avoir encadré de la meilleur des manières, mes travaux durant ces trois années. Merci pour ta disponibilité, tes conseils, tes encouragements, ton optimisme communicatif et ta bonne humeur. Merci pour toutes les discussions très instructives qui m'ont permis de mieux appréhender le fonctionnement du monde de la recherche.

Tous mes remerciements vont également à Patrice Camy, professeur au Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, pour avoir coencadré mes travaux et pour m'avoir accueillie, à de nombreuses reprises, à Caen. Merci pour tes conseils avisés qui ont permis d'ouvrir le champ de mes compétences dans des domaines autres que la chimie. Merci également pour ton soutien et tes encouragements.

Parce qu'il est vraiment très agréable de travailler avec vous tous, merci à toute l'équipe Verres et Céramiques.

Merci également à toute l'équipe du Cimap pour leur accueil et leurs conseils, Patrice et Jean-Louis, mais aussi Richard et Alain et puis les jeunes ou futurs docteurs : Florent, Diana, Thomas, Seb et Céline.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui ont participé à ces travaux, en apportant leur savoir-faire et leurs connaissances et en contribuant ainsi aux résultats présentés dans ce manuscrit : Hervé Lhermite et Nathalie Coulon de l'Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes pour la photolithographie et Laurent Pichon pour les mesures AFM, Alain Moréac de l'Institut de Physique de Rennes pour la spectroscopie Raman, Claire Roiland et Bruno Bureau de l'Université de Rennes 1 pour les mesures RMN, Stan Pechev de l'Université de Bordeaux pour les mesures RX, Pal Jovari de la Hungarian Academy of Sciences et Brigitte Beuneu du CEA pour les mesures de diffusion des RX et neutrons, Parastech Pirasteh pour la mise en place du procédé de synthèse, Francis Gouttefangeas et Isabelle Perron de l'Université de Rennes 1 pour les mesures EDS, Jo Le Lannic pour les observations MEB, Yann Gueguen du Larmaur pour les mesures de dureté, Nathalie Herbert de l'équipe Verres et Céramiques pour les mesures de densité, John Jackson de Metricon Corporation pour son aide sur les mesures d'indices, Michelle Sergent de l'Université d'Aix Marseille pour le plan d'expérience, Thierry Jouan de l'équipe Verres et Céramiques pour l'échange ionique, Thierry Pain de l'Université de Rennes 1 pour le polissage, ainsi que Vivien Ménard du Cimap, pour le polissage également, Bernard Boyer, de l'Université de Montpellier pour les mesures Sims, Joël Charier et Parastech Pirasteh du laboratoire Foton pour les mesures de pertes optiques, et Jean-Louis Doualan du Cimap pour les mesures spectroscopiques et les cours d'optique !

Mais une thèse, c'est aussi un travail d'équipe et une ambiance, des copains, des amis, une famille (et une belle famille...).

Merci à Thierry J. pour sa disponibilité, ses compétences, sa patience et ses convictions. Travailler, discuter et débattre avec toi a été un réel plaisir. Merci à Tata Kate, pour sa bonne humeur et ses drainages et élimination. J'attends avec impatience ton invitation pour le goûter, ton flan coco va me manquer...Merci à Johann et Laurent C, les jeunes papas, pour leur disponibilité et leur humour (?). Merci à Laurent B et Bruno, merci à Corinne pour son efficacité et sa gentillesse, merci à Didier pour son aide durant ces 3 années. Merci à Aline pour son sourire et sa sympathie.

Merci aux filles : Céline, MLA, Corinne, Aline et Hong Li pour les agréables moments passés aux cours de gym.

Merci aux supers héros du labo : Fred, Mat, MLA, Quentin et Eric, qui sont devenus des supers amis.

Merci à Phallus Raide, Pine d'huitre, Super Têtu, Super Naze pour les TPs du vendredi aprèm et pour les matchs de Footbelle...

Merci aux doctorants qui m'ont accueillie et/ou encadré lors de mes premiers stages : Fred, Muüüt's, Eric, et Quentin qui m'ont transmis la fibre LVC (sans jeu de mots)...

Merci aux doctorants de ma génération : Mat, Dot, Clément et Bo. Ça a été un plaisir de passer ces trois ans avec vous (mention spéciale à la génération 86).

Merci aussi à la relève : Perrine, Bai, Elena, Shuo, Radwan, Emeline,...Bon courage pour la suite !

Merci à Dot, pour les nombreuses heures passées au fluorimètre et les nombreuses discussions lumineuses.

Merci à Hub, pour tous les moments intra et extra labo, les blind tests à l'aeternam avec MLA, et les soirées à Saint Mich ou ailleurs.

Merci aux pompiers de plaine de Baud.

Merci aux tubes qui auront bercé ces années : the final countdown, le coup de soleil, il changeait la vie, a total eclipse of the heart, hakuna matata,..., aux parties de palets et aux repas de labo (auxquels certaines tables ne survivent pas et qui se terminent dans la neige...)

Merci à Gigi pour les soirées tournebride et les croques madame...

Et puis pour les soutiens extérieurs, parce qu'il y en a beaucoup et qu'ils ont été primordiaux : un énorme merci aux 3 autres mousquetaires Alex, Claire, et Jenn pour leur amitié...Avec une pensée affectueuse pour Momo...

Merci également à Michou, Nico, Guigui, Philippe, Logan, Luigi, Charlène, LN, Pilou, Lud, Yaya, Mali, Cath...Merci aux expatriés, votre soutien même de loin a été sans faille : Oliv, Florette, Lawis et Winnie

Merci au bubuland : Alex et Philippe, Yann et Elise, Alice et Flo, Oliv et Béa, Bubub et Aline, Cédric et Aurélie, Tony et Louise.

Merci à toute ma famille : mes parents qui m'ont toujours soutenue et encouragée, ma sœur et JC, merci à eux pour m'avoir supportée et soutenue...Merci à mes grands-parents...

Merci à ma belle-famille pour m'avoir accueillie à bras ouvert, pour leur sympathie et leur aide.

Merci à Quentin, pour tout.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1.
--------------	----

CHAPITRE 1

INTERET DES VERRES DE FLUORURES DOPES POUR LES SOURCES LASER	5.
--	----

I. LASER : APPLICATIONS ET EVOLUTIONS 7.

I.a. Le laser au quotidien, exemples et applications..... 7.

I.a.1. Dans l'industrie..... 7.

I.a.2. En médecine..... 7.

I.a.3. En recherche nucléaire..... 8.

I.a.4. En informatique..... 8.

I.a.6. En recherche fondamentale..... 8.

I.a.6. Autres applications..... 9.

I.b. Les types de laser..... 9.

I.b.1. Les lasers à gaz..... 9.

I.b.2. Les lasers à colorants..... 9.

I.b.3. Les lasers solides..... 10.

Les diodes laser..... 10.

Les VECSELS..... 12.

Les OPOs..... 12.

II. LASERS DANS LE DOMAINE VISIBLE : PROBLEMATIQUE..... 13.

II.a. Contexte..... 13.

II.b. État de l'art et recherche actuelle..... 14.

III. CHOIX DU SYSTEME..... 17.

III.a. Les lasers solide pompés par diode (DPSSL)..... 17.

III.b. Le dopage du matériau..... 18.

III.c. La matrice hôte..... 21.

III.d. La mise en forme..... 24.

III.d.1. Les fibres laser..... 24.

III.d.2. Les guides d'ondes..... 26.

Dépôts de couches minces..... 26.

Implantation d'ions..... 28.

III.d.3. Les microrésonateurs..... 29.

IV. CONCLUSION..... 30.

CHAPITRE 2

LES VERRES DE FLUOROZIRCONATES	41.
--------------------------------	-----

I. INTRODUCTION..... 43.

I.a. L'état vitreux..... 43.

I.b. Les familles de verre..... 44.

II. STRUCTURE ET CRISTALLISATION DES FLUOROZIRCONATES..... 45.

II.a. Etat de l'art..... 46.

II.a.1. Structure des cristaux	46.
II.a.2. Structure des verres	48.
II.b. Cristallisation des verres de fluorozirconates.....	50.
II.b.1. Etude des systèmes binaires	50.
II.b.2. Etude des systèmes ternaires.....	54.
II.b.3. Etude des systèmes quaternaires.....	56.
II.c. RMN du solide.....	58.
II.c.1. Principe	58.
II.c.2. Mesures	58.
II.c.3. Résultats.....	59.
Etude des systèmes binaires	61.
Etude des systèmes ternaires	63.
Etude des systèmes quaternaires	63.
II.d. Spectroscopie de diffusion Raman	64.
II.d.1. Principe.....	64.
II.d.2. Etat de l'art	65.
II.d.3. Structure.....	67.
II.e. Diffusion X et neutrons	68.
II.e.1. Mesures	68.
Neutrons	68.
DRX	68.
II.e.2. Résultats	71.
Etudes des systèmes binaires	71.
Etudes des systèmes quaternaires	72.
Partage des arêtes	73.
II.d. Conclusion.....	74.
III. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES ZBLA : PR³⁺.....	76.
III.a. Introduction	76.
III.b. Synthèse des ZBLA.....	76.
III.b.1. Problématique.....	76.
III.b.2. Synthèse	77.
III.b.3. Composition.....	79.
III.c. Propriétés physico-chimiques.....	81.
III.c.1. Densité.....	81.
III.c.2. Dureté	81.
III.d. Propriétés thermiques.....	82.
III.d.1. Températures caractéristiques.....	82.
III.d.2. Coefficient de dilatation thermique	83.
III.d.3. Conductivité thermique	84.
III.e. Propriétés optiques	85.
III.e.1. Energie de phonon.....	85.
III.e.2. Indice de réfraction.....	85.
III.e.3. Transmission optique	89.
IV. INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DE CHLORE.....	90.
V. CONCLUSION.....	93.

CHAPITRE 3

SPECTROSCOPIE DES IONS TR DANS LES VERRES DE FLUORURES 99.

I. LES TERRES RARES.....	101.
I.a. Introduction.....	101.
I.b. Niveaux d'énergie électronique des ions de terres rares dans les solides.....	102.
<i>I.b.1. Configuration électronique.....</i>	<i>102.</i>
<i>I.b.2. Hamiltonien de l'ion libre</i>	<i>102.</i>
<i>I.b.3. Perturbations du champ central.....</i>	<i>103.</i>
Niveaux d'énergie	103.
Couplage	104.
<i>I.b.4. Le champ cristallin</i>	<i>105.</i>
I.c. Transitions électroniques	106.
<i>I.c.1. Règles de sélection</i>	<i>106.</i>
<i>I.c.2. Mécanismes radiatifs.....</i>	<i>107.</i>
Absorption	110.
Emission spontanée	111.
Emission stimulée	112.
<i>I.c.3. Mécanismes non radiatifs.....</i>	<i>113.</i>
La relaxation multiphonon	114.
Les transferts d'énergie	115.
I.d. Conclusion.....	118.
II. ETUDE DES TRANSITIONS OPTIQUES.....	118.
II.a. Introduction	118.
II.b. Analyse de Judd Ofelt	118.
<i>II.b.1 Principe.....</i>	<i>118.</i>
<i>II.b.2. Les transitions dipolaires magnétiques.....</i>	<i>120.</i>
<i>II.b.3. Les transitions dipolaires électriques.....</i>	<i>121.</i>
<i>II.b.4. Calcul des paramètres de Judd-Ofelt.....</i>	<i>121.</i>
<i>II.b.5. Calcul des durées de vie et des rapports de branchement</i>	<i>123.</i>
<i>II.b.6. Conclusion.....</i>	<i>123.</i>
II.c. Calculs des sections efficaces	123.
<i>II.c.1. Section efficace d'absorption</i>	<i>124.</i>
<i>II.c.2. Section efficace d'émission</i>	<i>125.</i>
Mc Cumber	125.
Füchtbauer-Ladenburg	127.
II.d. Conclusion.....	128.

CHAPITRE 4

APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE DU PRASEODYME 131.

I. INTRODUCTION.....	133.
II. MESURES EXPERIMENTALES	133.
II.a. Spectres d'absorption de l'ion Pr³⁺ dans les ZBLA.....	133.
<i>II.a.1. À température ambiante.....</i>	<i>133.</i>
<i>II.a.2. À basse température</i>	<i>135.</i>

II.b. Diagramme d'énergie du Praséodyme dans les ZBLA.....	137.
II.c. Spectres d'émission du Praséodyme dans les ZBLA.....	138.
II.c.1. À température ambiante.....	138.
II.c.2. À basse température.....	139.
II.d. Etude en concentration.....	141.
II.d.1. Absorption.....	141.
II.d.2. Durée de vie.....	143.
III. DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES SUIVANT LA THEORIE DE JUDD-OFELT	146.
III.a. Calcul des éléments de matrice dipolaire magnétique	147.
III.b. Calcul des aires et des forces d'oscillateurs expérimentales	150.
III.c. Calcul des paramètres de Judd-Ofelt.....	152.
III.c.1. Influence des transitions prises en compte lors du calcul	153.
III.c.2. Influence de la déssommation.....	154.
III.d. Résultats	155.
III.d.1. Rapports de branchements	156.
III.d.2. Durée de vie	156.
III.e. Limitations et incertitudes de la théorie de Judd-Ofelt	157.
IV. ETUDE DES RAPPORTS DE BRANCHEMENTS EXPERIMENTAUX	159.
IV.a. Principe	159.
IV.b. Application au cas du ZBLA : Pr³⁺.....	161.
V. SECTION EFFICACE D'EMISSION	163.
V.a. McCumber.....	164.
V.b. Füchtbauer-Ladenburg.....	165.
V.b.1. À partir de Judd-Ofelt	165.
V.b.2. Comparaison avec McCumber.....	166.
V.b.3. À partir des données expérimentales.....	167.
VI. CONCLUSION.....	168.

CHAPITRE 5

GUIDES D'ONDE OPTIQUES OBTENUS PAR ECHANGE IONIQUE SUR LES VERRES
ZBLA : PR3+ 171.

I. INTRODUCTION.....	173.
I.a. Etat de l'art.....	173.
I.b. Les différents types d'échange.....	173.
I.c. L'échange dans les verres de fluorures	174.
II. L'ECHANGE IONIQUE	175.
II.a. Principe	175.
II.b. Lois de diffusion ionique	176.
II.b.1. Loi de Fick	176.
II.b.2. Equations de Nernst-Planck.....	178.
II.c. Conséquences de la diffusion	179.
II.d. Propagation d'une onde dans un guide.....	179.
II.d.1. Principe.....	179.
Approche géométrique	180.
Approche ondulatoire	181.

II.d.2. Différents types de propagation.....	183.
La forme du guide	183.
Le profil d'indice	184.
Nombre de modes guidés	185.
II.d.3. Les pertes optiques	185.
Les pertes intrinsèques	185.
Les pertes extrinsèques	185.
II.d.4. Caractérisation des guides par la méthode des m-lines	186.
III. LES GUIDES PLANAIRES	187.
III.a. Préparation des échantillons	187.
III.a.1. Polissage des faces	187.
III.a.2. Principe de l'AFM	188.
III.a.3. Résultats	189.
III.b. Montage expérimental.....	190.
III.c. Profil des couches chlorées	191.
III.c.1. Profil d'indice	191.
III.c.2. Profil en concentration	193.
III.d. Influence des paramètres d'échange	196.
III.d.1. Influence de la température	197.
III.d.2. Influence du temps.....	198.
III.d.3. Influence du recuit.....	199.
III.e. Plan d'expériences	200.
III.e.1. Principe du plan d'expériences.....	200.
III.e.2. Application à l'échange ionique.....	201.
Facteurs liés à l'échange	201.
Domaine expérimental	202.
Matrice d'expérience et plan d'expérimentation	202.
III.e.3. Résultats	204.
Pourcentage de Chlore.....	205.
Réponse Y1 : l'épaisseur.....	206.
Réponse Y2 : indice à 404 nm	209.
Réponse Y8 : nombre d'Abbe-Dispersion chromatique.....	212.
III.f. Conclusion.....	214.
IV. LES GUIDES CANALISES PROTEGES.....	216.
IV.a. Photolithographie.....	216.
IV.a.1 Dépôt du masque	216.
IV.a.2. Photolithographie	217.
IV.a.3. Gravure du masque	218.
IV.b. L'échange inverse.....	219.
IV.b.1 Instabilité des couches chlorées.....	219.
IV.b.2. Processus d'échange inverse	222.
V. CONCLUSION GENERALE	224.

CHAPITRE 6

AMPLIFICATION OPTIQUE ET EFFET LASER DANS LES GUIDES CANALISES 229.

I. INTRODUCTION	231.
II. CARACTERISATIONS OPTIQUES	231.
II.a. Observations en champ proche	231.
II.b. Mesures de pertes	232.
II.c. Fluorescence des guides canalisés	233.
III. MESURES D'AMPLIFICATION OPTIQUE DANS LES GUIDES CANALISES	234.
III.a. Principe de la mesure de gain	234.
III.b. Montage expérimental	234.
III.c. Résultats	237.
IV. MODELISATION DU GAIN	239.
IV.a. Phénomènes mis en jeu	239.
<i>IV.a.1. Absorption d'un photon</i>	240.
<i>IV.a.2. Emission stimulée</i>	240.
IV.b. Equations de population	241.
IV.c. Principe de la modélisation	245.
IV.d. Application aux guides canalisés ZBLA : Pr³⁺	247.
<i>IV.d.1. Paramètres de modélisation</i>	247.
<i>IV.d.2. Estimation des pertes par injection</i>	249.
<i>IV.d.3. Influence de la puissance de pompe injectée</i>	250.
<i>IV.d.4. Influence de la longueur d'onde de sonde</i>	251.
<i>IV.d.5. Influence du diamètre du guide</i>	252.
<i>IV.d.6. Influence des pertes matériaux</i>	253.
<i>IV.d.7. Etude des émissions dans le orange, le vert et le bleu</i>	254.
V. CONCLUSION	255.

CONCLUSION GÉNÉRALE 261.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis sa découverte, il y a cinquante ans, le laser est au cœur du développement actuel des nouvelles technologies. Il existe divers types de laser fonctionnant sur différents principes, ayant chacun leurs avantages et inconvénients. De nombreuses longueurs d'ondes sont aujourd'hui disponibles et permettent de couvrir bon nombre d'applications. En particulier, le développement d'internet, ces dernières années, est intimement lié à celui du laser. Les technologies d'affichages vidéo sont également en pleine expansion avec l'essor et la diversification des moyens de diffusion (ordinateurs, téléphones portables, tablettes, vidéoprojecteurs, etc.) (Figure 1).



Figure 1: Nouvelles technologies d'affichage vidéo.

Parallèlement, la miniaturisation de tous ces outils est également au cœur des recherches de pointe et est liée au développement des nanotechnologies. À l'interface de ces problématiques se trouve la miniaturisation des sources lasers à des fins de vidéoprojection. C'est dans ce contexte que s'inscrit le sujet de cette thèse, qui a fait l'objet d'une collaboration entre l'ISCR-Equipe Verres et Céramiques, Université de Rennes 1 et le CIMAP, Université de Caen dans le cadre d'un projet ANR FLUOLASE. Les sources laser sont en effet particulièrement adaptées à la vidéoprojection de par leur résolution et leur brillance. Afin de reconstituer une image par projection, trois couleurs sont nécessaires : le bleu, le vert et le rouge. On parle de sources RGB pour Red – Green – Blue. Alors que les diodes laser miniatures dans le bleu (et dans une moindre mesure le rouge) sont actuellement disponibles et efficaces, les sources miniatures dans le vert sont plus rares, et donc plus chères, et freinent le développement à grande échelle de ces microsources RGB.

L'utilisation de lasers solides pompés par diodes laser apparaît comme l'alternative la plus prometteuse, à l'heure actuelle. En particulier, les verres dopés par des ions terres rares se sont avérés être d'excellents hôtes pour l'émission laser. La diversité des mises en formes possibles (massif, couches minces, fibres) est également un atout non négligeable. Les composés fluorés présentent les propriétés nécessaires à l'émission dans le visible des ions terres rares, de par leurs transparences et leurs faibles énergies de phonons. Les terres rares sont des ions présentant des raies d'émission intenses et relativement fines, suivant la matrice hôte sélectionnée, propices à l'observation d'effet laser. La combinaison verre/terre rare est donc considérée comme pouvant potentiellement être une solution à la problématique présentée plus haut.

L'intégrabilité des sources laser en verres de fluorures dopés terre rare repose sur le fait que ces matériaux peuvent être mis en forme de guides d'ondes, afin d'assurer une propagation et un confinement de la lumière. Diverses techniques permettent la réalisation de tels composants microstructurés, étendant le champ des possibilités et des géométries pouvant être réalisées.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, les diverses applications du laser seront passées en revue et les différents types de laser seront décrits, du laser à gaz à l'OPO, en passant par les diodes laser. La problématique sera clairement exposée, ainsi que l'état de l'art des solutions proposées. Des alternatives y seront envisagées et le choix du matériau ainsi que de la terre rare sera justifié. Les diverses méthodes de mise en forme de guide d'onde des verres de fluorures seront développées. En particulier, un état de l'art sur les lasers à fibres dans le visible sera présenté.

Dans le second chapitre, la synthèse des verres de fluorozirconates et les spécificités qui y sont liées seront décrites. Les caractérisations physico-chimiques, thermiques et optiques du matériau seront présentées. La cristallisation des verres de fluorozirconates est étudiée. La structure des verres à base de fluorozirconate sera également discutée à travers diverses études : RMN du solide, diffusion des rayons X et neutrons et spectroscopie de diffusion Raman.

Le troisième chapitre sera dédié à l'étude spectroscopique des ions terres rares. La structure électronique de ces ions sera décrite de manière générale. Les différentes transitions électroniques, radiatives ou non, pouvant avoir lieu sont exposées. Les transitions optiques seront étudiées par le biais de la théorie de Judd-Ofelt, dont le raisonnement sera ici détaillé. Les différentes étapes de calculs de Füchtbauer-Ladenburg et McCumber, permettant l'étude des propriétés optiques des terres rares dans une matrice, seront présentées.

Le quatrième chapitre présentera l'application des théories développées au chapitre trois au couple Praséodyme/verre de fluorures sélectionné pour notre étude. Il constituera l'étude spectroscopique expérimentale à proprement parler, et présentera les résultats obtenus en termes d'absorption, d'émission et de durée de vie de l'ion TR au sein de la matrice, à température ambiante et basse température. La détermination des paramètres spectroscopiques associés au couple Praséodyme/matrice vitreuse de fluorures sera présentée, ainsi que les limitations inhérentes à la théorie de Judd-Ofelt.

Dans le chapitre cinq, le procédé d'échange ionique, choisi comme méthode pour la réalisation de guides d'onde, sera détaillé. Une étude approfondie, utilisant un plan d'expérience, permet de cerner efficacement l'influence des différents paramètres d'échange sur les caractéristiques optogéométriques des guides créés. La caractérisation des guides planaires par diverses techniques est également évoquée. Une seconde partie présentera l'élaboration de guides canalisés par un procédé de photolithographie, qui sera détaillé.

Le dernier chapitre présente les différentes caractérisations optiques des guides canalisés réalisés par échange ionique sur les verres de fluorozirconates dopés Praséodyme. Les mesures d'amplification optique, réalisées en collaboration avec le CIMAP à Caen, sont détaillées. Le potentiel laser du couple matrice/TR est étudié par le biais d'une modélisation, sur la base d'un laser quatre niveaux. Cette modélisation permettra d'établir le potentiel du matériau en tant que milieu à gain pour l'émission laser dans le visible.

CHAPITRE 1 : INTERET DES VERRES DE FLUORURES DOPES POUR LES SOURCES LASER

I. LASER : APPLICATIONS ET EVOLUTIONS.....	7.
I.a. Le laser au quotidien, exemples et applications	7.
<i>I.a.1. Dans l'industrie</i>	<i>7.</i>
<i>I.a.2. En médecine.....</i>	<i>7.</i>
<i>I.a.3. En recherche nucléaire</i>	<i>8.</i>
<i>I.a.4. En informatique.....</i>	<i>8.</i>
<i>I.a.6. En recherche fondamentale.....</i>	<i>8.</i>
<i>I.a.6. Autres applications</i>	<i>9.</i>
I.b. Les types de laser	9.
<i>I.b.1. Les lasers à gaz.....</i>	<i>9.</i>
<i>I.b.2. Les lasers à colorants</i>	<i>9.</i>
<i>I.b.3. Les lasers solides</i>	<i>10.</i>
Les diodes laser	10.
Les VECSELS	12.
Les OPOs	12.
II. LASERS DANS LE DOMAINE VISIBLE : PROBLEMATIQUE	13.
II.a. Contexte.....	13.
II.b. État de l'art et recherche actuelle.....	14.
III. CHOIX DU SYSTEME.....	17.
III.a. Les lasers solide pompés par diode (DPSSL)	17.
III.b. Le dopage du matériau	18.
III.c. La matrice hôte.....	21.
III.d. La mise en forme	24.
<i>III.d.1. Les fibres laser</i>	<i>24.</i>
<i>III.d.2. Les guides d'ondes.....</i>	<i>26.</i>
Dépôts de couches minces	26.
Implantation d'ions	28.
<i>III.d.3. Les microrésonateurs</i>	<i>29.</i>
IV. CONCLUSION	30.

I. LASER : APPLICATIONS ET EVOLUTIONS

Si le principe du laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) a été découvert par Einstein en 1917, il a fallu près de 50 ans pour que le premier laser voie le jour. Aujourd'hui, il est omniprésent ; rayonnement cohérent, spectralement pur et spatialement peu divergent, le laser, du fait de ses propriétés remarquables, est utile dans de nombreux domaines d'application.

I.A. LE LASER AU QUOTIDIEN, EXEMPLES ET APPLICATIONS

I.A.1. DANS L'INDUSTRIE

Dans l'industrie, c'est la puissance, associée à la qualité de faisceau et donc la précision du laser qui en fait un outil hors du commun, notamment pour l'usinage, le soudage, et le marquage de pièces. Il est utilisé également pour la mise en forme, à l'instar de la mise en forme mécanique [1], nécessitant des outils lourds et d'importantes forces extérieures appliquées. De plus, la mise en forme par laser est une méthode ne nécessitant pas de contact avec la pièce et permettant des déformations très locales. Les secteurs de l'aérospatiale, de la marine et de l'automobile sont les plus concernés ainsi que la microélectronique. L'utilisation de lasers permet également la découpe de formes complexes et le perçage de trous miniatures [2]. On retrouve dans l'industrie principalement les lasers CO₂ ($\lambda=10\ \mu\text{m}$) et Nd : YAG ($\lambda=1064\ \text{nm}$), utilisés à des puissances allant de 0,5 à 5 kW.

I.A.2. EN MEDECINE

En médecine, les applications sont très variées et de nombreux types de lasers ont été identifiés comme produisant un effet biologique bénéfique, allant des lasers à gaz (HeNe, Ar), aux lasers solides à base de cristaux (Nd : YAG), en passant par les lasers à base de semi-conducteurs (GaAlAs et GaAs). Cet effet, communément exploité, est appelé photostimulation ou biostimulation et permet la guérison souvent plus rapidement que les autres traitements [3]. Citons notamment le traitement d'ulcères à l'aide de diode laser GaAlAs à 980 nm (puissance de 5 W en moyenne et fluence de 18 J.cm⁻²). L'hypersensibilité dentaire peut également être traitée à l'aide de différents lasers : Nd : YAG à 1064 nm (1W, 100 mJ), Er : YAG ou CO₂ à 10,6 μm , HeNe à 632,8 nm, GaAlAs à 904 nm [4]. Le Nd : YAG, à des puissances de 5 à 40 W, est utilisé pour le traitement de maladies pulmonaires [5] et pour le traitement de tumeurs colorectales [6]. À de très faibles puissances (10 mW et 0,5 J), le laser GaAs (904 nm) et l'HeNe (632,4 nm) sont utilisées en acupuncture [7]. Les maladies prostatiques peuvent actuellement être traitées grâce au laser Ho : YAG, émettant à 2140 nm, avec des puissance de 60 à 80 W [8].

Depuis une quinzaine d'années, les lasers sont également les outils privilégiés des chirurgiens. En effet, en concentrant le faisceau laser sur une zone très précise de la peau on peut sectionner ou réparer des tissus, et même détruire des lésions sans affecter les zones voisines. Les lasers à colorants pulsés (PLD : Pulsed Dye Laser) trouvent certaines de leurs applications dans le traitement de lésions cutanées (lésions vasculaires, cicatrices...), à des longueurs d'onde comprises entre 577 et 585 nm et

des fluences comprises entre 5 et 8 J.cm⁻² [9]. Les lasers rubis (694 nm) et alexandrite (755 nm), ainsi que le Nd : YAG (1064 nm) sont communément utilisés pour l'épilation, à des fluences allant de 20 à 80 J.cm⁻² [10].

I.A.3. EN RECHERCHE NUCLEAIRE

Citons l'importance du rayonnement laser dans la recherche nucléaire, avec la mise en place du laser Mégajoule, capable de délivrer 1,8 MJ de lumière UV à 350 nm. Pour des impulsions de 3,5 ns, la puissance correspondante est d'environ 550 TW [11]. L'exploitation de telles puissances, pouvant même aller jusqu'à l'exawatt (exploitation de ELI : Extreme Light Infrastructure [12]) pourra apporter de nombreuses réponses dans les domaines de l'astrophysique, et de la physique nucléaire et fondamentale.

I.A.4. EN INFORMATIQUE

En informatique, la diode laser (DL) est privilégiée, notamment pour sa très petite taille qui la rend facilement intégrable, pour la lecture de grandes quantités de données stockés sur des disques gravés (CD, DVD). Les lecteurs CDs sont équipés de DL à base de GaAs – GaAlAs et fonctionnent à 780 nm. L'avènement de diodes lasers à plus faible longueur d'onde, dans le bleu-violet (405 nm), a permis le stockage de données en plus grandes quantités. Les diodes lasers à base de InGaN, utilisées pour la technologie Blu-Ray, peuvent atteindre jusqu'à 1W de puissance pour des densités de courant de l'ordre de 10 kA.cm⁻² [13]. Elles sont également utilisées en télémétrie et dans les télécommunications [14]. Le développement d'internet est, par exemple, lié à celui du laser, dont la stabilité en longueur d'onde et la directionnalité du faisceau ont permis l'utilisation de fibres optiques pour le transport rapide d'informations.

I.A.5. EN RECHERCHE FONDAMENTALE

En recherche fondamentale, on retrouve le laser pour sonder la matière, la modéliser à l'échelle moléculaire (développement des nanotechnologies), ou même suivre des réactions chimiques. L'ablation laser est la base de nombreuses techniques de chimie analytique, permettant la caractérisation directe de matériaux solides, même très petits, sans utiliser de dissolution chimique, et limitant les risques de contamination [15]. Le faisceau laser convertit directement le solide en vapeur (puissance de l'ordre de 10⁷ à 10¹⁰ W.cm⁻² [16]) qui est ensuite analysée par différentes méthodes (ICP-MS : Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy, ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). La plupart des appareils utilisent des lasers Nd : YAG (1064 nm qui peuvent être doublés ou triplés) ou excimères XeCl, KrF, ArF ou F₂ (UV et UV lointain). La spectrométrie de fluorescence atomique LEAFS (Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry) permet de détecter des composés présents à l'état de traces et nécessite l'utilisation de divers types de lasers : lasers à colorants (180 – 320 nm, 100 µJ), diodes lasers (625 – 1600 nm), OPO BBO (Optical Parametric Oscillator β-Barium Borate, 220 – 300 nm) [17]. La plupart des techniques permettant de mesurer la taille de particules sont basées sur l'utilisation des propriétés de cohérence des faisceaux lasers [18]. Les techniques d'interférométrie, donnant accès aux profils d'indice de réfraction et de

température nécessitent l'emploi de lasers de puissances modestes, notamment l'HeNe à une puissance de 5 mW [19].

I.A.6. AUTRES APPLICATIONS

Les procédés holographiques sont eux aussi basés sur les propriétés de cohérence du laser. Ils ont de nombreuses applications, dans le domaine du spectacle, évidemment, mais également dans l'industrie automobile. C'est un sujet riche et en plein développement, on notera seulement ici que cette technique permet d'étudier la résistance des matériaux de manière très précise. Comme autre exemple d'application moins connue, on peut citer l'utilisation de l'HeNe (5 mW), et du YAG (dans le vert), qui ont permis des avancées dans le domaine de l'étude et la conservation d'œuvres d'art [20].

I.B. LES TYPES DE LASER

Afin d'obtenir un rayonnement laser, il est nécessaire d'avoir un milieu actif, qui peut être de différentes natures : gazeux (HeNe, Argon, excimères...), liquide (colorants...) ou solide (YAG...). On donne dans le paragraphe suivant un aperçu des différents types de lasers existants. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de F. Bretenaker, passant en revue les différents types de lasers ainsi que leurs applications et donnant un aperçu des développements les plus récents [21].

Pour toutes les architectures décrites ci-dessous, le principe est le même : une cavité contient un milieu à gain qui doit être pompé optiquement ou électriquement afin de donner lieu à une émission stimulée.

I.B.1. LES LASERS A GAZ

Dans les lasers à gaz, le milieu générateur de photons est un gaz contenu dans un tube de verre ou de quartz. Le milieu est excité par une décharge électrique ou par pompage optique. Le milieu amplificateur peut être composé d'atomes neutres : le plus connu est sans conteste l'Hélium-Néon, émettant autour de 632,8 nm et dont le faible coût de production en fait un candidat idéal pour de nombreuses applications, courantes ou plus spécifiques (lecteurs de codes-barres, interférométrie, holographie, spectroscopie...). Le milieu amplificateur peut également être un gaz moléculaire, comme par exemple le laser CO₂. De plus forte puissance, il est utilisé le plus souvent à 10,6 μm, pour la découpe ou la gravure notamment. Dans le cas du laser Argon, le milieu actif est un gaz ionisé (Ar⁺) qui émet à une vingtaine de longueurs d'onde différentes. À faible puissance, il est très utilisé dans les spectacles de son et lumière. Enfin, dans les lasers excimères (excited dimers), le milieu actif est composé de molécules diatomiques excitées (Xe₂, Kr₂, Ar₂) émettant à des puissances très importantes dans l'UV, permettant son utilisation en chirurgie notamment.

I.B.2. LES LASERS A COLORANTS

Dans les lasers à colorants (dye lasers), le milieu émetteur est une solution liquide contenant un colorant organique appartenant à différentes classes : oxazoles, stilbènes, coumarins, cyanines, etc. Leur principale qualité est leur grande accordabilité [22]. Cependant, ils présentent une durée de vie

limitée et peuvent être toxiques [17]. Ils sont principalement utilisés en médecine ou en spectroscopie pour la variété des longueurs d'onde disponibles et leurs qualités spectrales.

I.B.3. LES LASERS SOLIDES

Dans les lasers solides, le milieu à gain peut être un matériau, vitreux ou cristallin, le plus souvent dopé par des ions terres rares ou des métaux de transition, qui sont les émetteurs de photons. Le milieu actif peut être à faces parallèles traitées anti-réflexion ou bien disposé à l'angle de Brewster. Un grand nombre d'architectures de cavités est possible (en anneau, à bras replié, en z...) La plus élémentaire est représentée sur la Figure 1 ; le milieu actif est compris entre deux miroirs plans.

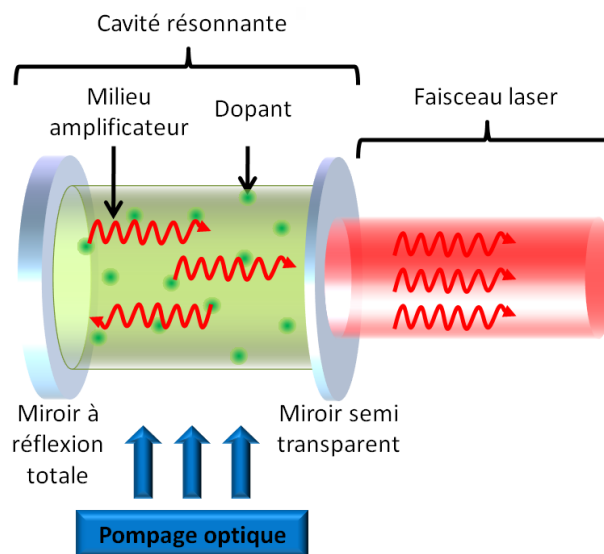


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un laser solide dopé.

Le milieu actif est pompé optiquement, transversalement (Figure 1) ou longitudinalement. Ces lasers couvrent une large gamme de longueurs d'onde. Le premier laser solide découvert fut le laser à rubis composé d'un cristal d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) contenant des impuretés de Chrome (Cr^{3+}). Excités par une lampe Xénon, ces cristaux émettent à 694 nm et sont utilisés en télémétrie, dans l'industrie pour la découpe ou le soudage (haute puissance) ou en chirurgie. Le Ti : Saphir est également très utilisé. Il est basé sur des cristaux d' Al_2O_3 , dopés au Titane, et est accordable en longueur d'onde (de 660 à 1180 nm [23]). Il est développé depuis les années 90 pour sa capacité à produire des impulsions ultracourtes [24]. Le pompage s'effectue à 514 nm (laser à Argon) ou à 532 nm (Nd : YAG doublé en fréquence). Le YAG (Yttrium Aluminium Garnet) désigne le composé solide $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ que l'on dope avec des ions terres rares, le plus souvent le Néodyme (Nd^{3+}) ou l'Erbium (Er^{3+}). Ces lasers permettent d'obtenir de fortes puissances utiles. Dans le milieu industriel, le Nd : YAG est utilisé pour la découpe, le marquage et la soudure (1064 nm). Dans le milieu médical, le Er : YAG, est utilisé en chirurgie plastique. Ce type de laser peut également se présenter sous forme de fibres [25].

LES DIODES LASER

Les diodes laser sont des lasers à semi-conducteurs dont le mode de fonctionnement est sensiblement différent de celui décrit plus haut. Dans ce type de laser, le milieu amplificateur est un matériau

semi-conducteur à « gap direct » dans lequel les recombinaisons électrons-trous sont de type radiatif. C'est le passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence qui génère l'émission lumineuse. L'écart d'énergie entre ces deux bandes dépend du matériau utilisé et est appelé bande interdite, ou gap du matériau. Les diodes laser sont souvent basées sur une hétérostructure (Figure 2), c'est à dire que la couche active est située entre deux couches, l'une dopée p (excès de trous) et l'autre dopée n (excès d'électrons), permettant le confinement à la fois des porteurs de charges et des photons grâce aux valeurs relatives des gaps et des indices optiques.

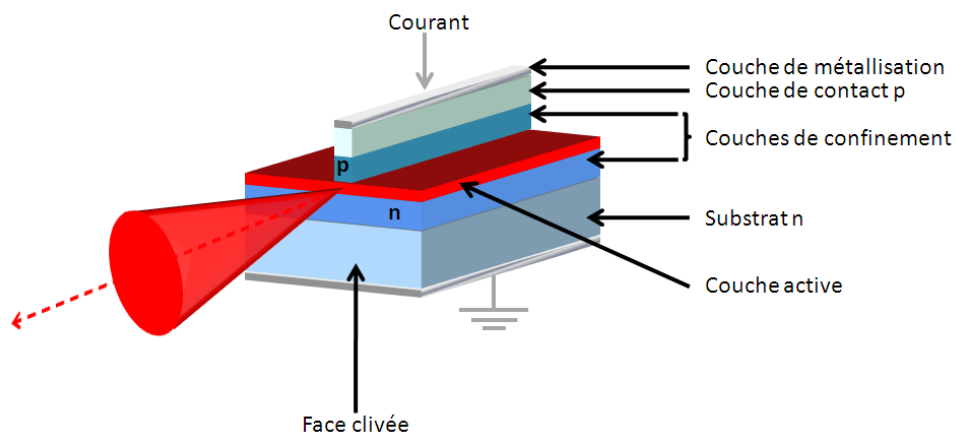


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une diode laser à hétérojonction.

Sous l'effet d'une polarisation (« pompage électrique »), un courant circule dans la jonction permettant le passage des électrons de la couche n vers la couche p. À l'interface de la jonction, dans la couche active, il y a alors recombinaison radiative des paires électrons-trous entraînant l'émission d'un rayonnement [17]. La lumière se propage donc dans un guide d'onde défini verticalement par les couches de confinement optique et latéralement par gravure de la couche de confinement supérieure. Les faces avant et arrière sont clivées de sorte à former une cavité Fabry-Perrot permettant l'amplification de l'émission stimulée [26]. La couche active est très fine et agit donc comme un puits quantique : une couche très fine (5 – 20 nm) dans laquelle apparaissent des effets quantiques, confinant les porteurs sur des niveaux d'énergie discrets. Lorsque le courant traversant la jonction est faible, l'émission est peu directionnelle et non monochromatique, comme c'est le cas dans les diodes électro luminescentes (LED : Light Emitting Diode), mais au-delà d'un courant seuil, l'émission lumineuse devient plus puissante, directionnelle, et monochromatique donnant lieu à une émission laser. Les diodes laser sont particulièrement compactes (Figure 3) et très efficaces, même si le faisceau est peu directionnel et peu puissant. Elles trouvent, entre autres, nombre d'applications dans les imprimantes laser, les pointeurs et les lecteurs CDs, ainsi que dans les télécommunications.



Figure 3 : Diode laser commercialisée.

LES VECSELS

Parmi les lasers à semi-conducteurs, les VECSELS (Vertical Extended Cavity Surface Emitting Lasers) ont des propriétés particulières [27], liées à l'existence d'une cavité externe (Figure 4). En effet, ils combinent la flexibilité dans la couverture spectrale, typique des lasers semi-conducteurs à puits quantique, avec la faible divergence et la diffraction limitée des lasers solides pompés par diode (DPSSL : Diode Pumped Solid State Laser). Ils peuvent émettre jusqu'à plusieurs watts avec une très bonne qualité de faisceau.

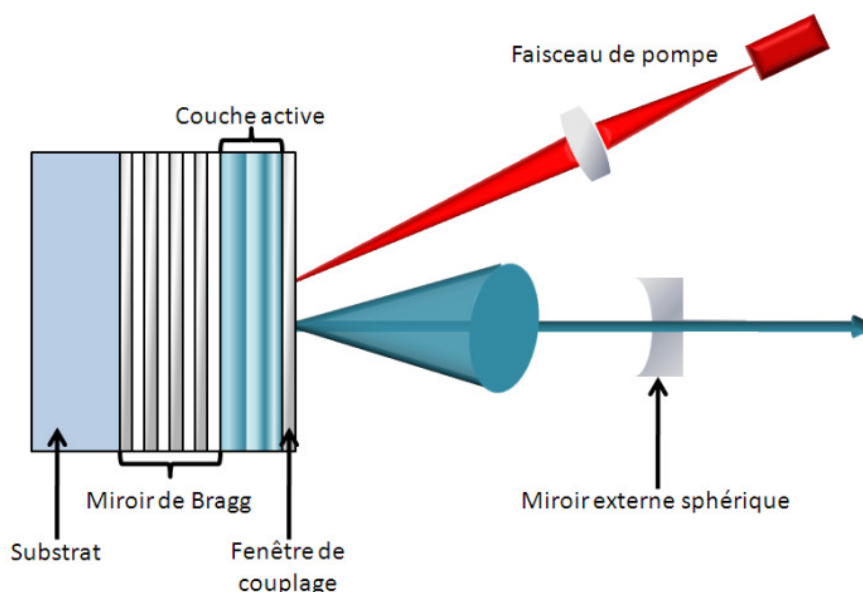


Figure 4 : Principe de fonctionnement d'une diode laser VECSEL.

LES OPOS

Un troisième type de laser solide s'est développé ces dernières années, il s'agit de l'OPO (Optical Parametric Oscillator), basé sur l'utilisation de cristaux à propriétés optiques non linéaires. Contrairement aux lasers conventionnels, il ne nécessite pas d'inversion de population et ne dépend d'aucune transition électronique (si ce n'est celle de la pompe). L'émission lumineuse est basée sur le gain optique provenant de l'amplification paramétrique d'un cristal non linéaire. C'est l'interaction entre le champ électrique de la pompe et le matériau non linéaire biréfringent qui est l'origine de l'oscillation paramétrique. Le pompage de ce type de laser passe par l'utilisation d'une source de forte intensité optique, et de haute cohérence spatiale. Lorsque l'intensité de pompe est suffisante, les propriétés non linéaires des cristaux permettent de transformer l'onde de pompe de fréquence ω_p et de vecteur d'onde \vec{k}_p en deux ondes de fréquence plus basses : une onde signal (ω_s et \vec{k}_s) et une onde dite « idler » (ω_i et \vec{k}_i) telles que $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ (avec $\omega_s > \omega_i$) et $\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i$ [28]. Les longueurs d'onde des ondes signal et idler sont déterminées par la condition sur l'accord de phase (température ou orientation du cristal [17]) et peuvent varier sur une large gamme, donnant accès à des valeurs dans le moyen infrarouge, l'infrarouge lointain, voire la région térahertz. Les cristaux de LiNbO_3 polarisés périodiquement, pompés par un laser à $1 \mu\text{m}$ (Yb^{3+}) sont les plus couramment utilisés. Citons également les KTP (KTiOPO_4), pompés par un Nd : YAG et les BBO (β -Baryum borates). Ces lasers

trouvent leurs applications en spectroscopie, dans le domaine militaire mais aussi pour la réalisation de sources RGB hautes puissances. Cependant, ces lasers sont difficilement miniaturisables, puisqu'ils nécessitent souvent des sources de pompages encombrantes. L'utilisation de DL comme source de pompage est possible mais au détriment de la puissance utile en sortie. De plus, la qualité spatiale d'un faisceau laser est déterminée par la cavité optique. Or, dans un OPO, les inhomogénéités du faisceau de pompe sont fortement transmises aux ondes signal et idler. La qualité d'un faisceau laser généré par un OPO dépendra donc de la qualité du faisceau de pompe utilisé.

II. LASERS DANS LE DOMAINE VISIBLE : PROBLEMATIQUE

II.A. CONTEXTE

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans un contexte où la demande en sources laser visibles compactes est de plus en plus importante. Le marché pour ce type de sources cohérentes est en croissance constante. En effet, les dispositifs de projection basés sur des lasers sont très attractifs de par leurs très bonnes résolutions et leurs durées de vie importantes. De nombreuses applications liées à la vidéoprojection [29, 30] sont visées, telles que la projection par transparence pour les télévisions, le développement des caméras numériques, les projecteurs intégrés aux téléphones portables (Figure 5), et les microprojecteurs [31].

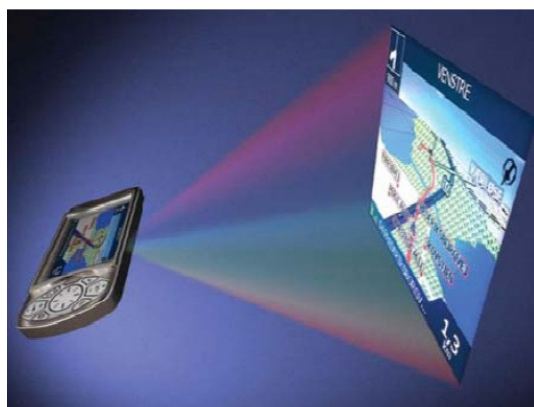


Figure 5 : Microprojecteur intégré dans un téléphone portable.

Ces applications nécessitent des sources RGB (Red Green Blue) compactes et intégrables, efficaces et peu coûteuses. Actuellement, trois technologies ont été développées pour couvrir ces besoins [32, 33]. La première, développée par 3M, est basée sur l'interaction entre des cristaux liquides sur silicium (LCOS : Liquid Crystals On Silicon) et un faisceau de lumière polarisée (avec deux polarisations « p » et « s »). La tension appliquée aux cristaux liquides modifie la polarisation de manière à former des pixels sombres ou lumineux sur l'écran [34]. La deuxième, basée sur le traitement numérique de la lumière (DLP : Digital Light Processing) et développée par Texas Instrument, utilise des LEDs comme source d'émission. Un miroir est utilisé pour créer un pixel, ce qui nécessite l'utilisation d'un nombre de miroirs égal au nombre de pixels, soit typiquement plus de deux millions de micro miroirs [35, 36]. La

troisième technologie, vendue sous le nom de PicoP par Microvision, est basée sur un balayage pixel par pixel en deux dimensions et utilise des lasers modulés comme sources lumineuses [32, 37]. Un pixel est alors créé en combinant trois sources lasers modulées (rouge, verte et bleue) chacune dotée d'une lentille en sortie afin de conférer au rayon laser une faible ouverture numérique (NA : Numerical Aperture), comme indiqué Figure 6.

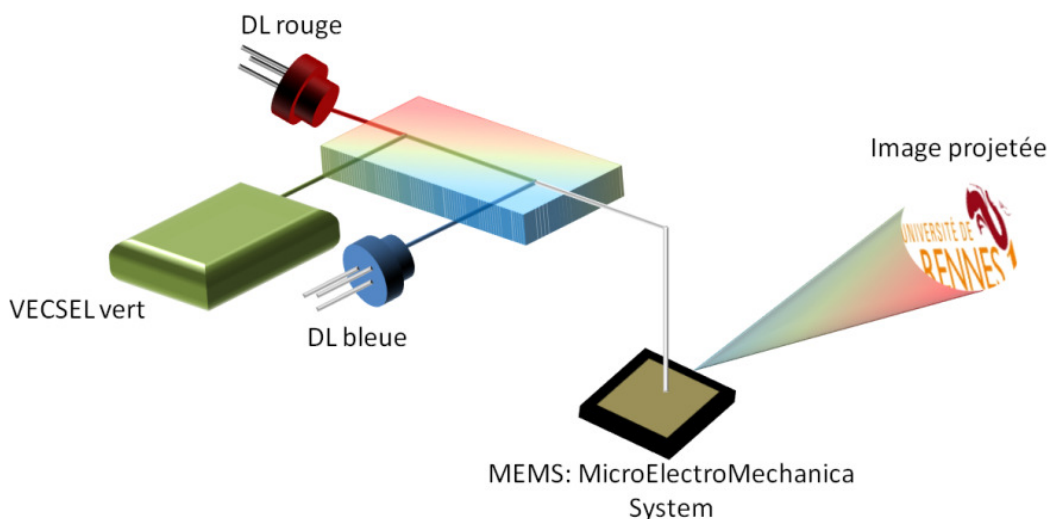


Figure 6 : Principe de fonctionnement du PicoP.

Cette technique permet de s'affranchir de la lentille de projection ou de l'ajustement focal, l'image projetée étant focalisée à n'importe quelle distance. L'autre avantage présenté par cette technique est la haute résolution, la haute brillance et la faible consommation, résultant de l'utilisation de sources lasers.

II.B. ÉTAT DE L'ART ET RECHERCHE ACTUELLE

Actuellement, le concept de microprojection est porté par le développement des diodes laser. Cependant, les longueurs d'onde bleue et verte sont les plus difficiles à obtenir. Les DPSSL, les lasers à semi-conducteurs pompés optiquement (OPSL : Optically Pumped Semiconductor Laser, 460 nm, 488 nm, 532 nm) ainsi que les VECSELS (460 nm, 488 nm, 532 nm) permettent de couvrir des besoins en lasers RGB intégrables [38]. Cependant, la demande pour des sources plus puissantes ou de conception plus simple et donc moins chères, requises sur le marché de l'électronique, reste un challenge surtout en ce qui concerne les sources dans le vert.

De plus, certaines applications (niches) nécessitent un contrôle précis de des propriétés de la lumière : monochromaticité, polarisation et puissance pour lesquelles il n'existe pas de solution simple. Parmi ces applications, le traitement d'informations quantiques (par des matériaux dopés terres rares), qui nécessite une source laser stable et monomode opérant dans le orange autour de 605 nm.

A l'heure actuelle, il existe trois types de sources pour la vidéoprojection, basées sur des sources RGB : les lampes UHP, les LED et les lasers [30]. Les systèmes basés sur des lampes ou des LEDs peuvent produire plusieurs centaines de lumens à partir d'un volume de 500 cm³. Mais dans l'optique de réaliser un microcomposant (quelques centimètres cube), seuls les lasers sont des candidats

potentiels. En effet leur extrême collimation permet la réalisation de projecteurs très petits et plus efficaces. La limitation à leur développement est en partie due aux faibles performances des lasers verts, qui sont, pour l'heure, des systèmes complexes basés sur la conversion de fréquence [39].

En effet, excepté pour la lumière bleue, dont la longueur d'onde est désormais couverte par les DL à semi-conducteur GaN [40, 41], récemment développées, il n'existe que peu de sources fiables, à bas coût disponibles commercialement entre 510 et 630 nm. Actuellement, pour l'élaboration de ces diodes lasers à base de GaN, plusieurs techniques sont développées. La plus couramment utilisée est la MOVPE (Metal Oxide Vapour Phase Epitaxy), pour la croissance épitaxiale des couches de GaN. Les substrats les plus communs sont le saphir et le carbure de silicium SiC. Afin de réduire les densités de dislocation souvent très élevées (de l'ordre de 10^8 à 10^{10} cm⁻² sur substrat de saphir [42]) liées à la différence de paramètres de maille entre GaN et ces substrats, la technique ELO (Epitaxially Laterally Overgrowth) de surcroissance épitaxiale latérale, s'est développée [43]. Elle est basée sur la croissance d'un pseudo-substrat de GaN et permet d'obtenir une densité de défauts autour de 10^7 - 10^6 cm⁻². Dans la diode laser à base de GaN, la région active est constituée de puits quantiques d'InGaN (contenant entre 10 et 20 % d'In) séparés par des barrières de GaN. Cette zone active est située entre des couches de GaN et AlGaN dopées n (addition de silicium) ou p (impuretés de Mg). En faisant varier le rapport $\frac{\text{In}}{\text{Ga}}$, on fait varier la longueur d'onde d'émission. La plus grande longueur d'onde obtenue avec des lasers à base de nitrures est située autour de 485 nm (Japon : Nichia Corporation, Corée du sud : Samsung). Cependant, la performance de ces dernières décroît rapidement à mesure que la longueur d'onde d'émission augmente. Ce phénomène s'explique par le fait qu'il est très difficile d'incorporer un fort taux d'Indium dans InGaN (la solubilité intrinsèque maximale de l'Indium dépend de la température et du taux d'Aluminium, et peut atteindre 50% [44]). Or, cette étape est nécessaire pour diminuer la valeur du gap [45] et obtenir une émission dans le vert (par exemple pour une émission à 520 nm : $x_{\text{In}} > 20\%$). La discordance entre les structures des plans de GaN et de InN atteint les 3% pour le composé $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ actif aux longueurs d'onde vertes. A titre d'exemple, une discordance de 1,5% est considérée comme entraînant de « très fortes contraintes » dans les structures conventionnelles III-V [46]. En plus de dégrader la qualité du matériau, de fortes contraintes entraînent une augmentation de la polarisation piézoélectrique dans les puits quantiques. Le principal problème réside donc dans le fait que la stabilité chimique d'InGaN diminue avec l'augmentation du taux d'Indium, qui se manifeste par une baisse de l'homogénéité des couches, un élargissement de la raie d'émission et une diminution de l'efficacité quantique (due à la formation de centres de recombinaison non radiative) lorsque le taux d'Indium dépasse les 15%. Dans le cas des DL, cela implique donc une faible efficacité (au maximum 20%) pour des longueurs d'onde d'émission de 520 nm et plus. De plus, l'élargissement spectral observé est de 40 nm dans le vert contre 15 – 20 nm pour les DL émettant dans le bleu-violet.

Plusieurs approches alternatives sont actuellement explorées afin de pallier au manque de sources lasers directes dans le vert. A l'heure actuelle, le laser compact le plus performant dans le vert, spécialement conçu pour des applications de vidéoprojection, a été développé par une compagnie américaine appelée Novalux. Il est basé sur le concept VECSEL [47], la fréquence d'émission dans l'IR (1064 nm : Nd : YAG, Nd : YVO₄) du VECSEL est doublée dans une cavité par génération de seconde harmonique en utilisant un cristal de LiNbO₃ polarisé périodiquement. Parallèlement, une émission laser à 515 nm a été démontrée, à partir de couches minces de AlInGaN déposées sur des substrats de

GaN (orientés plan c), par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). L'addition d'Aluminium permet d'améliorer le confinement des porteurs de charge. En développant les techniques de croissance des couches épitaxiées, la qualité de la couche riche en Indium est améliorée [48], et laisse entrevoir une émission laser à des longueurs d'onde supérieures à 515 nm.

Dans le rouge, au-delà de 625 nm, les lasers les plus utilisés sont les lasers He-Ne émettant autour de 633 nm mais on peut trouver également des diodes lasers à semi-conducteurs à base d'AlGaInP [49].

Les principaux lasers émettant aux longueurs d'onde qui nous intéressent (dans le bleu, le vert et le rouge) commercialisés à l'heure actuelle sont regroupés dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Les différentes sources lasers commercialisées, dans le bleu, le vert et le rouge.

Milieu actif	λ (nm)	Type de laser	Applications	Références
GaN	405	DL	Blu-ray, HD DVD	[30]
GaN	445	DL	Vidéoprojection	[30]
HeCd	441,6	Gaz	Imprimerie	
Argon	488	Gaz	Spectroscopie, médecine, lithographie	
	514,5			
PP LiNbO ₃	532	VECSEL	Marquage, imagerie médicale	[47]
HeNe	543,5	Gaz	Interférométrie, spectroscopie, alignement, holographie, médecine	
	594,1			
	604,6			
	611,9			
	632,8			
Nd : YAG doublé (LiNbO ₃)	532	Solide	Médecine, industrie, spectacles	
OPO	550-2830	Solide	Spectroscopie	[50]
AlGaInP	638	DL	Lecteurs CD, imprimantes lasers	[49, 51]
Ti : saphir	660	Solide	Spectroscopie	[23]
Rubis	694,3	Solide	Epilation	[52]

Parmi les lasers solides, adaptés pour les applications visées, les diodes lasers à semi-conducteurs disponibles commercialement ne couvrent aucune longueur d'onde entre 445 et 635 nm, on trouve en revanche des LEDs. Les lasers VECSELS émettent dans le vert mais pas autour de 630 nm ni de 445 nm (Figure 7). De plus, ils sont difficilement intégrables en tant que tel dans des microcomposants, car les différents composants du système nécessitent un alignement très précis. Par ailleurs, pour maintenir l'efficacité de conversion au maximum, il est nécessaire de contrôler précisément la température (au degré près) de la cavité. Enfin, le coût de production élevé de ces lasers ne permet pas d'envisager une production de masse. Les OPOs sont également candidats aux applications de vidéoprojection mais ce sont des systèmes plus complexes et l'utilisation de cristaux doubleurs de fréquence, parfois hygroscopiques rend leur utilisation plus difficile. De plus ils sont difficilement intégrables.

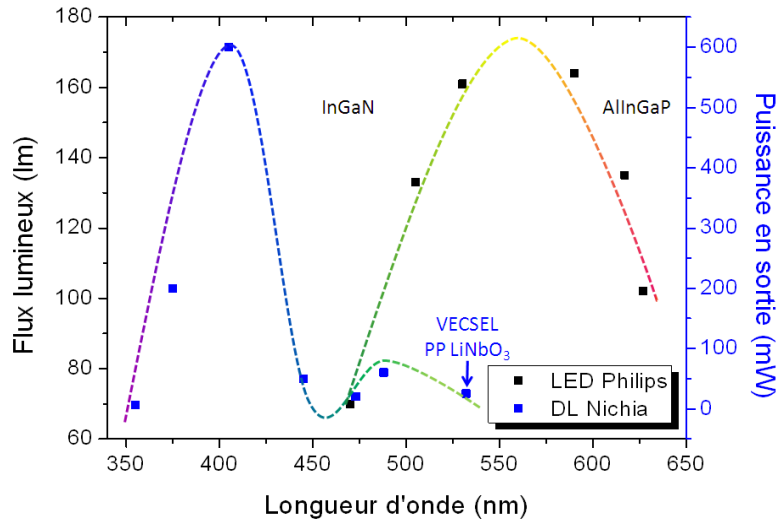


Figure 7 : LED et diode lasers solides disponibles commercialement.

Afin d'améliorer les propriétés des lasers solides déjà existants et d'élargir la gamme de longueurs d'onde disponibles, les recherches actuelles se tournent vers de nouveaux matériaux, en particulier les lasers DPSSL.

III. CHOIX DU SYSTEME

III.A. LES LASERS SOLIDE POMPES PAR DIODE (DPSSL)

Les recherches sur les sources laser compactes sont en pleine expansion et les progrès effectués dans ce domaine sont très rapides. Depuis la découverte du premier laser DPSSL (Diode Pumped Solid State Laser) en 1963 [53], de plus en plus de longueurs d'onde d'émission laser ont été démontrées sur ce type de matériaux. Le pompage optique par DL s'est avéré être plus efficace que les lampes flash, qui possèdent des bandes d'émissions larges [54]. Le matériau à gain absorbe en effet moins efficacement la radiation de la lampe que celle du laser [53]. Leurs durées de vie sont également plus importantes [55].

L'excitation de l'ion actif peut être directe, ou, le plus souvent, liée à des phénomènes d'up-conversion (c'est le cas du codopage par exemple). L'up-conversion permet le pompage à des longueurs d'onde plus conventionnelles (dans l'IR) et les phénomènes d'ESA (Excited State Absorption : absorption dans l'état excité) et d'APTE (Addition de photons par transfert d'énergie) permettent d'observer l'émission de photons plus énergétiques (à des longueurs d'onde plus courtes, qui atteignent le visible voire l'UV). Cependant, l'efficacité des lasers à up-conversion est limitée par la nécessité d'avoir au minimum 2 photons de pompe pour observer l'émission d'un photon laser. Les lasers à up-conversion émettant dans le visible sont cependant nombreux ; citons les cristaux fluorés (YLF) dopés Erbium, pompés dans l'IR (800 ou 970 nm) et émettant dans le bleu (469,7 nm), le vert (560,6 nm) et le rouge (618,5 nm, 668,5 nm) [56], ou dopés Thulium, pompés à 784,5 nm et 648 nm et émettant dans le bleu à 450,2 nm. Plus récemment, Scheife observe une émission laser à 635 nm dans des fibres de ZBLAN codopées Praseodyme-

Ytterbium, et pompées à 850 nm par un Ti : saphir ainsi qu'à 607,5 nm et 638 nm dans des cristaux LiYF et BaY₂F₈ codopés Praseodyme-Ytterbium et pompés à 822 nm [57]. De fortes puissances (0,5 W) sont mêmes obtenues à 552 nm dans des cristaux LiLuF₄ dopés Erbium, pompés à 970 nm [58].

Le développement récent des DL bleues à base de GaN a entraîné une augmentation des longueurs d'onde de pompe disponibles, permettant une excitation directe dans le bleu et l'observation d'émissions à de nouvelles longueurs d'onde, en particulier dans le visible. De plus l'utilisation d'une DL comme pompe permet d'envisager la miniaturisation du système pompe/milieu à gain [59].

Quelques sources lasers DPSSL, pompées dans le bleu et émettant dans le visible et en particulier dans le bleu, le vert et le rouge sont indiquées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Sources lasers DPSSL émettant dans le visible.

Pompe (nm)	Laser	λ_{emi} (nm)	Pente (%)	Puissance de sortie (mW)	Références
469	Pr : LiYF ₄	640	45	137	[60]
		607	23	27	
		522,5	28	50	
469	Pr : LiLuF ₄	640	41	60	[60]
		607	21	37	
		522,5	3	12	
469	Pr : KY ₃ F ₁₀	645	40	65	[60]
		610	18	22	
444	Pr : LiYF ₄	640	36	180	[61, 62]
444	Pr : LiGdF ₄	640	53	150	[63]
		607	20	57	
		522	34	18	
486	Pr, Mg : SrAl ₁₂ O ₁₉	641	3,6	-	[64]

Ce type de système DPSSL est donc très intéressant pour les applications recherchées (sources RGB intégrables) de par sa taille et sa simplicité de mise en œuvre. Les DPSSL sont composés uniquement d'une source et d'un milieu à gain, limitant les problèmes d'alignement et la complexité des montages.

III.B. LE DOPAGE DU MATERIAU

Les métaux de transition, utilisés comme dopant dans les premiers lasers (Chrome dans laser rubis ou Titane dans le Ti : saphir) comportent une sous couche *s* saturée et une sous couche *d* plus ou moins remplie, qui entre en jeu dans le processus d'émission laser. De leur forte sensibilité au champ cristallin, découle leur principale caractéristique qui est une large bande d'absorption et d'émission laser, résultant d'une forte interaction entre les transitions électroniques et les phonons. Les ions terres rares (TR), quant à eux, présentent tous une sous-couche $6s^2$ saturée et des sous-couches insaturées $4f^n$ ou $5d^14f^n$. La présence de cette sous-couche $4f$ insaturée confère à l'ion terre rare des propriétés particulières, notamment un moment magnétique très élevé et des spectres d'émission et d'absorption à bandes relativement fines. Cette dernière propriété en fait des candidats idéaux pour l'émission laser. De plus, cette sous-couche $4f$ est protégée par les sous-couches $5p$ et $5s$; elle est donc peu perturbée par le champ cristallin, favorisant des transitions entre niveaux discrets et des émissions monochromatiques. On compte 17 terres rares, chacune présentant un diagramme d'énergie différent et donc des absorptions et émissions différentes. Plusieurs terres rares présentent

des longueurs d'onde d'émission dans le visible. Le Tableau 3 donne les transitions (émissions) dans le domaine visible de différentes TR les plus couramment rapportées dans la littérature.

Tableau 3 : Emission de différentes TR dans le visible.

TR	Excitation	Pompage	λ_{abs} (nm)	λ_{emi} (nm)	Matrice	Réf.
Er ³⁺	Ti : Saphir	up-conversion	797	526	Verres d'oxydes : TeO ₂ -SiO ₂ -BO ₂ -PbO	[65]
			970	552	LiLuF ₄	[58]
			797	550 527 410	LGC : PbO-CaCO ₃ -GeO ₂	[66]
			805	525 550 660	GLS : Ga ₂ S ₃ - La ₂ S ₃ -(La ₂ O ₃ ou CsCl)	[67]
			970	550 650	Vitrocéramique d'oxyfluorures	[68]
			InGaAs	direct	450	546 660
Yb ³⁺	Ti : saphir	up-conversion	980	532	LiNbO ₃ : MgO	[70]
Pr ³⁺	OPSL (doublé en fréquence)	direct	479,5	640,2 607,5 522,8	LiLuF ₄	[71]
				Ti : saphir		
Tm ³⁺	Ti : saphir + dye laser	direct	784,5 + 648	450,2	YLiF ₄	[72]
	InGaAs	up-conversion	970	480 650	Vitrocéramique d'oxyfluorures	[68]
Sm ³⁺	Ar laser	direct	488	649 601 566	Verres d'oxydes : CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	[73]
Nd ³⁺	Ti : saphir	up-conversion	815	540 600	GLS : Ga ₂ S ₃ - La ₂ S ₃ -(La ₂ O ₃ ou CsCl)	[67]
Ho ³⁺	Ti : saphir	up-conversion	760	545 660	GLS : Ga ₂ S ₃ - La ₂ S ₃ -(La ₂ O ₃ ou CsCl)	[67]
Pr ³⁺ , Yb ³⁺	Ti : saphir	up-conversion	822-841	607,5 638,7	BaY ₂ F ₈	[74]

Le Praséodyme apparaît comme la TR la plus appropriée pour les applications visées. En effet, il présente quatre transitions intéressantes pour la réalisation de sources RGB, autour de 480, 520, 600 et 630 nm. De plus, ces émissions sont issues des mêmes niveaux d'énergie : ³P₀ et ³P₁, ¹I₆.

Il est possible d'exciter ces niveaux en utilisant le phénomène d'up-conversion de photon IR en photons visibles, dans des matrices dopées Praséodyme ou codopées Praséodyme - Ytterbium. Le phénomène d'up-conversion est basé sur l'absorption par l'ion TR de deux photons de pompe ou plus suivie de l'émission d'un photon unique d'énergie supérieure. Dans le cas du codopage [75], L'ion Yb³⁺ est excité à partir de l'état initial (GSA : Ground State Absorption) ²F_{7/2} → ²F_{5/2}, par pompage autour de 830 nm, à l'aide d'un laser Ti : saphir par exemple. S'ensuit un transfert d'énergie très efficace entre le

niveau $^2F_{5/2}$ de l'Ytterbium et le niveau 1G_4 du Praséodyme. Les ions Pr^{3+} sont finalement excités au niveau 3P_0 par absorption dans l'état excité ESA de la longueur d'onde de pompe (Figure 8). Dans le cas du dopage simple au Praséodyme, l'excitation des niveaux émetteurs peut se faire en deux temps, à l'aide d'un laser Ti : saphir, émettant à $1,01 \mu m$ et 835 nm (Figure 9) [76].

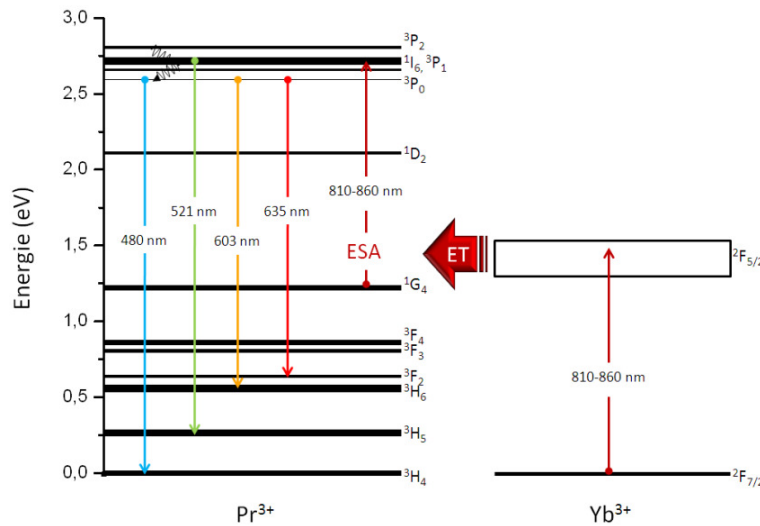


Figure 8 : Mécanisme d'up-conversion par avalanche de photons dans le cas du codopage Pr^{3+}/Yb^{3+} [74].

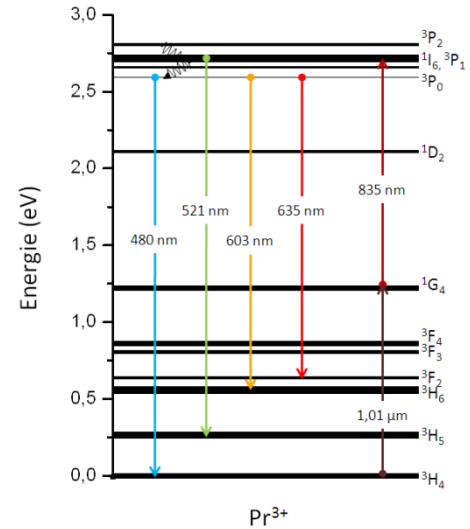


Figure 9 : Mécanisme d'up-conversion dans le cas du dopage simple au Pr^{3+} .

Le principal désavantage du mécanisme décrit en Figure 8 est que son efficacité dépend des concentrations relatives en ions donneur (Yb^{3+}) et accepteur (Pr^{3+}), et est globalement moins bonne qu'un pompage direct. Par ailleurs, les effets thermiques (chaleur déposée dans le matériau) sont plus importants et peuvent s'avérer rédhibitoires. En ce qui concerne le pompage en deux étapes (Figure 9), celui-ci requiert deux sources de pompage à des longueurs d'onde précises et n'est donc pas viable en vue d'une application en optique intégrée.

En revanche, il est possible d'exciter les niveaux 3P_0 et 3P_1 , 1I_6 plus simplement en pompant directement l'ion Pr^{3+} dans le bleu autour de 440 nm grâce à une diode laser à base de GaN par exemple (Figure 10). C'est cette méthode qui sera retenue pour notre étude.

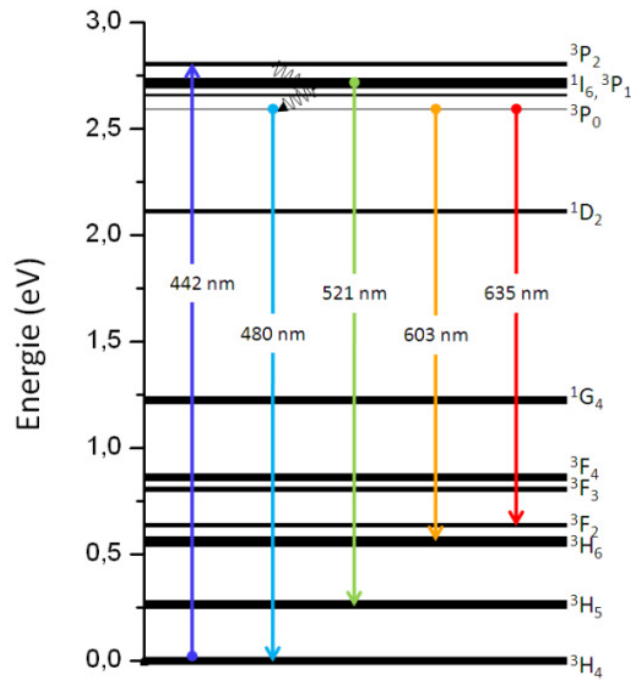


Figure 10 : Excitation des niveaux 3P_0 et 3P_1 , 1I_6 du Praséodyme par pompage direct dans le bleu.

III.C. LA MATRICE HOTE

Ce tour d'horizon des TR émettant dans le visible met en évidence la diversité des matrices d'accueil compatibles (cristaux ou verres). Ces deux types de matrices présentent chacune des avantages et des inconvénients liés à leurs différentes propriétés. Alors qu'il est très difficile de réaliser des monocristaux d'une longueur supérieure à quelques centimètres, cette limitation n'existe pas pour les verres et leur mise en forme est plus aisée, ainsi que la microstructuration. De plus, contrairement aux cristaux, les verres présentent des bandes d'émission plus larges utiles pour l'accordabilité en longueur d'onde et la génération d'impulsions ultra courtes, et des bandes d'absorption larges, qui permettent une plus grande tolérance pour les longueurs d'onde de pompe. Par ailleurs, il est possible d'y intégrer des TR. En revanche, la force d'oscillateur de la transition laser étant similaire dans les cristaux et les verres, l'augmentation de la largeur des bandes d'émission implique des valeurs de section efficace d'émission plus faible, ainsi que des seuils laser plus élevés pour les verres. Les verres présentent une conduction thermique plus faible que les cristaux (de l'ordre de $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ce qui peut être à l'origine de forts effets de lentille thermique, détériorant la qualité du faisceau lumineux. Cependant, la facilité de mise en forme des verres ainsi que l'accordabilité en longueur d'onde pour la pompe nous ont poussés à porter notre choix sur l'élaboration d'une matrice vitreuse. De plus, les verres ont prouvé de par leurs multiples avantages, leur potentiel dans diverses applications en optique et photonique [77]. Plusieurs critères vont nous permettre une sélection parmi les différentes familles de verres existantes :

- Stabilité importante, caractérisé par un grand $\Delta T = T_x - T_g$ (avec T_x la température de cristallisation et T_g la température de transition vitreuse)
- Transparence allant de 300 nm à 700 nm au minimum et couvrant tout le visible
- Faible énergie de phonon afin de limiter certains processus non radiatifs

- Conduction thermique forte pour éviter les phénomènes d'échauffement
- Propice à la réalisation de guides d'onde et à la microstructuration

Le Tableau 4 regroupe les caractéristiques de différentes matrices issues des trois grandes familles de verre : les oxydes, les fluorures et les chalcogénures. Il ne présente que les matrices transparentes dans le visible, classées en fonction de leur énergie de phonons. En complément, Wang et al. [78] récapitulent et comparent, les propriétés optiques et physique des verres de tellure, de silice, de fluorures et de chalcogénures.

Tableau 4 : Propriétés de différentes compositions vitreuses issues des trois grandes familles de verres.

Matrice	TR	Dopage max (%) Composition	ΔT max (°C)	Fenêtre de transmission (nm)	Energie de phonons (cm ⁻¹)	Réf.
Sulfures Ga ₂ S ₃ -La ₂ S ₃ + CsCl	Pr ₂ S ₃ , Nd ₂ S ₃ , Ho ₂ S ₃ , Er ₂ S ₃	1,5 65-15-20	180	400 - 10000	≈ 450	[67, 79, 80]
Fluoroindates InF₃ (-ZnF ₂ -SrF ₂ - BaF ₂ -NaF-GaF ₃)	NdF ₃ , PrF ₃	3 37-20-20-16-2-2	130	200 - 8000	≈ 550	[81-83]
Fluorozirconates ZrF₄ (-BaF ₂ - LaF ₃ -AlF ₃ -NaF)	PrF ₃ , TmF ₃ , ErF ₃	5	90	200 - 7000	≈ 580	[82, 84]
Oxyhalogénures de tellurite (Na ₂ O-ZnO)- TeO₂	Pr ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Tm ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃	1 5-20-75	150	360 - 5000	600-850	[78, 85]
Fluoroarsenates Na ₄ As ₂ O ₇ -BaF ₂ - YF ₃	NdF ₃	36 30-30-40	151	400 - 2700	878	[86, 87]
Germanates (PbO)- GeO₂ - (CaO)	Er ₂ O ₃	1	230	550 - 4500	800-975	[78, 88, 89]
Silicates SiO₂ (-Na ₂ O- ZnO-BaO)	Pr ₂ O ₃ Er ₂ O ₃	5 70-15-5-5	-	200 - 2500	1000-1100	[78, 90]
Phosphates P₂O₅ (-BaO-K ₂ O)	RE ₂ O ₃	20	120	300 - 1500	1100-1350	[78, 91- 93]
Borates B₂O₃ (-BaO-Li ₂ O- La ₂ O ₃)	RE ₂ O ₃	1 70-8-7-15	80	350 - >1100	1350-1480	[78, 94]

Dans le but d'obtenir un effet laser, il est primordial de favoriser les transitions radiatives au sein du matériau. Pour cela l'énergie de phonons de la matrice doit être faible. En effet, plus l'énergie de phonons est élevée, plus la probabilité de désexcitation non radiative l'est aussi. En ce qui concerne le Praséodyme, le niveau émetteur dans notre cas est ³P₀ et le niveau directement inférieur est le ¹D₂. La différence d'énergie entre ces deux niveaux est de 0,479 eV soit $\Delta E=3858,5 \text{ cm}^{-1}$. On considère que, si cet écart est cinq fois supérieur à l'énergie de phonons de la matrice hôte, la désexcitation radiative est prédominante. Il est nécessaire de trouver une matrice ayant une énergie de phonons

vérifiant : $\hbar\omega < 770 \text{ cm}^{-1}$. Les verres de sulfures transparents dans le visible sont instables à l'air, de plus, ils présentent un band gap se situant autour de 400 nm, trop proche de la longueur d'onde d'excitation. Des études comparatives entre les propriétés laser des oxydes à base de tellurites et des fluorures a montré que, même si les effets de quenching liés à la concentration diffèrent peu d'une matrice à l'autre, les relaxations multiphonon sont un ordre de grandeur inférieur dans le cas des fluorures [95].

Le choix s'est donc porté sur les verres de fluorures, pour leur faible énergie de phonon mais aussi leur fenêtre de transmission couvrant entièrement le visible. De plus, ces matrices stables sont connues pour leurs applications en amplification optique, et peuvent être mises en forme aisément (massifs, fibres, guides d'ondes planaires, guides d'ondes canalisés). Il existe plusieurs grandes familles de fluorures [96] possédant différentes caractéristiques physicochimiques :

Tableau 5 : Caractéristiques des différentes familles de verres de fluorures.

Matrice	Indice de réfraction	Transmission (nm)	ΔT max (°C)	Energie de phonons (cm^{-1})	Références
Fluoroindates BIG (BaF_2 - InF_3 - GaF_3)	1,505	250 - 8000	130	450	[82, 97]
Fluorozirconates ZrF₄ (- BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF)	1,498	200 - 8000	90	500	[82, 98]
Fluoroberyllates BeF₂	1,28	150 - 5000	200	520	[96, 98, 99]
PZG PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3	1,59	300 - 10000	60	560	[82, 100-102]
Fluoroaluminates AlF₃ - YF_3 - PbF_2	1,5202	300 - 6900	140	600	[103, 104]

La famille des fluoroindates et plus particulièrement les BIG, basés sur des fluorures d'Indium, de Baryum et de Gallium, ont l'énergie de phonons la plus faible et une très large fenêtre de transmission. De plus, leurs forts ΔT en font, au premier abord, des candidats sérieux. En réalité, ils sont beaucoup moins stables que les fluorozirconates, malgré un ΔT supérieur. Ceci est dû au fait que les verres à base d' InF_3 possèdent une enthalpie de cristallisation supérieure.

La famille des verres de fluorozirconates est la plus connue et la plus étudiée. Dans ces verres, le formateur de réseau vitreux est le fluorure de Zirconium (ZrF_4) auquel on associe les fluorures de Baryum (stabilisateur de réseau), de Lanthane, d'Aluminium et éventuellement de Sodium (afin de diminuer la température de ramollissement du verre et son énergie d'activation [105]). Avec un ΔT de 90°C, une très faible enthalpie, et une grande stabilité vis-à-vis de la dévitrification, les ZBLAN sont les matériaux phares de la réalisation de fibres en verres de fluorures. Ils sont par ailleurs adaptés à la préparation de guides d'ondes planaires et canalisés, notamment par échange ionique ($\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ à condition de travailler avec des compositions sans Sodium : on parle alors de verres ZBLA). Cette technique n'est par ailleurs pas applicable aux verres BIG, qui montrent une dégradation très importante à l'air, après échange [106].

Malgré leur grande stabilité, les fluoroberyllates sont peu utilisés du fait de la haute toxicité et hygroscopicité du fluorure de Béryllium.

Les fluoroaluminates, tout comme les fluorogallates (basés sur le système binaire $\text{GaF}_3 - \text{PbF}_2$), présentent quant à eux, une forte tendance à la dévitrification, limitant leur potentiel intérêt en optique intégrée.

Les verres de fluorozirconates dopés Praséodyme seront donc choisis pour notre étude.

III.D. LA MISE EN FORME

III.D.1. LES FIBRES LASER

Des effets laser ont déjà été observés dans des verres de fluorures, en particulier dans des fibres dopées Pr^{3+} [107, 108]. La matrice la plus étudiée à l'heure actuelle est le ZBLAN : $53 \text{ ZrF}_4 - 20 \text{ BaF}_2 - 4 \text{ LaF}_3 - 3 \text{ AlF}_3 - 20 \text{ NaF}$, car elle est la plus stable pour le fibrage. Les fibres de ZBLAN dopées terres rares ont été largement étudiées, notamment dans les années 1990 pour obtenir un effet laser dans le proche et le moyen infrarouge [93]. Sa large fenêtre de transparence (Tableau 5) fait du verre ZBLAN un candidat idéal pour de nombreuses applications, incluant l'imagerie infrarouge, la spectrométrie IR, et les fibres lasers haute puissance. La première fibre laser ZBLAN a été réalisée par Brierley en 1987. Dopée au Néodyme et pompée par un laser Argon à 514 nm [109], elle présentait une émission laser à 1,05 μm , un seuil de 300 mW et une efficacité de 0,03 %. Les fibres ZBLAN dopées Erbium à 1,56 μm et Néodyme à 1,35 μm [110] ont rapidement suivi. L'émission à 1,35 μm est particulièrement intéressante puisqu'elle ne peut être obtenue dans les fibres de silice, opaques à cette longueur d'onde. D'autres longueurs d'onde inaccessibles avec les fibres en silice ont par la suite été couvertes : 2,9 μm , 3,22 μm et 3,9 μm ont été obtenues dans des fibres dopées Holmium [111-113], 2,7 μm et 3,45 μm dans les fibres dopées Erbium [114-116], ainsi qu'une émission à 2,3 μm dans les fibres dopées Thulium [117].



Figure 11 : Fibre laser commercialisée par Le Verre Fluoré [118].

Les fibres laser ZBLAN dopées Holmium, pompées à 640 nm émettent une dizaine de mW à 2,9 μm et 3,2 μm [111, 112]. De plus, des lasers haute puissance (autour de 1,4 W) ont été mis en œuvre en pompant ces fibres à 1,15 μm [119]. Le Néodyme a également été au cœur des recherches, pour ses émissions autour de 1 μm et 1,34 μm après un pompage à 514 nm par un laser à Argon [110, 120] ou à 800 nm grâce à un Ti : saphir [121]. Les émissions de l'Erbium autour de 1,7 μm , à 2,7 μm et 3,5 μm ont également été largement étudiées [114, 116, 122], ainsi que le codopage Er/Ce entraînant une émission à 1,55 μm [123]. Après excitation du Thulium à 790 nm par un laser GaAlAs, une émission laser à 2,3 μm a été reportée [117], toute comme une émission dans le proche IR autour de

780 – 800 nm [124]. Le codopage Ho/Tm a permis une émission laser de 8,8 W à 2,06 μm après excitation à 805 nm [125]. Citons également les fibres dopées Dysprosium et Ytterbium, présentant une émission laser à 2,96 μm et 1,02 μm , respectivement [126, 127], ainsi que le Praséodyme qui, pompé par un Nd : YAG à 1064 nm, présente une émission autour de 1,3 μm [128].

Plus récemment, des fibres lasers ont été obtenues dans le visible, notamment grâce aux émissions du Praséodyme (Tableau 6).

Tableau 6 : Fibres laser ZBLAN dopées TR émettant dans le visible.

TR	Ø cœur (µm)	Longueur de fibre (cm)	Pompe	λ_{abs} (nm)	λ_{emi} (nm)	Seuil (mW)	Puissance sortie (mW)	Réf.	Année
Pr ³⁺	12	60	Ar	476,5	610	370	1	[129]	1991
					635	120			
					695	450			
					715	130			
					885	600			
					910	590			
	12	60	Ar	476,5	610	470	20	[129]	1991
					635	270	100		
					715	230	50		
	4 - 6	100 – 200	Ti: saphir	1010 +835	491	280	1	[76]	1991
520					160	1			
605					50	30			
635					40	200			
	60			635	42	300	[130]	1995	
	60	Ti: saphir	860	615	29	44			
	42			520	21	20			
	26			491	60	4			
2,6	20	OPSL		497,7	635	50	94	[131]	2005
3,8	9	GaN	448	488	62	42	[107]	2009	
				521	60	43			
				635	26	59			
				716	21	49			
				907	17	20			
3,6		GaN	442-448	521	353	320	[108]	2011	
Nd ³⁺	2,2	45		590	381		0,074	[132]	1994
	2,2	39	Ar	590	412	220	0,5	[133]	1995
Er ³⁺	2,1	150	InGaAs	971	544	18	11,7	[134]	1994
	3	50-100	Laser à colorant DCM	635	410 470		0,01	[135]	2002
Tm ³⁺	3	150	Laser à colorant + Nd : YAG	640 + 1064	455	180	3	[136]	1994
	3	20	InGaAs/GaAlAs	1130	480	80	106	[137]	1995
	3	210	Nd : YAG	1123	480	100	230	[138]	1997
	5	875	Nd : YAG	1064	284	200	0,045	[139]	2008
Ho ³⁺	11		InGaAlP	645	550	150	40	[140]	2001

Récemment, des fibres de fluoroaluminates basées sur le système $\text{AlF}_3 - \text{YF}_3 - \text{PbF}_2$ dopées Praseodyme ont été développées. Des émissions dans le orange (605 nm, 12,5 mW) et le rouge (635 nm, 25,4 mW) ont été obtenues [141], ainsi que dans le vert (522 nm, 600 mW) en 2011, par Nakanishi [142].

Cependant, les fibres sont difficilement intégrables dans des microcomposants, et l'objectif étant de réaliser une source laser compacte pour l'optique intégrée, l'étude s'est portée sur l'élaboration de guides d'ondes. En effet, avec l'évolution des systèmes optiques de télécommunication, la recherche autour de l'optique intégrée s'est considérablement développée. Aujourd'hui de nombreuses techniques permettent de réaliser des composants intégrés, notamment par la fabrication de guides d'ondes.

III.D.2. LES GUIDES D'ONDES

Les guides d'ondes sont à l'interface entre les matériaux massifs et les fibres, et combinent les avantages des deux systèmes. Contrairement aux matériaux massifs, ils ne souffrent pas du compromis entre une petite taille de faisceau et une longueur d'interaction importante, offrant la possibilité d'atteindre de hauts gains et une efficacité en régime continu caractéristiques des fibres. Par ailleurs, ils peuvent atteindre un niveau de stockage d'énergie important, caractéristiques que l'on retrouve dans les milieux à gain massifs [59]. Pour réaliser des guides d'ondes plans ou canalisés de verres de fluorozirconates, différentes techniques sont envisageables, mais elles restent néanmoins assez isolées et ne font pas l'objet de fort développement au vu de la complexité d'obtenir des films de fluorures de bonne qualité. Elles peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de dépôt et les méthodes d'implantation ioniques [143].

DEPOTS DE COUCHES MINCES

METHODE SOLGEL

La méthode solgel a été largement étudiée [144, 145], notamment sur les ZBLA ($57 \text{ ZrF}_4 - 36 \text{ BaF}_2 - 4 \text{ LaF}_3 - 3 \text{ AlF}_3$) [146-149]. Cette approche, basée sur un travail en solution, permet d'établir un réseau tridimensionnel par des mécanismes de condensation moléculaire ou d'agglomération de particules colloïdales. Parmi ses avantages, on peut citer la haute pureté des couches réalisées, la possibilité de travailler différentes mises en forme (films, poudres, fibres, gels...), ainsi que la diversité des compositions compatibles. Le recuit à basse température permet au verre de ne jamais dépasser sa température de cristallisation et donc de limiter les phénomènes de dévitrification/cristallisation.

DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition), utilisé généralement pour le dépôt de couches minces en verre de silicates, est également applicable aux verres de fluorures et notamment aux ZBLAN. La composition finale du verre est contrôlée par le biais des températures d'évaporation des matériaux de départ, qui sont la plupart du temps les β -diketonates des métaux à déposer [150]. Ils sont introduits dans la chambre réactionnelle sous forme de gaz.

DEPOT PHYSIQUE EN PHASE VAPEUR

La PVD (Physical Vapour Deposition), a permis de réaliser des guides d'ondes en verres de fluorures, (notamment de composition PZG : $\text{PbF}_2 - \text{ZnF}_2 - \text{GaF}_2$) dopés Praséodyme, Néodyme, Erbium ou Ytterbium [151]. Le matériau à déposer est introduit dans l'enceinte réactionnelle sous forme solide et bombardé par un faisceau énergétique (ions, électrons). Les atomes éjectés de la surface se déposent sur le substrat. Cependant, cette méthode ne peut être appliquée aux systèmes vitreux composés d'éléments présentant des pressions de vapeur très différentes, ce qui est le cas des fluorozirconates appartenant au système ZBLAN.

IBAD

Des films de MgF_2 ont été déposés par IBAD (Ar-Ion Beam Assisted Deposition). Cette méthode décrit le fait de bombarder, par une source d'ions, la surface du film déposé simultanément au dépôt. L'adhésion au substrat est, par ce biais, améliorée, et le stress résiduel est réduit [152]. Le principal désavantage de cette technique est la difficulté de contrôler la stœchiométrie des films déposés, souvent déficitaires en ions Fluor.

ENDUCTION CENTRIFUGE

Des guides d'ondes ZBLAN dopés Erbium ont été obtenus par la méthode du hot dip spin coating (enduction centrifuge). Sous atmosphère inerte, le substrat est plongé dans un bain fondu de même composition que la couche à déposer, puis mis en rotation à très grande vitesse [153]. L'excès de liquide est éliminé par la force centrifuge et le film mince est finalement trempé rapidement. Les couches ainsi formées sont très homogènes. L'épaisseur du film dépend de la viscosité du fluide, de sa densité, de la vitesse de rotation et de la durée de rotation.

DEPOT LASER PULSE

La PLD (Pulsed Laser Deposition) présente l'avantage d'être très flexible concernant la composition et la structure du film déposé. Un laser pulsé est focalisé sur une cible solide, entraînant l'ablation du matériau et la formation d'une « plume », dirigée vers un substrat, distant de quelques centimètres. Cette méthode s'est montrée efficace sur de nombreuses matrices dopées TR, pour l'émission laser [154, 155].

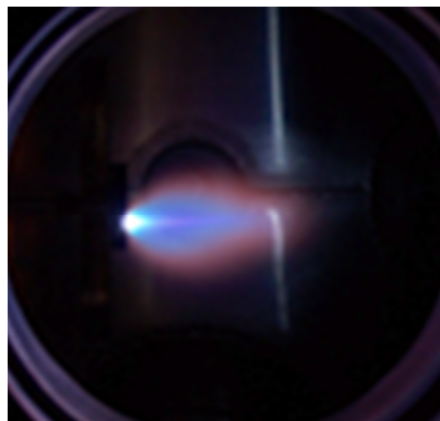


Figure 12 : Plume éjectée d'une cible SrRuO_3 lors d'une PLD [156].

Le Tableau 7 récapitule les différentes techniques utilisées pour les dépôts de couches minces de verres de fluorures.

Tableau 7 : Différentes méthodes de dépôts utilisées pour les verres de fluorures.

Méthode	Film	Substrats	Epaisseur	Références
Solgel	Er: ZBLA	CaF ₂ /saphir/polyimide/silice	0,1 μm	[146-149, 157]
CVD	ZBLAN	ZBLYAN	60 μm.h ⁻¹	[150, 158]
	ZrBaEu	CaF ₂ / Quartz	1 μm.h ⁻¹	
Hot dip spin coating	Er : ZBLAN	CaF ₂	>50μm	[159]
PVD	RE : PZG	Si : CaF ₂	1,7 μm	[151, 160, 161]
PLD	Er : ZBLAN	MgF ₂	1 μm	[154]
	Pr : ZBLAN	MgF ₂		[155]

D'autres techniques existent, comme l'épitanie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy), très utilisée pour le dépôt de cristaux de fluorures, ou l'hydrolyse à la flamme, qui est une des techniques les plus répandues pour les dépôts de verres de silicates dopés TR [59]. Les méthodes de pulvérisation cathodique (sputtering) sont aussi utilisées pour les dépôts de films minces d'oxydes ou de chalcogénures.

RESUME

Les méthodes de dépôts permettent la réalisation de guides d'ondes planaires mais sont moins adaptées à la réalisation de guides canaux. Une étape de gravure de la couche est souvent nécessaire, souffrant d'une complexité de mise en œuvre limitant la qualité des guides canaux formés, et entraînant un coût de fabrication élevé.

IMPLANTATION D'IONS

Les méthodes chimiques par implantation d'ions, sont les plus communes et permettent d'obtenir des guides canaux présentant de plus faibles pertes.

DIFFUSION THERMIQUE

La technique la plus simple est la diffusion thermique d'un dopant au sein de la matrice afin de modifier localement l'indice. Un film métallique uniforme est déposé sur la surface du matériau qui est ensuite chauffé à très haute température, sous atmosphère inerte. Les ions métalliques diffusent alors dans le substrat. Mais les hautes températures (1000 à 2000 °C) nécessaires à la diffusion sont sources d'impuretés et de création de défauts. Cette technique est utilisée en général sur les cristaux.

IMPLANTATION D'IONS

L'implantation d'ions ou de protons permet de réaliser des guides de surface ou enterrés dans les cristaux, les verres ou même dans certaines céramiques. Les protons (ou plus généralement les cations) sont accélérés et rencontrent le substrat à travers un masque. Ils pénètrent le matériau jusqu'à une profondeur de quelques microns sous la surface. Cette technique peut s'appliquer aux verres de d'oxydes ou de fluorures. Dans le cas des verres de fluorures, l'implantation aura pour effet

d'augmenter le volume de la zone traitée et de diminuer son indice de réfraction. Néanmoins, l'effet laser n'a jamais été observé dans des guides d'ondes en verres de fluorures ainsi obtenus, car l'implantation d'ions peut y entraîner la formation de défauts ainsi qu'un contraste d'indice trop faible entre le guide et le substrat [59].

ÉCHANGE IONIQUE

L'échange ionique apporte une amélioration dans ce sens où il est effectué à plus basse température, (qu'il est donc moins coûteux) et qu'il permet la réalisation de guides d'ondes présentant un profil d'indice abrupt entre le guide et le substrat. Ce procédé résulte de l'interaction entre un solide (la plupart du temps une couche mince d'un film métallique déposé sur le verre/substrat), un liquide (bain fondu) ou un gaz contenant l'ion à échanger, et le matériau vitreux. L'échange ionique peut être protonique, cationique (le plus fréquent), anionique, assisté électriquement [162], etc. Cette méthode peut donc être adaptée à divers systèmes. En fonction des applications, différentes matrices vitreuses peuvent être utilisées pour réaliser des guides d'ondes par échange ionique, et notamment les matrices fluorozirconates. Les plus communément utilisés sont les verres de phosphates ou de silicates dopés TR, utilisés comme amplificateurs optiques ou sources laser [163]. Aujourd'hui, des amplificateurs optiques, réalisés par échange ionique sur des verres de phosphates dopés Erbium (Teem Photonics SA [164]) sont commercialisés, prouvant le potentiel de la technique de l'échange d'ion pour la réalisation de microcomposants intégrables. De plus, l'émission laser de l'Erbium par des guides canalisés fabriqués par échanges cationiques sur des verres de phosphates a également été observée [165].

AUTRES TECHNIQUES

Il existe également d'autres techniques pour obtenir des guides canaux, telles que l'écriture directe dans le matériau grâce à un laser femtoseconde ou un faisceau de protons, ou la structuration de surface, par gravure sèche ou lithographie. Ces différentes techniques sont détaillées dans la revue de Grivas [59] et sont en général appliquées aux cristaux ou aux verres d'oxydes. De plus, leurs mises en œuvre sont complexes et plus coûteuses, ce qui est rédhibitoire au vu de nos objectifs.

Notre choix s'est donc porté sur la réalisation de guides d'ondes planaires et canalisés par échange ionique, méthode qui s'avère la plus adaptée pour nos applications, de par son faible coût et sa simplicité de mise en œuvre.

III.D.3. LES MICRORESONNATEURS

Plus récemment ont été développés les microrésonateurs. De forme sphérique, ils confinent la lumière sous la surface par réflexion totale interne (RTI), et, grâce à de faibles pertes par réflexion et, potentiellement, une absorption du matériau faible, des facteurs de qualité $Q = \frac{\omega}{\Delta\omega}$ (avec ω la résonance considérée et $\Delta\omega$ la largeur à mi-hauteur FWHM) très importants peuvent être atteints [166]. Les résonateurs microsphériques présentent, en plus de leurs dimensions extrêmement faibles (de l'ordre du μm), des propriétés optiques intéressantes trouvant des applications en optique quantique et en communication. Les microsphères dopées TR ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années, et des lasers miniatures ont été élaborés [167]. De l'up-conversion à trois photons,

entraînant l'émission dans le bleu à 480 nm, de microsphères de ZBLA dopées Thulium, a été rapportée [168], ainsi que l'up-conversion dans le rouge et le vert pour du dopage à l'Erbium [169].

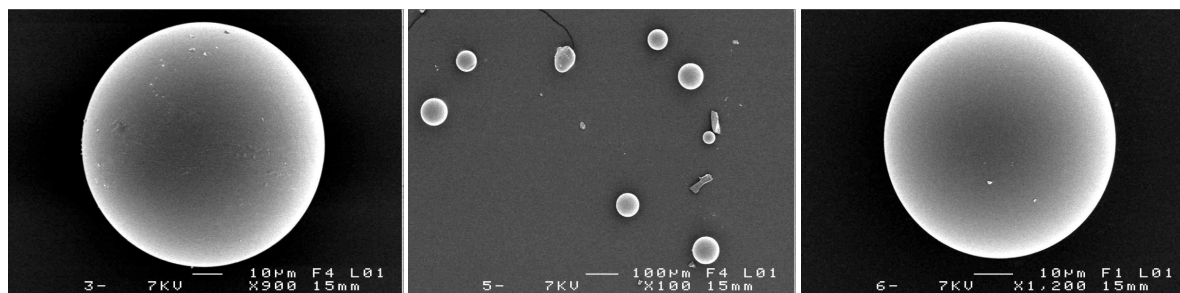


Figure 13 : Microbilles de ZBLA.

Cependant, il est difficile de coupler le faisceau de pompe avec le résonateur optique. Il existe quatre méthodes principales, basées sur le couplage de l'onde évanescente : l'utilisation de fibres optiques (exploitation de tapers), de guides d'ondes intégrés, de prismes ou de fibres à angles polis. L'intégration de tels systèmes dans des microcomposants est très difficile et cette mise en forme ne convient pas pour les applications visées.

IV. CONCLUSION

Le laser est utilisé dans nombre d'applications de la vie courante mais est aussi un outil majeur du développement des nouvelles technologies. Des lasers de plus en plus puissants, de plus en plus petits et de plus en plus variés sont aujourd'hui disponibles et la recherche continue d'étendre le domaine des ces possibilités. Parmi ces applications, la vidéoprojection est en expansion et notamment la microprojection, dont le développement est lié à la miniaturisation des sources lasers. Le microprojecteur le plus efficace est actuellement commercialisé sous le nom de PicoP. Il utilise trois sources lasers intégrées distinctes (DL rouge, VECSEL vert et DL bleu). Un des objectifs de ces travaux de thèse est de simplifier ce système en mettant au point un matériau unique capable d'émettre un rayonnement laser à la fois dans le rouge, le bleu et le vert qui puisse être compact et intégrable dans un microcomposant, tel que décrit dans la Figure 14.

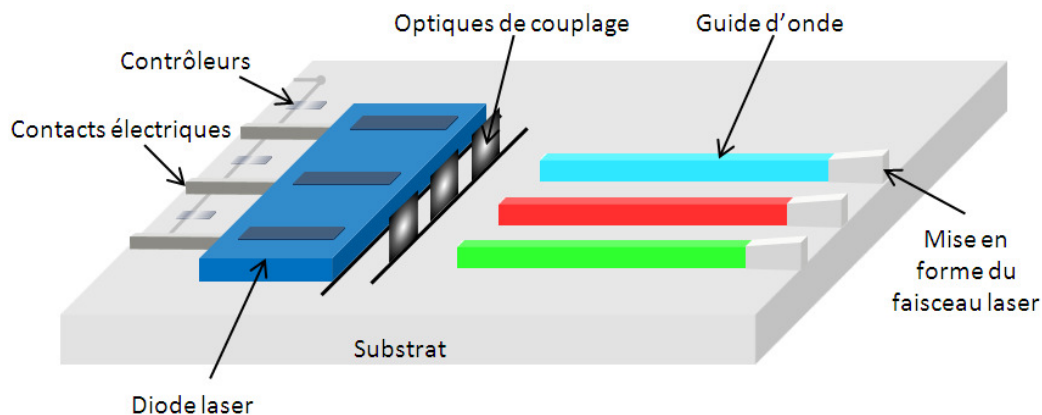


Figure 14 : Structure du microcomposant comprenant les 3 sources lasers visibles.

Le sujet de cette thèse est donc porté sur l'étude et la réalisation d'une source laser solide compacte émettant dans le visible. L'utilisation de lasers DPSSL s'est présentée comme la solution la plus appropriée. En effet, les DL sont les sources de pompage les plus adaptées à la miniaturisation. Les matrices vitreuses de fluorozirconates présentent une basse énergie de phonons, propice à l'observation d'émission laser ainsi qu'une fenêtre de transmission couvrant tout le visible. De plus, l'utilisation d'une matrice vitreuse permet une mise en forme aisée du matériau. Les verres de fluorozirconates peuvent, par ailleurs, accepter un fort dopage en ions TR, choisis comme ions actifs pour leurs propriétés d'émissions monochromatiques, idéales pour le rayonnement laser. En particulier, l'ion Praséodyme III, pompé autour de 440 nm, longueur d'onde d'émission des DL GaN, réémet des photons dans le bleu (autour de 480 nm), le vert (autour de 532 nm), et le rouge (autour de 635 nm). Il sera donc utilisé comme ion dopant au sein de la matrice fluorozirconate. Le milieu à gain choisi pour cette étude sera donc un verre de fluorozirconate dopé Praséodyme, pompé par une diode laser GaN.

La source laser (intégrée, compacte et à bas seuil), sera réalisée à partir de guides d'ondes microstructurés, afin de garantir de le confinement de la lumière dans l'espace. Une technique peu coûteuse pour l'élaboration de guides d'onde et donc adaptée dans le cas d'une application à grande échelle est l'échange ionique. Elle ne nécessite pas d'équipements spécifiques, est simple à mettre en œuvre et adaptée aux verres de fluorures, contrairement aux méthodes de dépôt. Cette technique s'est avérée efficace pour la réalisation de source laser sur les verres de phosphates dopés. Les guides d'ondes seront donc obtenus par échange $F^- \rightarrow Cl^-$ sur les verres de fluorozirconates dopés Praséodyme.

- [1] H. Shen and F. Vollertsen, *Computational Materials Science* **46** (2009), p. 834.
- [2] A. K. Dubey and V. Yadava, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **48** (2008), p. 609.
- [3] J. S. Kawalec, T. C. Pfennigwerth, V. J. Hetherington, J. S. Logan, V. K. Penfield, J. A. Flauto and P. M. Shearer, *The Foot* **14** (2004), p. 68.
- [4] F. Sgolastra, A. Petrucci, R. Gatto and A. Monaco, *Journal of Endodontics* **37** (2011), p. 297.
- [5] W. Gesierich, *Medical Laser Application* **25** (2010), p. 5.
- [6] L. A. Sherwood, G. Knowles, R. G. Wilson and M. A. Potter, *European Journal of Oncology Nursing* **10** (2006), p. 30.
- [7] G. D. Baxter, C. Bleakley and S. McDonough, *Journal of Acupuncture and Meridian Studies* **1** (2008), p. 65.
- [8] R. Toohar, P. Sutherland, A. Costello, P. Gilling, G. U. Y. Rees and G. U. Y. Maddern, *The Journal of Urology* **171** (2004), p. 1773.
- [9] J. M. Smit, C. G. Bauland, D. S. Wijnberg and P. H. M. Spauwen, *British Journal of Plastic Surgery* **58** (2005), p. 981.
- [10] M. Wanner, *Dermatologic Therapy* **18** (2005), p. 209.
- [11] N. Fleurot, C. Cavallier and J. L. Bourgade, *Fusion Engineering and Design* **74** (2005), p. 147.
- [12] G. Mourou and T. Tajima, *Science* **331** (2011), p. 41.
- [13] M. Meneghini, N. Trivellin, K. Orita, M. Yuri, T. Tanaka, D. Ueda, E. Zanoni and G. Meneghesso, *Microelectronics Reliability* **50** (2010), p. 467.
- [14] F. Bachmann, *Applied Surface Science* **208-209** (2003), p. 125.
- [15] R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez and S. S. Mao, *Talanta* **57** (2002), p. 425.
- [16] Y. Lin, Q. Yu, W. Hang and B. Huang, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65** (2010), p. 871.
- [17] P. Stchur, K. X. Yang, X. Hou, T. Sun and R. G. Michel, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56** (2001), p. 1565.
- [18] D. Lee Black, M. Q. McQuay and M. P. Bonin, *Progress in Energy and Combustion Science* **22** (1996), p. 267.
- [19] C. Shakher and A. K. Nirala, *Optics and Lasers in Engineering* **31** (1999), p. 455.
- [20] J. F. Asmus, *Journal of Cultural Heritage* **4** (2003), p. 289.
- [21] F. Bretenaker and N. Treps, *Le laser: 50 ans de découvertes*, (2012).
- [22] L. G. Nair, *Progress in Quantum Electronics* **7** (1982), p. 153.
- [23] K. F. Wall and A. Sanchez, *The Lincoln Laboratory Journal* **3** (1990), p. 447.
- [24] F. d. r. Druon, F. o. Balembois and P. Georges, *Comptes Rendus Physique* **8** (2007), p. 153.
- [25] J. Canning, *Optics and Lasers in Engineering* **44** (2006), p. 647.

- [26] V. Moizan, Étude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures., *Chemistry*, University Rennes 1, Rennes (2008).
- [27] A. C. Tropper and S. Hoogland, *Progress in Quantum Electronics* **30** (2006), p. 1.
- [28] J. A. Giordmaine and R. C. Miller, *Physical Review Letters* **14** (1965), p. 973.
- [29] T. Clynick, *SMPTE Journal* **107** (1998), p. 90.
- [30] H. Moench, New markets and new light-sources for projection, *Emerging Liquid Crystal Technologies III*, SPIE, San Jose, CA, USA (2008).
- [31] A.V. Shchegrov, J. P. Watson, D. Lee, A. Umbrasas, S. Hallstein, G. P. Carey, W. R. Hitchens, K. Scholz, B. D. Cantos, G. Niven, M. Jansen, J.-M. Pelaprat and A. Mooradian, Development of compact blue-green lasers for projection display based on Novalux extended-cavity surface emitting laser technology, *Proc. of SPIE* (2005).
- [32] M. Freeman, M. Champion and S. Madhavan, *Opt. Photon. News* **20** (2009), p. 28.
- [33] B. Bhushan, H. Lee, S. C. Chaparala and V. Bhatia, *Applied Surface Science* **256** (2010), p. 7545.
- [34] S. Eckhardt, *Proc. SPIE* **5002** (2003), p. 106.
- [35] D. R. Collins, J. B. Sampsell, L. J. Hornbeck, J. M. Florence, P. A. Penz and M. T. Gately, *Appl. Opt.* **28** (1989), p. 4900.
- [36] H. Liu and B. Bhushan, *Ultramicroscopy* **100** (2004), p. 391.
- [37] J. Tausher, W. O. Davis, D. Brown, M. Ellis, Y. Ma, M. E. Sherwood, D. Bowman, M. P. Helsel, S. Lee and J. W. Coy, *Proc. SPIE* **7594** (2010).
- [38] M. Jansen, B. D. Cantos, G. P. Carey, R. Dato, G. Giaretta, S. Hallstein, W. R. Hitchens, D. Lee, A. Mooradian, R. F. Nabiev, G. Niven, A. V. Shchegrov, A. Umbrasas and J. P. Watson, Visible laser and laser array sources for projection displays, *Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications XI*, SPIE, San Jose, CA, USA (2006).
- [39] Y. Qi, S. Chu, Y. Bi, M. Zhou, W. Yan, Y. Zhang, Y. Wang, B. Yan, W. Bin, T. Wu, C. Feng, Y. Liu, T. Fang and G. Zheng, *Optics and Lasers in Engineering* **48** (2010), p. 737.
- [40] G. Fasol, *Science* **272** (1996), p. 1751.
- [41] Takao, Miyajima and al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001), p. 7099.
- [42] T. Kozaki, S.-I. Nagahama and T. Mukai, Recent progress of high-power GaN-based laser diodes, *Novel In-Plane Semiconductor Lasers VI*, SPIE, San Jose, CA, USA (2007).
- [43] M. Takeya, K. Yanashima, T. Asano, T. Hino, S. Ikeda, K. Shibuya, S. Kijima, T. Tojyo, S. Ansai, S. Uchida, Y. Yabuki, T. Aoki, T. Asatsuma, M. Ozawa, T. Kobayashi, E. Morita and M. Ikeda, *Journal of Crystal Growth* **221** (2000), p. 646.
- [44] F. Enjalbert, Etude des hétérostructures semi-conductrices III-nitrides et application au laser UV pompé par cathode à micropointes, *Physique des Matériaux*, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, Grenoble (2004).

- [45] A. Denis, Elaboration, cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN., *Physico-chimie de la matière condensée*, Université Bordeaux 1, Bordeaux (2003).
- [46] M. T. Hardy, D. F. Feezell, S. P. DenBaars and S. Nakamura, *Materials Today* **14** (2011), p. 408.
- [47] A. V. Shchegrov, A. Umbrasas and al., 532-nm laser sources based on intracavity frequency doubling of extended-cavity surface-emitting diode lasers, *Solid State Lasers XIII: Technology and Devices*, SPIE, San Jose, Ca, USA (2004).
- [48] T. Miyoshi, S. Masui, T. Okada, T. Yanamoto, T. Kozaki, S.-i. Nagahama and T. Mukai, *Applied Physics Express* **2** (2009).
- [49] Wu and K. K, Fabrication of AlGaInP/GaInP laser diodes by molecular beam epitaxy, Taylor and Francis, Abingdon, ROYAUME-UNI (1997).
- [50] U. Strössner, J.-P. Meyn, R. Wallenstein, P. Urenski, A. Arie, G. Rosenman, J. Mlynek, S. Schiller and A. Peters, *J. Opt. Soc. Am. B* **19** (2002), p. 1419.
- [51] G. Hatakoshi, K. Itaya, M. Ishikawa, M. Okajima and Y. Uematsu, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **27** (1991), p. 1476.
- [52] R. M. Williams, M. M. Christian and R. L. Moy, *Dermatologic Clinics* **17** (1999), p. 367.
- [53] R. L. Byer, *Science* **239** (1988), p. 742.
- [54] D. W. Hughes and J. R. M. Barr, *Journal of Physics D: Applied Physics* **25** (1992), p. 563.
- [55] T. Y. Fan, *The Lincoln Laboratory Journal* **3** (1990), p. 413.
- [56] T. Hebert, R. Wannemacher, W. Lenth and R. M. Macfarlane, *Applied Physics Letters* **57** (1990), p. 1727.
- [57] H. Scheife, G. n. Huber, E. Heumann, S. BÄör and E. Osiac, *Optical Materials* **26** (2004), p. 365.
- [58] E. Heumann, S. Bar, K. Rademaker, G. Huber, S. Butterworth, A. Diening and W. Seelert, *Applied Physics Letters* **88** (2006), p. 061108.
- [59] C. Grivas, *Progress in Quantum Electronics In Press, Corrected Proof* (2011).
- [60] B. Xu, P. Camy, J.-L. Doualan, Z. Cai and R. Moncorgé, *Opt. Express* **19** (2011), p. 1191.
- [61] A. Richter, E. Heumann, G. Huber, V. Ostroumov and W. Seelert, *Opt. Express* **15** (2007), p. 5172.
- [62] N.-O. Hansen, A.-R. Bellancourt, U. Weichmann and G. Huber, *Appl. Opt.* **49** (2010), p. 3864.
- [63] F. Cornacchia, A. Di Lieto, M. Tonelli, A. Richter, E. Heumann and G. Huber, *Opt. Express* **16** (2008), p. 15932.
- [64] L. D. Merkle, B. Zandi, R. Moncorge, Y. Guyot, H. R. Verdun and B. McIntosh, *Journal of Applied Physics* **79** (1996), p. 1849.
- [65] B. R. Reddy and P. Venkateswarlu, *Applied Physics Letters* **64** (1994), p. 1327.

- [66] Z. Pan, S. H. Morgan, A. Loper, V. King, B. H. Long and W. E. Collins, *Journal of Applied Physics* **77** (1995), p. 4688.
- [67] Schweizer, T, Hector, R. J, Brady, J. D, Wang, J, Hewak, W. D, Brocklesby, S. W, Payne and N. D, Visible upconversion in rare-earth doped gallium lanthanum sulphide based glasses, (1999).
- [68] Kishi, Yuki, Tanabe and Setsuhisa, Infrared-to-visible upconversion of rare-earth doped glass ceramics containing CaF₂ crystals, Elsevier, Kidlington, ROYAUME-UNI (2006).
- [69] A. Herrmann and D. Ehrhart, *International Journal of Applied Glass Science* **1** (2010), p. 341.
- [70] J. Capmany, E. Montoya, V. Bermudez, D. Callejo, E. Dieguez and L. E. Bausa, *Applied Physics Letters* **76** (2000), p. 1374.
- [71] F. Cornacchia, A. Richter, E. Heumann, G. Huber, D. Parisi and M. Tonelli, *Opt. Express* **15** (2007), p. 992.
- [72] T. Hebert, R. Wannemacher, R. M. Macfarlane and W. Lenth, *Applied Physics Letters* **60** (1992), p. 2592.
- [73] H. Lin, E. Y. B. Pun, L. H. Huang and X. R. Liu, *Applied Physics Letters* **80** (2002), p. 2642.
- [74] E. Osiac, E. Heumann, G. Huber, S. Kuck, E. Sani, A. Toncelli and M. Tonelli, *Applied Physics Letters* **82** (2003), p. 3832.
- [75] J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant, *Electronics Letters* **27** (1991), p. 1156.
- [76] R. G. Smart, D. C. Hanna, A. C. Tropper, S. T. Davey, S. F. Carter and D. Szebesta, *Electronics Letters* **27** (1991), p. 1307.
- [77] S. Sakka, *Proc. SPIE* **5061** (2003), p. 7.
- [78] J. S. Wang, E. M. Vogel and E. Snitzer, *Optical Materials* **3** (1994), p. 187.
- [79] J. Wang, J. R. Hector, D. Brady, D. Hewak, B. Brocklesby, M. Kluth, R. Moore and D. N. Payne, *Applied Physics Letters* **71** (1997), p. 1753.
- [80] J. R. Hector, J. Wang, D. Brady, M. Kluth, D. W. Hewak, W. S. Brocklesby and D. N. Payne, *Journal of Non-Crystalline Solids* **239** (1998), p. 176.
- [81] C. B. De Araujo, B. Cid, Maciel, S. Glauco, M. De S, Leonardo, Rakov, Nikifor, F. Falcao, L. Edilson, Jerez, A. Vladimir, Messaddeq and Younes, Frequency upconversion in rare-earth doped fluoroindate glasses, Elsevier, Paris, FRANCE (2002).
- [82] G. Rault, J. L. Adam, F. Smektala and J. Lucas, *Journal of Fluorine Chemistry* **110** (2001), p. 165.
- [83] C. X. Cardoso, Y. Messaddeq, L. A. O. Nunes and M. A. Aegerter, *Journal of Non-Crystalline Solids* **161** (1993), p. 277.
- [84] M. Olivier, P. Pirasteh, J.-L. Doualan, P. Camy, H. Lhermite, J.-L. Adam and V. Nazabal, *Optical Materials* **33** (2011), p. 980.
- [85] D. L. Sidebottom, M. A. Hruschka, B. G. Potter and R. K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids* **222** (1997), p. 282.

- [86] J. L. Adam, R. Balda, I. Melscoët, F. Smektala, L. M. Lacha and J. Fernández, *Journal of Non-Crystalline Solids* **256-257** (1999), p. 390.
- [87] F. Smektala, I. Melscoet, G. Fonteneau and J. Lucas, *Journal of Non-Crystalline Solids* **239** (1998), p. 156.
- [88] J. Wang, J. R. Lincoln, W. S. Brocklesby, R. S. Deol, C. J. Mackechnie, A. Pearson, A. C. Tropper, D. C. Hanna and D. N. Payne, *Journal of Applied Physics* **73** (1993), p. 8066.
- [89] M. Wachtler, A. Speghini, K. Gatterer, H. P. Fritzer, D. Ajò and M. Bettinelli, *Journal of the American Ceramic Society* **81** (1998), p. 2045.
- [90] E. G. Behrens, R. C. Powell and D. H. Blackburn, *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (1990), p. 1437.
- [91] F. F. Sene, J. R. Martinelli and L. Gomes, *Journal of Non-Crystalline Solids* **348** (2004), p. 63.
- [92] P. Y. Shih, S. W. Yung, C. Y. Chen, H. S. Liu and T. S. Chin, *Materials Chemistry and Physics* **50** (1997), p. 63.
- [93] X. Z. a. N. Peyghambarian, *Advances in OptoElectronics* **2010** (2010).
- [94] H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X. Liu and E. Yue-Bun Pun, *Journal of Luminescence* **113** (2005), p. 121.
- [95] R. Reisfeld, M. Eyal and C. K. Jørgensen, *Journal of the Less Common Metals* **126** (1986), p. 187.
- [96] J. Lucas, *Journal of materials science* **24** (1989), p. 1.
- [97] J. L. Adam, F. Smektala and J. Lucas, *Optical Materials* **4** (1994), p. 85.
- [98] C. M. Baldwin, R. M. Almeida and J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* **43** (1981), p. 309.
- [99] C. B. Layne and M. J. Weber, *Physical Review B* **16** (1977), p. 3259.
- [100] C. Jacoboni, O. Perrot and B. Boulard, *Journal of Non-Crystalline Solids* **184** (1995), p. 184.
- [101] I. Vasilief, S. Guy, B. Jacquier, H. Haquin, G. Fonteneau, J. L. Adam, M. Couchaud, L. Fulbert, M. Rabarot, B. Boulard, Y. Gao and C. Duverger, *Optical Materials* **24** (2003), p. 77.
- [102] J.-P. Miranday, C. Jacoboni and R. De Pape, *Journal of Non-Crystalline Solids* **43** (1981), p. 393.
- [103] Y. Wang, N. Sawanobori and S. Nagahama, *Journal of Non-Crystalline Solids* **128** (1991), p. 322.
- [104] Tanabe and Setsuhisa, Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication, Elsevier, Paris, FRANCE (2002).
- [105] A. A. Babitsyna, T. A. Emel'yanova and V. A. Fedorov, *Inorganic Materials* **39** (2003), p. 981.
- [106] E. Josse, Guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres de fluorures dopés terres rares, en vue d'applications en optique intégrée active., *Chimie*, Université de Rennes 1, Rennes (1997).
- [107] H. Okamoto, K. Kasuga, I. Hara and Y. Kubota, *Opt. Express* **17** (2009), p. 20227.
- [108] H. Okamoto, K. Kasuga and Y. Kubota, *Opt. Lett.* **36** (2011), p. 1470.

- [109] M. C. Brierley and P. W. France, *Electronics Letters* **23** (1987), p. 815.
- [110] W. J. Miniscalco, L. J. Andrews, B. A. Thompson, R. S. Quimby, L. J. B. Vacha and M. G. Drexhage, *Electronics Letters* **24** (1988), p. 28.
- [111] L. Wetenkamp, *Electronics Letters* **26** (1990), p. 883.
- [112] C. Carbonnier, H. Tobben and U. B. Unrau, *Electronics Letters* **34** (1998), p. 893.
- [113] J. Schneider, *Electronics Letters* **31** (1995), p. 1250.
- [114] M. C. Brierley and P. W. France, *Electronics Letters* **24** (1988), p. 935.
- [115] Toebben and H, CW lasing at 3.45 μm in erbium-doped fluorozirconate fibres, Schiele & Sch#246;n, Berlin, ALLEMAGNE (1991).
- [116] H. Tobben, *Electronics Letters* **28** (1992), p. 1361.
- [117] R. Allen and L. Esterowitz, *Applied Physics Letters* **55** (1989), p. 721.
- [118] <http://leverrefluore.com/>.
- [119] T. Sumiyoshi, H. Sekita, T. Arai, S. Sato, M. Ishihara and M. Kikuchi, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **5** (1999), p. 936.
- [120] W. J. Miniscalco, L. J. Andrews and B. A. Thompson, Fluorozirconate fiber optic laser, *United States patent*, GTE Laboratories Incorporated (Waltham, MA) (1988).
- [121] T. Komukai, Y. Fukasaku, T. Sugawa and Y. Miyajima, *Electronics Letters* **29** (1993), p. 755.
- [122] R. G. Smart, J. N. Carter, D. C. Hanna and A. C. Tropper, *Electronics Letters* **26** (1990), p. 649.
- [123] Z. Meng, J. Kamebayashi, M. Higashihata, Y. Nakata, T. Okada, Y. Kubota, N. Nishimura and T. Teshima, *Photonics Technology Letters, IEEE* **14** (2002), p. 609.
- [124] Q. Guanshi, H. Shenghong, F. Yan, A. Shirakawa and K. I. Ueda, *Photonics Technology Letters, IEEE* **17** (2005), p. 1818.
- [125] S. D. Jackson, *Electronics Letters* **37** (2001), p. 821.
- [126] Y. H. Tsang, A. E. El-Taher, T. A. King and S. D. Jackson, *Opt. Express* **14** (2006), p. 678.
- [127] J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant, *Electronics Letters* **28** (1992), p. 988.
- [128] Y. Durteste, M. Monerie, J. Y. Allain and H. Poignant, *Electronics Letters* **27** (1991), p. 626.
- [129] J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant, *Electronics Letters* **27** (1991), p. 189.
- [130] P. Xie and T. R. Gosnell, *Opt. Lett.* **20** (1995), p. 1014.
- [131] A. Richter, H. Scheife, E. Heumann, G. Huber, W. Seelert and A. Diening, *Electronics Letters* **41** (2005), p. 794.
- [132] D. S. Funk, J. W. Carlson and J. G. Eden, *Electronics Letters* **30** (1994), p. 1859.
- [133] D. S. Funk, J. W. Carlson and J. G. Eden, *Opt. Lett.* **20** (1995), p. 1474.
- [134] D. Piehler and D. Craven, *Electronics Letters* **30** (1994), p. 1759.
- [135] S. Ferber, V. Gaebler and H.-J. Eichler, *Optical Materials* **20** (2002), p. 211.

- [136] M. P. L. Flohic, J. Y. Allain, G. M. Stéphan and G. Mazé, *Opt. Lett.* **19** (1994), p. 1982.
- [137] Sanders, S, Waarts, G. R, Mehuys, G. D, Welch and F. D, *Applied physics letters* **67** (1995), p. 3.
- [138] R. Paschotta, N. Moore, W. A. Clarkson, A. C. Tropper, D. C. Hanna and G. Maze, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **3** (1997), p. 1100.
- [139] A. El and M. R, Upconversion CW Laser at 284 nm in a Nd:YAG-Pumped Double-Cladding Thulium-Doped ZBLAN Fiber Laser, Springer, New York, NY, ETATS-UNIS (2008).
- [140] D. S. Funk and J. G. Eden, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **37** (2001), p. 980.
- [141] Y. Fujimoto, O. Ishii and M. Yamazaki, *Electronics Letters* **45** (2009), p. 1301.
- [142] J. Nakanishi, Y. Horiuchi, T. Yamada, O. Ishii, M. Yamazaki, M. Yoshida and Y. Fujimoto, *Opt. Lett.* **36** (2011), p. 1836.
- [143] P. J. Chandler and P. D. Townsend, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **80-81, Part 2** (1993), p. 1135.
- [144] R. M. Almeida, *Journal of Non-Crystalline Solids* **259** (1999), p. 176.
- [145] A. Selvarajan and T. Srinivas, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **37** (2001), p. 1117.
- [146] A. E. A.M. Mailhot, R.E. Riman *Journal of materials research.* **7** (1992), p. 1534.
- [147] M. D. John Ballato, Richard E. Riman, Elias Snitzer, Weimin Zhou, *Journal of materials research.* **11** (1996), p. 841.
- [148] M. A. T. Peter J. Melling, *Journal of materials research.* **5** (1990), p. 1092.
- [149] R. E. Riman, M. Dejneka, J. Eamsiri, E. Snitzer, A. Mailhot and A. Leautic, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2** (1994), p. 849.
- [150] K. Fujiura, Y. Nishida, H. Sato, S. Sugawara, K. Kobayashi, Y. Terunuma and S. Takahashi, *Journal of Non-Crystalline Solids* **161** (1993), p. 14.
- [151] O. Perrot, B. Boulard and C. Jacoboni, *Journal of Non-Crystalline Solids* **161** (1993), p. 23.
- [152] L. Dumas, E. Quesnel, J. Y. Robic and Y. Pauleau, *Thin Solid Films* **382** (2001), p. 61.
- [153] D. W. Harwood, E. R. Taylor, R. Moore and D. Payne, *Journal of Non-Crystalline Solids* **332** (2003), p. 190.
- [154] J. Gottmann, L. Moiseev, I. Vasilief and D. Wortmann, *Materials Science and Engineering: B* **146** (2008), p. 245.
- [155] Ganser, Dimitri, Gottmann, Jens, Mackens, Uwe, Weichmann and Ulrich, Pulsed laser deposition of fluoride glass thin films, Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS (2010).
- [156] P Rajesh, C V Muraleedharan, Manoj Komath and H. Varma, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **22** (2011).
- [157] D. Matthew, E. R. Richard and S. Elias, *Journal of the American Ceramic Society* **76** (1993), p. 3147.
- [158] Y. Kawamoto, R. Kanno and A. Konishi, *Journal of Materials Science* **33** (1998), p. 5607.

- [159] R. C. M. Waldmann, D. Wortmann, J. Gottmann and W. Kowalsky, *Electronics Letters* **44** (2008), p. 1193.
- [160] M. F. Joubert, A. Remillieux, B. Jacquier, J. Mugnier, B. Boulard, O. Perrot and C. Jacoboni, *Journal of Non-Crystalline Solids* **184** (1995), p. 341.
- [161] S. Rogard, B. Boulard, A. Bulou and M. Rousseau, *Journal of Luminescence* **71** (1997), p. 213.
- [162] G. H. Chartier, P. Jaussaud, A. D. de Oliveira and O. Parriaux, *Electronics Letters* **14** (1978), p. 132.
- [163] J.-E. Broquin, Glass integrated optics: state of the art and position toward other technologies, *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XI*, SPIE, San Jose, CA, USA (2007).
- [164] <http://www.teemphotonics.com/>.
- [165] G. Della Valle, A. Festa, G. Sorbello, K. Ennser, C. Cassagnetes, D. Barbier and S. Taccheo, *Opt. Express* **16** (2008), p. 12334.
- [166] A. Chiasera, Y. Dumeige, P. Féron, M. Ferrari, Y. Jestin, G. Nunzi Conti, S. Pelli, S. Soria and G. C. Righini, *Laser & Photonics Reviews* **4** (2009), p. 457.
- [167] M. Mortier, P. Goldner, P. Féron, G. M. Stephan, H. Xu and Z. Cai, *Journal of Non-Crystalline Solids* **326-327** (2003), p. 505.
- [168] H. Fujiwara, *J. Appl. Phys.* **86** (1999), p. 2385.
- [169] H. Fujiwara and K. Sasaki, *Japanese Journal of Applied Physics* **41** (2002).

CHAPITRE 2 : LES VERRES DE FLUOROZIRCONATES

I. INTRODUCTION	43.
I.a. L'état vitreux.....	43.
I.b. Les familles de verre.....	44.
II. STRUCTURE ET CRISTALLISATION DES FLUOROZIRCONATES	45.
II.a. Etat de l'art	46.
<i>II.a.1. Structure des cristaux.....</i>	<i>46.</i>
<i>II.a.2. Structure des verres</i>	<i>48.</i>
II.b. Cristallisation des verres de fluorozirconates.....	50.
<i>II.b.1. Etude des systèmes binaires</i>	<i>50.</i>
<i>II.b.2. Etude des systèmes ternaires</i>	<i>54.</i>
<i>II.b.3. Etude des systèmes quaternaires.....</i>	<i>56.</i>
II.c. RMN du solide	58.
<i>II.c.1. Principe</i>	<i>58.</i>
<i>II.c.2. Mesures</i>	<i>58.</i>
<i>II.c.3. Résultats</i>	<i>59.</i>
Etude des systèmes binaires	61.
Etude des systèmes ternaires	63.
Etude des systèmes quaternaires	63.
II.d. Spectroscopie de diffusion Raman	64.
<i>II.d.1. Principe</i>	<i>64.</i>
<i>II.d.2. Etat de l'art.....</i>	<i>65.</i>
<i>II.d.3. Structure</i>	<i>67.</i>
II.e. Diffusion X et neutrons	68.
<i>II.e.1. Mesures.....</i>	<i>68.</i>
Neutrons	68.
DRX	68.
<i>II.e.2. Résultats</i>	<i>71.</i>
Etudes des systèmes binaires	71.
Etudes des systèmes quaternaires	72.
Partage des arêtes	73.
II.d. Conclusion	74.
III. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES ZBLA : PR³⁺	76.
III.a. Introduction.....	76.
III.b. Synthèse des ZBLA.....	76.
<i>III.b.1. Problématique</i>	<i>76.</i>
<i>III.b.2. Synthèse</i>	<i>77.</i>
<i>III.b.3. Composition</i>	<i>79.</i>
III.c. Propriétés physico-chimiques	81.
<i>III.c.1. Densité.....</i>	<i>81.</i>
<i>III.c.2. Dureté.....</i>	<i>81.</i>
III.d. Propriétés thermiques.....	82.
<i>III.d.1. Températures caractéristiques.....</i>	<i>82.</i>
<i>III.d.2. Coefficient de dilatation thermique</i>	<i>83.</i>

III.d.3. Conductivité thermique.....	84.
III.e. Propriétés optiques	85.
III.e.1. Energie de phonon	85.
III.e.2. Indice de réfraction	85.
III.e.3. Transmission optique.....	89.
IV. INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DE CHLORE	90.
V. CONCLUSION	93.

I. INTRODUCTION

I.A. L'ETAT VITREUX

Le verre fait partie de notre vie quotidienne depuis des siècles. Les premiers hommes utilisaient déjà l'obsidienne, une roche volcanique vitreuse, pour la réalisation d'outils notamment. Puis, ils ont commencé à le fabriquer eux-mêmes, et à développer des techniques d'élaboration et de mise en forme. Depuis, ses applications innombrables sont en perpétuelle évolution et l'on en découvre encore de nouvelles aujourd'hui. Le verre est omniprésent autour de nous, il sert de matériau de construction, dans l'agroalimentaire (emballages), de vitrage, il est utilisé dans la fabrication d'objets ménagers et aussi de lentilles et de verres de lunettes, par exemple. Il sert également à confiner les déchets nucléaires. Parallèlement, ses propriétés optiques en font un matériau très étudié en recherche fondamentale.

Dans le langage courant, le mot verre sert à désigner un objet dur, fragile et transparent dans le visible/à l'œil. Dans le langage scientifique, le verre est défini comme un matériau amorphe (non cristallin) présentant le phénomène de transition vitreuse.

L'état vitreux est obtenu par trempe (figeage) d'un liquide surfondu. La manière classique d'obtenir un verre consiste à refroidir un liquide très rapidement (autour de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) [1, 2]. La vitesse de trempe critique, au-dessus de laquelle on observe la vitrification, dépend de la cinétique de nucléation et de croissance mais également de la nature des constituants de la phase liquide. Pour des températures inférieures à T_x (température de début de cristallisation), l'état thermodynamique le plus stable est le solide cristallisé. Lors du refroidissement lent de la phase liquide, les atomes se réorganisent naturellement, donnant lieu à une diminution brutale du volume et donc de l'enthalpie. Si le refroidissement est rapide, la nucléation ne peut se produire et en dessous de T_x , le liquide reste dans un état métastable d'équilibre qualifié de « liquide surfondu ». Puis, la viscosité augmente exponentiellement jusqu'à atteindre la valeur de 10^{13} poises [3] aboutissant à une solidification totale du liquide surfondu, à la température de transition vitreuse, ne laissant place qu'aux vibrations des atomes. À ce stade, la rigidité du réseau empêche les mouvements macroscopiques locaux nécessaires à sa réorganisation pour atteindre l'état cristallin. Dans ce type de matrice, le mécanisme de déplacement des ions est donc analogue (saut activé) à celui dans un réseau ordonné d'un cristal et la mobilité des ions suit une loi classique de type Arrhenius.

La transition vitreuse, pour un liquide donné, ne correspond pas à une température fixe contrairement à un changement d'état classique. La température de transition vitreuse notée T_g est située dans un domaine de température pour lequel s'effectue ce changement d'état (liquide surfondu – état vitreux). Sa valeur dépend de la cinétique de trempe car elle varie en fonction de la vitesse de refroidissement du liquide surfondu lors de la trempe. On parle donc plutôt de domaine de transition vitreuse, déterminée à partir de la variation de la C_p (chaleur spécifique à pression constante) en fonction de la température. La détermination de T_g est délicate et on utilise souvent la notion de "température fictive", T_{fict} , qui correspond à l'intersection des courbes extrapolées de l'enthalpie du liquide et du

verre. Ce changement d'état s'accompagne d'une variation discontinue des propriétés physiques telles que le volume, l'enthalpie, l'indice de réfraction... (Figure 1).

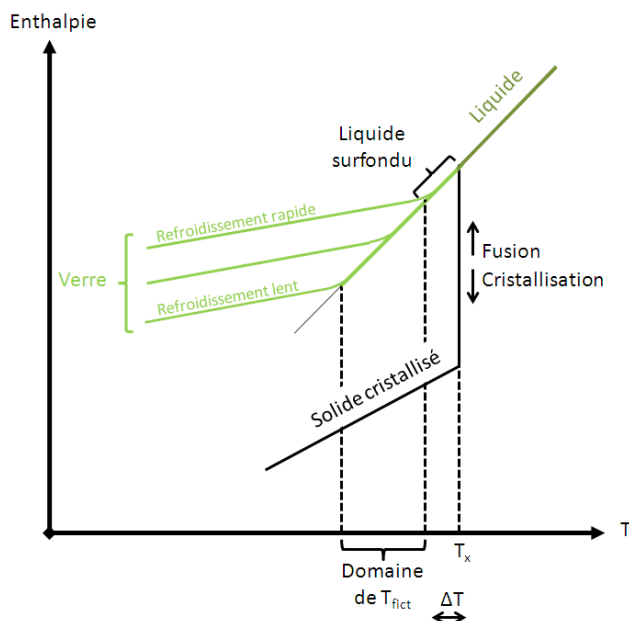


Figure 1 : Variation de l'enthalpie en fonction de la température lors des divers changements d'état.

La structure qui en découle présente un désordre à longue distance. L'occupation de l'espace par les atomes constitutifs du verre ménage de nombreux volumes libres. À l'échelle atomique, le verre est un réseau désordonné généralement bi ou tridimensionnel, semblable à celui d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé. D'un point de vue thermodynamique, l'état vitreux est un état solide hors équilibre pouvant tendre vers un état d'équilibre par cristallisation si les conditions requises (énergie suffisante) sont vérifiées. Ainsi, pour $T_x > T > T_g$, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent se réorganiser, entraînant la cristallisation du verre. On considère donc que plus l'écart entre T_g et T_x (appelé ΔT) est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation.

I.B. LES FAMILLES DE VERRE

En raison de son caractère amorphe, le verre est soumis à peu de contraintes stœchiométriques. Il peut donc être constitué d'une très grande variété d'éléments et présenter des compositions complexes. De manière générale, sa composition repose sur au moins un élément formateur de réseau vitreux, qui sera différent selon les familles des verres, auquel on ajoute un ou plusieurs éléments modificateurs de réseau, qui modifient les propriétés du verre. Il existe trois grandes familles de verres : les oxydes, les halogénures et les chalcogénures, présentant des propriétés différentes.

Les verres d'oxydes sont les plus répandus et les plus utilisés. Ils sont connus depuis plus de 4000 ans. Les composés SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ou As_2O_3 peuvent vitrifier seuls. Des régions de formation vitreuse extensives existent dans de nombreux systèmes binaires ainsi que dans des systèmes plus complexes contenant ces oxydes et des oxydes basiques, spécialement alcalins et alcalino-terreux. En dehors de ces systèmes bien connus, la formation de verre a lieu dans divers systèmes tels les tellurites, gallates, tungstates, molybdates, titanates, niobates etc. L'article de J. Zachariasen [4] fit

date pour la compréhension de la structure et des propriétés des verres d'oxydes. Il propose un réseau désordonné formé de polyèdres essentiellement liés par les sommets pour donner une flexibilité importante à la structure où l'unité structurale de base peut être une pyramide trigonale ou un tétraèdre (Td). Afin d'assurer la vitrification du système, il suggère que les atomes d'Oxygène soient uniquement en coordinence deux et que le nombre d'atomes entourant l'ion formateur A soit relativement faible. De plus, les polyèdres formés $[AO_x]$ ne doivent être liés que par les sommets et non les arêtes ou les faces. Si le réseau est tridimensionnel, chaque polyèdre doit partager au moins trois sommets. La silice répond relativement bien à ces différents critères où l'unité structurale élémentaire est le Td $[SiO_{4/2}]$. Ces entités sont connectées par les sommets pour former des anneaux de différentes tailles et le modèle fut donc soutenu par l'étude expérimentale par Rayons-X de Warren[5]. L'ajout d'oxydes modificateurs (alcalins ou alcalino-terreux) a pour effet de dépolymériser le réseau vitreux en formant des Oxygènes non pontant entre les Td. Les cations s'insèrent dans les volumes libres créés pour compenser la charge. Puis, différents modèles ont ensuite été proposés comme l'approche de Phillips[6], considérant comme paramètres clés (conditionnant la formation du verre), le nombre de degrés de liberté mécanique par atome et le nombre de contraintes effectives exercées par les atomes voisins sur l'atome considéré. Dans le cas idéal, ces deux nombres doivent être égaux.

Les premiers verres d'halogénures, à base de BeF_2 , sont identifiés par Goldschmidt en 1926 [7]. Plus tard, Warren et Hill[7] démontrent l'analogie structurale existant entre les verres à base de BeF_2 et les silicates à base de SiO_2 . Les halogénures sont réputés pour exister à l'état cristallin et ils peuvent également former des composés moléculaires aisément volatiles. Malgré cela, il existe plusieurs systèmes permettant d'obtenir des matrices vitreuses stables, basées le plus couramment sur les éléments chimiques suivants : BeF_2 , ZrF_4 , AlF_3 , HfF_4 , InF_3 , et PbF_2 . Parmi les composés non fluorés on trouve : $ZnCl_2$, $AgCl$, $AgBr$, AgI et $PbBr_2$. De la même façon, l'ajout de modificateurs de réseaux permet de stabiliser le réseau vitreux et d'empêcher la cristallisation du système. C'est le cas notamment de BaF_2 , de NaF , LiF mais aussi de LaF_3 . La plupart des investigations sur les verres de fluorures ont été motivées par la perspective de développer des fibres à pertes optiques ultra faibles.

Les verres de chalcogénures sont quant à eux basés sur les éléments de la colonne des chalcogènes (S, Se, Te), pouvant vitrifier seuls, associés à un élément proche dans le tableau périodique (Ge, Si, Ga, P, Sb, As, principalement) formant des liaisons à caractère covalent prononcé. As_2S_3 représente le cas idéal selon le modèle de Phillips[6]. Leur développement est relativement récent et ils trouvent leurs principales applications dans le domaine de l'infrarouge, puisqu'ils y sont transparents jusqu'à $25 \mu m$ pour certains[8].

II. STRUCTURE ET CRISTALLISATION DES FLUOROZIRCONATES

Les verres à base de ZrF_4 présentent une structure désordonnée tridimensionnelle tout à fait particulière, leur conférant leurs propriétés physiques et chimiques, si différentes de celles des cristaux. En effet, leur structure n'est pas ordonnée à longue distance et leur arrangement atomique se présente donc sous forme d'un réseau de très basse symétrie, et non périodique à grande échelle [9]. L'ordre à courte distance est dû à la présence du (ou des) formateur(s) de réseau, dans notre cas, ZrF_4 . Les liaisons impliquées sont fortes et directionnelles. Le premier polyèdre de coordination est

souvent bien défini. L'insertion de modificateurs de réseau tels que BaF_2 entraîne la réticulation de ce réseau par des liaisons faibles, ioniques et peu directionnelles. Il en découle une structure dite aléatoire ou homogène, à l'origine de l'isotropie des verres, et également de divers phénomènes spectroscopiques tels que l'élargissement des bandes spectrales caractéristiques.

II.A. ETAT DE L'ART

De nombreuses études ont été menées pour comprendre et expliquer la structure des verres de fluorozirconates [10], et particulièrement des verres appartenant au système binaire $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2$, en utilisant diverses méthodes (RX [11, 12], EXAFS [13-15], dynamique moléculaire [16, 17], spectroscopie de diffusion Raman [18, 19], ou RMN [20-22]). Afin de mieux appréhender la structure du réseau vitreux des fluorozirconates, il est nécessaire dans un premier temps de connaître la structure des composés cristallisés de départ : ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 et PrF_3 . Nous verrons ensuite de quelle manière est généralement décrit le réseau vitreux dans la littérature.

II.A.1. STRUCTURE DES CRISTAUX

Il existe quatre variétés polymorphiques du tétrafluorure de Zirconium : une variété amorphe et 3 variétés cristallines : α , β , et γ [23]. Le ZrF_4 de type α est un réseau de dodécaèdres triangulaires déformés ZrF_8 liés par les sommets et par les arêtes. Le Fluor est en coordinence 2 dans ce type de structure (CN F=2). Ce composé présente des doubles ponts fluorés $\text{Zr-F}_2\text{-Zr}$, entraînant de très courtes distances Zr-Zr (3,63 Å) [24]. Seule la variété β , de symétrie monoclinique est thermodynamiquement stable à température ambiante et sa structure est constituée par l'enchaînement tridimensionnel d'antiprismes ZrF_8 liés par les sommets.

Le difluorure de Baryum est un composé ionique dans lequel un ion F^- est coordonné à 4 ions Ba^{2+} . Chaque Baryum est octacoordiné [13]. Dans le trifluorure d'Aluminium, chaque atome d'Aluminium est situé au centre d'un octaèdre (CN Al=6). Les octaèdres sont reliés par les sommets et la coordinence du Fluor est de 2. La structure du trifluorure de Lanthane est plus complexe et proche de la structure du trifluorure de Praséodyme (tysonite) [25-27]. Dans cette structure la première sphère de coordination du Lanthane comporte 9 atomes de Fluor [28].

L'environnement du Fluor dans ces structures cristallines peut être divisé en trois catégories distinctes :

- NBF (Non-Bridging Fluorine), correspondant aux Fluors non pontants, donc terminaux.
- CBF (Corner-Bridging Fluorine), correspondant aux Fluors pontants, c'est à dire faisant la liaison entre deux polyèdres ZrF_n . C'est le cas des Fluors situés entre deux polyèdres se partageant un sommet.
- EDG (Edge-Bridging Fluorine) correspondant aux Fluors pontants, impliqué dans deux liaisons avec des cations. C'est le cas de Fluors situés entre deux polyèdres se partageant une arête.

Les phases cristallines de fluorozirconates dans le système binaires $ZrF_4 - BaF_2$ principales sont les suivantes :

α - $BaZrF_6$ composée de polyèdres ZrF_7 reliés par une arête formant des dimères (Figure 2, gauche). Dans ce cas, le rapport EBF : NBF vaut 1 :5. On trouve différents types de Fluors non pontants en fonction de leur proximité avec les ions Baryum environnants. Il existe les Fluors proches d'un ou deux ions Ba^{2+} , notés NBF I et NBF II respectivement, mais également les fluors de type NBF III, présentant 2 ions Ba^{2+} proches voisins et un ion Ba^{2+} plus lointain.

β - $BaZrF_6$, composée de polyèdres ZrF_8 qui se partagent une arête, peut être considérée comme un composé à anion complexe $[Zr_2F_{12}]^{4-}$ [29]. Il existe dans le réseau (Figure 2, droite), des Fluors EBF et des Fluors NBF I et NBF II, proches d'un ou deux ions Ba^{2+} . Ces deux types de Fluors coexistent dans la structure avec un ratio EBF : NBF égal à 1 : 2 [21]. Dans cette structure les distances Zr-F les plus courtes sont de 2,08 Å. On note également deux distances Zr-F un peu plus longues, à 2,15 et 2,25 Å.

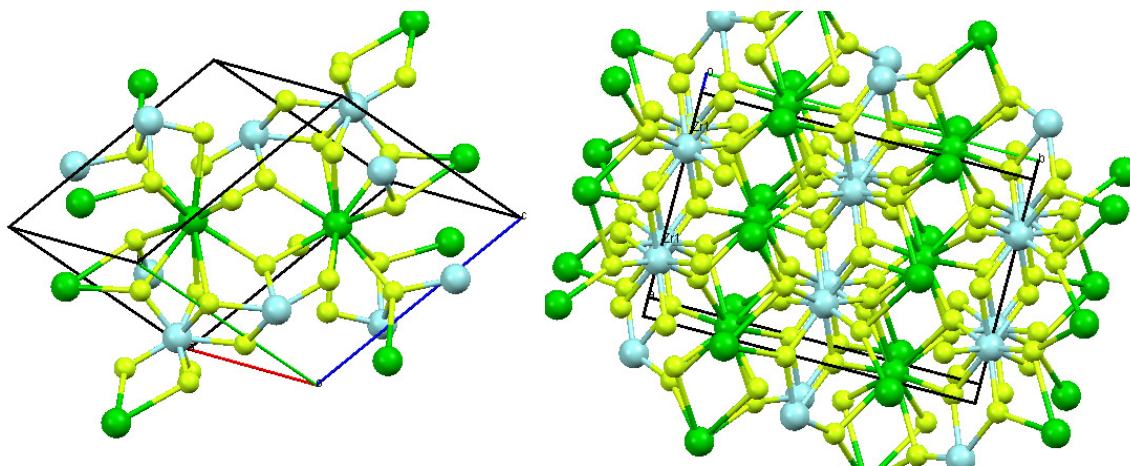


Figure 2 : Structure du α - $BaZrF_6$ (à gauche) et du β - $BaZrF_6$ (à droite). Les atomes de Baryum sont représentés en vert, les atomes de Zirconium en bleu et les atomes de Fluor en jaune.

Dans ce composé, le Baryum est en coordinence élevée. Il est entouré de 7 atomes de Fluor proches voisins (2,82 Å), et de 4 atomes de Fluor plus lointains (3,03 – 3,13 Å).

β - $BaZr_2F_{10}$, composée de dimères $[Zr_2F_{12}]^{4-}$, soit deux polyèdres ZrF_7 partageant leurs arêtes, connectés entre eux par les sommets [30] (Figure 3). Les atomes de Baryum sont au centre d'un polyèdre BaF_{11} [31]. Dans ce composé, les distances Zr-F sont en moyenne de 2,05 Å, avec également deux atomes de Fluor à des distances légèrement supérieures (2,16-2,17 Å).

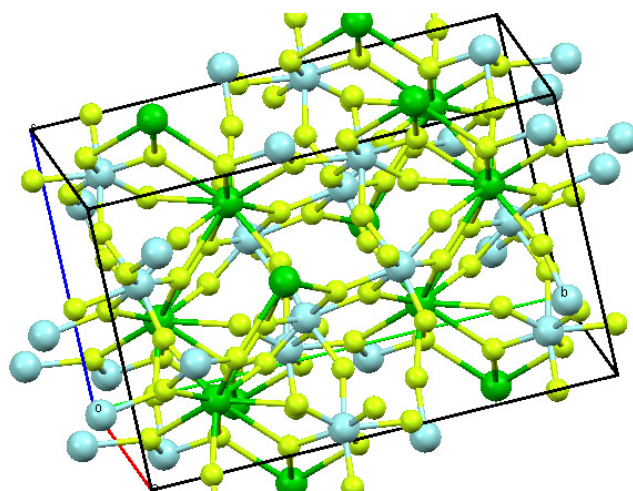


Figure 3 : Structure du β -BaZr₂F₁₀.

$\text{LnZr}_2\text{F}_{11}$ (Ln=La ou Pr), est une structure en couches, composée d'un empilement alternatif de $[\text{ZrF}_{5,5}]_n$ et de Ln^{3+} . Dans le cas de $\text{PrZr}_2\text{F}_{11}$, les couches de $[\text{ZrF}_{5,5}]_n$ sont basées sur des monomères $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ (prisme trigonal monocapé) reliés par les sommets. Les ions Pr^{3+} se situent au centre d'antiprismes d'Archimède $[\text{PrF}_8]^{5-}$ [32].

β - $\text{PrZr}_3\text{F}_{15}$, composée de bipyramides à bases pentagonales $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ partageant leurs sommets avec 4 autres entités et 3 prismes trigonaux tricapés $[\text{PrF}_9]^{6-}$. De cette manière, chaque entité $[\text{PrF}_9]^{6-}$ partage ses sommets avec 9 entités $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ [33].

II.A.2. STRUCTURE DES VERRES

Se basant sur l'observation de la structure des cristaux, M. Poulain propose en 1977, pour les verres issus du système binaire ZrF_4 - BaF_2 une structure composée de polyèdres ZrF_n (CN Zr = 6 à 8) reliés par les sommets. Les premières études structurales, basées sur l'étude de la fluorescence et de l'absorption dans le visible de sondes locales (verres dopés TR ou métaux de transitions) confirment la présence de polyèdres ZrF_n reliés par les sommets [7].

Puis, dans les années 1980, de nombreuses études cherchent à approfondir la connaissance de la structure du réseau vitreux de ce système binaire. Phifer publie une revue des différentes avancées en 1987 [24]. Almeida et MacKenzie (Raman) [18] proposent en 1981 une structure composée de chaînes d'octaèdre ZrF_6 reliés par les sommets. Cette structure est confirmée par Ma, en 1988, se basant sur des études EXAFS [15]. Coupé et Etherington (RX), en 1983 [12] et 1984 [11], réfutent cette théorie et proposent une première sphère de coordination autour du Zr composée de 7,4 à 8 anions F⁻. Kawamoto préconise quant à lui la présence à la fois de polyèdres ZrF_7 et ZrF_8 reliés par les sommets et par les arêtes, en se basant sur l'étude des composés cristallisés de fluorozirconates (RX, Raman et dynamique moléculaire) [17]. Lucas et al, partant de l'étude du composé α - ZrF_4 (haute température), propose une réinterprétation des spectres RX prenant en compte la présence dans le réseau de paires Zr-Zr reliées par 2 ponts Fluors. En 1985, Inoue [16] présente également, sur la base de nouvelles études RX, une structure basée sur un mélange de polyèdres ZrF_n partageant à la fois des arêtes et des sommets. Cette théorie est également soutenue par Kawamoto (simulations) et Hamill et Parker [34]. Phifer (étude RX et simulation) [24] propose donc un nouveau modèle structural, basé sur des

entités Zr_2F_{13} , un bipolyèdre (ZrF_7 - ZrF_8) présentant une forte liaison par arête. Ces unités, assimilables à des dimères, sont reliées entre elles par les sommets et forment un réseau 3D plus ou moins réticulé en fonction du taux de Baryum. Ce modèle comporte 3 types de Fluors :

- des Fluors pontants internes (Internal Bridging F_{BI}) responsables des paires Zr-Zr, qui appartiennent entièrement au dimère (partage d'une arête).
- des Fluors pontants (Bridging F_B) assurant la liaison par les sommets entre les dimères et l'extension du réseau 3D, partagés par deux entités Zr_2F_{13} .
- des Fluors non pontants (Non Bridging F_{NB}) appartenant à un seul dimère.

Chaque F_B appartient à 2 dimères et sont au nombre de 6 par dimères. Les F_{NB} sont au nombre de 5 : 3 sur le polyèdre octacoordiné et 2 sur le polyèdre septacoordiné, et les F_{BI} sont au nombre de 2 (une arête partagée entre deux polyèdres). Les ions Ba^{2+} sont liés à un total de 11 à 12 ions F^- par des interactions Coulombiennes. Les dimères ZrF_7 - ZrF_7 et ZrF_8 - ZrF_8 sont également présents dans le réseau.

Une approche plus générale, concentrée sur l'étude des polyèdres et non des dimères préconise que les entités unitaires sont des polyèdres octa ou septacoordinés partageant sommets et arêtes, de formule effective $ZrF_{7.5}$, proche de la structure connue des cristaux $BaZr_2F_{10}$. La différence se situe dans le fait que la coordinence du Zr dans les verres augmente de 7 à 8 pour une partie des polyèdres ZrF_n . De plus, dans le verre, on n'observe plus la structure en couches mais un réseau 3D aperiodique. J. Lucas [35] et J. M. Parker [1] en 1989 soutiennent cette théorie, s'appuyant sur les études RX, diffusion de neutrons, dynamique moléculaire, spectroscopie vibrationnelle et la technique de sonde locale [36] précédemment présentées.

Dans les années 1990 les structures des composés ternaires commencent à être étudiées, toujours sur la base de la structure proposée précédemment pour le système $ZrF_4 - BaF_2$, c'est-à-dire, une structure formée de dimères. Avec le développement de la RMN du solide, de nouvelles informations sur la structure des verres sont accessibles. J. Senegas, en 1994 [22], compare la structure des composés ZBLA à celle des cristaux α, β - $BaZr_2F_{10}$ et α - $BaZrF_6$ et décrit la structure sur la base de bipolyèdres Zr_2F_{13} .

Plus récemment, et à partir des observations précédentes, Sen [37] étudie les changements structuraux apparaissant avec l'augmentation de la température dans les binaires ZrF_4 - BaF_2 ainsi que dans les ZBLAN, mettant en évidence une rupture des liaisons Zr-F-Zr à haute température.

R. E. Youngmann, en 2005 [21], étudie des cristaux et des verres issus du binaire $ZrF_4 - BaF_2$ grâce à la technique RMN MAS (Magic Angle Spinning). Il n'observe pas de raies aux déplacements chimiques caractéristiques des Fluors impliqués dans des doubles ponts (partage d'une arête : EBF), soit -38 et -60 ppm, caractéristiques des cristaux de β - $BaZr_2F_{10}$ et β - $BaZrF_6$. Il en conclut donc l'absence de Fluors EBF dans la structure des verres de fluorozirconates, contrairement à ce qui a pu être proposé auparavant.

Il existe peu d'études structurales concernant les systèmes ternaires et quaternaires à base de ZrF_4 - BaF_2 , en particulier sur le rôle de LaF_3 et AlF_3 dans l'évolution de la structure. Afin de tenter d'avoir

une vision plus claire de la structure dans nos matériaux, des études de cristallisation ont tout d'abord été effectuées, ainsi que des études RMN du ^{19}F , diffusion de neutrons et spectroscopie de diffusion Raman, sur diverses compositions issues du quaternaire Zr-Ba-La-Al.

II.B. CRISTALLISATION DES VERRES DE FLUOROZIRCONATES

Afin d'étudier les processus de cristallisation se produisant dans les verres de fluorozirconates, neuf compositions ont été synthétisées :

Tableau 1 : Compositions des verres synthétisés pour l'étude de la cristallisation.

Composition	ZrF ₄ (%)	BaF ₂ (%)	LaF ₃ (%)	AlF ₃ (%)	PrF ₃ (%)
ZB 1	57	43			
ZB 2	62	38			
ZB 3	75	25			
ZBL	57	34	9		
ZBA	57	34		9	
ZBLA 1	45	36	11	8	
ZBLA 2	45	36	6	8	5
ZBLA 3	57	34	5	4	
ZBLA 4	57	34		4	5

Les verres ZB1, ZB2 et ZB3 sont issus du système binaire ZrF₄ – BaF₂. ZBL appartient au ternaire ZrF₄ – BaF₂ – LaF₃ et ZBA au ternaire ZrF₄ – BaF₂ – AlF₃, avec des concentrations en Zr et Ba similaires à celles de la composition choisie pour notre étude (57 % de ZrF₄).

Les verres quaternaires ZBLA1 et ZBLA2 (dopé Pr³⁺) présentent des compositions pauvres en Zirconium et riches en Lanthane. ZBLA3 est la composition « classique », la plus stable pour les verres ZBLA. Dans ZBLA4 les 5% de La sont totalement remplacés par du Pr.

L'étude de cristallisation se déroule en deux temps. Dans un premier temps, on effectue la synthèse et l'analyse thermique par DSC des échantillons et on étudie éventuellement les phases cristallisées lors de la trempe. Dans un deuxième temps, on procède à des recristallisations.

II.B.1. ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES

L'étude des systèmes binaires ZB1, ZB2 et ZB3 par DSC (Figure 4) indique que le ΔT , critère de stabilité d'un verre (cf. I.a.), est très faible, ce qui explique les difficultés rencontrées lors de la synthèse pour obtenir des verres non cristallisés.

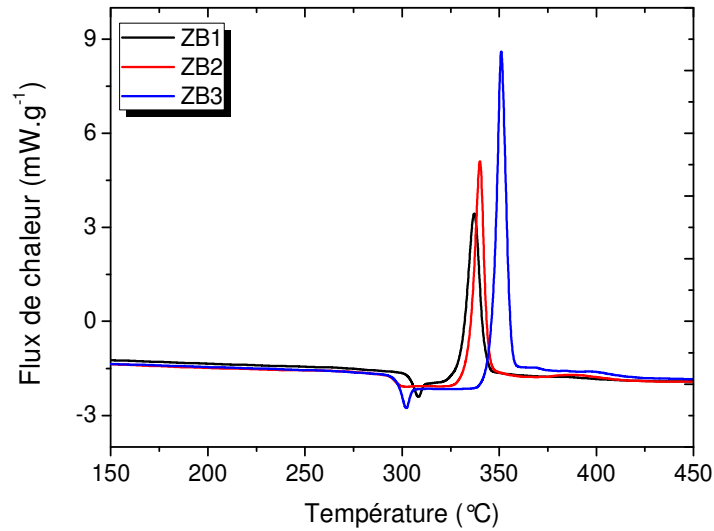


Figure 4 : Courbes obtenues par DSC sur les verres issus du système binaire ZrF_4 - BaF_2 .

Ces trois verres sont synthétisés par hypertrempe, ils sont écrasés entre deux plaques de laiton afin d'assurer une vitesse de refroidissement suffisamment importante. Les températures de cristallisation indiquées correspondent à la température prise au sommet du pic. Ces verres sont peu stables et présentent un ΔT situé entre 34 et 54°C (Tableau 2). Le domaine vitreux du système $x ZrF_4 - (1-x) BaF_2$ existe pour $0,6 < x < 0,75$. C'est pourquoi la stabilité de ZB1 est inférieure aux autres, cette composition se situant en limite du domaine vitreux.

Tableau 2 : Températures caractéristiques des verres appartenant au système binaire $ZrF_4 - BaF_2$.

Composition	ZrF ₄ (%)	BaF ₂ (%)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔT
ZB1	57	43	303±2	337±2	34
ZB2	62	38	294±2	343±2	49
ZB3	75	25	297±2	351±2	54

Malgré un refroidissement rapide, ces trois échantillons cristallisent partiellement lors de la trempe. Les cristaux obtenus ont été observés aux RX (Figure 5, Figure 6, Figure 7).

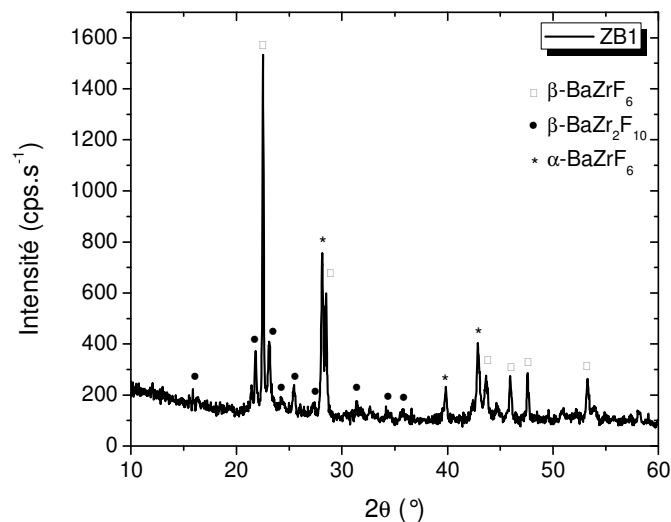


Figure 5 : Spectre RX des phases cristallisées lors de la trempe de ZB1.

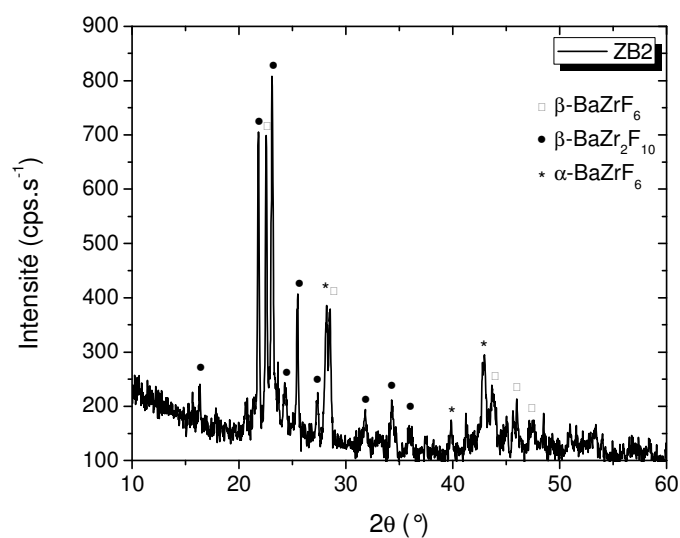


Figure 6 : Spectre RX des phases cristallisées lors de la trempe de ZB2.

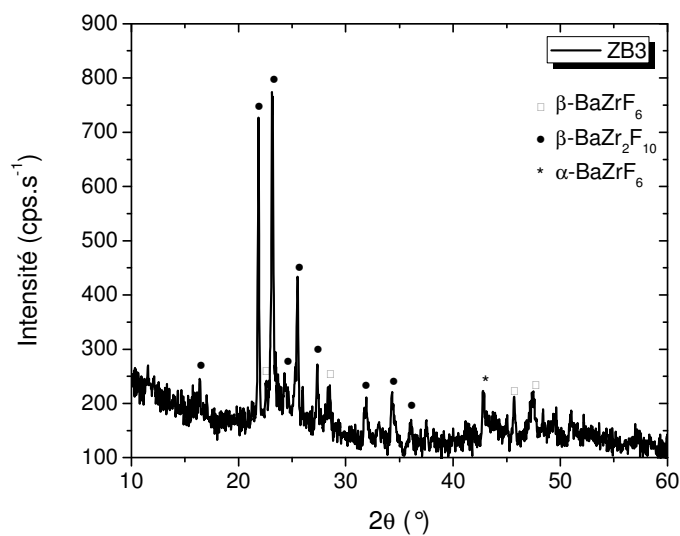


Figure 7 : Spectre RX des phases cristallisées lors de la trempe de ZB3.

On observe dans les trois cas un mélange de 3 phases cristallines : β -BaZrF₆, β -BaZr₂F₁₀, et α -BaZrF₆. Cependant les phases β -BaZrF₆ et β -BaZr₂F₁₀ sont présentes dans des proportions différentes en fonction de la composition de départ du verre. Plus le taux de ZrF₄ augmente (ZB1 → ZB3), plus la proportion de β -BaZr₂F₁₀ formée est importante.

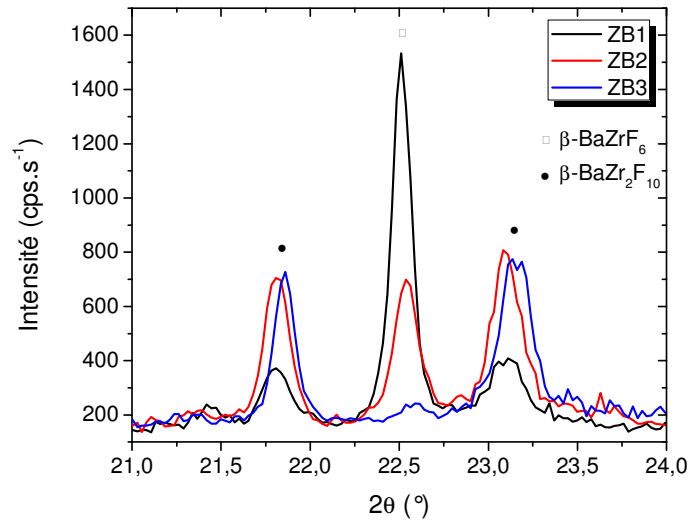


Figure 8 : Superposition des spectres RX agrandis entre 21° et 24°, pour les trois compositions.

La Figure 8 détaille l'évolution de l'intensité des raies principales caractéristiques des deux composés cristallisés se formant lors de la trempe. La raie située à 22,5°, caractéristique de β -BaZrF₆ diminue visiblement au profit des deux raies à 21,7° et 23,2°, caractéristiques de β -BaZr₂F₁₀, à mesure que la concentration en ZrF₄ augmente. La phase cristalline β -BaZr₂F₁₀, s'identifie, en proportions, à la composition 67 ZrF₄ – 33 BaF₂ alors que la phase cristalline β -BaZrF₆ correspond au rapport 50 ZrF₄ – 50 BaF₂. Le pic de cristallisation observé en analyse DSC correspond donc en fait à la cristallisation simultanée de ces deux entités. Structuralement, il est probable que la matrice vitreuse présente des similitudes avec l'une ou l'autre des phases cristallines en fonction de sa composition.

II.B.2. ETUDE DES SYSTEMES TERNAIRES

Les analyses thermiques des verres appartenant aux systèmes ternaires $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3$ et $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3$ sont présentées Figure 9.

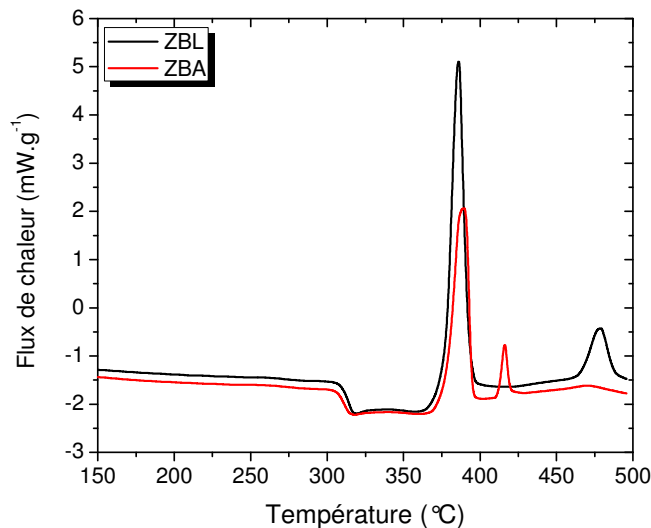


Figure 9 : Analyse DSC des verres ZBL et ZBA.

Ces résultats mettent en évidence le caractère stabilisateur de LaF_3 et AlF_3 . En effet, les ΔT de ces verres ternaires atteignent environ 80°C (Tableau 3) contre environ 50°C dans le cas des systèmes binaires. Par ailleurs, on observe la présence de l'apparition d'un deuxième pic de cristallisation à plus haute température dans les 2 cas.

Tableau 3 : Températures caractéristiques des verres issus des ternaires ZBL et ZBA.

Composition	$\text{ZrF}_4(\%)$	$\text{BaF}_2(\%)$	$\text{LaF}_3(\%)$	$\text{AlF}_3(\%)$	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_{C1} ($^\circ\text{C}$)	T_{C2} ($^\circ\text{C}$)	ΔT
ZBL	57	34	9		309 ± 2	386 ± 2	479 ± 2	77
ZBA	57	34		9	307 ± 2	389 ± 2	414 ± 2	83

Cependant, lors de la trempe, une légère cristallisation du verre ZBL est observée. L'étude RX de ces cristaux révèle qu'il s'agit d'une phase LaF_3 , comme indiqué sur la Figure 10.

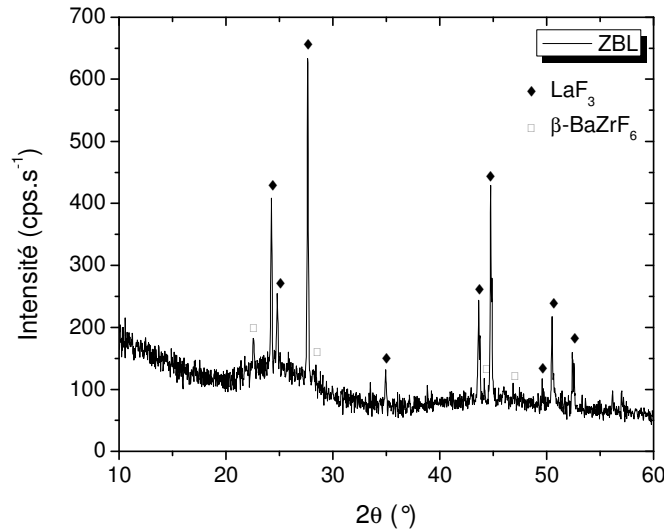


Figure 10 : Spectre RX des cristaux apparus lors de la trempe de ZBL.

En effet, le fluorure de Lanthane a un rôle ambigu dans la structure des verres de fluorozirconates. Il agit en tant que stabilisateur, mais, ajouté en grande quantité (ici 9%), il est aussi à l'origine de phénomènes de précipitation lors de la trempe.

Par ailleurs, le verre ternaire ZBL a été recristallisé afin d'attribuer les différents pics de cristallisation observés lors de l'analyse DSC. Pour cela, un morceau de verre est placé dans un four, sous atmosphère inerte, à une température égale à la température de cristallisation $T_{C1}=386^{\circ}\text{C}$.

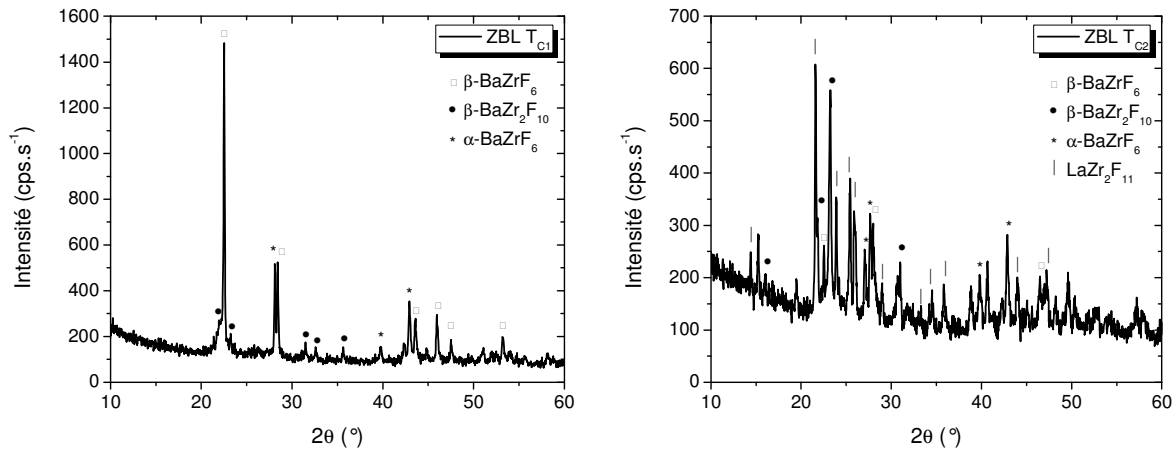


Figure 11 : Spectre RX du verre ZBL (gauche) du verre ZBA (droite) recristallisé à T_{C1} .

A T_{C1} , on observe la cristallisation majoritaire de $\beta\text{-BaZrF}_6$ et très minoritaire de $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$. Ce résultat rejoint celui observé dans les verres binaires à plus faibles teneurs en ZrF_4 . Le Lanthane doit normalement se placer dans un environnement riche en Fluor (CN La=9,6) [13] lorsqu'il est introduit dans un verre de fluorozirconate. Il semble favoriser majoritairement la formation de phases plus pauvres en Fluor lors de la cristallisation.

Une recristallisation du verre ZBL à $T_{C2}=479^{\circ}\text{C}$ permet d'observer la formation de plusieurs phases cristallines, dont les 3 principales : $\beta\text{-BaZrF}_6$, $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$, et $\alpha\text{-BaZrF}_6$. On observe également la formation de cristaux de $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ [38].

Pour le cas du ternaire ZBA, une recristallisation à $T_{C1} = 389^{\circ}\text{C}$ a permis de constater la formation de la phase cristalline $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$ (ronds) en très grande majorité. L'influence d' AlF_3 est donc différente de celle de LaF_3 vis-à-vis de cristallisation et sans doute de la structure des verres de fluorozirconates. L'environnement dans lequel se place l'Aluminium dans l'amatrice est différent, on s'attend en effet trouver l'aluminium en coordinence plus faible que le Lanthane

II.B.3. ETUDE DES SYSTEMES QUATERNAIRES

L'étude des systèmes quaternaires dopés a été effectuée sur la base de quatre compositions différentes. ZBLA1 et ZBLA2 sont plus riches en Lanthane. L'analyse thermique démontre la stabilisation des verres quaternaires vis à vis des binaires et même des ternaires. Dans le cas de ZBLA1, LaF_3 représente 11% du verre, et on observe la précipitation de microcristaux de LaF_3 lors de la trempe. ZBLA2 présente ces mêmes cristaux et on détecte aussi la cristallisation de quelques entités PrF_3 (Figure 12).

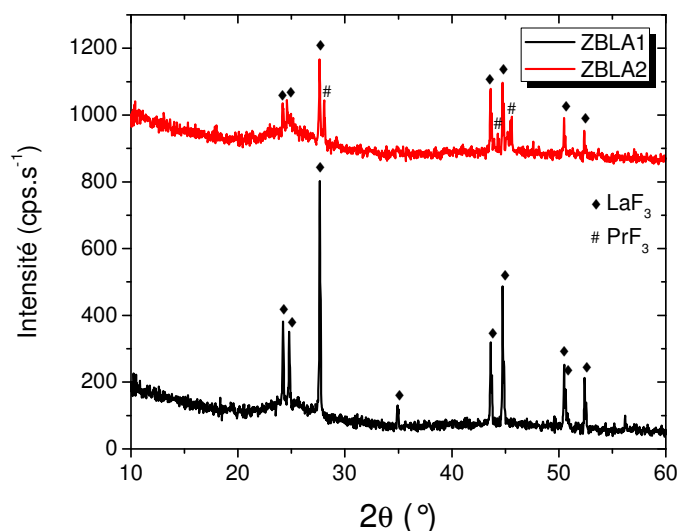


Figure 12: Spectre RX des cristaux apparus lors de la trempe des verres ZBLA1 et ZBLA2.

L'analyse DSC (Figure 13) montre cependant un ΔT important (Tableau 4), caractéristique d'une composition stable face à la dévitrification. La teneur en Lanthane est trop importante, la précipitation qui en découle lors de la trempe rend ces verres difficiles à synthétiser. Néanmoins, en modifiant le procédé de synthèse, il est possible d'obtenir des verres de cette composition sans cristaux, mais le contrôle précis de la stoechiométrie s'avère délicat dans ces conditions.

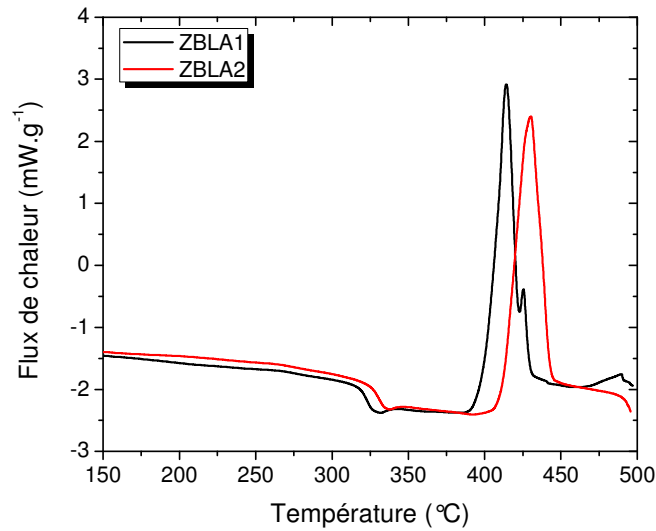


Figure 13: Analyse DSC des verres ZBLA1 et ZBLA2.

Tableau 4: Températures caractéristiques des verres quaternaires.

Composition	ZrF ₄ (%)	BaF ₂ (%)	LaF ₃ (%)	AlF ₃ (%)	PrF ₃ (%)	T _g (°C)	T _{C1} (°C)	T _{C2} (°C)	T _{C3} (°C)	ΔT
ZBLA1	45	36	11	8		318±2	414±2	426±2	490±2	96
ZBLA2	45	36	6	8	5	325±2	431±2			106
ZBLA3	57	34	5	4		311±2	401±2	416±2	439±2	90
ZBLA4	57	34		4	5	309±2	401±2	419±2	442±2	92

Les verres ZBLA3 et ZBLA4 sont issus d'une composition standard et stable. Ils ne présentent pas de cristallisation lors de la trempe même pour des vitesses de refroidissement plus faibles. Leur ΔT est relativement élevé, et l'introduction de Praséodyme n'a pas d'influence sur les températures caractéristiques de la matrice (Figure 14).

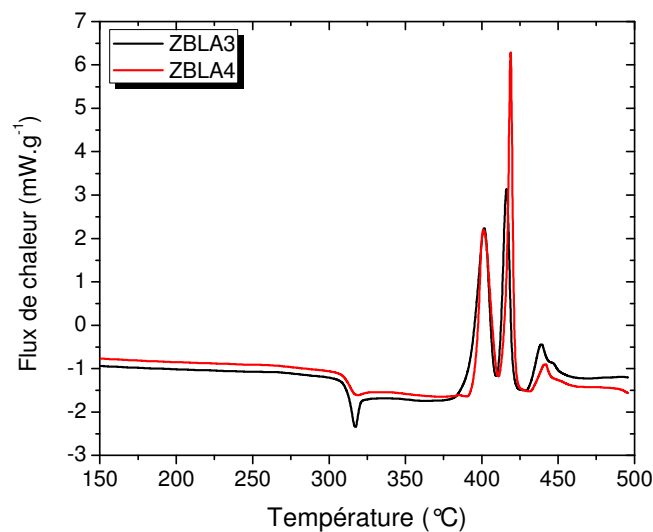


Figure 14 : Analyse DSC des verres ZBLA3 et ZBLA4.

On observe 3 pics de cristallisation discernables, (ce qui n'était pas le cas pour les binaires, qui n'en présentent qu'un), déjà décrit par Bansal [39] et qui correspondent respectivement à la formation de : β -BaZrF₆, β -BaZr₂F₁₀, et à la transformation allotropique β -BaZrF₆ \rightarrow α -BaZrF₆. Ces 3 phénomènes sont vérifiés par recristallisations aux trois températures T_{C1} , T_{C2} , et T_{C3} des verres ZBLA3 et ZBLA4. A T_{C1} , il se forme préférentiellement le composé β -BaZrF₆. À T_{C2} , on observe l'apparition de la phase β -BaZr₂F₁₀. Les deux températures de cristallisation étant très proches, il est difficile de discriminer l'une et l'autre des phases et de n'en former qu'une. La phase α -BaZrF₆ est une phase haute température, difficilement observable lors de l'étude RX, réalisée à température ambiante.

II.C. RMN DU SOLIDE

II.C.1. PRINCIPE

La spectroscopie RMN du solide [20] permet de caractériser la structure d'un matériau et sonde l'environnement du noyau observé au travers des interactions entre les spins nucléaires et les champs magnétiques locaux dans le matériau. Grâce à l'existence d'un moment magnétique associé, un spin $I=1/2$ peut donc être considéré comme une aiguille aimantée microscopique dont l'orientation est quelconque, sauf si elle est placée dans un champ magnétique \vec{B}_0 : elle s'oriente parallèlement à celui-ci (position la plus stable) ou antiparallèlement (position la moins stable). On crée ainsi 2 niveaux d'énergie distincts. Comme pour toute spectroscopie, une transition peut avoir lieu entre ces niveaux si le système est soumis à une radiation électromagnétique de fréquence obéissant à la relation de Bohr : $\Delta E=hu$.

Une des originalités de la RMN est que la fréquence à laquelle a lieu la transition $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$, appelée fréquence de résonance ou fréquence de Larmor, est proportionnelle au champ appliqué. Du fait de l'excès de spins orientés parallèlement à \vec{B}_0 , il apparaît une aimantation nucléaire macroscopique \vec{M} parallèle à \vec{B}_0 . On peut l'écartier de cette position d'équilibre par une perturbation (impulsion) à l'issue de laquelle \vec{M} est animée d'un mouvement de précession autour de \vec{B}_0 de fréquence ν_0 .

Pour une perturbation ayant amené \vec{M} dans un plan perpendiculaire à \vec{B}_0 un signal d'amplitude maximale est détecté. Ce signal varie en fonction de l'environnement de l'atome sondé.

II.C.2. MESURES

La structure des systèmes issus de la composition ZBLA a été étudiée par RMN du ¹⁹F en collaboration avec Claire Roiland et Bruno Bureau de l'ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes).

Toutes les expériences présentées dans ce paragraphe ont été réalisées en rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, fréquence MAS : 30kHz) et avec un champ statique \vec{B}_0 égal à 7T (300 MHz). Cette technique permet de limiter l'élargissement des bandes lié à l'extrême isotropie du milieu vitreux sondé. Dans ces conditions, la fréquence de Larmor de ¹⁹F est de 282 MHz.

Les spectres sont obtenus grâce à une impulsion simple permettant de basculer l'aimantation d'un angle de $\pi/2$. Les durées de l'impulsion sont de 1,2 μ s à 10dB. Les spectres sont acquis 512 fois avec

un temps de recyclage de 30 s (sauf pour l'échantillon ZB 3 acquis 16 fois) puis moyennés pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Les échantillons synthétisés et analysés sont présentés dans le Tableau 5 :

Tableau 5 : Composition des échantillons analysés par RMN solide.

Composition	ZrF ₄ (%)	BaF ₂ (%)	LaF ₃ (%)	AlF ₃ (%)	PrF ₃ (%)
ZB 1	57	43			
ZB 2	62	38			
ZB 3	75	25			
ZBL	57	34	9		
ZBA	57	34		9	
ZBLA 1	45	36	11	8	
ZBLA 2	45	36	6	8	5
ZBLA 3	57	34	5	4	
ZBLA 4	57	34		4	5

II.C.3. RESULTATS

La Figure 15 présente les spectres RMN ¹⁹F obtenus pour les compositions ci-dessus. Les spectres de gauche montrent les bandes isotropes et les bandes de rotation, liées à la technique MAS. Un zoom de la partie isotrope des spectres, décrivant l'environnement des ions Fluor, est représenté à droite.

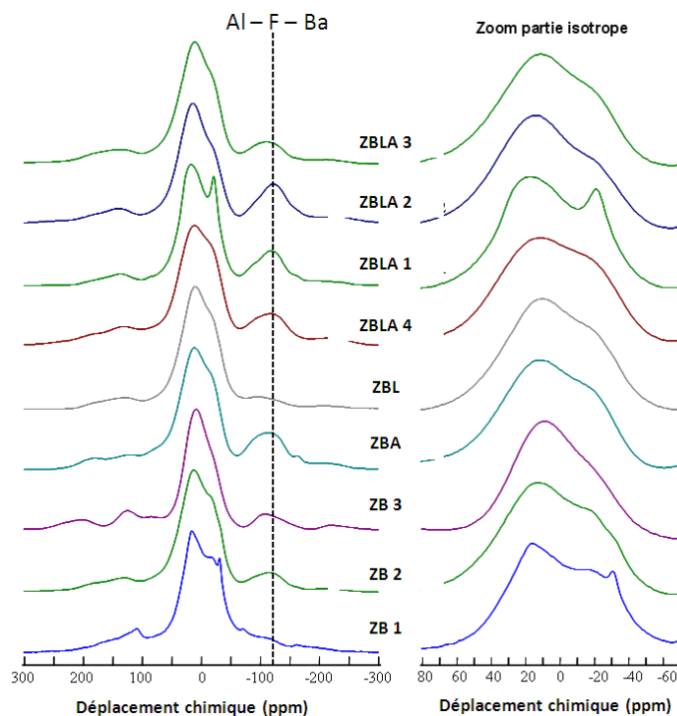


Figure 15 : Spectres RMN obtenus pour les différentes compositions de verres de fluorures

Les raies fines observées (~-35 ppm) pour les échantillons ZB 1 et ZBLA 1 correspondent à des phases cristallisées, composées de cristaux de β -BaZrF₆[21]. En effet, les verres issus du système binaire sont

peu stables et difficiles à synthétiser. Ils cristallisent lors de la trempe. Il est nécessaire de procéder à une hyper-trempe pour obtenir une partie vitrifiée. Pour cela, le bain fondu est coulé entre deux plaques de laiton qui viennent écraser le liquide visqueux pour former de fines feuilles de verres, afin de garantir une vitesse de refroidissement suffisamment importante et d'éviter la cristallisation.

Les spectres présentent globalement la même forme que celle déjà observée dans la littérature pour les systèmes binaires $ZrF_4 - BaF_2$ [21]. Aussi, les reconstructions des spectres présentées Figure 16 ont été effectuées suivant la même stratégie, qui est basée sur l'étude de nombreuses phases cristallisées modèles pour étalonner la gamme de déplacement chimique. Ainsi, on identifie 3 résonances isotropes situées à ~ 50 , ~ 10 et ~ -20 ppm, correspondant à trois environnements distincts pour le Fluor :

- CBF (Corner Bridging Fluoride), correspondant aux Fluors pontants, c'est à dire faisant la liaison entre deux polyèdres ZrF_n , et dont le déplacement chimique se situe autour de 10 ppm.
- NBF I (Non-Bridging- Fluoride de type I), correspondant aux Fluors non pontants, donc terminaux, en présence d'un ion Ba^{2+} dans son environnement immédiat, et dont le déplacement chimique se situe autour de -20 ppm.
- NBF II (Non-Bridging- Fluoride de type II), correspondant aux Fluors non pontants, donc terminaux, en présence de deux ions Ba^{2+} dans son environnement immédiat, et dont le déplacement chimique se situe autour de 50 ppm.

Il faut noter que les 3 résonances prises en compte ont été observées dans des verres binaires. Il est évident que dans les modèles plus complexes (ternaires et quaternaires) d'autres environnements sont possibles pour le Fluor à d'autres déplacements chimiques.

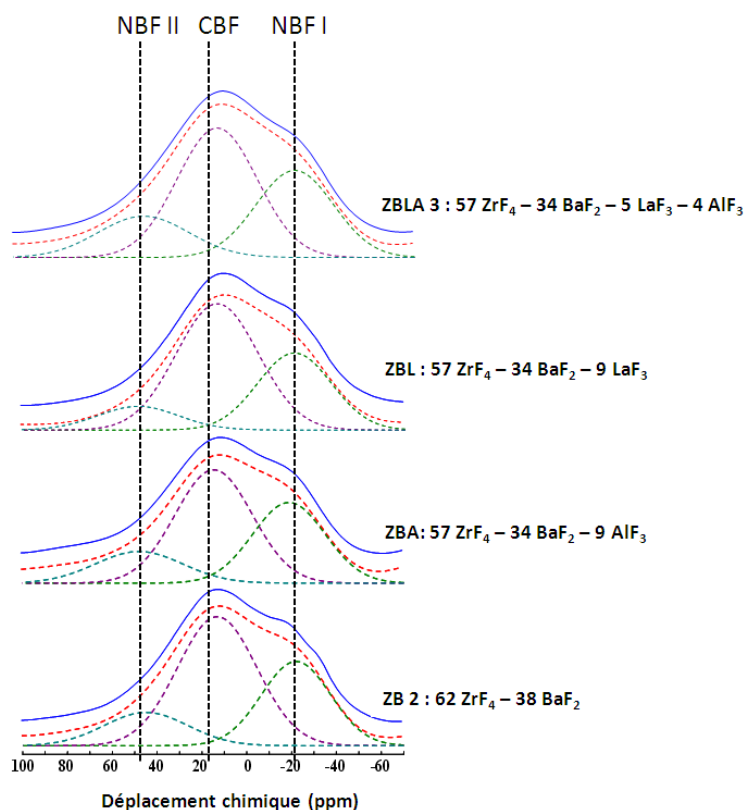


Figure 16 : Décompositions des parties isotropes des spectres RMN par des gaussiennes.

Le Tableau 6 présente les déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}), les largeurs (w) et les intensités relatives (I) des 3 résonances isotropes observées pour les échantillons binaires, ZBL, ZBA et ZBLA3. Les intensités relatives sont obtenues par intégration des 3 composantes isotropes ainsi que des bandes de rotation.

Tableau 6 : Résultats RMN.

	NBF I			CBF			NBF II		
	δ_{iso} (ppm)	w (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	w (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	w (ppm)	I (%)
ZB 3	-21,9	36,6	31	10,9	39,4	59,5	51,1	41,9	9,5
ZB 2	-22	36,4	33,5	13,2	41,7	49	44,9	44,1	17,5
ZB 1	-22,8	34,5	33	13,2	35,8	44	43,3	45,2	23
ZBL	-21	38,6	31,5	13,2	42,9	53,5	48,3	42,4	15
ZBA	-18,9	38,1	37,5	14,6	40,4	44,5	47,8	45,9	18
ZBLA 3	-19,2	38,7	35,5	13,6	40	43,5	44,8	45,3	21

ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES

Pour les verres binaires ZrF_4 - BaF_2 , ZB1, ZB2 et ZB3, et conformément aux résultats déjà reportés dans la littérature [21], on peut distinguer les 3 résonances distinctes citées précédemment (CBF et NBF I et II).

Les caractéristiques des Fluors NBF I et II sont déterminées par analogie avec les Fluors NBF I et III observés dans les cristaux de α -et de β - $BaZrF_6$ [21].

Rappelons que ces structures sont décrites comme un réseau de polyèdres ZrF_n ($6 < n < 8$) plus ou moins connectés. Pour 2 de ces contributions on observe un petit décalage en déplacement chimique avec l'augmentation du taux de ZrF_4 : -20 à -22 ppm et 10 à 13 ppm. La dernière raie, celle relative au NBF II se décale quant à elle, plus nettement de 43 à 52 ppm avec l'augmentation du taux de ZrF_4 .

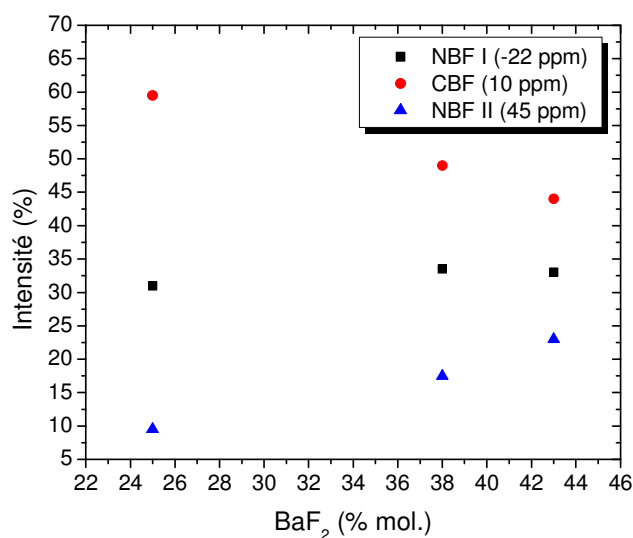


Figure 17 : Variations d'intensités des différentes composantes en fonction du pourcentage de zirconium.

La Figure 17 présente l'évolution de l'intensité des 3 raies en fonction du taux de BaF_2 dans les 3 verres du système binaire. Une corrélation existe entre l'intensité et la quantité d'espèces présentes associées à chaque pic.

La raie située autour de 10 ppm, correspondant aux fluors pontants (CBF) voit son intensité diminuer lorsque la concentration en BaF_2 augmente. Ce constat est conforme au résultat attendu. En effet, l'introduction de fluorure de Baryum a tendance à couper les liaisons Zr-F-Zr pour s'insérer dans le réseau et former des polyèdres de coordination élevée.

La raie située autour de -20 ppm est attribuée aux Fluors non pontants de type I dans des polyèdres ZrF_6 ou ZrF_7 , coordonnés à 1 cation Ba^{2+} , donc un environnement pauvre en Ba^{2+} [21]. Son intensité est globalement peu affectée par l'introduction de BaF_2 . En effet, cet environnement subit de deux manières contradictoires l'augmentation du taux de BaF_2 dans la composition. L'introduction de BaF_2 déréticule le réseau de ZrF_n , mais plutôt au bénéfice des NBF II dont l'environnement est par ailleurs le plus riche en ions Ba^{2+} .

La dernière raie (autour de 50 ppm) correspond également à des Fluors non pontants mais avec un environnement riche en Ba^{2+} (NBF II), présents dans des polyèdres ZrF_7 ou ZrF_8 , coordonnés à 2 cations Ba^{2+} [21]. L'introduction de BaF_2 dans la composition vitreuse entraîne l'augmentation du nombre de ces Fluors à deux titres : d'abord la déréticulation du réseau augmentant le taux de NBF en général, ensuite l'importante proportion d'ions Ba^{2+} entraînant un enrichissement en Baryum de l'environnement de ces Fluors non pontants.

Les évolutions constatées des intensités relatives sont parfaitement conformes aux attributions proposées par Youngmann[21]. Les ions Baryum cassent donc le réseau de polyèdres ZrF_n et viennent préférentiellement se positionner autour des fluors NBF II, dont l'environnement est le plus riche en Ba^{2+} . Ainsi, si l'on se base sur l'étude de Youngmann, la structure, ne présentant pas de polyèdres se partageant une arête, peut être schématisée comme présentée Figure 18 :

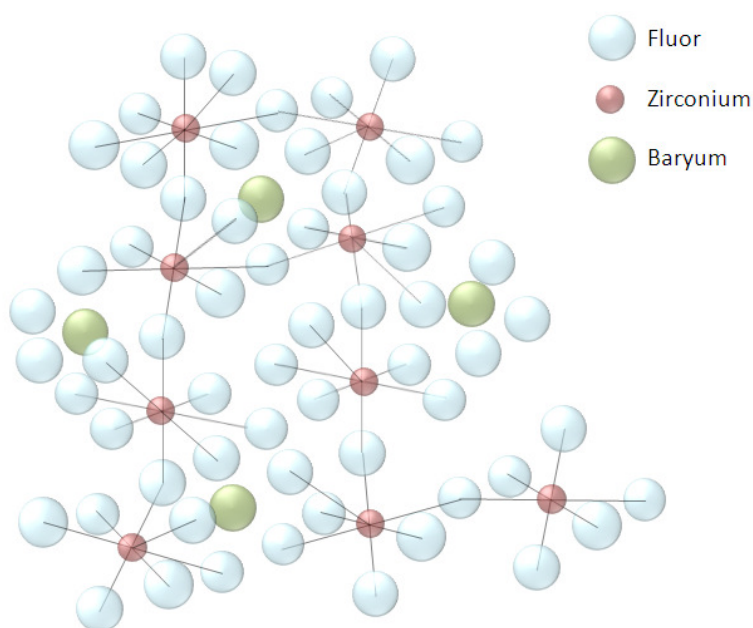


Figure 18 : Structure de base des verres de fluorozirconates $ZrF_4 - BaF_2$.

 ETUDE DES SYSTEMES TERNAIRES

L'introduction d'Aluminium ou de Lanthane ne modifie que très peu l'enveloppe du signal central du spectre RMN. Lorsque l'on compare ZB1 (57 ZrF₄ – 43 BaF₂) à ZBL (57 ZrF₄ – 34 BaF₂ – 9 LaF₃) ou ZBA (57 ZrF₄ – 34 BaF₂ – 9 AlF₃), qui contiennent tous 57 % de Zirconium, on observe une diminution du nombre de Fluors NBF II, en accord avec les conclusions ci-dessus sur l'influence de l'introduction de BaF₂.

Dans le Tableau 6, on constate que l'introduction d'AlF₃ à la place de BaF₂ dans la composition ne modifie pratiquement pas la proportion de NBF (I + II)/CBF. Aussi, la substitution du Baryum par l'Aluminium a donc très peu d'influence sur le taux de réticulation du réseau de polyèdres ZrF_n. Comme BaF₂, AlF₃ ajouté à une matrice basée sur ZrF₄, a ainsi pour effet de casser les chaînes de polyèdres ZrF_n. Le déplacement chimique correspondant au Fluor entouré d'un Baryum et d'un Aluminium se trouve entre -110 et -135 ppm, dans les composés Ba₃Al₂F₁₂ et Ba₃AlF₉[40], ce qui explique l'apparition d'une raie bien résolue à environ -120 ppm pour tous les spectres de verres contenant du AlF₃ sur la Figure 15 (notée Al-F-Ba). Notons que dans le Tableau 6, les décompositions en trois gaussiennes ne tiennent pas compte de l'intensité de cette contribution. Dans le composé BaAlF₅, le déplacement chimique lié aux environnements Al-F-Al(+Ba) se situe à -155 ppm. Par ailleurs, dans le trifluorure d'Aluminium, le déplacement chimique correspondant aux environnements Al-F-Al se trouve à -173 ppm. Aucune raie n'est observée dans ce domaine de déplacement chimique (-155 à -173 ppm), ce qui indique que l'Aluminium semble avoir tendance à bien se disperser dans la matrice et à se placer dans les zones riches en Baryum pour former des liaisons Al-F-Ba.

L'introduction de LaF₃ au système binaire ZrF₄ – BaF₂, au détriment de BaF₂, entraîne une nette augmentation de la composante correspondant aux Fluors pontants. Par ailleurs, lorsqu'un atome de Fluor se trouve dans un environnement composé de 3 atomes de Lanthane (ce qui est le cas dans le composé LaF₃), on observe des pics aux déplacements chimiques suivants : 26 ppm, 19 ppm, et -22 ppm [41]. Les contributions des atomes de Fluor liés au Lanthane sont donc sans doute confondues avec celles des Fluors CBF coordonnés au Zirconium expliquant le manque de résolution observé. Dans la décomposition en gaussienne effectuée, on ne peut donc raisonnablement pas différencier de contribution liée à la présence spécifique du Lanthane à celle du Fluor pontant deux atomes de Zr.

 ETUDE DES SYSTEMES QUATERNAIRES

Grâce à l'étude des systèmes binaires, nous avons constaté que l'introduction de Baryum avait pour effet de déréticuler le réseau en coupant les enchainements de polyèdres de ZrF_n. Il faut cependant être vigilant dans le cas du Lanthane car le déplacement chimique correspondant aux Fluors liés au Lanthane se confond vraisemblablement avec celui correspondant aux Fluors CBF. Cette observation est confirmée par l'étude du composé ZBLA1, contenant un fort taux de Lanthane et présentant un fort taux de CBF, indiquant clairement l'existence d'une composante liée au Lanthane à des déplacements chimiques proches (autour de 20 ppm). L'étude du spectre correspondant au système quaternaire ZBLA3 (57 ZrF₄ – 34 BaF₂ – 5 LaF₃ – 4 AlF₃) montre le même taux de Fluors pontants que le binaire ZB1 (57 ZrF₄ – 43 BaF₂). Il faut cependant prendre en compte qu'une partie de ces Fluors pontants correspond en fait à des Fluors liés au Lanthane et non plus au Zirconium. Il est donc difficile de statuer sur l'effet de l'introduction de Lanthane, sans prendre en compte dans la déssommation la contribution d'un environnement F-(La)_n.

Les TR, introduites au sein de matrices vitreuses à base de fluorozirconates, jouent un rôle à la fois pour la formation et la stabilisation du verre [36]. Les TR les plus légères, comprises entre le Lanthane et le Gadolinium dans le tableau périodique, occupent une partie des polyèdres nonacoordinés et octacoordinés, ce qui leur donne un rôle stabilisateur et permet l'extension du domaine vitreux [42]. L'environnement de l'ion TR au sein d'une matrice vitreuse dépend notamment de la taille de la TR [9].

Dans le cas des ZBLA dopés Praséodyme, le rayon ionique de la TR vaut 113 pm et celui du Fluor 119 pm. Le ratio vaut donc 0,95, ce qui correspond au cas où la TR se trouve coordonnée à plus de 6 anions (de 7 à 9). Ce résultat est confirmé dans la littérature par les études EXAFS, donnant une première ceinture de coordination de 7 – 8 Fluors autour du Praséodyme [43] similaire à l'environnement rencontré dans les cristaux PrF_3 . Même pour de fortes concentrations (jusque 10000 ppm), la première sphère de coordination du Praséodyme ne présente que des atomes de Fluor et à priori aucune liaison directe Pr-Pr. Des clusters PrF_3 pourraient néanmoins se former avec un accroissement de la concentration en Praséodyme, cette technique n'étant que difficilement sensible à la deuxième sphère de coordination qui, seule, pourrait révéler la signature de ces clusters.

La régularité des sites dans lesquels se trouvent la TR est influencée par le degré de polymérisation du réseau vitreux, c'est-à-dire la concentration en ions modificateurs de réseau (ici le BaF_2) et par la taille de la TR. Sur les spectres RMN, on note un élargissement attendu de la raie du fait du paramagnétisme du Praséodyme, cet élargissement semble affecter de la même façon les trois composantes. Ceci tend à supposer qu'une répartition homogène dans le verre du Praséodyme a lieu.

II.D. SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN

II.D.1. PRINCIPE

La spectroscopie de diffusion Raman permet d'obtenir des renseignements non quantitatifs sur l'énergie de phonon et la structure du matériau. Un phonon est un quantum d'énergie vibratoire de réseau. En effet, chaque liaison vibre en permanence à une fréquence qui dépend des atomes impliqués dans la liaison ainsi que du type de liaison. La fréquence de vibration entre deux atomes s'exprime en cm^{-1} selon l'Équation 1.

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Équation 1}$$

k est la constante de force de la liaison (en dyn.cm^{-1} , avec $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N} = 1 \text{ g.cm.s}^{-2}$)

c est la célérité de la lumière dans le vide, en cm.s^{-1} ,

μ est la masse réduite du système, soit :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{Équation 2}$$

m_1 et m_2 sont les masses des atomes 1 et 2 composants le système.

Plus les atomes impliqués sont lourds, plus l'énergie de phonon est faible. En physique des lasers, l'énergie de phonons revêt une importance particulière. En effet, cette énergie entraîne un

dépeuplement rapide des niveaux Stark lors de désexcitations non radiatives. Parallèlement, ils entraînent également une thermalisation de ces sous-niveaux. Ils sont également responsables des transitions multiphonons entre un niveau Stark excité et un niveau Stark d'énergie inférieure. Ce phénomène correspond à une extinction par relaxation multiphonon (appelée bien souvent quenching) et entraîne une diminution de l'efficacité du laser. Ils sont par ailleurs impliqués dans la diffusion Raman et Brillouin, au cours desquelles un photon incident est transformé de manière inélastique en un photon d'énergie inférieure plus un phonon porteur de la différence d'énergie.

II.D.2. ETAT DE L'ART

Peu d'études par microscopie Raman des verres de fluorozirconates ont été menées par le passé. La première, proposée par R. Almeida, se base sur l'étude des cristaux fluorozirconates, qu'il compare avec des verres issus du système binaire $ZrF_4 - BaF_2$ [18] :

Tableau 7 : Attributions des modes de vibrations actifs en Raman selon les différents auteurs.

Fréquence (cm ⁻¹)	Vibration associée	Environnement	Référence
578	$\nu^S(Zr-F_{np})$	$\nu_1 (A_{1g}) D_{4h}$	[18]
530	$\nu^S (Zr-F_{(2)}-Zr)$	Zr-F ₍₂₎ -Zr	[44]
520	$\nu^S (Zr-F_{(2)}-Zr)$	Zr-F ₍₂₎ -Zr	[45]
490	$\nu^S (Zr-F_{(2)}-Zr)$	Zr-F ₍₂₎ -Zr	[19]
470	Elongation symétrique $\nu^S (Zr-F_p-Zr)$	Zr-F _p -Zr	[18]
388	$\nu^{AS}(Zr-F)$ dans ZrF_6^{2-}	$\nu_2 (E_g) O_h$	[18]
331	$\delta(Zr-F)$ dans ZrF_6^{2-}	$\nu_5 (F_{2g}) O_h$	[18]
196	Vibration de déformation	Chaîne	[18]

L'environnement Zr-F₍₂₎-Zr correspond aux doubles ponts Fluor entre deux Zirconium (partage d'une arête). Zr-F_p-Zr correspond aux simples liaisons Zr-F-Zr (partage d'un sommet).

R. Almeida associe les polyèdres de Zirconium à des octaèdres pour interpréter les spectres Raman. Chaque pic à une fréquence donnée est associé à une vibration au sein du réseau vitreux. Le Tableau 7 liste les pics recensés et leur type de vibration associée [46, 47]. Selon ces études, le mode de plus haute fréquence, à 578 cm⁻¹, correspondant à l'énergie de phonons de la matrice vitreuse, est dû à la vibration symétrique des liaisons Zr-F_{np} (np pour non pontant) de l'octaèdre de base ZrF₆ composant le réseau vitreux. Il est équivalent au mode $\nu_1(A_{1g})$ du plan carré Zr-(F_{np})₄ de groupe D_{4h}. Le deuxième mode, à 470 cm⁻¹ est associé à une vibration symétrique. Sa fréquence, inférieure au premier mode, indique que des liaisons mettant en jeu des Fluors pontant sont impliquées. Les deux modes de vibration suivants, à 388 et 331 cm⁻¹ correspondent à des elongations antisymétriques (ν^{AS}) et des vibrations de déformation (bending δ) ayant lieu au sein d'octaèdres ZrF₆²⁻ libres. La dernière vibration active en Raman, à 196 cm⁻¹, correspond à des vibrations de déformation de chaînes. La structure qui en est déduite comporte des chaînes d'octaèdres ZrF₆ reliés par les sommets, des

anneaux composés de 8 ou 9 atomes de Zirconium, et éventuellement des entités isolées ZrF_6^{2-} . Par ailleurs, en fonction de la composition, la présence de Zr en coordinence 5 ou 7 est également proposée.

Y. Kawamoto, en 1983[48], étudie les verres de composition $BaZrF_6$, soit 50 ZrF_4 – 50 BaF_2 ainsi que les cristaux de α et β - $BaZrF_6$. Des similitudes entre les spectres Raman de ces différents composés, il en conclut que, le Zr étant en coordinence 8 dans les cristaux de β - $BaZrF_6$, il en est de même dans les verres. Il propose donc une structure vitreuse composée de chaînes de dodécaèdres ZrF_8 , réfutant la théorie d'Almeida, présentée ci-dessus.

En 1985, Walfaren nuance ces deux modèles [19] et indique que la coordinence du Zirconium doit en réalité être représentée par une distribution de valeurs autour d'une valeur centrale, déterminée par le ratio F/Zr, et située autour de 7. De plus, il supporte la thèse de la présence de polyèdres reliés par les sommets et par les arêtes et réfute la possibilité de la présence d'entités ZrF_6^{2-} . Son analyse du spectre Raman prend en compte la présence d'un pic et d'un épaulement à 390 et 430 cm^{-1} respectivement, qu'il attribue à la présence de polyèdres de type $ZrF_{n^{4-n}}$ reliés par les arêtes. La présence d'anions ZrF_5^- partageant une arête entraîne une vibration, selon lui, autour de 490 cm^{-1} . Si deux polyèdres ZrF_5^- se partagent une arête, alors CN Zr = 5 à 6, en considérant tous les Fluors comme étant entièrement coordonnés au Zirconium. Si deux polyèdres ZrF_6^{2-} se partagent une arête, CN Zr passe de 6 à 7. Si $[ZrF_5^-] = [ZrF_6^{2-}]$, CN Zr = 6,5. Finalement, Walfaren propose une coordinence variant entre 5 et 7 en fonction du type et du nombre de polyèdres se partageant les arêtes.

Il est à noter qu'en étudiant les rayons ioniques du Zirconium et du Fluor, un contact intime entre ces deux ions serait obtenu pour CN Zr=6, voire moins. Une coordinence de 7 implique une déformation de la structure.

Inoue, en 1987[49], compare les cristaux de β - $BaZrF_6$ et différentes compositions de verres de fluorozirconates. Il assigne le pic autour de 580 cm^{-1} à la vibration antisymétrique des liaisons Zr-F issus de polyèdres ZrF_8 . En s'appuyant sur la dynamique moléculaire, il conclut à la présence de polyèdres ZrF_7 et ZrF_8 comme composants principaux du réseau vitreux.

En 1990, Phifer[50]réinterprète les données Raman des verres de dizirconates $BaZr_2F_{10}$ (66 ZrF_4 – 33 BaF_2) et annonce une coordinence du Zirconium entre 7 et 8, plutôt que de 6, comme soutenue par Almeida.

Par des simulations en dynamique moléculaire, Inoue confirme sa théorie en 1993 [44], avec un CN Zr = 7,8 en moyenne et parle d'une structure composée de 11% de Fluors impliqués dans des polyèdres partageant une arête et 37% de Fluors impliqués dans des polyèdres partageant un sommet. Les ponts Zr-F₂-Zr présentent, selon lui, une vibration autour de 530 cm^{-1} . Cependant, il s'avère que l'ajustement entre le modèle et la théorie est relativement faible. Ces analyses sont donc à nuancer.

Samek, en 1995 [51], en recoupant des analyses Raman et IR, rejoint Almeida et parle d'octaèdres ZrF_6 reliés par les sommets.

Lipinska-Kalita, en 1996 [45], s'appuyant sur l'analyse de Walfaren (CN Zr=5 à 8), propose 40% de Fluors impliqués dans le partage d'un sommet et 10% dans le partage d'une arête. Il assigne également la vibration Raman à 520 cm^{-1} à la présence de doubles ponts Zr-F₂-Zr.

Depuis cette date, très peu d'études Raman ont été menées sur les verres à base de Zirconium, en particulier appartenant au système quaternaire Zr-Ba-La-Al. C'est pourquoi nous nous sommes penchés également sur l'étude Raman de nos verres (Tableau 5) afin de compléter l'étude RMN et d'avoir une meilleure compréhension de leur structure.

II.D.3.STRUCTURE

Le spectrophotomètre utilisé ici est un microRaman confocal, HR 800 de chez Horiba/Jobin-Yvon (plateforme EUROPIA / ONIS, collaboration avec Alain Moréac). L'excitation a lieu à 633 nm grâce à un laser HeNe avec un grossissement x100. Les mesures à différentes profondeurs permettent de vérifier l'homogénéité du verre synthétisé.

Dans le but de confirmer les observations faites par étude RMN, diverses compositions ont été étudiées par spectroscopie Raman. Il faut spécifier que les spectres présentés Figure 19a ont été normalisés en un point du spectre ne semblant pas présenter de mode de vibration particulier, mais cette technique n'étant pas quantitative nous pouvons uniquement faire une interprétation qualitative sur l'évolution des intensités d'un spectre à un autre.

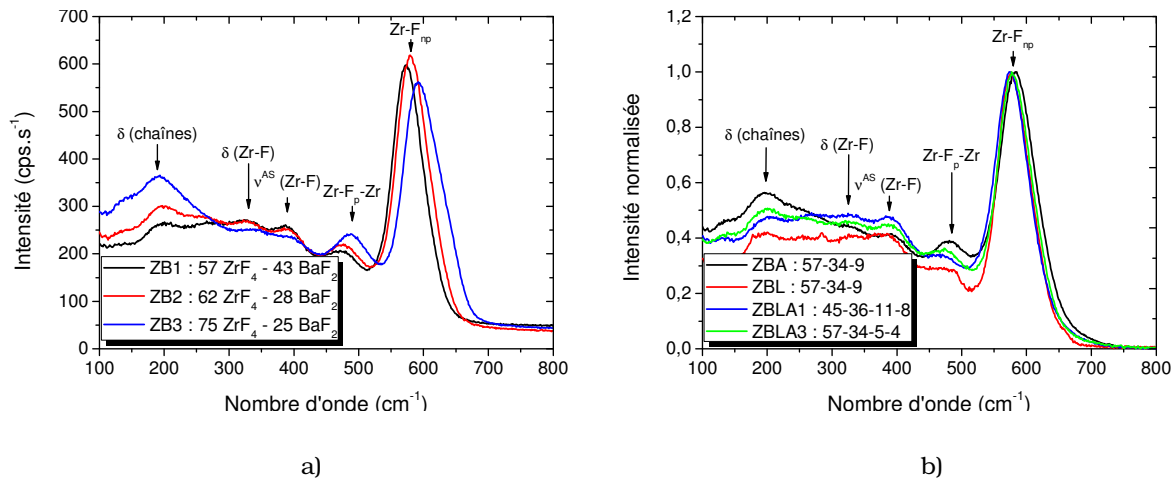


Figure 19 : Spectres Raman pour diverses compositions issues des systèmes binaires, ternaires et quaternaires (a) système ZrF_4-BaF_2 et (b) système $ZrF_4-BaF_2-AlF_3-LaF_3$.

Nous pouvons décrire ces spectres Raman en considérant une interprétation assez similaire à celle d'Almeida en tenant compte des interprétations des différents auteurs [18] et en s'appuyant sur l'étude RMN précédemment évoquée. Si l'on considère cette interprétation, tout en sachant que le Zirconium est sans doute dans un site de plus haute coordinence, il semble en tout cas très clair sur ces spectres que nous pouvons différencier assez nettement les différentes compositions sur la bande principale de vibration. On voit en effet un déplacement significatif de la bande d'une dizaine de cm^{-1} , vraisemblablement associée au mode de vibration des liaisons Zr-F (Figure 19a), vers de plus faibles nombres d'ondes lorsque l'on diminue le taux de Zirconium. L'augmentation de la coordinence du cation central (Zr^{4+}) a pour effet une diminution de la fréquence d'élongation ν^s . Parallèlement, pour un nombre de coordination CN constant, l'augmentation du nombre de liaisons pontantes autour du Zirconium entraîne une augmentation de $\nu^s(Zr-F_{np})$ [50]. Cette dernière hypothèse semble la plus cohérente pour expliquer logiquement le décalage vers les plus hautes fréquences de cette bande de

vibration, notamment dans le cas du binaire $75\text{ZrF}_4 - 25 \text{BaF}_2$, au réseau ZrF_n très réticulé par rapport aux compositions à plus faibles concentrations en Zirconium.

Cependant, si l'on considère la présence de liaisons par arêtes entre les polyèdres ZrF_n , le décalage vers les faibles nombres d'ondes de la raie principale peut également être expliqué par la présence d'une composante liée à la vibration symétrique des doubles ponts ($\text{Zr-F}_{(2)}\text{-Zr}$) autour de 530 cm^{-1} . Cette contribution serait plus importante pour les forts taux de Baryum. L'introduction de Baryum dans la matrice aurait alors tendance à rompre les liaisons par sommets plutôt que les liaisons par arêtes.

La bande associée à la vibration du Fluor entre deux Zirconium chute logiquement dans la série Zr-Al, ZBLA3, Zr-La et ZBLA1 suivant une certaine cohérence par rapport à la composition du système (Figure 19b). Plus le taux de Lanthane, présentant une forte coordinence comparativement à l'Aluminium, est important, moins le réseau de polyèdres ZrF_n est réticulé et donc moins nombreuses sont les liaisons de type Zr-F-Zr.

Parallèlement, on peut noter que la bande associée aux déformations des chaînes diminue nettement en suivant également cette même logique. Pour la composition à forte concentration en La, le nombre de chaînes tendance à diminuer le plus nettement. Il est raisonnable de penser que le Lanthane ayant un nombre de coordination important par rapport à l'Aluminium, induit un peu plus un raccourcissement des chaînes associant les polyèdres de Zirconium.

II.E. DIFFUSION X ET NEUTRONS

Les études structurales par diffusion X et neutrons ont été réalisées en collaboration avec J. Pal (Research Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hungary)

II.E.1. MESURES

NEUTRONS

Pour les mesures de diffusion de neutrons, réalisées au LLB à Saclay (B. Beuneu), un diffractomètre 7c2 est utilisé. La longueur d'onde d'irradiation est de $0,72 \text{ \AA}$. Les échantillons, réduits en poudre, sont placés dans un creuset cylindrique en Vanadium scellé (épaisseur : $0,1 \text{ mm}$, diamètre : 6 mm). Les intensités brutes mesurées sont corrigées du détecteur, du bruit de fond et de la diffusion inélastique.

DRX

Les mesures de diffusion des RX (haute énergie) sont réalisées au HASYLAB (Hamburg, Allemagne, J. Bednarcik) [52]. L'énergie de la radiation incidente est de 100 keV ($\lambda=0.12398 \text{ \AA}$). Les expériences ont été menées dans une géométrie de transmission. Les échantillons sont montés dans des capillaires de quartz de diamètre extérieur 2 mm et sont analysés à température ambiante. La section du faisceau monochromatique incident est fixée à $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Le temps d'illumination varie entre 15 et 60 s , en fonction de la diffusion liée à l'échantillon. Les photons RX diffusés sont collectés par un détecteur MAR 345 (2300×2300 pixels de $150 \times 150 \text{ \mu m}^2$). La distance entre l'échantillon et le détecteur est de

45 cm, afin d'atteindre une valeur de Q importante ($Q=4\pi \sin(\theta)/\lambda$) jusque 18 \AA^{-1} . LaB_6 a été utilisé comme standard pour calibrer la distance échantillon-détecteur. Environ 5 scans indépendants ont été réalisés sur chaque échantillon et moyennés pour atteindre des statistiques optimum. L'intensité du bruit de fond est soustraite directement du spectre DRX 2D et le résultat intégré dans l'espace Q en utilisant le logiciel FIT2D[53]. Les données intégrées sont corrigées de la polarisation, de l'absorption de l'échantillon et de la diffusion inélastique (effet Compton) en utilisant les procédures standard décrites par Egami [54].

SIMULATION MONTE CARLO INVERSE

La technique de simulation dite de Monte Carlo inverse (RMC : Reverse Monte Carlo)[55, 56] est une méthode simple et robuste pour générer des configurations en 3D, compatible avec les informations expérimentales. Le système étudié est modélisé par une « boîte » de simulation (pas nécessairement cubique) contenant quelques centaines d'atomes. Ces atomes sont placés aléatoirement, avec des conditions de liaisons périodiques. Les fonctions de corrélation de paires (PPCFs : Partial Pair Correlation Functions) sont calculées à chaque pas. Les PPCFs sont transformées en modèles de diffraction et/ou en courbes EXAFS et comparées avec les données expérimentales. Un mouvement d'atome est toujours accepté s'il entraîne une diminution de la différence entre le modèle et l'expérience. Pour éviter la présence de minima locaux, certains mouvements détériorant l'ajustement sont parfois acceptés. Après plusieurs millions de pas, le résultat de cette procédure est une configuration compatible avec les informations expérimentales.

Il existe des avantages et des limitations à la RMC. Les principaux avantages sont les suivants :

- Possibilité d'ajuster différentes données simultanément : la RMC est une technique capable d'exploiter et de combiner des informations provenant de différentes mesures de manière efficace.
- Les informations physiques disponibles a priori peuvent être injectées dans le modèle sous la forme de contraintes : nombre de coordination (CN : Coordination Number) ou angles de liaison. En utilisant ces contraintes, il est possible de vérifier des hypothèses ou si un modèle est compatible avec l'expérience.

L'option d'ajustement de plusieurs données est exploitée dans cette étude pour le cas des verres binaires $75 \text{ ZrF}_4 - 25 \text{ BaF}_2$, $62 \text{ ZrF}_4 - 38 \text{ BaF}_2$, $57 \text{ ZrF}_4 - 34 \text{ BaF}_2 - 5 \text{ LaF}_3 - 4 \text{ AlF}_3$ et $45 \text{ ZrF}_4 - 36 \text{ BaF}_2 - 11 \text{ LaF}_3 - 8 \text{ AlF}_3$ pour lequel la diffusion des RX et des neutrons ont été mesurées. Alors que l'efficacité de diffusion des RX augmente avec le nombre d'électrons de l'atome étudié, cette tendance n'est pas valable pour la diffusion des neutrons [57]. En effet, les valeurs pour les éléments légers (e.g. D, Be, B, C, N, O, F) sont souvent comparables ou parfois supérieures à celles des atomes plus lourds. Les longueurs de diffraction de neutrons pour Zr, Ba, La, Al et sont listées et comparées dans le Tableau 8. La longueur de diffraction b pour le Fluor est relativement importante, permettant d'étudier les corrélations F-F avec une précision importante.

Tableau 8 : Nombre d'électrons et longueurs de diffraction des atomes étudiés.

Élément	Nombre d'électrons	b [10^{-15}m]
Zr	40	7,16
Ba	56	5,07
La	57	8,24
Al	13	3,449
F	9	5,654

Les limitations de cette technique sont dues au nombre limité de données obtenues expérimentalement. Les points suivants doivent être considérés dans l'appréciation du modèle RMC.

- Les données de diffusion et EXAFS sont sensibles seulement aux corrélations de paires. C'est pourquoi les corrélations d'ordre supérieur (angle de liaison, angles de torsion) calculées à partir du modèle RMC ne sont pas forcément fiables.
- La résolution spatiale des données expérimentales est limitée (théorème d'échantillonnage).
- Seules les combinaisons partielles de paires sont mesurées. Si le nombre de composants est N , alors le nombre de fonctions de corrélations de paires est $N(N+1)/2$. Pour un système à 5 composants (Zr-Ba-La-Al-F), il est possible d'étudier 15 PPCFs.

Le nombre élevé de PPCFs et la limitation de la résolution spatiale entraîne une séparation des PPCFs difficile. Dans le cas présent, la taille et le nombre d'électrons des atomes de Baryum et de Lanthane sont proches, c'est pourquoi, en pratique, rien ne change si on remplace le Ba par le La. Finalement, ces deux atomes peuvent être interchangeés et les résultats obtenus pour les PPCFs correspondantes seront similaires (Ba-F/La-F, Ba-Zr/La-Zr).

II.E.2. RESULTATS

ETUDES DES SYSTEMES BINAIRES

Les verres binaires ZrF_4 - BaF_2 sont caractérisés par 6 PPCFs (Zr-Zr, Zr-Ba, Zr-F, Ba-Ba, Ba-F, F-F) contrairement aux verres quaternaires ZBLA(15 PPCFs).

Les Figure 20 et Figure 21 représentent le facteur de structure total avant RMC des verres binaires 62 ZrF_4 - 38 BaF_2 et 75 ZrF_4 - 25 BaF_2 , respectivement.

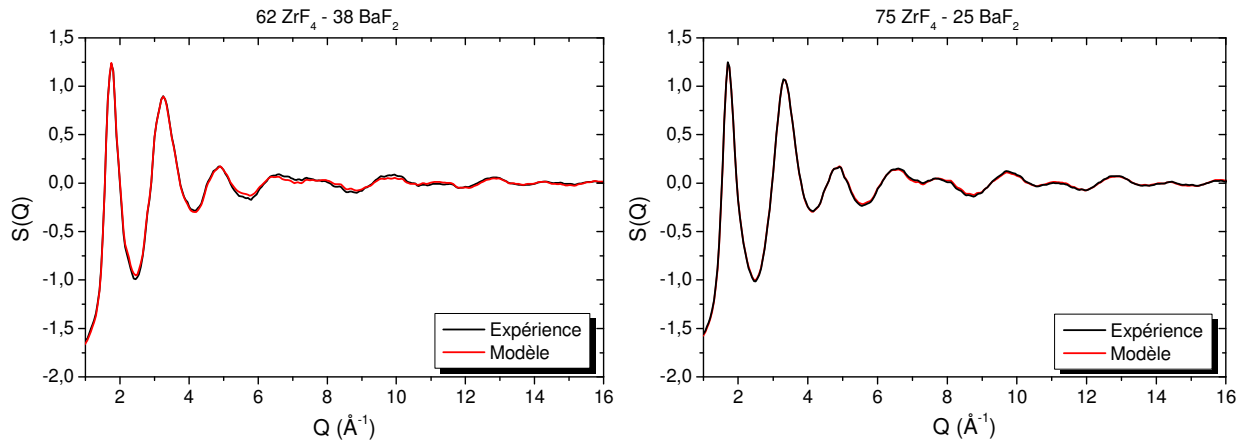


Figure 20 : Diffraction RX du verre binaire 62 ZrF_4 - 38 BaF_2 .

Figure 21 : Diffraction RX du verre binaire 75 ZrF_4 - 25 BaF_2 .

La différence entre le spectre correspondant à la modélisation (en rouge) et le spectre correspondant à l'expérience (en noir) est, dans les deux cas, très faible et l'ajustement est très bon, contrairement aux résultats rapportés dans les années 80. Les courbes expérimentales et modèles se superposent parfaitement.

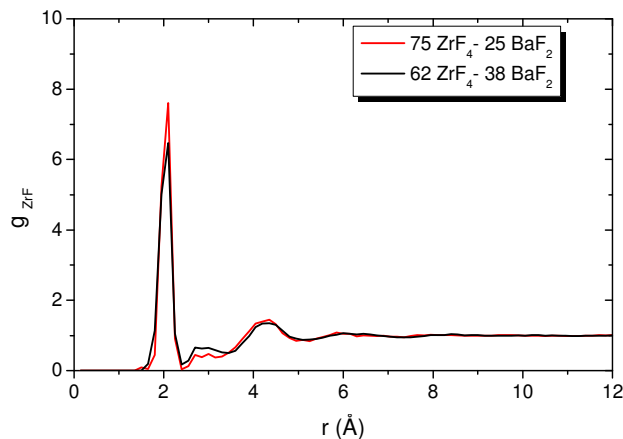


Figure 22 : Fonction de corrélation de paire g_{ZrF} dans les verres binaires 75 ZrF_4 - 25 BaF_2 et 62 ZrF_4 - 38 BaF_2 .

La Figure 22 rapporte les fonctions de corrélation de paires ZrF dans le cas des deux systèmes binaires sus cités. Les deux spectres se superposent, les distances Zr-F dans ces deux matrices sont similaires. La coordinence du Zirconium est cependant supérieure dans le cas de la composition riche

en ZrF_4 (75 $ZrF_4 - 25 BaF_2$), $CN=6,15 \pm 0,5$ contre $CN = 5,64 \pm 0,5$ dans le verre 62 $ZrF_4 - 38 BaF_2$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 9 et illustrés Figure 22.

L'étude par diffraction des neutrons du verre 75 $ZrF_4 - 25 BaF_2$ a confirmé, une coordinence du Zirconium de $5,9 \pm 0,5$. L'étude de l'autre verre binaire est en cours.

ETUDES DES SYSTEMES QUATERNAIRES

Dans le cas des verres quaternaires, la plupart des PPCFs ont une faible contribution, notamment celles impliquant les atomes introduits en faible quantité (Al-Al, Al-Ba, Al-La, Al-F, La-La), ce qui signifie que leur incertitude est plus importante.

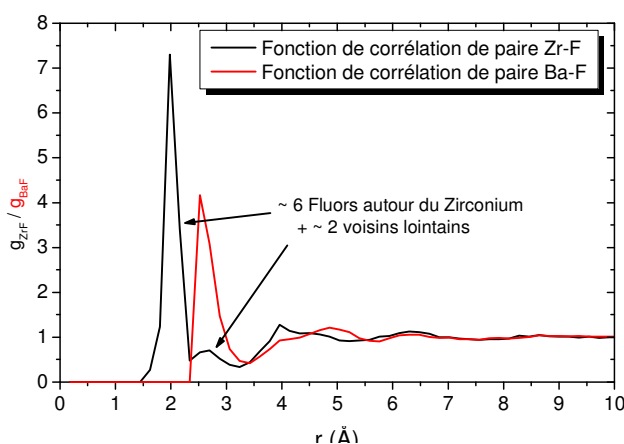


Figure 23 : Fonctions de corrélation de paire ZrF et BaF pour le verre 45 $ZrF_4 - 36 BaF_2 - 11 LaF_3 - 8 AlF_3$.

La distance Zr-F est beaucoup plus courte que les distances Ba-F et La-F. Le pic principal correspondant à la PPCF Zr-F (g_{ZrF}) ne se superpose pas avec les pics Ba-F et La-F et peut être ajusté avec une très faible incertitude (Figure 23).

La fonction de corrélation de paire Zr-F présente un faible pic, autour de 2,60 Å, qui correspond à la présence probable de 2 atomes de Fluor, plus lointains. Le Zirconium, dans ces systèmes serait donc lié à 6 atomes de Fluor proches et 2 atomes de Fluor plus lointains, ce qui explique les CN élevés reportés dans les années 80 dans le cas des binaires $ZrF_4 - BaF_2$ (cf. II.a.2.).

Les distances Zr-F (position des pics), leurs largeurs et le CN correspondants sont listés dans le Tableau 9 pour différentes compositions. La distance moyenne Zr-F est de $2,04 \pm 0,02$ Å. La coordinence Zr-F se situe autour de 6. La distance Ba-F est de $2,61 \pm 0,02$ Å.

Tableau 9 : Distances Zr-F, Ba-F, La-F et coordinence en Fluor des atomes Zr, Ba et La.

Composition	$R_{ZrF}(\text{Å})$	N_{ZrF}	$R_{BaF}(\text{Å})$	N_{BaF}	$R_{LaF}(\text{Å})$	N_{LaF}
62 $ZrF_4 - 38 BaF_2$	$2,04 \pm 0,02$	$5,6 \pm 0,5$	$2,60 \pm 0,02$	$9,8 \pm 0,5$		
75 $ZrF_4 - 25 BaF_2$	$2,05 \pm 0,02$	$6,2 \pm 0,5$	$2,60 \pm 0,02$	$8,9 \pm 0,5$		
45 $ZrF_4 - 36 BaF_2$ - 11 $LaF_3 - 8 AlF_3$	$2,02 \pm 0,02$	$5,8 \pm 0,5$	$2,60 \pm 0,02$	$8,6 \pm 0,5$	$2,57 \pm 0,02$	$9,2 \pm 0,5$
57 $ZrF_4 - 34 BaF_2$ - 5 $LaF_3 - 4 AlF_3$	$2,06 \pm 0,02$	$6,5 \pm 0,5$	$2,65 \pm 0,02$	$8,8 \pm 0,5$	$2,57 \pm 0,02$	$9,0 \pm 0,5$

La coordinence autour du Lanthane et du Baryum est d'environ 9. Comme mentionné précédemment, Ba et La se comportent de manière similaire vis-à-vis de la modélisation.

Dans les compositions quaternaires, le Baryum joue le même rôle de réticulation que celui observé dans les binaires. Les verres de composition $45 \text{ ZrF}_4 - 36 \text{ BaF}_2 - 11 \text{ LaF}_3 - 8 \text{ AlF}_3$, plus riches en Baryum, en Lanthane et en Aluminium, présentent une coordinence du Zirconium plus faible que le quaternaire de composition $57 \text{ ZrF}_4 - 34 \text{ BaF}_2 - 5 \text{ LaF}_3 - 4 \text{ AlF}_3$ (CN = 5,77 contre CN = 6,51, respectivement, mais avec une incertitude relativement élevée). La coordinence élevée des atomes de Baryum et de Lanthane se fait au détriment de la sphère de coordination du Zirconium.

Les distances observées entre les différents atomes sont en accord avec la littérature (cf.II.a.).

PARTAGE DES ARETES

Afin de déterminer la présence ou non de polyèdres se partageant une arête, les fonctions de corrélation de paires Zr-Zr sont étudiées et la Figure 24 présente le résultat obtenu pour le système binaire $75 \text{ ZrF}_4 - 25 \text{ BaF}_2$.

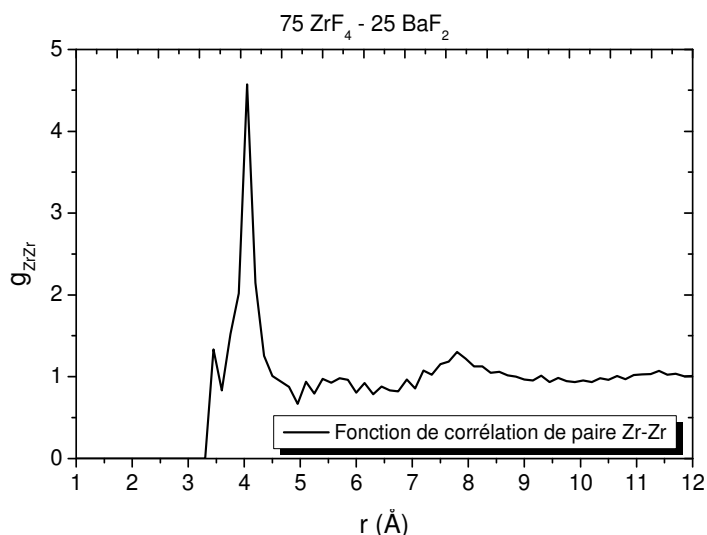
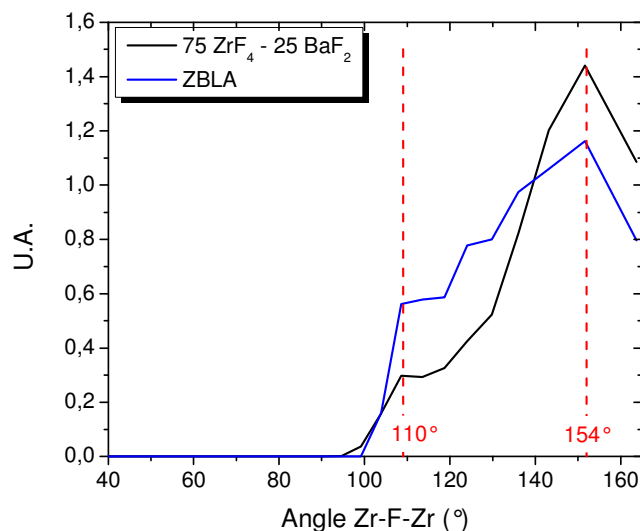


Figure 24 : Fonction de corrélation de paire Zr-Zr pour la composition $75 \text{ ZrF}_4 - 25 \text{ BaF}_2$.

Le premier pic correspondant à la corrélation de paire Zr-Zr est, dans tous les cas, autour de 4 - 4,05 Å. Cette valeur est proche du double de la longueur Zr-F. Dans ce cas, l'angle de liaison Zr-F-Zr est proche de 154° , ce qui ne favorise pas la présence de doubles ponts Zr-F₂-Zr. Si de telles paires existaient, les atomes de Zirconium seraient plus proches. Cependant, on note l'apparition d'un épaulement sur le premier pic, autour de 3,4 - 3,5 Å, correspondant à une distance minimum Zr-Zr. Cette distance peut être compatible avec l'existence de doubles ponts. L'angle Zr-F-Zr correspondant serait de 116° .

La distribution angulaire Zr-F-Zr a été étudiée dans le cas du verre 75 ZrF₄ – 25 BaF₂ ainsi que du quaternaire ZBLA3 :



On observe dans les deux cas, une contribution principale autour de 154°, caractéristique des polyèdres reliés par les sommets. On remarque également des angles Zr-F-Zr plus faibles, en particulier autour de 110°, qui coïncident avec les angles Zr-F-Zr attendus lorsque les distances Zr-Zr sont de 3,4 – 3,5 Å, donc lorsque les polyèdres sont liés par les arêtes. Les mesures de distributions angulaires confirment les études des fonctions de corrélations de paire Zr-Zr, et semblent indiquer la présence de polyèdres liés par les arêtes, les principales connections se faisant par sommets.

Des études sont en cours sur les autres compositions, afin de déterminer le pourcentage de polyèdres impliqués dans un partage d'arête en fonction du taux de Baryum, car l'incertitude reste très élevée sur ces premiers résultats.

II.D. CONCLUSION

L'étude structurale des verres de fluorozirconates a, par le passé, été centrée autour des verres binaires ZrF₄ – BaF₂. Différentes méthodes ont été utilisées et les auteurs impliqués ont proposé divers modèles. Les principaux points de désaccord étant la coordinence du Zirconium et la présence ou non de polyèdres se partageant une arête. Afin d'apporter une contribution nouvelle à ces études, en particulier sur le rôle des stabilisateurs La et Al, nous nous sommes intéressés à diverses techniques de caractérisation structurales, complémentaires à la compréhension de la structure des matériaux vitreux.

Les études de cristallisation ont mis en évidence les principales phases cristallines qui ont tendance à cristalliser suivant les systèmes considérés. La phase β-BaZr₂F₁₀ se forme préférentiellement dans les verres ayant un fort taux de Zirconium. La phase β-BaZrF₆ est privilégiée dans les verres à faibles taux en Zirconium (<62%). De plus LaF₃ précipite dès que le taux de Lanthane dans le verre devient trop important.

Les études RMN sur les systèmes binaires semblent montrer l'absence de polyèdres se partageant une arête dans le réseau. En effet, il n'apparaît pas de signature caractéristique de ce type

d'environnement pour le Fluor, comme observé dans les cristaux de β -BaZr₂F₁₀ et β -BaZrF₆ (qui contiennent des polyèdres se partageant une arête). On retrouve néanmoins l'effet de l'introduction de Baryum, qui casse les chaînes de polyèdres ZrF_n et entraîne une diminution du nombre de Fluors pontants. L'étude des systèmes ternaires contenant du Lanthane est périlleuse car les déplacements chimiques caractéristiques se superposent. Le fluorure d'Aluminium, quant à lui, semble se dissoudre dans la matrice pour former des liaisons Al-F-Ba. Des études sont actuellement en cours pour compléter ces résultats par des mesures RMN du solide/MAS de ²⁷Al permettant de sonder l'environnement de ces ions dans la matrice. Il est, de plus, difficile de tirer des conclusions quant à la structure des verres quaternaires car le nombre d'environnements pour les ions Fluors dans ce type de matrice augmente considérablement, entraînant un élargissement non négligeable des raies observées en RMN. Les différentes contributions sont délicates à séparer et il faudrait passer par une étude RMN des phases cristallines contenant du Lanthane.

L'étude Raman met en avant une structure composée de polyèdres de ZrF_n se liant les uns aux autres pour former des chaînes plus ou moins courtes selon le taux en Ba, Al et La aboutissant à une structure relativement interconnectée par ces atomes. Cette analyse permet de mettre en évidence une signature relativement différente entre une structure riche en Zirconium et une structure possédant un taux d'ions modificateurs et intermédiaires plus important. La réticulation du réseau entre polyèdres de Zirconium diminue nettement dès lors que l'on introduit du Lanthane. L'Aluminium, lui, semble affecter différemment le réseau et s'insère plus aisément en altérant moins la charpente fluorozirconate.

Les études RX et neutrons révèlent une coordinence du Zirconium proche de 6 et une distance Zr-F autour de 2,06 Å, avec éventuellement deux liaisons Zr-F plus longues (2,6 Å) dans les verres binaires et quaternaires étudiés. Des coordinences similaires ont déjà été évoquées, mais les coordinences de 8 ou 9, fréquemment préconisées sont vraisemblablement supérieures à la réalité. La coordinence du Zirconium semble diminuer légèrement avec l'introduction de cations modificateurs ou intermédiaires dans la matrice. Des études sont en cours afin de préciser la présence de polyèdres liés par les arêtes. Néanmoins, les premiers résultats semblent indiquer la présence de liaisons par arêtes pour les systèmes binaires riches en Zirconium, en contradiction avec l'interprétation RMN.

Des études plus approfondies, notamment par diffraction des neutrons et EXAFS sont actuellement en cours pour préciser ces premières observations : confirmer la coordinence du Zr, révéler ou non la présence de liaisons par arêtes et préciser l'environnement du Ba et du La. Enfin, les études EXAFS du Praséodyme suivant sa concentration pourrait nous aider à mieux cerner ses propriétés spectroscopiques.

III. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES ZBLA : PR³⁺

III.A. INTRODUCTION

Les verres à base de fluorure de Zirconium, ont été largement étudiés, pour leur stabilité par rapport à d'autres fluorures et pour leurs propriétés optiques remarquables, en faisant des candidats idéaux pour de nombreuses applications, notamment en télécommunication. Les domaines vitreux dans ces systèmes ont été reportés par Poulain en 1975 [58], puis par Babitsyna, qui étudie la cinétique de formation et les propriétés de nombreux systèmes à base de fluorure de Zirconium [59-62]. La thermodynamique de formation de ces verres est reportée par Lin en 1997 [63]. Le tétrafluorure de Zirconium est un composé très volatile qui présente une température de sublimation de 903 °C [64], et en solution avec du fluorure de Baryum, il est distillé autour de 800°C [65]. C'est le formateur de réseau du système et BaF₂ est la plupart du temps ajouté en tant que modificateur de réseau, le ZrF₄ ne pouvant former du verre seul. Le ratio Zr/Ba doit être fixé afin de ne pas favoriser la croissance cristalline [1]. L'ajout d'un troisième fluorure tel LaF₃ permet d'augmenter la capacité de la matrice à former du verre et de diminuer le taux de nucléation. La vitesse de cristallisation peut également décroître avec l'ajout en faible quantité d'Aluminium. Cependant l'Aluminium et le Lanthane doivent être introduits en quantités suffisamment faibles pour éviter leurs cristallisations [1].

L'Aluminium est généralement considéré comme un formateur de réseau, car il est à la base de la formation des fluoroaluminates, alors que le Lanthane est plutôt un intermédiaire, selon la classification de Baldwin en 1981 [7]. Cependant, on a vu qu'introduit dans une matrice fluorozirconate, ces deux éléments ont un comportement intermédiaire (cf. II.c.3.).

Il existe diverses techniques pour synthétiser des verres de fluorozirconates, en fonction de la composition souhaitée. Comme les fluorures présentent des problèmes de conservation liés à leur hygroscopicité et sont très volatils lors de la fusion, les oxydes sont généralement utilisés comme produits de départ, associés à un agent fluorant, comme par exemple NH₅F₂ [66]. Cet agent peut également être un autre composé fluoré, tel que : NF₃ + N₂, InF₃, SnF₄ ou encore XeF₂ [62]. La fluoration a lieu à 400 – 500°C et l'excès de NH₅F₂ est éliminé par évaporation à 800°C. Des creusets en platine ou en carbone vitreux peuvent être utilisés et le bain fondu est la plupart du temps coulé dans un moule en laiton ou en graphite. Cependant, il est également possible d'obtenir des verres de fluorozirconates en partant des fluorures cristallins anhydres, fondus sous atmosphère sèche et trempés dans leur creuset. Grâce à cette technique, des verres d'excellente qualité optique, et contenant très peu de défauts sont obtenus.

III.B. SYNTHÈSE DES ZBLA

III.B.1. PROBLÉMATIQUE

Afin de limiter la diffusion dans les verres, qui a un impact négatif sur les propriétés optiques (cf chapitre 5 II.4.c), il est nécessaire de limiter la présence de défauts, tels que les microbulles, les microcristaux ou les défauts chimiques (ligand OH, par exemple).

L'origine de la nucléation est principalement hétérogène et liée à des phénomènes de surface[67]. La surface des verres de fluorures est très sensible à la corrosion et à l'adsorption de ligand OH. En effet, l'échange OH^-/F^- à la surface du verre est un phénomène très aisé[68]. Les défauts qui peuvent se créer à l'interface bain fondu/creuset sont également source de nucléation hétérogène.

Les réactifs de départ, les fluorures cristallins ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 et PrF_3 , ainsi que les verres de fluorozirconates eux-mêmes sont, plus ou moins en fonction de leur composition, hygroscopiques (en particulier AlF_3 [69]). Ils ont donc tendance à capter l'Oxygène et l'eau présents dans l'air[70, 71]. La présence de groupement OH au sein de la matrice vitreuse, en plus d'être néfaste pour les propriétés optiques, modifie nombre de ses propriétés physicochimiques et augmente la tendance à la cristallisation[72]. Il est donc nécessaire de limiter la présence de ces défauts pour obtenir des verres de haute qualité.

Les bains fondus de fluorozirconates sont également sensibles à l'Oxygène de l'air et à la plupart des creusets les plus communs [7]. Des creusets de Carbone vitreux sont par conséquent été utilisés car ils sont les plus inertes vis-à-vis des bains fondus de fluorures, et peuvent résister à de hautes températures (3000°C sous gaz inerte, à 2500°C sous vide, et à 450 à 550°C à l'air). Cependant, la création de défauts dus au contact entre le bain fondu et le Carbone vitreux n'est pas négligeable [73].

III.B.2. SYNTHÈSE

La composition des verres de fluorozirconates synthétisés est la suivante : $57 \text{ ZrF}_4 - 34 \text{ BaF}_2 - 4 \text{ AlF}_3 - (5-x) \text{ LaF}_3 - x \text{ PrF}_3$. Cette composition dérive d'une composition très stable $60 \text{ ZrF}_4 - 33 \text{ BaF}_2 - 7 \text{ LaF}_3$ se trouvant au centre du domaine vitreux dans le système ternaire (Figure 25). La composition a été optimisée avec l'ajout d'une faible quantité d'Aluminium nécessaire à l'obtention d'un verre stable et s'est avérée adaptée au dopage avec des terres rares [74]. La masse totale de verre formé est typiquement de 7 g.

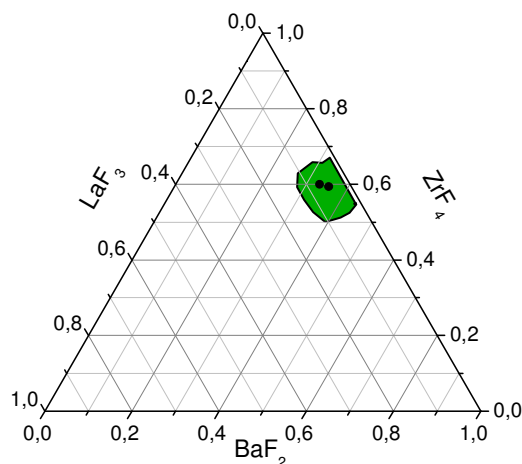


Figure 25 : Diagramme ternaire pour le système $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3$.

Le stockage des produits de départ, la pesée, la synthèse et le recuit se déroulent donc en boîte sèche, sous atmosphère contrôlée d'Argon. Les taux d'eau et d'Oxygène n'excèdent pas 4 ppm. La qualité des

produits de départ (de pureté 4N) est systématiquement vérifiée avant la synthèse des verres par analyse de diffraction X.

Les cristaux sont broyés grossièrement dans des mortiers en agate et stockés sous atmosphère contrôlée afin d'atteindre une meilleure précision lors de la pesée mais également d'obtenir des bains plus homogènes, sans infondus.

Les différents éléments sont pesés précisément ($\pm 0,001$ g) et séparément, puis sont introduits et mélangés dans un creuset de Carbone vitreux, de diamètre 22 mm, surmonté d'un couvercle. Ce dernier est placé au centre de la spire d'un four à induction (Figure 26). Le générateur fait passer un courant alternatif à travers l'inducteur, ce qui génère un champ magnétique. Lorsque le creuset (qui est conducteur) est placé dans l'inducteur, le champ magnétique y induit des courants de Foucault, générant des quantités précises de chaleur propre et localisée par effet Joule. Ce type de four permet une montée rapide en température et le chauffage s'effectue sans aucun contact entre l'inducteur et le creuset.

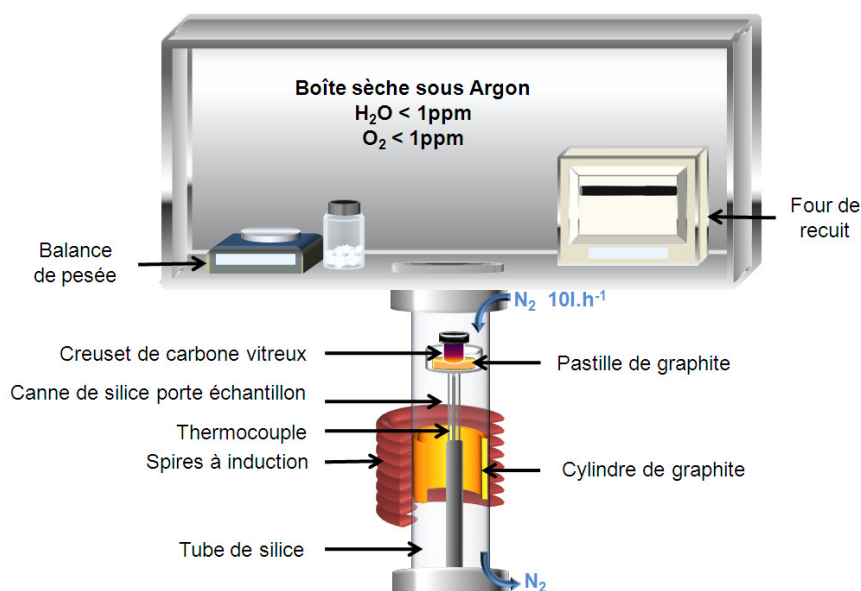


Figure 26 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse des verres de fluorures.

Le traitement thermique (Figure 27) appliqué se compose d'une montée en température, puis d'un palier d'une heure à 900 °C, au-delà de la température de liquidus, qui vaut 872°C pour les ZBLA [75], afin de permettre la mise en solution rapide des composés les plus réfractaires. La limite pratique à cette température de fusion est la volatilité des composés de départ. En effet, la plupart des fluorures présentent des pressions de vapeur importantes à de telles températures. Par exemple, le ZrF_4 se sublime à 600°C.

À deux reprises (toutes les vingt minutes), le creuset est agité manuellement, assurant une homogénéisation du bain fondu. Pour cela, la température est abaissée à 650°C, température à laquelle il n'existe plus de vapeurs en équilibre dans le creuset au-dessus du bain fondu. En effet, les fluorures sont des composés très volatils, et, à 900°C, une partie du mélange se présente sous forme

gazeuse. Lors de l'agitation, il est nécessaire que tous les réactifs soient en phase liquide afin d'assurer la stœchiométrie et éviter une nucléation hétérogène et une croissance cristalline lors de la trempe.

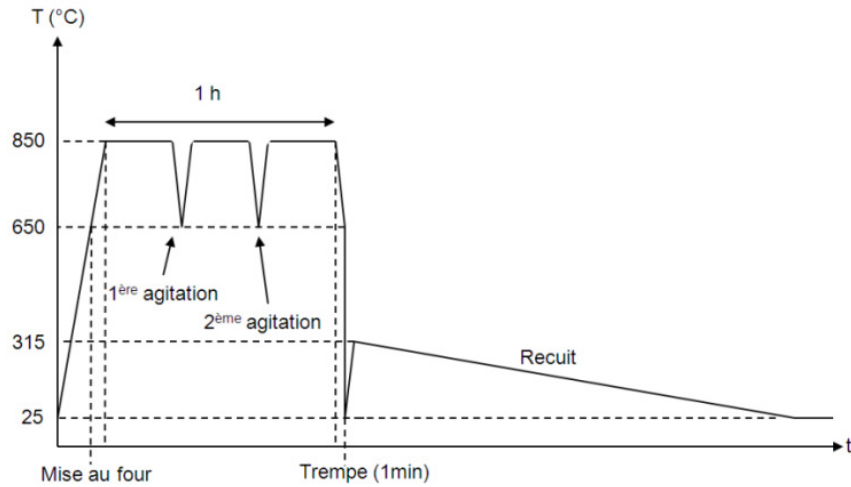


Figure 27 : Traitement thermique appliqué lors de la synthèse.

Au bout d'une heure à 900°C, le creuset est remonté dans la boîte à gants. Lorsque la température du thermocouple indique 650°C, le creuset est posé sur une plaque de laiton pendant une minute, avant d'être introduit dans le four de recuit à $T_g - 5^\circ\text{C}$. Ce dernier est immédiatement éteint afin d'assurer une descente en température très lente, nécessaire à la relaxation des contraintes mécaniques apparues dans la matrice lors de la trempe.

On obtient au final une pastille de verre, de 22mm de diamètre et d'environ 4 mm d'épaisseur, dont la couleur varie avec le taux de dopage en terre rare (Figure 28).



Figure 28 : Aspect des pastilles synthétisées, pour un dopage de 0%, 0,2%, 0,5%, 0,7%, 1%, 2%, et 3% en Praséodyme.

La structure, ainsi que les propriétés physico-chimiques, thermiques et optiques de ces verres sont ensuite étudiées.

III.B.3.COMPOSITION

Afin de valider le procédé de synthèse utilisé, la composition chimique des échantillons est mesurée par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Cette technique ne permet pas un dosage précis de la teneur en Fluor, c'est pourquoi on compare le pourcentage cationique de chaque espèce. La Figure 29 présente la composition chimique des verres synthétisés pour différentes concentrations en Praséodyme.

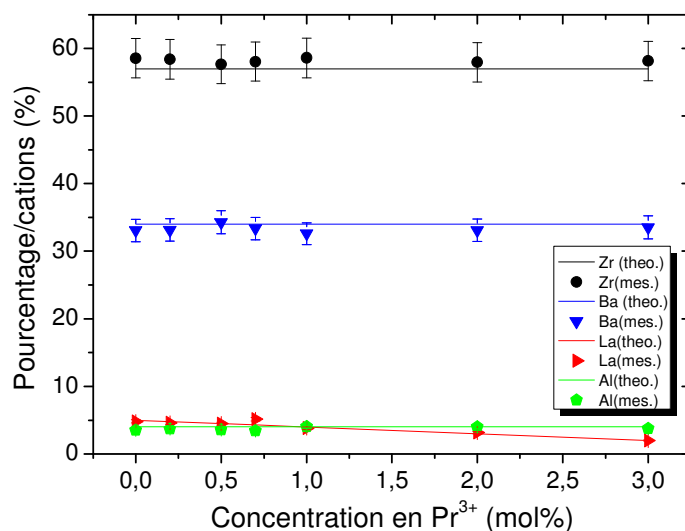


Figure 29 : Pourcentage cationique de chaque espèce pour différentes compositions de verre.

La composition des verres synthétisés correspond à la composition théorique. On constate essentiellement une stabilité des teneurs en cations Zirconium et Baryum, mettant en évidence une bonne reproductibilité du procédé de synthèse.

Afin de mesurer quantitativement les concentrations de chaque ion présent dans la matrice, deux échantillons de tailles différentes sont envoyés au Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison). Différentes techniques sont utilisées en fonction des ions à doser. Le Fluor est dosé par ionométrie, en utilisant une électrode spécifique alors que les cations sont dosés par ICP/MS (Spectroscopie de masse par Plasma à Couplage Inductif).

Les échantillons analysés sont de diamètres différents (25 et 35 mm), les masses synthétisées sont également différentes : 7 g et 14 g respectivement. Le traitement thermique appliqué pour homogénéiser et synthétiser 14 g est plus long. Certaines espèces étant très volatiles (en particulier ZrF₄, cf. II.b.1) l'augmentation de la durée du traitement thermique (de 1h à 1h30) peut influencer sur la composition finale des verres.

Tableau 10 : Résultats d'analyses élémentaires sur les deux types de verres.

Ion	Diamètre 25 mm (% massique)	Diamètre 35 mm (% massique)	% massique théorique
F	36,36 ± 0,04	31,33 ± 0,04	36,51
Zr	30,8 ± 0,6	29,2 ± 0,6	30,94
Ba	27,4 ± 0,6	27,6 ± 0,6	27,78
La	3,2 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,72
Al	-	0,63 ± 0,07	0,64
Pr	0,36 ± 0,04	0,41 ± 0,04	0,42

On constate que pour l'échantillon ayant subi un traitement thermique plus long, la concentration en ions Zirconium et Fluor est plus faible, indiquant une perte par évaporation de ZrF₄ lors de la synthèse. Cependant, pour les échantillons plus petits, le procédé de synthèse utilisé permet d'obtenir une stœchiométrie finale du verre correspondant à la composition souhaitée.

III.C.PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

III.C.1.DENSITE

La densité des verres est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à Hélium. Cette méthode permet de déterminer de façon précise la masse volumique d'un matériau massif tel qu'un verre. Pour cela, un gaz (ici l'Hélium, la petite taille de ses atomes lui permettant de pénétrer dans tous les interstices) est injecté à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis dans l'enceinte contenant l'échantillon de masse connue à analyser. À partir de la différence de pression mesurée, il est possible de remonter au volume de l'échantillon et d'en déduire sa masse volumique. Pour nos verres, la mesure s'effectue sur des morceaux d'échantillon ou sur poudre passée à l'étuve afin de se débarrasser d'éventuelles traces d'eau résiduelle adsorbée. La valeur de la masse volumique des ZBLA est de $4,600 \pm 0,004 \text{ g.cm}^{-3}$. Les systèmes contenant moins d'ions modificateurs (Baryum) présentent une densité plus élevée.

III.C.2. DURETE

Pour nos applications en amplification optique, il est nécessaire d'avoir des verres présentant une surface comprenant le moins de défauts possibles, afin de minimiser les pertes lors de la propagation (cf chapitre 4 II.4.c). Ces défauts peuvent par exemple être des rayures qui apparaissent lors de l'étape de polissage. La mesure de dureté permet de connaître la résistance d'un matériau face aux rayures.

Pour mesurer la dureté Vickers, une pointe diamantée pyramidale, d'angle au sommet entre faces 136° , est positionnée en contact avec la surface de l'échantillon. Une force F est appliquée, laissant une empreinte dans le verre (Figure 30).

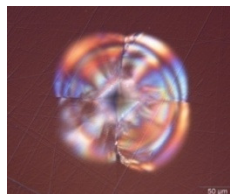


Figure 30 : Empreinte de la pointe à la surface du verre.

À partir de la mesure de la diagonale de ces empreintes, on peut remonter à la dureté Vickers via l'Équation 3 :

$$HV = \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g \cdot d^2} \quad \text{Équation 3}$$

F est la force appliquée en Newton (N)

D est la diagonale de l'empreinte en mm

g est la force de gravité ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$).

La dureté Vickers HV s'exprime en kg.mm^{-2} . Pour les ZBLA, l'expérience a été réalisée quatre fois en appliquant une force $F = 4,903 \text{ N}$ pendant 15 secondes à la surface du verre. Les résultats sont résumés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Dimensions des diagonales des empreintes relevées lors des différents tests.

Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
$d_1 = 61,36 \mu\text{m}$	$d_1 = 60,35 \mu\text{m}$	$d_1 = 60,03 \mu\text{m}$	$d_1 = 59,75 \mu\text{m}$
$d_2 = 57,44 \mu\text{m}$	-	$d_2 = 59,11 \mu\text{m}$	$d_2 = 60,07 \mu\text{m}$
$d_{\text{moy}} = 59,4 \mu\text{m}$	$d_{\text{moy}} = 60,35 \mu\text{m}$	$d_{\text{moy}} = 59,57 \mu\text{m}$	$d_{\text{moy}} = 59,91 \mu\text{m}$

La dureté Vickers alors calculée est de $257 \pm 2 \text{ kg.mm}^{-2}$ soit 2,62 GPa, légèrement supérieure à la dureté des ZBLAN [76]. Ces valeurs sont cependant inférieures aux duretés des verres d'oxydes en général (entre 4 et 7 GPa) [77] mais supérieures aux duretés des verres de chalcogénures (entre 0,35 et 2 GPa) [78].

III.D. PROPRIETES THERMIQUES

III.D.1. TEMPERATURES CARACTERISTIQUES

Les caractéristiques thermiques des verres sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry). Cette technique permet de mesurer l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température. Un changement d'état s'accompagne d'une variation de ce flux : les phénomènes de transition vitreuse et de fusion sont exothermiques et le phénomène de cristallisation est endothermique. Il est possible, par cette méthode, de remonter aux températures caractéristiques du système vitreux mais également à l'enthalpie de la transition de phase. L'appareil utilisé est une DSC 2010, TA instruments. Le flux de chaleur est mesuré pour des échantillons d'environ 5 mg avec une variation de température de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ par minute, entre 20 et $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 31).

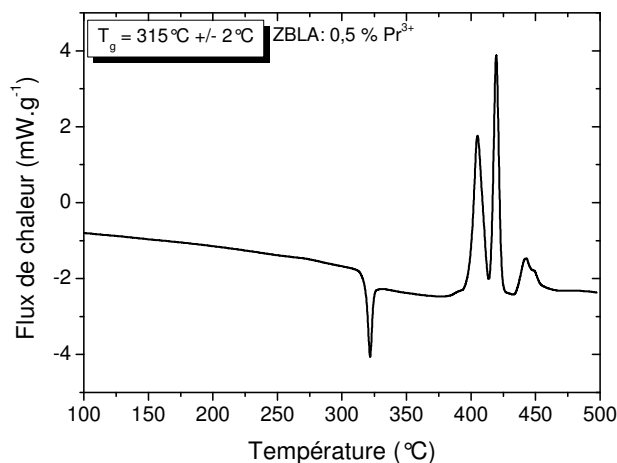


Figure 31 : Courbe DSC pour un verre ZBLA: 0,5 % Pr^{3+} .

Les valeurs des températures caractéristiques sont prises à l'intersection de la tangente de début de transition avec la ligne de base de la déflexion. L'épaulement caractéristique du phénomène de transition vitreuse se situe à $315^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, le dopage au Praséodyme n'influençant pas cette valeur. L'introduction d'un taux de Baryum plus élevé, et plus généralement d'ions modificateurs de réseau, entraîne une diminution de cette valeur. Les courbes obtenues présentent en règle générale trois pics exothermiques attribués aux cristallisations, le premier à 400°C , le deuxième à 415°C et le dernier à 435°C . Le phénomène est décrit par Bansal[39]. Selon lui, le ZBLA cristallise pour former en premier lieu des cristaux de $\beta\text{-BaZrF}_6$ suivis par la formation de cristaux de $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$. Le dernier pic exothermique correspond à la transition de phase : $\beta\text{-BaZrF}_6 \rightarrow \alpha\text{-BaZrF}_6$. MacFarlane et al [79] ont également décrit le processus de dévitrification dans le système ZBLA.

La différence $\Delta T = T_x - T_g$ nous renseigne sur la stabilité des verres face à la cristallisation. Plus elle est grande, plus le verre est stable. Dans le cas des ZBLA : Pr^{3+} , $\Delta T = 400 - 315 = 85^{\circ}\text{C}$. Cette valeur peut paraître faible, en comparaison des fluorosilicates par exemple (130°C), mais l'enthalpie de cristallisation des fluorozirconates étant faible, ce sont des matrices vitreuses stables.

III.D.2. COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE

Le coefficient de dilation thermique α quantifie la variation relative de volume en fonction d'une variation de température. Il est mesuré grâce à un dilatomètre TMA 2940 CE de TA instruments. Un échantillon de 2-3 mm d'épaisseur, avec deux faces parallèles et polies est chauffé dans un four tubulaire, de la température ambiante (T_1) jusqu'à 300°C (T_2) à une vitesse de $2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Un capteur en silice est positionné en contact avec l'une des faces du verre et mesure la variation de l'épaisseur en fonction de la température (Figure 32).

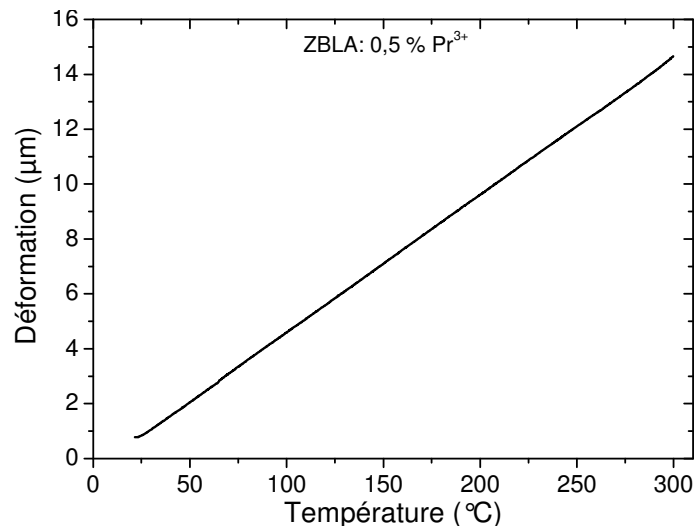


Figure 32 : Courbe de déformation du ZBLA avec la température.

Le coefficient de dilatation thermique s'exprime en K^{-1} et est défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T} + \alpha_{silice} \quad \text{Équation 4}$$

$\frac{\Delta l}{l_0}$ est la variation relative de l'épaisseur de l'échantillon entre les températures T_1 et T_2 ,

ΔT est la différence entre T_2 et T_1 en K,

α_{silice} est le coefficient de dilatation thermique de la silice amorphe vaut $5,6 \cdot 10^{-7} K^{-1}$,

Les verres ZBLA présentent un coefficient de dilatation thermique de $17,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Il est intéressant de connaître le coefficient de dilatation thermique de nos verres car lors du processus de photolithographie, un masque de silice est déposé à la surface. L'ensemble est chauffé lors de l'échange ionique à des températures atteignant au maximum $280^\circ C$. Le coefficient de dilatation thermique de la silice est très faible ($5,6 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). Lors de la montée en température, le verre de ZBLA se dilate donc beaucoup plus que le masque, ce qui peut entraîner une altération des motifs du masque, voir un décollement. Il est donc nécessaire de vérifier la qualité du masque après échange ionique.

III.D.3.CONDUCTIVITE THERMIQUE

La conductivité thermique est une propriété définissant le flux de chaleur traversant un matériau soumis à un gradient thermique. La théorie cinétique donne l'expression suivante de la conductivité thermique κ (en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) :

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v l \quad \text{Équation 5}$$

C_v est la capacité calorifique,

v est la vitesse des phonons dans le réseau,

l le libre parcours moyen des phonons.

À basse température, la conductivité thermique dépend essentiellement de la capacité calorifique du milieu. À haute température, le libre parcours moyen est limité par de nombreux mécanismes. Dans les cristaux, c'est la diffusion par les phonons qui limite leur libre parcours moyen. Ils présentent généralement une conductivité thermique élevée. Les cristaux de fluorures ont une conductivité thermique située autour de $7 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

Dans les matériaux amorphes, telles que le verre, le libre parcours moyen des phonons est très inférieur à celui observé dans les cristaux. Ce phénomène est dû au désordre structural qui règne à grande échelle. En effet, le libre parcours moyen se limitera typiquement à ce que l'on qualifie d'ordre à moyenne distance (c'est-à-dire typiquement de l'ordre de 10 \AA) entraînant de faibles valeurs de conductivité thermique [80]. Pour le ZBLAN, plusieurs études ont été menées et les valeurs obtenues se situent entre $0,24$ et $0,8 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [1, 80, 81]. Soit plus de 10 fois moins que pour les cristaux de fluorures. Cette faible valeur entraîne des effets thermiques lors du pompage du matériau néfastes pour l'observation d'un effet laser. C'est donc un paramètre que l'on sait limitant pour l'utilisation des

matériaux vitreux. Cependant, d'autres avantages, comme la mise en forme à faible coût, permettent de contrebalancer les effets thermiques préjudiciables et de repositionner les verres comme matériaux d'intérêt pour des sources lasers fibrées ou compactes (cf chapitre 1).

III.E.PROPRIETES OPTIQUES

III.E.1.ENERGIE DE PHONON

L'énergie de phonon du matériau par microscopie Raman confocal à 633 nm. Les mesures à différentes profondeurs permettent de vérifier l'homogénéité du verre synthétisé. Le principe de la mesure est décrit plus haut (cf. II.d.1.). La fréquence couplée à la TR est de 633 nm.

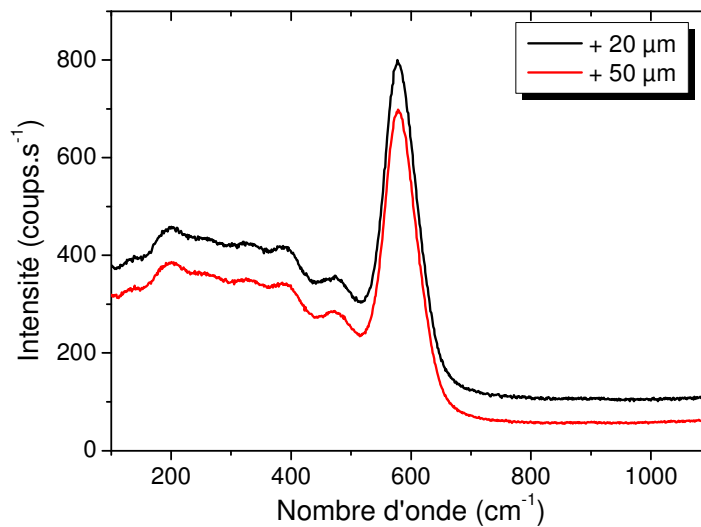


Figure 33 : Spectre Raman du Pr³⁺:ZBLA.

Les ZBLA présentent donc une énergie de phonons de 578 cm⁻¹. Cette valeur est intermédiaire entre celle correspondant aux verres d'oxydes (classiquement autour de 800-1300 cm⁻¹) et celle des verres de chalcogénures, plus faible (autour de 150-400 cm⁻¹) (cf chapitre 1 III.c). Elle est, de plus, suffisamment faible pour limiter les phénomènes de relaxation multiphonon qui nuisent à l'efficacité des transitions radiatives du Praséodyme qui nous intéressent (cf. chapitre 1 III.c.), mais suffisamment importante éviter le stockage dans les niveaux intermédiaires.

III.E.2.INDICE DE REFRACTION

L'indice de réfraction définit la manière dont la lumière se propage dans un milieu et son comportement à l'interface entre deux milieux.

Sa valeur est liée à la vitesse de la lumière dans le milieu en question par la relation suivante :

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

Équation 6

c est la vitesse de la lumière dans le vide, soit $299\,792\,458\text{ m.s}^{-1}$,

v est la vitesse de la lumière dans le milieu.

n représente l'indice de réfraction du matériau et est sans unité. L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu, c'est-à-dire la polarisabilité des atomes qui le compose. Plus ces atomes sont lourds, plus ils sont polarisables et plus l'indice est élevé.

La valeur de cet indice permet de définir le comportement d'une onde lors de sa propagation dans un milieu et à l'interface entre deux milieux d'indices différents. En effet, si une onde qui se propage dans un milieu 1 d'indice n_1 , arrive à l'interface avec un milieu 2, d'indice n_2 supérieur, elle pourra se comporter de différentes façons.

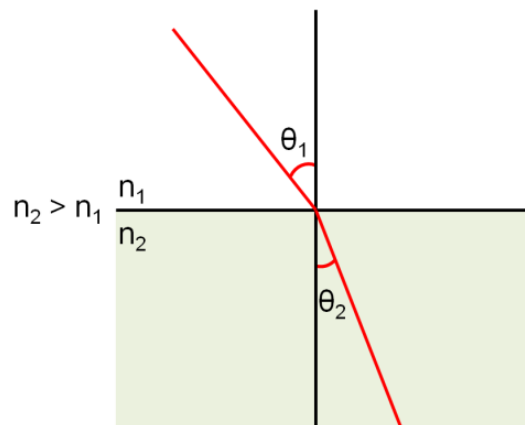


Figure 34 : Représentation schématique de la loi de Snell-Descartes.

Pour un angle d'incidence θ_1 supérieur à l'angle critique θ_c , il y a réflexion totale du faisceau. En revanche, lorsque l'angle d'incidence devient inférieur à cet angle critique, l'onde lumineuse pénètre et se propage dans le milieu 2 (Figure 34).

Les indices de nos verres à différentes longueurs d'onde ont été mesurés par réfractométrie utilisant la méthode du couplage par prisme. Pour ce faire, l'échantillon est placé en contact avec un prisme fixe d'indice connu, à l'aide d'une tête de couplage qui appuie sur l'échantillon, comme indiqué Figure 35. On fait alors varier l'angle θ d'incidence sur le verre par une mise en rotation de l'ensemble.

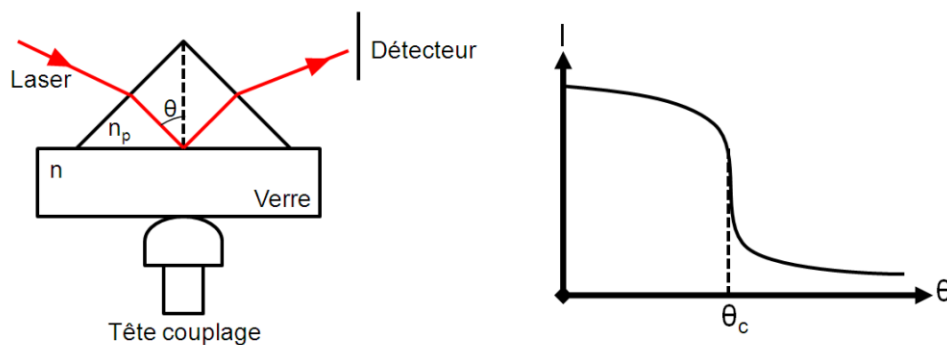


Figure 35 : Mesure d'indice de réfraction par la technique du couplage par prisme.

Des faisceaux laser de longueurs d'onde 1551, 1311, 1053, 825, 633, 532 ou 404 nm sont injectés dans le prisme. À l'interface prisme-verre, l'onde lumineuse est soit réfléchie vers le détecteur, soit réfractée dans le verre d'indice n , en fonction de son angle d'incidence θ . Le Tableau 12 présente les valeurs de l'indice de réfraction des verres ZBLA pour les différentes longueurs d'onde de travail.

Tableau 12: Indices de réfraction des verres ZBLA.

Longueur d'onde (nm)	Indice de réfraction
1551	1,508 ± 0,001
1311	1,509 ± 0,001
1053	1,510 ± 0,001
825	1,513 ± 0,001
633	1,517 ± 0,001
532	1,520 ± 0,001
403	1,525 ± 0,001

L'indice de réfraction des verres varie en fonction de la longueur d'onde incidente. Il diminue lorsque λ augmente : c'est le phénomène de dispersion chromatique. Ces deux entités sont liées par l'équation de Sellmeier (Équation 7) :

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \sum_j \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - B_j}} \quad \text{Équation 7}$$

$n(\lambda)$ est l'indice du matériau à la longueur d'onde λ ,

A_j et B_j sont les coefficients de Sellmeier propres à chaque matériau,

Λ est la longueur d'onde de travail.

En utilisant cette formule, les erreurs d'interpolation sont mineures et de même les erreurs d'extrapolations sont plus faibles qu'avec d'autres formules de dispersion. Aussi a-t-elle été adoptée comme formule de dispersion standard par Schott[82] avec des incertitudes ne dépassant pas 10^{-5} .

En première approximation et au vu de l'incertitude de mesure générée par la technique employée, on peut modéliser la dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde grâce à la loi de Cauchy, donnée par l'Équation 8. Les mesures à plusieurs longueurs d'onde limitent les erreurs d'interpolation.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{Équation 8}$$

$n(\lambda)$ est l'indice du matériau à la longueur d'onde λ ,

λ est la longueur d'onde de travail,

A, B, et C sont les coefficients de modélisation.

Dans le cas des ZBLA : 0,5% Pr³⁺, les coefficients de modélisation prennent les valeurs suivantes :

$$A = 1,506, B = 5,55 \cdot 10^{-3}, C = -4,10 \cdot 10^8$$

La Figure 36 présente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour un verre ZBLA, dopé avec 0,5 mol% de Praséodyme, modélisée par la loi de Cauchy.

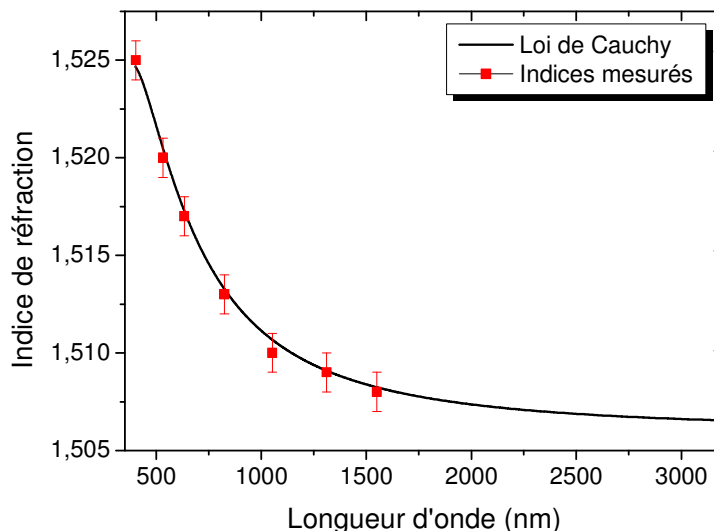


Figure 36 : Modélisation de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde par la loi de Cauchy.

Les verres de fluorozirconates présentent l'avantage d'avoir des indices relativement faibles (autour de 1,5) par rapport aux verres de chalcogénures par exemple ($n \geq 2$). Cela permet de minimiser les pertes par réflexion de Fresnel lors de l'injection d'un faisceau lumineux. Ces pertes dépendent en effet de l'angle d'incidence θ mais surtout de l'indice de réfraction du verre (cf. III.e.3, Équation 12).

La dispersion, variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, peut être modélisée par le nombre d'Abbe V , défini par l'Équation 9 :

$$V = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad \text{Équation 9}$$

n_D est l'indice du matériau à 589,3 nm (raie D du Sodium),

n_F est l'indice du matériau à 486,1 nm (raie F de l'Hydrogène),

n_C est l'indice du matériau à 656,3 nm (raie C de l'Hydrogène).

Dans le cas des ZBLA, $V=104$, ce qui est caractéristique d'une faible dispersion, ce qui est souvent le cas des verres d'indices faibles. Lorsque l'indice du matériau augmente, la dispersion augmente également.

III.E.3. TRANSMISSION OPTIQUE

La fenêtre de transmission optique est une propriété très importante des matériaux. Elle est comprise entre la bande interdite ou band-gap (aux petites longueurs d'onde) et la coupure multiphonons (aux grandes longueurs d'onde). La frontière band-gap correspond à l'absorption de lumière lors du passage d'électron de la bande de conduction à la bande de valence. L'écart d'énergie entre ces bandes dépend de l'énergie des électrons non liants présents dans la matrice. Plus celle-ci est importante plus la longueur d'onde de coupure se déplace vers l'UV, car des photons moins énergétiques sont nécessaires pour générer une transition. Pour des longueurs d'onde inférieures au band-gap, l'énergie de la radiation est absorbée par transition entre ces deux bandes et le matériau n'est plus transparent.

La frontière multiphonon provient de l'interaction de la lumière avec les vibrations des liaisons chimiques et de leurs harmoniques. Les énergies de phonons sont d'autant plus basses que les masses molaires de ses éléments constitutifs sont élevées, déplaçant ainsi la coupure multiphonon vers l'IR. C'est pourquoi, les verres de silicates de quelques millimètres d'épaisseur présentent une coupure multiphonon vers 3 μm , les fluorures, composés d'atomes plus lourds, vers 7 μm . Les chalcogénures présentent quant à eux une coupure pouvant aller jusqu'à 25 μm , les rendant attractifs pour toutes les applications dans le moyen IR, domaine dans lequel on trouve la signature chimique de la plupart des molécules organiques.

Les mesures de transmission dans l'UV-visible-NIR sont réalisées avec un spectrophotomètre PerkinElmer Lambda 1050 opérant entre 200 nm et 3,5 μm . Les mesures dans l'IR sont réalisées avec un spectrophotomètre Bruker Vector 22, opérant entre 2 et 25 μm . La technique consiste à mesurer l'intensité du rayonnement transmis par un matériau à une longueur d'onde donnée, par rapport au rayonnement incident.

Cette intensité transmise est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad \text{Équation 10}$$

I : l'intensité du rayonnement transmis,

I_0 : l'intensité du rayonnement incident,

α : le coefficient d'absorption linéaire en cm^{-1} ,

x : l'épaisseur de l'échantillon.

De cette relation, on peut déduire le coefficient d'absorption linéaire :

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad \text{Équation 11}$$

La longueur d'onde de coupure est la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption n'est plus que de 10 cm^{-1} , ce qui correspond pour le ZBLA à une transmission optique comprise entre 208 nm et 8,40 μm (Figure 37).

Les bandes d'absorption observées sont liées à la présence de l'ion Praséodyme dans la matrice.

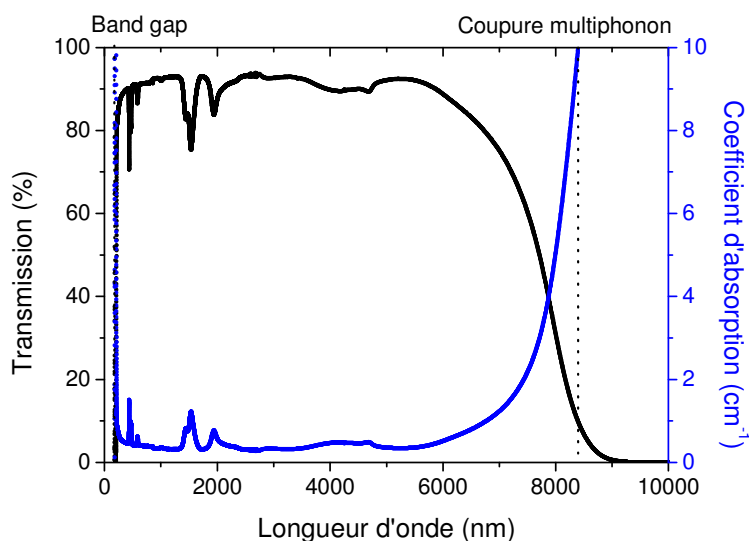


Figure 37 : Spectre de transmission d'un verre ZBLA dopé Pr³⁺.

Les pertes de Fresnel (pertes par réflexion) limitent le maximum de transmission optique des verres. Ces pertes sont liées à la réflectivité R à l'interface matériau-air et donc dépendent de l'indice de réfraction linéaire du verre. Elles sont données par la relation (5) :

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad \text{Équation 12}$$

n est l'indice de réfraction du verre à une longueur d'onde considérée.

Plus l'indice de réfraction du matériau est élevé, plus ces pertes sont importantes. Dans le cas des ZBLA, présentant un indice de 1,517 à 633 nm, les réflexions de Fresnel sont de 0,0422 soit 4,22% de pertes pour une réflexion. Ce qui signifie qu'un verre de ZBLA transmettra au maximum environ 92 % d'un faisceau en incidence normale (réflexion sur la face d'entrée et sur la face de sortie).

La connaissance du spectre de transmission et des pertes de Fresnel nous permettent, dans l'idée de réaliser une source laser, d'évaluer les pertes intrinsèques aux longueurs d'onde qui nous intéressent en retranchant des pertes mesurées les pertes de Fresnel.

IV. INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DE CHLORE

Afin de créer des guides planaires à partir des verres de fluorures, une étape d'échange ionique est nécessaire. Durant cette étape, des ions chlorures sont introduits dans la matrice vitreuse dont la composition est modifiée en surface. Cette modification de composition locale entraîne logiquement une modification des propriétés du verre.

Les verres de chlorofluorozirconates ont été étudiés par le passé. Le domaine vitreux correspondant au système ternaire $ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3$ est étendu lors de l'ajout de chlorure de sodium dans la matrice[83-85].

Les ions chlorures sont plus polarisables que les fluorures, la substitution de F^- par Cl^- induit donc une augmentation de l'indice de réfraction du matériau. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la structure guidante obtenue par échange ionique. La modification locale de l'indice entraîne la formation d'une couche, susceptible de guider et confiner la lumière.

La mesure de la dureté avant et après échange nous permet également de valider le processus d'échange d'ions. En effet, l'introduction d'ions Chlore, de plus grande dimension, va entraîner la création de stress et de contraintes à la surface, rendant le matériau plus dur, mais il présentera aussi une plus grande tendance à la fissuration. La mesure de dureté Vickers après échange donne une valeur de $301 \pm 2 \text{ kg.mm}^{-2}$ supérieure à la valeur de $257 \pm 2 \text{ kg.mm}^{-2}$ mesurée sur le matériau massif. (cf. II.c.3.).

D'après la littérature, les températures caractéristiques (T_g et T_x) décroissent avec l'introduction de Chlore, de même que la température de fusion (T_m)[14]. En effet, les verres à base de chlorures, dont l'énergie de phonons est inférieure à celle des fluorures, présentent en général des températures de fusion plus basses. De plus, les liaisons métal-Chlore sont plus faibles que les liaisons métal-Fluor et sont plus faciles à rompre [84].

La fenêtre de transmission[84], et en particulier la bande interdite se trouvent modifiés par la présence d'ions chlorures. Le milieu fluoré, très électronégatif, limite considérablement les possibilités de transferts électroniques et les électrons non-liants, dans une matrice fluorée, se trouvent plus localisés. C'est pourquoi la longueur d'onde de coupure se situe dans l'UV (pour les ZBLA). L'introduction d'ions Cl^- , moins électronégatifs que les ions fluorures (3,16 contre 3,98, respectivement) entraîne une délocalisation des électrons non-liants, et donc une diminution de la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. La longueur d'onde de coupure est alors légèrement déplacée vers les grandes longueurs d'ondes. Dans le cas du ZBLA, elle passe de 208 nm à 220 nm après chloration.

Le processus d'absorption multiphonon est également modifié. L'introduction d'atomes plus lourds au sein d'une matrice vitreuse entraîne le déplacement de la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'ondes. L'addition de Chlore diminue l'absorption multiphonon, qui dépend de la concentration en liaison Zr-F.

Par ailleurs, la durabilité chimique du verre chloré est moindre et il est instable en présence d'eau, car les ions chlorures y sont plus solubles. En effet, on observe une adsorption d'eau à la surface des couches chlorée très importante. La présence d'eau se traduit sur le spectre de transmission (Figure 38) par une bande d'absorption située autour de $2,9 \mu\text{m}$, correspondant à la vibration des groupements OH.

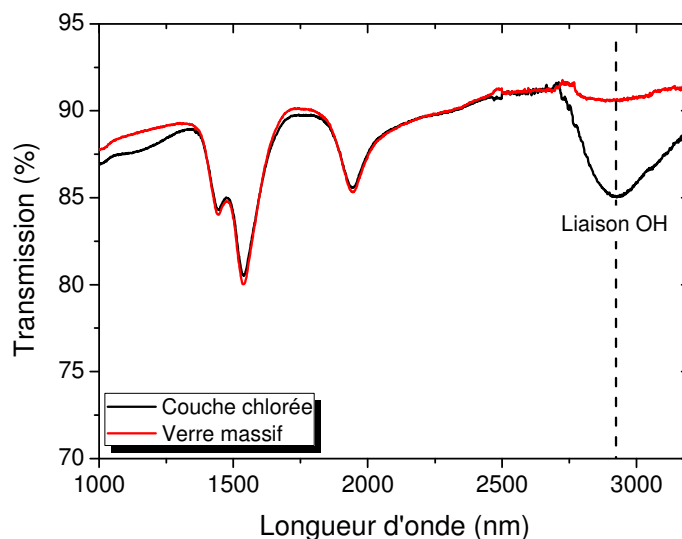


Figure 38 : Courbes de transmission d'un verre massif et d'un verre chloré (après 2 semaines à l'air).

L'intensité de la bande d'absorption augmente avec le temps. Elle dépend de la concentration en groupements OH adsorbés. Les premiers jours après la synthèse du verre sont les plus critiques et on constate qu'au bout d'une centaine de jours d'exposition, l'intensité de la bande OH ne varie plus, signe d'une saturation en adsorption à la surface (cf. chapitre 5 IV.b.1.).

L'échange d'une partie des ions Fluor par des ions Chlore entraîne également des modifications de la structure, les atomes de Chlore prenant préférentiellement la place des Fluors non pontants terminaux. Des études structurales ont été menées par mesures Raman [14] sur les verres de chlorofluorozirconates par dynamique moléculaire [86] et les ions Chlore s'insèrent dans la matrice dans deux sites principaux :

- au sein des polyèdres ZrF_n , majoritairement à la place des Fluors NBF et en partie à la place des Fluors CBF. Ce sont ce type de Chlore qui entraînent une diminution des températures caractéristiques.
- dans des positions de modificateurs tels que le Baryum, auquel cas l'ion Chlore se trouve lié au Baryum ou au Lanthane.

V. CONCLUSION

L'état vitreux possède des caractéristiques structurales et phénoménologiques qui confèrent à ces matériaux des propriétés particulières. Les verres de fluorozirconates appartiennent à la famille des halogénures et sont basés sur le tétrafluorure de Zirconium. Ce composé ne vitrifie pas seul et on y ajoute du difluorure de Baryum afin d'obtenir une matrice vitreuse. Ces composés binaires ($ZrF_4 - BaF_2$) sont peu stables et l'ajout de trifluorure de Lanthane et d'Aluminium permet de limiter les phénomènes de nucléation, de cristallisation et de dévitrification du matériau.

La compréhension de la structure des fluorozirconates s'est améliorée au fil de ces dernières années avec le développement des techniques de caractérisation telles que la RMN du solide ou l'EXAFS. La structure des verres de fluorozirconates n'est pourtant pas encore complètement clarifiée, notamment pour des systèmes complexes.

Les études RMN du ^{19}F menées durant cette thèse, portant sur divers systèmes binaires, ternaires et quaternaires, ont permis de confirmer l'approche proposée par Youngman en mettant en évidence le rôle de modificateur du Baryum, venant couper les chaînes de polyèdres de Zirconium dans les verres binaires. Ce phénomène est confirmé par la spectroscopie de diffusion Raman. En revanche, l'analyse proposée par Youngman ne permet pas d'observer de polyèdres liés par des arêtes. Le Lanthane et l'Aluminium ont des rôles plus ambigus et sont qualifiés d'intermédiaires. Ils coupent les chaînes de Zirconium pour venir s'insérer dans la matrice vitreuse de façon homogène, tout au moins dans le cas de l'Aluminium où la formation de liaison Al-F-Al n'est pas observée. Le Lanthane s'insère en coordinence plus élevée et a tendance à raccourcir les chaînes de polyèdres ZrF_n d'après l'analyse Raman. Le Praséodyme venant se substituer au Lanthane semble également se disperser de façon aléatoire dans la matrice provoquant un élargissement global des différentes composantes sur le spectre RMN sans en affecter le ratio. La coordinence du Zirconium dans les verres de fluorozirconates, obtenue par diffusion des RX et neutrons se situe autour de 6 voire 7, en deçà des chiffres avancés par certaines études présentant un CN de 8 voire 9. Nous procédons actuellement à des études complémentaires en neutrons et EXAFS pour confirmer ces faibles coordinations obtenues mais qui peuvent très bien se comprendre par la possible présence de deux liaisons Zr-F plus lointaines, qui, si elles sont prises en compte, augmente la coordinence à 8 voire 9.

La synthèse des verres de fluorozirconates appartenant au système ZBLA a été décrite, mettant en évidence la possibilité d'obtenir des verres dopés de haute pureté, à partir des cristaux de fluorures ultra purs. L'intégralité de la synthèse se déroule sous atmosphère contrôlée afin de limiter toute pollution par l'eau ou l'Oxygène présents dans l'air. Le traitement thermique mis en place a permis d'obtenir des composés stœchiométriques et le procédé de synthèse s'est avéré reproductible.

Les différentes caractérisations thermiques et physico-chimiques ont permis de vérifier et de comparer les propriétés des verres ZBLA:Pr $^{3+}$. Les mesures des propriétés optiques, telles que l'énergie de phonon, l'indice de réfraction et la fenêtre de transmission optique ont permis de confirmer le potentiel de cette matrice pour recevoir des ions TR (et en particulier du Praséodyme) et favoriser les émissions radiatives.

Le Tableau 13 récapitule les différentes propriétés étudiées :

Tableau 13 : Caractéristiques physico-chimiques des verres ZBLA étudiés.

ZBLA	
Composition	57 ZrF ₄ – 34 BaF ₂ – 4 AlF ₃ – (5-x) LaF ₃ – x PrF ₃
T _g	315°C ± 2°C
Coefficient d'expansion thermique	17,7.10 ⁻⁶ K ⁻¹
Masse volumique	4,600 g.cm ⁻³ ± 0,004 g.cm ⁻³
Dureté Vickers	2,62GPa
Energie de phonons	578 cm ⁻¹
Indice de réfraction à 633 nm	1,517 ± 0,001
Distribution de Cauchy	$n(\lambda) = 1,506 + \frac{5,55 \cdot 10^3}{\lambda^{-2}} - \frac{4,10 \cdot 10^8}{\lambda^{-4}}$
Fenêtre de transmission	208 nm → 8,25 μm

Cette étude met donc en avant les propriétés caractéristiques des verres de fluorozirconates, qui en font des candidats majeurs pour les applications en amplification optique dans le visible. Ils présentent une fenêtre de transmission optique couvrant entièrement le visible, de 200 nm à 8,25 μm, et en particulier les longueurs d'ondes d'excitation (444 nm) et d'émission (autour de 530, 600 et 635 nm). L'énergie de phonon de la matrice est suffisamment faible pour minimiser les phénomènes de désexcitation non radiative et est donc propice à l'observation d'amplification optique, voire d'effet laser sur les transitions qui nous intéressent. Nous verrons dans le chapitre 4 que l'existence de bandes larges caractéristiques des verres est également un atout important pour ce type de matériaux par rapport aux matériaux cristallins.

L'influence de l'ajout d'ions Chlore dans la matrice ZBLA sur les différentes propriétés du verre de départ décrites dans ce chapitre a été discutée, dans la perspective de recourir au procédé d'échange ionique pour créer des structures guidantes à la surface de nos verres. Le procédé d'échange ionique est décrit en détail dans le chapitre 5 et permettra d'étudier plus en détail certains effets anticipés dans ce chapitre.

-
- [1] J. M. Parker, *Annual Review of Materials Science* **19** (1989), p. 21.
- [2] J. M. Parker, *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **3** (1989), p. 327.
- [3] A. J. Bruce, *Materials sciences forum* **5** (1985), p. 193.
- [4] W. H. Zachariasen, *Journal of the American Chemical Society* **54** (1932), p. 3841.
- [5] B. E. Warren, H. Krutter and O. Morningstar, *Journal of the American Ceramic Society* **19** (1936), p. 202.
- [6] J. C. Phillips, *Journal of Non-Crystalline Solids* **34** (1979), p. 153.
- [7] C. M. Baldwin, R. M. Almeida and J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* **43** (1981), p. 309.
- [8] Wilhelm, *Advanced materials* **19** (2007), p. 3796.
- [9] J. Wang, W. S. Brocklesby, J. R. Lincoln, J. E. Townsend and D. N. Payne, *Journal of Non-Crystalline Solids* **163** (1993), p. 261.
- [10] Y. Kawamoto, *Materials sciences forum* **6** (1985), p. 417.
- [11] G. Etherington, L. Keller, A. Lee, C. N. J. Wagner and R. M. Almeida, *Journal of Non-Crystalline Solids* **69** (1984), p. 69.
- [12] R. CoupÉ, D. LouËR, J. Lucas and A. J. LÉOnard, *Journal of the American Ceramic Society* **66** (1983), p. 523.
- [13] R. M. Almeida, M. I. de Barros Marques and M. C. GonÁsalves, *Journal of Non-Crystalline Solids* **168** (1994), p. 144.
- [14] R. M. Almeida and J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* **51** (1982), p. 187.
- [15] F. Ma, Z. Shen, L. Ye, M. Zhang, K. Lu and Y. Zhao, *Journal of Non-Crystalline Solids* **99** (1988), p. 387.
- [16] I. Yasui and H. Inoue, *Journal of Non-Crystalline Solids* **71** (1985), p. 39.
- [17] Y. Kawamoto, T. Horisaka, K. Hirao and N. Soga, *The Journal of Chemical Physics* **83** (1985), p. 2398.
- [18] R. M. A. d. Almeida and J. D. Mackenzie, *Journal of Chemical Physics* **74** (1981), p. 5954.
- [19] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, S. Guha, P. N. Krishnan and D. C. Tran, *The Journal of Chemical Physics* **83** (1985), p. 4427.
- [20] J. M. Miller, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **28** (1996), p. 255.
- [21] R. E. Youngman and S. Sen, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **27** (2005), p. 77.
- [22] J. Senegas, J. M. Bobe and J. M. Reau, *Solid State Communications* **89** (1994), p. 983.
- [23] D. M. R. Papiernik, B. Frit, *Acta Cryst.* **B** (1982), p. 2347.
- [24] C. C. Phifer, C. Austen Angell, J. P. Laval and J. Lucas, *Journal of Non-Crystalline Solids* **94** (1987), p. 315.

- [25] D. Gregson, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. H. Lander, A. N. Cormack and B. E. F. Fender, *Acta Crystallographica Section B* **39** (1983), p. 687.
- [26] M. L. Afanasiev, S. P. Habuda and A. G. Lundin, *Acta Crystallographica Section B* **28** (1972), p. 2903.
- [27] M. Dahl and G. Schaack, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **56** (1984), p. 279.
- [28] A. Zalkin, D. H. Templeton and T. E. Hopkins, *Inorganic Chemistry* **5** (1966), p. 1466.
- [29] J. P. Laval, R. Papiernik and B. Frit, *Acta Crystallographica Section B* **34** (1978), p. 1070.
- [30] J. P. Laval, *Journal of Non-Crystalline Solids* **161** (1993), p. 123.
- [31] J. P. Laval, B. Frit and J. Lucas, *Journal of Solid State Chemistry* **72** (1988), p. 181.
- [32] J. P. Laval and A. Abaouz, *Journal of Solid State Chemistry* **100** (1992), p. 90.
- [33] J. P. Laval and A. Abouz, *Journal of Solid State Chemistry* **96** (1992), p. 324.
- [34] L.T. Hamill and J. M. Parker, *Materials Science Forum (Volumes 5 - 6) Halide Glasses I* (1985), p. 437.
- [35] J. Lucas, *Journal of materials science* **24** (1989), p. 1.
- [36] J. Lucas, *Journal of the Less Common Metals* **112** (1985), p. 27.
- [37] S. Sen and R. E. Youngman, *Physical Review B* **66** (2002), p. 134209.
- [38] J. P. Laval, *Journal of Non-Crystalline Solids* **161** (1993), p. 123.
- [39] N. P. Bansal, R. H. Doremus, A. J. Bruce and C. T. Moynihan, *Materials Research Bulletin* **19** (1984), p. 577.
- [40] T. J. Kiczanski and J. F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **306** (2002), p. 160.
- [41] J. F. Stebbins and Q. Zeng, *Journal of Non-Crystalline Solids* **262** (2000), p. 1.
- [42] N. V. Gur'ev, A. N. Chikovskiy, V. P. Kolobkov, M. L. Leskova, G. T. Petrovskii and I. A. Zhmyreva, *Journal of Non-Crystalline Solids* **170** (1994), p. 155.
- [43] W.-c. Wang, Y. Chen and T.-d. Hu, *Journal of Applied Physics* **79** (1996), p. 3477.
- [44] H. Inoue and A. Makishima, *Journal of Non-Crystalline Solids* **161** (1993), p. 118.
- [45] K. E. Lipinska-Kalita, F. Auzel and P. Santa-Cruz, *Journal of Non-Crystalline Solids* **204** (1996), p. 188.
- [46] R. M. A. d. Almeida, Vibrational spectra and structure of fluorozirconate glasses, (1980).
- [47] D. R. Tallant, *Materials sciences forum* **6** (1985), p. 533.
- [48] Y. Kawamoto and F. Sakaguchi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **56** (1983), p. 2138.
- [49] H. Inoue and I. Yasui, *Journal of Non-Crystalline Solids* **95â€“96, Part 1** (1987), p. 217.
- [50] C. C. Phifer, D. J. Gosztola, J. Kieffer and C. A. Angell, *The Journal of Chemical Physics* **94** (1991), p. 3440.
- [51] L. Samek and E. Czerwosz, *Materials Research Bulletin* **30** (1995), p. 3.

- [52] R. Bouchard, D. Hupfeld, T. Lippmann, J. Neufeind, H. B. Neumann, H. F. Poulsen, U. Rütt, T. Schmidt, J. R. Schneider, J. Süßenbach and M. Von Zimmermann, *Journal of Synchrotron Radiation* **5** (1998), p. 90.
- [53] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch and D. Hausermann, *High Pressure Research* **14** (1996), p. 235.
- [54] T. Egami, *digital Encyclopedia of Applied Physics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA (2003).
- [55] R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Molecular Simulation* **1** (1988), p. 359.
- [56] R. L. McGreevy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001), p. R877.
- [57] V. F. Sears, *Neutron News* **3** (1992), p. 26.
- [58] M. Poulain, M. Poulain and J. Lucas, *Materials Research Bulletin* **10** (1975), p. 243.
- [59] M. Poulain (1998).
- [60] V. A. Fedorov, A. A. Babitsyna and T. A. Emel'yanova, *Glass Physics and Chemistry* **27** (2001), p. 512.
- [61] A. A. Babitsyna, T. A. Emel'yanova and V. A. Fedorov, *Glass Physics and Chemistry* **28** (2002), p. 424.
- [62] A. A. Babitsyna, T. A. Emel'yanova and V. A. Fedorov, *Inorganic Materials* **39** (2003), p. 981.
- [63] I. C. Lin and A. Navrotsky, *Journal of Non-Crystalline Solids* **215** (1997), p. 125.
- [64] K. A. Sense, M. J. Snyder and R. B. Filbert, *The Journal of Physical Chemistry* **58** (1954), p. 995.
- [65] R. C. Pastor and M. A. Robinson, (CA) Method for preparing ultra-pure zirconium and hafnium tetrafluorides, In: C. United States Hughes Aircraft Company (El Segundo, Editor (1986).
- [66] R. Lebullenger and M. Poulain, *Journal of Non-Crystalline Solids* **213-214** (1997), p. 353.
- [67] S. Aasland and T. Grande, *Journal of the American Ceramic Society* **79** (1996), p. 2205.
- [68] A. P. Rizzato, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Y. Messaddeq, A. F. Craievich and P. Hammer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **348** (2004), p. 38.
- [69] A. Monteil, S. Chaussedent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera and M. Ferrari, *Journal of Non-Crystalline Solids* **348** (2004), p. 44.
- [70] C. G. Pantano, *Materials sciences forum* **5** (1985), p. 285.
- [71] G. H. Frischat and I. Overbeck, *materials sciences forum* **5** (1985), p. 299.
- [72] M. Clara Gonçalves and R. M. Almeida, *Journal of Non-Crystalline Solids* **194** (1996), p. 180.
- [73] J. Lucas, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2** (1997), p. 405.
- [74] H. Haquin, Verres et guides d'onde de fluorozirconates dopés Er³⁺ ou Tm³⁺ - Applications à l'amplification optique-, *Chimie*, Université de Rennes 1, Rennes (2003).

- [75] R. Mossadegh, C. T. Moynihan, A. J. Bruce and M. G. Drexhage, *Materials Research Bulletin* **22** (1987), p. 593.
- [76] A. A. S. T. Delben, Y. Messaddeq, M. D. Caridade, M. A. Aegerter and J. A. Eiras, Mechanical properties of ZBLAN glasses, Universitäts- und Landesbibliothek, Saarbrücken (2009).
- [77] J. Barton and C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*, EDP Sciences, (2005).
- [78] J.-P. Guin, T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, I. Melscoët and J. Lucas, *Journal of the American Ceramic Society* **85** (2002), p. 1545.
- [79] D. R. MacFarlane, M. Matecki and M. Poulain, *Journal of Non-Crystalline Solids* **64** (1984), p. 351.
- [80] W. J. Tropf, M. E. Thomas and T. J. Harris, *Handbook of optics (Volume IV) :Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*
- [81] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento and L. C. M. Miranda, *Physical Review B* **60** (1999), p. 15173.
- [82] H. Bach and N. Neuroth, *The properties of Optical Glass Schott: Series on Glass and Glass Ceramics*, Springer, (1995).
- [83] J.-L. Adam, Contribution à l'étude des verres de fluorozirconates: nouvelles compositions et mise en forme par pressage à chaud., *Chimie*, University of Rennes 1, Rennes (1983).
- [84] A. Elyamani, M. Poulain, S. J. Saggese and G. H. Sigel Jr, *Journal of Non-Crystalline Solids* **119** (1990), p. 187.
- [85] J.-L. Adam, *Journal of Fluorine Chemistry* **107** (2001), p. 265.
- [86] S. C. Hendy and A. Edgar, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006), p. 415.

CHAPITRE 3 : SPECTROSCOPIE DES IONS TERRES RARES DANS LES VERRES DE FLUORURES

I. LES TERRES RARES	101.
I.a. Introduction	101.
I.b. Niveaux d'énergie électronique des ions de terres rares dans les solides	102.
<i>I.b.1. Configuration électronique.....</i>	<i>102.</i>
<i>I.b.2. Hamiltonien de l'ion libre.....</i>	<i>102.</i>
<i>I.b.3. Perturbations du champ central</i>	<i>103.</i>
Niveaux d'énergie	103.
Couplage	104.
<i>I.b.4. Le champ cristallin.....</i>	<i>105.</i>
I.c. Transitions électroniques	106.
<i>I.c.1. Règles de sélection.....</i>	<i>106.</i>
<i>I.c.2. Mécanismes radiatifs.....</i>	<i>107.</i>
Absorption	110.
Emission spontanée	111.
Emission stimulée	112.
<i>I.c.3. Mécanismes non radiatifs.....</i>	<i>113.</i>
La relaxation multiphonon	114.
Les transferts d'énergie	115.
I.d. Conclusion	118.
II. ETUDE DES TRANSITIONS OPTIQUES.....	118.
II.a. Introduction	118.
II.b. Analyse de Judd Ofelt	118.
<i>II.b.1 Principe.....</i>	<i>118.</i>
<i>II.b.2. Les transitions dipolaires magnétiques</i>	<i>120.</i>
<i>II.b.3. Les transitions dipolaires électriques.....</i>	<i>121.</i>
<i>II.b.4. Calcul des paramètres de Judd-Ofelt</i>	<i>121.</i>
<i>II.b.5. Calcul des durées de vie et des rapports de branchement</i>	<i>123.</i>
<i>II.b.6. Conclusion.....</i>	<i>123.</i>
II.c. Calculs des sections efficaces.....	123.
<i>II.c.1. Section efficace d'absorption</i>	<i>124.</i>
<i>II.c.2. Section efficace d'émission.....</i>	<i>125.</i>
Mc Cumber	125.
Füchtbauer-Ladenburg	127.
II.d. Conclusion	128.

I. LES TERRES RARES

I.A. INTRODUCTION

Le Lanthane et les lanthanides, dont le numéro atomique est compris entre $Z=54$ (Lanthane) et $Z=71$ (Lutécium), forment une série de quinze éléments métalliques aux propriétés chimiques très semblables que l'on désigne sous le nom de terres rares (TR).

Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le Lanthane, une seule et même case du tableau ; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément à l'autre que par addition d'un électron dans la couche « profonde » $4f$ (ou la sous-couche $5d$).

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les terres rares (lanthanides) et les actinides en surbrillance verte. Les terres rares sont les éléments du groupe IIIA, de la période 6, à l'exception du Lanthane (La) qui est placé dans la colonne IIIB. Les actinides sont les éléments du groupe IIIA, de la période 7, à l'exception de l'Actinium (Ac) qui est placé dans la colonne IIIB.

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant le durée de vie la plus grande.

Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Figure 1 : Tableau périodique des éléments.

Ils sont en outre associés à l'Yttrium, leur homologue situé au-dessus d'eux dans la colonne IIIA du tableau périodique et au Scandium dans la dénomination terre rare.

Ils sont donc au nombre de 17, et, malgré l'adjectif « rare » auquel ils sont associés, ces éléments sont relativement abondants sur Terre. Terre Rare est en fait le nom général donné d'abord aux minerais contenant les oxydes de ces éléments, puis aux éléments eux-mêmes. Le plus abondant est le Cérium et il est présent sur terre en plus grande quantité que le Cuivre. Le plus rare est le Thulium, et il est 4 fois plus abondant que l'Argent. Ils sont cependant difficiles à extraire du minerai et sont toutefois 10^6 fois moins abondant que le Silicium par exemple. Leur valeur réside dans les propriétés optiques uniques, conséquences de leur structure électronique originale.

I.B. NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUE DES IONS TERRES RARES DANS LES SOLIDES

La configuration électronique des ions TR est celle du Xénon : $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$, à laquelle s'ajoutent une sous-couche $6s^2$ saturée, une sous-couche insaturée $4f^n$ et éventuellement un électron $5d$. On trouve les ions TR dans les solides le plus souvent sous forme trivalente de configuration $[Xe]4f^n$. Le nombre d'électrons libres détermine ainsi les propriétés optiques de chaque TR.

I.B.1. CONFIGURATION ELECTRONIQUE

La présence d'une sous-couche $4f$ insaturée profonde confère à l'ion TR des propriétés particulières, notamment un moment magnétique très élevé et des spectres d'émission et d'absorption à bandes fines.

La principale caractéristique des ions TR est le phénomène de contraction des orbitales $4f$, connu sous le nom de « contraction des lanthanides ». Sous l'influence d'un fort puits de potentiel à proximité du noyau, l'extension spatiale des fonctions propres de ces orbitales diminue au début de la famille des lanthanides. Ceci a pour effet d'attirer vers l'intérieur les électrons des couches $4f$ qui sont alors « protégés » de l'extérieur par les électrons $5s$ et $5p$.

Cette sous-couche $4f$ est donc peu perturbée par l'environnement chimique de l'ion, favorisant des transitions entre niveaux discrets et des émissions monochromatiques qui varient peu en fonction de la matrice hôte (de l'UV à l'IR en fonction de la TR considérée).

I.B.2. HAMILTONIEN DE L'ION LIBRE

L'Hamiltonien H décrit les niveaux d'énergie d'un ion TR inclus dans une matrice, en prenant en compte les différentes perturbations perçues par la TR. Il se décompose comme étant la somme de l'Hamiltonien de l'ion libre et de l'Hamiltonien d'interaction des électrons de la couche « active » (pour le cas des TR, il s'agit de la couche $4f$) avec le champ électrostatique dû à l'environnement (le champ cristallin) :

$$H = H_{ionlibre} + H_{champcristallin} \quad \text{Équation 1}$$

Pour comprendre les diagrammes d'énergie des ions TR dans les solides, il est nécessaire d'analyser les différents termes qui composent l'Hamiltonien de l'ion libre :

$$H_{ionlibre} = - \sum_{i=1}^N \left(\nabla_i^2 \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i l_i) \quad \text{Équation 2}$$

Le premier terme comprend la somme des énergies cinétiques et des énergies potentielles dans le champ du noyau, de tous les électrons $4f$. Le deuxième terme représente les répulsions

Coulombiennes entre les paires d'électrons. Le dernier terme reflète l'interaction spin-orbite, entre le moment angulaire de spin et le moment angulaire orbital et peut être noté H_{so} .

Les deux premiers termes peuvent être traités dans l'approximation du champ central H_0 . Dans cette approximation, les électrons se déplacent indépendamment dans un environnement moyen comprenant le champ du noyau et le champ de potentiel lié à la présence des autres électrons.

En faisant intervenir l'opérateur énergie potentielle $U(r_i)$, on peut réécrire l'Hamiltonien H comme la somme de trois Hamiltonien :

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} \quad \text{Équation 3}$$

Avec H_0 l'Hamiltonien de champ central :

$$H_0 = - \sum_{i=1}^N \left(\nabla_i^2 \frac{\hbar^2}{2m} + U(r_i) \right) \quad \text{Équation 4}$$

H_{so} , l'Hamiltonien de couplage spin-orbite :

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i l_i) \quad \text{Équation 5}$$

H_C est l'Hamiltonien dû à l'interaction électrostatique :

$$H_C = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Ze^2}{r_i} + U(r_i) \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Équation 6}$$

H_C et H_{so} sont des perturbations du champ central et dépendent de l'environnement de l'ion TR. L'Hamiltonien de champ central H_0 introduit l'ensemble des nombres quantiques n , l et m_l et définit l'écriture des niveaux énergétique nl .

I.B.3. PERTURBATIONS DU CHAMP CENTRAL

NIVEAUX D'ENERGIE

La position des niveaux énergétiques nl est perturbée par l'environnement de l'ion. Ces perturbations sont retranscrites par les Hamiltoniens H_C et H_{so} . La prise en compte des interactions électrostatiques (ou répulsions Coulombiennes) entraîne une première levée de dégénérescence des niveaux nl en niveaux $2S+1L$ avec l'introduction des nombres quantiques L et S avec : $L = \sum m_l$ et $S = \sum m_s$. L'interaction spin-orbite autorise un couplage entre les différents niveaux LS et nécessite l'introduction du nombre quantique J , moment cinétique total. Les valeurs de J , L et S définissent un terme spectroscopique, caractéristique d'un état électronique.

La configuration électronique du Praséodyme est la suivante : $[Xe]4f^36s^2$. Dans l'ion Pr^{3+} , la sous-couche $4f^2$ est donc la dernière sous-couche partiellement occupée, $n=2$. C'est une sous-couche f donc $l=3$ et m_l peut prendre les valeurs : $+3$, $+2$, $+1$, 0 , -1 , -2 , et -3 . Deux électrons célibataires sont placés dans les 2 premières cases quantiques ($m_l=+3$ et $m_l=+2$) avec un moment de spin $m_s=+1/2$.

On calcule ensuite les termes spectroscopiques :

$$S = \sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \text{ donc } 2S+1=3$$

$$L = \sum m_l = 3+2=5$$

Pour une sous-couche moins qu'à moitié remplie, $J = |L-S| = 5-1=4$

Le terme spectroscopique fondamental est donné par $^{2S+1}L_J$ et dans le cas du Praséodyme vaut : 3H_4 .

Le Praséodyme possède 91 états quantiques[1]. Les interactions électrostatiques entraînent la création des états LS suivants : 3H , 3F , 1G , 1D , 1I , 3P , et 1S . L'interaction spin-orbite divise ces termes en J niveaux : 3H_4 , 3H_5 , 3H_6 , 3F_2 , 3F_3 , 3F_4 , 1G_4 , 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 1I_6 , 3P_2 , et 1S_0 .

COUPLAGE

Plusieurs cas se présentent quand il s'agit d'étudier le couplage entre les niveaux LS :

$H_c \gg H_{so}$: couplage LS pur, on suppose que les forces électrostatiques entre les électrons sont beaucoup plus fortes que les interactions noyaux-électrons, c'est le cas pour les atomes légers.

$H_c \ll H_{so}$: couplage j-j, pour lequel la charge du noyau crée un champ si important que le couplage spin-orbite se trouve être largement supérieur aux interactions électrostatiques. C'est le cas des atomes lourds.

$H_c \sim H_{so}$: couplage intermédiaire, le plus proche de la réalité, correspond à une situation intermédiaire pour laquelle les forces d'interactions électrostatiques sont du même ordre de grandeur que l'interaction spin-orbite.

Dans l'approximation du « couplage LS pur » (Russels Saunders), les fonctions d'ondes propres attachées à l'Hamiltonien $H_{ion \text{ libre}}$ sont caractérisées par les nombres quantiques L, S, J et M_J ; M_J représentant la dégénérescence liée au champ cristallin. Dans cette approximation, le couplage spin-orbite entraîne un éclatement de chaque terme spectroscopique en multiplets notés $^{2S+1}L_J$. Mais pour les atomes plus lourds (Z plus importants, c'est le cas des TR), l'interaction spin-orbite est du même ordre de grandeur que l'interaction Coulombienne, ce qui entraîne un mélange d'états ayant la même valeur de J. On parle alors de couplage intermédiaire.

En couplage intermédiaire, les états propres des niveaux d'énergie peuvent se décomposer linéairement sur la base des états de Russels Saunders selon l'Équation 7 :

$$|4f^n \alpha [SL] J\rangle = \sum_{\alpha' S' L'} C(\alpha', S', L') |4f^n \alpha' [S' L']\rangle \quad \text{Équation 7}$$

Les coefficients $C(\alpha' S' L')$ sont déterminés par diagonalisation des matrices d'énergie de l'Hamiltonien de l'ion libre électrostatiques et de spin orbite combinées, et par ajustement entre les niveaux d'énergie calculés et mesurés expérimentalement.

Weber a décomposé selon ce modèle les états propres de l'ion trivalent Praséodyme dans une matrice cristalline LaF_3 [2] :

$$|{}^3\text{H}_4\rangle = 0,9878 |{}^3\text{H}_4\rangle + 0,1534 |{}^1\text{G}_4\rangle - 0,0282 |{}^3\text{F}_4\rangle$$

$$|{}^3\text{H}_5\rangle = 1,000 |{}^3\text{H}_5\rangle$$

$$|{}^3\text{H}_6\rangle = -0,9985 |{}^3\text{H}_6\rangle + 0,0541 |{}^1\text{I}_6\rangle$$

$$|{}^3\text{F}_2\rangle = 0,9890 |{}^3\text{F}_2\rangle + 0,1475 |{}^1\text{D}_2\rangle - 0,0133 |{}^3\text{P}_2\rangle$$

$$|{}^3\text{F}_3\rangle = 1,000 |{}^3\text{F}_3\rangle$$

$$|{}^3\text{F}_4\rangle = 0,8544 |{}^3\text{F}_4\rangle - 0,5092 |{}^1\text{G}_4\rangle + 0,1035 |{}^3\text{H}_4\rangle$$

$$|{}^1\text{G}_4\rangle = 0,8469 |{}^1\text{G}_4\rangle + 0,5188 |{}^3\text{F}_4\rangle - 0,1167 |{}^3\text{H}_4\rangle$$

$$|{}^1\text{D}_2\rangle = -0,9483 |{}^1\text{D}_2\rangle + 0,2823 |{}^3\text{P}_2\rangle + 0,1452 |{}^3\text{F}_2\rangle$$

$$|{}^3\text{P}_0\rangle = 0,9962 |{}^3\text{P}_0\rangle + 0,0876 |{}^1\text{S}_0\rangle$$

$$|{}^3\text{P}_1\rangle = 1,000 |{}^3\text{P}_1\rangle$$

$$|{}^1\text{I}_6\rangle = 0,9985 |{}^1\text{I}_6\rangle + 0,0541 |{}^3\text{H}_6\rangle$$

$$|{}^3\text{P}_2\rangle = 0,9592 |{}^3\text{P}_2\rangle + 0,2812 |{}^1\text{D}_2\rangle - 0,029 |{}^3\text{F}_2\rangle$$

$$|{}^1\text{S}_0\rangle = -0,9962 |{}^1\text{S}_0\rangle + 0,0876 |{}^3\text{P}_0\rangle$$

I.B.4. LE CHAMP CRISTALLIN

La dernière perturbation que subit l'ion TR est liée au champ cristallin. Elle est représentée par l'Hamiltonien $H_{\text{champ cristallin}}$, qui décrit l'influence du champ électrique créé par les charges qui entourent la TR. Dans le cas des ions TR, du fait de l'écrantage des orbitales $4f$ par les orbitales $5s$ et $5p$, cette perturbation est faible et considérée comme une perturbation de l'Hamiltonien de l'ion libre.

La symétrie sphérique de la fonction d'onde de l'ion libre est alors « détruite » par le champ cristallin, dont l'Hamiltonien possède la même symétrie que le site cristallographique occupé par la TR. Chaque niveau de structure éclate donc en M_J niveaux appelés niveaux Stark.

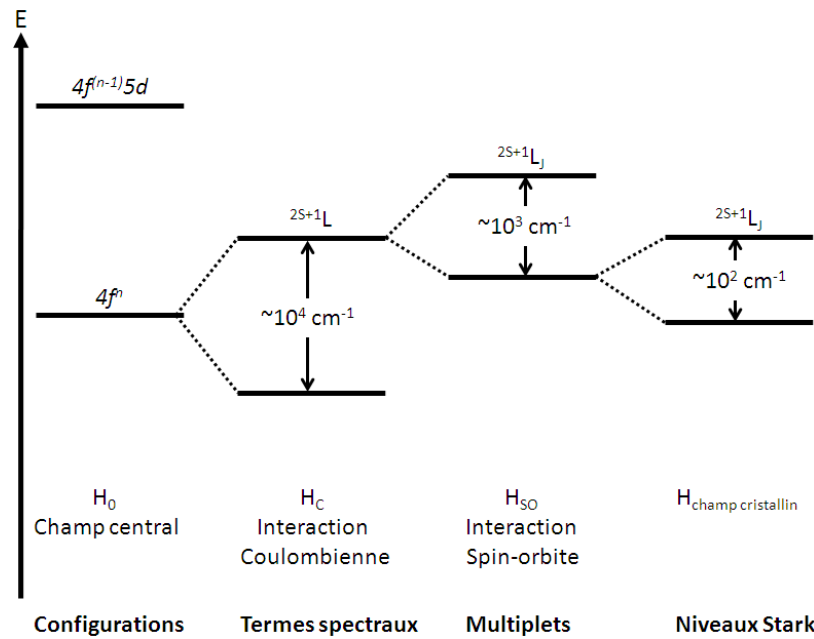


Figure 2 : Eclatement des niveaux dus aux différentes perturbations de l'Hamiltonien.

Chaque TR présente donc un diagramme d'énergie différent et des absorptions et émissions différentes allant de l'UV à l'IR. La position de ces niveaux d'énergie dépend de la combinaison entre différentes interactions : la répulsion Coulombienne, le couplage spin-orbite et l'interaction avec le champ cristallin. De ces interactions résulte un éclatement des niveaux d'énergie, représenté Figure 2.

Dans les matrices vitreuses, il est généralement admis que l'ion se trouve dans une symétrie très basse (C_{2v} voir C_s) [3-5], ce qui implique une levée de dégénérescence totale en $2J+1$ niveaux Stark pour les systèmes comportant un nombre pair d'électron et $J + \frac{1}{2}$ niveaux Stark pour les ions comptant un nombre impair d'électrons.

I.C. TRANSITIONS ELECTRONIQUES

I.C.1. REGLES DE SELECTION

L'interaction des ions TR insérés dans une matrice hôte avec le rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie décrits dans le paragraphe précédent. Ces transitions entre deux états électroniques sont essentiellement de nature dipolaire électrique et dipolaire magnétique[6]. Elles sont régies par des règles de sélection et leur intensité dépend des éléments de matrice des opérateurs dipolaires électriques et dipolaires magnétiques associés[7].

Pour un ion libre – de symétrie sphérique – les transitions dipolaires électriques ont lieu entre deux niveaux si ceux-ci répondent aux conditions fixées par les règles de Laporte. C'est-à-dire, si :

$$\Delta l = \pm 1 \quad |\Delta L| \leq 2l$$

$$\Delta S = 0$$

Ces règles impliquent que les transitions dipolaires électriques entre niveaux de même parité sont interdites, ce qui est le cas des transitions intra-configurationnelles pour la couche $4f$. Cependant, si on prend en compte le « mélange » des orbitales $4f$ et $5d$, de parités opposées, induites par l'influence du champ cristallin, ces transitions électriques dipolaires deviennent possibles et on parle de transitions dipolaires électriques forcées. Elles obéissent à la règle de sélection :

$$|\Delta J| \leq 2l$$

Ce phénomène est d'autant plus efficace que la symétrie du site occupé par l'ion est basse, ce qui est le cas dans les matrices vitreuses.

Les transitions dipolaires magnétiques sont autorisées entre deux niveaux de même parité répondant aux règles suivantes :

$$\Delta l = \Delta L = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta J| = 0 \pm 1$$

Dans les matrices vitreuses, ces deux types de transitions sont observables. La symétrie du site occupé par la TR entraîne cependant différentes probabilités de transitions entre les niveaux.

Les transitions électroniques entre les niveaux d'énergie peuvent être classées en deux catégories :

- les transitions radiatives impliquant l'absorption ou l'émission d'un photon
- les transitions non radiatives.

I.C.2. MECANISMES RADIATIFS

Considérons un rayonnement électromagnétique composé de photons d'énergie $h\nu$. N_1 et N_2 représentent les populations de deux niveaux énergétiques quelconques notés 1 et 2. E_1 et E_2 sont leurs énergies respectives, avec $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ ($E_2 > E_1$). Trois types de phénomènes radiatifs peuvent avoir lieu :

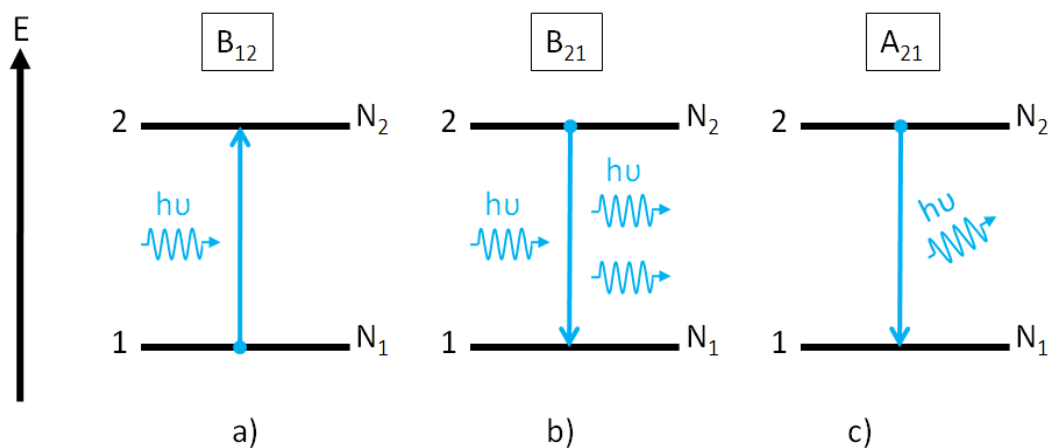


Figure 3 : Différents mécanismes radiatifs mettant en jeu deux niveaux d'énergie.

Lors de l'interaction entre un photon incident et un tel système à deux niveaux (Figure 3), on peut observer le phénomène d'absorption (a) ou bien d'émission stimulée (b). L'émission spontanée (c) a lieu indépendamment du rayonnement incident.

L'absorption d'un photon (a) : l'ion se retrouve dans un état excité, d'énergie supérieure. La probabilité d'absorption d'un photon est notée B_{12} et est proportionnelle à la section efficace d'absorption correspondant à la transition $1 \rightarrow 2$, notée σ_{12} .

L'émission stimulée (b) : l'ion est au départ dans un niveau excité. À réception d'un photon d'énergie $h\nu$, il se désexcite en émettant un photon ayant strictement les mêmes caractéristiques que le photon incident. La probabilité d'émission stimulée notée B_{21} est, quant à elle, proportionnelle à la section efficace d'émission correspondant à la transition $2 \rightarrow 1$, notée σ_{21} .

L'émission spontanée (c) : l'ion se trouve dans l'état excité et se désexcite de manière spontanée en émettant un photon. La probabilité d'émission spontanée, notée A_{21} est proportionnelle à l'inverse de la durée de vie : τ_{21} .

A_{21} , B_{12} et B_{21} sont les coefficients d'Einstein. Ils sont liés de la façon suivante[8] :

$$g_1 \cdot B_{12} = g_2 \cdot B_{21} \tag{Équation 8}$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{16 \cdot \pi^2 \cdot h \cdot \omega^3}{(2 \cdot \pi \cdot c)^3} \tag{Équation 9}$$

Si les états considérés sont non dégénérés, c'est-à-dire s'ils ne subissent aucune influence du champ cristallin, la section efficace d'absorption σ_{12} est égale à la section efficace d'émission σ_{21} .

L'ion étant placé au sein d'une matrice, il subit l'influence de cette dernière, notamment par l'effet du champ cristallin, qui induit une levée de dégénérescence des niveaux $2S+1L_J$ en sous-niveaux (niveaux Stark). De ce fait, les transitions observées ont en réalité lieu entre deux multiplets 1 et 2 contenant respectivement g_1 et g_2 sous-niveaux :

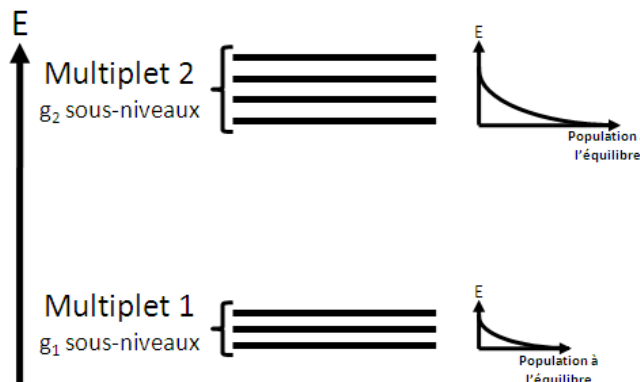


Figure 4 : Populations des multiplets mis en jeu lors des transitions.

Dans le cas des environnements cristallins de basse symétrie, un multiplet $^{2S+1}L_J$ éclate en $2J+1$ niveaux Stark. On considère qu'il en est de même dans les systèmes amorphes.

À température fixée, la population des différents sous-niveaux est fixée par la loi de Boltzmann :

$$N_i = g_i \cdot N_0 \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad \text{Équation 10}$$

N_i est la population du niveau i , g_i fois dégénéré,

N_0 est la population totale dans l'état de départ,

E_i est l'énergie potentielle du niveau i (en J),

k est la constante de Boltzmann ($1,3806504 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

T est la température (en K).

Le diagramme d'énergie du Praséodyme dans les verres de fluorures se présente classiquement comme suit :

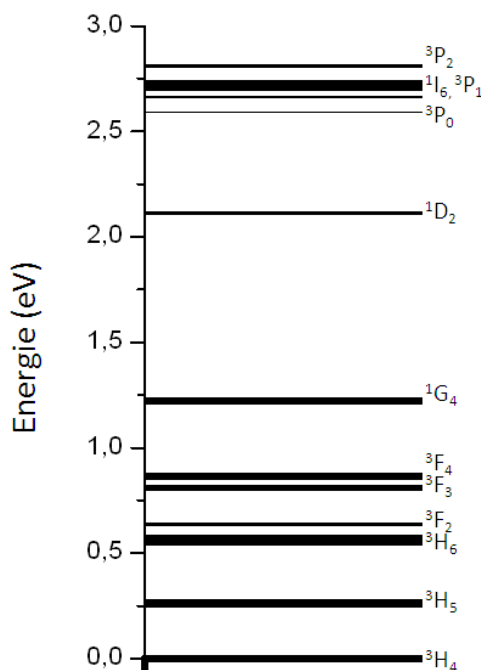


Figure 5 : Diagramme d'énergie du Praséodyme dans une matrice vitreuse fluorée.

Dans le cas du Praséodyme, lors de l'excitation du niveau 3P_2 à 443 nm à température ambiante, la désexcitation non radiative qui s'ensuit vient peupler les niveaux 1I_6 , 3P_1 , et 3P_0 . Ces niveaux étant très proches énergétiquement (Figure 5), ils sont sensibles à un peuplement par thermalisation, selon l'équation de Boltzmann (Équation 10), en fonction de leurs dégénérescences respectives (5, 13, 3 et 1) et de la température. Le calcul de l'écart d'énergie entre deux niveaux Stark est détaillé dans le chapitre 5.

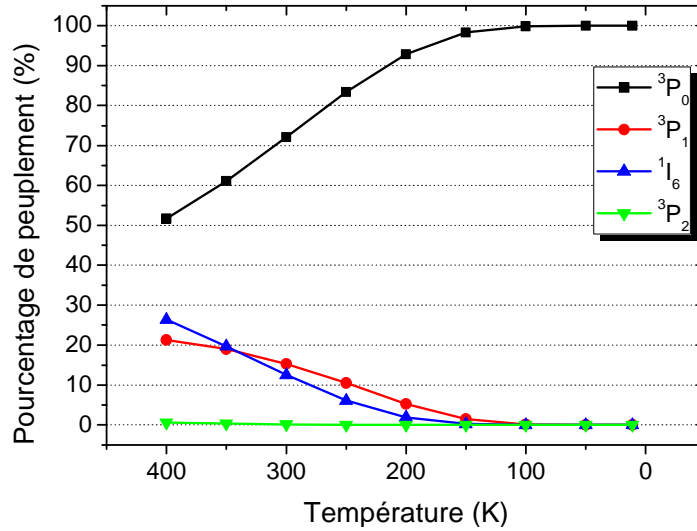


Figure 6 : Evolution du peuplement des niveaux excités en fonction de la température.

À température ambiante, 72,1 % des atomes se trouvent dans le niveau 3P_0 contre 15,3 et 12,5 % dans les niveaux 3P_1 et 1I_6 respectivement. Seulement 0,1 % des ions sont au niveau 3P_2 . Le niveau 1S_0 , d'énergie 47000 cm^{-1} [9] est trop haut en énergie pour être peuplé thermiquement. Pour des températures inférieures à 100K, la totalité des TR se trouvent dans le niveau 3P_0 . Les transitions qui sont observées sur le spectre d'émission à basse température (cf. chapitre 4 II.c.2.) proviennent toutes de ce dernier niveau.

Nous allons par la suite détailler chacun de ces trois mécanismes radiatifs.

ABSORPTION

Lors du phénomène d'absorption, un ion dans un état énergétique 1 va prélever l'énergie $h\nu$ apportée par un photon et se retrouver dans un état 2, dit excité, plus énergétique. Afin que ce phénomène se produise, il faut que la différence d'énergie entre les deux niveaux concernés ΔE soit résonnante avec l'énergie apportée par le photon, soit $\Delta E = h\nu$. Afin de modéliser le processus d'absorption il est nécessaire de connaître la section efficace d'absorption de l'ion dans la matrice hôte, σ_{12} , qui est le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption et le nombre d'ions actifs par unité de volume. Lors de sa propagation au sein du milieu actif, l'intensité du faisceau incident diminue selon la loi :

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\sigma_{12}I(z)N_1 \quad \text{Équation 11}$$

z représente la profondeur de pénétration du faisceau dans le matériau.

σ_{12} est la section efficace d'absorption du niveau 1 vers le niveau 2 (en cm^2)

N_1 est le nombre d'ions dans l'état 1 (en cm^{-3}).

À $t=0$, $N_1 = N$ avec N , le nombre total d'ions actifs, considérant que la population du niveau excité 2 est négligeable par rapport à N .

Lorsque le faisceau de longueur d'onde λ_a a traversé un milieu absorbant de longueur l (en cm), l'intensité en sortie vaut :

$$I(\lambda_a) = I_0(\lambda_a)e^{-\sigma_a N l} = I_0(\lambda_a)e^{-\alpha l} \quad \text{Équation 12}$$

α est le coefficient d'absorption et s'exprime en cm^{-1} et est déterminé expérimentalement par mesure de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde :

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda_a)}{I_0(\lambda_a)} = e^{-\alpha l} \quad \text{Équation 13}$$

Il est alors aisé de remonter à la valeur de la section efficace d'absorption expérimentale du niveau fondamental.

Einstein a émis l'hypothèse que le nombre d'atomes passant dans l'état excité après interaction avec un photon incident, $dN_2 = -dN_1$, dépend du temps d'interaction dt , du nombre d'atomes présents dans l'état fondamental 1, et de $\rho(\nu)$, la densité d'énergie du rayonnement à la fréquence ν , exprimé en J.s.m^{-3} :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} = B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1 \quad \text{Équation 14}$$

Le coefficient d'absorption stimulée d'Einstein B_{12} s'exprime en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$. Ce coefficient est relié à la probabilité d'absorption W_{12} en s^{-1} et à la section efficace d'absorption σ_{12} par la relation :

$$B_{12} \cdot \rho(\nu) = \sigma_{12}(\nu) \frac{I(\nu)}{h\nu} = W_{12}(\nu) \quad \text{Équation 15}$$

I est l'intensité du rayonnement (en W.m^{-2}) à la fréquence ν (en s^{-1}).

EMISSION SPONTANÉE

L'émission spontanée caractérise le passage d'un ion d'un état excité vers un état d'énergie inférieure avec émission d'un photon. En effet, un ion dans l'état excité revient spontanément dans son état de plus basse énergie, l'état fondamental, sans aucune action extérieure. Ce phénomène, appelé émission spontanée, fait passer l'ion d'un niveau 2 à un niveau 1 (Figure 3c) avec $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$. Le temps pendant lequel l'ion reste dans l'état excité avant de subir une désexcitation s'appelle la durée de vie du niveau d'énergie, τ , définie comme :

$$\tau = \frac{1}{N_j^0} \sum_{i=1}^{N_j^0} t_i \quad \text{Équation 16}$$

N_j^0 est le nombre d'ions dans l'état excité j , au temps $t=0$.

Le coefficient d'Einstein A_{21} , probabilité de désexcitation spontanée par unité de temps (en s^{-1}), quantifie la variation de population des niveaux d'énergie concernés (Figure 3c) :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \quad \text{Équation 17}$$

En intégrant l'Équation 17, il vient :

$$N_2 = N_2^0 e^{-A_{21}t} \quad \text{Équation 18}$$

Dans le cas simple d'un système à deux niveaux, 1 et 2, la durée de vie radiative du niveau 2 s'exprime de la manière suivante :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \quad \text{Équation 19}$$

La durée de vie radiative est différente de la durée de vie du niveau d'énergie, qui prend en compte les autres processus de désexcitation non radiatifs, c'est-à-dire ne donnant pas lieu à l'émission d'un photon.

En règle générale, les ions TR présentent plusieurs niveaux d'énergie $E_{J'}$ en-dessous du niveau excité E_J ($E_J > E_{J'}$). Des émissions spontanées peuvent avoir lieu vers ces différents niveaux d'énergies inférieures, chacune caractérisée par une probabilité de transition $A_{JJ'}$. La probabilité totale de désexcitation est donc la somme de toutes ces probabilités et la durée de vie radiative du niveau J devient alors :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad \text{Équation 20}$$

Le rapport de branchement $\beta_{JJ'}$ pour une transition $J \rightarrow J'$ est défini par la relation suivante :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} = \tau_{rad}(J) \cdot A_{JJ'} \quad \text{Équation 21}$$

Il représente la probabilité pour l'ion dans l'état J de se désexciter vers l'état J' par rapport à la probabilité totale qu'il se désexcite radiativement. Il s'exprime la plupart du temps en %. Les durées de vies radiatives et les rapports de branchement peuvent être calculés, notamment grâce à la théorie de Judd-Ofelt.

EMISSION STIMULEE

Lors de l'émission stimulée, l'atome dans l'état excité 2 interagit avec un photon incident, d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$. Lors de cette interaction, l'atome se désexcite vers le niveau 1 en émettant un photon (photon stimulé) ayant les mêmes caractéristiques que le photon incident (longueur d'onde, phase, direction et polarisation). Les photons stimulés viennent donc augmenter l'énergie de l'onde incidente, sans s'en distinguer. L'émission stimulée peut être comparée à une duplication de la lumière, et est à la base du phénomène d'amplification optique et de l'effet laser.

Lors de ce processus, l'équation de population des niveaux 1 et 2 s'écrit à l'aide du coefficient d'Einstein d'émission stimulée B_{21} . $\rho(\nu)$ représentant toujours la densité d'énergie du rayonnement à la fréquence ν (en $J.s.m^{-3}$).

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \quad \text{Équation 22}$$

Le coefficient d'émission stimulé d'Einstein, B_{21} s'exprime en $m^3.s^{-2}.J^{-1}$. Ce coefficient est relié à la probabilité d'émission W_{21} en s^{-1} et à la section efficace d'émission σ_{21} par la relation :

$$B_{21} \cdot \rho(\nu) = \sigma_{21}(\nu) \frac{I_p(\nu)}{h\nu} = W_{21}(\nu) \quad \text{Équation 23}$$

$I_p(\nu)$ est l'intensité du faisceau incident à la fréquence ν en $W.m^{-3}$.

Alors qu'il est aisé de calculer les valeurs de section efficaces d'absorption (σ_{12}) d'un ion dans une matrice à partir du spectre d'absorption, le calcul des sections efficaces d'émission (σ_{21}) passe par l'étude des relations existantes entre les coefficients d'Einstein. Deux méthodes principales permettent de remonter aux valeurs de σ_{21} : la méthode de McCumber et celle de Füchtbauer-Ladenburg. Ces deux techniques sont développées dans le paragraphe II.c.2. Il existe néanmoins d'autres méthodes expérimentales passant par des mesures de rendement absolu de fluorescence (sphère d'intégration) ou des mesures photothermiques, par exemple.

I.C.3. MECANISMES NON RADIATIFS

Un ion porté dans un état excité peut se désexciter de manière radiative, c'est-à-dire avec émission d'un photon, comme expliqué dans le paragraphe précédent. Il peut aussi se désexciter en faisant appel à des mécanismes non radiatifs, qui peuvent être de différentes natures : multiphononique ou par transfert d'énergie. La probabilité de désexcitation totale W_T (en s^{-1}) d'un ion TR d'un niveau J vers un niveau J' est la somme des probabilités de relaxation radiatives $A_{JJ'}$ et non radiatives W_{NR} :

$$W_T = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{NR} = \frac{1}{\tau_{mes}} \quad \text{Équation 24}$$

τ_{mes} s'exprime en seconde et représente la durée de vie du niveau J expérimentale, c'est-à-dire le temps moyen pendant lequel les atomes restent dans l'état excité avant de relaxer (radiativement ou non).

Lors de ces processus, l'énergie libérée par la désexcitation peut être transmise à la matrice ou à un ion voisin, donnant lieu à deux types de désexcitations, détaillées dans le prochain paragraphe :

- la relaxation multiphonon traduisant un couplage électron-phonon, ce phénomène est indépendant de la concentration en TR et dépend de la matrice hôte.
- les transferts d'énergie vers des ions TR voisins.

LA RELAXATION MULTIPHONON

Lors de la relaxation multiphonon, l'énergie libérée est dispersée thermiquement dans la matrice sous forme d'énergie de vibrations de réseau via la création d'un ou plusieurs phonons (quanta d'énergie vibrationnelle).

La probabilité pour ce type de désexcitation (W_{MP}) dépend de l'énergie de phonons de la matrice hôte. Plus sa valeur est faible, moins la relaxation multiphonon est probable, ce qui est souhaitable, car ce processus entre en concurrence avec le processus d'émission radiative.

L'énergie de phonon d'une matrice vitreuse étant égale à $\hbar\omega$, l'écart d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ entre les deux niveaux considérés détermine le nombre de phonons $p = \Delta E / \hbar\omega_{\max}$ émis lors d'une relaxation multiphonon. La probabilité de relaxation multiphonon W_{MP} dépend donc de l'énergie de phonon de la matrice, de la température et de ΔE et est décrite, en première approximation par la « loi du gap » [10-13] :

$$W_{MP}(T, \Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \left(\frac{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}}}{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}} - 1} \right)^p \quad \text{Équation 25}$$

C (en s^{-1}) et α (en cm) sont des constantes caractéristiques de la matrice étudiée et indépendante de l'ion TR considéré et des niveaux mis en jeu. Elles sont déterminées par comparaison des valeurs de durées de vies radiatives aux durées de vies expérimentales pour différentes TR dans une même matrice considérant des niveaux suffisamment proches en énergie pour être sensibles à ce type de relaxation.

Pour le verre ZBLA, Reisfeld [14, 15] obtient les paramètres suivants : $C = 1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{10} s^{-1}$ et $\alpha = 0,0052 \pm 0,0005 cm$. Par ailleurs pour cette matrice, les énergies de phonon sont centrées autour de $\hbar\omega = 578 cm^{-1}$ (cf. chapitre 2 II.d.1). À 290 K, il est alors possible de connaître l'évolution de la probabilité de désexcitation non radiative en fonction de l'écart énergétique de deux niveaux consécutifs (Figure 5):

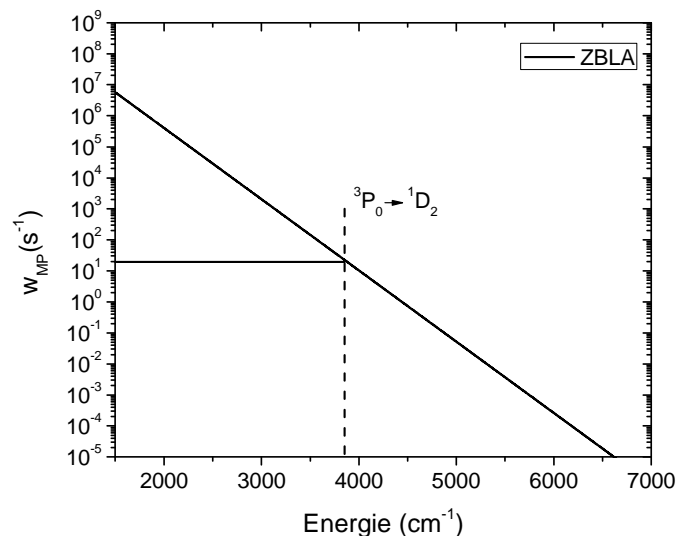


Figure 7 : Probabilité de désexcitation non radiative en fonction de l'écart énergétique entre deux niveaux dans les verres ZBLA.

Cette matrice vitreuse a une faible énergie de phonons et l'écart énergétique entre le niveau 3P_0 et le niveau 1D_2 est de 3854 cm^{-1} , ce qui signifie que 6,7 phonons sont nécessaires pour assurer une désexcitation non radiative impliquant l'interaction avec des phonons. Or, on considère que lorsque le nombre de phonons p nécessaires à la transition est supérieur à 5, la transition non radiative n'entre pas en compétition avec l'émission radiative [16]. La probabilité de désexcitation multiphonon est donc négligeable pour cette transition.

LES TRANSFERTS D'ENERGIE

Les mécanismes de transfert d'énergie mettent en jeu les interactions entre ions voisins[17]. Ces interactions sont fonction de la distance inter-ionique, qui diminue lorsque la concentration en TR augmente. Sous l'influence de forces électrostatiques (interactions dipôles-dipôles, dipôles-quadrupôles...) les ions interagissent entre eux pour donner lieu à différents types de transfert d'énergie : les transferts d'énergie résonnants ou assistés par des phonons, les processus d'up-conversion et les relaxations croisées. Tous ces phénomènes, s'ils ont lieu, affectent la durée de vie du niveau excité considéré en apportant la contribution W_{ET} , probabilité de désexcitation par transfert d'énergie.

La probabilité de désexcitation totale du niveau devient :

$$W_T = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{NR} + W_{ET} = \frac{1}{\tau_{mes}} \quad \text{Équation 26}$$

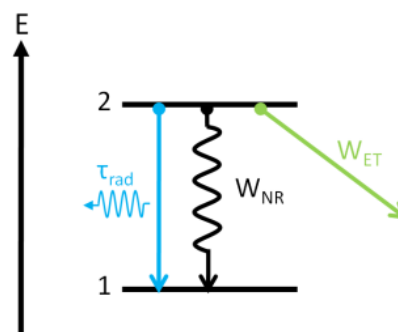


Figure 8 : Processus de désexcitation d'un niveau excité.

Lors du processus de transfert d'énergie, un ion « donneur », en se désexcitant, cède son énergie à un ion « accepteur » sans émission radiative.

TRANSFERTS D'ENERGIE RESONNANTS ET ASSISTES PAR PHONONS [18] :

Dans le cas de transfert d'énergie résonnant, les ions proches voisins considérés doivent présenter deux niveaux d'énergie identiques. L'ion donneur, en se désexcitant vers un niveau d'énergie inférieur, cède son énergie à un ion accepteur dans l'état fondamental. Cet ion accepteur absorbe alors cette énergie et passe dans un état excité (

Figure 9).

Lorsque la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas exactement identique, il est assisté par des phonons. C'est-à-dire qu'un ou plusieurs phonons peuvent être absorbés ou émis par la matrice afin d'assurer la conservation de l'énergie.

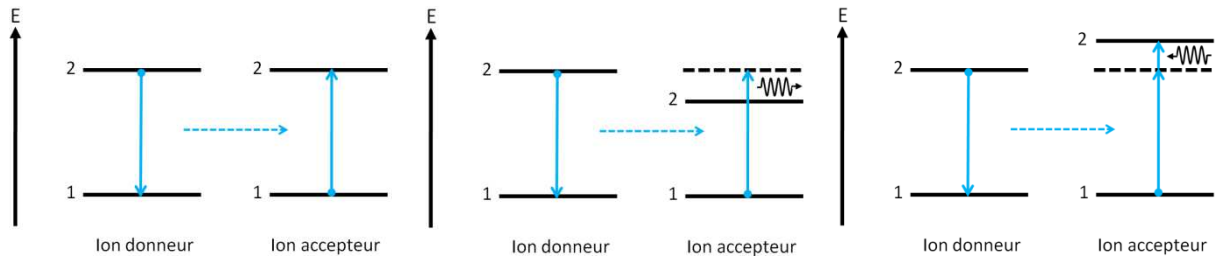


Figure 9 : Processus de transferts d'énergie résonnants et non résonnants assistés par phonons.

La diffusion de l'excitation est un phénomène qui peut également conduire à la diminution de la durée de vie d'un niveau d'énergie. Lors de ce processus, l'énergie est transférée de proche en proche, jusqu'à atteindre un ion « piègeur » de la matrice qui va dissiper cette énergie de manière non radiative. C'est un mécanisme néfaste pour l'amplification optique car il entraîne un dépeuplement non radiatif du niveau émetteur.

PROCESSUS D'UP-CONVERSION

Dans le cas de l'up-conversion[18], les deux ions sont initialement dans un état excité. L'ion accepteur passe alors dans un état excité 3, d'énergie supérieure à son état excité de départ 2. Lors de sa désexcitation, il émet un photon de longueur d'onde plus courte (d'énergie plus grande) à celui utilisé pour peupler le niveau émetteur.

Il existe deux principaux types d'up-conversion :

-L'absorption séquentielle de deux photons met en jeu l'absorption de deux photons par un même ion, entraînant le peuplement d'un niveau excité d'énergie supérieure par le biais d'un état « réservoir » d'énergie intermédiaire [19]. Elle est d'autant plus probable que la puissance des photons incidents est grande. Cette absorption séquentielle peut concerner deux photons de même énergie ou d'énergies différentes :

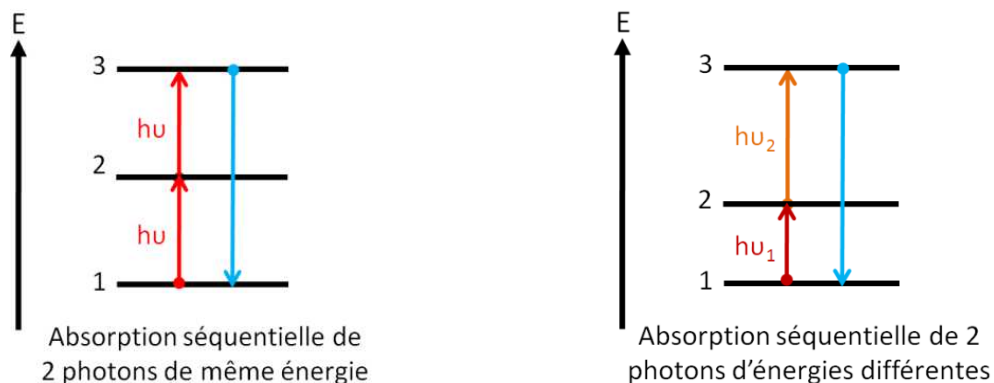


Figure 10 : Processus d'absorption séquentielle.

-L'APTE (Addition de Photons par Transfert d'Énergie) est d'autant plus probable que les ions TR sont proches dans la matrice, donc quand les concentrations sont élevées. Lors de ce processus, deux ions dans l'état excité s'échangent leurs énergies, le donneur se désexcitant vers un niveau d'énergie inférieur et l'accepteur se trouvant alors dans un état excité de plus haute énergie. L'ATPE peut être ou non assistée par des phonons.

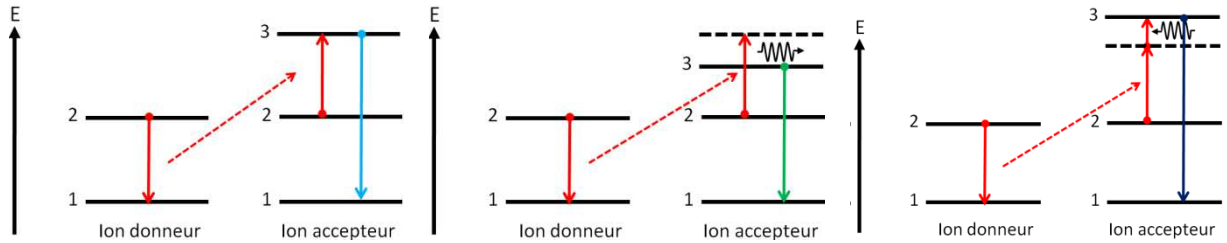


Figure 11 : L'addition de photons par transfert d'énergie.

Ces mécanismes d'upconversion diminuent l'inversion de population entre 2 niveaux et donc diminuent le rendement de l'amplification optique. Cependant, ces phénomènes peuvent être mis à profit pour exacerber ou diminuer certaines transitions à différentes longueurs d'ondes de fluorescence.

RELAXATION CROISEE

On parle de relaxation croisée lorsque, à l'issue du transfert, l'ion donneur se trouve toujours dans un état excité. De plus l'ion accepteur peut, au départ, être dans l'état fondamental. Ce mécanisme est mis en jeu dans le cas du codopage notamment. Lorsque ce phénomène se produit entre deux ions de même nature, on parle d'autoextinction.

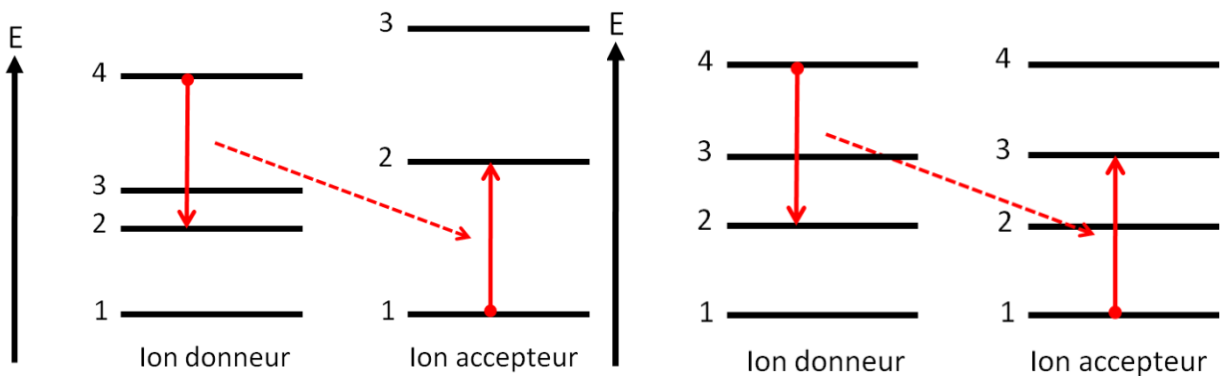


Figure 12 : Mécanismes de relaxation croisée entre deux ions.

I.D. CONCLUSION

L'introduction d'ions TR dans des matrices hôtes en tant qu'ions dopants, induit différents phénomènes influençant les propriétés de fluorescence. Les interactions ayant lieu à l'échelle atomique ainsi que l'effet de la matrice (champ cristallin), entraînent un éclatement des niveaux d'énergie de la TR qui est fonction de son environnement.

Lors de l'interaction de cet ion avec un rayonnement incident, différents types de transitions peuvent se produire entre les niveaux, tels que l'absorption, l'émission spontanée ou l'émission stimulée caractérisées par la section efficace d'absorption σ_a , la durée de vie τ et la section efficace d'émission σ_e . Ces processus entrent en concurrence avec des processus non radiatifs. Ces processus seront plus ou moins importants, en fonction de la matrice hôte et de la concentration en ion TR notamment, et entraînent une diminution de la durée de vie. Ils peuvent également permettre de contrôler la fluorescence en inhibant ou exacerbant certaines transitions. Différentes théories et méthodes permettent la caractérisation de ces transitions et l'étude des sections efficace, paramètre clé lors de l'étude de l'amplification laser (Judd-Ofelt, McCumber et Füchtbauer-Ladenburg).

II. ETUDE DES TRANSITIONS OPTIQUES

II.A. INTRODUCTION

Afin de modéliser les performances du milieu amplificateur choisi pour l'émission laser, il est nécessaire de connaître les paramètres spectroscopiques caractéristiques du couple matrice/TR. À partir des spectres d'absorption et de fluorescence, il est possible de remonter aux valeurs de durée de vie radiative du niveau émetteur ainsi qu'aux rapports de branchement des transitions concernées via l'analyse de Judd-Ofelt. Par ailleurs, les méthodes de McCumber et Füchtbauer-Ladenburg permettent le calcul des sections efficaces d'émission, nécessaires pour quantifier le gain théorique lié à l'amplification optique.

II.B. ANALYSE DE JUDD-OFELT

II.B.1. PRINCIPE

La théorie de Judd-Ofelt a été développée par Judd et Ofelt en 1962 [20, 21], pour calculer les probabilités de transition radiative entre les niveaux d'énergies $4f$ des ions TR. Pour un ion donné, dans une matrice hôte donnée, elle permet de déterminer les paramètres phénoménologiques Ω_2 , Ω_4 , et Ω_6 (caractérisant un couple ion dopant-matrice) à partir du spectre d'absorption normalisé en section efficace d'absorption à partir desquels on accède aux propriétés radiatives des transitions dipolaires des ions TR. Ces paramètres traduisent l'interaction entre l'ion TR et le champ des ligands et sont relatifs à la structure locale autour de la TR et/ou à la covalence de la liaison TR-ligand.

L'objectif est donc de calculer la probabilité d'émission dipolaire électrique radiative $A_{J'J}$ entre 2 états $|J\rangle$ et $|J'\rangle$ de la configuration $4f^n$, mais aussi la durée de vie radiative d'un état $\tau_{J'}^{\text{rad}}$ de l'état $|J'\rangle$ et

d'en déduire la probabilité qu'a un électron de se désexciter radiativement à partir de ce niveau, par rapport à l'ensemble de toutes les transitions possibles à partir de $|J\rangle$ en calculant le rapport de branchement β_{JJ} .

On a vu précédemment que les transitions dipolaires électriques et magnétiques (principales transitions au sein de la matrice) sont régies par des règles de sélection. Considérons deux niveaux, représentés par deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L'_{J'}$, d'état respectifs $|4f^N \alpha [L, S] J\rangle$ et $|4f^N \alpha' [L', S'] J'\rangle$ (cf. I.b.3). La probabilité de transition radiative $A_{JJ'}$ entre ces deux multiplets se décompose en deux termes : $A_{JJ'}^{MD}$ (composante dipolaire magnétique) et $A_{JJ'}^{ED}$ (composante dipolaire électrique).

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{MD} + A_{JJ'}^{ED} \quad \text{Équation 27}$$

Les probabilités de transitions dipolaires électriques et magnétiques s'expriment en fonction des forces de transitions dipolaires électriques et magnétiques, $S_{JJ'}^{ED}$ et $S_{JJ'}^{MD}$ respectivement, selon l'Equation 27[22]. Les forces de transitions dipolaires magnétiques sont la plupart du temps très inférieures aux forces de transitions dipolaires électriques.

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\bar{\lambda}^3 (2J+1)} [\chi_{ED} S_{JJ'}^{ED} + \chi_{MD} S_{JJ'}^{MD}] \quad \text{Équation 28}$$

e est la charge de l'électron ($e=1,602176565 \cdot 10^{19}$ C),

h est la constante de Planck ($h=6,626068 \cdot 10^{34}$ m².kg.s⁻¹).

$\bar{\lambda}$ est la longueur d'onde moyenne de la transition en m

J est le nombre quantique associé au niveau émetteur.

χ_{ED} et χ_{MD} sont les corrections de champs effectifs associés aux composantes dipolaire électrique et dipolaire magnétique, respectivement[23]. Ils sont fonction de l'indice de réfraction n du matériau :

$$\chi_{ED} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad \text{Équation 29}$$

$$\chi_{MD} = n^3 \quad \text{Équation 30}$$

La longueur d'onde moyenne de la transition peut être calculée à partir de la section efficace d'absorption selon la formule suivante :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \lambda \cdot \sigma_a^{JJ'}(\lambda) \cdot d(\lambda)}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \sigma_a^{JJ'}(\lambda) \cdot d(\lambda)} \quad \text{Équation 31}$$

II.B.2. LES TRANSITIONS DIPOLAIRES MAGNETIQUES

La force de transition dipolaire magnétique s'exprime comme suit :

$$S_{JJ'}^{MD} = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 | \langle 4f^N \alpha [SL] J \| L + 2S \| 4f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle |^2 \quad \text{Équation 32}$$

m est la masse de l'électron ($9,109382 \cdot 10^{-31} \text{kg}$)

h est la constante de Planck

c la célérité de lumière dans le vide ($299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

$|\langle 4f^N \alpha [SL] J \| L + 2S \| 4f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle|^2$ représente les éléments de matrice réduits de l'opérateur $L+2S$ en couplage intermédiaire. Ils sont déterminés à partir des états propres (cf. I.b.3) pour chaque transition, d'un état SLJ vers un état $S'L'J'$, selon les équations suivantes :

Si $J=J'$

$$\begin{aligned} & \langle f^N \alpha [SL] J \| L + 2S \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle \\ &= \sum_{\alpha SL, \alpha' S'L'} C(\alpha SL) C(\alpha' S'L') \sqrt{\frac{(2J+1)}{4J(J+1)}} [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)] \end{aligned} \quad \text{Équation 33}$$

Si $J=J'-1$

$$\begin{aligned} & \langle f^N \alpha [SL] J \| L + 2S \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle \\ &= \sum_{\alpha SL, \alpha' S'L'} C(\alpha SL) C(\alpha' S'L') \sqrt{\frac{[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{4J}} \end{aligned} \quad \text{Équation 34}$$

Si $J=J'+1$

$$\begin{aligned} & \langle f^N \alpha [SL] J \| L + 2S \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle \\ &= \sum_{\alpha SL, \alpha' S'L'} C(\alpha SL) C(\alpha' S'L') \sqrt{\frac{[(S+L+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{4(J+1)}} \end{aligned} \quad \text{Équation 35}$$

Ces éléments dépendent uniquement de la TR considérée. Le calcul sera détaillé au chapitre 4 (III.a.) pour le cas du Praséodyme.

II.B.3. LES TRANSITIONS DIPOLAIRES ELECTRIQUES

Ces transitions ne vérifiant pas les règles de Laporte, elles sont théoriquement interdites. Cependant des interactions entre configurations dues au champ cristallin les rendent possibles et observables (cf. I.c.1.). Afin d'obtenir les expressions des forces de transitions électriques dipolaires, Judd et Ofelt ont fait trois approximations :

la population de chaque niveau électronique est supposée répartie équitablement sur toutes les composantes Stark. Si les écarts entre les niveaux Stark sont grands, les erreurs relatives peuvent s'avérer importantes

les états de la configuration $4f^{n-1} 5d$ mélangés aux états de la même configuration $4f^n$ sont dégénérés

la différence d'énergie entre les états $|J >$ et $|J' >$ de la configuration $4f^n$ est faible devant la différence d'énergie entre et le niveau les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d^1$.

Cette dernière approximation permet d'éliminer les termes impairs et de limiter le calcul aux paramètres t pairs[6]. C'est pourquoi, dans l'expression de la force de transition dipolaire électrique, t ne prend que les valeurs 2, 4, et 6 :

$$S_{JJ'}^{ED} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N \alpha [SL] J \| U^t \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle|^2 \quad \text{Équation 36}$$

$|\langle f^N \alpha [SL] J \| U^t \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle|$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel U^t de rang t. Ils dépendent principalement de la TR considérée et ont été calculés pour différentes TR par Carnall [24], Weber [25] et Kaminskii [26]. Par la suite, nous utiliserons les éléments de matrices calculés par Weber pour le Praséodyme [2]. Les trois paramètres Ω_t (t=2, 4, 6), nommés paramètres de Judd-Ofelt, sont caractéristiques du couple formé par l'ion TR et la matrice hôte. Ils décrivent l'intensité et la symétrie du champ électrostatique créé par les ligands (plus proches voisins de la TR), ainsi que le recouvrement radial inter-configurationnel.

II.B.4. CALCUL DES PARAMETRES DE JUDD-OFELT

Les forces d'oscillateurs peuvent être déterminées de manière expérimentale, à partir des valeurs de section efficace d'absorption (en cm^2) et de la relation :

$$f_{JJ'}_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \sigma_a(\lambda) d\lambda \quad \text{Équation 37}$$

m est la masse de l'électron ($9,109382 \cdot 10^{-31}$ kg)

c est la vitesse de la lumière dans le vide ($299\,792\,458$ m.s⁻¹)

e est la charge de l'électron ($1,602176565 \cdot 10^{-19}$ C)

L'intégrale de la section efficace d'absorption est déterminée par le calcul des aires des pics attribués aux différentes transitions.

Théoriquement la force d'oscillateur d'une transition est calculée à partir des forces de transitions dipolaires électriques et magnétiques :

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} [\chi_{ED} S_{JJ'}^{ED} + \chi_{MD} S_{JJ'}^{MD}] \quad \text{Équation 38}$$

En combinant ces deux équations, on peut déduire la force de transition expérimentale $S_{JJ'}^{ED} \text{ exp}$:

$$S_{JJ'}^{ED} \text{ exp} = \frac{1}{\chi_{ED}} \left[\frac{3hc(2J+1)\lambda}{8\pi^3 e^2} \int \sigma_a(\lambda) d\lambda - \chi_{MD} S_{JJ'}^{MD} \right] = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N[\gamma SL]J \| U^t \| f^N[\gamma' S' L']J' \rangle|^2 \quad \text{Équation 39}$$

Les paramètres de Judd-Ofelt sont alors déterminés par la résolution d'un système linéaire d'équation, à l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés, en égalant les forces de transitions dipolaires électrique expérimentales et théoriques pour chaque transition d'un état $^{2S+1}L_J$ vers $^{2S'+1}L'_{J'}$, où J représente le niveau fondamental, puisqu'on se base sur le spectre d'absorption à température ambiante. Les éléments de matrice sont sans unité donc les paramètres de Judd-Ofelt s'expriment en cm^2 et sont la plupart du temps de l'ordre de 10^{-20} cm^2 .

Il existe deux principales méthodes pour obtenir les valeurs des Ω_t .

Avec la méthode standard, les Ω_t sont obtenus par un ajustement des valeurs de forces de transitions électriques dipolaires expérimentales et théoriques par la méthode des moindres carrés sur un panel de M valeurs expérimentales (M transitions prises en compte, 3 paramètres à ajuster : $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$). La qualité de l'ajustement est déterminée par le calcul du paramètre δ_s :

$$\delta_s = \sqrt{\frac{\sum_i (S_{JJ'}^{ED} \text{ exp} - S_{JJ'}^{ED})^2}{M-3}} \quad \text{Équation 40}$$

Avec la méthode normalisée [23], pour chaque transition, les forces de transitions calculées sont normalisées par la section efficace d'absorption. La qualité de l'ajustement devient :

$$\delta_n = \sqrt{\frac{\sum_i \left(\frac{S_{JJ'}^{ED} \text{ exp} - S_{JJ'}^{ED}}{\sigma_a} \right)^2}{M-3}} \quad \text{Équation 41}$$

Dans le cas de la méthode standard, un ajustement sur les forces de transitions donne un poids plus grand aux transitions de grandes longueurs d'onde, problème qui n'apparaît pas avec la méthode normalisée.

Il est également possible de déterminer les valeurs des Ω_t par un ajustement sur les valeurs des forces d'oscillateurs expérimentales et théoriques. Les résultats ainsi obtenus peuvent différer d'une méthode

à l'autre car les forces d'oscillateurs varient en $\frac{S_{JJ'}}{\lambda}$. L'étude des forces d'oscillateur donne donc un poids plus grand aux transitions de courtes longueurs d'onde.

II.B.5. CALCUL DES DUREES DE VIE ET DES RAPPORTS DE BRANCHEMENT

Comme précisé en début de paragraphe, la connaissance des paramètres de Judd-Ofelt permet de remonter aux caractéristiques spectroscopiques de l'ion TR au sein de la matrice hôte. Les valeurs des Ω_t sont réinjectées dans l'Équation 38 afin de déterminer la valeur calculée de $S_{JJ'}^{ED}$, et de calculer la probabilité de transitions radiatives $A_{J'J}$ entre deux multiplets (Equation 27). La durée de vie radiative d'un niveau J est alors donnée par :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \sum_J A_{J'J} \quad \text{Équation 42}$$

Le rapport de branchement, rend compte de la probabilité qu'a un niveau de se désexciter vers un niveau d'énergie inférieure en particulier. Il s'exprime en % et la somme des rapports de branchement calculés pour un niveau est égale à 1. Pour une désexcitation de J' vers J :

$$\beta_{J'J} = \frac{A_{J'J}}{\sum_J A_{J'J}} \quad \text{Équation 43}$$

II.B.6. CONCLUSION

La méthode de Judd-Ofelt permet de déterminer les propriétés spectroscopiques des ions TR dans un matériau. Cependant, du fait des nombreuses approximations faites durant les calculs, des incertitudes très élevées, qui peuvent aller jusqu'à 35 % [27], sont liées aux résultats obtenus. Ces incertitudes varient en fonction de la TR considérée et dans le cas du Praséodyme l'analyse est particulièrement difficile (cf. chapitre 4 III.e.). Il est donc nécessaire de garder un œil critique quant à l'interprétation des résultats obtenus. Les valeurs de rapports de branchements et de durées de vies ainsi calculées vont nous permettre de déterminer les sections efficaces d'émission des transitions.

II.C. CALCULS DES SECTIONS EFFICACES

Il est nécessaire, pour la suite de l'étude, de connaître les valeurs des sections efficaces d'absorption et d'émission. Le paragraphe suivant présente les différentes méthodes de calcul pour déterminer ces valeurs.

II.C.1. SECTION EFFICACE D'ABSORPTION

La section efficace d'absorption se calcule à partir du spectre de transmission mesuré à température ambiante. Cette mesure est basée sur la loi de Beer-Lambert et donne la valeur de l'intensité d'un faisceau lumineux transmise $I(\lambda)$ après traversée d'un milieu absorbant :

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)l} \quad \text{Équation 44}$$

I_0 est l'intensité du faisceau lumineux incident (avant la traversée du milieu absorbant),

$\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption du matériau (en cm^{-1}) à la longueur d'onde λ (en cm) du faisceau

l représente la longueur de l'échantillon (en cm)

Le spectre de transmission du matériau, mesuré expérimentalement nous permet de connaître :

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)l} \quad \text{Équation 45}$$

Il est alors aisé de déterminer les valeurs de $\alpha(\lambda)$:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln(T(\lambda)) \quad \text{Équation 46}$$

Considérant que l'absorption se fait à partir de l'état fondamental du centre absorbant considéré, ce qui est le cas des TR, la section efficace d'absorption se calcule à partir des valeurs du coefficient d'absorption suivant la relation :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad \text{Équation 47}$$

σ_a s'exprime en cm^2

N est le nombre d'ions actifs par unité de volume (en cm^{-3}). Il est calculé comme suit :

$$N = \frac{x}{100} \cdot \frac{N_A \cdot d}{M} \quad \text{Équation 48}$$

x est le pourcentage atomique d'ion dopant incorporé dans la matrice

N_A est le nombre d'Avogadro ($6,02214 \cdot 10^{23}$ ions. mol^{-1}),

d est la masse volumique du matériau étudié (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

M est sa masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

II.C.2. SECTION EFFICACE D'EMISSION

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer une section efficace d'émission stimulée. Elles sont listées par Payne notamment [28] et présentent chacune des avantages et des inconvénients. Les trois principales sont les suivantes :

- La méthode de McCumber, dite aussi de réciprocité (RM)[8]
- La méthode de Füchtbauer-Ladenburg (FL) [29]
- La mesure directe d'un faible signal [30] ou du gain saturé [31].

Les deux premières méthodes sont les plus courantes et sont celles développées et utilisées par la suite. Ce sont deux méthodes spectroscopiques qui nécessitent une parfaite connaissance de la structure énergétique de l'ion émetteur et des mesures de spectres d'absorption et d'émission.

MCCUMBER

Considérons une transition entre deux sous-niveaux i et j , de dégénérescence g_i et g_j (cf. I.c.2). De manière générale, on a :

$$\sigma = \frac{\sigma_{ji}}{g_i} = \frac{\sigma_{ij}}{g_j} \quad \text{Équation 49}$$

σ_{ij} et σ_{ji} sont les sections efficaces individuelles, c'est-à-dire qu'elles correspondent à une transition entre deux sous-niveaux particuliers. En supposant que i soit un sous-niveau Stark d'un état bas f (état fondamental par exemple) et j un sous-niveau Stark d'un de ses état excité e , les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée $\sigma_a(\lambda)$ et $\sigma_e(\lambda)$ totales à la longueur d'onde λ entre ces 2 niveaux sont obtenues d'après les relations suivantes :

$$\sigma_a(\lambda) = \sum_{i,j} f_i \cdot \sigma_{ij}(\lambda) \quad \text{Équation 50} \quad \sigma_e(\lambda) = \sum_{i,j} f_j \cdot \sigma_{ji}(\lambda) \quad \text{Équation 51}$$

f_i et f_j les facteurs d'occupation thermiques $f_i = \frac{N_i}{N_f}$ et $f_j = \frac{N_j}{N_e}$.

N_i et N_j sont le nombre d'ions présentant un sous-niveau i et j (respectivement) occupé

N_f et N_e le nombre total d'ions dans l'état fondamental f et excité e , (respectivement)

Or, d'après la loi population de Boltzmann, on peut écrire :

$$f_i = \frac{g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z_f} \quad \text{Équation 52} \quad f_j = \frac{g_j \cdot e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_e} \quad \text{Équation 53}$$

Avec E_i étant la différence d'énergie entre le niveau i et le niveau Stark le plus bas du multiplet fondamental f et E_j étant la différence d'énergie entre le niveau j et le niveau Stark le plus bas du multiplet excité e .

Z_f et Z_e sont les fonctions de partition de ces multiplets :

$$Z_f = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

Équation 54

$$Z_e = \sum_j g_j \cdot e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

Équation 55

Pour déterminer E_i et E_j , on fait l'hypothèse que les niveaux Stark sont équidistants, ce qui est usuellement admis dans le cas des matrices vitreuses, du fait de la basse symétrie de l'environnement de la TR. On mesure le $\Delta\lambda$ entre

la Zéro Line (longueur d'onde correspondant à la différence d'énergie entre les niveaux Stark les plus bas des multiplets fondamental et excité)

la longueur d'onde pour laquelle l'intensité d'émission correspond à 5% du maximum d'émission.

Cette valeur ($\Delta\lambda$) correspond à la largeur de la bande d'émission. L'écart énergétique associé représente l'écart entre les deux sous-niveaux extrêmes du multiplet fondamental. Pour obtenir la différence d'énergie entre 2 sous-niveaux, $\Delta\lambda$ est divisée par le nombre de niveaux Stark.

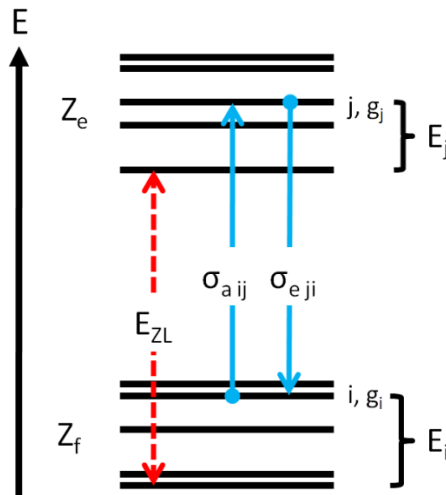


Figure 13 : Energie de la Zéro Line.

E_{ZL} correspond à l'énergie de la Zéro Line. C'est la différence d'énergie entre les composantes les plus basses des niveaux Stark de chaque multiplet et elle peut être calculée en prenant la moyenne des longueurs d'onde au maximum des pics d'absorption et d'émission à température ambiante. On peut écrire l'égalité suivante :

$$E_j - E_i = \frac{hc}{\lambda} - E_{ZL}$$

Équation 56

Si un seul couple de niveaux Stark i et j correspond à une transition de longueur d'onde λ considérée alors :

$$\sigma_a(\lambda) = f_i \cdot \sigma_{ij}(\lambda)$$

Équation 57

$$\sigma_e(\lambda) = f_j \cdot \sigma_{ji}(\lambda)$$

Équation 58

D'après l'Équation 48, on peut écrire :

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_a} = \frac{f_j \cdot g_i}{f_i \cdot g_j} \quad \text{Équation 59}$$

On obtient alors la relation de la réciprocité :

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \cdot \frac{Z_f}{Z_e} e^{\frac{E_{ZL} - hc}{\lambda kT}} \quad \text{Équation 60}$$

Selon cette équation, il est possible de construire le spectre de section efficace d'émission stimulée à partir d'un spectre de section efficace d'absorption mesuré, à condition de connaître la position des niveaux Stark précisément. Pour cela les spectres d'absorption et d'émission à basse température sont mesurés (cf.III.b). Cette méthode donne des résultats précis, mais ne peut être utilisée que lorsque le niveau inférieur de la transition est le niveau fondamental (ce qui est le cas pour notre étude). Pour l'étude des sections efficaces d'émission stimulée entre deux multiplets excités, il est nécessaire de passer par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg.

Cette méthode se base sur l'hypothèse selon laquelle les niveaux Stark de chaque multiplet sont équiproportés, ce qui n'est pas parfaitement vérifié à température ambiante. Néanmoins, cette hypothèse interdit le calcul des sections efficaces d'émission à partir de spectres réalisés à basse température.

FÜCHTBAUER-LADENBURG

Pour calculer la section efficace d'émission stimulée d'une transition donnée par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg, il est nécessaire d'avoir connaissance du spectre de fluorescence $I(\lambda)$ de l'ion TR dans la matrice, de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ de cette matrice, de la durée de vie du niveau émetteur τ_{rad} et du rapport de branchement β de la transition concernée. La section efficace d'émission est calculée, pour chaque transition, à partir de la relation suivante :

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n(\lambda)^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad \text{Équation 61}$$

β est le rapport de branchement lié à la transition concernée, calculée grâce à la théorie de Judd-Ofelt.

τ , est la durée de vie radiative (en s) du niveau émetteur.

$n(\lambda)$ est l'évolution de l'indice de réfraction du matériau en fonction de la longueur d'onde déterminé par la loi de Cauchy.

c est la vitesse de la lumière dans le vide.

$I(\lambda)$ est l'intensité du spectre de fluorescence, normalisé à 1.

$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda$ représente l'aire sous les pics de chaque transition pondéré de la longueur d'onde d'émission et calculé entre λ_1 et λ_2 .

$\bar{\lambda}$ est la longueur d'onde moyenne de l'émission et se calcule grâce à l'équation suivante :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \lambda \cdot I(\lambda) \cdot d(\lambda)}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} I(\lambda) \cdot d(\lambda)} \quad \text{Équation 62}$$

Par ailleurs, deux approximations impliquent de garder un œil critique sur les valeurs obtenues :

- Le rapport de branchement et la durée de vie radiative qui entrent en considération dans l'Équation 59 sont calculés à partir de la théorie de Judd-Ofelt. Or, il a été démontré précédemment les limites d'un tel calcul.
- Aux courtes longueurs d'onde, il y a un recouvrement entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission, autorisant des phénomènes de réabsorption. En effet les photons permettant l'excitation du niveau fondamental vers un niveau excité vont être en partie réémis à partir de ce niveau excité vers le fondamental avec la même longueur d'onde. Ils peuvent alors être réabsorbés. Ce phénomène induit une erreur sur les aires mesurées.

II.D. CONCLUSION

L'étude des transitions optiques se produisant au sein du couple TR/matrice d'accueil est primordiale pour comprendre et prévoir les caractéristiques du milieu amplificateur formé par ce couple. En effet, l'ion TR libre présente des niveaux électroniques qui sont déstabilisés lorsqu'il est inséré dans une matrice solide. Les diverses interactions (coulombienne, spin-orbite et champ cristallin), entre la TR et son environnement entraînent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques. Cet éclatement est caractéristique du couple TR/matrice. Lorsque la TR est portée dans l'état excité, des transitions, radiatives ou non, peuvent avoir lieu entre ces différents niveaux : elles ont été exposées dans ce chapitre.

S'il existe de nombreuses méthodes de calcul permettant d'accéder aux paramètres spectroscopiques du matériau, elles présentent toutes des avantages et inconvénients et les résultats obtenus sont à nuancer. Les approximations faites lors de différents calculs induisent nécessairement des erreurs qu'il faut savoir déceler. Dans cette partie, nous avons abordé la théorie des méthodes de calcul qu'il faut mettre en œuvre pour déterminer les paramètres nécessaires à la modélisation de l'amplification optique. Nous appliquons dans le chapitre suivant ces méthodes au cas du Praséodyme dans les matrices vitreuses ZBLA.

- [1] B. E. Bowlby and B. D. Bartolo, *Journal of Luminescence* **100** (2002), p. 131.
- [2] M. J. Weber, *The Journal of Chemical Physics* **48** (1968), p. 4774.
- [3] M. J. Weber, J. A. Paisner, S. S. Sussman, W. M. Yen, L. A. Riseberg and C. Brecher, *Journal of Luminescence* **12**–**13** (1976), p. 729.
- [4] Y. D. Huang, M. Mortier and F. Auzel, *Optical Materials* **17** (2001), p. 501.
- [5] M. M. Mann and L. G. DeShazer, *Journal of Applied Physics* **41** (1970), p. 2951.
- [6] R. Peacock, E. Nieboer, C. Jørgensen, R. Peacock and R. Reisfeld, Springer Berlin / Heidelberg (1975).
- [7] J. H. V. Vleck, *The Journal of Physical Chemistry* **41** (1937), p. 67.
- [8] D. E. McCumber, *Physical Review* **136** (1964), p. A954.
- [9] W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *The Journal of Chemical Physics* **49** (1968), p. 4424.
- [10] L. A. Riseberg and H. W. Moos, *Physical Review Letters* **19** (1967), p. 1423.
- [11] C. B. Layne and M. J. Weber, *Physical Review B* **16** (1977), p. 3259.
- [12] R. Reisfeld, *Inorganica Chimica Acta* **95** (1984), p. 69.
- [13] M. Eyal, E. Greenberg, R. Reisfeld and N. Spector, *Chemical Physics Letters* **117** (1985), p. 108.
- [14] R. Reisfeld, M. Eyal and C. K. Jørgensen, *Journal of the Less Common Metals* **126** (1986), p. 187.
- [15] R. Reisfeld, *Journal of the Less Common Metals* **112** (1985), p. 9.
- [16] J. van Dijk, *J. Chem. Phys.* **78** (1983), p. 5317.
- [17] L. G. Van Uitert and L. F. Johnson, *The Journal of Chemical Physics* **44** (1966), p. 3514.
- [18] D. Diestler, F. Fong, K. Freed, R. Kopelman, J. Wright and J. Wright, Springer Berlin / Heidelberg (1976).
- [19] N. Bloembergen, *Physical Review Letters* **2** (1959), p. 84.
- [20] B. R. Judd, *Physical Review* **127** (1962), p. 750.
- [21] G. S. Ofelt, *The Journal of Chemical Physics* **37** (1962), p. 511.
- [22] M. Czaja, S. BodyÅ., J. GabryÅ.-Pisarska and Z. Mazurak, *Optical Materials* **31** (2009), p. 1898.
- [23] P. Goldner and F. Auzel, *Journal of Applied Physics* **79** (1996), p. 7972.

- [24] W. T. Carnall, P. R. Fields and B. G. Wybourne, *The Journal of Chemical Physics* **42** (1965), p. 3797.
- [25] M. J. Weber, *Physical Review* **157** (1967), p. 262.
- [26] A. A. Kaminskii, *Lasers Crystals: Their physics and properties*, Springer Verlag, Berlin (1990).
- [27] P. Goldner, *Molecular Physics* **101** (2003), p. 903.
- [28] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway and W. F. Krupke, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **28** (1992), p. 2619.
- [29] W. B. Fowler and D. L. Dexter, *Physical Review* **128** (1962), p. 2154.
- [30] S. A. Payne, J. A. Caird, L. L. Chase, L. K. Smith, N. D. Nielsen and W. F. Krupke, *J. Opt. Soc. Am. B* **8** (1991), p. 726.
- [31] W. Martin and D. Milam, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **18** (1982), p. 1155.

CHAPITRE 4: APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE DU PRASEODYME

I. Introduction.....	133.
II. Mesures expérimentales.....	133.
II.a. Spectres d'absorption de l'ion Pr³⁺ dans les ZBLA.....	133.
<i>II.a.1. À température ambiante.....</i>	<i>133.</i>
<i>II.a.2. À basse température.....</i>	<i>135.</i>
II.b. Diagramme d'énergie du Praséodyme dans les ZBLA.....	137.
II.c. Spectres d'émission du Praséodyme dans les ZBLA.....	138.
<i>II.c.1. À température ambiante.....</i>	<i>138.</i>
<i>II.c.2. À basse température.....</i>	<i>139.</i>
II.d. Etude en concentration.....	141.
<i>II.d.1. Absorption.....</i>	<i>141.</i>
<i>II.d.2. Durée de vie.....</i>	<i>143.</i>
III. Détermination des paramètres spectroscopiques suivant la théorie de Judd-Ofelt.....	146.
III.a. Calcul des éléments de matrice dipolaire magnétique.....	147.
III.b. Calcul des aires et des forces d'oscillateurs expérimentales.....	150.
III.c. Calcul des paramètres de Judd-Ofelt.....	152.
<i>III.c.1. Influence des transitions prises en compte lors du calcul.....</i>	<i>153.</i>
<i>III.c.2. Influence de la déssommation.....</i>	<i>154.</i>
III.d. Résultats.....	155.
<i>III.d.1. Rapports de branchements.....</i>	<i>156.</i>
<i>III.d.2. Durée de vie.....</i>	<i>156.</i>
III.e. Limitations et incertitudes de la théorie de Judd-Ofelt.....	157.
IV. Etude des rapports de branchements expérimentaux.....	159.
IV.a. Principe.....	159.
IV.b. Application au cas du ZBLA : Pr³⁺.....	161.
V. Section efficace d'émission.....	163.
V.a. McCumber.....	164.
V.b. Füchtbauer-Ladenburg.....	165.
<i>V.b.1. À partir de Judd-Ofelt.....</i>	<i>165.</i>
<i>V.b.2. Comparaison avec McCumber.....</i>	<i>166.</i>
<i>V.b.3. À partir des données expérimentales.....</i>	<i>167.</i>
VI. Conclusion.....	168.

I. INTRODUCTION

De par leurs caractéristiques physico-chimiques et notamment leurs faibles énergies de phonons, les verres de fluorozirconates dont fait partie le ZBLA (cf. chapitre 2), sont des matrices hôtes pour les terres rares très favorables à l'observation du phénomène d'amplification optique. Le Praséodyme présente quant à lui des longueurs d'ondes d'émission se trouvant dans le domaine visible, qui nous intéresse. Dans cette partie, nous nous attachons à déterminer précisément les caractéristiques spectroscopiques du couple Pr^{3+} : ZBLA en tant que matériau pour l'amplification optique. La connaissance des sections efficaces d'absorption et d'émission ainsi que des durées de vie radiatives et des rapports de branchement nous permet d'évaluer le potentiel laser des transitions mises en jeu lors de l'émission dans le visible.

II. MESURES EXPERIMENTALES

L'étude spectroscopique des ions TR dans les matrices vitreuses passe par la connaissance d'un certain nombre de données expérimentales. Les spectres d'absorption à température ambiante et basse température sont présentés, ainsi que le diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme dans les ZBLA, qui en est déduit. Les spectres d'émission à température ambiante et basse température sont également présentés, ainsi que l'étude du peuplement de Boltzmann des différents niveaux émetteurs. L'influence de la concentration en Praséodyme est étudiée afin de choisir une composition stable permettant d'obtenir une amplification optique et un effet laser.

II.A. SPECTRES D'ABSORPTION DE L'ION Pr^{3+} DANS LES ZBLA

Les spectres d'absorption ont été mesurés entre 250 et 3200 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer-Lambda 1050 pour les mesures à température ambiante. Les mesures entre 3 μm et 10 μm ont été réalisées avec un spectrophotomètre FT-IR Bruker Vector 22. Pour les mesures à basse température, l'échantillon est placé au centre d'un cryostat à Hélium APD DE 202, équipé d'un compresseur AD H 2. Les différents spectres présentés dans cette section concernent des échantillons dopés à 0,5% molaire en Praséodyme.

II.A.1. À TEMPERATURE AMBIANTE

C'est à partir du niveau fondamental qu'ont lieu les absorptions à différentes longueurs d'onde. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques d'un ion TR dans une matrice particulière. Dans le cas de l'ion Praséodyme, le niveau fondamental est le $^3\text{H}_4$. La Figure 1 présente la section efficace d'absorption d'un verre ZBLA dopé à 0,5% de Praséodyme déterminée à partir de l'Equation 47 (cf. chapitre 3 II.c.1). Le traitement des données par le logiciel Origin permet de s'affranchir de la ligne de base, correspondant principalement aux pertes de Fresnel (cf. chapitre 2, III.e.3. Equation 12) qui sont des pertes par réflexion à la surface de l'échantillon dépendant uniquement de l'indice du matériau.

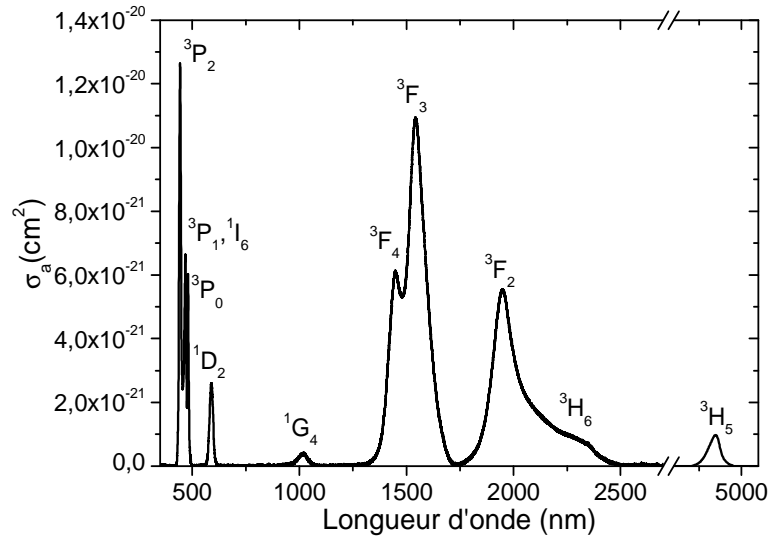


Figure 1 : Section efficace d'absorption d'un verre ZBLA dopé à 0,5% en Praséodyme.

Les transitions observées représentent l'absorption du niveau fondamental du Praséodyme 3H_4 vers les niveaux d'énergies supérieures, mentionnés sur la Figure 1. Leurs intensités et leurs positions sont cohérentes avec les valeurs obtenues lors de précédents travaux [1, 2].

Les bandes d'absorption qui nous intéressent plus particulièrement pour un pompage optique et une émission dans le domaine visible se situent entre 450 et 500 nm (Figure 2).

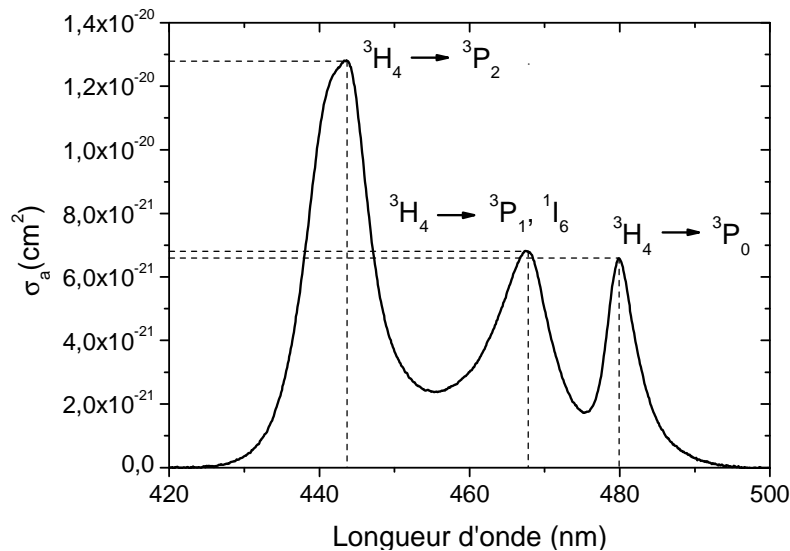


Figure 2 : Section efficace d'absorption dans la zone de pompe d'un verre ZBLA dopé à 0,5% en Praséodyme.

La section efficace d'absorption du Praséodyme dans les verres ZBLA présente des raies larges, comparativement à ce qui est observé dans les matrices cristallines fluorées[3]. L'élargissement des raies d'absorption est caractéristique des matrices vitreuses et est dû à la diversité des environnements chimiques de l'ion actif dans les verres, qui sont, de plus, des matériaux de faible symétrie (cf. chapitre 3 I.b.4.). Ce phénomène entraîne une distribution des longueurs d'ondes d'absorption autour d'une valeur centrale, ce qui facilite le pompage optique. Cependant, les valeurs

des sections efficaces d'absorption du Praséodyme dans les cristaux sont souvent plus élevées (autour de 1.10^{-19}cm^2 [4]). Ces deux phénomènes se compensent (diminution de la section efficace d'absorption et facilité de pompage) et permettent de placer les verres fluorés comme matériaux attractifs pour l'amplification optique. Dans le cas du ZBLA : Pr, la section efficace d'absorption est supérieure à $1,2.10^{-20}\text{cm}^2$ sur une largeur de 3 nm autour de la longueur d'onde au maximum d'absorption (443,7 nm).

La section efficace d'absorption à 479,9 nm, correspondant à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$, est de $0,66.10^{-20}\text{cm}^2$. La bande à 467,8 nm présente une section efficace de $0,68.10^{-20}\text{cm}^2$ et correspond à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$. La bande la plus intense, à 443,7 nm, correspond à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$. À cette longueur d'onde, la section efficace d'absorption vaut $1,28.10^{-20}\text{cm}^2$. C'est donc le niveau $^3\text{P}_2$ qui sera excité lors du pompage autour de 444 nm à l'aide d'une diode laser GaN bleue.

II.A.2. À BASSE TEMPÉRATURE

Le spectre d'absorption à basse température, enregistré à 11K, permet de connaître plus précisément les positions de différents niveaux d'énergie du Praséodyme au sein des verres ZBLA. En effet, à cette température, on n'observe plus de peuplement par thermalisation des niveaux Stark selon la loi de Boltzmann et on peut considérer que seuls les niveaux les plus bas de chaque multiplet sont peuplés.

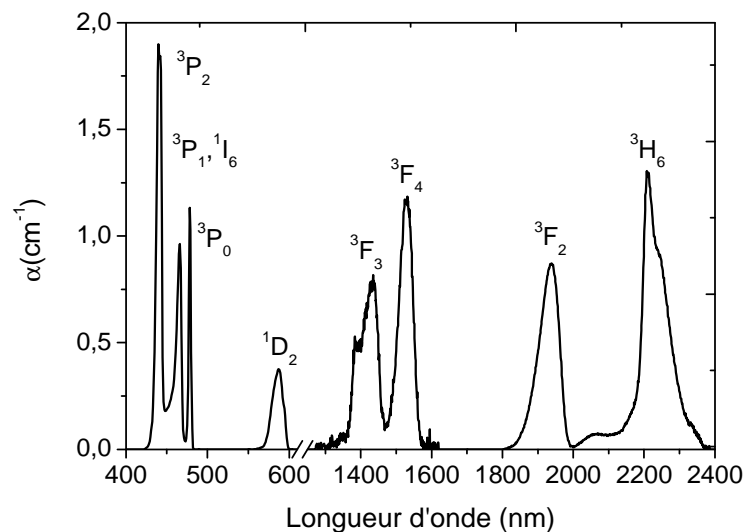


Figure 3 : Coefficient d'absorption à basse température d'un verre ZBLA: 0,5% Pr³⁺.

Ces mesures permettent de considérer séparément les transitions qui se « recouvrent » à température ambiante : ($^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$), ($^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$) et ($^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$). Par ailleurs, on n'observe pas l'absorption vers le niveau $^1\text{G}_4$ qui est très peu intense et se confond dans le bruit de fond lors des mesures à basse température.

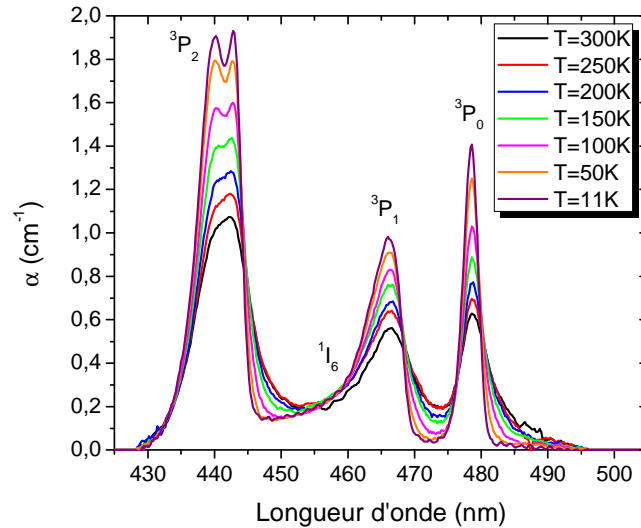


Figure 4 : Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la température d'un verre ZBLA: 0,5% Pr³⁺.

Si l'on étudie de plus près l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la température, aux longueurs d'ondes qui nous intéressent, c'est-à-dire entre 420 et 500 nm, on constate un affinement progressif des raies d'absorption (Figure 4). Lorsque la température diminue, les niveaux Stark se dépeuplent au profit du sous-niveau le plus bas du multiplet. Lors de l'absorption à basse température, les transitions venant des sous-niveaux du niveau fondamental de plus haute énergie sont diminuées et les contributions aux grandes longueurs d'ondes sont donc diminuées. C'est bien ce qui est observé sur la Figure 4 avec une diminution du pied de bande pour les 3 transitions ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$. Les niveaux 3P_1 et 1I_6 étant très proches en énergie, la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^1I_6$ est « confondue » avec ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$. On parlera souvent de la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$, 1I_6 comme d'une seule et même transition. Par ailleurs, on distingue de mieux en mieux deux composantes pour la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ avec l'abaissement de la température. L'origine de ces deux raies peut s'expliquer par l'existence de deux sous-niveaux Stark du multiplet 3P_2 , suffisamment disjoints et correspondant à des transitions plus efficaces. La probabilité d'une transition du fondamental vers ces deux sous-niveaux est alors supérieure aux autres, et ces transitions sont exacerbées.

II.B. DIAGRAMME D'ENERGIE DU PRASEODYME DANS LES ZBLA

À partir de la position des différentes bandes d'absorption, il est possible de déterminer de manière précise le diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme au sein de la matrice vitreuse ZBLA.

Tableau 1 : Longueurs d'onde et énergies des niveaux d'énergies du Praséodyme dans les ZBLA.

Transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^2S+1L_J$	Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)	Energie (cm^{-1})
3P_2	442,7	2,807	22573
1I_6	456,6	2,795	21729
3P_1	466,1	2,66	21381
3P_0	478,4	2,591	20829
1D_2	587	2,112	16975
1G_4	1013,6	1,224	9824
3F_4	1442,9	0,863	6907
3F_3	1532	0,808	6484
3F_2	1940	0,639	5134
3H_6	2210	0,561	4505
3H_5	4598	0,270	2180

Les longueurs d'ondes présentées dans le Tableau 1 sont les longueurs d'onde moyennes correspondant aux absorptions du niveau fondamental vers les différents niveaux. Elles sont calculées à partir de l'Équation 31 (cf. chapitre 3 II.b.1.). Le diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme dans les ZBLA est donc le suivant :

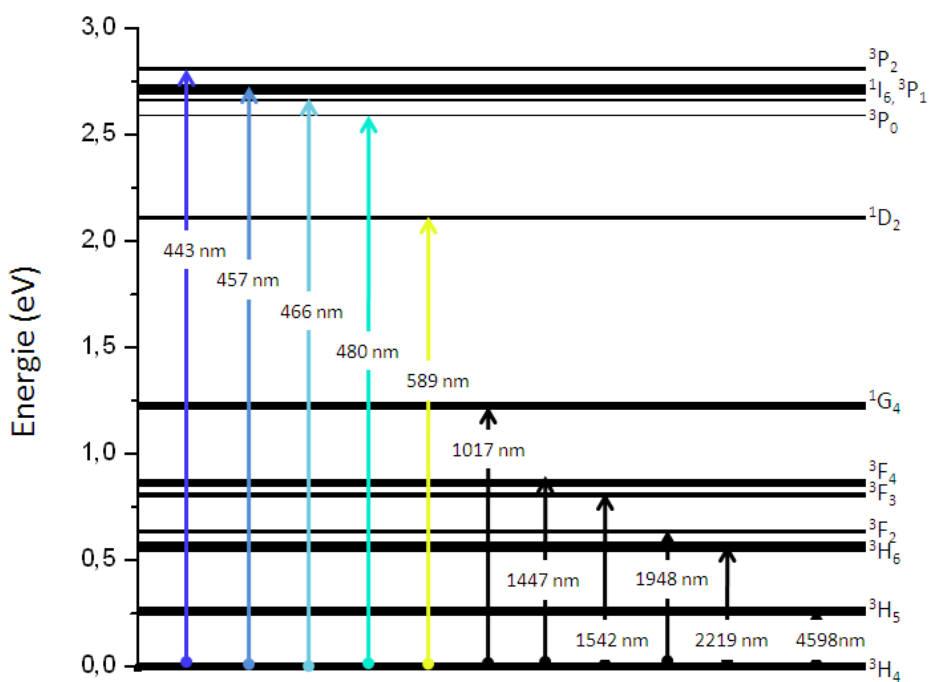


Figure 5 : Diagramme d'énergie et longueurs d'onde d'absorption du Praséodyme dans un verre ZBLA.

II.C. SPECTRES D'EMISSION DU PRASEODYME DANS LES ZBLA

Les spectres d'émission ont été mesurés sur un fluorimètre Edinburgh Instruments Ltd. F920. Une lampe Xénon a été utilisée comme source excitatrice à 443 nm. Pour les mesures à basse température, l'échantillon a été placé au centre d'un cryostat à Hélium APD DE 202, équipé d'un compresseur AD H 2. Les différents spectres présentés dans cette section concernent des échantillons dopés à 0,5% molaire en Praséodyme.

II.C.1. À TEMPERATURE AMBIANTE

La Figure 6 présente l'émission d'un verre ZBLA dopé à 0,5% de Praséodyme, normalisé à 1. L'excitation a lieu à 443 nm.

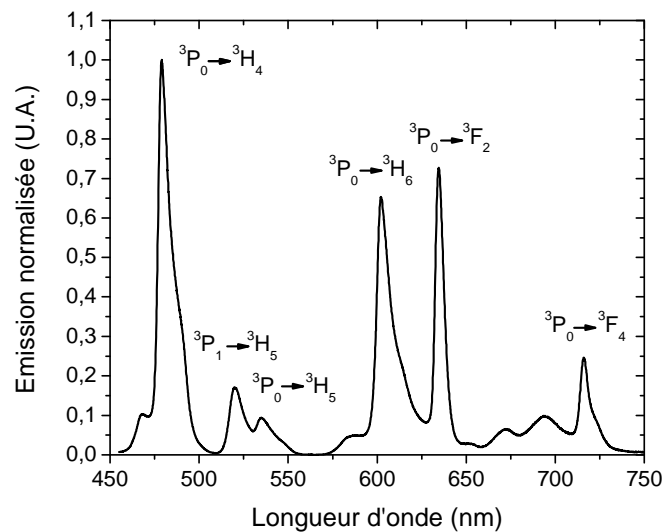


Figure 6 : Spectre d'émission du Praséodyme dans un verre ZBLA.

Les transitions impliquant le niveau 3P_0 sont les plus intenses. Le pompage à 443 nm permet l'excitation du niveau 3P_2 (Figure 7). Ce dernier étant très proche des niveaux inférieurs (3P_1 , 1I_6) et 3P_0 , il se produit une désexcitation non radiative de type multiphononique venant peupler ces niveaux inférieurs, en particulier celui de plus basse énergie (et donc plus stable) 3P_0 . Les transitions provenant de ce niveau sont donc plus probables que celles provenant des niveaux supérieurs. Pour chaque transition, on observe un épaulement aux courtes longueurs d'ondes, correspondant aux transitions provenant du niveau 3P_1 .

Une double bande d'émission de moyenne intensité apparaît entre 510 et 550 nm. L'émission à 535 nm, correspondant à la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$, est de faible intensité par rapport à celle provenant du niveau 3P_1 vers le 3H_5 à 521 nm pour laquelle les éléments de matrice dipolaire électrique de rangs pairs sont non nuls. La transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ est quant à elle associée à des éléments de matrice dipolaire électrique de rangs pairs nuls, ce qui explique sa faible intensité.

Le diagramme d'énergie suivant présente les transitions provenant du niveau 3P_0 et la transition à 521 nm provenant du niveau 3P_1 :

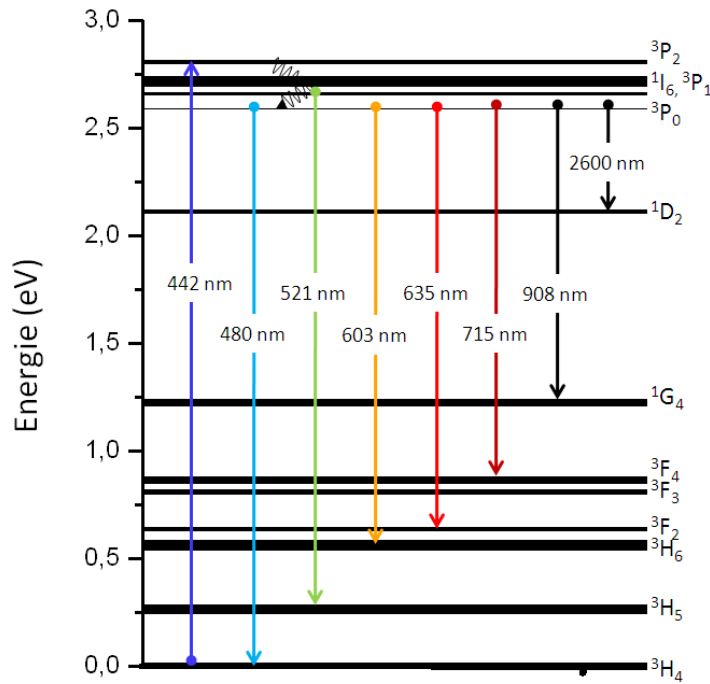


Figure 7 : Diagramme d'énergie et longueur d'onde d'émission du Praséodyme dans les verres ZBLA : Pr^{3+} .

II.C.2. À BASSE TEMPERATURE

Le spectre d'émission à basse température permet de s'affranchir des épaulements liés aux transitions provenant du niveau 3P_1 . En effet, d'après l'équation de thermalisation de Boltzmann, on considère à 11K, que seul le niveau 3P_0 est peuplé et que les raies d'émissions observées proviennent de ce niveau uniquement (cf chapitre 3 I.c.2).

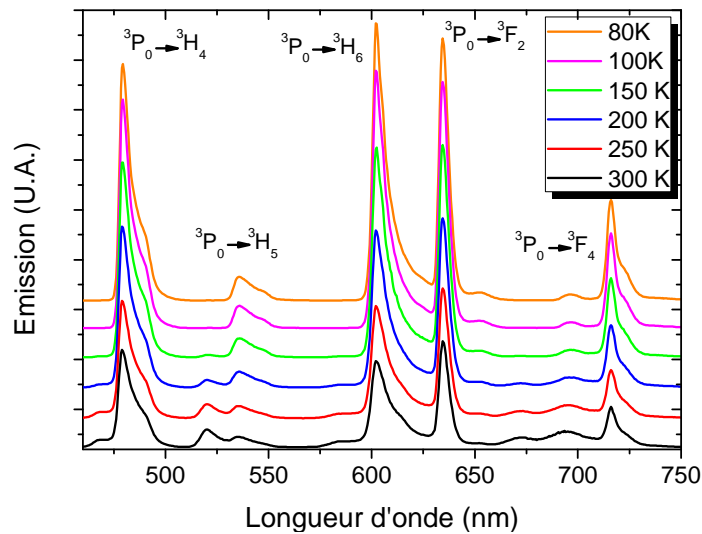


Figure 8 : Spectre d'émission en température du verre ZBLA : Pr^{3+} .

La transition à 521 nm provenant du niveau 3P_1 n'apparaît plus à basse température, en revanche la transition à 535 nm provient bien du niveau 3P_0 , ainsi que les transitions dans l'orange ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ à 602 nm) et dans le rouge ($^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ à 635 nm). Ce sont ces transitions qui sont étudiées par la suite. Par ailleurs, l'intensité des bandes dans le rouge et l'orange varie comme indiqué Figure 9, et, à basse température ($T < 135\text{K}$), l'émission dans l'orange devient supérieure à l'émission dans le rouge.

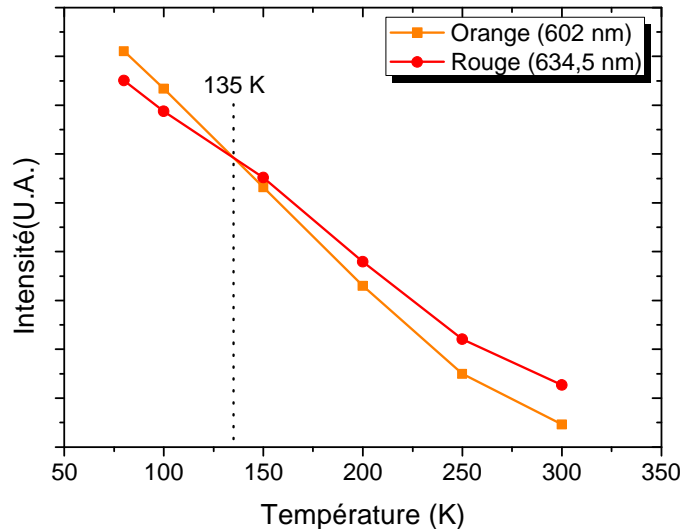


Figure 9 : Variation de l'intensité des bandes orange et rouge en fonction de la température.

Rappelons qu'au-delà de cette température, le niveau 3P_0 commence à se dépeupler au profit des niveaux 3P_1 et 1I_6 (Figure 10). C'est la raison pour laquelle les bandes s'élargissent lorsque la température augmente. L'intensité relative des transitions rouge et orange peut s'expliquer par des raies thermiques moins probables dans le cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ à 635 nm (celle-ci est en effet déjà relativement fine à température ambiante). L'évolution du peuplement des niveaux a été calculée selon l'équation de Boltzmann (Figure 10), détaillée dans le chapitre 3 (cf. I.c.2.Équation 10) et explique les raies thermiques qui apparaissent autour de 130 K.

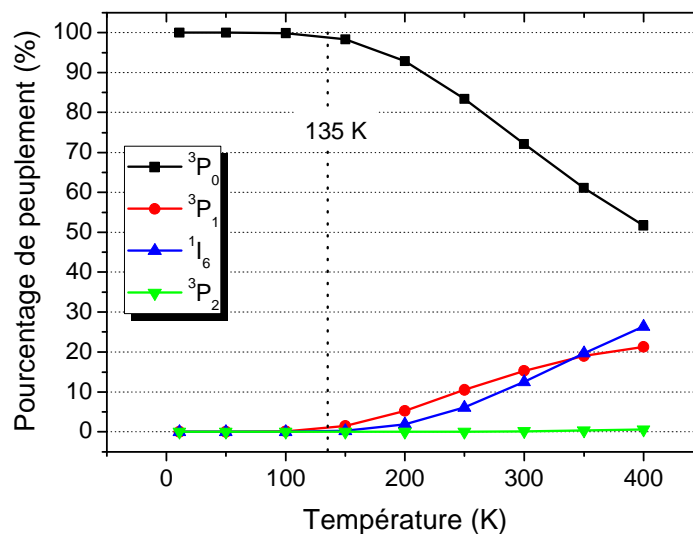


Figure 10 : Peuplement des niveaux en fonction de la température, calculé selon l'équation de Boltzmann.

II.D. ETUDE EN CONCENTRATION

Une excitation à 443 nm entraîne le passage d'un électron du niveau fondamental 3H_4 au niveau excité 3P_2 . Une relaxation non radiative entraîne sa désexcitation vers les niveaux inférieurs 1I_6 , 3P_1 . L'émission dans le vert s'effectue à partir de ce niveau. Une deuxième désexcitation non radiative vient peupler le niveau 3P_0 , à l'origine des émissions dans le bleu, l'orange et le rouge. Afin d'obtenir un phénomène d'amplification optique efficace, il est notamment souhaitable que les conditions suivantes soient réunies :

- une forte absorption à 443 nm
- une durée de vie du niveau excité proche de la durée de vie radiative

L'effet de la concentration en ions dopant a des effets antagonistes sur ces deux conditions : une augmentation de la concentration en Praséodyme entraîne logiquement une augmentation du coefficient d'absorption.

En revanche, il a été vu précédemment (cf. chapitre 3, I.c.) que différentes transitions optiques peuvent avoir lieu au sein d'un matériau dopé TR. En particulier, la concentration en ion dopant a une forte influence sur les phénomènes de transfert d'énergie, entraînant une modification de la durée de vie du niveau émetteur. Lorsque la concentration en TR augmente, la durée de vie de l'état excité diminue, du fait d'une augmentation des relaxations entre les ions actifs, qui se retrouvent assez proches pour permettre des transferts d'énergie non radiatifs. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre ces deux conditions.

II.D.1. ABSORPTION

Le coefficient d'absorption α , déterminé expérimentalement, augmente avec la concentration en ion actif.

Le coefficient d'extinction molaire peut être calculé à partir du coefficient d'absorption α (en cm^{-1}) et de la concentration précise du matériau via l'Équation 1 :

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{c} \quad \text{Équation 1}$$

Le coefficient d'extinction molaire s'exprime donc en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ et varie en fonction de la longueur d'onde.

Un dosage très précis du Praséodyme dans un échantillon a été effectué par ICP, le coefficient d'absorption ayant été mesuré, le coefficient d'extinction molaire du matériau a été calculé (Figure 11) :

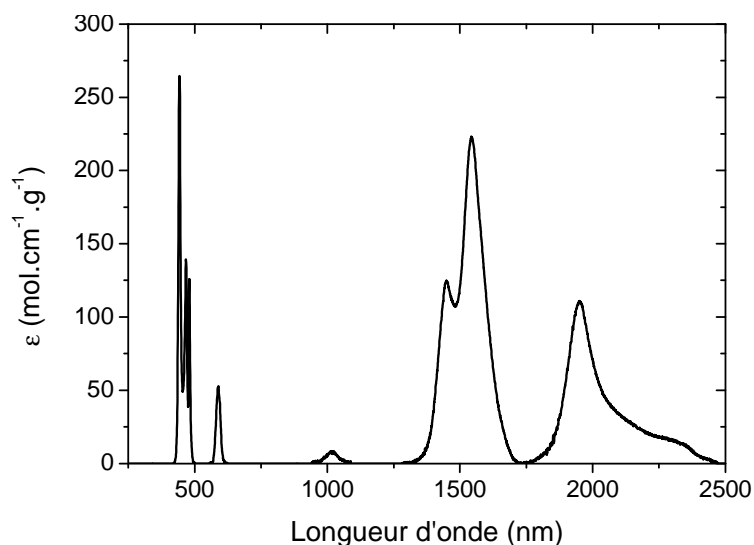


Figure 11 : Coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde des verres ZBLA: Pr³⁺.

À partir de cette courbe de calibration et de la mesure du coefficient d'absorption, il est possible de connaître précisément la concentration en Praséodyme des verres synthétisés et de vérifier toute dérive au cours de synthèses successives.

La Figure 12 présente l'évolution du coefficient d'absorption à 443 nm pour des verres ZBLA dopés 0,2, 0,5, 0,7, 1, 2, 3, et 5%. Il varie linéairement avec la concentration en Praséodyme. On peut ainsi, en se référant à cette courbe, contrôler le pourcentage réel de dopant dans le verre.

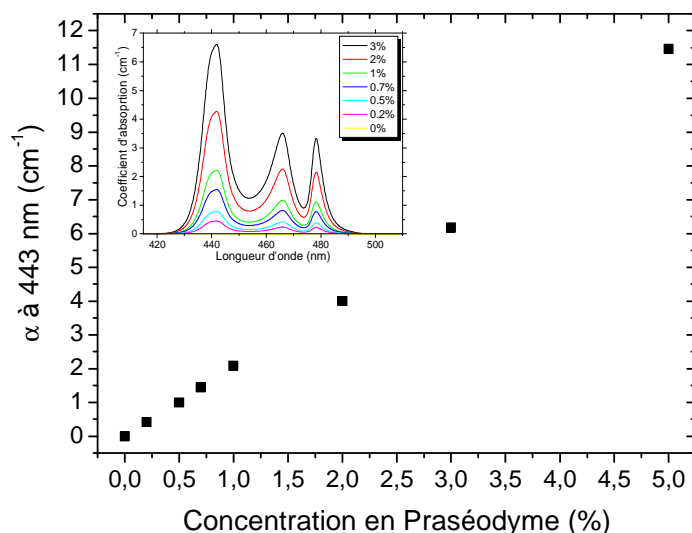


Figure 12 : Variation du coefficient d'absorption à 443 nm en fonction de la concentration en Praséodyme. L'encart présente le coefficient d'absorption de verres ZBLA dopés à différents pourcentages en Praséodyme.

La section efficace d'absorption est indépendante de la concentration et caractérise le couple matrice/TR. Pour le calcul de la section efficace d'absorption, le coefficient d'absorption est normalisé par la concentration en ions actifs théorique dont la validité est vérifiée ponctuellement par la courbe d'étalonnage. À titre d'exemple, les valeurs de sections efficaces d'absorption expérimentales pour différentes concentrations apparaissent comme similaires pour les différents dopages attestant de la fiabilité du dopage sur une gamme relativement large de concentrations (Figure 13).

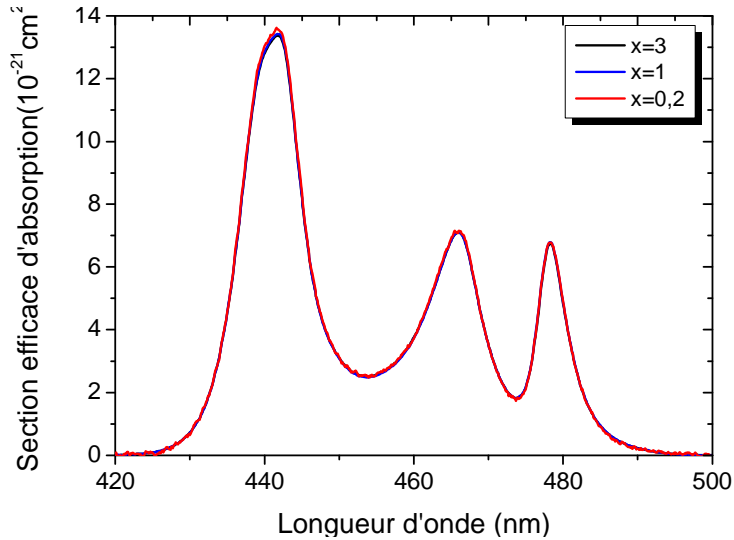


Figure 13 : Section efficace d'absorption de trois verres ZBLA, dopés à 0,2 %, 1 % et 3%.

II.D.2. DUREE DE VIE

La Figure 14 présente la durée de vie en μs de la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ à 635 nm en fonction de la concentration en Praséodyme, pour différentes valeurs de dopage, comprises entre 0,02% et 4%. La longueur d'onde d'excitation est de 443 nm.

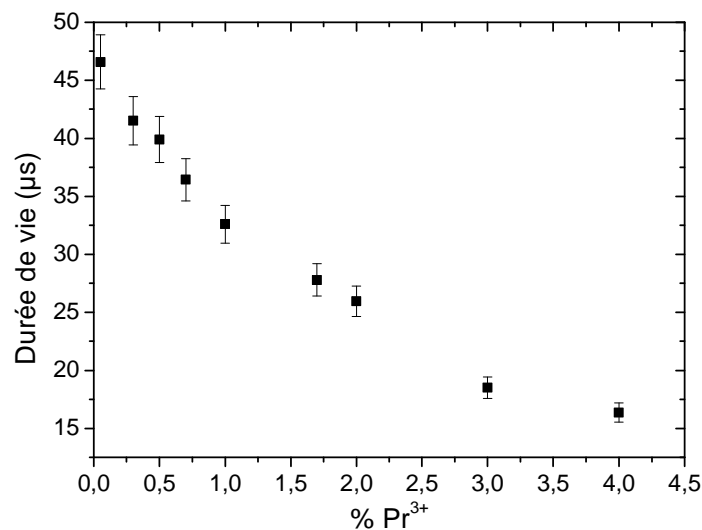


Figure 14 : Durée de vie du niveau ${}^3\text{P}_0$ en fonction de la concentration en Praséodyme dans un verre ZBLA.

Les valeurs présentées concernent trois séries de mesures, effectuées à différents moments, afin de vérifier d'éventuelles dérives de la composition ou de la qualité des matériaux dans le temps. Elles ont été mesurées sur un fluorimètre Edinburgh Instruments Ltd. F920. La lampe excitatrice est une lampe μ flash émettant à 443 nm.

La durée de vie d'un niveau excité est déterminée comme étant la somme des probabilités de désexcitation radiative, non radiative et par transfert d'énergie. Les deux premières sont les mesures du taux de photons et de phonons émis, respectivement. Le transfert d'énergie est un effet coopératif durant lequel un ion change d'état en cédant son énergie à un proche voisin, à un taux qui dépend de la distance entre ces ions. Ce phénomène est donc le seul qui dépend de la concentration en ions actifs et qui peut expliquer une telle diminution de la durée de vie. Effectivement, les mécanismes de transfert d'énergie entre ions actifs sont plus probables pour de hautes concentrations (distances entre ions plus faibles). Selon la théorie de Förster[5] et Dexter[6], la probabilité de transition dipolaire électrique au cours de laquelle un donneur transfère son énergie à un accepteur est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement qui existe entre la bande d'émission du donneur et la bande d'absorption de l'accepteur. Elle peut être traduite en termes de produit entre la section efficace d'émission du donneur et la section efficace d'absorption de l'accepteur.

Dans le cas du Praséodyme, plusieurs mécanismes de désexcitations non radiatives du niveau 3P_0 ont été identifiés[7]. À de faibles concentrations, on observe principalement de la relaxation croisée (3 voies principales, Figure 15[8]) :

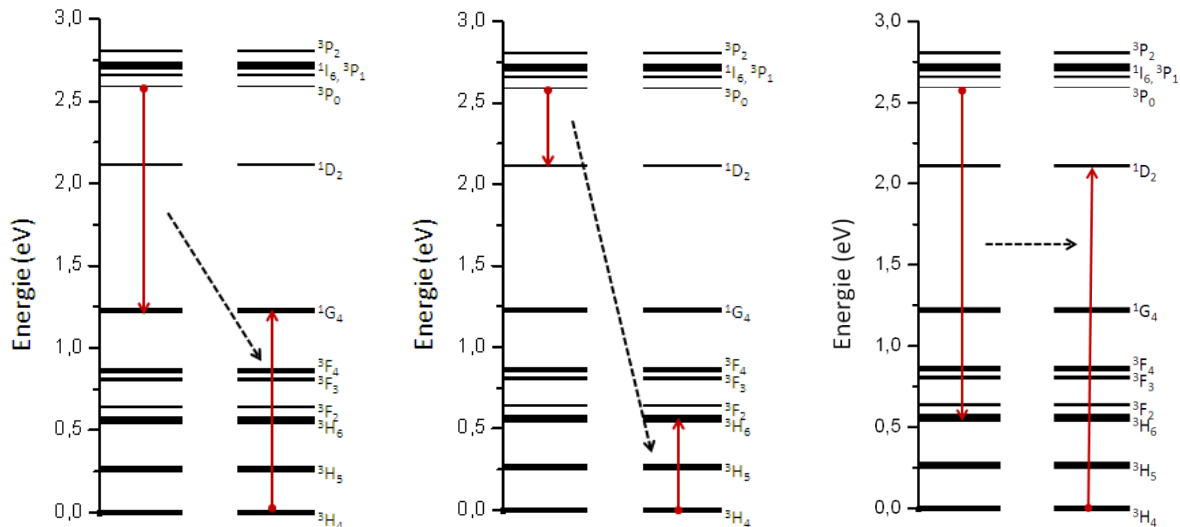


Figure 15 : Mécanismes de relaxations croisées observés dans le cas du Praséodyme.

Ces processus participent au dépeuplement du niveau 3P_0 . Pour ces trois phénomènes, un ion dans l'état excité 3P_0 se désexcite vers le niveau 1G_4 (ou 1D_2 ou 3H_6) en transférant son énergie à un ion proche, qui passera alors de l'état fondamental 3H_4 au niveau excité 1G_4 (ou 3H_6 ou 1D_2).

Il a également été observé un processus d'upconversion coopérative [9] mettant en jeu 3 ions. Dans le cas présent, les trois ions sont, au départ, dans l'état excité 3P_0 . Deux ions donneurs cèdent alors leurs énergies en se désexcitant vers les niveaux 1G_4 et 3F_2 à un ion accepteur qui se retrouve dans l'état excité 1S_0 . Ce processus est plus original et est donné ici à titre indicatif.

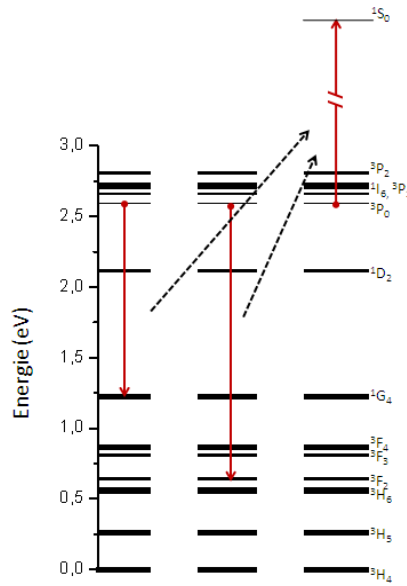


Figure 16: Processus d'upconversion coopérative.

L'environnement de la TR dans les matrices vitreuses fluorozirconates a été étudié par EXAFS et AXRS [10, 11]. Il semble similaire à l'environnement rencontré dans les cristaux PrF_3 . Même pour de fortes concentrations (jusque 10000 ppm), la première sphère de coordination du Praséodyme ne présenterait que des atomes de Fluor et aucune liaison Pr-Pr. Il est à souligner toute la difficulté de l'analyse EXAFS du Pr^{3+} dans une matrice fluorures car le site présente de nombreuses distances Pr-F. Ceci ne permet d'affiner que les facteurs de Debye-Waller représentant la distribution de distances atome central - atome voisin engendrée par le désordre thermique et structural, il est donc relativement délicat de considérer ces conclusions comme absolues. Cependant, pour de hautes concentrations, il semblerait qu'il n'ait pas été observé d'effet de « clustering » des ions Praséodyme [10] de type Pr-Pr ou Pr-F-Pr pouvant avoir un effet très important sur la désexcitation non radiative et donc de déclin de fluorescence [12]. Cependant, les interactions par transfert d'énergie peuvent avoir lieu dès lors que les distances entre ions de terres rares sont de l'ordre de 2 nm, distances bien supérieure à la première ou deuxième sphère de coordination. La chute de la durée de vie avec la concentration s'explique donc sans doute par les transferts d'énergie coopératifs décrits Figure 15 faisant intervenir des ions de terres rares et sans doute également des pièges luminescents.

Pour un dopage de 0,5%, l'absorption est suffisante et la durée de vie de l'état excité est d'environ 41 μs environ. C'est cette concentration qui a été retenue pour nos applications.

À partir d'un tel graphe, on peut également approximer la valeur de la durée de vie radiative du niveau $^3\text{P}_0$. Pour cela, il suffit d'extrapoler la courbe jusqu'à une valeur très faible de la concentration en Pr^{3+} , considérant qu'à cette valeur les ions TR sont suffisamment éloignés et par conséquent que la probabilité de désexcitation par transfert d'énergie est nulle. Il faut également considérer que la probabilité de relaxation multiphonon du niveau $^3\text{P}_0$ vers le niveau immédiatement inférieur ($^1\text{D}_2$) est nulle, ce qui revient à dire que l'écart énergétique entre ces deux niveaux est suffisamment élevé. C'est le cas du Pr : ZBLA (cf. chapitre 3 I.c.3.). En première approximation, on peut donc dire que la durée de vie radiative du niveau $^3\text{P}_0$ se situe autour de 47 μs .

Par ailleurs, on observe une diminution de la durée de vie du niveau 3P_0 avec la température. Son évolution, enregistrée à 635 nm pour une excitation à 443nm, est présentée Figure 17 :

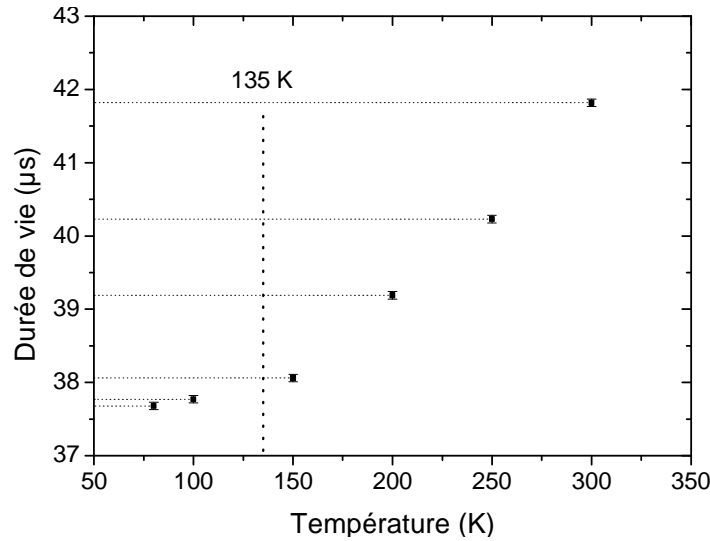


Figure 17 : Evolution de la durée de vie d'un échantillon ZBLA : 0,5% Pr³⁺ avec la température.

En dessous de 135 K, la durée de vie semble se stabiliser autour de 37,5 µs. Si on considère la contribution du niveau 1I_6 pour une température supérieure à 135K, ce niveau étant alors peuplé, on peut envisager un allongement de la durée de vie. En effet, d'après les calculs de Judd-Ofelt (cf. III.d.), le niveau 1I_6 possède une durée de vie de l'ordre de 157 µs et reste donc peuplé plus longtemps : il peut alors venir alimenter le niveau 3P_0 et allonger sa durée de vie apparente. Lorsque la température est suffisamment basse (<135K), seul le niveau 3P_0 est peuplé et peut alors émettre : la durée de vie se stabilise autour de 37,5 µs : c'est la durée de vie de fluorescence réelle du niveau.

Afin de déterminer précisément par le calcul la durée de vie radiative de ce niveau, et de la confronter aux résultats expérimentaux, il est intéressant d'utiliser la théorie de Judd-Ofelt.

III. DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES SUIVANT LA THEORIE DE JUDD-OFELT

Afin de déterminer les paramètres phénoménologiques (Ω_i) de Judd-Ofelt, il faut connaître les différentes composantes de l'Equation 27 (cf. chapitre 3 II.b.1.). L'indice du matériau (cf. chapitre 2 III.e.2.) et les différentes constantes étant connues, il est aisé de calculer les valeurs de χ_{ED} et χ_{MD} . Il faut déterminer les valeurs de $\int \sigma_a(\lambda)d\lambda$ ainsi que S_{JJ}^{MD} (et par conséquent et les éléments de matrice $\|L + 2S\|$) et $\|U^t\|$. Ces derniers sont tabulés (cf. chapitre 3 II.b.3).

III.A. CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DIPOLAIRE MAGNETIQUE

Le Tableau 2 expose les éléments de matrice dipolaires du Praséodyme obtenus en utilisant les équations 32 à 35 du chapitre 3 pour chaque absorption autorisée par les règles de sélection (cf. chapitre 3 II.b.2). Les colonnes A et B correspondent aux calculs des termes suivants, en fonction des valeurs de J :

Si $J=J'$

$$\langle f^N \alpha [SL] J \| L + 2S \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle = \sum_{\alpha SL, \alpha' S'L'} C(\alpha SL) C(\alpha' S'L') \underbrace{\sqrt{\frac{(2J+1)}{4J(J+1)} [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)]}}_A$$

B

Si $J=J'-1$

$$\langle f^N \alpha [SL] J \| L + 2S \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle = \sum_{\alpha SL, \alpha' S'L'} C(\alpha SL) C(\alpha' S'L') \underbrace{\sqrt{\frac{[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{4J}}}_A$$

B

Si $J=J+1$

$$\langle f^N \alpha [SL] J \| L + 2S \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle = \sum_{\alpha SL, \alpha' S'L'} C(\alpha SL) C(\alpha' S'L') \underbrace{\sqrt{\frac{[(S+L+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{4(J+1)}}}_A$$

B

Tableau 2 : Calculs des éléments de matrices dipolaires (absorption).

Transition	S L	S' L'	J'= ? J'	A	Composante du niveau initial C(αSL)	Composante du niveau final C(α'S'L')	B	$\ L + 2S\ $	$\ L + 2S\ ^2$
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	1 5 4	1 5 5	J+1	3,286	$ [{}^3H_4] =$ 0,9878 $ {}^3H_4)$	$ [{}^3H_5] =$ 1,000 $ {}^3H_5)$	3,246	3,246	10,538
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$	1 5 4	1 3 3	J-1	2,598	$ [{}^3H_4] =$ -0,0282 $ {}^3F_4)$	$ [{}^3F_3] =$ 1,000 $ {}^3F_3)$	-0,073	-0,073	5,368.10-3
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$	1 5 4	1 3 4	J	10,733 13,416 16,771	$ [{}^3H_4] =$ 0,9878 $ {}^3H_4)$ + 0,1534 $ {}^1G_4)$ - 0,0282 $ {}^3F_4)$	$ [{}^3F_4] =$ 0,1035 $ {}^3H_4)$ - 0,5092 $ {}^1G_4)$ + 0,8544 $ {}^3F_4)$	1,097 -1,048 -0,404	-0,355	0,126

${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$	1	0	J	10,733	$ [{}^3\text{H}_4] =$ 0,9878 $ {}^3\text{H}_4 $	$ [{}^1\text{G}_4] =$ -0,1167 $ {}^3\text{H}_4 $	-1,237	0,26	0,068
	5	4	J	13,416	+0,1534 $ {}^1\text{G}_4 $	0,8469 $ {}^1\text{G}_4 $	-0,245		
	4	4	J	16,771	-0,0282 $ {}^3\text{F}_4 $	+0,5188 $ {}^3\text{F}_4 $	1,743		

Tableau 3 : Calculs des éléments de matrices dipolaires (émission).

Transition	S	S'	J' = ?	A	Composante du niveau initial C(αSL)	Composante du niveau final C($\alpha'\text{S'L}$)	B	$\ L + 2S\ $	$\ L + 2S\ ^2$
	L	L'	J'						
	J	J'							
${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1	1	J-1	3,286	$ [{}^3\text{H}_5] =$ 1,000 $ {}^3\text{H}_5 $	$ [{}^3\text{H}_4] =$ 0,9878 $ {}^3\text{H}_4 $	3,246	3,246	10,538
	5	5							
	5	4							
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	1	1	J-1	3,291	$ [{}^3\text{H}_6] =$ -0,9985 $ {}^3\text{H}_6 $	$ [{}^3\text{H}_5] =$ 1,000 $ {}^3\text{H}_5 $	-3,286	-3,286	10,801
	5	5							
	6	5							
${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{F}_2$	1	1	J-1	2,582	$ [{}^3\text{F}_3] =$ 1,000 $ {}^3\text{F}_3 $	$ [{}^3\text{F}_2] =$ 0,9890 $ {}^3\text{F}_2 $	2,554	2,554	6,521
	3	3							
	3	2							
${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1	1	J+1	2,598	$ [{}^3\text{F}_3] =$ 1,000 $ {}^3\text{F}_3 $	$ [{}^3\text{H}_4] =$ -0,0282 $ {}^3\text{F}_4 $	-0,073	-0,073	$5,368 \cdot 10^{-3}$
	3	5							
	3	4							
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3$	1	1	J-1	2,598	$ [{}^3\text{F}_4] =$ 0,8544 $ {}^3\text{F}_4 $	$ [{}^3\text{F}_3] =$ 1,000 $ {}^3\text{F}_3 $	2,22	-2,22	4,927
	3	3							
	4	3							
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	1	1	J+1	3,286	$ [{}^3\text{F}_4] =$ +0,1035 $ {}^3\text{H}_4 $	$ [{}^3\text{H}_5] =$ 1,000 $ {}^3\text{H}_5 $	0,34	0,34	0,116
	3	5							
	4	5							
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1	1	J	10,733	$ [{}^3\text{F}_4] =$ 0,1035 $ {}^3\text{H}_4 $	$ [{}^3\text{H}_4] =$ 0,9878 $ {}^3\text{H}_4 $	1,097	-0,355	0,126
	3	5							
	4	4							
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	3	5	J	13,416	-0,5092 $ {}^1\text{G}_4 $	+0,1534 $ {}^1\text{G}_4 $	-1,048		
	4	4							
	4	4							
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	4	4	J	16,771	+0,8544 $ {}^3\text{F}_4 $	-0,0282 $ {}^3\text{F}_4 $	-0,404		
	0	1							
	4	3							
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	0	1	J	10,733	$ [{}^1\text{G}_4] =$ -0,1167 $ {}^3\text{H}_4 $	$ [{}^3\text{F}_4] =$ 0,1035 $ {}^3\text{H}_4 $	-0,13	1,518	2,306
	4	3							
	4	4							
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	4	3	J	13,416	+0,8469 $ {}^1\text{G}_4 $	-0,5092 $ {}^1\text{G}_4 $	-5,786		
	4	4							
	4	4							
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	4	4	J	16,771	+0,5188 $ {}^3\text{F}_4 $	+0,8544 $ {}^3\text{F}_4 $	7,434		
	0	1							
	4	3							
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3$	0	1	J-1	2,598	$ [{}^1\text{G}_4] =$ +0,5188 $ {}^3\text{F}_4 $	$ [{}^3\text{F}_3] =$ 1,000 $ {}^3\text{F}_3 $	1,348	1,348	1,817
	4	3							
	4	3							
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	0	1	J+1	3,286	$ [{}^1\text{G}_4] =$ -0,1167 $ {}^3\text{H}_4 $	$ [{}^3\text{H}_5] =$ 1,000 $ {}^3\text{H}_5 $	-0,384	-0,384	0,147
	4	5							
	4	5							
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	0	1	J	10,733	$ [{}^1\text{G}_4] =$ -0,1167 $ {}^3\text{H}_4 $	$ [{}^3\text{H}_4] =$ 0,9878 $ {}^3\text{H}_4 $	-1,237	0,26	0,068
	4	5							
	4	4							
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	4	5	J	13,416	+0,8469 $ {}^1\text{G}_4 $	+0,1534 $ {}^1\text{G}_4 $	-0,245		
	4	4							
	4	4							
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	4	4	J	16,771	+0,5188 $ {}^3\text{F}_4 $	-0,0282 $ {}^3\text{F}_4 $	1,743		
	0	1							
	2	3							
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_3$	0	1	J+1	2,582	$ [{}^1\text{D}_2] =$ +0,1452 $ {}^3\text{F}_2 $	$ [{}^3\text{F}_3] =$ 1,000 $ {}^3\text{F}_3 $	0,375	0,375	1,141
	2	3							
	2	3							

${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_2$	0	1	J	3,651	$ [{}^1D_2]\rangle =$ $+ 0,1452 {}^3F_2\rangle$	$ [{}^3F_2]\rangle =$ $0,9890 {}^3F_2\rangle$	0,524	-0,273	0,074	
	2	3	J	5,477	$- 0,9483 {}^1D_2\rangle$	$+ 0,1475 {}^1D_2\rangle$	-0,766			
	2	2	J	8,216	$+ 0,2823 {}^3P_2\rangle$	$- 0,0133 {}^3P_2\rangle$	-0,031			
${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$	1	1		1,414	$ [{}^3P_1]\rangle =$ $1,000 {}^3P_1\rangle$	$ [{}^3P_0]\rangle =$ $0,9962 {}^3P_0\rangle$	-1,336	-1,336	1,785	
	1	1	J-1							
	1	0								
${}^3P_1 \rightarrow {}^1D_2$	1	0		1,581	$ [{}^3P_1]\rangle =$ $1,000 {}^3P_1\rangle$	$ [{}^1D_2]\rangle =$ $+ 0,2823 {}^3P_2\rangle$	0,23	0,23	0,053	
	1	2	J+1							
	1	2								
${}^3P_1 \rightarrow {}^3F_2$	1	1		1,581	$ [{}^3P_1]\rangle =$ $1,000 {}^3P_1\rangle$	$ [{}^3F_2]\rangle =$ $- 0,0133 {}^3P_2\rangle$	1,564	1,564	2,445	
	1	3	J+1							
	1	2								
${}^1I_6 \rightarrow {}^3H_6$	0	1		23,367	$ [{}^1I_6]\rangle =$ $0,9985 {}^1I_6\rangle$	$ [{}^3H_6]\rangle =$ $+ 0,0541 {}^1I_6\rangle$	-1,262	0,21	0,044	
	6	5	J							
	6	6	J		27,261	$+ 0,0541 {}^3H_6\rangle$				$- 0,9985 {}^3H_6\rangle$
${}^1I_6 \rightarrow {}^3H_5$	0	1		23,367	$ [{}^1I_6]\rangle = +$ $0,0541 {}^3H_6\rangle$	$ [{}^3H_5]\rangle =$ $1,000 {}^3H_5\rangle$	0,178	0,178	0,032	
	6	5	J-1							
	6	5								
${}^3P_2 \rightarrow {}^3P_1$	1	1		1,581	$ [{}^3P_2]\rangle =$ $0,9592 {}^3P_2\rangle$	$ [{}^3P_1]\rangle =$ $1,000 {}^3P_1\rangle$	1,517	1,517	2,3	
	1	1	J+1							
	2	1								
${}^3P_2 \rightarrow {}^1D_2$	1	0	J	8,216	$ [{}^3P_2]\rangle =$ $0,9592 {}^3P_2\rangle$	$ [{}^1D_2]\rangle =$ $+ 0,2823 {}^3P_2\rangle$	2,225	0,749	0,561	
	1	2	J	5,477	$+ 0,2812 {}^1D_2\rangle$	$- 0,9483 {}^1D_2\rangle$				-1,461
	2	2	J	3,651	$- 0,029 {}^3F_2\rangle$	$+ 0,1452 {}^3F_2\rangle$				-0,015
${}^3P_2 \rightarrow {}^3F_3$	1	1		2,582	$ [{}^3P_2]\rangle =$ $- 0,029 {}^3F_2\rangle$	$ [{}^3F_3]\rangle =$ $1,000 {}^3F_3\rangle$	0,749	-0,075	$5,607 \cdot 10^{-3}$	
	1	3	J+1							
	2	3								
${}^3P_2 \rightarrow {}^3F_2$	1	1	J	8,216	$ [{}^3P_2]\rangle =$ $0,9592 {}^3P_2\rangle$	$ [{}^3F_2]\rangle =$ $- 0,0133 {}^3P_2\rangle$	-0,105	0,018	$3,111 \cdot 10^{-4}$	
	1	3	J	5,477	$+ 0,2812 {}^1D_2\rangle$	$+ 0,1475 {}^1D_2\rangle$				0,227
	2	2	J	3,651	$- 0,029 {}^3F_2\rangle$	$+ 0,9890 {}^3F_2\rangle$				-0,105

Les valeurs des forces de transitions dipolaires électriques $S_{jj'}^{MD}$ sont calculées à partir de l'Équation 31 (cf. chapitre 3 II.b.2.) et résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Carrés des éléments de matrices dipolaires magnétiques et forces de transitions dipolaires magnétiques.

Transition	$\ L + 2S\ ^2$	$S_{jj'}^{MD}$ (10^{-20} cm ²)
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	10,538	0,3929
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$	$5,368 \cdot 10^{-3}$	$2,0012 \cdot 10^{-4}$
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$	0,126	$4,6972 \cdot 10^{-3}$
${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$	0,068	$2,535 \cdot 10^{-3}$

III.B. CALCUL DES AIRES ET DES FORCES D'OSCILLATEURS EXPERIMENTALES

La section efficace d'absorption du matériau en fonction de la longueur d'onde est présentée Figure 1. Afin de déterminer les forces d'oscillateur expérimentales, selon l'Équation 37 (cf. chapitre 3. II.b.4.), il est nécessaire de connaître l'intégrale de la section efficace d'absorption de la TR. Pour cela, il faut calculer l'aire sous la courbe pour chaque transition et donc pour chaque bande d'absorption.

Dans les cas du ZBLA : Pr^{3+} , plusieurs difficultés se posent lors du calcul des aires $\int \sigma_a(\lambda) d\lambda$. La fenêtre de transmission du matériau présente une longueur d'onde de coupure se situant entre 200 et 250 nm, or le pied de la bande d'absorption de la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ se trouve dans cette zone, ce qui amène à une incertitude sur l'aire correspondant à cette transition. De plus, comme le montre le spectre d'absorption, plusieurs transitions se recouvrent entre elles. On note les recouvrements des bandes suivantes : (${}^3\text{F}_2$, ${}^3\text{H}_6$), (${}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{F}_3$) et (${}^3\text{P}_0$, ${}^3\text{P}_1$, ${}^1\text{I}_6$, ${}^3\text{P}_2$). En particulier, pour ce dernier recouvrement, les transitions ${}^3\text{P}_1$ et ${}^1\text{I}_6$ sont particulièrement difficiles à séparer. C'est pourquoi, il est étudié par la suite l'influence de la séparation des différentes transitions sur les paramètres de JuddOfelt calculés.

Pour les absorptions vers les niveaux ${}^1\text{G}_4$ et ${}^1\text{D}_2$, qui sont des transitions isolées, le calcul de l'intégrale se fait directement par calcul de l'aire sous la bande d'absorption correspondante.

Les Figure 18, Figure 19 et Figure 20 illustrent la séparation des transitions qui présentent un recouvrement. Pour déterminer l'aire correspondant à chaque transition, les bandes d'absorption sont déssommées afin de séparer les contributions de chaque niveau d'énergie. Sur ces trois figures, la courbe rouge est la courbe représentant la somme des contributions et la courbe noire est la courbe expérimentale.

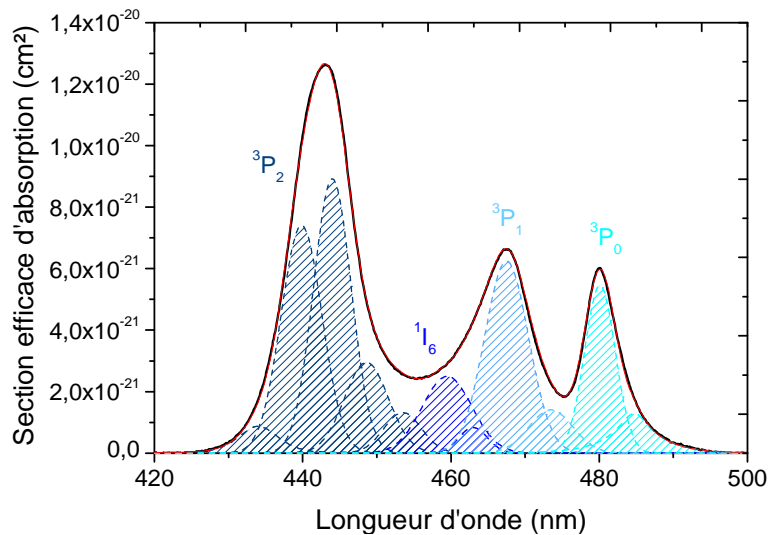
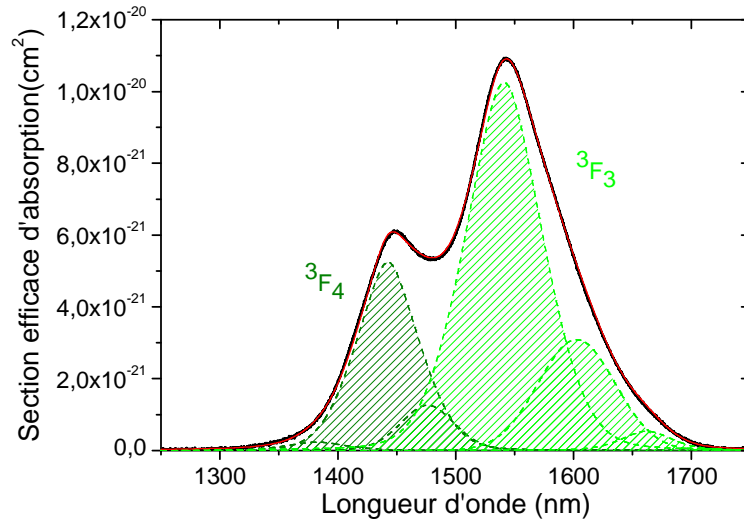
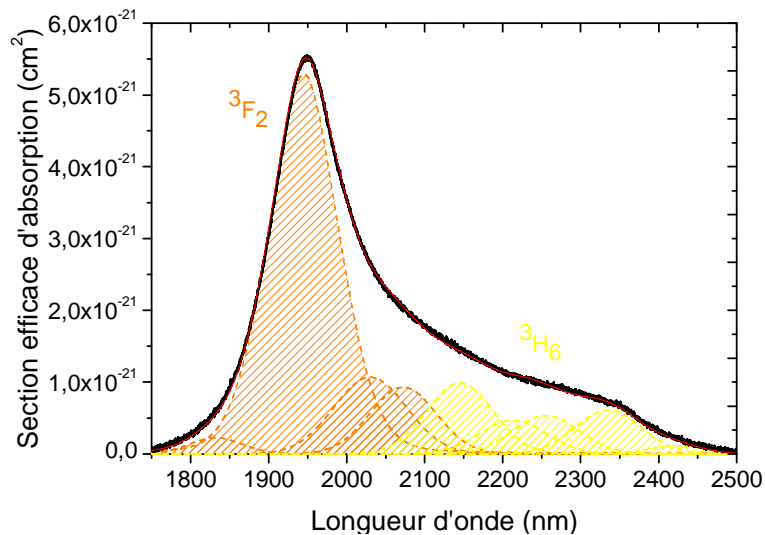


Figure 18 : Déssommations transitions (${}^3\text{P}_0$, ${}^3\text{P}_1$, ${}^1\text{I}_6$, ${}^3\text{P}_2$)


Figure 19 : Décomposition des transitions (3F_4 , 3F_3)

Figure 20 : Décomposition des transitions (3F_2 , 3H_6)

La longueur d'onde, la forme et l'intensité des pics principaux pour chaque transition sont fixées à partir du spectre d'absorption obtenu à basse température. Des fonctions de type Pseudo-Voigt II (Équation 2) sont utilisées pour l'affinement :

$$y = y_0 + \mu \cdot A \left[\frac{2}{\pi} \cdot \frac{\omega_L}{4(x - x_c)^2 + \omega_L^2} \right] + (1 - \mu) \cdot \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} \omega_G} \cdot e^{-\frac{4 \ln 2}{\omega_G^2} (x - x_c)^2} \quad \text{Équation 2}$$

y_0 correspond à la ligne de base fixée 0 pour toutes les courbes

x_c est le sommet de la courbe.

La première partie de l'équation définit la composante Lorentzienne de la courbe, ω_L représentant sa largeur à mi-hauteur.

La deuxième partie de l'équation définit la composante Gaussienne (la plus importante). De la même manière, ω_G représente la largeur à mi-hauteur de la composante Gaussienne.

En effet, même si les bandes d'absorption sont théoriquement de forme Gaussienne, une faible composante Lorentzienne peut être nécessaire pour faire correspondre au mieux le spectre théorique à l'expérimental [13], notamment pour les transitions comportant un seul niveau Stark [2]. Les aires des différentes composantes sont ensuite sommées pour obtenir l'aire relative à chaque transition. Il est extrêmement délicat de réaliser cette déssommation et de nombreux essais ont été nécessaires pour obtenir une bonne superposition des courbes théoriques et expérimentales.

Le Tableau 5 indique les aires calculées, les longueurs d'ondes moyennes, les forces d'oscillateur expérimentales et les forces de transition dipolaires électriques calculées à partir des relations 37 et 39 respectivement (cf. chapitre 3 II.b.4.) :

Tableau 5 : Aires, forces d'oscillateurs expérimentales et forces de transitions électriques dipolaires expérimentales.

Transition	λ (nm)	$\int \sigma_a(\lambda)d\lambda(10^{-20}\text{cm.nm})$	$f_{\text{exp}} (10^{-8}. 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$S_{\text{EDexp}}(10^{-20} \text{ cm}^2)$
$^3H_4 \rightarrow ^3H_5$	4668,4	14,6	26,9	-0,2
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	2231,4	28,7	65,1	0,9
$^3H_4 \rightarrow ^3F_2$	1968,6	85,1	248,1	3,0
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6, ^3F_2$	2035,6	113,8	310,23	3,9
$^3H_4 \rightarrow ^3F_3$	1556,88	115,7	539,2	5,2
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1445,96	45,1856	244,88	2,2
$^3H_4 \rightarrow ^3F_{3,4}$	1525,73	160,8816	781,42	7,3
$^3H_4 \rightarrow ^1G_4$	1007,1	2,47	28,097	0,1674
$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	588,42	5,50	179,44	0,6454
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	481,42	3,91	190,32	0,5588
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$	468,61	5,70	293,2	0,8376
$^3H_4 \rightarrow ^1I_6$	460,06	2,50	133,42	0,3741
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$	466,00	8,20	426,54	1,2127
$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	443,33	14,53	835,13	2,5556

Le calcul donne un résultat négatif en ce qui concerne la force de transition dipolaire électrique de la transition $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$. Dans la littérature, cette transition n'est, la plupart du temps, pas prise en compte dans le calcul des paramètres de JuddOfelt. Il est en effet difficile de déterminer précisément son aire, car la mesure autour de 4 μm , en utilisant un spectrophotomètre FT-IR, est moins précise. De plus la transition est de très faible intensité.

III.C. CALCUL DES PARAMETRES DE JUDD-OFELT.

Lors de l'ajustement par la méthode des moindres carrés, on peut choisir d'inclure ou non une transition. Chaque transition a une influence plus ou moins importante sur les valeurs des Ω_t en fonction des éléments de matrice dipolaire électrique U_t (et dans une moindre mesure des éléments de

matrice dipolaire magnétique $\|L + 2S\|$ qui lui sont associés). De plus, la prise en compte ou non des déssommations des transitions donnant lieu à des recouvrements de bandes influence également ces valeurs.

III.C.1. INFLUENCE DES TRANSITIONS PRISES EN COMPTE LORS DU CALCUL

Le Tableau 6 présente les valeurs des paramètres Ω_i obtenus par la méthode standard et normalisée (cf. chapitre 3 II.b.4.) pour différents cas, pour lesquels les transitions sont séparées ou non.

Tableau 6 : Paramètres de Judd-Ofelt calculés en fonction des transitions incluses dans l'ajustement.

Transition	Niveaux inclus											
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	x		x		x		x		x		x	
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$							x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$							x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_2$	x	x	x	x	x	x						
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$							x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$							x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_{3,4}$	x	x	x	x	x	x						
${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$									x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^1I_6$									x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1, {}^1I_6$			x	x	x	x						
${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$					x	x					x	x
Ω_{2st}	-1,66	2,34	-0,32	1,55	-0,45	1,48	0,90	0,89	0,92	0,92	0,89	0,89
Ω_{4st}	8,60	3,27	6,70	4,37	6,66	4,30	5,02	5,04	4,98	5,00	4,86	4,87
Ω_{6st}	2,13	4,91	2,65	4,59	2,81	4,77	4,53	4,51	4,55	4,52	4,85	4,84
δ_{st}	8,09	0,53	7,15	0,49	6,55	0,52	8,26	0,47	6,99	0,39	6,79	0,42
Ω_{2norm}	3,59	1,34	3,28	1,09	2,45	0,55	0,05	2,09	-0,33	1,76	-0,75	1,61
Ω_{4norm}	3,56	3,26	4,08	3,65	4,11	3,64	3,41	3,42	4,25	3,99	4,29	3,99
Ω_{6norm}	-2,15	7,08	-2,27	7,05	-2,12	7,88	-1,41	5,46	-1,62	5,44	-1,54	5,78
δ_{norm}	1,08	0,45	0,95	0,40	0,98	0,42	1,11	0,39	0,97	0,34	0,98	0,39

Il apparait clairement que l'introduction de la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ dans le calcul introduit une forte déviation et des valeurs négatives de Ω_2 dans le cas de la méthode standard et de Ω_2 et Ω_6 avec la méthode normalisée. L'introduction de la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ également pour effet de déstabiliser l'ajustement, ce qui se traduit par une augmentation de la valeur de l'écart type dans tous les cas. Cependant, lorsque le nombre de transitions prises en compte diminue, c'est-à-dire lorsqu'on n'introduit plus ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1, {}^1I_6$ (dissociées ou non), on observe une légère augmentation des valeurs de δ . Il est nécessaire de considérer au moins 5 transitions lors de l'ajustement, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ et ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ non comprises.

III.C.2. INFLUENCE DE LA DESSOMMATION

Partant d'un ajustement où toutes les transitions sont prises en compte, exceptées ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ et ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$, les transitions sont successivement et alternativement séparées afin d'observer l'évolution des paramètres de Judd-Ofelt.

Tableau 7 : Effet de la séparation des transitions sur les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt.

Transition			Niveaux inclus								
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$											
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$			x				x	x		x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$			x				x	x		x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_2$			x	x					x		
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$					x		x		x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$					x		x		x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_{3,4}$			x	x	x		x				
${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$			x	x	x	x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$			x	x	x	x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$			x	x	x	x	x	x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$						x		x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^1I_6$						x		x	x	x	x
${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1, {}^1I_6$				x	x		x				
${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$											
Ω_{2st}	2,34	1,55	1,36	0,50	5,21	1,17	1,55	20,79	0,92	0,89	
Ω_{4st}	3,27	4,37	4,36	5,56	4,11	5,67	4,12	4,12	5,00	5,04	
Ω_{6st}	4,91	4,59	4,62	4,34	4,43	4,18	4,68	3,38	4,52	4,51	
δ_{st}	0,53	0,49	0,43	0,52	0,47	0,49	0,38	1,13	0,39	0,47	
Ω_{2norm}	1,34	1,09	1,66	0,30	0,99	1,68	1,56	1,97	1,76	2,09	
Ω_{4norm}	3,26	3,65	3,67	3,97	3,84	3,66	3,87	3,99	3,99	3,42	
Ω_{6norm}	7,08	7,05	6,42	5,52	7,07	5,25	6,44	5,39	5,44	5,46	
δ_{norm}	0,45	0,40	0,37	0,42	0,36	0,39	0,33	0,38	0,34	0,39	

La dissociation des transitions (${}^3H_6, {}^3F_2$) entraîne une stabilisation du système et influence principalement les valeurs de Ω_2 car la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$ possède une valeur de U_2 très supérieure aux autres transitions.

La séparation des transitions 3F_3 , et 3F_4 entraîne au contraire une déstabilisation importante du système, en particulier sur les valeurs de Ω_2 et Ω_6 . Ce phénomène a déjà été observé par Carnall [13], qui préconise d'ajuster ces deux transitions ensemble, leur déssommation étant trop complexe et entraînant des erreurs trop importantes.

La séparation des transitions (${}^3P_1, {}^1I_6$) entraîne une légère stabilisation du système, leurs éléments de matrices dipolaires électriques étant très faibles. Dans le cas de la méthode normalisée cependant, ils influent fortement sur la valeur de Ω_2 .

Cette étude de la séparation des « groupes de transition » deux à deux montre que la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_{3,4}$ doit être prise en compte comme une seule et même transition afin de minimiser l'écart-type et stabiliser l'ajustement. Les valeurs de δ sont minima pour le cas où ${}^3F_{3,4}$ sont considérés ensemble

alors que les groupements (3P_1 , 1I_6) et (3H_6 , 3F_2) sont traités séparément (résultats soulignés en vert dans le Tableau 7).

La prise en compte de la transition 3P_1 indépendamment de la 1I_6 n'apporte pas d'amélioration quant aux valeurs de l'écart type.

De ces tableaux se dégagent quatre tendances pour les valeurs de Ω_i , présentant des déviations standards plus faibles et qui donnent lieu à des valeurs de rapports de branchements et de durée de vie différentes. Le Tableau 8 indique les 4 cas extrêmes retenus ainsi que le cas qui semble le plus favorable (transitions dissociées sauf $^3F_{3,4}$), étudié par la méthode standard et normalisée :

Tableau 8 : Différents jeux de paramètres phénoménologiques calculés.

Cas	Transitions	Méthode	Ω_2	Ω_4	Ω_6
1	Réunies	Standard	1,55	4,37	4,59
2	Réunies	Normalisée	1,09	3,65	7,05
3	Dissociées	Standard	0,92	5,00	4,52
4	Dissociées	Normalisée	1,76	3,99	5,44
S	Dissociées sauf $^3F_{3,4}$	Standard	1,55	4,12	4,68
N	Dissociées sauf $^3F_{3,4}$	Normalisée	1,56	3,87	6,44

III.D. RESULTATS

Les rapports de branchement et les durées de vie des niveaux émetteurs, calculés pour les 6 cas selon les Equations 41 et 42 (cf. chapitre 3 II.b.5.) sont présentés dans le Tableau 9 :

Tableau 9 : Rapports de branchements et durées de vies calculés selon la méthode de Judd-Ofelt.

Niveau excité	Niveau final	Rapport de branchement (%)						Moyenne	Longueur d'onde d'émission (nm)
		Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	S	N		
3P_0	1D_2	0	0	0	0	0	0	0	2600
	1G_4	2	2	2	2	2	2	2	910
	3F_4	12	11	13	11	12	11	12±2	715
	3F_3	0	0	0	0	0	0	0	695
	3F_2	15	12	9	18	16	16	14±5	635
	3H_6	12	21	12	15	13	18	16±5	602
	3H_5	0	0	0	0	0	0	0	536
	3H_4	58	54	63	54	57	53	58±5	480
	Durée de vie (μ s)	38,1	42,2	36,6	38,9	40,3	39,4	39±3	
3P_1	3P_0	0	0	0	0	0	0	0	18000
	1D_2	0	0,2	0	0	0	0,3	0	2300

1G_4	1	1	1	1	1	1	1	870
3F_4	11	10	12	10	11	10	11 ± 1	692
3F_3	17	14	14	18	17	16	16 ± 2	671
3F_2	7	5,4	4	7	7	7	6 ± 2	615
3H_6	8	13	8	10	9	11,4	10 ± 3	593
3H_5	35	37,2	37	34	34	35,3	36 ± 2	520
3H_4	21	19,2	24	20	21	19	21 ± 3	468
Durée de vie (μs)	38,8	41,5	37,5	39,5	40,3	39,3	39 ± 3	
1I_6	3P_1	0	0	0	0	0	0	25000
	3P_0	0	0	0	0	0	0	10500
	1D_2	3	4	2	3	3	3 ± 1	2100
	1G_4	50	48,3	50,5	50	50	49 ± 2	840
	3F_4	35	35	35	35	35	35 ± 1	674
	3F_3	0	0	0	0	0	0	654
	3F_2	2	3	2	2	3	2 ± 1	601
	3H_6	1	1	1,2	1	1	1	580
	3H_5	0	0,3	0,3	0	0	0	511
	3H_4	9	8,4	9	9	9	9 ± 1	460
Durée de vie (μs)		163	148	153	159	167,5	150	157 ± 9

III.D.1. RAPPORTS DE BRANCHEMENT

Etant donné le peuplement des niveaux, les transitions en provenance du 3P_1 et du 1I_6 sont les moins probables. Cependant, les rapports de branchements et les longueurs d'onde de transition permettent d'expliquer le spectre d'émission observé Figure 6. Par ailleurs, les émissions dans le orange et le rouge, intéressantes pour notre étude et correspondant aux transitions entre les niveaux 3P_0 et 3H_6 et 3F_2 respectivement, présentent des rapports de branchements très variables selon les paramètres de Judd-Ofelt utilisés. Pour les cas 1, 4 et S, le rapport de branchement pour la transition orange est inférieur à celui de la transition rouge. Alors que pour les cas 2, 3 et N, il lui est supérieur.

III.D.2. DUREE DE VIE

La durée de vie radiative du niveau 3P_0 calculée selon Judd-Ofelt est de $39 \pm 3 \mu s$ et est inférieure à la durée de vie de fluorescence mesurée (cf II.d.2) à température ambiante (41 μs) mais correspond avec la durée de vie de fluorescence à basse température, et donc concernant uniquement le niveau 3P_0 , qui est de 37 μs .

Grâce aux calculs de Judd-Ofelt, on constate que la durée de vie du niveau 1I_6 (157 μs) est très largement supérieure à celle du niveau émetteur 3P_0 . À température ambiante, le niveau 1I_6 est peuplé et peut donc se désexciter vers le niveau 3P_0 et entraîner une augmentation de sa durée de vie mesurée

Pour connaître la durée de vie radiative réelle, il faut prendre en compte l'influence des niveaux 1I_6 et 3P_1 , peuplés à température ambiante. Il est possible de calculer cette durée de vie radiative réelle à

partir des durées de vie radiatives des 3 niveaux impliqués. Pour cela il faut tenir compte de la dégénérescence des niveaux et de leur taux de peuplement selon Boltzmann (cf. II.d.2.). La durée de vie radiative du niveau 1I_6 (dégénérescence : 13), est de 157 μs , celle du niveau 3P_1 est de 39 μs (dégénérescence : 3), et celle du niveau 3P_0 est de 39 μs (dégénérescence : 1). La durée de vie radiative effective à température ambiante est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_{rad\ eff}} = \left(\frac{1}{\tau_{rad\ ^3P_0}} + \frac{13e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}}{\tau_{rad\ ^1I_6}} + \frac{3e^{-\frac{\Delta E_2}{kT}}}{\tau_{rad\ ^3P_1}} \right) / \left(1 + 13e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}} + 3e^{-\frac{\Delta E_2}{kT}} \right) \quad \text{Équation 3}$$

k est la constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T est la température de travail en K

ΔE_1 et ΔE_2 sont la différence d'énergie entre le niveau 3P_0 et les niveaux 1I_6 et 3P_1 respectivement.

On trouve alors une durée de vie radiative effective à température ambiante d'environ 43 μs , ce qui correspond à la valeur observée expérimentalement pour le ZBLA : 0,5% Pr^{3+} (cf. II.d.2.).

Néanmoins, ces résultats, notamment concernant les rapports de branchements, mettent en évidence les limites de la théorie de Judd-Ofelt pour la prédiction des phénomènes radiatifs ayant lieu dans les TR. En particulier, le Praséodyme est un cas présentant de nombreuses limitations, développées dans le paragraphe suivant.

III.E. LIMITATIONS ET INCERTITUDES DE LA THEORIE DE JUDD-OFELT

La théorie de Judd-Ofelt est basée sur trois approximations (cf. chapitre 3 II.b.3.), qui correspondent plus ou moins bien à la réalité, en fonction de la TR considérée. Dans le cas du Praséodyme, la dernière approximation, considérant la dégénérescence totale des configurations excitées $4f^{N-1}5d$, ainsi que leur fort écart énergétique avec les états $4f^N$ n'est pas vérifiée. En effet, la configuration $4f^2$ est proche en énergie de la configuration $4f^15d^1$ ($\sim 50000 \text{ cm}^{-1}$) [14], induisant une déssommation complexe du groupe $^3P - ^1I$ [13]. Dans ces conditions, des transitions de faibles énergies peuvent avoir lieu entre les deux configurations [15] et ont déjà été observées dans le cas du Praséodyme [9].

Partant de ce constat, plusieurs observations ont été faites lors de diverses études, concernant les conséquences de cette approximation.

R. Peacock [16] constate qu'il est difficile d'ajuster à la fois les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3F_{3,4}$ et $^3H_4 \rightarrow ^3P - ^1I$ avec les mêmes paramètres phénoménologiques. Les valeurs de Ω_2 sont cependant très peu sensibles à ce problème car seule la transition $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ présente des éléments de matrice réduits U_2 importants.

Par ailleurs de nombreuses études présentent des valeurs de Ω_2 négatives [2, 8, 17-19], et ce, pour diverses matrices vitreuses.

H. Inoue a étudié l'effet du champ cristallin sur les propriétés optiques des ZBLAN dopés Praséodyme [20] en considérant l'effet de la variation de l'écart d'énergie entre la configuration $4f^2$ et la configuration excitée $4f^15d^1$.

E. Dunina propose en 2008 [21] une modification de la théorie permettant de prendre en compte les énergies des états $4f^{N-1}5d$, dans le cas d'interactions interconfigurationnelles dites fortes. Les forces de transition et l'éclatement des niveaux des ions ayant un nombre d'électrons impair (et donc une valeur de J entière) sont plus influencées par la présence de configurations excitées proche. Cette théorie permet de s'affranchir des valeurs de Ω_2 négatives dans la plupart des cas.

Parallèlement, R. S. Quimby a développé une théorie dite de « Judd-Ofelt modifiée » [18] dans laquelle il introduit les rapports de branchements expérimentaux. De cette manière, il augmente le nombre de paramètres lors de l'ajustement ou il permet de travailler avec moins de transitions et donc de s'affranchir des séparations arbitraires entre les transitions dont les bandes d'absorption se recouvrent, par exemple.

P. Goldner[19] a cependant montré que cette théorie modifiée n'était pas primordiale et que de bons résultats peuvent être obtenus en utilisant simplement la méthode normalisée décrite plus haut.

De nombreuses études reportent également l'hypersensibilité [8, 16-18, 22] de la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$. Bien que l'intensité de cette transition dépende fortement de l'environnement de la TR et de la nature de ses plus proches voisins, elle n'est pas pseudo-quadrupolaire [22]. Les forces d'oscillateurs calculées sont très différentes des valeurs mesurées pour cette transition, qui est donc bien souvent omise lors du calcul des Ω_t .

Par ailleurs, Eyal propose d'introduire dans la théorie appliquée au Praséodyme, le calcul des paramètres Ω_t avec $t = 3$ et $t = 5$ (cf chapitre 3 II.b.2) ce qui invalide la troisième approximation mais qui correspond au cas du Praséodyme. En effet les éléments de matrice U_3 et U_5 sont non négligeables dans le cas du Praséodyme et permettent d'expliquer le spectre d'émission, en particulier pour les transitions ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$ et ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ pour lesquels les éléments de matrices pairs sont nuls. U_3 et U_5 étant faibles pour ces transitions, ils permettent d'expliquer la présence de bandes d'émission sur le spectre d'émission ainsi que leurs faibles intensités par rapport aux autres transitions en provenance de ce niveau.

P. Goldner a également étudié la précision de la théorie de Judd-Ofelt [23], calculant des erreurs maximales pouvant atteindre jusqu'à 35 % pour des atomes tels que le Nd^{3+} ou l' Er^{3+} , dont l'analyse souffre pourtant moins des approximations que le Praséodyme. Les imprécisions moyennes sont comprises entre 5 et 15 %. Par ailleurs, il est clair que la déviation dépend également de la matrice hôte. Ces incertitudes se trouvent cependant réduites lors de l'application de versions modifiées de la théorie, comme celles proposées par R. S. Quimby [18] ou E. Dunina [21] par exemple.

Plusieurs approches sont possibles pour limiter les incertitudes liées à la méthode de Judd-Ofelt, en particulier lors de l'étude du Praséodyme. Cependant, elles ne permettent jamais de les compenser totalement et nécessitent parfois l'ajout de variables ajustables prenant des valeurs inconsistantes avec la théorie. Cette étude montre néanmoins qu'en utilisant la théorie normalisée, des résultats cohérents, donnant lieu à des valeurs moyennes peuvent être obtenus, en s'affranchissant tout de même des transitions hypersensibles.

V. ETUDE DES RAPPORTS DE BRANCHEMENTS EXPERIMENTAUX

Parallèlement à la méthode de Judd-Ofelt, il est possible de calculer expérimentalement les valeurs des rapports de branchements d'un niveau dont on connaît le spectre d'émission.

IV.A. PRINCIPE

Lors de l'excitation du Praséodyme à 443 nm, on vient peupler le niveau 3P_2 qui, par désexcitation non radiative vient peupler le niveau 3P_0 . Ce dernier est le niveau émetteur pour les transitions dans le bleu à 480 nm(0), l'orange à 603 nm(1) et le rouge à 635 nm (2). Mais également dans le vert (535 nm) et dans l'IR (à 715, 909 et 2600 μm). Afin de simplifier la démonstration, on suppose que le niveau 3 ne se désexcite que vers les niveaux 2, 1 et 0. On part de l'équation de population du niveau 3 (3P_0) (cf chapitre 6).

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_a(\lambda_a)N_0n_p - \frac{N_3\beta_{3\rightarrow 0}}{\tau_3} - \frac{N_3\beta_{3\rightarrow 1}}{\tau_3} - \frac{N_3\beta_{3\rightarrow 2}}{\tau_3} \quad \text{Équation 4}$$

σ_a est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde λ_a ,

N_i est le nombre d'ions dans l'état i ,

n_p est le nombre de photons de pompe,

$\beta_{i \rightarrow j}$ est le rapport de branchement entre les niveaux i et j ,

τ_i est la durée de vie du niveau i .

L'intensité de fluorescence intégrée correspondant à la transition $3 \rightarrow 0$ est proportionnelle au rapport de branchement multiplié par l'énergie du photon à la longueur d'onde considérée :

$$I_{3 \rightarrow 0}^{int} = A \cdot \frac{\beta_{3 \rightarrow 0}}{\tau_3} \cdot N_3 \cdot \frac{hc}{\lambda_{3 \rightarrow 0}} I_{3 \rightarrow 1}^{int} = A \cdot \frac{\beta_{3 \rightarrow 1}}{\tau_3} \cdot N_3 \cdot \frac{hc}{\lambda_{3 \rightarrow 1}} I_{3 \rightarrow 2}^{int} = A \cdot \frac{\beta_{3 \rightarrow 2}}{\tau_3} \cdot N_3 \cdot \frac{hc}{\lambda_{3 \rightarrow 2}} \quad \text{Équation 5}$$

A est un coefficient de proportionnalité dû au montage. Après étalonnage et correction des spectres, on peut considérer que A est constant pour toutes les transitions. On peut alors faire le rapport deux à deux des intensités de fluorescences intégrées issus de N_3 :

$$R_{10} = \frac{I_{3 \rightarrow 1}^{int}}{I_{3 \rightarrow 0}^{int}} = \frac{\beta_{3 \rightarrow 1} \lambda_{3 \rightarrow 0}}{\beta_{3 \rightarrow 0} \lambda_{3 \rightarrow 1}} R_{20} = \frac{I_{3 \rightarrow 2}^{int}}{I_{3 \rightarrow 0}^{int}} = \frac{\beta_{3 \rightarrow 2} \lambda_{3 \rightarrow 0}}{\beta_{3 \rightarrow 0} \lambda_{3 \rightarrow 2}} \quad \text{Équation 6}$$

Par ailleurs, on sait que pour un niveau considéré (niveau 3) la somme des rapports de branchements est égale à 1 :

$$\beta_{3 \rightarrow 0} + \beta_{3 \rightarrow 1} + \beta_{3 \rightarrow 2} = 1 \quad \text{Équation 7}$$

Si on remplace les rapports de branchements dans l'Équation 7, on en déduit le rapport de branchement :

$$\beta_{3 \rightarrow 0} = \frac{1}{R_{00} \frac{\lambda_{3 \rightarrow 0}}{\lambda_{3 \rightarrow 0}} + R_{10} \frac{\lambda_{3 \rightarrow 1}}{\lambda_{3 \rightarrow 0}} + R_{20} \frac{\lambda_{3 \rightarrow 2}}{\lambda_{3 \rightarrow 0}}} = \frac{\lambda_{3 \rightarrow 0}}{R_{00} \lambda_{3 \rightarrow 0} + R_{10} \lambda_{3 \rightarrow 1} + R_{20} \lambda_{3 \rightarrow 2}} \quad \text{Équation 8}$$

Pour les autres rapports de branchements, c'est-à-dire du niveau 3 vers les niveaux inférieurs qui ne sont pas le niveau fondamental (0), on a donc :

$$\beta_{3 \rightarrow 1} = R_{10} \frac{\lambda_{3 \rightarrow 1}}{\lambda_{3 \rightarrow 0}} \beta_{3 \rightarrow 0} = \frac{R_{10} \lambda_{3 \rightarrow 1}}{\lambda_{3 \rightarrow 0} + R_{10} \lambda_{3 \rightarrow 1} + R_{20} \lambda_{3 \rightarrow 2}} \quad \text{Équation 9}$$

$$\beta_{3 \rightarrow 2} = R_{20} \frac{\lambda_{3 \rightarrow 2}}{\lambda_{3 \rightarrow 0}} \beta_{3 \rightarrow 0} = \frac{R_{20} \lambda_{3 \rightarrow 2}}{\lambda_{3 \rightarrow 0} + R_{10} \lambda_{3 \rightarrow 1} + R_{20} \lambda_{3 \rightarrow 2}} \quad \text{Équation 10}$$

On a donc accès aux rapports de branchements à partir des intensités de fluorescences intégrées et des longueurs d'onde d'émissions.

De manière généralisée dans le cas d'un système à n niveaux, pour un pompage entre un niveau 0 et un niveau j, l'équation de population s'écrit :

$$\frac{dN_j}{dt} = W_p - \sum_i N_j \frac{\beta_{j \rightarrow i}}{\tau_j} \quad \text{Équation 11}$$

L'intensité de fluorescence associée à chaque transition vaut :

$$I_{j \rightarrow i}^{int} = A. \frac{\beta_{j \rightarrow i}}{\tau_j} \cdot \frac{hc}{\lambda_{j \rightarrow i}} \quad \text{Équation 12}$$

Le rapport entre les transitions $j \rightarrow i$ et $j \rightarrow 0$ s'écrit :

$$R_{i0} = \frac{I_{j \rightarrow i}^{int}}{I_{j \rightarrow 0}^{int}} = \frac{\beta_{j \rightarrow i} \lambda_{j \rightarrow 0}}{\beta_{j \rightarrow 0} \lambda_{j \rightarrow i}} \quad \text{Équation 13}$$

La somme des rapports de branchements est égale à 1 :

$$\sum_{i=0}^j \beta_{ij} = 1 \quad \text{Équation 14}$$

On en déduit le rapport :

$$\beta_{j \rightarrow 0} = \sum_{i=0}^{j-1} \frac{1}{R_{i0} \frac{\lambda_{j \rightarrow i}}{\lambda_{j \rightarrow 0}}} \quad \text{Équation 15}$$

Et, de manière générale :

$$\beta_{j \rightarrow i} = \frac{R_{i0} \frac{\lambda_{j \rightarrow i}}{\lambda_{j \rightarrow 0}}}{\sum_{k=0}^{j-1} R_{k0} \frac{\lambda_{j \rightarrow k}}{\lambda_{j \rightarrow 0}}} = \frac{R_{i0} \lambda_{j \rightarrow i}}{\sum_{k=0}^{j-1} R_{k0} \lambda_{j \rightarrow k}} \quad \text{Équation 16}$$

IV.B. APPLICATION AU CAS DU ZBLA : PR³⁺

Dans un premier temps, le spectre d'émission du ZBLA : Pr³⁺ est enregistré sur une large gamme de longueurs d'onde, de 450 à 1000 nm, afin de pouvoir observer toutes les transitions provenant du niveau ³P₀. On considère que le rapport de branchement pour la transition ³P₀ → ¹D₂ est égal à 0, compte tenu des valeurs théoriques données par la théorie de Judd-Ofelt. Le spectre présenté Figure 21a été obtenu pour une excitation de 443 nm et une détection par un OSA.

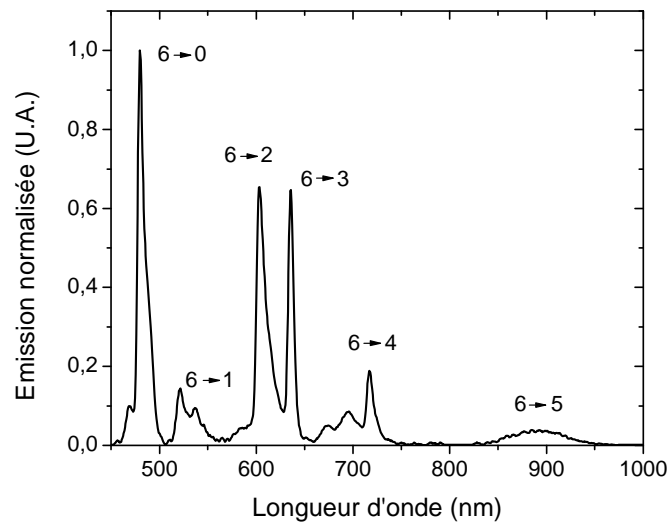


Figure 21 : Spectre d'émission normalisée du Pr : ZBLA.

Six transitions sont donc possibles à partir du niveau ³P₀ (niveau 6) : vers ¹G₄ (niveau 5), ³F₄ (niveau 4), ³F₂ (niveau 3), ³H₆ (niveau 2), ³H₅ (niveau 1) and ³H₄ (niveau 0). $\beta_{3P_0 \rightarrow 3F_3}$ est considéré comme étant égal à 0, d'après les calculs de Judd-Ofelt. Les aires sous les pics ont été calculées sans prendre en compte les épaulements, liés aux transitions en provenance du niveau ³P₁ (Figure 22).

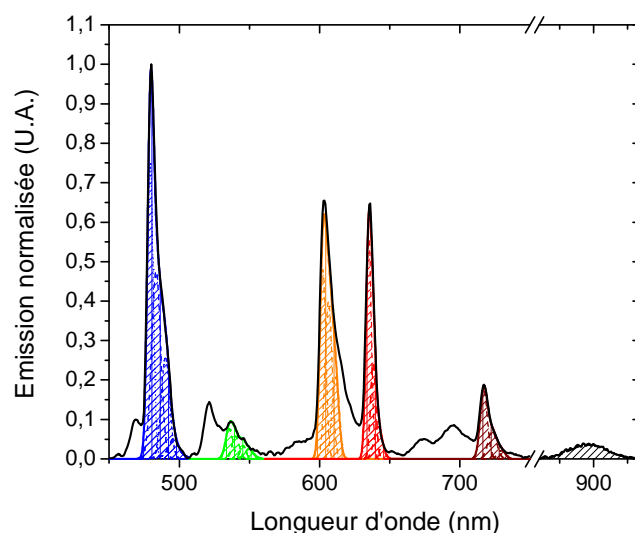


Figure 22 : Calculs des aires correspondant aux 6 transitions en provenance du niveau 3P_0 .

Le Tableau 10 récapitule les longueurs d'onde d'émissions, l'intensité intégrée, les valeurs des ratios ainsi que les rapports de branchements calculés à partir du spectre d'émission.

Tableau 10 : Données expérimentales utilisées pour le calcul des rapports de branchements.

Transition	$\lambda(\text{nm})$	Intensité intégrée (nm)	Ratios	Rapports de branchements (%)	Ratios				S	N	
					1	2	3	4			
$^3P_0 \rightarrow ^1G_4$	890,8	$I_{6 \rightarrow 5}^{int}$	1,7	R ₅₀	0,16	10	2	2	2	2	2
$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$	719,3	$I_{6 \rightarrow 4}^{int}$	1,9	R ₄₀	0,18	9	12	11	13	11	12
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	635,7	$I_{6 \rightarrow 3}^{int}$	4,7	R ₃₀	0,45	19	15	12	9	18	16
$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	604,6	$I_{6 \rightarrow 2}^{int}$	6,8	R ₂₀	0,63	26	12	21	12	15	13
$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	538,1	$I_{6 \rightarrow 1}^{int}$	1,3	R ₁₀	0,13	4	0	0	0	0	0
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	483,3	$I_{6 \rightarrow 0}^{int}$	10,4	R ₀₀	1	32	58	54	63	54	57

Ces rapports de branchements sont différents de ceux obtenus par la théorie de Judd-Ofelt. En particulier pour la transition dans le bleu. Des phénomènes de réabsorption peuvent se produire à la longueur d'onde d'émission dans le bleu (480 nm) conduisant à un calcul sous-estimé du rapport de branchement pour cette transition et surestimé pour les autres. De plus, la transition verte à 538,1 nm n'est pas prise en compte dans le calcul de Judd-Ofelt. La transition $^1I_6 \rightarrow ^3F_2$ a lieu autour de 600 nm, il est donc possible qu'une partie de l'aire expérimentale soit due à cette transition. L'intensité dans l'orange est donc légèrement surestimée à cause de ce phénomène.

On peut tout de même comparer les rapports d'intensité des transitions orange et rouge dans le cas de l'expérience et du calcul, en gardant en tête que le rapport réel est probablement inférieur au résultat expérimental :

Tableau 11 : Rapport des rapports de branchements obtenus par le calcul et par la mesure.

	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	S	N	Expérience
β_{orange}	13	21	12	16	13	18	26
β_{rouge}	15	12	9	17	16	16	19
$\frac{\beta_{\text{orange}}}{\beta_{\text{rouge}}}$	0,866	1,75	1,33	0,94	0,81	1,12	1,37

Le cas 3 présente la valeur la plus proche pour le rapport d'intensité des transitions orange et rouge. Mais ces résultats montrent encore une fois les limitations de la théorie de Judd-Ofelt, qui, selon la méthode utilisée, donne des résultats très différents.

De plus, la théorie de Judd-Ofelt étudie les transitions en provenance des différents niveaux, sans prendre en compte la thermalisation de Boltzmann ayant lieu à température ambiante, c'est pourquoi il est délicat de comparer le calcul aux résultats expérimentaux car ils sont influencés par les transitions en provenance des niveaux supérieurs.

V. SECTION EFFICACE D'EMISSION

Dans un premier temps on utilise la méthode de McCumber, basée sur le calcul de la section efficace d'émission à partir du spectre d'absorption et de la structure énergétique de l'ion. Nous utilisons ensuite la formule de Füchtbauer-Ladenburg afin de confirmer nos résultats. Pour utiliser cette méthode il faut connaître précisément le spectre d'émission de la TR dans la matrice hôte, la durée de vie radiative du niveau émetteur ainsi que les rapports de branchement qui lui sont associés.

V.A. MCCUMBER

Afin de déterminer la valeur de la section efficace d'émission pour la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ par la méthode de McCumber (réciprocité), il est nécessaire de connaître l'énergie de la « Zéro Line ». Cette énergie correspond à la longueur d'onde d'absorption du niveau Stark le plus bas de l'état fondamental 3H_4 vers le niveau Stark le plus bas de l'état excité 3P_0 (cf chapitre 3 II.c.2). Cette valeur est déterminée expérimentalement par superposition du pic d'absorption à basse température et du pic d'émission normalisée correspondant à cette transition (Figure 23). Il est relativement difficile de faire cette détermination dans le cas du Praséodyme, les maxima des spectres d'absorption et d'émission ne se superposant pas.

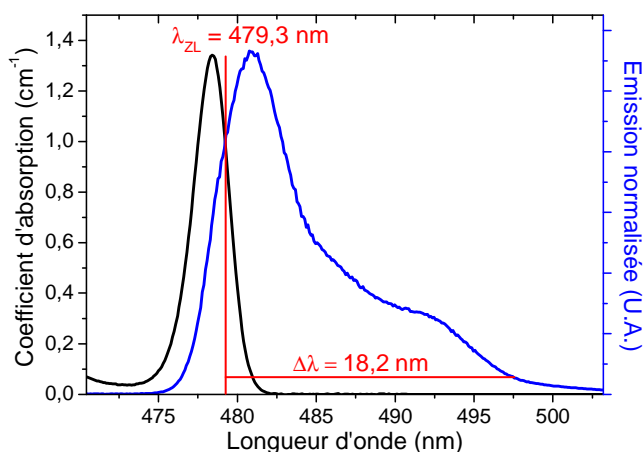


Figure 23 : Détermination de la Zéro Line.

La longueur d'onde de la Zéro Line, pris à l'intersection des deux spectres, dans le cas des verres étudiés ici est de 479,3 nm, soit $4,1 \cdot 10^{-19}$ J ou 2,59 eV ($1 \text{ eV} = 1,60217646 \cdot 10^{-19}$ J). Elle peut également être prise au sommet du pic d'absorption.

Afin de déterminer l'écart en énergie entre les niveaux Stark, la largeur de la raie d'émission peut être mesurée entre la ZL ou le maximum d'absorption, et la longueur d'onde à 5% de l'intensité maximum d'émission. En fonction des bornes choisies, on obtient 4 valeurs différentes de section efficace d'émission, nous permettant de déterminer l'incertitude sur ce calcul, qui est de $0,2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$.

Pour la suite des calculs, nous avons considéré le cas moyen ou la Zéro-Line est prise à l'intersection des deux spectres et la largeur de raie comprise entre la Zéro-Line et la longueur d'onde à 5% de l'intensité d'émission maximum. La largeur de la raie est alors de 18,2 nm, ce qui correspond à un écart énergétique entre les 9 niveaux Stark du fondamental $^3\text{H}_4$ de $98,56 \text{ cm}^{-1}$. À partir de cette valeur, les fonctions de partitions des niveaux impliqués ont été calculées. La fonction de partition du niveau excité $^3\text{P}_0$ vaut 1 et la fonction de partition calculée pour le niveau fondamental $^3\text{H}_4$ (9 niveaux Stark) est de 2,56 (cf. chapitre 3 II.c.2.).

La Figure 24 représente les sections efficaces d'absorption et d'émission pour la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$.

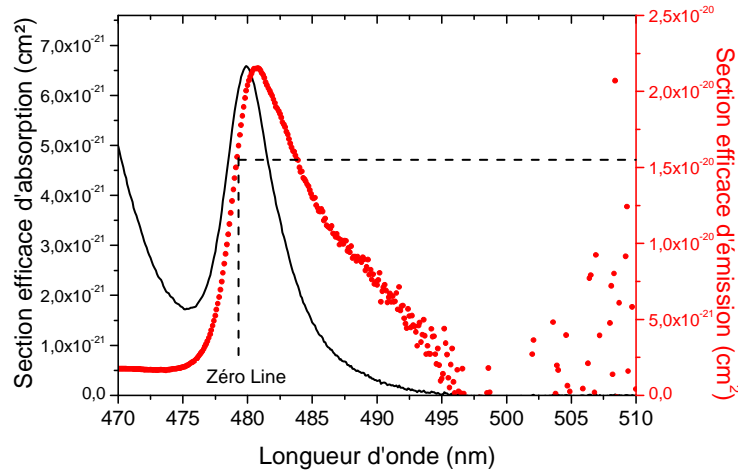


Figure 24 : Section efficace d'émission déterminée par la méthode de McCumber pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$.

La valeur de la section efficace d'émission maximum à 480,8 nm est de $2,2 \cdot 10^{-21} \pm 0,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. A la Zéro Line, elle est de $1,6 \cdot 10^{-21} \pm 0,2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$.

V.B. FÜCHTBAUER-LADENBURG

A partir du spectre d'émission normalisé, de la variation de l'indice en fonction de la longueur d'onde (déterminée au chapitre 2 par une loi de Cauchy) et des données spectroscopiques calculées selon Judd-Ofelt, il est possible de calculer la section efficace d'émission pour chaque transition (cf. chapitre 3 Equation 59).

Dans ce paragraphe, les sections efficaces d'émission sont calculées pour les transitions suivantes :

${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ à 479,3 nm

${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ à 520 nm

${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ à 602 nm

${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ à 634,6 nm

V.B.1. À PARTIR DE JUDD-OFELT

Les sections efficaces d'émissions sont calculées grâce aux valeurs de durées de vie et de rapports de branchements pour les 6 cas définis en section III.c.2 par la méthode de Judd-Ofelt, correspondant aux 6 jeux de valeurs des Ω_t . De cette manière, il est possible de définir une section efficace d'émission moyenne et d'estimer l'incertitude sur les valeurs. La transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ne sera pas étudiée car le rapport de branchement pour cette transition, calculé selon Judd-Ofelt, est nul. Il faudrait introduire les Ω_3 et Ω_5 lors de l'ajustement pour connaître sa valeur. Le Tableau 12 donne les valeurs au

maximum de la section efficace d'émission pour les différentes transitions dans le visible, pour les 6 cas calculés selon Judd-Ofelt. Pour toutes les transitions, les cas 2 et 3 ont souvent donné des valeurs très éloignées des autres. La moyenne est calculée en ne prenant pas en compte les valeurs extrêmes (en gris dans le tableau).

Tableau 12 : Sections efficaces d'émissions calculées selon Füchtbauer-Ladenburg, pour les 6 jeux de paramètres définis par la théorie de Judd-Ofelt.

Transition	Section efficace d'émission calculée selon Füchtbauer-Ladenburg (10^{-20} cm ²)							
	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	S	N	moyenne	incertitude
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	4,21	3,57	4,84	3,89	3,95	3,76	4,0	$\pm 0,3$
$^3P_1 \rightarrow ^3H_5$	3,61	3,64	3,99	3,52	3,42	3,65	3,5	$\pm 0,2$
$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	2,54	3,75	2,46	3,00	2,43	3,44	2,9	$\pm 0,6$
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	5,47	3,99	3,33	5,95	5,57	5,70	5,7	$\pm 0,3$

Ces résultats mettent en avant les limitations de la théorie de Judd-Ofelt pour le Praséodyme. Pour la transition orange notamment, les valeurs de sections efficaces d'émission sont très différentes en fonction des cas et on note des écarts allant jusqu'à 30%. On peut convenir que la valeur réelle se situe entre les deux extrêmes, mais il est difficile de déterminer précisément la section efficace d'émission pour ces transitions. On retiendra alors une valeur moyenne pour chaque transition, donnant une bonne idée de la valeur effective de la section efficace d'émission.

Par ailleurs, la transition dans le vert montre une section efficace d'émission du même ordre de grandeur que les autres. Ce résultat est à nuancer car cette transition est moins probable que les autres, en partie parce qu'elle provient du niveau 3P_1 , beaucoup moins peuplé que le 3P_0 à température ambiante (cf II.c.2.).

V.B.2. COMPARAISON AVEC MCCUMBER

La méthode de McCumber est plus proche de la réalité car les données utilisées lors du calcul sont plus précises. On a également vu les limitations de la théorie de Judd-Ofelt. Les résultats obtenus sont donc à nuancer. On constate que les valeurs de sections efficaces d'émission obtenues par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg sont plus élevées que celles calculées par la méthode de la réciprocité. Par contre, l'enveloppe globale de l'intensité est mieux résolue dans le cas de F-L. Aussi, communément, on réajuste les valeurs obtenues par Füchtbauer-Ladenburg sur celles obtenues par McCumber pour la transition vers le fondamental. Le facteur d'ajustement est ensuite appliqué aux autres transitions.

Tableau 13 : Réajustement des sections efficaces d'émissions calculées par Füchtbauer-Ladenburg sur la valeur donnée par la théorie de McCumber.

Transition	Section efficace d'émission (10^{-20} cm ²)		Rapport	Section efficace d'émission (10^{-20} cm ²) Füchtbauer-Ladenburg réajusté
	Füchtbauer-Ladenburg moyenne	McCumber incertitude		
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	4,0	$\pm 0,3$	2,15	1,86
$^3P_1 \rightarrow ^3H_5$	3,5	$\pm 0,2$		2,15
$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	2,9	$\pm 0,6$		1,9
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	5,7	$\pm 0,3$		1,6
				3,1

V.B.3. À PARTIR DES DONNEES EXPERIMENTALES

La durée de vie et les rapports de branchements obtenus expérimentalement ont également été utilisés pour calculer les sections efficaces d'émission (Figure 25).

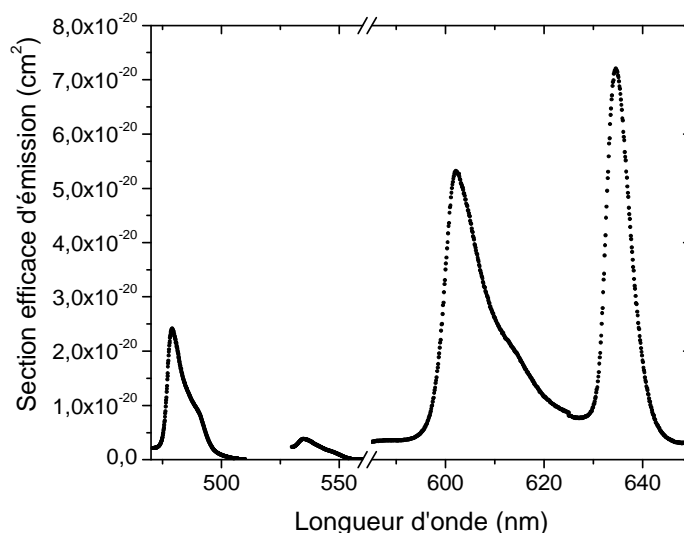


Figure 25 : Section efficace d'émission calculée par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg, grâce aux valeurs expérimentales.

De la même manière, les valeurs obtenues pour la transition dans le bleu sont faussées par le phénomène de réabsorption se produisant à cette longueur d'onde. En effet, à 479 nm, les photons sont réabsorbés et réémis dans le vert, le rouge et l'orange, créant un déséquilibre défavorable la transition bleue et favorable aux autres transitions. Les valeurs de sections efficaces pour les transitions orange et rouge sont donc surestimées mais permettent néanmoins d'en déduire un ordre de grandeur.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans les matrices ZBLAN [12].

Le Tableau 14 récapitule les valeurs obtenues selon les différentes méthodes pour les transitions dans le visible. Il est apparent que nous avons une différence pour la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ entre les valeurs de section efficace d'émission obtenues par McCumber ou expérimentalement (β) et Füchtbauer-Ladenburg. Cependant, la divergence des valeurs obtenues reste raisonnable entre les différentes méthodes donnant une bonne approximation des sections efficaces d'émission pour les transitions considérées.

Tableau 14 : Valeurs des sections efficaces d'émission.

Transition	McCumber	Füchtbauer Ladenburg		
	Section efficaces d'émission (10^{-20}cm^2)	Cas moyen	Expérimental	Réajusté
${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$	2,15	4,0	2,41	2,15
${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$		3,5		
${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$			3,82	1,9
${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$		2,9	5,32	1,6
${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$		5,7	7,21	3,1

VI. CONCLUSION

Dans ce chapitre, les propriétés spectroscopiques de l'ion Praséodyme dans les verres ZBLA ont été étudiées. Les mesures d'absorption et d'émission à température ambiante et basse température ont été présentées, nous permettant de déduire précisément le diagramme d'énergie du Praséodyme dans la matrice ZBLA. De plus, les mesures d'émission à 11 K, température à laquelle il n'y a plus de phénomène de thermalisation, ont permis une analyse plus fine de l'origine des transitions visibles observées. Une étude de l'absorption et de la durée de vie en concentration a été effectuée afin de définir le pourcentage de Praséodyme à introduire dans la matrice pour obtenir une absorption à la longueur d'onde de pompe compatible avec nos objectifs tout en maintenant une durée de vie proche de la durée de vie radiative. Le pourcentage de Praséodyme est donc fixé à 0,5 mol % pour la suite de l'étude. Par ailleurs, l'étude de la durée de vie à basse température a montré un phénomène de peuplement du niveau 3P_0 par désexcitation non radiative du niveau 1I_6 , entraînant une durée de vie effective à température ambiante supérieure à la durée de vie à basse température.

Les différentes mesures expérimentales nous ont permis de déduire les données nécessaires à l'application de la théorie de Judd-Ofelt et à la détermination des paramètres phénoménologiques caractéristiques du couple $Pr^{3+}/ZBLA$. Différents cas ont été étudiés, selon que la méthode utilisée soit standard ou normalisée et les transitions présentant un recouvrement soient séparées ou non. L'influence des transitions hypersensibles $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ et $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ a été discutée tout comme l'influence de la déssommation. Ces paramètres nous ont permis de connaître les rapports de branchements théoriques pour les transitions provenant du niveau 3P_0 , ainsi que la durée de vie radiative des niveaux émetteurs. Dans le cas du niveau 3P_0 , la durée de vie donnée par la théorie de Judd-Ofelt s'est avérée correspondre de manière précise avec la durée de vie mesurée expérimentalement. La théorie de Judd-Ofelt permet donc d'étudier les transitions électroniques ayant lieu dans les matériaux dopés TR. Cependant, elle est basée sur de nombreuses approximations et présente des limitations, en particulier dans le cas du Praséodyme. Ces limitations sont à prendre en compte et les résultats obtenus nous permettent d'approximer les valeurs de sections efficaces d'émission pour les différentes transitions d'intérêt.

La section efficace d'émission a été calculée selon différentes méthodes (McCumber et Füchtbauer-Ladenburg). Les résultats ont été comparés et discutés, afin de déterminer une valeur moyenne et une incertitude sur les sections efficaces d'émissions des transitions dans le vert, le orange et le rouge. Ces caractéristiques sont primordiales pour la modélisation du gain théorique attendu dans nos guides, réalisés par échange ionique.

-
- [1] J. L. Adam and W. A. Sibley, *Journal of Non-Crystalline Solids* **76** (1985), p. 267.
- [2] J. A. Medeiros Neto, D. W. Hewak and H. Tate, *Journal of Non-Crystalline Solids* **183** (1995), p. 201.
- [3] B. Xu, P. Camy, J.-L. Doualan, Z. Cai and R. Moncorgé, *Opt. Express* **19** (2011), p. 1191.
- [4] A. Richter, E. Heumann, E. Osiac, G. Huber, W. Seelert and A. Diening, *Opt. Lett.* **29** (2004), p. 2638.
- [5] T. Förster, *Annalen der Physik* **437** (1948), p. 55.
- [6] D. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953), p. 836.
- [7] B. P. Petreski, P. M. Farrell and S. F. Collins, *Optics Communications* **132** (1996), p. 89.
- [8] M. Eyal, E. Greenberg, R. Reisfeld and N. Spector, *Chemical Physics Letters* **117** (1985), p. 108.
- [9] L. S. Lee, S. C. Rand and A. L. Schawlow, *Physical Review B* **29** (1984), p. 6901.
- [10] M. Braglia, C. Bruschi, G. Dai, J. Kraus, S. Mosso, C. Meneghini, A. Balerna, F. Boscherini, S. Pascarelli and C. Lamberti, *Journal of Non-Crystalline Solids* **256â€“257** (1999), p. 83.
- [11] M. Braglia, G. Dai, S. Mosso, S. Pascarelli, F. Boscherini and C. Lamberti, *Journal of Applied Physics* **83** (1998), p. 5065.
- [12] A. Remillieux, B. Jacquier, C. LinarÃ’s, C. Lesergent, S. Artigaud, D. Bayard, L. Hamon and J. L. Beylat, *Journal of Physics D: Applied Physics* **29** (1996), p. 963.
- [13] W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *The Journal of Chemical Physics* **49** (1968), p. 4412.
- [14] B. Bartolo, O. Forte and B. Walsh, *Judd-Ofelt theory: principles and practices*, Springer Netherlands, (2006).
- [15] M. H. Crozier, *Physical Review* **137** (1965), p. A1781.
- [16] R. Peacock, E. Nieboer, C. Jørgensen, R. Peacock and R. Reisfeld, Springer Berlin / Heidelberg (1975).
- [17] B. E. Bowlby and B. D. Bartolo, *Journal of Luminescence* **100** (2002), p. 131.
- [18] R. S. Quimby and W. J. Miniscalco, *Journal of Applied Physics* **75** (1994), p. 613.
- [19] P. Goldner and F. Auzel, *Journal of Applied Physics* **79** (1996), p. 7972.
- [20] H. Inoue, K. Soga and A. Makishima, *Journal of Non-Crystalline Solids* **325** (2003), p. 282.
- [21] E. Dunina, A. Kornienko and L. Fomicheva, *Central European Journal of Physics* **6** (2008), p. 407.
- [22] C. K. Jorgensen and B. R. Judd, *Molecular Physics* **8** (1964), p. 281.
- [23] P. Goldner, *Molecular Physics* **101** (2003), p. 903.

CHAPITRE 5: GUIDES D'ONDE OPTIQUES OBTENUS PAR ECHANGE IONIQUE SUR LES VERRES ZBLA : PR³⁺

I. Introduction.....	173.
I.a. Etat de l'art	173.
I.b. Les différents types d'échange	173.
I.c. L'échange dans les verres de fluorures	174.
II. L'échange ionique	175.
II.a. Principe.....	175.
II.b. Lois de diffusion ionique	176.
<i>II.b.1. Loi de Fick.....</i>	<i>176.</i>
<i>II.b.2. Equations de Nernst-Planck</i>	<i>178.</i>
II.c. Conséquences de la diffusion	179.
II.d. Propagation d'une onde dans un guide.....	179.
<i>II.d.1. Principe</i>	<i>179.</i>
Approche géométrique	180.
Approche ondulatoire	181.
<i>II.d.2. Différents types de propagation.....</i>	<i>183.</i>
La forme du guide	183.
Le profil d'indice	184.
Nombre de modes guidés	185.
<i>II.d.3. Les pertes optiques.....</i>	<i>185.</i>
Les pertes intrinsèques	185.
Les pertes extrinsèques	185.
<i>II.d.4. Caractérisation des guides par la méthode des m-lines</i>	<i>186.</i>
III. Les guides planaires.....	187.
III.a. Préparation des échantillons.....	187.
<i>III.a.1. Polissage des faces</i>	<i>187.</i>
<i>III.a.2. Principe de l'AFM.....</i>	<i>188.</i>
<i>III.a.3. Résultats</i>	<i>189.</i>
III.b. Montage expérimental.....	190.
III.c. Profil des couches chlorées	191.
<i>III.c.1. Profil d'indice.....</i>	<i>191.</i>
<i>III.c.2. Profil en concentration.....</i>	<i>193.</i>
III.d. Influence des paramètres d'échange	196.
<i>III.d.1. Influence de la température</i>	<i>197.</i>
<i>III.d.2. Influence du temps</i>	<i>198.</i>
<i>III.d.3. Influence du recuit.....</i>	<i>199.</i>
III.e. Plan d'expériences	200.
<i>III.e.1. Principe du plan d'expériences.....</i>	<i>200.</i>
<i>III.e.2. Application à l'échange ionique.....</i>	<i>201.</i>
Facteurs liés à l'échange	201.
Domaine expérimental	202.
Matrice d'expérience et plan d'expérimentation	202.

<i>III.e.3. Résultats</i>	204.
Pourcentage de Chlore	205.
Réponse Y1 : l'épaisseur	206.
Réponse Y2 : indice à 404 nm.....	209.
Réponse Y8 : nombre d'Abbe-Dispersion chromatique.....	212.
<i>III.f. Conclusion</i>	214.
IV. Les guides canalisés protégés	216.
IV.a. Photolithographie	216.
<i>IV.a.1 Dépôt du masque</i>	216.
<i>IV.a.2. Photolithographie</i>	217.
<i>IV.a.3. Gravure du masque</i>	218.
IV.b. L'échange inverse	219.
<i>IV.b.1 Instabilité des couches chlorées</i>	219.
<i>IV.b.2. Processus d'échange inverse</i>	222.
V. Conclusion générale	224.

I. INTRODUCTION

I.A. ETAT DE L'ART

Avec le développement des systèmes optiques pour les télécommunications, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de l'optique intégrée. Les matériaux vitreux, de par leurs multiples compositions et leurs propriétés originales, y occupent une place importante car ils peuvent être mis en forme par diverses techniques [1]. Aujourd'hui, plusieurs technologies permettent de réaliser des microcomposants compacts (pulvérisation cathodique, PECVD, etc. [2]), et parmi elles, l'échange ionique sur les verres. Cette méthode, consistant à mettre en contact un substrat vitreux avec un liquide, un solide, ou un gaz contenant l'ion à échanger, est développée depuis une vingtaine d'années et a fait l'objet de plusieurs revues [2-6]. L'échange ionique peut être utilisé pour la production de composants pour l'optique intégrée comme les multiplexeurs de longueurs d'ondes, les amplificateurs optiques, les lasers ou les capteurs [2]. En fonction des applications visées, différents verres peuvent être utilisés. Les substrats de silicates vitreux sont les plus communs car ils sont produits à faible coût et présentent une fenêtre transmission couvrant le visible et le proche IR. Néanmoins, d'autres compositions telles que les phosphates [7], les germanates [8] ou les fluorures peuvent être utilisés [9]. Aujourd'hui, deux amplificateurs optiques dopés Erbium intégrés sont commercialisés par TeemPhotonics (échange ionique sur des verres de phosphates dopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pour l'amplification dans le proche IR [10, 11]) et CyOptics (couches de silice dopées Er^{3+} , sur substrat de silicium). La technologie de l'échange ionique sur les verres est intéressante car relativement peu coûteuse et adaptée aux applications visées par cette étude.

I.B. LES DIFFERENTS TYPES D'ECHANGE

Dans un premier temps, l'échange d'ions alcalins a été utilisé pour améliorer le comportement mécanique des verres d'oxydes. En 1972, Izawa [12] est le premier à réaliser un guide d'onde par échange ionique Na^+ , $\text{K}^+ \rightarrow \text{Tl}^+$ sur un verre de borosilicate. L'échange des ions Sodium et Potassium par des ions Thallium entraîne une augmentation locale de l'indice de réfraction, due à la plus importante polarisabilité électronique des ions Tl^+ . La différence d'indice ainsi créée varie de $5 \cdot 10^{-4}$ à 0,1 et permet le confinement de la lumière dans la partie traitée du substrat vitreux. Le potentiel de cette technologie et les enjeux impliqués sont très importants : le verre est un matériau exploitable commercialement à faible coût, et la diffusion ionique est un procédé « doux », réalisé à basse température ($\leq 400^\circ\text{C}$) et nécessitant peu de matériel de haute technicité. Par ailleurs, les fibres optiques étant également faites en verre, elles peuvent être d'une composition très proche et la concordance d'indice qui en découle permet de prédire de faibles pertes lors du couplage.

Depuis, des progrès significatifs ont été réalisés pour la compréhension de ce phénomène et des caractéristiques des guides obtenus. De nombreuses techniques ont été mises en place pour contrôler ce processus et l'appliquer à une très large variété de matériaux.

L'échange liquide-solide est le plus répandu. Cette technique consiste à mettre le substrat vitreux en contact avec un bain fondu contenant des cations [3]. Un échange se produit alors entre les cations présents dans la matrice et ceux du bain fondu. Cette méthode s'applique à de nombreux substrats cristallins (MnO_2 , oxydes ternaires de type ABO_2 , quaternaires, titanates, niobates, phosphates, aluminates, etc.) ou vitreux (silicates, borosilicates, phosphates, etc.) [3, 4] et peut être soumise à l'influence d'un champ électrique, qui permet d'améliorer le profil de concentration des ions échangés en entraînant leur migration plus profondément dans le substrat [12, 13]. Les différences d'indice pouvant être obtenues par échange ionique liquide-solide varient de 0,001 à 0,1 en fonction de la matrice et du cation échangé. L'échange d'ions Thallium permet d'obtenir les contrastes d'indice les plus importants. Les verres d'oxydes sont les principaux concernés par l'échange ionique liquide-solide, et de nombreuses paires de cations alcalins peuvent être impliquées, ces derniers y étant très mobiles (coefficient de diffusion des ions Na^+ , Rb^+ , K^+ ou Cs^+ , compris entre 10^{-7} et 10^{-11} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ dans la plupart des matrices silicatées) [14].

Des guides d'onde ont également été obtenus par diffusion d'ions à partir d'un film métallique d'argent d'une épaisseur de plusieurs centaines d'Angström déposé sur le substrat [15] (solide-solide). Cette diffusion a lieu à haute température et sous l'effet d'un champ électrique. En fonction du champ électrique appliqué, la profondeur de pénétration des ions Argent varie de 1 à 6 μm et la différence d'indice de 0,01 à 0,08 [3]. Cette technique n'est efficace que dans le cas d'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$.

Plus récemment, un échange ionique a été obtenu dans une matrice vitreuse silicatée par irradiation avec un laser femtoseconde à 800 nm (Ti : saphir) [16, 17]. La zone irradiée est densifiée localement par déplacement des cations composant le verre, entraînant des différences d'indice allant jusqu'à 0,08. Les cations Zn^{2+} , K^+ , Na^+ et Ca^{2+} , constitutifs du verre, se déplacent en périphérie de la zone irradiée, alors seulement composée de cations Si^{4+} . Cette technique fait appel à des phénomènes de migration ionique. Aucun ion extérieur n'est apporté, le contraste d'indice apparaît par migration des cations à l'intérieur de la matrice, à l'inverse de l'échange ionique, pour lequel une source d'ions à échanger est mise en contact avec le matériau.

I.C. L'ÉCHANGE DANS LES VERRES DE FLUORURES

L'échange cationique liquide-solide peut s'adapter aux verres de fluorures contenant du Sodium [18] : on peut citer par exemple l'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ sur des substrats de ZBLAN dopés TR [19]. Cependant, le bain fondu doit être composé de sels purement organiques afin d'éviter toute dévitrification ou corrosion du matériau [20].

L'échange solide-solide s'est avérée efficace pour la création de guides d'onde à la surface de verres de fluorindates dopés TR [21] par diffusion d'un film d'AgF d'environ 70 Å déposé à la surface du verre. Des contrastes d'indices allant jusqu'à 0,03 ont été obtenus par ces méthode.

Dans les verres de fluorozirconates du système ZBLA, la conductivité est essentiellement de type anionique et vaut : $\log \sigma_0 = 7,82 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ [22, 23]. Cette propriété constitue une des différences majeures entre les verres d'oxydes et de fluorures et entraîne une plus grande mobilité des anions par rapport aux cations, au sein de la matrice vitreuse. Cette plus grande mobilité permet de penser que la diffusion anionique dans ces verres est plus aisée que la diffusion cationique. Il a en effet été prouvé

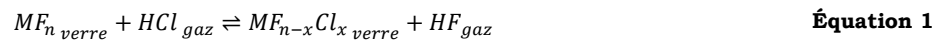
que les ions fluorures peuvent être échangés par différents anions, dont OH^- , OD^- [24], ou Cl^- [25, 26]. Dans notre cas, les énergies de phonons des groupements OH^- et OD^- étant trop élevées pour les applications visées, ils ne seront pas étudiés. De plus, des guides planaires et canalisés ont déjà été obtenus par substitution des ions fluorures par les ions chlorures provenant du chlorure d'Hydrogène [9]. C'est donc cette technique qui a été retenue afin de créer un guide d'onde à la surface des verres ZBLA dopés Praséodyme.

Dans une première partie, les lois régissant le phénomène d'échange ionique seront décrites ainsi que les conséquences de la diffusion d'ion Cl^- au sein de la matrice vitreuse fluorozirconate. Les différents aspects de la propagation d'une onde dans un guide seront également abordés. La deuxième partie traitera des conditions expérimentales et de la synthèse des guides planaires. L'étude des couches chlorées est présentée ainsi que l'étude des différents paramètres d'échange. L'expérimentation est menée selon un plan d'expérience, dans le but d'étudier les interactions éventuelles entre les différents paramètres d'échange. La troisième partie sera consacrée à la synthèse de guides canalisés. Les procédés de photolithographie et d'échange inverse seront également exposés.

II. L'ÉCHANGE IONIQUE

II.A. PRINCIPE

Le procédé d'échange ionique entre un gaz et un verre résulte d'une réaction chimique à la surface du verre, suivie d'une diffusion ionique. En effet, lorsqu'un verre contenant des ions mobiles A^- (ici les ions fluorures) est mis en contact avec une source d'ions B^- (ici les ions chlorures) de même charge, un échange entre ces deux ions est possible. La réaction mise en œuvre à l'interface est en fait un équilibre réversible, illustré par la relation suivante:



La concentration en ion chlorures dans le matériau est restreinte par leur solubilité limite dans le système vitreux. Cette solubilité dépend notamment de la température. Sous l'effet de la température, l'ion B^- échangé va ensuite diffuser dans le matériau, selon les équations de Nernst-Planck [27]. La loi de Fick, utilisée usuellement pour décrire la diffusion ionique dans les verres est en effet une simplification permettant d'illustrer le transport des ions chlorures, car il existe en réalité un champ électrique local qui se forme entre les différentes espèces en présence. La combinaison entre le potentiel chimique d'une espèce et le potentiel électrostatique formé est le potentiel électrochimique. Ainsi, la force motrice de ce phénomène est le gradient de potentiel électrochimique, dépendant du gradient de concentration de l'espèce B et du gradient de potentiel électrique [5]. La diffusion des ions B^- dans le matériau a pour objectif d'uniformiser le potentiel chimique (selon la loi de Fick) ou électrochimique (relation de Nernst-Planck).

La diffusion des ions « dopants » va induire une modification locale de la composition du verre. L'indice de réfraction de la couche formée va par conséquent être plus ou moins modifié en fonction de trois paramètres [3] :

- La différence de polarisabilité ionique entre A et B,
- La différence de rayon ionique entre A et B,
- La différence entre le coefficient d'expansion thermique de la couche et celui du substrat : un stress peut apparaître lors du refroidissement post-échange [28].

Après échange $F \rightarrow Cl$, le coefficient d'expansion thermique de la couche chlorée augmente légèrement par rapport au substrat fluoré. Typiquement, un verre ZBLAN a un coefficient d'expansion thermique de $16,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et ce même verre chloré présente un coefficient d'expansion thermique de $18,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [29].

II.B. LOIS DE DIFFUSION IONIQUE

Le profil d'indice et l'épaisseur de la couche échangée, qui sont directement liés au profil de concentration des ions chlorures dans le verre, sont régis par les lois de diffusion ionique au sein de matrices vitreuses qui sont brièvement décrites ci-dessous.

II.B.1. LOI DE FICK

Le flux J_i d'ions i se déplaçant selon l'axe x , perpendiculairement à l'interface, s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et est décrit par la première loi de Fick [30]. La deuxième loi de Fick n'est valable que pour des conditions très restrictives (systèmes conservatifs, pas de réaction chimique, ...) qui sont rarement réunies. On s'intéressera ici seulement à la première loi, qui relie le flux à la concentration, en supposant que la diffusion s'effectue du milieu hautement concentré vers le milieu faiblement concentré. Pour une diffusion dans une seule dimension de l'espace :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{Équation 2}$$

J_i représente la quantité d'ions mobiles par unité de surface et par unité de temps.

D_i est la diffusivité ou coefficient de diffusion de l'ion i dans la matrice en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$\frac{\partial C_i}{\partial x}$ est le gradient de concentration de l'ion i , en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$.

Dans un espace à 2 dimensions ou plus, cette équation devient:

$$J_i = -D_i \nabla C_i \quad \text{Équation 3}$$

Le coefficient de diffusion dépend de la température lorsque celle-ci est inférieure à la température de transition vitreuse du verre.

Cette variation peut être modélisée par la loi d'Arrhenius [4] :

$$D_i = D_0 e^{-\frac{E_{ai}}{kT}} \quad \text{Équation 4}$$

E_a est l'énergie d'activation en J,

T est la température en K

k est la constante de Boltzmann soit $1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

D_0 est une constante propre à chaque ion.

La seconde loi de Fick découle du fait qu'en réalité, la concentration en ions B⁻ dans le verre évolue au fil du temps, il vient alors, pour une diffusion à une dimension :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}) \quad \text{Équation 5}$$

D_i est supposé indépendante de la concentration :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad \text{Équation 6}$$

Il est nécessaire de connaître les conditions initiales et limites afin de pouvoir résoudre cette équation [24].

A $t=0$, il n'y a aucun ion i dans le verre : $C_i(x,0)=0$

La profondeur de diffusion est une valeur finie : $C_i(\infty, t)=0$

À l'interface gaz-verre, comme la source en ions est considérée comme inépuisable, la cinétique de réaction est très rapide et C_i atteint très rapidement une valeur constante C_s , qui est définie comme suit :

$$C_s = \frac{n_i}{2S} \sqrt{\frac{\pi}{D_i t}} \quad \text{Équation 7}$$

n_i est le nombre de moles d'ions i dans le verre en mol,

S correspond à la surface de l'interface en m^2

t est le temps de diffusion en s.

La solution de l'équation de Fick s'exprime de la manière suivante [25] :

$$C_i = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad \text{Équation 8}$$

Avec une bonne approximation, on peut estimer la profondeur affectée par la diffusion de l'ion i, qui est de l'ordre de $2\sqrt{D_i t}$.

erfc est la fonction erreur complémentaire définie de la manière suivante :

$$erfc(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-t^2} dt \quad \text{Équation 9}$$

Les valeurs prises par cette fonction sont tabulées [31].

II.B.2. EQUATIONS DE NERNST-PLANCK

La diffusion ionique dans les verres peut être décrite de manière plus précise en utilisant les équations de Nernst-Planck, qui permettent de décrire un flux d'ions sous l'influence, à la fois d'un gradient de concentration et d'un champ électrique. C'est en fait une extension de la loi de Fick, correspondant au cas où les particules diffusent sous l'influence de forces électrostatiques. Si l'on considère deux espèces ioniques A et B, les équations de Nernst-Planck sont données par [27] :

$$\Phi_A = -D_A \left[grad C_A + z_A C_A \left(\frac{\mathcal{F}}{RT} \right) grad \varphi \right] \quad \text{Équation 10}$$

$$\Phi_B = -D_B \left[grad C_B + z_B C_B \left(\frac{\mathcal{F}}{RT} \right) grad \varphi \right] \quad \text{Équation 11}$$

Φ_i est le flux de l'espèce considérée en mol.cm⁻².s⁻¹

D_i est la constante de diffusion individuelle en cm².s⁻¹

C_i est la concentration molaire de l'espèce considérée en mol.cm⁻³

z_i est la valence électrochimique

\mathcal{F} est la constante de Faraday (96 485,3399 C.mol⁻¹)

R est la constante des gaz parfaits (8,314472 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T est la température en K

φ est le potentiel électrique en mV ($\frac{RT}{\mathcal{F}}$ s'exprime également en mV).

La première partie de l'équation correspond à la loi de Fick, la deuxième dérive de la loi d'Ohm.

L'électroneutralité du système induit l'égalité suivante :

$$z_A C_A + z_B C_B = \text{constante} \quad \text{Équation 12}$$

L'absence de courant électrique, combiné à l'Équation 12 donne :

$$z_A \Phi_A + z_B \Phi_B = 0 \quad \text{Équation 13}$$

Finalement, on peut décrire le flux de l'ion A au sein de la matrice vitreuse selon l'Équation 14 :

$$\Phi_A = - \left[\frac{D_A D_B (z_A^2 C_A + z_B^2 C_B)}{D_A z_A^2 C_A + D_B z_B^2 C_B} \right] \text{grad} C_A \quad \text{Équation 14}$$

II.C. CONSEQUENCES DE LA DIFFUSION

L'introduction d'ions de nature différente dans la matrice vitreuse induit des modifications structurales à l'origine de modifications de propriétés du verre (cf. chapitre 2 III). Les ions fluorures et chlorures présentent les caractéristiques suivantes :

Tableau 1 : Propriétés des ions fluorures et chlorures.

Ion	Fluor	Chlore	Référence
Coefficient de diffusion D (cm ² .s ⁻¹)		10 ⁻¹⁶	[25]
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	18,899	35,453	
Rayon ionique (pm)	133	181	
Electronégativité de Pauling	3,98	3,16	

La variation d'indice, à l'origine de la structure guidante formée à la surface, peut être attribuée à trois phénomènes [3] :

- la plus grande polarisabilité du Chlore,
- la différence de volume molaire : l'échange par un ion de plus grand rayon ionique est à l'origine d'un phénomène de compression.
- le stress crée par la substitution : ce stress est unidirectionnel et perpendiculaire à la surface provoquant un effet d'anisotropie et une biréfringence des guides ainsi créés (la variation d'indice dépendra de la polarisation du champ électrique).

II.D. PROPAGATION D'UNE ONDE DANS UN GUIDE.

II.D.1. PRINCIPE

Deux approches permettent d'étudier la propagation de la lumière dans un guide :

- Une description géométrique, basée sur l'étude des rayons lumineux,
- Une description ondulatoire, basée sur les équations de Maxwell.

Les deux approches montrent que, selon certaines conditions, la lumière peut se propager dans un guide, grâce aux réflexions aux interfaces guide/substrat et guide/superstrat. Les conditions de propagation sont décrites par les équations de dispersion et les solutions de ces équations sont appelés « modes guidés ».

APPROCHE GEOMETRIQUE

La propagation et le confinement d'une onde lumineuse dans un guide d'onde (fibre optique ou guide planaire) repose sur la loi de Snell-Descartes.

Un guide planaire est délimité de part et d'autre par un substrat et un superstrat. Si un matériau présente une couche d'indice élevé, n_g , située entre deux milieux d'indices inférieurs : par exemple l'air (superstrat d'indice $n=1$) et le substrat (d'indice n_s , avec $n_g > n_s > 1$), le faisceau lumineux peut se propager par réflexions totales internes successives sur les deux interfaces guide/air et guide/substrat.

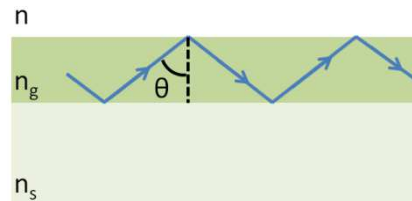


Figure 1 : Représentation schématique du guidage d'un faisceau lumineux par réflexion totale interne (RTI).

Pour cela, il faut que les conditions suivantes soient respectées :

$$\sin\theta > \frac{1}{n_g}$$

Équation 15

$$\sin\theta > \frac{n_s}{n_g}$$

Équation 16

θ est l'angle d'incidence du faisceau lumineux avec la normale à la surface.

Pour qu'il y ait réflexion totale aux interfaces du guide, l'angle θ doit être supérieur à une valeur limite, notée θ_l , et qui vaut :

$$\sin\theta_l = \frac{n_s}{n_g}$$

Équation 17

Cette condition implique l'existence d'une distribution angulaire discrète de guidage. Par conséquent, seul un nombre limité de rayons se propagent dans le guide, correspondant à un angle chacun. Ce sont les modes guidés.

Toute onde se décompose en une superposition unique d'ondes planes. Ces ondes planes, de pulsation ω , sont notamment caractérisées par une constante de propagation k (module du vecteur \vec{k} , orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde). k est défini par la relation de dispersion:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_g = k_0 n_g = \frac{\omega}{V_g}$$

Équation 18

λ_0 et λ sont les longueurs d'onde de propagation du faisceau dans le vide et dans le guide respectivement,

k_0 et k sont les constantes de propagations correspondants à la propagation du faisceau dans le vide et dans le guide respectivement,

V_g est la vitesse de propagation du signal dans le guide.

Chaque onde guidée peut être totalement décrite comme une superposition unique de modes. À chaque mode correspond un angle θ_m et une constante de propagation β_m définie comme suit :

$$\beta_m = \frac{\omega}{V_p} = k_0 n_g \sin \theta_m \quad \text{Équation 19}$$

l'indice m représente l'ordre du mode,

θ_m est l'angle de propagation du mode m ,

V_p est la vitesse de phase du mode m .

On définit pour chaque mode, la constante de propagation normalisée ou indice effectif du mode m comme :

$$n_m = \frac{\beta_m}{k_0} = n_g \sin \theta_m \quad \text{Équation 20}$$

Ces paramètres peuvent être mesurés par la méthode des M-lines notamment (cf. II.d.4.) et permettent de remonter aux caractéristiques optogéométriques des guides.

APPROCHE ONDULATOIRE

Contrairement à la théorie des rayons, cette approche prend en compte le déphasage inhérent aux réflexions successives subies par la lumière. Si on se place dans le cas idéal de l'étude de guides linéaires, isotropes, sans pertes et non chargés, d'indice n_g , un rayon lumineux se déplaçant dans la direction z du guide (Figure 2) peut être décrit comme une onde électromagnétique plane composée d'un vecteur champ électrique \vec{E} et d'un vecteur champ magnétique \vec{H} perpendiculaires entre eux. Ils sont, de plus, perpendiculaires à la direction de propagation z .

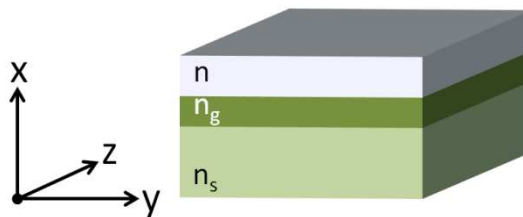


Figure 2 : Guide plan considéré dans l'étude ondulatoire.

Ces champs sont liés par les équations de Maxwell :

$$\text{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

Équation 21

$$\text{div} \vec{E} = 0$$

Équation 22

$$\text{rot} \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

Équation 23

$$\text{div} \vec{H} = 0$$

Équation 24

μ_0 est la perméabilité du vide

ε est la permittivité diélectrique du milieu.

En tenant compte de l'invariance selon y , la résolution des équations de Maxwell permet de grouper les solutions en deux systèmes [32] :

- Le premier groupe fait intervenir la composante E_y du champ électrique est les composantes H_x et H_z du champ magnétique, en déterminant ainsi les solutions transverses électriques (modes TE).
- Le deuxième groupe définit les solutions transverses magnétiques (modes TM) et regroupe les composantes H_y , E_x et E_z .

Compte tenu de la continuité de la composante transverse E_y du champ électrique et de la composante tangentielle H_z du champ magnétique aux interfaces substrat/guide et guide/superstrat, on peut déterminer l'équation de dispersion :

$$2\pi h \sqrt{k^2 n_g^2 - \beta^2} = \arctan\left(\sqrt{\frac{\beta^2 - k^2 n^2}{k^2 n_g^2 - \beta^2}}\right) + \arctan\left(\sqrt{\frac{\beta^2 - k^2 n_s^2}{k^2 n_g^2 - \beta^2}}\right) + m\pi \quad \text{Équation 25}$$

L'entier m traduit le fait que la constante de propagation ne peut prendre qu'un nombre discret de valeurs. On appelle mode guidé un champ électromagnétique de constante de propagation β_m , solution de l'Équation 25. On associe généralement à cette constante un indice effectif n_{eff} comme mentionné par l'Équation 20. Ainsi, on considère que l'indice de la couche « vu » par le mode correspond à cet indice effectif.

Les faisceaux polarisés rectilignement, TE et TM sont les seuls à conserver leur polarisation lors d'une réflexion totale ou partielle aux interfaces. Un mode guidé sera donc forcément polarisé rectilignement sur l'une ou l'autre de ces polarisations. Chaque mode guidé d'ordre m , composé d'un mode TE et d'un mode TM devra vérifier les équations de dispersion suivantes :

Pour la polarisation TE :

$$m = \frac{2d}{\lambda} (n_g^2 - n_{\text{eff}}^2) - \frac{1}{\pi} \arctan\left(\sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_{\text{eff}}^2}}\right) - \frac{1}{\pi} \arctan\left(\sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n^2}{n_g^2 - n_{\text{eff}}^2}}\right) \quad \text{Équation 26}$$

Pour la polarisation TM :

$$m = \frac{2d}{\lambda} (n_g^2 - n_{\text{eff}}^2) - \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{n_g^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_{\text{eff}}^2}}\right) - \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{n_g^2}{n^2} \sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n^2}{n_g^2 - n_{\text{eff}}^2}}\right) \quad \text{Équation 27}$$

d est l'épaisseur de la couche.

Pour chaque valeur de m , il existe une valeur de d minimum, appelée épaisseur de coupure et notée d_c^m , correspondant à l'apparition d'un mode qui peut se propager dans le guide. Ces équations permettent donc de déterminer l'épaisseur minimale du guide nécessaire à la propagation d'un mode. Inversement, à partir du nombre de modes guidés, on peut déterminer l'épaisseur du guide.

Par résolution de l'équation de dispersion, la constante de propagation du mode est déterminée pour une structure optogéométrique donnée. L'indice effectif peut être calculé et l'expression des champs électromagnétiques dans l'une ou l'autre des polarisations est déterminée. On peut alors définir le

profil du champ associé au mode. La Figure 3 représente la forme de l'intensité du champ électrique associée aux trois premiers modes TE d'une structure planaire (représentée Figure 2) :

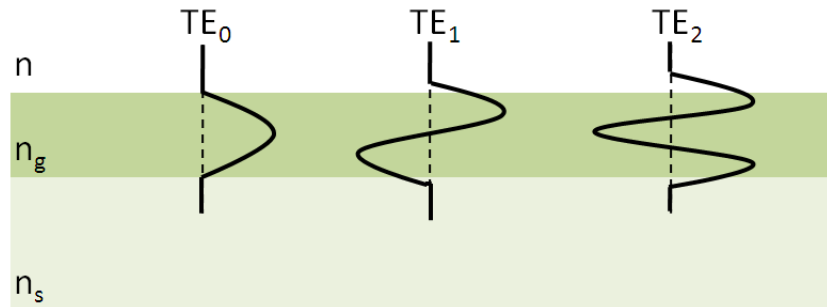


Figure 3 : Profil des champs associés aux modes TE_0 , TE_1 et TE_2 .

D'après ces profils d'amplitude, on note que l'intensité du champ électromagnétique se répartit différemment dans la couche selon le mode excité.

Pour un guide défini par les paramètres n_s , n_g , n et d , dans lequel un signal de longueur d'onde λ se propage, on distingue deux cas :

- Les solutions des équations de dispersion (Équation 26 et Équation 27) conduisent à plusieurs valeurs de m , et le guide est dit multimode, il admet alors plusieurs modes guidés.
- Les solutions des équations de dispersion (Équation 26 et Équation 27) conduisent à la seule valeur $m=0$, et le guide est dit monomode, il n'admet alors qu'un seul mode guidé.

II.D.2. DIFFERENTS TYPES DE PROPAGATION

La forme du guide ainsi que son profil d'indice sont des paramètres essentiels qui influencent la propagation de la lumière.

LA FORME DU GUIDE

Il existe trois principaux types de guides d'onde, en dehors des fibres. Si le guide est une couche, définie dans le plan (x, y) , on parle de guide planaire (Figure 4 a). La lumière est confinée selon l'axe z seulement. Lorsque le guide est limité latéralement on parlera de guide canalisé ou de guide ruban (Figure 4 b). Dans ce cas, la lumière est confinée selon deux directions de l'espace. Ce dernier peut être enterré dans la matrice et on parlera alors de guide enterré (Figure 4 c). Le comportement de la lumière dans ce type de guide est proche de celui observé dans les fibres.

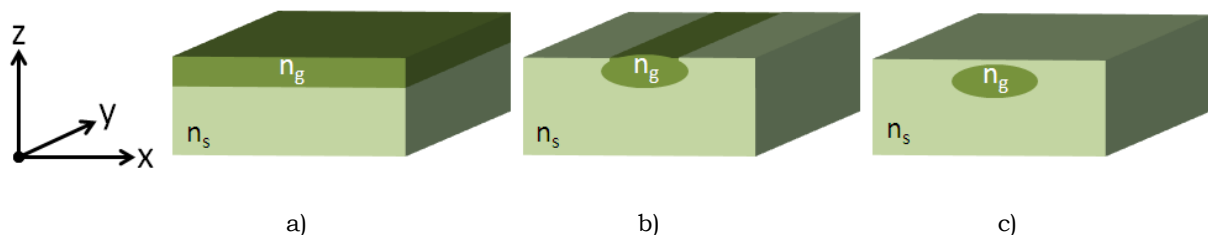


Figure 4 : Schéma des différents types de guides d'onde.

Le guide planaire présente peu d'intérêt optiquement parlant. Cependant, il sert de base pour les études de faisabilité et l'étude des propriétés optogéométriques en fonction des paramètres d'échange. Le plan d'expérience, décrit au paragraphe III.e., et l'étude par M-lines s'effectue sur des guides planaires. En effet, la méthode des M-lines (cf. II.d.4.) s'applique difficilement aux guides canalisés qui sont les plus propices à l'observation d'amplification optique. En effet, dans ces structures, la lumière étant confinée dans deux directions de l'espace, elle subit moins de pertes.

LE PROFIL D'INDICE

Le profil d'indice des guides dépend principalement de leur méthode de fabrication. On distingue les guides à saut d'indice, pour lesquels n_g est constant sur toute l'épaisseur du guide, et les guides à gradient d'indice, pour lesquels n_g varie à l'intérieur de la couche guidante (c'est le cas des guides obtenus par échange ionique).

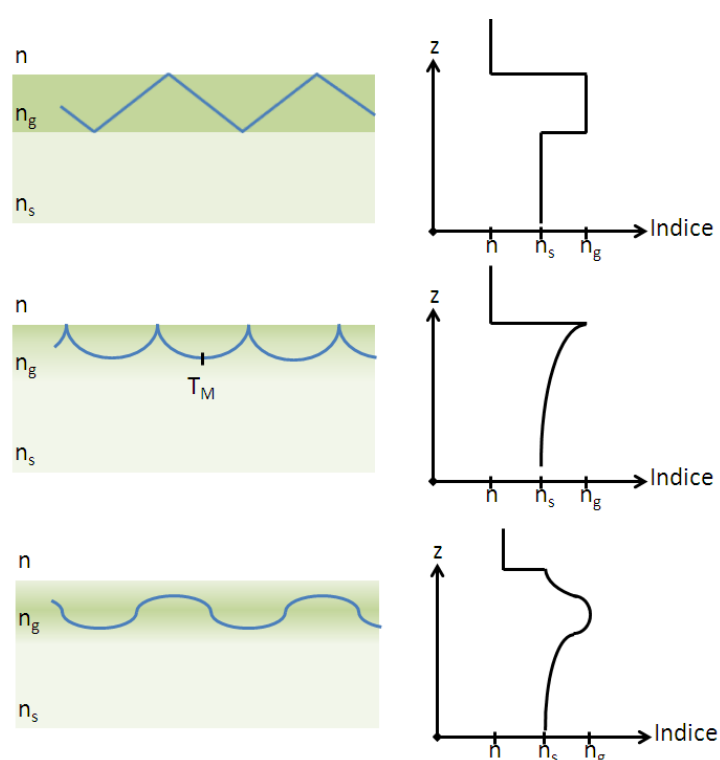


Figure 5 : Propagation d'une onde dans un guide à saut d'indice (en haut) et dans un guide à gradient d'indice (au milieu et en bas)[33].

Dans le cas de couches à gradient d'indice obtenues par échange ionique, deux cas sont rencontrés. Dans le guide canalisé simple, l'indice est maximum à la surface et décroît à mesure qu'on approche du substrat. Dans ces conditions, la lumière subit une réflexion totale interne à l'interface air/matériau, puis suit une trajectoire incurvée, due aux multiples réfractions infinitésimales liées au passage successif dans des couches moins réfringentes. La profondeur de rebroussement T_M est appelée « point tournant du mode » et est différente pour chaque mode guidé. Dans le cas des guides passivés, le profil d'indice présente un maximum à l'intérieur de la matrice. La propagation des différents modes guidés est alors représentée par une succession de courbes.

Les propriétés optogéométriques des couches vont donc entraîner une propagation dite monomode ou multimode du faisceau.

NOMBRE DE MODES GUIDES

Pour un guide défini par les paramètres n_s et n_g (indice du substrat et du guide, respectivement) et par son épaisseur e , on distingue 2 cas. Il peut être multimode ou monomode. Dans le cas où il est multimode, il admet plusieurs modes guidés. Ces modes se propagent à des vitesses différentes et selon des trajectoires différentes. Ce phénomène entraîne une dispersion modale du signal et des pertes optiques plus importantes. En effet, le chemin parcouru par les ondes lumineuses est plus long, les pertes par propagation sont donc plus importantes. Elles le sont d'autant plus dans le cas de guides non passivés, pour lesquels on observe, en plus, des pertes lors de la réflexion à l'interface air/guide (phénomène d'onde évanescente). Afin de transmettre un signal avec le moins de pertes possible, il est nécessaire d'être dans le cas où un seul mode se propage. On parlera de guidage monomode. Dans ce cas, le faisceau se propage en ligne droite, le chemin parcouru est donc minimal et les pertes sont minimisées.

II.D.3. LES PERTES OPTIQUES

La propagation d'un signal dans un guide, quel qu'il soit, est soumise à des pertes optiques qui peuvent être de différentes natures. La qualité du guide dépendra donc de tous ces mécanismes. On définit les pertes totales par un coefficient de perte, (exprimé en dB.cm^{-1}) rendant compte de l'atténuation du signal, et fonction de la longueur d'onde.

LES PERTES INTRINSEQUES

Ces pertes sont inhérentes au matériau et comprennent :

- Les pertes par absorption (multiphonon ou dues aux transitions électroniques).
- Les pertes dues à la diffusion Rayleigh de la lumière par les fluctuations locales d'indice, et les micro-inhomogénéités de composition et de densité. Ce sont les pertes les plus importantes. Ces pertes sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde de la lumière guidée est courte car elles sont proportionnelles à $1/\lambda^4$. Des pertes par diffusion Raman ou Brillouin peuvent être également observées.

LES PERTES EXTRINSEQUES

Les pertes extrinsèques comprennent :

- Les pertes liées à la diffusion de la lumière par des centres diffusants discrets (microcristaux, microbulles...) localisés au sein de la couche ou aux interfaces. Ces centres induisent des changements ponctuels d'indice de réfraction et donc une diffusion de lumière.

Ces pertes peuvent dépendre de la longueur d'onde du faisceau et de la taille des particules diffusantes. En effet, la présence de centres diffusants dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde entraîne de la diffusion de Mie, qui varie en $1/\lambda^2$.

Lorsque les centres diffusants sont beaucoup plus gros, la diffusion est indépendante de la longueur d'onde.

- Les pertes par absorption, causées par les impuretés chimiques telles que les TR ou des groupements chimiques (OH par exemple).
- Les pertes par réflexion, liées à la rugosité de surface, qui entraîne une modification des conditions de réflexion. Ces pertes sont plus importantes pour les modes d'ordres élevés, dont le nombre de réflexions aux interfaces est plus élevé.
- Les pertes par radiation, correspondant à un transfert d'énergie entre le mode guidé et un mode de radiation aux interfaces (émission d'une onde évanescente). De la même manière, ce phénomène est moindre dans le cas des guides confinés.

Dans le cas des guides obtenus par échange ionique, on observe fréquemment des pertes liées à l'état de surface du guide (rayures...) et aux contraintes liées à l'échange d'ions (craquelures, renflements, stress [28]...).

II.D.4. CARACTERISATION DES GUIDES PAR LA METHODE DES M-LINES

Pour caractériser avec une grande précision l'indice de réfraction et l'épaisseur des guides planaires obtenus par échange ionique, on utilise la spectroscopie M-lines développée par Tien et Uhlr, impliquant un couplage par prisme basée sur l'excitation sélective de modes de propagation [34], dont le principe est schématisé Figure 6. Cette méthode est également développée dans le chapitre 2 (II.d.2) pour les mesures d'indice sur matériau massif.

De la même manière, dans le cas des mesures sur couches minces, la couche est mise en contact avec la base d'un prisme d'indice connu n_p à l'aide d'une tête de couplage. Le faisceau laser est focalisé sur le point de contact prisme-couche. Lorsque le couplage est optimal, un transfert d'énergie a lieu entre le faisceau laser et le guide d'onde. Ce transfert ne s'effectue que pour certaines valeurs discrètes de l'angle d'incidence $\theta_i = \theta_m$, θ_m correspondant aux angles des modes propagés. Ce transfert d'énergie se réalise par l'intermédiaire d'une onde évanescente créée dans la lame d'air comprise entre le guide et le prisme [34]. L'excitation des différents modes de la structure guidante est appelée « effet tunnel optique ». Lorsque $\theta_i = \theta_m$, une partie de l'intensité du faisceau incident est couplée dans le guide. L'intensité détectée chute donc brutalement pour chacune de ces valeurs discrètes et le spectre observé présente m raies correspondant aux m modes guidés dans la couche. Ainsi, cette technique permet d'exciter sélectivement les modes se propageant dans le guide.

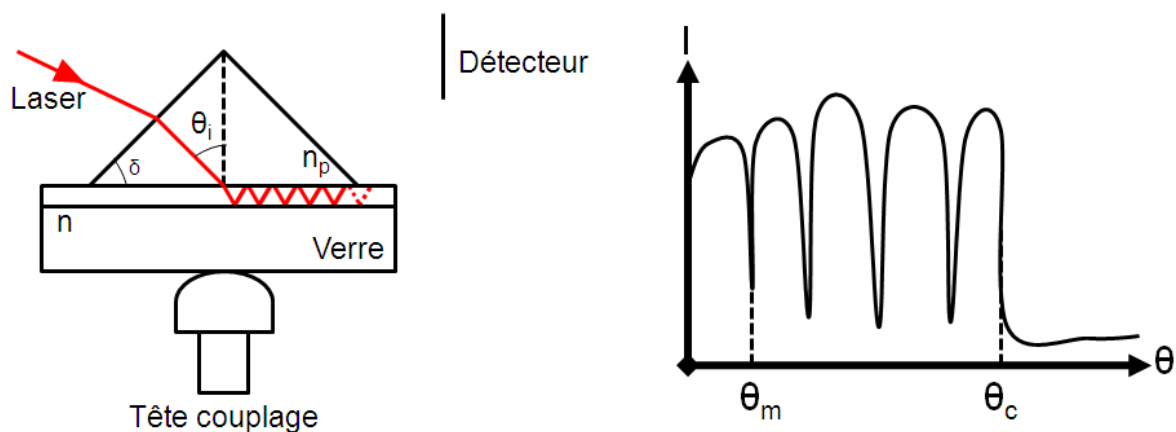


Figure 6 : Principe de la méthode des M-lines.

L'étude du spectre obtenu permet de déterminer l'indice effectif n_m à partir des angles θ_m , de l'indice du prisme n_p et de l'angle du prisme δ .

$$n_m = n_p \sin \left(\delta + \arcsin \left(\frac{\sin \theta_m}{n_p} \right) \right) \quad \text{Équation 28}$$

À partir de ces indices effectifs et des équations de dispersion (cf. II.b.), il est possible de déterminer l'épaisseur de la couche guidante. Si le nombre de modes guidés est suffisant (supérieur à 3), et en utilisant un algorithme basé sur la méthode WKB (Wentzel-Kramer-Brillouin) inverse [35], il est possible de reconstruire le profil d'indice de structures à gradient d'indice monotone en fonction de l'épaisseur du guide.

III. LES GUIDES PLANAIRES

Les guides d'ondes planaires obtenus par échange ionique sont de bons candidats pour l'observation d'amplification optique, voire d'effet laser dans les verres et pour la réalisation de microcomposants pour l'optique intégrée.

Au cours de cette étude, des guides planaires sont réalisés par échange ionique à la surface des verres de ZBLA dopés Praséodyme. Ce procédé a fait l'objet de deux thèses au laboratoire Verres et Céramiques de l'Université de Rennes 1 [33, 36, 37]. Différentes matrices fluorées ont été étudiées (ZBLAN, BIG...), dans le cas d'échange $F \rightarrow Cl$ ou bien $F \rightarrow OD$.

III.A. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation de la surface du substrat est une étape cruciale pour obtenir des guides présentant des propriétés optiques optimales. La surface sur laquelle se produit l'échange ionique doit donc être d'excellente qualité. Sachant que le matériau est fragile et légèrement hygroscopique, la préparation de la surface du verre est une étape critique. Les échantillons sont polis avant échange, afin de limiter les défauts à la surface, qui peuvent être à l'origine de pertes optiques importantes.

III.A.1. POLISSAGE DES FACES

Un premier polissage grossier à l'aide de disques de carbures de silicium permet d'éliminer les éventuelles bulles formées pendant la synthèse du verre. Un polissage plus fin, réalisé par T. Pain (assistant ingénieur CNRS, ISCR), en plusieurs étapes (doucis/grenat + polissage alumine 1 $\mu\text{m}/0,3 \mu\text{m}$) permet d'obtenir des rugosités faibles et une bonne planéité des échantillons. La rugosité est contrôlée par AFM (Atomic Force Microscopy) [38].

III.A.2. PRINCIPE DE L'AFM

Le fonctionnement d'une mesure par AFM est décrit Figure 7 :

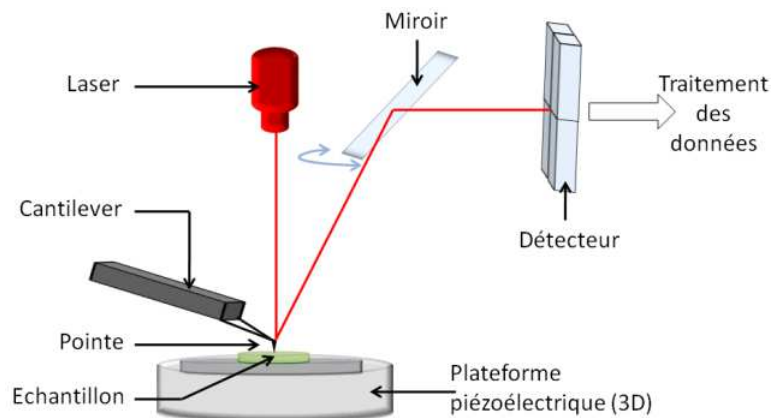


Figure 7 : Principe de fonctionnement de l'AFM.

La force de contact entre la pointe et l'échantillon est contrôlée grâce à une boucle d'asservissement PID (ces 3 paramètres peuvent être modifiés). Dans un premier temps, il convient de régler le laser sur la pointe en modifiant la position du faisceau. Puis, il est nécessaire d'ajuster le faisceau laser réfléchi au centre du photodétecteur 4 cadrans pour une utilisation optimale.

Il existe 2 modes pour la mesure AFM : le mode contact et le mode tapping (ou oscillant).

Mode contact : La boucle d'asservissement maintient la force de contact du levier constante : faible raideur ($0.01-1 \text{ N.m}^{-1}$) et force autour de $10^{-7}-10^{-11} \text{ N}$. La force d'appui pendant le balayage peut être augmentée par la tension de surface (couche d'OH adsorbée par exemple) et/ou par les forces électrostatiques.

Mode tapping : La pointe est en contact intermittent avec l'échantillon sous l'effet de vibrations imposées par le piézoélectrique supportant le bras de levier. La boucle d'asservissement maintient l'amplitude des vibrations constantes ($5-25 \text{ nm}$) avec une force autour de $10^{-10}-10^{-11} \text{ N}$. Cette méthode convient aux échantillons fragiles et la résolution obtenue est plus élevée.

III.A.3. RESULTATS

Les échantillons sont analysés en mode tapping, sur un AFM Caliber à une vitesse de 1Hz, sur une zone de 50 μm x 50 μm . Une pointe en Silicium de 10 μm -15 μm et d'angle de front $25^\circ \pm 2,5^\circ$ est utilisée (Bruker). Avant optimisation du polissage, les échantillons présentent une rugosité moyenne de 10 nm RMS (Figure 8). On distingue aisément les rayures liées au polissage.

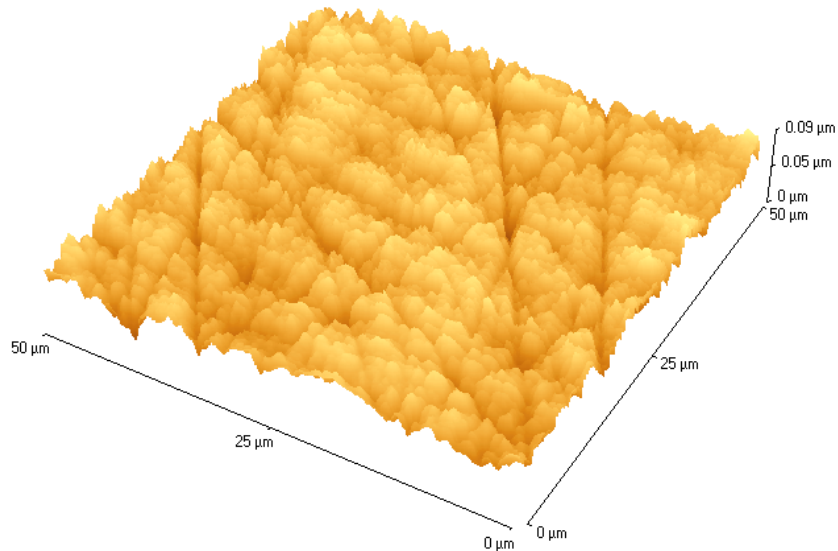


Figure 8 : Rugosité de surface d'un échantillon après polissage rapide.

Après optimisation, des rugosités de 5 nm sont atteintes en moyenne, ce qui est suffisant pour l'échange ionique. Par ailleurs, le traitement thermique associé à l'échange ionique entraîne un lissage chimique de la surface et une diminution de la rugosité de 1 à 2 nm.

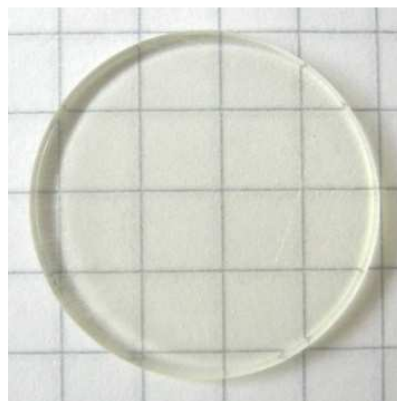


Figure 9 : Pastille de ZBLA: Pr³⁺ polie avant échange.

Après polissage, les échantillons se présentent sous forme de pastilles de 25 mm de diamètre et d'épaisseur proche de 2 mm (Figure 9), prêts à être introduits dans l'enceinte réactionnelle.

III.B. MONTAGE EXPERIMENTAL

L'échantillon poli est placé au centre d'un four tubulaire en alumine. L'ensemble du montage est étanche afin d'éviter toute fuite de gaz chloré. La chloration de la surface rendant le matériau plus hygroscopique (cf. chapitre 2 III.), il est nécessaire de contrôler le taux d'humidité de l'atmosphère réactionnelle. Afin d'éliminer toute trace d'eau et d'humidité avant l'échange, l'échantillon ainsi que l'ensemble du montage est soumis à un balayage d'Argon ultra pur ($O_2 < 100$ ppb, $H_2O < 500$ ppb) pendant une heure à température ambiante puis pendant 14h à $160\text{ }^\circ\text{C}$.

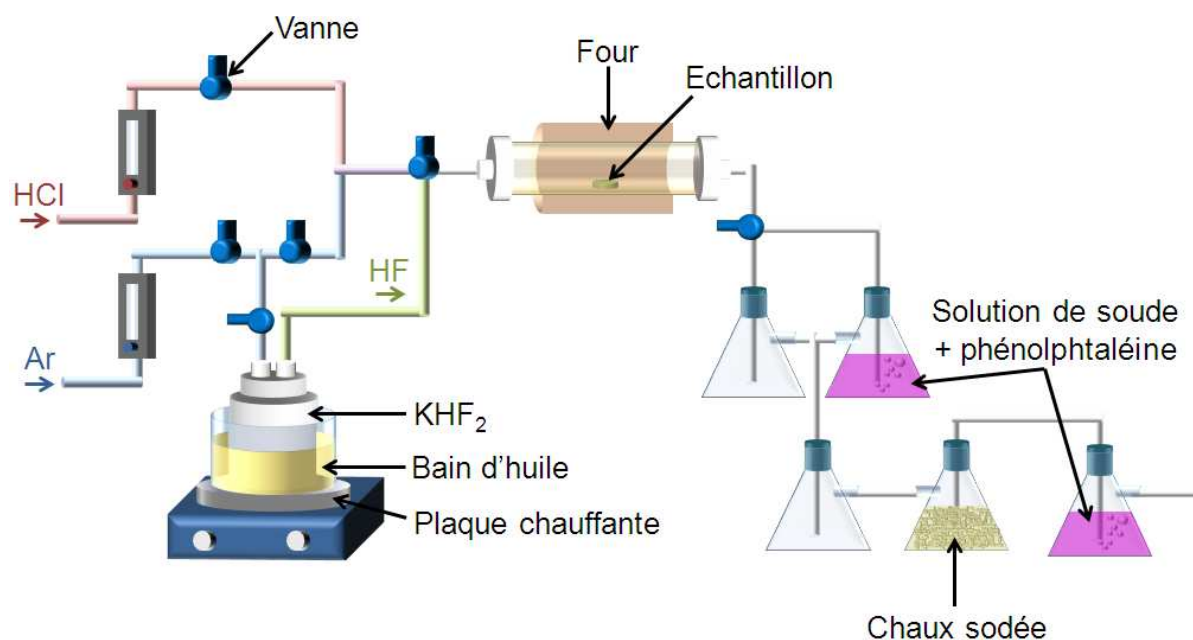


Figure 10 : Montage expérimental utilisé pour l'échange ionique.

À l'issue de la déshydratation, le traitement par le chlorure d'Hydrogène peut commencer. L'utilisation d'HCl pur très réactif conduit systématiquement, à pression atmosphérique, à la dévitrification de la surface des verres de fluorures [37]. C'est pourquoi le flux le chlorure d'Hydrogène est dilué dans un flux d'Argon, qui est un gaz neutre et sans effet sur l'échange, possédant une densité proche d'HCl (1,38 et 1,27 respectivement). La pression partielle d'HCl est ajustée afin de ne pas engendrer de détérioration de la surface tout en gardant un débit stable tout au long du traitement. Les premiers essais sont donc réalisés avec un débit d'Ar égal au débit d'HCl et valant $2\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$. Soit une pression partielle d'HCl de l'ordre de $0,5\text{ atm}$. En sortie, les ions chlorures qui n'ont pas réagi sont piégés par une solution basique de concentration connue, additionnée de phénolphtaléine, ce qui permet un dosage colorimétrique. En milieu basique, la phénolphtaléine a une teinte rose et devient transparente en milieu acide. On peut ainsi connaître précisément le nombre d'ions H^+ piégés et vérifier le débit réel d'HCl. Par ailleurs cette fiole est entourée de deux fioles vides pour éviter les retours de liquide lors des changements de température et donc de pression (lors du refroidissement notamment). La troisième fiole contient de la chaux sodée, se présentant sous forme de grains poreux de quelques millimètres. Au passage d'un gaz, la surface d'échange est augmentée et permet l'absorption d'une grande quantité de gaz avec de faibles volumes de chaux. La dernière fiole contient une solution de sécurité de soude saturée.

Le traitement par le chlorure d'Hydrogène s'effectue à haute température, afin d'assurer la diffusion des ions chlorures dans la matrice (Équation 4). La montée en température s'effectue sous flux d'Ar, et lorsque la température de travail est atteinte, l'échantillon est soumis à un flux gazeux composé d'un mélange Ar/HCl. Lorsque le temps d'échange est terminé, la descente en température se fait sous flux d'Ar pur.

Il est possible d'effectuer un recuit post-échange. Durant cette étape, l'échantillon dont la surface vient d'être chlorée subit un recuit, à la même température que l'échange, durant 16h sous flux d'Ar (2 l.h^{-1}). Ce processus favorise la diffusion des ions chlorures dans la matrice vitreuse.

Des analyses antérieures par microsonde électronique de la surface montrent que, pour un échange à 250°C pendant 8h, de 18 à 19 % des ions fluorures sont remplacés par des ions chlorures sur une distance d'environ $1,2 \mu\text{m}$ [37]. La modification des paramètres d'échange entraîne une variation de ces caractéristiques. Dans un premier temps, le profil d'indice des couches échangées est étudié, et une étude préliminaire relate l'effet de la température, du temps de traitement ainsi que du recuit.

III.C. PROFIL DES COUCHES CHLOREES

III.C.1. PROFIL D'INDICE

Les couches chlorées sont caractérisées par spectroscopie M-lines, qui permet notamment de connaître leurs indices de réfraction. L'étude approfondie des raies « noires » observées permet de connaître le profil d'indice en fonction de la profondeur.

La Figure 11 est représentative des spectres observés aux M-lines lors de l'étude des couches chlorées une fois l'échange effectué. On observe distinctement 2 groupes de modes, correspondant à 2 profils d'indices distincts qui caractérisent 2 types de couches.

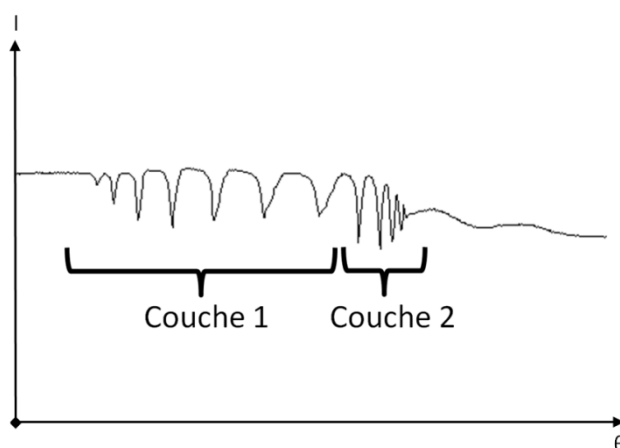


Figure 11 : Allure des spectres M-lines obtenus lors de l'étude des couches chlorées.

Le premier groupe se compose de modes assez larges, et de plus en plus espacés. Cet espacement et cette intensité de modes correspondent à une couche fine, d'indice élevé et homogène (couche 1).

Le deuxième groupe de modes se compose de modes plus fins, et plus intenses, très proches. Ce profil correspond à une couche plus large, plus en profondeur, présentant un gradient d'indice (couche 2).

Ces deux groupes de modes peuvent être analysés séparément. On observe pour la couche 1 un palier, d'indice homogène sur 4 μm de profondeur, puis une chute brutale de cet indice. La couche 2 est caractérisée par une décroissance progressive de l'indice de réfraction, s'étalant sur une dizaine de microns.

La méthode des M-lines permet seulement d'avoir un aperçu du profil d'indice car l'analyse des modes, basée sur un algorithme WKB inversé [35] permettant la reconstruction du profil d'indice, ne peut prendre en compte de façon absolue une structure composée de deux couches si l'une des couches présente un gradient d'indice. En revanche, il est possible de modéliser des structures bicouches d'indices fixes. Dans notre situation, on analyse séparément le profil d'indice de chaque couche. L'analyse de la couche inférieure (couche 2) donne une valeur d'indice moyen. Lors de l'analyse de la couche supérieure (couche 1), on utilise alors cet indice comme étant celui de la couche inférieure.

L'allure du profil d'indice peut être représentée dans sa globalité (Figure 12) et on s'attend à trouver un profil d'indice présentant un palier sur une faible profondeur, qui déterminera l'épaisseur de la couche (environ 4 μm pour une couche échangée 7h à 270 °C + recuit de 16h à 270°C). Ce palier est suivi d'une chute brutale de l'indice puis d'une décroissance lente pour atteindre la valeur de l'indice du substrat. L'approximation réalisée concerne notamment la partie abrupte qui doit vraisemblablement présenter une pente plus douce que celle représentée.

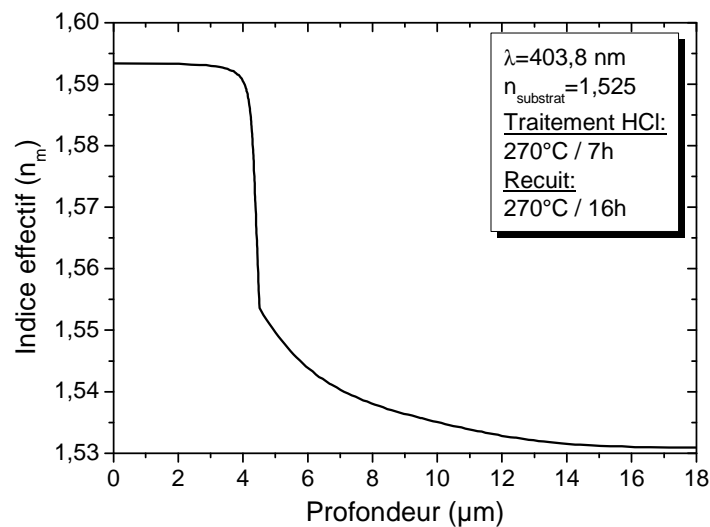


Figure 12 : Allure globale du profil d'indice déterminée par la méthode des M-lines.

Ces observations sont proches de celles observées lors de l'échange ionique sur d'autres matrices vitreuses telles que les tellurites [39], les silicates [40] et les fluoroindates [21]. Cependant, dans ces matrices, le profil d'indice est ajusté par une loi de Fick et on n'observe pas ou peu le phénomène de palier à la surface. Néanmoins, ce palier est observé dans les semi-conducteurs, et associé à un apport d'atome à échanger supérieur à la solubilité limite de cet ion dans la matrice considérée. Dans ce cas, le coefficient de diffusion est très affecté par la concentration et ne peut plus être considéré comme constant (Analyse de Boltzman-Matano). Par exemple, lorsque l'on considère un semi-conducteur tel

que du silicium non dopé soumis à 10^{22} at.cm⁻³ de Bore pendant 30, 60 et 90 mn, la concentration sous la surface reste constante et égale à environ 2.10^{20} at.cm³ sur une certaine épaisseur qui dépend du temps de traitement. Le plateau formé, correspondant à une diffusion très rapide, est visible dans une zone proche de la surface, suivi par une zone à fort gradient et la queue de courbe, comme illustré Figure 12. La variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la concentration locale, obtenue par la méthode de Boltzmann-Matano, met en évidence la forte accélération de la diffusion en volume (par rapport au coefficient de diffusion extrait à de faibles concentrations) ainsi que la forte accélération en surface. Ces deux extrêmes sont séparés par une zone où l'on observe une diminution locale du coefficient de diffusion, correspondant à la zone d'inflexion sur le profil expérimental [41].

Il serait sans doute intéressant d'utiliser un modèle de prédiction, équivalent à celui utilisé pour le Silicium, dans lequel vient diffuser du Bore, basé sur la loi de Fick ou la relation de Nernst-Planck, afin de calculer un profil en chlorures à un temps d'exposition et une température donnée. Bien que les données d'entrée à introduire dans un tel modèle ne soient pas pléthores pour le ZBLA dans la littérature, leur nombre est relativement réduit dans le cas des modèles basés sur la loi de Fick. Ceci n'est pas le cas pour des modèles plus complexes basés sur la relation de Nernst-Planck. Cependant, ces modèles ne permettent pas de générer de tels plateaux.

Afin de confirmer ce profil d'indice, une analyse du profil de la concentration en Chlore des couches échangées est effectuée sur différents types d'échantillons.

III.C.2. PROFIL EN CONCENTRATION

Le profil de concentration en Chlore en fonction de la profondeur est mesuré par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) à Montpellier en collaboration avec Mr B. Boyer. Cette technique est destructive et permet de détecter tous les éléments du tableau périodique avec une sensibilité variable pouvant atteindre 10 ppb. Pour cela, on mesure l'intensité du faisceau d'ions secondaires générés par l'abrasion du matériau par un faisceau d'ions primaires (qui peuvent être de différente nature : Césium, Argon ou Oxygène).

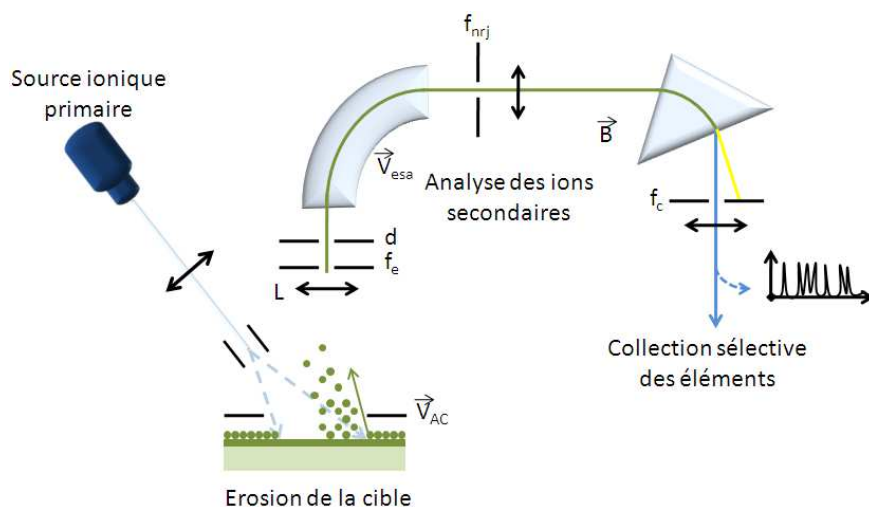


Figure 13 : Principe de la mesure spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS).

La Figure 13 représente schématiquement le principe de la mesure et le montage utilisé. \vec{V} et \vec{B} sont des champs électrostatiques et magnétiques, respectivement. d est un diaphragme amovible qui permet de régler l'étendue de la surface à analyser. L est une lentille électrostatique. f_e et f_c sont les fentes d'entrée et de sortie respectivement, et permettent de régler la résolution en masse. f_{nrj} est une fente en énergie qui sélectionne les ions selon leur énergie.

Dans le cas de l'analyse des couches chlorées, nous avons fait le choix de suivre le profil de concentration en ions F^- , Cl^- et H^+ en utilisant une source d'ions Césium. Les mesures présentées ici sont qualitatives et non quantitatives en l'absence d'échantillon de référence de concentration connue. Néanmoins, ces études nous permettent de connaître l'évolution de la concentration des différentes espèces en profondeur.

L'adsorption et l'absorption d'eau en surface, liées à la présence de Chlore, induit un problème de charges ioniques, neutralisé grâce à l'utilisation d'un canon à électrons. Pour tous les échantillons, cette perturbation est visible jusqu'à 500 nm environ. En effet, ces échantillons n'ont pas été traités par échange inverse, ils sont donc très sensibles à la présence de Chlore en surface, ce qui la rend hygroscopique. Cependant, afin de faire le parallèle avec les mesures d'épaisseur par spectroscopie M-lines, il est nécessaire de travailler avec les mêmes échantillons, présentant des couches non passivées. La mesure SIMS n'étant pas réalisée in-situ, la concentration en H à la surface des échantillons évolue au cours du temps.

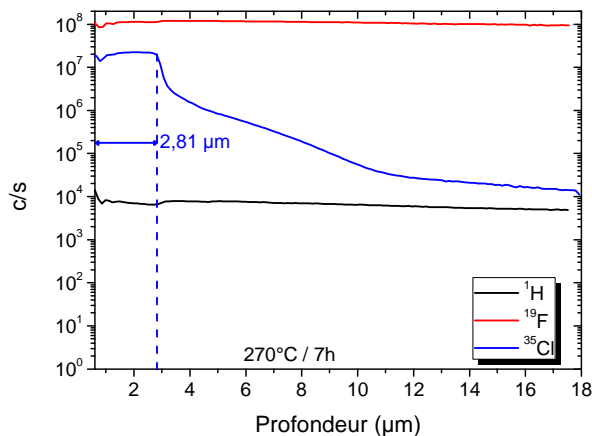


Figure 14 : Profil de la concentration en Cl, F et H en fonction de la profondeur pour une couche chlorée échangée à 270 °C pendant 7h.

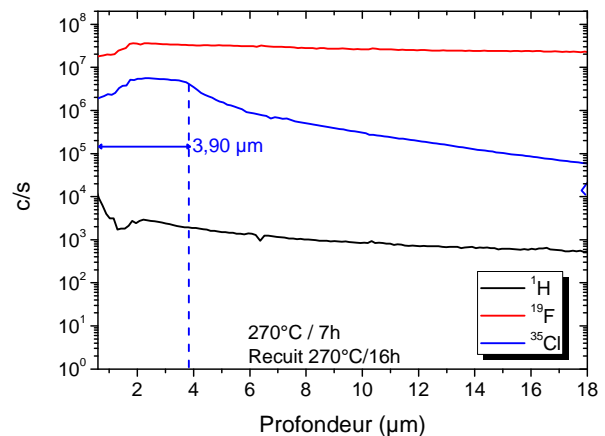


Figure 15 : Profil de la concentration en Cl, F et H en fonction de la profondeur pour une couche chlorée échangée à 270°C pendant 7h + recuit 16h à 270 °C.

Le profil observé pour un échantillon non recuit (Figure 14) présente un plateau avec une concentration en ions chlorures stable, sur une épaisseur d'environ 2,8 µm, suivi d'une chute brutale de la teneur en Chlore, puis d'une décroissance progressive de cette concentration, sur une dizaine de microns, caractéristique du processus de diffusion ionique (Loi de Fick). Ce profil peut s'expliquer par une variation du coefficient de diffusion avec la concentration (analyse de Boltzmann-Matano), comme indiqué précédemment (cf. III.c.1.).

Pour un échantillon recuit 16h à 270 °C, on observe un profil lissé, mettant en avant une diffusion plus en profondeur des ions chlorures au sein de la matrice. Le plateau se trouve également élargi

puisque l'épaisseur de la couche passe de 2,8 à environ 4 μm . Ces résultats corroborent les mesures d'indice, autant par le profil de la couche que par la valeur de l'épaisseur (environ 4 μm).

Pour des échantillons échangés à 250°C pendant un temps équivalent (7h) (Figure 16, Figure 17), le profil en concentration présente les mêmes caractéristiques. La couche supérieure formée est cependant moins épaisse (de l'ordre de 1,1 μm sans recuit et de 1,3 μm après un recuit de 16h à 250°C), ce qui est lié à la température d'échange, plus faible dans ce cas : le coefficient de diffusion est donc également plus faible car suivant une loi d'Arrhenius. Sans recuit, la deuxième couche s'étend jusqu'à environ 6 μm alors qu'après recuit, elle atteint 12 μm d'épaisseur.

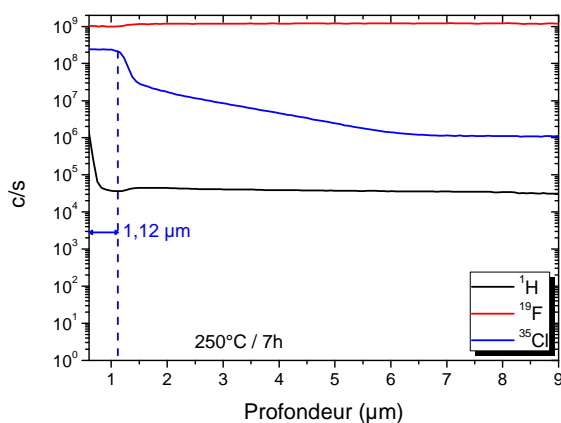


Figure 16 : Profil de la concentration en Cl, F et H en fonction de la profondeur pour une couche chlorée échangée à 250 °C pendant 7h.

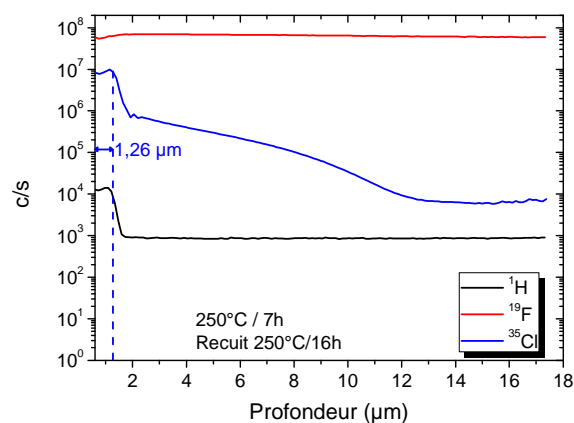


Figure 17 : Profil de la concentration en Cl, F et H en fonction de la profondeur pour une couche chlorée échangée à 250 °C pendant 7h + recuit 16h à 250 °C.

Une analyse SIMS est effectuée sur un échantillon traité dans des conditions plus drastiques : une température d'échange de 280°C, pendant 10h, sous un flux d'HCl de 5,5 l.h⁻¹, suivi d'un recuit de 4h à 280 °C. La température et le temps influent tous deux pour augmenter la longueur du palier et on observe une couche échangée très épaisse (de l'ordre de 8 μm) :

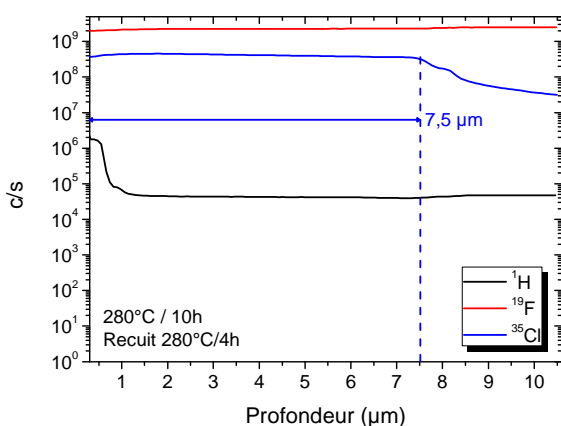


Figure 18 : Profil de la concentration en Cl, F et H en fonction de la profondeur pour une couche chlorée échangée à 280 °C pendant 10h + recuit 4h à 280 °C.

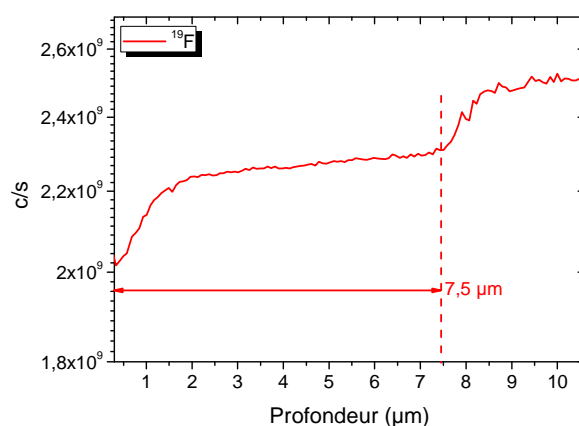


Figure 19 : Agrandissement du profil de la concentration en Fluor en fonction de la profondeur pour une couche échangée à 280°C pendant 10h + recuit 4h à 280°C.

La Figure 19 permet de confirmer le procédé d'échange ionique, car on constate effectivement une baisse de la concentration en Fluor sur toute la zone échangée (soit 7,5 μm).

La teneur en ions Hydrogène n'est pas négligeable, elle varie selon les traitements appliqués et témoigne d'une adsorption d'ions H^+ à la surface de l'échantillon (environ 500 nm). Ces ions diffusent de manière plus importante notamment dans le cas où un recuit est appliqué. Ce phénomène doit être limité afin d'avoir des guides présentant de faibles pertes. Ce point est discuté dans le paragraphe IV.b, traitant de l'échange inverse.

III.D. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ÉCHANGE

Afin d'étudier l'influence des différents paramètres d'échange sur les caractéristiques de la structure guidante obtenue, on applique le traitement thermique et gazeux présenté Figure 20, en faisant varier alternativement la température, le temps de traitement ou l'application d'un recuit de 16h (en rouge sur la figure).

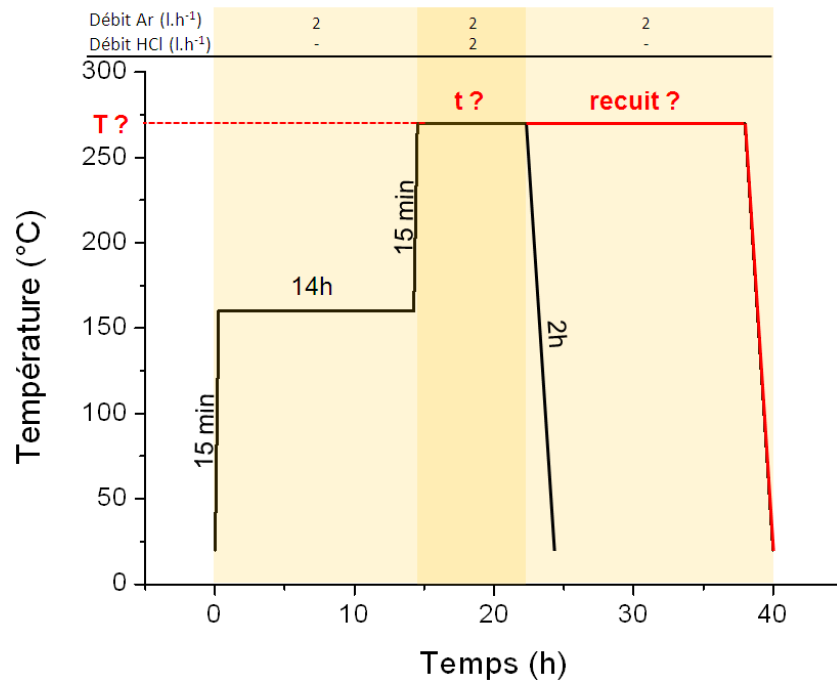


Figure 20 : Traitement thermique et gazeux appliqué lors des premiers essais.

L'épaisseur et l'indice de la couche chlorée échangée sont caractérisés par la méthode des M-lines (cf. II.d.4.). Les indices considérés ici sont les indices moyens ne prenant pas en compte la séparation des deux couches. Il serait intéressant également d'ajouter un facteur de caractérisation supplémentaire, tel que la concentration en ions chlorures échangés par exemple, mais la microsonde, localisée à Brest, n'est pas facilement accessible. Les mesures sont donc réalisées ponctuellement.

III.D.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Afin d'étudier l'influence de la température, 4 échantillons ont été synthétisés et échangés pendant 7h à 240°C, 250°C, 260°C, et 270°C, sans recuit.

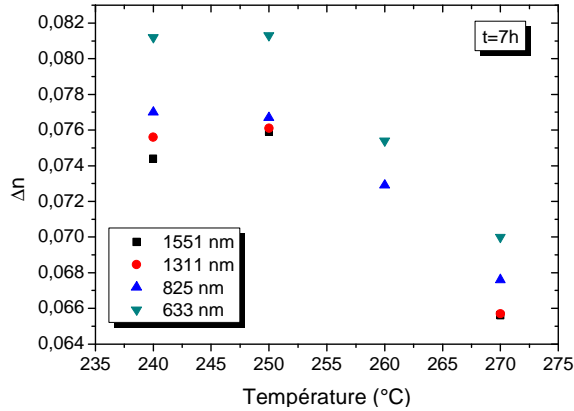


Figure 21 : Influence de la température de traitement sur l'indice de la couche chlorée

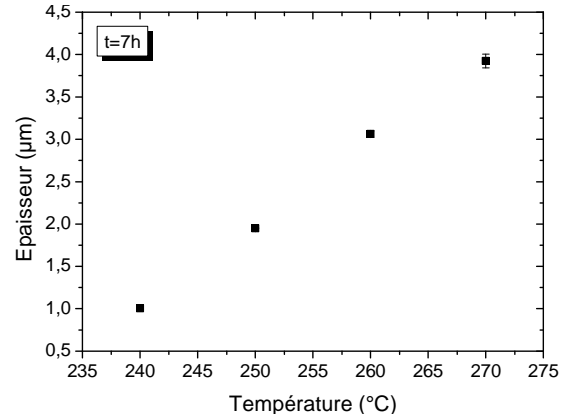


Figure 22 : Influence de la température de traitement sur l'épaisseur de la couche chlorée.

La Figure 21 représente l'évolution de la différence d'indice Δn entre le substrat et la couche chlorée pour 4 longueurs d'onde (633, 825, 1311, et 1551 nm). L'indice de la couche chlorée dépend de la température et présente un maximum autour de 250 °C. La température étant un facteur cinétique, l'augmentation de l'indice entre les échantillons échangés à 240 et 250 °C s'explique par une augmentation du nombre d'ions échangés. La baisse observée par la suite indique que la diffusion des ions dans la matrice, qui dépend également de la température, est plus importante. En effet, à partir de 250°C, le phénomène de diffusion prend le pas sur le phénomène d'échange. Le nombre d'ions échangés augmente mais la diffusion au sein de la matrice augmente plus rapidement, entraînant une « dilution » des ions Chlore dans le verre. L'indice de la couche chlorée s'en trouve donc affecté et diminue lorsque la température devient plus élevée.

La Figure 22 présente l'évolution de l'épaisseur de la couche chlorée en fonction de la température d'échange. Cette évolution est linéaire entre 240 et 270°C et varie entre 1 et 4 μm , ce qui correspond à une augmentation d'environ 1 μm tous les 10°C. Cette augmentation s'explique par une variation linéaire de la concentration globale en ions Cl^- dans la couche.

III.D.2. INFLUENCE DU TEMPS

Afin d'étudier l'influence du temps d'échange sur les caractéristiques optogéométriques des guides formés, trois échantillons ont été préparés et échangés à 260°C, pendant 5, 7 et 9h, sans recuit.

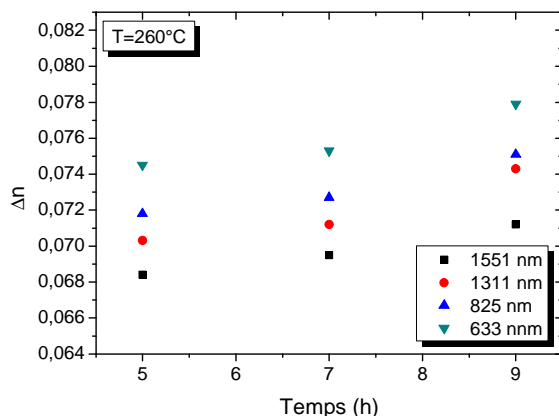


Figure 23 : Influence du temps de traitement sur l'indice de la couche formée.

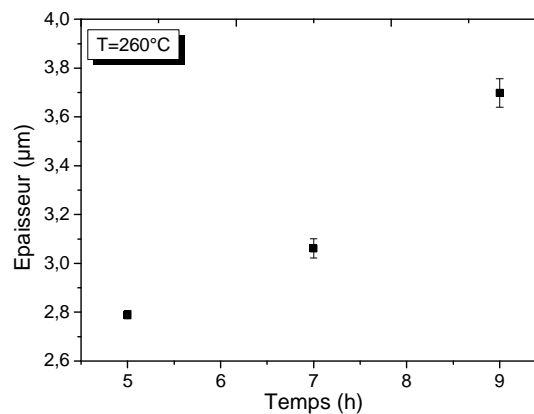


Figure 24 : Influence du temps de traitement sur l'épaisseur de la couche chlorée.

La Figure 23 présente l'évolution de Δn à 633, 825, 1311, et 1551 nm en fonction du temps de traitement pour les trois échantillons traités 5, 7, et 9h à 260 °C. Ainsi, pour une même température, l'indice de la couche chlorée formée augmente avec le temps de traitement et donc avec la concentration en ions échangés.

De la même manière, l'épaisseur de la couche chlorée augmente avec le temps (Figure 24). Cette augmentation est quasi linéaire entre 5 et 9h. Elle passe de 2,8 μm à 3,8 μm , soit une augmentation d'environ 0,5 μm toutes les 2 heures pour cet intervalle de temps. Cependant, si on part de $t=0$, $e=0$, l'allure générale de la courbe ne sera pas une droite. En définitive, il est difficile de définir s'il existe une interdépendance des différents paramètres d'échange. Seule une analyse plus poussée permettra de déterminer précisément les effets de chaque paramètre sur les propriétés des guides formés.

III.D.3. INFLUENCE DU RECUIT

Afin de déterminer l'influence d'un recuit de la couche après échange, deux échantillons sont synthétisés puis échangés dans les mêmes conditions : 7h d'échange à 260°C dont l'un des deux subit un recuit post échange de 16h sous flux d'Ar (2 l.h⁻¹). Cette même opération est répétée avec 2 autres échantillons, traités à 270°C afin de confirmer les évolutions après recuit.

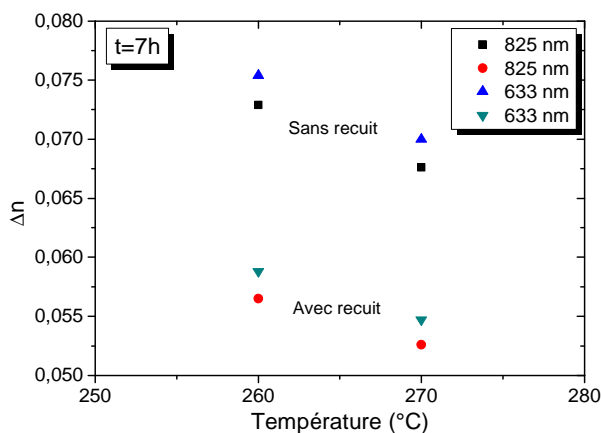


Figure 25 : Influence du recuit sur l'indice de la couche chlorée.

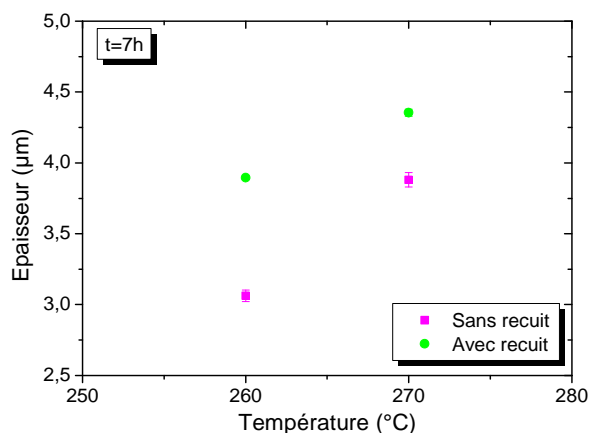


Figure 26 : Influence du recuit sur l'épaisseur de la couche chlorée.

La Figure 25 présente la variation de Δn (à 633 et 825 nm) avec et sans recuit pour les 2 températures étudiées. Dans les 2 cas, l'échantillon recuit sous flux d'Ar présente un indice plus faible d'environ 0,02. Durant le recuit, la concentration en ions chlorures ne varie pas puisqu'on n'apporte pas d'ions à la surface. Il n'y a donc plus d'échange. Cependant, le traitement thermique permet une diffusion des ions échangés et donc une dilution de ces derniers sous la surface. Ponctuellement, leur concentration diminue et donc l'indice également.

Ce phénomène est confirmé par la Figure 26. Il apparaît clairement que le recuit entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche chlorée, liée à l'augmentation de la diffusion des ions chlorures au sein de la matrice.

Le recuit est une étape importante lors de la création de couches minces par échange ionique. Il permet une augmentation de l'épaisseur et une diminution de l'indice et il est donc possible de contrôler le processus d'échange et les caractéristiques optogéométriques des couches.

Afin de compléter cette première étude et de déterminer les interdépendances entre les différents paramètres d'échange, un plan d'expériences est mis en place, en collaboration avec Mme M. Sergent, de l'Université d'Aix Marseille.

III.E. PLAN D'EXPERIENCES

III.E.1. PRINCIPE DU PLAN D'EXPERIENCES

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique. Ces plans auront pour objectif de choisir les essais significatifs à réaliser pour déterminer la relation quantitative existant entre la variation des caractéristiques mesurées qui nous intéressent et la variation des paramètres expérimentaux maîtrisés. On recherche un lien qui existe entre une grandeur d'intérêt y et des variables d'entrée x_i : $y = f(x_i)$.

On peut, par le biais de plans d'expériences, obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences.

Les grandeurs d'intérêt sont appelées résultats. Les valeurs de ces grandeurs dépendent de plusieurs variables : les facteurs. La valeur donnée à un facteur pour un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie la valeur d'un facteur, on limite ses variations entre 2 bornes : le niveau haut (+1) et le niveau bas (-1). L'ensemble de toutes les valeurs est appelé le domaine. Les niveaux x_1 et x_2 des facteurs 1 et 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental. Le domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais.

Le nombre et l'emplacement des points expérimentaux est le problème fondamental des plans d'expériences. On choisit à priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs et le plan d'expériences optimal permettra d'estimer au mieux les coefficients de cette fonction

Ces fonctions mathématiques sont généralement des polynômes de degré 1 ou 2, de la forme :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + e$$

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + e$$

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ii} X_i X_j^2 + \sum a_{ij} X_i X_j + e$$

Y est la réponse mesurée

X_i représente le facteur i qui peut prendre différents niveaux On suppose que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression)

a_0 , a_i , a_{ii} , a_{ij} sont les coefficients du modèle mathématique postulé à priori, et seront estimés par régression multilinéaire à partir des résultats des expériences

e est l'écart à la réalité. Il peut rassembler 2 types d'écarts : le manque d'ajustement (le modèle à priori est probablement différent du modèle réel) et l'erreur expérimentale.

III.E.2. APPLICATION A L'ECHANGE IONIQUE

Afin de jouer sur les paramètres optogéométrique du guide optique, les différentes manières permettant d'accélérer la diffusion des ions ont été considérées. Elles consistent principalement à :

- appliquer un champ électrique aux bornes de l'échantillon, le facteur d'accélération dépend alors du choix du potentiel électrique (équation de Nernst-Planck).
- modifier la température. En effet, la diffusion est thermiquement activée et le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius.
- jouer sur les gradients de concentration.

Le plan d'expériences appliqué à l'échange ionique considère les deux dernières hypothèses ; dans une première approche, l'application du champ électrique n'a pas été retenue au vu de la complexité du traitement. Ce plan d'expérience va donc permettre de définir les interdépendances existantes entre les différents paramètres fixés lors du traitement, en choisissant pertinemment les expériences à réaliser.

FACTEURS LIES A L'ECHANGE

Les facteurs choisis pour l'étude ont été définis de manière à ce que la couche échangée soit suffisamment épaisse pour pouvoir caractériser l'épaisseur et l'indice de réfraction par la méthode des M-lines. En effet, les paramètres qui caractériseront les réponses (ici l'épaisseur, l'indice et le nombre d'Abbe) doivent prendre des valeurs graduelles en fonctions des facteurs.

On choisit d'étudier les facteurs suivants :

- t : temps de traitement (bornes : 6h-10h, données expérimentales déjà obtenues: 5h, 7h et 9h)
- T : température de traitement (bornes : 250°C-280°C, données expérimentales déjà obtenues antérieurement au plan d'expériences: 250°C, 260°C, 270°C). La borne supérieure est limitée par la température de transition vitreuse du verre.
- d_{HCl} : débit gazeux d'HCl durant l'échange (bornes : 2,5 l.h⁻¹-5,5 l.h⁻¹, données expérimentales déjà obtenues : 2l.h⁻¹)
- r : le ratio entre le débit d'Ar et le débit d'HCl. $r = \frac{d_{\text{Ar}}}{d_{\text{HCl}}}$ (bornes : 0,5-2, données expérimentales déjà obtenues : 1)
- Le recuit pourra prendre 5 niveaux : (pas de recuit, 4h/200°C, 24h/200°C, 4h/280°C, 24h/280°C), car nous souhaitons étudier l'influence du recuit, mais aussi l'influence de la durée et de la température de recuit.

DOMAINE EXPERIMENTAL

Le domaine expérimental pour notre étude est présenté dans le Tableau 2. Il récapitule les différents facteurs à modifier, le nombre de niveaux qu'ils peuvent prendre et la valeur de ces niveaux.

Tableau 2 : Domaine expérimental du plan d'expériences.

	Facteur	Nombre de niveaux	Niveaux
A	Temps de traitement	2	6 h 10 h
B	Température de traitement	2	250° 280°
C	Débit gazeux HCl	2	2,5 l.h ⁻¹ 5,5 l.h ⁻¹
D	Ratio	2	0,5 2
E	Recuit	5	sans 4h - 200° 24h - 200° 4h - 280° 24h - 280°

Cinq facteurs varient donc au cours de l'étude : le temps de traitement (t), la température de traitement (T), le débit gazeux d'HCl (d_{HCl}), le ratio entre le débit d'Ar et le débit d'HCl (r) et le recuit. Les bornes ont été définies de manière à obtenir des guides suffisamment épais pour être caractérisés précisément. De plus, l'écart entre les valeurs prises par les bornes doit être limité, du fait de la linéarité du modèle proposé. On fait, par ailleurs, une hypothèse de continuité dans la variation des résultats : la présence d'une irrégularité dans le domaine de réponse n'est pas prise en compte. Dans le but de démontrer la fiabilité du plan d'expérience, des points de validation seront réalisés.

MATRICE D'EXPERIENCE ET PLAN D'EXPERIMENTATION

La matrice d'expériences choisie a été construite pour répondre à l'objectif fixé, à savoir : connaître l'influence des 5 facteurs (ou variables) étudiés en tenant compte d'éventuels effets d'interaction entre :

- Le **temps** et la **température** de traitement,
- La **température** de traitement et le **débit** gazeux,
- La **température** de traitement et le **ratio** entre le débit d'Ar et le débit d'HCl,
- Le **débit** gazeux et le ratio entre le **débit** d'Ar et le débit d'HCl.

La quantification de ces effets d'interaction permettra de vérifier que l'influence de ces facteurs demeure la même, ou non, quel que soit le niveau des autres facteurs.

Ainsi, la matrice optimale pour quantifier les effets désirés est générée par le logiciel NEMRODW, et comporte 16 expériences. La matrice d'expériences, générée par le logiciel (Tableau 3) permet

d'exprimer les différentes valeurs que prendront les facteurs pour chaque expérience parmi ceux possibles lorsque l'on considère 5 facteurs.

Tableau 3 : Matrice d'expérience.

N°expérience	X1	X2	X3	X4	X5
1	1	1	1	1	1
8	2	2	2	1	1
11	1	2	1	2	1
14	2	1	2	2	1
19	1	2	1	1	2
21	1	1	2	1	2
26	2	1	1	2	2
34	2	1	1	1	3
39	1	2	2	1	3
44	2	2	1	2	3
45	1	1	2	2	3
54	2	1	2	1	4
57	1	1	1	2	4
64	2	2	2	2	4
68	2	2	1	1	5
79	1	2	2	2	5

Cette matrice peut être retranscrite sous forme d'un plan d'expérimentation (Tableau 4).

Tableau 4 : Plan d'expérimentation.

N°expérience	t	TT	d _{HCl}	d _{total}	Ratio	Recuit
1	6 h	250°	2,5 l.h ⁻¹	3,75 l.h ⁻¹	0,5	sans
8	10 h	280°	5,5 l.h ⁻¹	8,25 l.h ⁻¹	0,5	sans
11	6 h	280°	2,5 l.h ⁻¹	7,5 l.h ⁻¹	2	sans
14	10 h	250°	5,5 l.h ⁻¹	16,5 l.h ⁻¹	2	sans
19	6 h	280°	2,5 l.h ⁻¹	3,75 l.h ⁻¹	0,5	4h - 200°
21	6 h	250°	5,5 l.h ⁻¹	8,25 l.h ⁻¹	0,5	4h - 200°
26	10 h	250°	2,5 l.h ⁻¹	7,5 l.h ⁻¹	2	4h - 200°
34	10 h	250°	2,5 l.h ⁻¹	3,75 l.h ⁻¹	0,5	24h - 200°
39	6 h	280°	5,5 l.h ⁻¹	8,25 l.h ⁻¹	0,5	24h - 200°
44	10 h	280°	2,5 l.h ⁻¹	7,5 l.h ⁻¹	2	24h - 200°
45	6 h	250°	5,5 l.h ⁻¹	16,5 l.h ⁻¹	2	24h - 200°
54	10 h	250°	5,5 l.h ⁻¹	8,25 l.h ⁻¹	0,5	4h - 280°
57	6 h	250°	2,5 l.h ⁻¹	7,5 l.h ⁻¹	2	4h - 280°
64	10 h	280°	5,5 l.h ⁻¹	16,5 l.h ⁻¹	2	4h - 280°
68	10 h	280°	2,5 l.h ⁻¹	3,75 l.h ⁻¹	0,5	24h - 280°
79	6 h	280°	5,5 l.h ⁻¹	16,5 l.h ⁻¹	2	24h - 280°

Il faudra donc réaliser 16 expérimentations différentes. L'étude des résultats obtenus permettra de connaître les interdépendances existantes ou non entre les différents paramètres d'échange.

III.E.3. RESULTATS

Le traitement thermique et gazeux appliqué pour le plan d'expériences est le suivant :

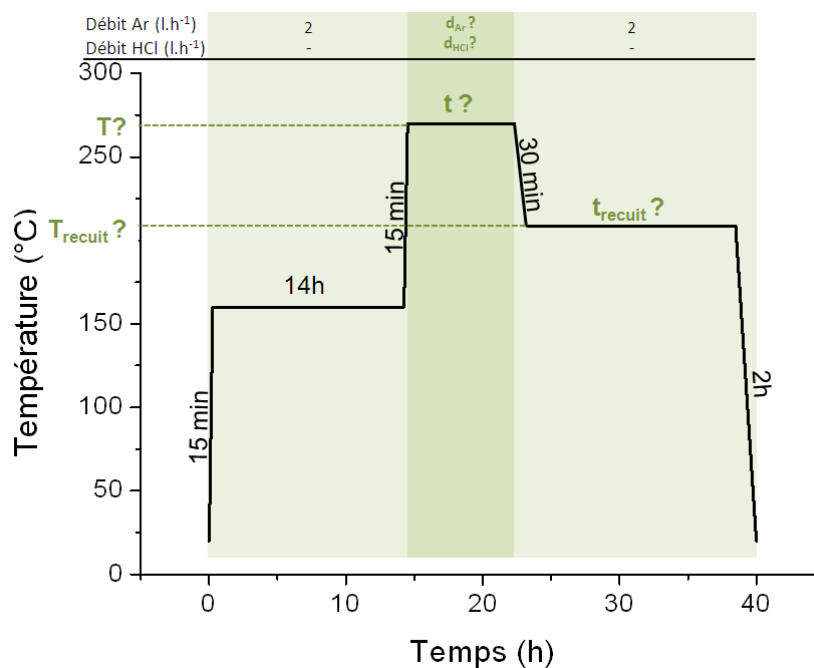


Figure 27 : Traitement thermique et gazeux appliqué pour le plan d'expériences.

Au cours des 16 expériences, on fait varier alternativement le temps et la température de traitement (t et T), les débits d'Ar et d'HCl (d_{Ar} et d_{HCl}) et donc le ratio (r), ainsi que le temps et la température de recuit (t_{recuit} et T_{recuit}).

Les résultats caractéristiques de l'échange ionique sont l'indice de la couche et son épaisseur. La valeur de l'indice est déterminée par la méthode des M-lines (cf. II.d.4.) à 6 longueurs d'ondes : 1311, 1063, 825, 633, 532 et 404 nm. On peut, à l'aide de ces valeurs, déterminer le nombre d'Abbe de la couche chlorée. Dans le chapitre 2 (II.e.2.), le substrat a été défini comme peu dispersif, son nombre d'Abbe vaut 104. L'épaisseur de la couche est également définie par la méthode des M-lines.

Le Tableau 5 présente les résultats obtenus pour les différentes expériences correspondant au plan d'expérimentation (les temps sont en heures et les températures en °C) :

Tableau 5 : Résultats du plan d'expérience.

N°	t	T	d _{HCl}	r	t _{recuit}	T _{recuit}	e (µm)	n ₄₀₄	n ₅₃₂	n ₆₃₃	n ₈₂₅	n ₁₀₆₃	n ₁₃₁₁	n ₁₅₅₁	V
1	6	250	2,5	0,5	-	-	1,83	1,6186	1,6011	1,5946	1,5875	1,5794	1,5776	1,5708	41
8	10	280	5,5	0,5	-	-	6,52	1,6105	1,5942	1,5884	1,5817	1,5775	1,5742	1,5728	56,8
11	6	280	2,5	2	-	-	3,48	1,6127	1,5952	1,5895	1,5774	1,5734	1,5711	1,5691	40,6
14	10	250	5,5	2	-	-	2,38	1,619	1,602	1,5952	1,5881	1,5828	1,5817	1,5781	45
19	6	280	2,5	0,5	4	200	8,63	1,605	1,5884	1,5819	1,5753	1,574	1,5722	1,5717	51,8
21	6	250	5,5	0,5	4	200	2,35	1,6146	1,5981	1,5909	1,5842	1,5803	1,577	1,575	45,9
26	10	250	2,5	2	4	200	1,90	1,6233	1,6091	1,5924	1,5851	1,5772	1,5696		32,6
34	10	250	2,5	0,5	24	200	2,07	1,6197	1,6052	1,5892	1,5812	1,5743	1,5658		32,6
39	6	280	5,5	0,5	24	200	4,95	1,6094	1,6028	1,5898	1,5843	1,5826	1,5820	1,5812	58,9
44	10	280	2,5	2	24	200	9,05	1,6066	1,5951	1,5909	1,5864	1,5801	1,5772	1,5749	58,9
45	6	250	5,5	2	24	200	1,94	1,6086	1,6037	1,5865	1,5802	1,5733	1,5651		39,4
54	10	250	5,5	0,5	4	280	3,07	1,5928	1,5797	1,5686	1,5629	1,5586	1,5529	1,5481	40
57	6	250	2,5	2	4	280	3,29	1,5940	1,5756	1,5693	1,5624	1,5586	1,5564	1,5533	44,2
64	10	280	5,5	2	4	280	8,44	1,5915	1,5743	1,5706	1,5674	1,5624	1,5591	1,5579	53,7
68	10	280	2,5	0,5	24	280	8,26	1,5889	1,5789	1,5750	1,5673	1,5650	1,5640	1,5622	64,6
79	6	280	5,5	2	24	280	7,24	1,5856	1,5731	1,5659	1,5616	1,5611	1,56	1,5598	63,9

On remarque dans un premier temps une augmentation systématique de l'indice et une diminution du nombre d'Abbe (augmentation de la dispersion), quels que soient les paramètres d'échange.

POURCENTAGE DE CHLORE ECHANGE

Nous avons souhaité connaître le pourcentage de Chlore échangé en surface dans les cas les plus extrêmes, sans recuit, soit dans les conditions expérimentales 1 et 8. Pour cela des mesures EDS (cf. chapitre 2 III.b.3) ont été réalisées.

Tableau 6: Résultats EDS obtenus à la surface des couches chlorées.

Echantillon	F (at%)	Cl (at%)	Zr (at%)	Ba (at%)	La (at%)	Al (at%)
Verre chloré Expérience 1	85,2 ± 0,6	1,2 ± 0,1	8,3 ± 0,1	4,3 ± 0,1	0,51 ± 0,08	0,64 ± 0,01
Verre chloré Expérience 8	82,1 ± 0,7	7,4 ± 0,5	6,3 ± 0,1	3,1 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,2

Rappelons que les mesures EDS de concentration en ions Fluors sont très peu précises et largement surestimées. En revanche ces données permettent d'estimer plus précisément la concentration en ions Chlore et le pourcentage d'entités échangées.

Dans le cas de l'expérience n°1 (250°C/ 6h), le pourcentage d'ions Chlore à la surface est d'environ 1%. Elle est d'environ 7,5% dans le cas de l'expérience n°8 (280°C/10h). Ces mesures permettent d'avoir un ordre de grandeur du pourcentage de Chlore dans la matrice après échange. Lorsque le temps et la température d'échange augmentent, le nombre d'ions Chlore pénétrant la matrice

augmentent. Afin de déterminer avec précision accrue la concentration en Chlore, il faudrait procéder à des mesures SIMS avec un étalon ou une étude par microsonde. Il serait alors intéressant de synthétiser les verres de chlorofluorozirconates de même composition afin de pouvoir étudier la spectroscopie du Praséodyme en fonction du taux de Chlore dans la matrice.

À partir de ces résultats expérimentaux, le plan d'expérience nous a permis de déterminer les effets des facteurs étudiés, pour quantifier l'influence de la variation de ces facteurs sur les caractéristiques mesurées (épaisseur, indices et nombre d'Abbe). De plus, on peut quantifier les effets d'interaction : cette étude permet d'étudier l'influence d'un facteur en tenant compte de la valeur d'autres facteurs, ce qui permet de vérifier la dépendance ou l'indépendance entre les effets de ces facteurs.

Aussi, pour faciliter l'interprétation, on peut représenter le "poids" (ou l'impact) des différents facteurs étudiés en représentant graphiquement la variation de la réponse lorsque les facteurs changent d'état (variation de la réponse entre 2 niveaux).

REPONSE Y1 : L'ÉPAISSEUR

La boîte à moustache représentée Figure 28 illustre synthétiquement la répartition des résultats : valeur minimale, maximale, 1^{er} quartile, médiane, 3^{ème} quartile. Ceci permet de repérer rapidement des comportements hétérogènes.

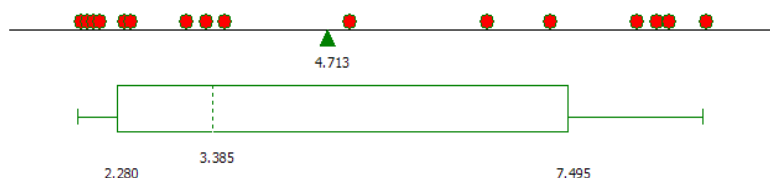


Figure 28 : Boîte à moustache de la réponse Y1 : épaisseur.

Les réponses sur l'épaisseur varient entre 1,83 et 9,05 μm . Les expériences ont été réalisées dans des conditions extrêmes (valeurs très hautes ou très basses des paramètres), la majorité des couches échangées présentent donc soit une forte épaisseur, soit une faible épaisseur.

La Figure 29 représente une étude graphique des effets des différents paramètres sur l'épaisseur. Chaque sigle à gauche, que l'on retrouvera par la suite, correspond à un facteur (cf Tableau 2) :

- A1 : temps niveau 1 (6h)
- A2 : temps niveau 2 (10h)
- B1 : température niveau 1 (250°C)
- B2 : température niveau 2 (280°C)
- C1 : débit gazeux HCl niveau 1 (2,5 l.h⁻¹)
- C2 : débit gazeux niveau 2 (5,5 l.h⁻¹)
- D1 : ratio niveau 1 (0,5)
- D2 : ratio niveau 2 (2)
- E1 : recuit niveau 1 (pas de recuit)
- E2 : recuit niveau 2 (4h/200°C)

- E3 : recuit niveau 3 (24h/200°C)
- E4 : recuit niveau 4 (4h/280°C)
- E5 : recuit niveau 5 (24h/280°C)

Les résultats représentés par deux de ces termes (A1-B1 par exemple) traduisent les interactions entre les deux facteurs impliqués.

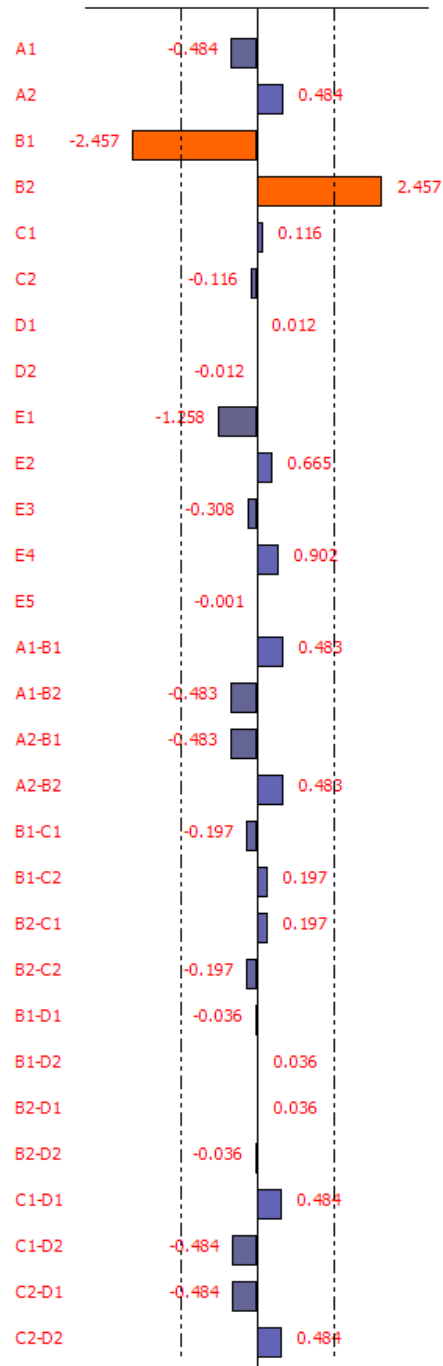


Figure 29 : Etude graphique de la réponse Y1: épaisseur.

Il apparaît clairement que pour déterminer l'épaisseur de la couche, la température de traitement est un facteur décisif et qu'il n'existe pas d'interactions notables entre les différents facteurs. Dans une moindre mesure, le temps de traitement a également un rôle à jouer.

L'effet des facteurs a donc été recalculé et, plus précisément, la variation de la réponse provoquée par le changement de niveau (différence de poids entre 2 niveaux : Figure 30). b1 représente le temps, b2, la température, b3 le débit, b4 le ratio et b5 le recuit.

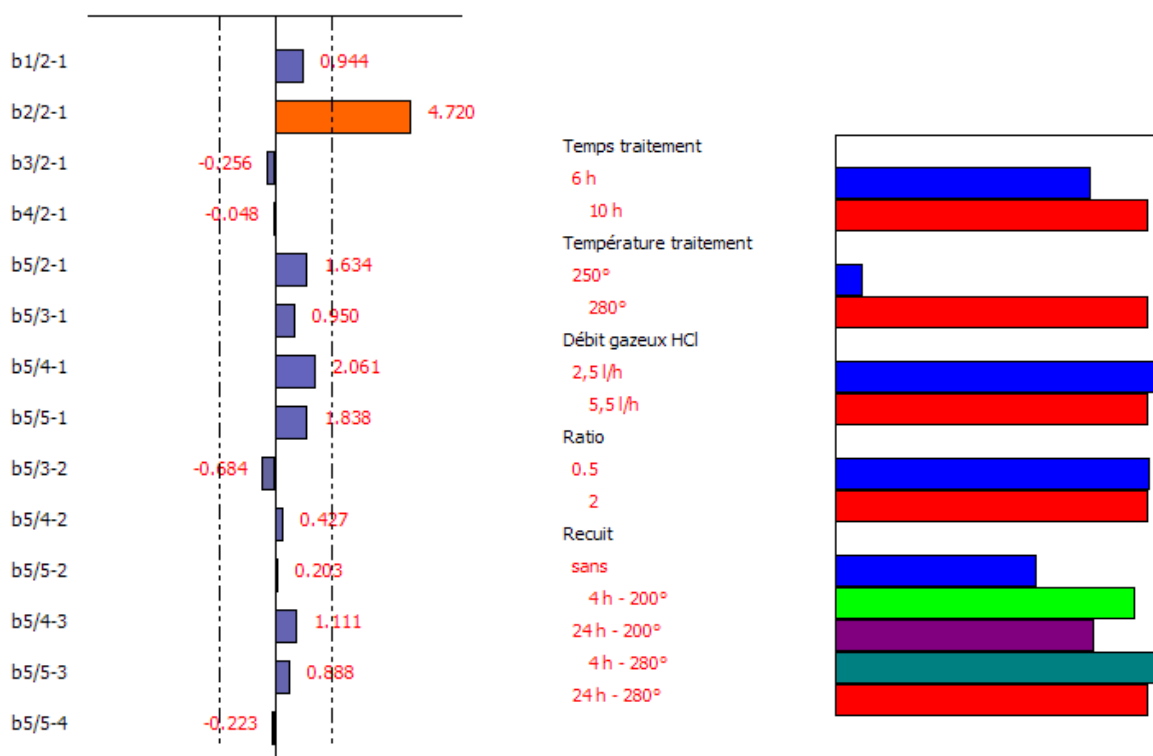


Figure 30 : Diagramme à barre des différents effets indiquant les différences des poids des niveaux.

Figure 31 : Etude graphique des effets totaux.

On peut voir que le facteur "température de traitement" est prédominant : à une température de 280°, la réponse augmente fortement par rapport un traitement à 250° (augmentation de la réponse de l'ordre de 4,7 μm). L'application d'un recuit aura également tendance à augmenter légèrement l'épaisseur de la couche chlorée.

Pour les autres facteurs étudiés, les différents niveaux testés ont des comportements similaires et leur variation n'entraîne pas de variation significative de la réponse.

REPONSE Y2 : INDICE A 404 NM

La Figure 32 représente la boîte à moustache correspondant à l'indice de la couche échangée à 404 nm.

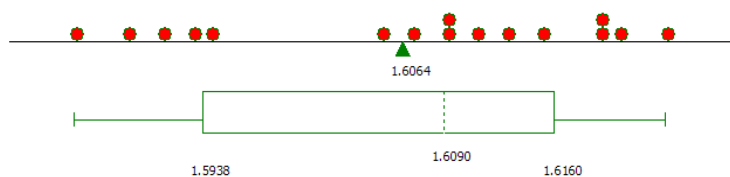


Figure 32 : Boîte à moustache de la réponse Y2 : n à 404 nm.

Les valeurs prises par cet indice vont de 1,586 à 1,623 et sont réparties en deux groupes. Les indices inférieurs à 1,59 et les indices supérieurs à 1,6. De la même manière que pour l'épaisseur, ceci est dû aux conditions d'échange extrêmes utilisées pour ce plan d'expériences.

Comme précédemment, une étude graphique des effets des différents paramètres sur l'indice à 404 nm est présentée :

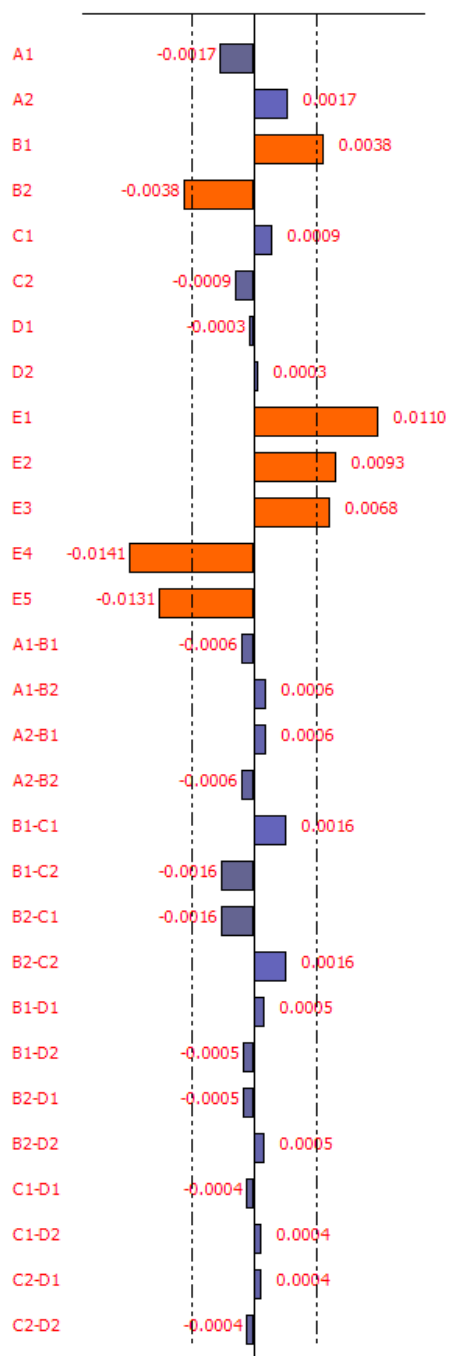


Figure 33 : Etude graphique de la réponse Y2 : n à 404 nm.

Ce graphe montre l'importance de 2 facteurs : la température de traitement et le recuit jouent un rôle significatif sur la valeur de l'indice. Aucun effet d'interaction entre les paramètres n'est observé.

Le poids de chaque facteur est étudié individuellement :

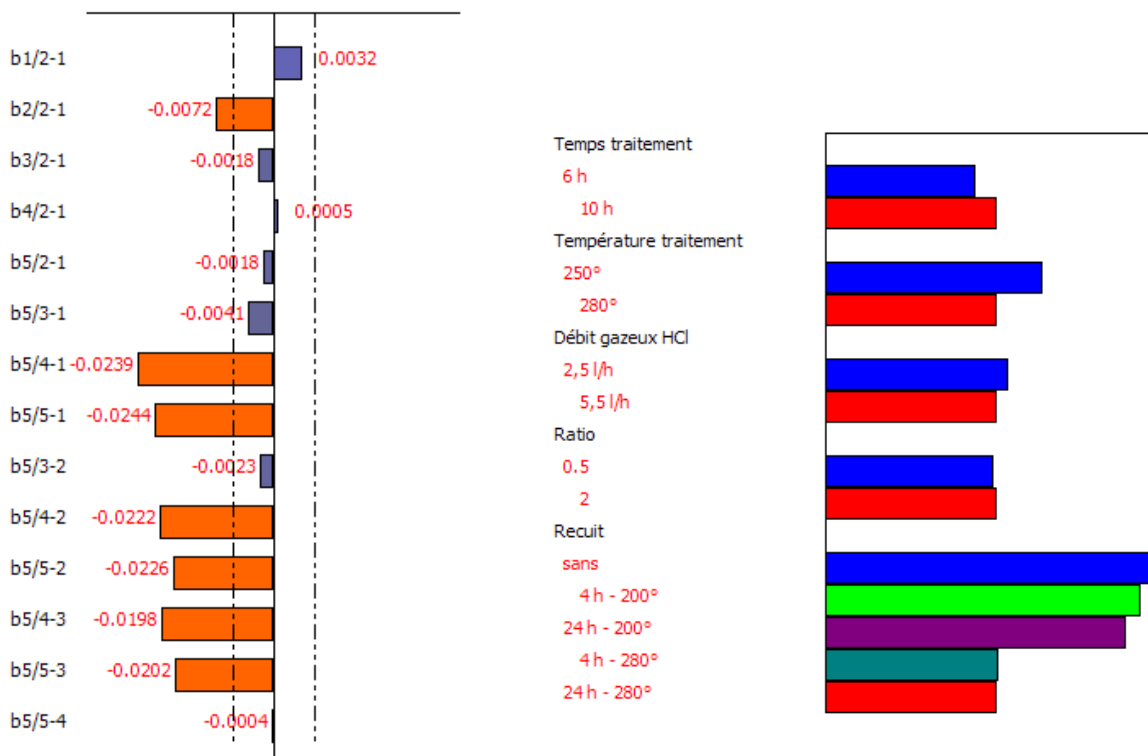


Figure 35 : Etude graphique des effets totaux.

Figure 34 : Diagramme à barres des différents effets indiquant les différences des poids des niveaux.

Ces deux graphes montrent la forte influence du recuit sur la valeur de l'indice de réfraction : un recuit à 200°, quelle que soit la durée, est équivalent à ne pas faire de recuit, alors qu'un recuit à 280°, pendant 4h ou 24h, fait diminuer la réponse. L'application d'un recuit à haute température entraîne une diffusion des ions chlorures dans la matrice. Comme la quantité d'ions chlorure ne varie plus durant le recuit, cela revient à diluer ces ions dans la matrice vitreuse et donc à diminuer l'indice de réfraction.

D'autre part, dans une moindre mesure, on voit un effet de la température de traitement : une température de 250° entraîne la formation d'une couche chlorée d'indice de réfraction plus important qu'un échange à 280°C. Ce phénomène a été observé lors des premières études de l'influence de la température sur l'indice de réfraction (cf. III.d.1, Figure 21). Un indice maximum était observé pour une température de 250 °C, pour des températures plus élevées, la valeur de l'indice chute.

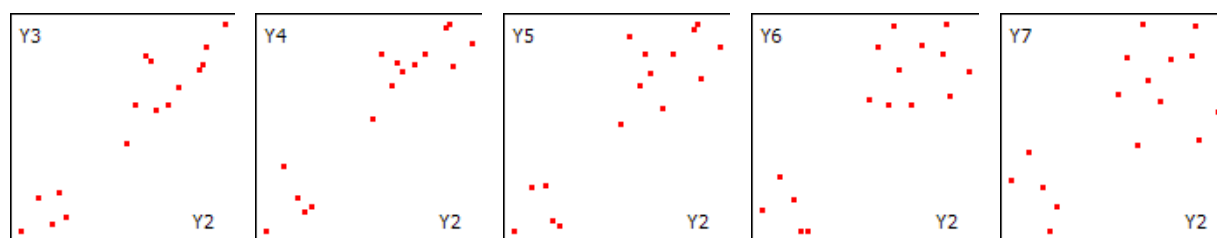


Figure 36 : Valeurs de résultats obtenus pour différentes longueurs d'ondes. Y2=404 nm, Y3=532 nm, Y4=633 nm, Y5=825 nm, Y6=1063 nm, Y7=1311 nm.

Si on trace l'évolution des résultats obtenus pour les indices à différentes longueurs d'onde en fonction de l'indice à 404 nm, on peut observer une corrélation entre les différents résultats (Figure 36), ce qui montre qu'aux autres longueurs d'onde d'étude, le comportement de l'indice en fonction des paramètres sera similaire à celui observé à 404 nm. On note tout de même une dispersion des réponses plus importantes dans le cas des grandes longueurs d'onde (1063 et 1311 nm). On peut donc s'attendre à ce que les facteurs influents sur l'indice de réfraction soient toujours les mêmes, ce qui est observé lors de l'étude aux autres longueurs d'onde (532 nm, 633 nm, 825 nm, 1053 nm, 1311 nm, 1551 nm).

REPONSE Y8 : NOMBRE D'ABBE-DISPERSION CHROMATIQUE

La Figure 37 représente la boîte à moustache correspondant à la valeur du nombre d'Abbe de la couche chlorée :

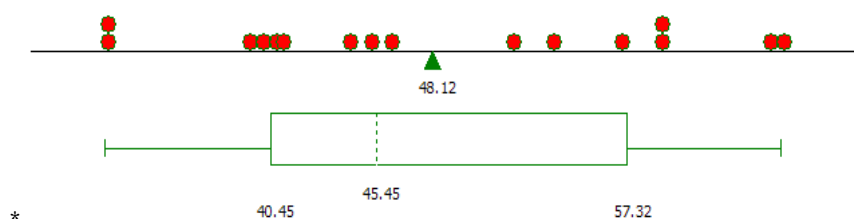


Figure 37 : Boîte à moustache de la réponse Y8: Nombre d'Abbe.

Le nombre d'Abbe prend des valeurs comprises entre 32,6 et 64,6. Il est toujours inférieur à celui du substrat ZBLA ($V=104$). La couche chlorée est donc un milieu plus dispersif que le substrat

L'étude graphique, Figure 38, montre l'effet des différents paramètres sur la valeur du nombre d'Abbe :

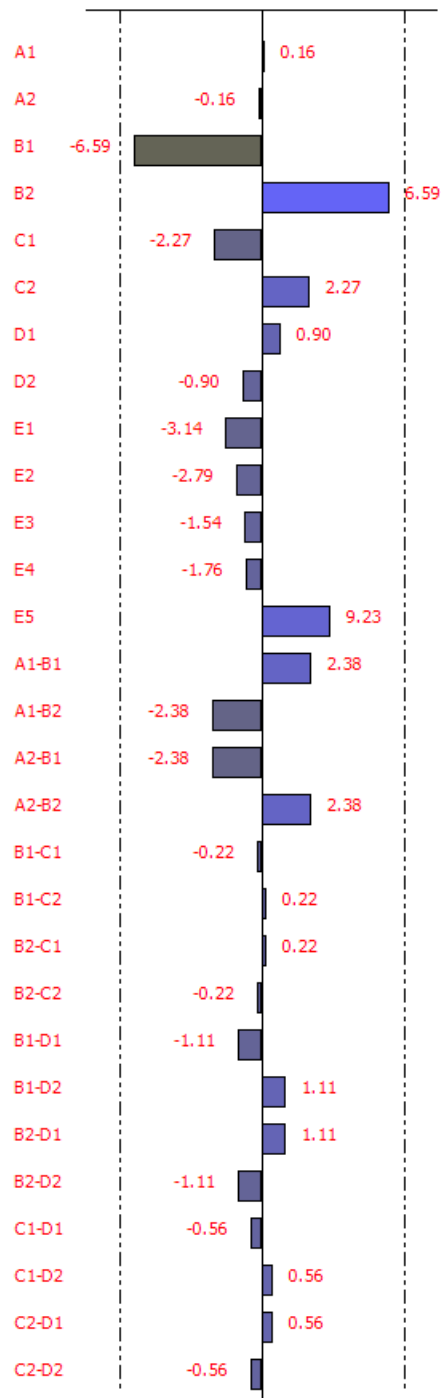


Figure 38 : Etude graphique de la réponse Y8 : nombre d'Abbe.

Pour cette réponse, on peut voir que le facteur prédominant est la température de traitement et les autres effets (facteurs et interactions) sont non significatifs. On peut voir néanmoins une légère différence de comportement du niveau 5 (recuit de 24h à 280 °C) par rapport aux autres paramètres de recuit.

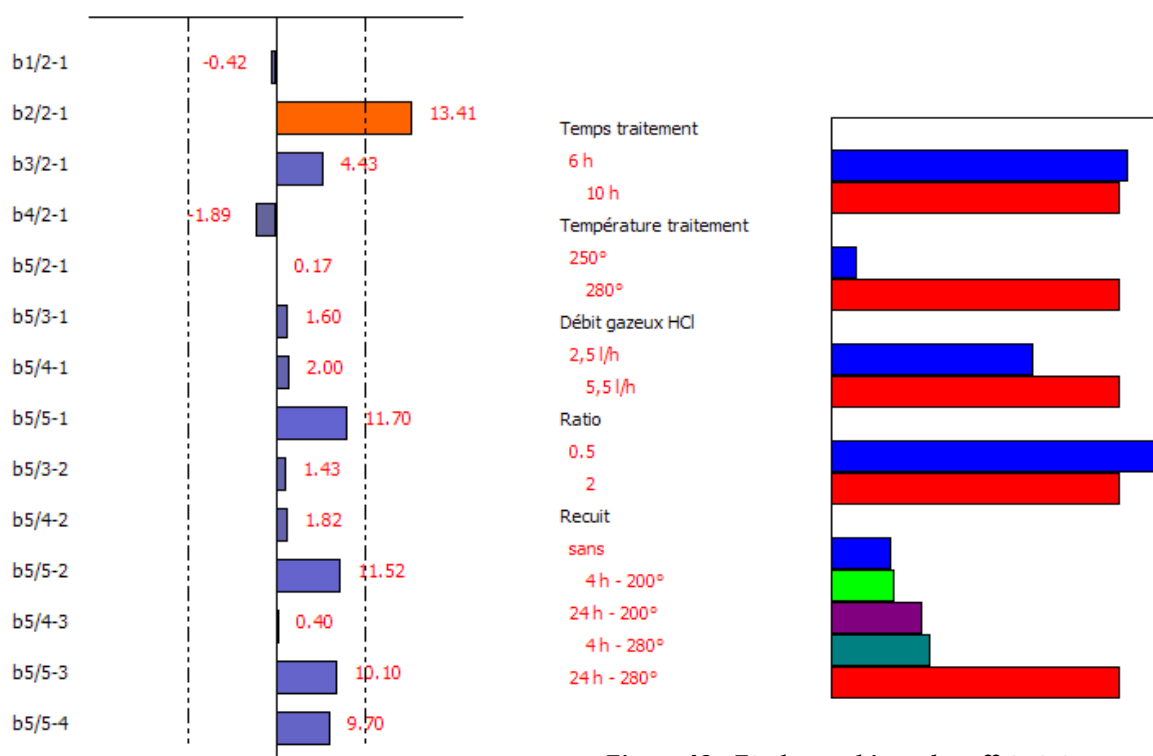


Figure 39 : Différences des poids des différents niveaux.

On voit nettement l'influence prédominante de la température de traitement : une température de traitement de 280° augmente fortement la réponse. Le nombre d'Abbe augmente, ce qui signifie que la dispersion chromatique diminue.

On voit aussi que le recuit de 280° pendant 24h augmente de manière importante la valeur du nombre d'Abbe et entraîne une diminution de la dispersion chromatique.

III.F. CONCLUSION

Cette étude nous a permis de confirmer, pour notre protocole d'échange, les facteurs (paramètres d'échanges) les plus influents et d'estimer si des interactions entre les facteurs ont lieu lors de l'échange suivant les conditions sélectionnées.

La première conclusion, tirée de ce plan d'expérience, est l'absence d'interdépendance entre les paramètres d'échange étudiés. Ces facteurs sont donc analysés indépendamment.

La température, et, dans une moindre mesure, le temps de traitement, ont une influence sur l'épaisseur de la couche chlorée échangée. L'augmentation de la température provoque en effet des modifications de la solubilité et active la diffusion des ions chlorures : le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius. L'augmentation de la température de 30 °C entraîne donc une augmentation du coefficient de diffusion des ions chlorures. Ils sont alors plus mobiles et diffusent plus profondément dans le verre entraînant une augmentation importante de l'épaisseur.

Afin de modifier l'indice de réfraction, le recuit est le paramètre principal à prendre en compte. Cependant, sa température doit être suffisante. Un recuit à 200°C, qu'il soit de 4h ou de 24h n'aura pas ou très peu d'influence, alors qu'un recuit à 280°C, qu'il soit de 4h ou de 24h entraîne une baisse importante de l'indice de réfraction. La température d'échange influence dans une moindre mesure la valeur de cet indice. Le contraste d'indice présente un maximum pour une température de traitement de 250 °C. Au-delà, le processus de diffusion devient plus rapide, ce qui augmente sans doute la dilution des chlorures dans la matrice et diminue légèrement l'indice.

Le nombre d'Abbe, qualifiant la dispersion chromatique de la couche chlorée, est influencé par la température, prioritairement. Lorsque que la température augmente, le nombre d'Abbe augmente et la dispersion chromatique diminue. De la même manière, un recuit de 24h à 280°C entraîne une augmentation de la valeur du nombre d'Abbe.

Le débit d'HCl ainsi que sa dilution ont une d'influence négligeable sur les paramètres étudiés. Comme déjà mentionné, le moteur de la réaction d'échange est relié essentiellement à la diffusion des ions chlorures dans le verre et, de ce fait, la cinétique est régie notamment par le gradient de concentration qui peut exister entre les deux milieux. Il en résulte que la variation du niveau des espèces ioniques devrait avoir une influence cinétique sur la propagation du front de diffusion. Nous avons, pour vérifier cela, fait varier le débit d'HCl et le ratio HCl/Ar sans que cela n'affecte grandement les paramètres servant à la caractérisation des échantillons échangés. La gamme accessible avec l'appareillage utilisé est sans doute trop élevée et dépasse probablement le seuil de solubilité des ions chlorures dans cette matrice vitreuse. La diffusion doit donc résulter d'un gradient de potentiel chimique à saturation constante.

Il convient donc, afin d'ajuster l'épaisseur et l'indice des guides créés, de modifier la température de traitement et le recuit, prioritairement.

Le plan d'expérience peut être complété, notamment par une étude plus précise de l'effet de la température et du temps de traitement, à débit et dilution fixe, puisqu'il n'existe pas d'interactions entre ces paramètres. De cette manière, il est possible d'obtenir des courbes isoréponses quantifiant l'influence de ces deux paramètres prédominants sur l'épaisseur et l'indice de la couche échangée. Ces courbes isoréponses peuvent permettre de prédire finement ces deux caractéristiques dans le but de réaliser des guides monomodes.

Afin d'étudier plus précisément l'influence du recuit sur ces deux même caractéristiques (épaisseur et indice de réfraction), un autre plan d'expérience peut également être mis en place, centré sur l'étude précise du temps et de la température de recuit.

IV. LES GUIDES CANALISES PROTEGES

La réalisation de microcomposants pour l'optique intégrée passe par la structuration des guides planaires (cf. III.). Les guides canalisés confinent la lumière dans 2 dimensions de l'espace (cf. II.d). Les premiers guides canalisés obtenus par échange ionique ont été réalisés par Taylor en 1972 [42] par diffusion de Sélénium dans des substrats semiconducteurs de CdS. La structuration des guides est obtenue par masquage sélectif du substrat. Des guides canalisés réalisés par échange ionique $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ sur des silicates dopés Erbium ont été réalisés [6] et de l'amplification optique a été démontrée dans ce type de structures à 1536 nm, avec un gain net maximum mesuré de 5 dB (puissance de pompe 250 mW). En règle générale, le masquage se fait grâce à un film d'Aluminium réalisé par photolithographie et gravure [43, 44]. Des films de Titane peuvent également être déposés sur des silicates dopés, puis gravés chimiquement pour obtenir des guides canalisés au travers du masque de Titane [6]. Dans le cas des verres de fluorures, l'acide orthophosphorique utilisé classiquement pour graver le film métallique réagit avec le verre, entraînant de nombreux défauts à la surface [37]. Les films métalliques pourraient être gravés de façon non isotrope par une gravure ionique réactive ne nécessitant pas l'utilisation d'acide orthophosphorique, cependant le niveau de technicité est plus important et le coût résultant est plus élevé, ce qui est contraire aux objectifs fixés au départ. Par contre, la résolution du masque serait améliorée.

Un procédé de photolithographie, utilisé en microtechnologie pour la réalisation de films minces à base de Silicium [45], a été développé et adapté aux verres de fluorures ZBLA [9].

IV.A. PHOTOLITHOGRAPHIE

L'étape de photolithographie est réalisée à l'IETR (Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes) en collaboration avec H. Lhermite et N. Coulon. Les substrats utilisés sont d'abord systématiquement polis et soigneusement nettoyés (cf. III.a.1).

IV.A.1 DEPOT DU MASQUE

Un film de silice est déposé à la surface du substrat par pulvérisation cathodique radiofréquence (MRC 822 Sputtering System). Un plasma est alors créé pour un mélange Ar/O₂ bien défini pour éviter la formation d'une couche lacunaire en Oxygène. La cible de SiO₂ est bombardée par les ions du plasma et les atomes éjectés de la cible se recombinent en se déposant uniformément à la surface exposée du verre. La qualité du film déposé est suivie par une mesure de capacité de la structure MIS (Metal/Insulator/Semiconducteur) Aluminium/SiO₂ pulvérisée/monocristal de Silicium. Les couches déposées font en moyenne 200 nm d'épaisseur.

IV.A.2. PHOTOLITHOGRAPHIE

L'étape de photolithographie suivant le dépôt du masque de silice utilise des techniques communes en microélectronique. Le procédé complet est décrit sur la Figure 41 :

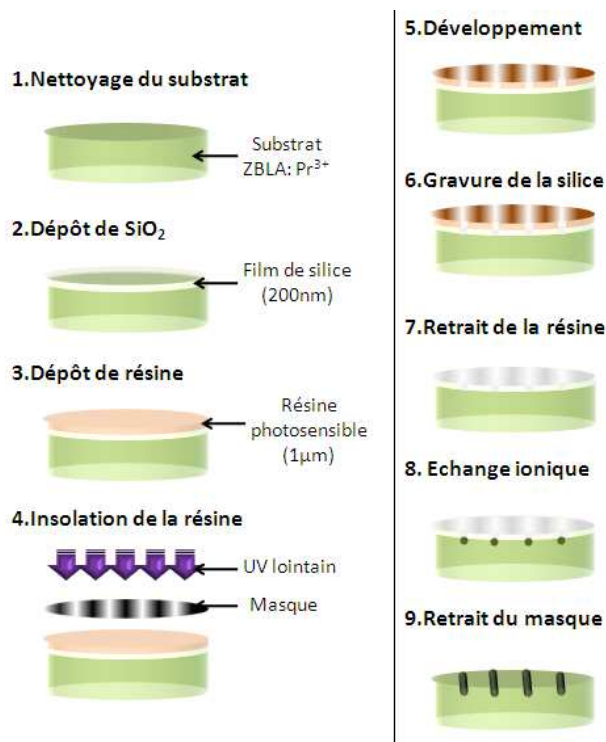


Figure 41 : Procédé de photolithographie appliqué aux ZBLA:Pr³⁺.

La première étape après le dépôt du masque de silice est le dépôt par spin-coating d'une résine photosensible. La résine choisie est une résine positive UV210-0.6 (Rohm and Haas Electronic Material Company), qui est une résine Deep UV multi-application permettant une très bonne résolution des motifs. Les paramètres de dépôt de la résine sont les suivants : vitesse de rotation : 1500 rpm, accélération : 5000 rpm.s⁻¹, durée : 30s. Il en résulte un film de résine d'une épaisseur de 800 nm, recuit à 140°C pendant 3 minutes.

Un masque en quartz/Chrome est spécialement réalisé pour nos applications afin qu'il soit transparent à 248 nm. Ce masque se présente comme suit :

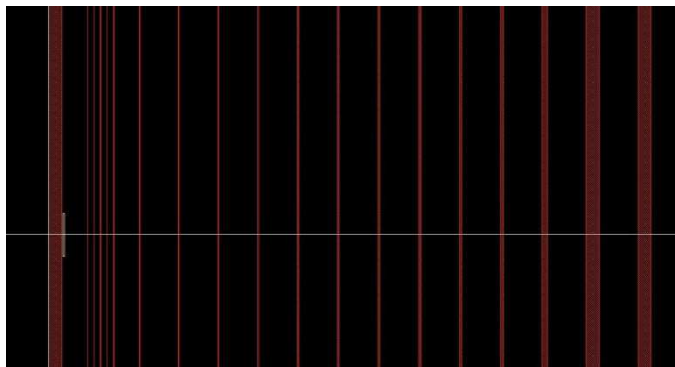


Figure 42 : Motif de base du masque utilisé pour la photolithographie.

Le motif de base se compose :

- d'un guide de 50 μm de large
- puis de 5 guides de 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 et 0,9 μm de large, espacés de 20 μm
- puis 12 guides de 1, 2,3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20 et 50 μm de large espacés de 150 μm
- un guide de 50 μm .

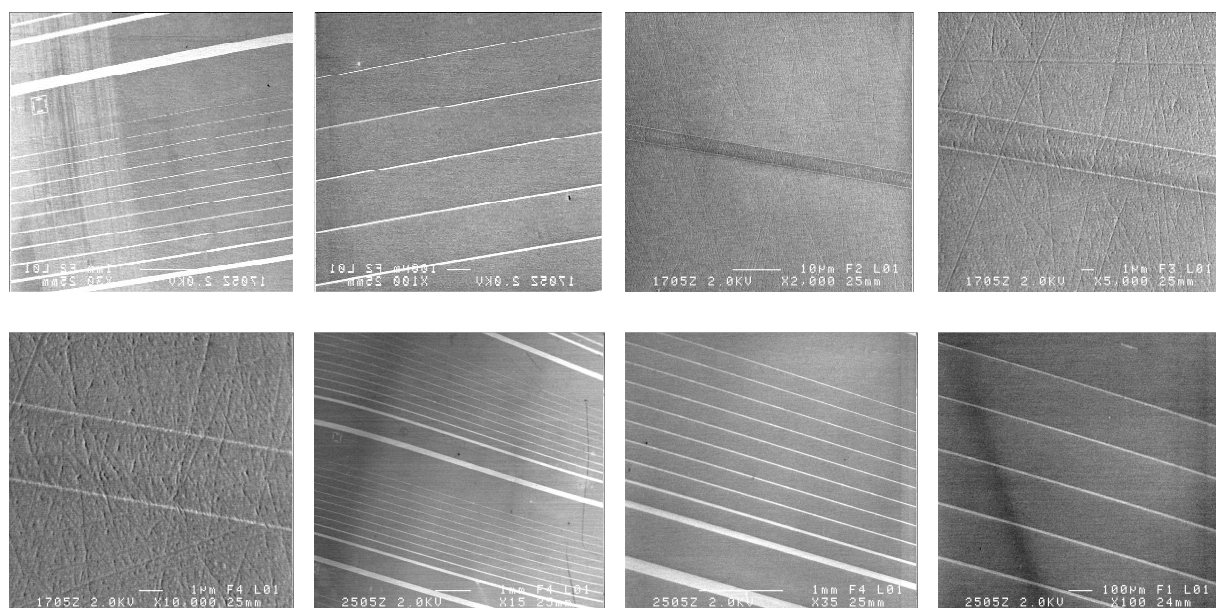
La juxtaposition de la cellule de base sur le masque fait que les guides de 50 μm du début et de la fin forment un seul guide de 100 μm .

Les motifs de ce masque sont transférés à la résine par un procédé de lithographie (30 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ à DUV = 248 nm sur un BA6 SüssMicrotecMask Aligner). Un recuit d'une minute à 120°C est nécessaire pour lier le polymère formé lors de l'insolation.

La résine est ensuite développée par immersion pendant 30 s dans un développeur basé sur de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH, Microposit MF CD-26)

IV.A.3. GRAVURE DU MASQUE

Le masque de SiO_2 est gravé par gravure ionique réactive RIE (Reactive Ion Etching). Seules les parties du masque de SiO_2 non recouvertes de résine, c'est-à-dire les guides décrits plus haut, seront gravées. La gravure se déroule sous un plasma de CF_4 gazeux pur, à une puissance de 50 W, 10 sccm de flux de CF_4 et 1 mT de pression, entraînant un profil très anisotrope et une faible contamination du verre. La fin de gravure est très difficilement observée par interférométrie au vu du faible contraste d'indice entre le masque de SiO_2 et le verre de fluorure ($\Delta n = 0,05$ à 633 nm). À l'issue de la gravure, et après retrait de la couche de résine résiduelle, les échantillons sont observés par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et représentés Figure 43 :



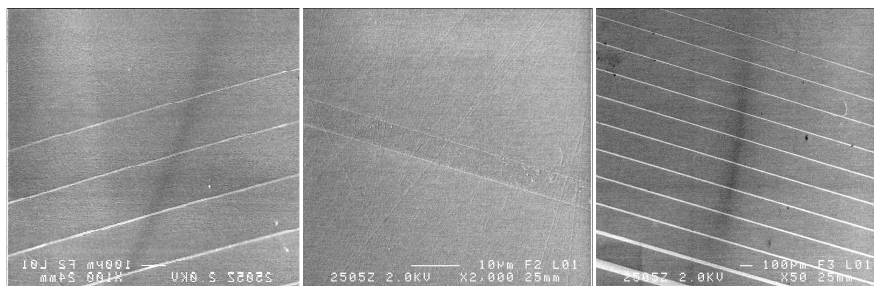


Figure 43 : Images MEB de la surface d'un échantillon après gravure du masque de silice.

Les guides de largeur inférieure au micron n'apparaissent pas sur ces images, ils sont trop fins et ne sont en réalité pas gravés. La largeur minimum de guide observée est 1 μm . Les guides obtenus sur des substrats polis finement (cf. III.a.1.) sont de très bonne qualité et bien définis. Une baisse de la qualité du polissage engendre une qualité moindre des guides obtenus par photolithographie.

Afin de tester leur capacité de résistance lors de l'échange ionique, des échantillons sont soumis, après photolithographie, à différents traitements thermiques sous flux d'HCl et d'HF. Aucune dégradation du masque n'est observée.



Figure 44 : Etat du masque de silice observé au microscope optique après échange ionique (x5).

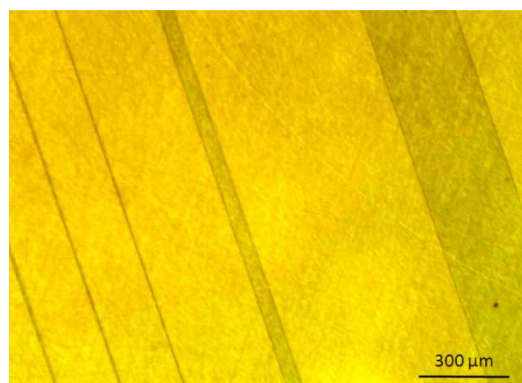


Figure 45 : Etat du masque de silice observé au microscope optique après échange ionique puis échange inverse (x5).

IV.B. L'ÉCHANGE INVERSE

Afin d'augmenter la symétrie du profil d'indice de réfraction et de réduire les pertes par diffusion liées à la proximité entre le guide d'onde et la surface du verre, une étape d'échange inverse est nécessaire. Cette étape a été réalisée sur pour différents verres, notamment les silicates [46, 47]. Dans le cas de l'échange $\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ dans les verres de fluorures, la possibilité de passiver les guides échangés a également été prouvée [48].

IV.B.1 INSTABILITE DES COUCHES CHLOREES

Le principal inconvénient des couches chlorées est leur très forte instabilité à l'air. En effet, elles adsorbent les molécules d'eau présentes dans l'atmosphère, ce qui entraîne l'apparition d'une bande

d'absorption centrée sur $2,9 \mu\text{m}$, liée aux modes de vibrations des groupements hydroxyles ainsi qu'une dégradation de la surface du verre entraînant une forte diminution de la transmission optique des guides.

La Figure 46 présente la transmission d'un échantillon avant échange ($t=0$) et jusqu'à 258 jours après échange ionique ($250^\circ\text{C}/7\text{h} + \text{recuit } 250^\circ\text{C}/16\text{h}$). L'intensité de la bande d'absorption des OH proportionnelle à la teneur en entités OH adsorbées à la surface de l'échantillon augmente nettement. On remarque également l'augmentation de la diffusion dans le domaine du visible liée à la dégradation de la surface. Ce phénomène est le plus gênant pour nos applications.

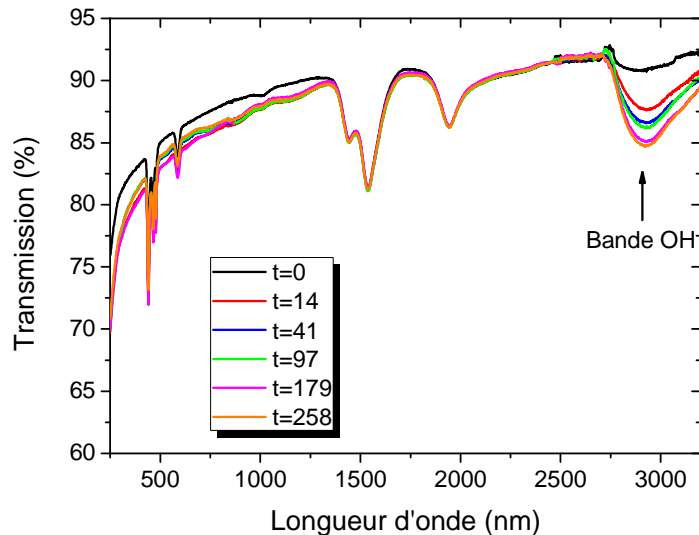


Figure 46 : Transmission d'un échantillon échangé à 250°C pendant 7h + recuit 16h à 250°C , à différents temps après échange.

On observe cependant que l'augmentation de l'intensité est plus importante durant les 14 premiers jours. Ce phénomène est mis plus clairement en évidence par l'étude de l'intensité de la bande OH en fonction du temps, présentée Figure 47 :

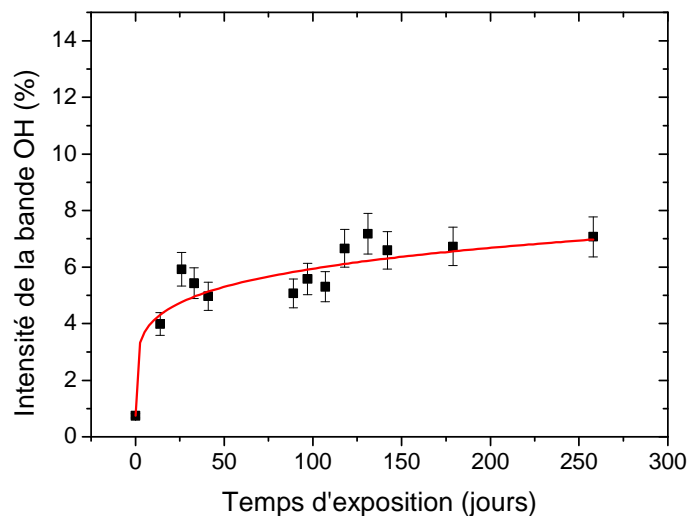


Figure 47 : Intensité de la bande OH en fonction du temps d'exposition de la couche chlorée à l'air.

L'allure de la courbe montre une forte augmentation de l'intensité de la bande OH entre 0 et 25 jours, signifiant une forte adsorption d'eau à la surface de la couche. Cette augmentation est moins nette par la suite et tend vers une valeur fixe, correspondant à une stabilisation de la couche d'hydroxyle formée à la surface et la cinétique devient plus lente. Cet état d'équilibre est atteint au-delà de 30 jours d'exposition mais l'hydrolyse se produit dès les premiers temps d'exposition.

La propension qu'a la couche chlorée à adsorber des molécules d'eau dépend également du traitement thermique qui a été appliqué et donc des caractéristiques de la couche (Figure 48).

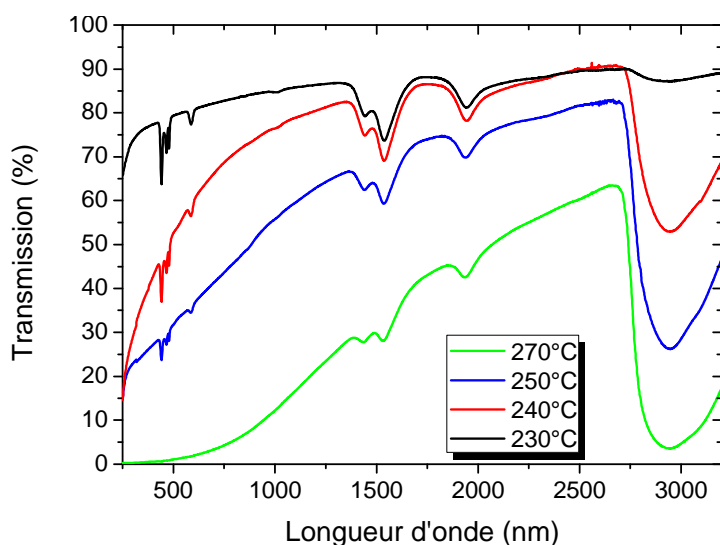


Figure 48 : Transmission de 4 échantillons 200 jours après échange à 230, 240, 250, et 270 °C pendant 7h.

Plus la température de traitement est élevée plus la couche se dégrade vite et plus elle adsorbe une quantité importante de groupements OH. Ceci est dû au fait qu'à plus haute température, une plus grande quantité d'ions est échangée, la couche chlorée est généralement beaucoup plus épaisse. Les couches contenant plus d'ions chlorures se dégraderont ensuite plus vite.

Par ailleurs on observe en étudiant les Figure 46 et Figure 48 (courbes correspondant à un traitement à 250 °C) qu'un échantillon recuit se dégrade moins vite et de manière moins importante car, dans ce cas, les ions chlorures se situent plus en profondeur et auront moins tendance à capter l'eau de l'atmosphère.

Ces phénomènes de dégradation peuvent être minimisés par une passivation chimique de la couche par échange inverse.

Des tests de dépôt d'une couche de SiO₂ ou de SiN_x ont également été réalisés après échange afin de protéger la surface d'une hydrolyse. Le problème principal réside dans le fait que la surface se dégrade trop vite, dès la sortie du four d'échange ; le dépôt a donc lieu sur une surface déjà hydrolysée. Dans le cas idéal, il faudrait réaliser une passivation par échange inverse, suivi d'un dépôt d'une résine d'indice proche du substrat, permettant d'enterrer optiquement le guide.

IV.B.2. PROCESSUS D'ÉCHANGE INVERSE

L'échange inverse a lieu après échange et purge du circuit gazeux à l'Argon ultrapur. L'échantillon est maintenu à température dans le four. Le circuit est purgé pendant 1h sous flux d'Ar (2 l.h^{-1}) afin d'éliminer toute trace d'HCl gazeux dans le circuit. L'échantillon est ensuite soumis à un flux de HF gazeux, issu de la décomposition de KHF_2 (Figure 10). Le flacon en téflon contenant KHF_2 est chauffé par un bain d'huile à 110°C , entraînant la formation de HF gazeux. Ce gaz est entraîné par un flux d'Ar (4 l.h^{-1}) et l'échantillon est traité pendant 2h. Durant ce traitement, les ions chlorures présents en surface sont échangés avec les ions fluorures provenant du gaz, entraînant la formation d'une couche fluorée protectrice en surface.

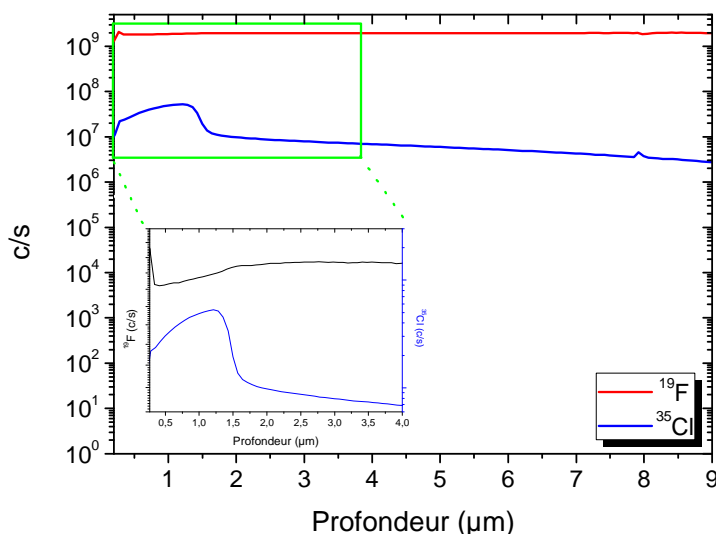


Figure 49 : Profil de la concentration en Chlore et en Fluor en fonction de la profondeur pour une couche chlorée échangée à 250°C pendant 7h puis soumise à un échange inverse durant 2h à 250°C . L'encart présente un agrandissement du profil de la concentration en Fluor et Chlore sur les 4 premiers microns.

L'échange inverse a lieu sous la surface sur une faible profondeur ($<1\mu\text{m}$). Cette couche très mince suffit à protéger le guide de l'adsorption d'eau, mais est insuffisante pour obtenir un enterrage optique du guide [33, 37]. Si l'on regarde attentivement l'encart de la Figure 49, on remarque que les ions fluorures présentent une concentration proche de celle du substrat sur 300 nm, ce qui confirme le processus d'échange inverse $\text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^-$. Au-delà, on considère que l'échange $\text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^-$ n'est que partiel.

L'étape d'échange inverse joue également le rôle de recuit puisque l'échantillon est maintenu à température pendant 2h après l'échange ionique, favorisant ainsi la diffusion des ions chlorures préalablement échangés dans la matrice. On voit en effet sur la Figure 50 que la couche chlorée est légèrement plus épaisse et atteint $1,5 \mu\text{m}$ contre $1,2 \mu\text{m}$ dans le cas de l'échange simple. De plus les ions Chlore diffusent jusqu'à plus de $9 \mu\text{m}$ dans le cas de l'échantillon ayant subi un échange inverse contre $6 \mu\text{m}$ dans le cas de l'échange simple.

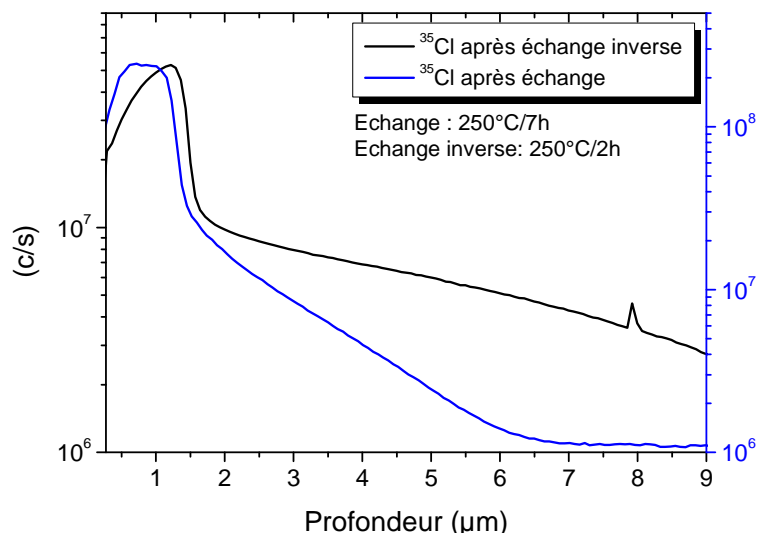


Figure 50: Comparaison du profil de la concentration en Chlore en fonction de la profondeur pour une couche échangée à 250°C pendant 7h (courbe bleue) et une couche échangée à 250°C pendant 7h suivi d'un échange inverse de 2h à 250°C (courbe noire).

La Figure 51 met en évidence l'efficacité de l'échange inverse pour lutter contre l'adsorption d'eau à la surface de l'échantillon. En effet, on constate, 3 mois après échange, une bande d'absorption intense à 2,9 μm , ainsi qu'une dégradation de la transmission globale de l'échantillon. Pour la couche enterrée, la bande OH est nettement atténuée, pour un même temps d'exposition à l'air. Au fil du temps, la bande liée aux groupements OH n'évolue pas et reste faible. L'échange inverse est donc efficace dans le temps et limite la dégradation de surface des guides d'ondes.

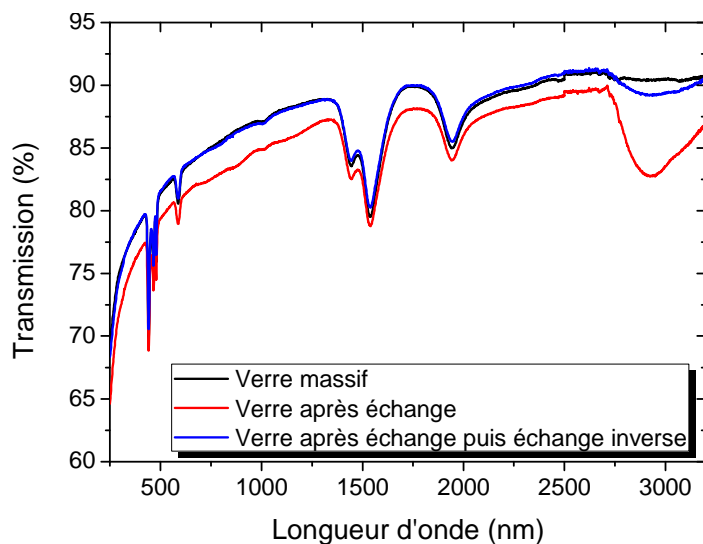


Figure 51 : Transmission d'un verre massif, d'un verre 3 mois après échange et d'un verre 3 mois après échange puis échange inverse.

V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'échange ionique $F^- \rightarrow Cl^-$ sur les verres de fluorozirconates a été étudié. Les phénomènes à l'origine de la création de structures guidantes ont été exposés ainsi que les différents profils attendus. Les étapes amenant à la création de guides planaires ont été détaillées (polissage, échange ionique...) et la caractérisation des couches par la méthode des M-lines développée.

Les paramètres d'échange (temps, température, recuit) ont un rôle primordial sur les caractéristiques optogéométriques des couches obtenues. Ainsi, l'augmentation du temps de traitement ou de la température induit une augmentation de l'épaisseur. Le recuit post échange permet aux ions chlorures de diffuser dans la matrice vitreuse et entraîne une augmentation de l'épaisseur et une diminution de l'indice. Un plan d'expérience a été mis en place afin d'étudier les interdépendances existant entre les différentes variables et de mettre en évidence les paramètres d'échange les plus influents. Il s'est avéré que le débit d'HCl et sa dilution ont très peu d'influence sur les caractéristiques des guides formés. La température s'est avérée être le facteur le plus déterminant et une étude approfondie par un nouveau plan d'expériences permettant de générer des courbes isoréponses devrait permettre d'affiner son influence dans le but de prédire précisément les caractéristiques optogéométriques des guides optiques. De la même manière, les conditions de recuit (temps, température) devront être étudiées séparément.

Afin d'optimiser le guidage de la lumière, des guides canalisés structurés sont réalisés grâce à un procédé de photolithographie spécialement élaboré pour les verres de fluorozirconates ZBLA. Un masque de silice est déposé et gravé par RIE. Des guides d'une largeur minimum de 1 μm peuvent être obtenus.

Afin de remédier à l'instabilité des couches chlorées à l'air, un échange inverse $Cl^- \rightarrow F^-$ est réalisé et permet de limiter la dégradation de surface occasionnée par l'adsorption d'eau. L'échange inverse est sans effet sur le masque de silice et ces deux étapes permettent la réalisation de guides d'onde canalisés stables et de bonne qualité.

- [1] S. Sakka, The role of glass in photonics, Proc. SPIE, 5061 (2003) 7.
- [2] J.-E. Broquin, Glass integrated optics: state of the art and position toward other technologies, in: Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XI, SPIE, San Jose, CA, USA, 2007, pp. 647507-647513.
- [3] R.S. R.V. Ramaswamy, Ion-exchanged glass waveguides: a review Journal of Lightwave Technology, 6 (1988) 984 - 1000
- [4] A. Clearfield, Role of ion exchange in solid-state chemistry, Chemical Reviews, 88 (1988) 125-148.
- [5] R.H. Doremus, Exchange and Diffusion of Ions in Glass, The Journal of Physical Chemistry, 68 (1964) 2212-2218.
- [6] G.C. Righini, M. Brenci, M.A. Forastiere, S. Pelli, G. Ricci, G.N. Conti, N. Peyghambarian, M. Ferrari, M. Montagna, Rare-earth-doped glasses and ion-exchanged integrated optical amplifiers and lasers, Philosophical Magazine Part B, 82 (2002) 721-734.
- [7] P. Fournier, P. Meshkinfam, M.A. Fardad, M.P. Andrews, S.I. Najafi, Potassium ion-exchanged Er-doped phosphate glass integrated optics amplifier, in: Lasers and Electro-Optics, 1997. CLEO '97., Summaries of Papers Presented at the Conference on, 1997, pp. 79-80.
- [8] T. Luo, S. Jiang, G. Nunzi Conti, S. Honkanen, S.B. Mendes, N. Peyghambarian, Ag⁺-Na⁺ exchanged channel waveguides in germanate glass, Electronics Letters, 34 (1998) 2239-2240.
- [9] E. Josse, J.E. Broquin, G. Fonteneau, R. Rimet, J. Lucas, Planar and channel waveguides on fluoride glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 213-214 (1997) 152-157.
- [10] D. Barbier, P. Bruno, C. Cassagnettes, M. Trouillon, R.L. Hyde, A. Kevorkian, J.M.P. Delavaux, Net gain of 27 dB with a 8.6-cm-long Er/Yb-doped glass-planar-amplifier, in: Optical Fiber Communication Conference, Optical Society of America, 1998, pp. TuH5.
- [11] D. Barbier, M. Rattay, F. Saint Andre, A. Kevorkian, J.M.P. Delavaux, E. Murphy, Amplifying four wavelengths combiner based on erbium-ytterbium doped planar integrated optical modules, in: European Conference on Optical Communication, 1996. ECOC '96. 22nd, 1996, pp. 161-164.
- [12] T. Izawa, H. Nakagome, Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates, Applied Physics Letters, 21 (1972) 584-586.
- [13] N.A. Sanford, K.J. Malone, D.R. Larson, Integrated-optic laser fabricated by field-assisted ion exchange in neodymium-doped soda-lime-silicate glass, Opt. Lett., 15 (1990) 366-368.
- [14] R. Terai, R. Hayami, Ionic diffusion in glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 18 (1975) 217-264.
- [15] G.H. Chartier, P. Jaussaud, A.D. de Oliveira, O. Parriaux, Optical waveguides fabricated by electric-field controlled ion exchange in glass, Electronics Letters, 14 (1978) 132-134.
- [16] K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao, Writing waveguides in glass with a femtosecond laser, Opt. Lett., 21 (1996) 1729-1731.

- [17] S. Kanehira, K. Miura, K. Hirao, Ion exchange in glass using femtosecond laser irradiation, *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 023112-023113.
- [18] E. Fogret, G. Fonteneau, J. Lucas, R. Rimet, Fluoride glass planar optical waveguides by cationic exchange, *Optical Materials*, 5 (1996) 79-86.
- [19] C. Charron, E. Fogret, G. Fonteneau, R. Rimet, J. Lucas, Fluoride glass planar optical waveguides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 184 (1995) 222-224.
- [20] E. Fogret, G. Fonteneau, J. Lucas, R. Rimet, Fluoride glass planar optical waveguides by cationic exchange, *Optical Materials*, 5 (1996) 79-86.
- [21] J.R.P. de Melo, B.J.P. da Silva, E.L. Falcao-Filho, J.E.F. da Silva, D.V. Petrov, C.B. de Araujo, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, Novel fabrication process of planar waveguides in rare-earth doped fluoroindate glasses, *Applied Physics Letters*, 67 (1995) 886-887.
- [22] Estalji., KÜCHLER., KANERT., BÖLTER., JAIN., N. K., Nuclear magnetic resonance and ionic motion in fluorozirconate glasses, *Journal de physique. IV* 2(1992) pp. C2.159-C152.163.
- [23] J.-M. Bobe, Contribution à l'étude des propriétés de transport et de diffusion des verres fluorés à base de tétrafluorure de Zirconium, in: *Chimie du solide science des matériaux*, Université de Bordeaux I, Bordeaux, 1995.
- [24] E. Fogret, G. Fonteneau, J. Lucas, R. Rimet, Fluoride glass planar optical waveguides by anionic exchange, *Optical Materials*, 5 (1996) 87-95.
- [25] R.H.D. Sen-Hou Ko, X. S. Guo, William Landford Refractive index gradient in the surface of a zirconium fluoride glass by exchange with chlorine, *Journal of materials research.*, 5 (1990) 202-205.
- [26] M. Braglia, Method of fabricating fluoride-glass integrated optical waveguides. , in: B. Européen (Ed.), 1990.
- [27] F. Helfferich, M.S. Plesset, Ion Exchange Kinetics. A Nonlinear Diffusion Problem, *The Journal of Chemical Physics*, 28 (1958) 418-424.
- [28] A. Brandenburg, Stress in ion-exchanged glass waveguides, *Lightwave Technology, Journal of*, 4 (1986) 1580-1593.
- [29] A. Elyamani, M. Poulain, S.J. Saggese, G.H. Sigel Jr, Properties of chlorofluorozirconate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 119 (1990) 187-194.
- [30] A. Fick, On liquid diffusion, *Philosophical Magazine Series* 4, 10 (1855) 30 - 39.
- [31] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 1990.
- [32] I. Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopées erbium: spectroscopie et amplification optique, in, Université Claude Bernard Lyon, 2003.
- [33] H. Haquin, Verres et guides d'onde de fluorozirconates dopés Er^{3+} ou Tm^{3+} - Applications à l'amplification optique-, in: *Chimie*, Université de Rennes 1, Rennes, 2003.

- [34] R. Ulrich, Theory of the Prism-Film Coupler by Plane-Wave Analysis, *J. Opt. Soc. Am.*, 60 (1970) 1337-1350.
- [35] Supit, A, Uranus, P. H, Muljono, Batubara, E. J, Reconstruction of refractive index profile of planar waveguide using inverse WKB method, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, INTERNATIONAL, 1999.
- [36] R. Sramek, Verres de fluorozirconates: Guides d'ondes par échanges anioniques, Spectroscopie d'ions de terres rares, Photosensibilité., in: Chimie, Université Rennes 1, Rennes, 1999.
- [37] E. Josse, Guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres de fluorures dopés terres rares, en vue d'applications en optique intégrée active., in: Chimie, Université de Rennes 1, Rennes, 1997.
- [38] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, 56 (1986) 930.
- [39] Y. Ding, Optical waveguides prepared in Er³⁺-doped tellurite glass by Ag⁺-Na⁺ ion exchange, *Proc. SPIE*, 4282 (2001) 23.
- [40] J. Albert, G.L. Yip, Refractive-index profiles of planar waveguides made by ion-exchange in glass, *Appl. Opt.*, 24 (1985) 3692-3693.
- [41] D. Mathiot, Diffusion des dopants : modélisation et enjeux technologiques, Hermès ed., 2011.
- [42] H.F. Taylor, W.E. Martin, D.B. Hall, V.N. Smiley, Fabrication of single-crystal semiconductor optical waveguides by solid-state diffusion, *Applied Physics Letters*, 21 (1972) 95-98.
- [43] T. Feuchter, E.K. Mwarania, J. Wang, L. Reekie, J.S. Wilkinson, Erbium-doped ion-exchanged waveguide lasers in BK-7 glass, *Photonics Technology Letters, IEEE*, 4 (1992) 542-544.
- [44] J. Fick, A. Martucci, M. Guglielmi, Fabrication of Erbium-Doped Channel Waveguides by a Combination of Ion Exchange and Sol-Gel Techniques, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19 (2000) 573-576.
- [45] A. Saboundji, N. Coulon, A. Gorin, H. Lhermite, T. Mohammed-Brahim, M. Fonrodona, J. Bertomeu, J. Andreu, Top-gate microcrystalline silicon TFTs processed at low temperature (<200 °C), *Thin Solid Films*, 487 (2005) 227-231.
- [46] G. Chartier, P. Collier, A. Guez, P. Jaussaud, Y. Won, Graded-index surface or buried waveguides by ion exchange in glass, *Appl. Opt.*, 19 (1980) 1092-1095.
- [47] H.J. Lilienhof, E. Voges, D. Ritter, B. Pantschew, Field-induced index profiles of multimode ion-exchanged strip waveguides, *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 18 (1982) 1877-1883.
- [48] H. Haquin, G. Fonteneau, J.L. Adam, Recent developments in ion-exchanged fluoride glass planar waveguides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326-327 (2003) 460-463.

CHAPITRE 6 : AMPLIFICATION OPTIQUE ET EFFET LASER DANS LES GUIDES CANALISÉS

I. Introduction.....	231.
II. Caractérisations optiques	231.
II.a. Observations en champ proche	231.
II.b. Mesures de pertes	232.
II.c. Fluorescence des guides canalisés.....	233.
III. Mesures d'amplification optique dans les guides canalisés	234.
III.a. Principe de la mesure de gain	234.
III.b. Montage expérimental.....	234.
III.c. Résultats	237.
IV. Modélisation du gain.....	239.
IV.a. Phénomènes mis en jeu.....	239.
IV.a.1. Absorption d'un photon.....	240.
IV.a.2. Emission stimulée.....	240.
IV.b. Equations de population.....	241.
IV.c. Principe de la modélisation	245.
IV.d. Application aux guides canalisés ZBLA : Pr ³⁺	247.
IV.d.1. Paramètres de modélisation.....	247.
IV.d.2. Estimation des pertes par injection.....	249.
IV.d.3. Influence de la puissance de pompe injectée	250.
IV.d.4. Influence de la longueur d'onde de sonde.....	251.
IV.d.5. Influence du diamètre du guide	252.
IV.d.6. Influence des pertes matériaux.....	253.
IV.d.7. Etude des émissions dans le orange, le vert et le bleu	254.
V. Conclusion	255.

I. INTRODUCTION

Dans le but de réaliser une microsource laser intégrable, il est nécessaire que le matériau synthétisé et mis en forme présente des propriétés d'amplification optique. En effet, un milieu laser est d'abord un milieu amplificateur. L'effet laser est obtenu en réfléchissant le faisceau amplifié de part et d'autre du milieu.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés en optique active des guides d'ondes réalisés par échange ionique $F^- \rightarrow Cl^-$ sur les verres de fluorozirconates dopés. La première partie présente les mesures en champ proche, les mesures de pertes optiques ainsi que les mesures de fluorescence. Les mesures d'amplification optique sont présentées dans un deuxième temps.

La connaissance de ces caractéristiques permet de caractériser le potentiel du matériau en tant que source laser. Afin de prévoir le gain théorique maximal espéré pour ce type de structure dans les conditions optimales, une modélisation du phénomène d'amplification optique est présentée dans un troisième temps.

II. CARACTERISATIONS OPTIQUES

Afin de caractériser les guides canalisés enterrés réalisés par échange ionique, des mesures en champ proche et des mesures de pertes optiques ont été réalisées au CCLO à Lannion, en collaboration avec P. Pirasteh et J. Charier. La fluorescence des guides a également été mesurée au CIMAP à Caen, en collaboration avec P. Camy et J.L. Doualan.

II.A. OBSERVATIONS EN CHAMP PROCHE

Le profil des modes guidés ont été observés en sortie des guides canalisés à 1551 nm. La Figure 1 représente le profil des modes observés pour un guide de 4 μm de largeur et 1 cm de longueur. Notons que ces observations ont été faites sur les tout premiers guides réalisés, et que les procédés de synthèse, de photolithographie et d'échange n'étaient pas optimisés.

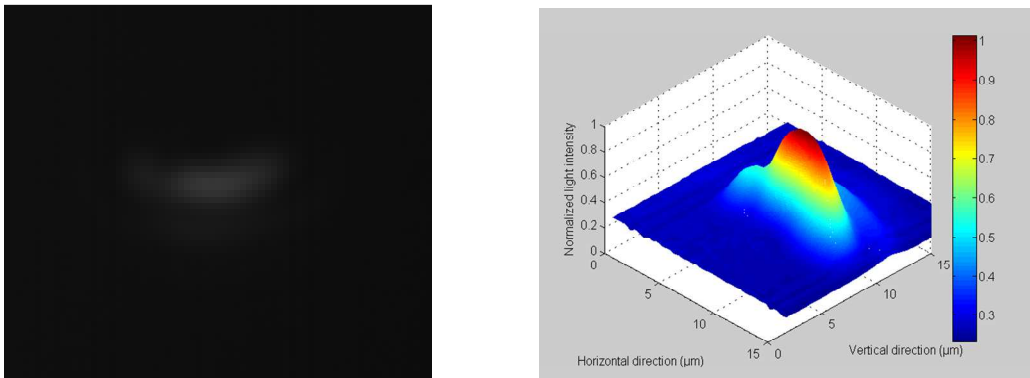


Figure 1 : Image en champ proche des modes guidés dans un guide canalisé de largeur 4 μm (à gauche) et sa reconstruction 3D (à droite).

Il s'agit de guidage multimode dans le cas de ces guides. Les mesures en champ proche, dans le visible et sur les guides optimisés par le plan d'expériences n'ont pas encore été effectuées et sont prévues prochainement.

II.B. MESURES DE PERTES

Les mesures de pertes sont effectuées sur les premiers échantillons synthétisés. Ces échantillons n'étant pas optimisés (synthèse, polissage, échange...), les valeurs obtenues sont à nuancer. Les pertes sont mesurées par imagerie de la surface [1] des échantillons ; une méthode adaptée dans ce cas car elle est indépendante du caractère multimode des guides. Des centres de diffusion sont observés sur la surface, très probablement liés au polissage, ce qui perturbe beaucoup les mesures de pertes, par la génération de points de très forte diffusion, surtout dans le cas des petits motifs (4, 6, 8 et 10 μm).

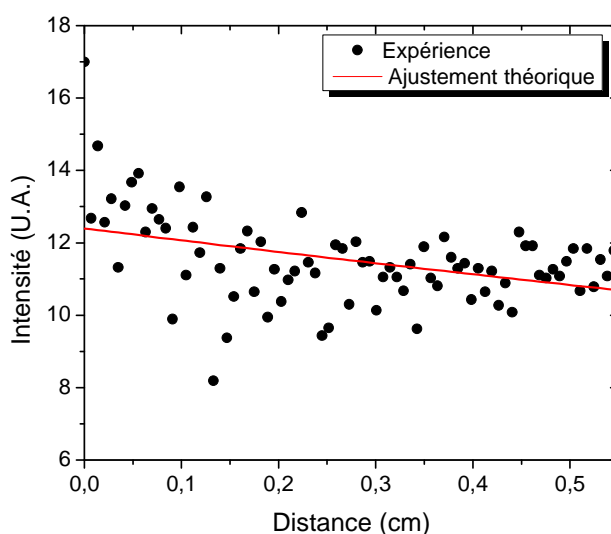


Figure 2 : Intensité de lumière intégrée par rapport à l'intensité de lumière diffusée en fonction de la distance de propagation pour un guide de 300 μm de large.

La mesure concerne ici un guide faible longueur (environ 1 cm), pour augmenter la précision des mesures, il serait intéressant de travailler sur des guides de longueurs plus importantes.

Le Tableau 1 présente les résultats obtenus à 1550 nm sur les guides plans et de grande ouverture (300 et 30 μm).

Tableau 1 : Pertes mesurées sur les guides plans, et de largeur 30 et 300 μm .

Ouverture (μm)	∞ (guide plan)	30	300
α ($\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1,5 ($\pm 0,5$)	2 ($\pm 0,5$)	2 ($\pm 0,5$)

En moyenne les pertes observées à 1,55 μm sont de 2 $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour des guides non optimisés. Ces valeurs peuvent être améliorées. Des pertes inférieures à 1 $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ sont communément observées dans les guides d'ondes réalisés par échange ionique sur des verres d'oxydes [2]. Elles sont un peu plus élevées dans le cas des fluorures [3], mais peuvent raisonnablement atteindre 1 $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cependant, ces premières valeurs mesurées nous serviront de base pour la modélisation présentée au paragraphe III. Des mesures de pertes dans le visible sont actuellement en cours.

II.C. FLUORESCENCE DES GUIDES CANALISÉS

Afin de valider le procédé d'échange ionique, la fluorescence des guides canalisés est étudiée. Pour cela, un faisceau est injecté dans le guide à la longueur d'onde de pompe (443 nm) afin d'exciter le niveau 3P_2 : il est alors possible de collecter la luminescence du Praséodyme en sortie de guide grâce à un analyseur de spectre. La Figure 3 représente la superposition du spectre d'émission du matériau massif et celui d'un guide d'onde canalisé. L'allure globale est la même, on observe néanmoins un phénomène de réabsorption de la lumière bleue (478 nm) plus important dans le cas des guides.

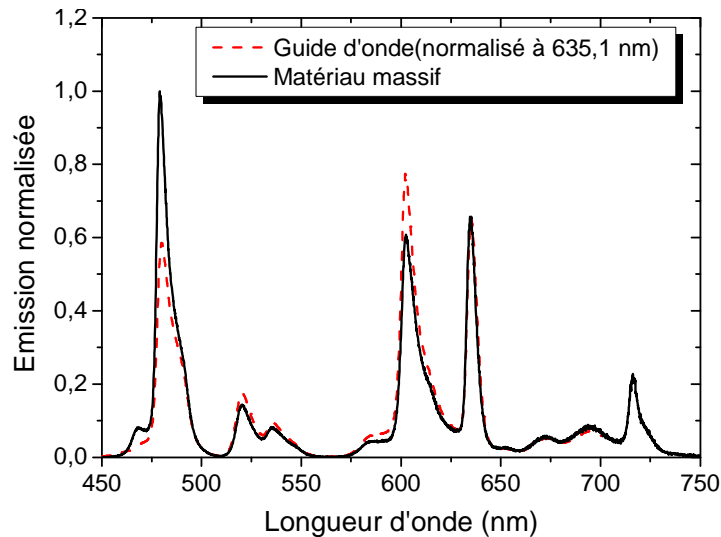


Figure 3 : Spectre d'émission d'un verre ZBLA:0,5% Pr³⁺ et d'un guide canalisé de 4µm de largeur.

Le rapport d'intensité entre l'émission dans le rouge (635,1 nm) et l'orange (602 nm) se trouve inversé mais néanmoins du même ordre de grandeur. Dans le verre massif dopé, l'émission dans le rouge présente une intensité plus importante alors que dans le guide canalisé, l'intensité de l'émission dans l'orange est légèrement supérieure. Ce phénomène peut être expliqué par la modification structurale liée à l'apport de Chlore dans la matrice. L'environnement du Praséodyme est alors légèrement différent et le spectre d'émission également. Les transitions dans l'orange sont favorisées au dépend des transitions dans le rouge. Il serait intéressant pour le vérifier de synthétiser des verres de fluorochlorozirconates dopés Praséodyme afin d'étudier la spectroscopie de la TR dans cet environnement. Cependant, ces variations sont faibles et l'intensité d'émission reste importante dans tous les cas.

III. MESURES D'AMPLIFICATION OPTIQUE DANS LES GUIDES CANALISÉS

La deuxième partie de notre travail de caractérisation des guides canaux consiste à réaliser des tests d'amplification. Un amplificateur optique permet d'amplifier un signal en utilisant le principe de l'émission stimulée et son efficacité dépend, entre autres, du taux de pertes optiques.

III.A. PRINCIPE DE LA MESURE DE GAIN

Afin d'observer le phénomène d'amplification optique, un faisceau dit « de pompe », injecté dans le guide, permet le transfert de population entre le niveau fondamental (3H_4) et le niveau excité (3P_2). Une désexcitation non radiative très rapide permet le passage des électrons vers les niveaux émetteur (3P_1 et 3P_0). Au passage d'un deuxième faisceau, dit « de sonde », dont la longueur d'onde correspond à la transition entre le niveau émetteur 3P_0 et le niveau terminal, des photons identiques à ceux qui composent le signal sonde sont réémis, sur le principe de l'émission stimulée (cf. chapitre 3 I.c.2.). Si le nombre de photons réémis par le matériau est supérieur au nombre de photons incidents, le faisceau signal ressort amplifié du milieu.

Les mesures de gain effectuées sont des mesures dites « on/off ». L'intensité du signal est mesurée en sortie de guide avec et sans la pompe (I_{on} et I_{off}). On en déduit le gain on/off en % (Équation 1) et en dB (Équation 2) qui mesure l'augmentation du signal lié à la pompe et donc à l'émission stimulée

$$g_{on/off}(\%) = \frac{I_{on} - I_{off}}{I_{off}} \cdot 100 \quad \text{Équation 1}$$

$$g_{on/off}(dB) = 10 \log\left(\frac{I_{on}}{I_{off}}\right) \quad \text{Équation 2}$$

III.B. MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental utilisé pour la caractérisation des guides planaires et canalisés est présenté Figure 4. Les échantillons sont coupés afin de former deux faces strictement parallèles, d'entrée et de sortie. Idéalement, ces faces doivent être perpendiculaires aux guides canalisés. Elles sont soigneusement polies, les arêtes ne doivent pas présenter d'éclats ni de courbures, pour éviter toute diffraction de la lumière lors de l'injection. La longueur des guides après mise en forme est d'environ 1 cm.

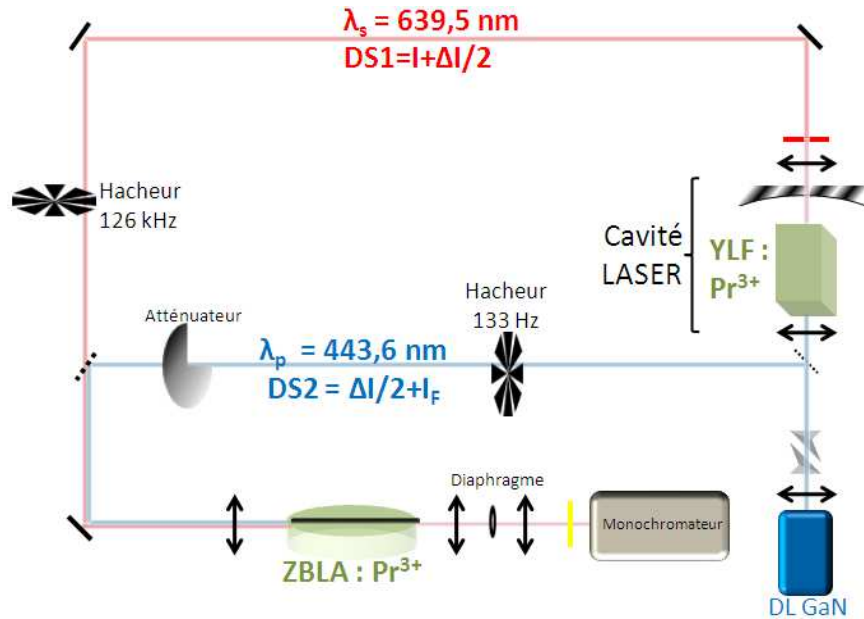


Figure 4 : Montage expérimental utilisé pour l'étude de guidage optique.

On utilise comme source laser une diode laser à semi-conducteur à base de GaN émettant autour de 443 nm. Sa longueur d'onde d'émission varie avec la puissance choisie. En sortie de diode laser, le faisceau est collimaté et corrigé à l'aide de lentilles et de prismes anamorphoseurs puis divisé en deux :

- le premier faisceau est le faisceau de pompe, à 443 nm, haché à basse fréquence (133 Hz). Un atténuateur permet de réguler l'intensité lumineuse injectée dans le guide, la lumière étant très énergétique, elle peut dégrader le matériau. Ce faisceau est focalisé sur la face d'entrée du guide (plan ou canalisé) et permet d'exciter les ions Pr^{3+} .
- le laser à 443 nm issu de la DL permet également d'exciter un cristal de YLF : Pr^{3+} , monté dans une cavité. L'émission laser dans le visible du Praséodyme dans cette matrice permet l'utilisation de faisceaux sondes dans le rouge, le orange ou le vert. Le faisceau sonde est haché à haute fréquence (126 kHz) et envoyé sur la face d'entrée du guide plan ou canalisé.

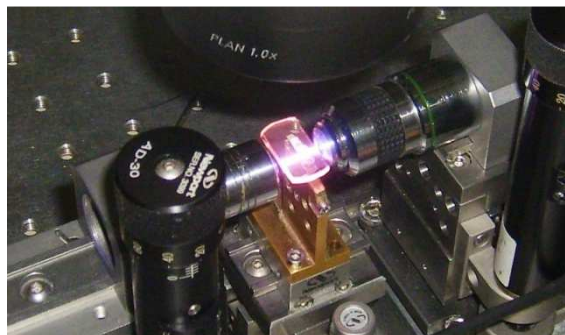


Figure 5 : Injection des faisceaux pompe et sonde dans un guide canalisé.

Les deux faisceaux (pompe et sonde) sont focalisés sur la face d'entrée du guide grâce à un objectif x5 (Figure 5). Le signal est récupéré en sortie par un objectif x10 et focalisé sur un monochromateur. Un

diaphragme et un filtre jaune (450 nm) permettent de s'affranchir des bruits parasites et d'analyser seulement la lumière issue du guide et non la lumière diffractée.

La Figure 6 représente une vue de dessus des guides canalisés lors de l'injection de la pompe. On distingue la lumière se propageant dans le guide et la lumière non couplée à l'entrée, diffusée dans le substrat.

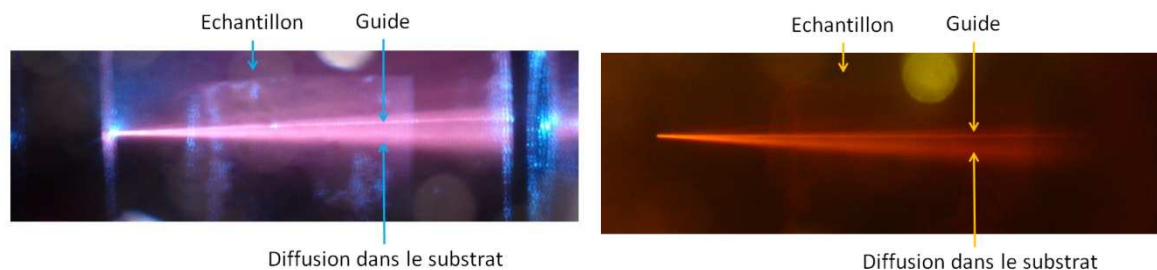


Figure 6 : Propagation de la lumière bleue dans un guide canalisé: sans filtre (à gauche), avec filtre jaune (à droite).

La Figure 7 représente l'image du guide en sortie dans le cas de l'injection du faisceau sonde uniquement dans un guide planaire (à gauche) et canalisé (à droite).

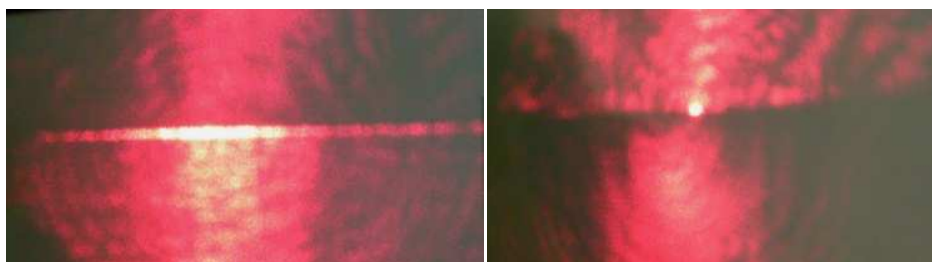


Figure 7 : Image en sortie de guide planaire (à gauche) et canalisé (à droite).

Ces images mettent en évidence l'existence d'une structure guidante dans le substrat et valident l'étape d'échange ionique.

Pour les mesures de gain, les faisceaux pompe et sonde sont injectés simultanément et collectés en sortie, via un monochromateur, par deux détections synchrones, notées DS1 et DS2.

Le signal de pompe permet d'exciter les ions Praséodyme vers le niveau 3P_2 , il est détecté en sortie par DS2. Le signal de sonde, détecté par DS1, détermine la longueur d'onde amplifiée.

À la longueur d'onde de sonde (639,5 nm), longueur d'onde d'émission du Praséodyme dans YLF, la section efficace d'émission du matériau calculée est de $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Il faut noter qu'au maximum d'émission (634,6 nm), la section efficace du matériau est 3 fois supérieure ($5,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), comme indiqué Figure 8 :

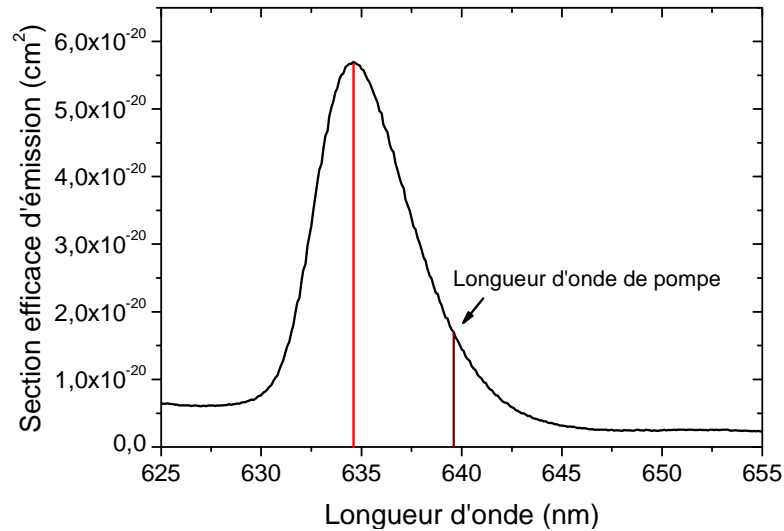


Figure 8 : Section efficace d'émission pour la transition dans le rouge d'un verre ZBLA: Pr³⁺.

Les valeurs de gain observées seront donc inférieures à celles attendues au maximum d'émission.

III.C. RESULTATS

Les mesures ont été réalisées sur des guides canaux d'un centimètre de longueur et de 4 μm de largeur. Leur épaisseur est évaluée à 4 μm (échange 270°C pendant 7h + recuit de 16h à 270°C).

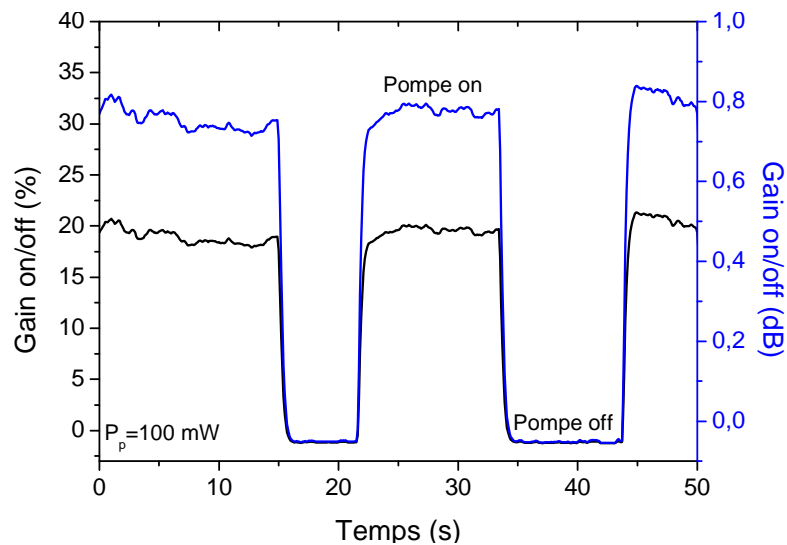


Figure 9 : Gain on/off mesuré en dB et en % sur un guide ZBLA : Pr³⁺ de dimension 4 μm x 4 μm x 10 mm, en fonction du temps, avec et sans pompe (puissance de pompe = 100 mW).

La Figure 9 représente l'évolution du gain on/off en % et en dB, calculé à partir de l'Équation 2 et de l'Équation 3 pour une puissance de pompe de 100 mW. L'étude consiste à alternativement injecter (pompe on) ou non (pompe off) le signal de pompe. Le signal de sonde est injecté en permanence. Lorsque le signal de pompe est injecté dans le guide (pompe on), le phénomène d'émission stimulée est observé et une amplification optique a lieu à 639,5 nm et un gain on/off est mesuré, d'environ 20 % (soit 0,8 dB) pour cette puissance de pompe.

Ces mesures ont été effectuées pour différentes puissances de pompe, afin d'étudier l'évolution du gain (en % et en dB). Cette évolution est présentée Figure 10. Il faut noter que la puissance indiquée n'est pas la puissance réellement injectée dans le guide, mais bien la puissance du signal de pompe avant l'entrée dans le guide. Les pertes par injections ne sont ici pas prises en compte.

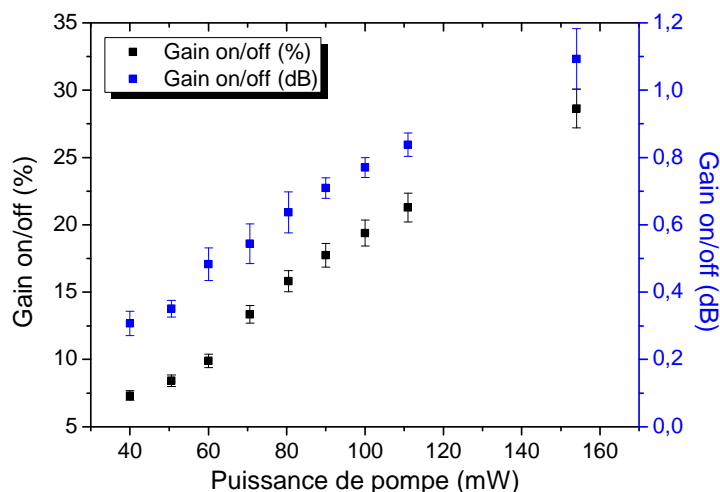


Figure 10 : Evolution du gain (en dB et en %) en fonction de la puissance de pompe.

On observe une augmentation linéaire du gain en fonction de la puissance de pompe. Sur ce type de guides, un gain on/off de 30% est atteint, correspondant à une valeur de plus de 1 dB, pour une puissance de pompe de 160 mW. On peut donc espérer, au maximum d'émission (634,6 nm) un gain de plus de 3 dB.

Sur des guides de longueur 25 mm, un gain on/off de 50% est mesuré, soit environ 1,8 dB (Figure 11).

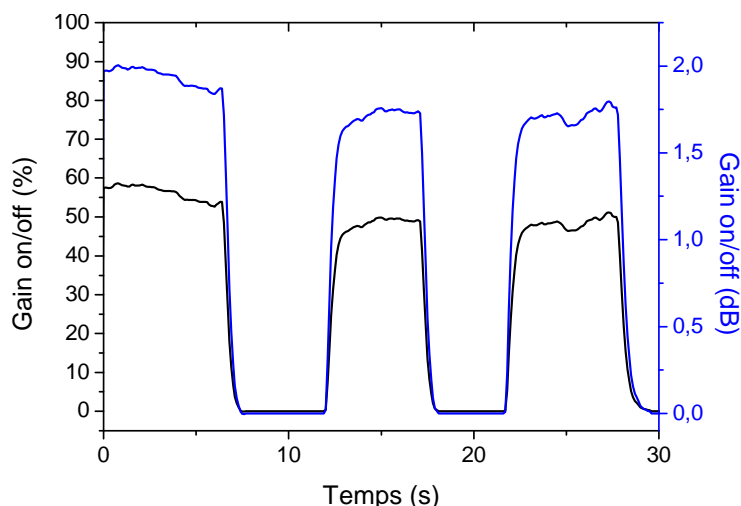


Figure 11 : Gain on/off mesuré sur un guide ZBLA : Pr de dimension $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m} \times 25\text{mm}$, en fonction du temps, avec et sans pompe.

Dans l'orange, les mesures de gain sont plus délicates mais on observe néanmoins un phénomène d'amplification optique. Il est cependant très faible et n'est pas présenté ici.

Pour obtenir les valeurs de gain net, il est nécessaire de prendre en compte les pertes liées au matériau [4]. Sa valeur peut cependant être calculée, en utilisant un modèle.

IV. MODELISATION DU GAIN

Depuis les années 1965, et les premiers travaux de Rigrod sur la modélisation [4], de nombreux systèmes matrice/TR ont été étudiés : les lasers à deux niveaux [5], les lasers à quasi-trois niveaux [6, 7], et les lasers à 4 niveaux [8]. Le but de ces modélisations est d'évaluer le potentiel laser des matériaux, mais aussi de simuler le seuil, ou de prédire l'accordabilité [9]. La plupart des études présentées dans la littérature concernent l'Erbium, l'Ytterbium ou le Néodyme. Ces terres rares sont communément utilisées comme dopants dans les cristaux ou les verres pour l'amplification optique dans le proche IR.

En effet, la capacité qu'a un matériau à amplifier un signal dépend de différents paramètres : les paramètres spectroscopiques, dépendants de l'ion considéré et de la matrice hôte, et les paramètres optogéométriques, dépendants du guide et de son processus de fabrication.

Le phénomène d'amplification optique dépendant principalement de l'émission stimulée, la section efficace d'émission du matériau (σ_e) doit être la plus grande possible. La durée de vie joue également un rôle important car elle quantifie la capacité de stockage de l'énergie dans le niveau émetteur. La valeur du produit $\sigma_e \tau$ permet d'estimer le gain potentiel. Le phénomène d'absorption (σ_a) doit par ailleurs être maximum à la longueur d'onde de pompe.

La puissance du faisceau de pompe absorbée par le guide est un paramètre important et dépend du nombre d'ions actifs N et de la longueur du guide l . Sa valeur doit être suffisamment élevée pour absorber efficacement la puissance de pompe mais si le guide est trop long, l'inversion de population n'a plus lieu sur la dernière portion du guide et le gain s'en trouve affecté même si nous sommes en présence d'un système de type « 4 niveaux ». Par ailleurs, en plus des propriétés de compacité évidente, les pertes par propagation se trouvent diminuées lors de l'utilisation de guides courts.

Ce qui suit s'attache donc à décrire les différents paramètres entrant en jeu dans le processus d'amplification optique pour le modéliser et prévoir ainsi le gain attendu dans les guides ZBLA : 0,5% Pr³⁺ élaborés par échange ionique.

IV.A. PHENOMENES MIS EN JEU

L'intensité d'un faisceau traversant un matériau est modifiée en fonction des propriétés optiques de ce dernier. Les processus entrant en jeu dans le cas de l'amplification optiques sont l'absorption et l'émission stimulée (cf chapitre 3 I.c.2.).

IV.A.1. ABSORPTION D'UN PHOTON

Lors de l'interaction d'un faisceau de pompe, d'intensité I_0 , avec un milieu à gain, à la longueur d'onde d'absorption λ_a du milieu, une partie des photons est absorbée par l'ion actif, qui passe alors de l'état fondamental (1) à l'état excité (2) (Figure 12).

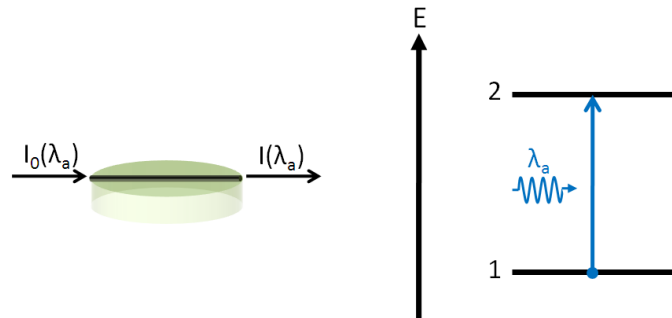


Figure 12 : Processus d'absorption d'un photon par un milieu à gain.

En sortie, l'intensité du faisceau dépend de : σ_a , la section efficace d'absorption en cm^2 à λ_a , de N_T le nombre d'ions total par unité de volume et de l , la longueur de l'échantillon (en cm) selon l'Équation 3 :

$$I(\lambda_a) = I_0(\lambda_a)e^{-\sigma_a N_T l} \quad \text{Équation 3}$$

IV.A.2. EMISSION STIMULEE

Lors de l'interaction d'un faisceau de sonde, d'intensité I_0 avec un milieu à gain dans l'état excité, à la longueur d'onde d'émission λ_e , des photons sont émis par l'ion actif, qui passe alors de l'état excité (2) à l'état fondamental (1). C'est le photon de longueur d'onde λ_e qui est à l'origine de la désexcitation des ions actifs, par émission d'un deuxième photon ayant les mêmes caractéristiques optiques.

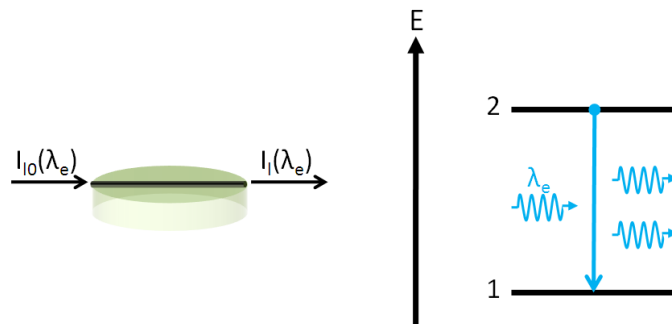


Figure 13 : Processus d'émission stimulée dans un milieu à gain.

En sortie, l'intensité du faisceau dépend de : σ_e , la section efficace d'émission (en cm^2) à la longueur d'onde d'émission λ_e , de l , la longueur de l'échantillon (en cm) et de N_2 est le nombre d'ions dans l'état excité (2) par cm^3 (Équation 4).

$$I_1(\lambda_e) = I_0(\lambda_e)e^{+\sigma_e N_2 l} \quad \text{Équation 4}$$

La valeur donnée par $\sigma_e \cdot N_2 \cdot l$ dans l'Équation 4 est appelée le gain. Lors de l'amplification, on observe plus de photons de longueur d'onde λ_e à la sortie qu'à l'entrée, d'un facteur qui dépend notamment de la population dans le niveau émetteur (2). Il est donc nécessaire de connaître l'évolution de la population dans les différents niveaux d'énergie impliqués.

IV.B. EQUATIONS DE POPULATION

Afin de modéliser l'effet de gain dans la matrice, il est nécessaire de définir les équations de population, c'est-à-dire l'évolution du peuplement de chaque niveau. Petreski, en 1999, détaille les équations de population dans le cas d'une fibre de verre de fluorozirconates dopé Praséodyme pour un système à 3 niveaux [10]. Pour ce travail, on se place dans le cas du laser à 4 niveaux, car le pompage s'effectue vers le niveau 3P_2 , qui n'est pas directement le niveau émetteur (Figure 14).

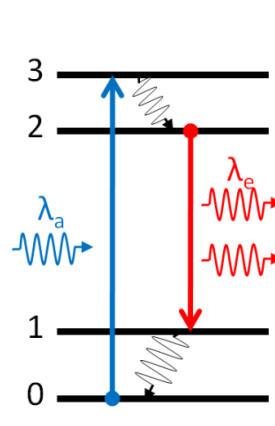


Figure 14 : Laser à 4 niveaux.

Pour faire une analogie avec notre cas concret, on peut considérer que le niveau 0 est le 3H_4 , le niveau 1 est le 3F_2 , le niveau 2 est le 3P_0 , le niveau 3 est le 3P_2 . La longueur d'onde d'absorption λ_a est de 443 nm et la longueur d'onde d'émission λ_e est de 635 nm.

N_i est le nombre d'ions par cm^3 dans l'état i et N_T le nombre total d'ions par cm^3 (calculé). En supposant que seuls les niveaux impliqués dans la transition laser sont peuplés, on a :

$$N_T = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 \quad \text{Équation 5}$$

La variation de population d'un niveau i au cours du temps $\frac{dN_i}{dt}$ est influencée par le nombre d'ions dans l'état de départ multiplié par la probabilité de désexcitation du niveau i .

n_p est le nombre de photons de pompe par cm^2 et par seconde. Il est lié à la puissance de pompe par la relation suivante :

$$n_p = \frac{I_p}{h\nu} \quad \text{Équation 6}$$

I_p est la puissance de pompe en W.cm^{-2} .

$h\nu$ est l'énergie d'un photon en J (ou W.s^{-1}).

- Soit $\frac{dN_3}{dt}$ la variation de population du niveau 3 au cours du temps:

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_a(\lambda_a)N_0n_p - \frac{N_3\beta_{3\rightarrow 2}}{\tau_3} \quad \text{Équation 7}$$

Elle correspond au peuplement de l'état 3, lié à la capacité d'absorption du niveau fondamental (0) ($\sigma_a(\lambda_a)N_0n_p$), par unité de temps, auquel on soustrait le dépeuplement de ce même état par unité de temps. Le dépeuplement d'un état est inversement proportionnel à sa durée de vie, et dépend de sa population au départ et des différents rapports de branchement qui favoriseront la désexcitation vers certains niveaux. Dans le cas de l'état 3, la désexcitation de 3 vers 2 est entièrement non radiative et est considérée comme la seule voie de désexcitation possible du niveau 3. On considère alors que $\beta_{3\rightarrow 2} = 1$ et que $\beta_{3\rightarrow 1}$ et $\beta_{3\rightarrow 0}$ sont nuls. Le facteur de dépeuplement du niveau 3 est donné par l'Équation 8 :

$$\frac{N_3\beta_{3\rightarrow 2}}{\tau_3} \quad \text{Équation 8}$$

- Soit $\frac{dN_2}{dt}$ la variation de population du niveau 2 au cours du temps:

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{N_3\beta_{3\rightarrow 2}}{\tau_3} - \frac{N_2\beta_{2\rightarrow 1}}{\tau_2} - \frac{N_2\beta_{2\rightarrow 0}}{\tau_2} - \sigma_e(\lambda_e)N_2n_l \quad \text{Équation 9}$$

Le niveau 2 est peuplé seulement par désexcitation du niveau 3 ($\frac{N_3\beta_{3\rightarrow 2}}{\tau_3}$). Il se dépeuple suivant 3 processus différents. Des émissions radiatives vers les niveaux 1 et 0 ($\frac{N_2\beta_{2\rightarrow 1}}{\tau_2}$, $\frac{N_2\beta_{2\rightarrow 0}}{\tau_2}$, respectivement, mais on simplifiera par la suite par le terme plus général $\frac{N_2}{\tau_2}$, car $\beta_{2\rightarrow 1} + \beta_{2\rightarrow 0} = 1$) et un terme $\sigma_e(\lambda_e)N_2n_l$ lié à l'effet laser, qui vient vider le niveau. n_l est le nombre de photons laser.

- Soit $\frac{dN_1}{dt}$ la variation de population du niveau 1 au cours du temps :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{N_2\beta_{2\rightarrow 1}}{\tau_2} + \sigma_e(\lambda_e)N_2n_l - \frac{N_1}{\tau_{1\rightarrow 0}} \quad \text{Équation 10}$$

Le niveau 1 est peuplé selon deux processus : par désexcitation radiative du niveau 2 ($\frac{N_2\beta_{2\rightarrow 1}}{\tau_2}$) et par émission stimulée (laser) à partir de ce même niveau ($\sigma_e(\lambda_e)N_2n_l$). Il se dépeuple via une transition non radiative vers le niveau 0 ($\frac{N_1}{\tau_{1\rightarrow 0}}$).

En combinant ces 3 équations (Équation 7, Équation 9 et Équation 10), on obtient la variation de population du niveau 0 :

$$\frac{dN_0}{dt} = \frac{N_1}{\tau_{1\rightarrow 0}} - \sigma_a(\lambda_a)N_0n_p \quad \text{Équation 11}$$

En effet, ce niveau est peuplé uniquement par désexcitation non radiative du niveau 1 ($\frac{N_1}{\tau_{1\rightarrow 0}}$) et est dépeuplé par pompage optique ($\sigma_a(\lambda_a)N_0n_p$).

- La variation du nombre de photons d'émission stimulée au cours du temps est donnée par :

$$\frac{dn_l}{dt} = \sigma_e(\lambda_e)N_2n_l c - p + \varepsilon \quad \text{Équation 12}$$

Le premier terme représente le nombre de photons lasers émis à partir du niveau 2.

p représente les pertes en dB.cm^{-1} (pertes dans la cavité : diffusion, réabsorption).

Le terme ε est proportionnel à l'émission spontanée. Ce terme est négligeable devant le nombre de photons d'émission stimulée émis lorsqu'on se place en régime stationnaire mais il est nécessaire pour engendrer l'émission laser.

Le temps de parcours des photons dans le guide est de l'ordre de la ps, ce qui entraîne, dans le cas du laser, un temps de modélisation très long (τ étant de l'ordre de la dizaine de μs). Le nombre de photons lasers émis se stabilise au bout d'un certain temps t , c'est le régime d'équilibre, pour lequel le laser est dit continu ; le nombre de photons émis ne varie plus, $n_l = \text{constante}$.

On se place dans cette configuration, afin de simplifier les calculs.

En régime d'équilibre, les variations de population sont nulles au cours du temps et on a :

$$\frac{dN_0}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_3}{dt} = 0 \quad \text{Équation 13}$$

On se retrouve avec le système d'équations de populations suivant :

$$\begin{cases} 0 = \sigma_a N_0 n_p - \frac{N_3}{\tau_3} \\ 0 = \frac{N_3}{\tau_3} - \frac{N_2}{\tau_2} - \sigma_e N_2 n_l \\ 0 = \frac{N_2 \beta_{2 \rightarrow 1}}{\tau_2} + \sigma_e N_2 n_l - \frac{N_1}{\tau_1} \\ N_T = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 \end{cases}$$

En additionnant les 2 premières équations, il vient :

$$0 = \sigma_a N_0 n_p - \frac{N_2}{\tau_2} - \sigma_e N_2 n_l \quad \text{Équation 14}$$

La probabilité de transition non radiative étant très importante pour les niveaux 1 et 3, N_1 et N_3 sont considérées comme nuls. On a donc également :

$$N_T = N_0 + N_2 \quad \text{Équation 15}$$

Cette dernière approximation nous amène à un système de 2 équations à 2 inconnues :

$$\begin{cases} 0 = \sigma_a N_0 n_p - \frac{N_2}{\tau_2} - \sigma_e N_2 n_l \\ N_T = N_0 + N_2 \end{cases}$$

En remplaçant N_0 dans la première équation, il vient :

$$0 = \sigma_a (N_T - N_2) n_p - \frac{N_2}{\tau_2} - \sigma_e N_2 n_l \quad \text{Équation 16}$$

$$\sigma_a N_T n_p = \sigma_a N_2 n_p + \frac{N_2}{\tau_2} + \sigma_e N_2 n_l \quad \text{Équation 17}$$

$$N_2 = \frac{\sigma_a N_T n_p}{\sigma_a n_p + \frac{1}{\tau_2} + \sigma_e n_l} \quad \text{Équation 18}$$

Si on considère seulement le processus de pompage optique, il n'y a pas d'effet laser et $n_l=0$. N_2 et N_T sont alors liés par la relation suivante :

$$N_2 = N_T \frac{\sigma_a n_p \tau_2}{\sigma_a n_p \tau_2 + 1} \quad \text{Équation 19}$$

Si n_p , le nombre de photons de pompe est faible, alors la variation de N_2 en fonction de n_p est linéaire et le nombre d'ions par cm^3 dans l'état 2 augmente jusqu'à ce qu'il soit égal au nombre total d'ions par cm^3 (à ce moment, n_p est très grand).

N_2 varie donc en fonction du nombre de photons de pompe selon une courbe présentant l'allure suivante :

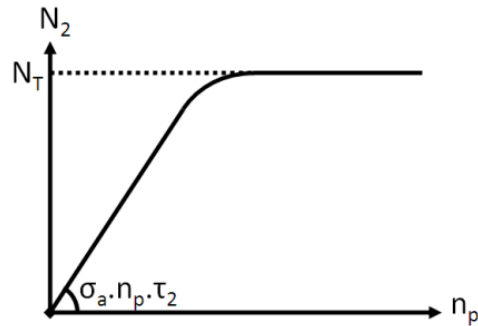


Figure 15 : Variation du peuplement du niveau 2 en fonction du nombre de photons de pompe.

Lorsque τ_2 est faible, il faut un nombre de photons de pompe plus important pour atteindre la saturation. Afin de réduire le nombre de photons de pompe et donc l'intensité de pompe (Équation 6) nécessaire au peuplement total du niveau émetteur, il est important d'avoir un matériau présentant une section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe très grande, ainsi qu'une durée de vie du niveau émetteur importante.

À partir de l'Équation 19, on peut calculer N_2 et en déduire le gain, donné par la relation suivante : $e^{+\sigma_e N_2 l}$.

IV.C. PRINCIPE DE LA MODELISATION

Afin de modéliser au mieux le phénomène d'amplification optique, il est nécessaire de prendre en compte les effets liés à la propagation des faisceaux pompe et sonde dans le matériau.

Le nombre de photons au sein de l'échantillon varie en fonction de la longueur z (Figure 16). En effet, entre la face d'entrée et la face de sortie, le nombre de photons de pompe décroît selon une loi exponentielle dépendante du coefficient d'absorption α et de la longueur l du guide. Lorsqu'il est injecté une intensité de pompe I_p , des photons stimulés peuvent être émis. L'effet laser n'apparaîtra qu'au bout de plusieurs allers-retours (temps de parcours de l'ordre de la picoseconde) des photons d'émission stimulée dans le milieu amplificateur.

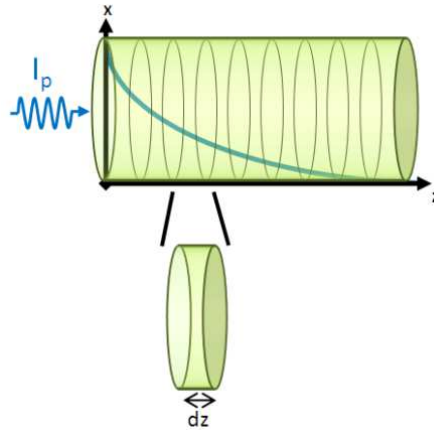


Figure 16 : Représentation schématique du nombre de photons de pompe en fonction de la longueur z de l'échantillon.

Dans un premier temps, il est possible de construire un modèle permettant de prévoir l'évolution de l'amplification optique attendue et donc du gain réel en fonction de la longueur de l'échantillon, à partir des équations de population précédemment décrites.

À l'équilibre, pour une valeur de z donnée, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_T = N_0 + N_2 \\ N_2 = \frac{\sigma_a N_T n_p}{\sigma_a n_p + \frac{1}{\tau_2} + \sigma_e n_l} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_l}{dz} = +\sigma_e N_2 n_l - p n_l \\ \frac{dn_p}{dz} = -\sigma_a N_0 n_p \end{array} \right.$$

Les deux premières équations décrivent le peuplement des niveaux 2 et 0 et les deux suivantes décrivent l'évolution du flux de photons de sonde et de pompe selon z . Connaissant les conditions initiales (puissance incidente, nombre d'ions actifs total, durée de vie, etc.) pour $z = 0$, il est possible de calculer les populations N_i des niveaux électroniques dans la première tranche dz du guide. Ces nouvelles valeurs sont ensuite réinjectées dans le deuxième système à deux équations et, en résolvant ces équations différentielles linéaires, on peut alors déterminer le nombre de photons de pompe et laser (et donc les puissances associées) en sortie de la première tranche dz du guide d'onde. Ces puissances de sorties deviennent alors des puissances incidentes dans le sens positif pour la section de guide suivante. Pour chaque tranche infinitésimale dz du guide, il s'agit donc de calculer les populations des niveaux de l'ion Praséodyme, selon les puissances incidentes et d'en déduire les puissances en sortie jusqu'à ce que l'extrémité du guide soit atteinte.

De cette modélisation peuvent être tirés plusieurs types de renseignements :

- Il est possible de déterminer les pertes par injections en faisant varier arbitrairement la puissance du signal pompe afin d'ajuster la théorie sur l'expérience
- En faisant varier différents paramètres, on peut estimer l'influence de chacun sur les propriétés d'amplification optique du système.

IV.D. APPLICATION AUX GUIDES CANALISES ZBLA : Pr^{3+}

L'émission laser dans le visible, à température ambiante a déjà été observée dans plusieurs matrices cristallines fluorées dopées Praséodyme. Ces matrices présentent des facteurs $\sigma_e\tau$ de l'ordre de $10 \cdot 10^{-24}$. Cependant, une faible émission laser dans le rouge à 641 nm a été obtenue à température ambiante dans des cristaux d'oxydes dopés Praséodyme (Tableau 2), présentant un facteur $\sigma_e\tau$ de $2 \cdot 10^{-24}$, plus proche des valeurs attendues dans les verres de fluorozirconates (environ $2,5 \cdot 10^{-24}$).

Tableau 2 : Facteur de qualité de divers matériaux émettant dans le visible.

	τ (10^{-6}s). σ_e (10^{-20} cm^2)	Longueur d'onde d'émission laser (nm)	Puissance de sortie (mW)	Rendement (%)	Mode	Référence
ZBLA : Pr^{3+}	$2,5 \cdot 10^{-24}$	-				-
YLF : Pr^{3+}		607, 640	72, 137	23, 45		
LLF : Pr^{3+}	-	522,5, 607, 640	12, 37, 60	12, 21, 41	cw	[11]
KYF : Pr^{3+}		610, 645	22, 65	18, 40		
YLF : Pr^{3+}	$11 \cdot 10^{-24}$	639.7	1,8	24	cw	[12]
LLF : Pr^{3+}	$8 \cdot 10^{-24}$	522.8, 607.25, 640.17	16, 34,5, 52,7	33, 31, 56	cw	[13]
GLF : Pr^{3+}	$10 \cdot 10^{-24}$	522, 607, 640	18, 56, 174	28, 20, 53	cw	[14]
$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: Pr^{3+}	$2 \cdot 10^{-24}$	641	10 μJ	3,9		[15]

IV.D.1. PARAMETRES DE MODELISATION

Ce travail se concentre sur l'étude de l'amplification dans le visible (le bleu à 478 nm, le vert 532 nm, l'orange à 602 nm et le rouge à 635 nm) d'un guide d'onde canalisé passivé de section elliptique :

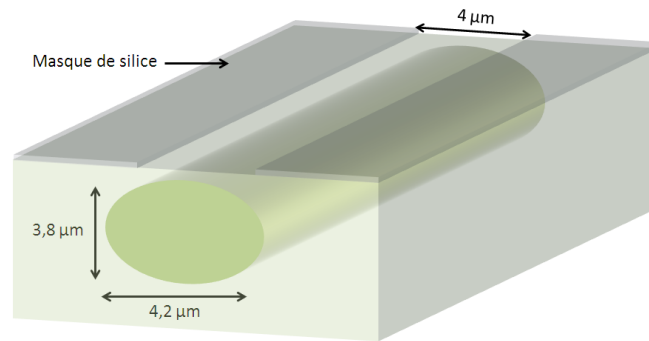


Figure 17 : Dimension du guide canalisé enterré modélisé.

Les guides ayant donné les meilleurs résultats expérimentaux d'amplification optique sont ceux de largeur 4 μm . Les guides étudiés présentent une section elliptique (Figure 17). La surface considérée pour la modélisation correspond à celle d'un cercle de rayon 4 μm soit $12,57 \mu\text{m}^2$ ($12,57 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$). Afin de simplifier le calcul, l'intensité des faisceaux considérés est de forme « top hat ». Les différents paramètres utilisés pour la modélisation sont reportés dans le Tableau 3 :

Tableau 3 : Paramètres de modélisation.

Paramètre	Symbole		Valeur
Diamètre du faisceau	variable		3 μm – 6 μm
Longueur de l'échantillon	l	variable	1 cm – 2,5 cm
Durée de vie	τ	fixe	41 μs
Concentration en ions Praséodyme	N_T	fixe	$8,24914 \cdot 10^{-21}$ ions.cm ⁻³
Longueur d'onde du signal pompe	λ_p	fixe	444 nm
Puissance du signal pompe	P_p	variable	40 mW – 100 mW
Section efficace d'absorption à λ_p	σ_a	fixe	$1,27 \cdot 10^{-20}$ cm ²
Longueur d'onde du signal sonde	λ_s	variable	634,6 nm – 639,5 nm
Puissance du signal sonde	P_s	fixe	0,1 mW
Section efficace d'émission à λ_s	σ_e	variable	$5,47 \cdot 10^{-20}$ cm ² – $2,01 \cdot 10^{-20}$ cm ²
Pertes	p	variable	0,5 dB.cm ⁻¹ – 5 dB.cm ⁻¹

Le calcul de gain se fait tranche par tranche avec un pas de 1 μm . Dans l'expérience de mesure de gain « on/off » présentée en III., on mesure la sonde transmise avec et sans pompe. Pour la modélisation, on prend en compte les pertes matériaux et on souhaite calculer le gain réel, donné par :

$$G_{\text{réel}}(\%) = \frac{I_{\text{on}} - I_{\text{in}}}{I_{\text{in}}} \cdot 100 \quad \text{Équation 20}$$

I_{on} est l'intensité de la sonde en sortie de guide et I_{in} est l'intensité de sonde réellement injectée dans le guide.

Il faut donc calculer la puissance du signal de sonde transmis avec pompe et la comparer avec la puissance injectée.

IV.D.2. ESTIMATION DES PERTES PAR INJECTION

Afin d'estimer les pertes par injection, on se place dans les conditions expérimentales. Le gain mesuré correspond au rapport d'intensité transmise à λ_s avec et sans pompe.

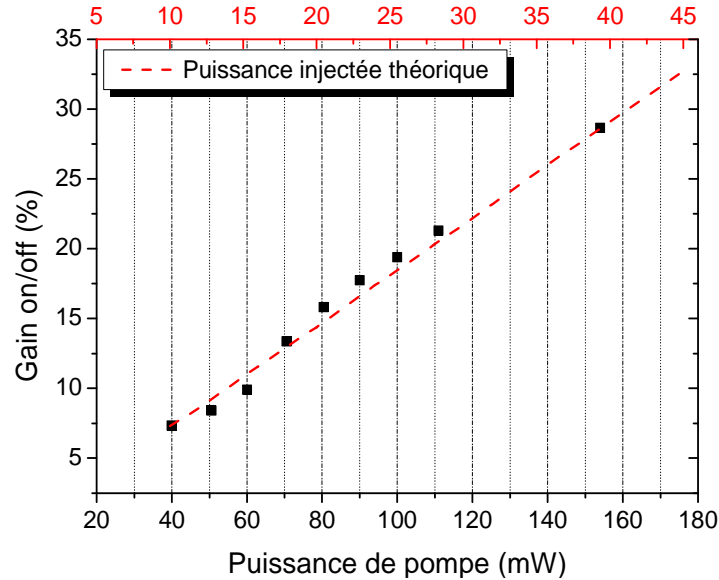


Figure 18 : Gain en fonction de la puissance de pompe et ajustement de la puissance injectée théorique.

Les paramètres variables (Tableau 3) sont donc fixés conformément à l'expérience ($l=1$ cm, $\lambda_p = 639,5$ nm, $\sigma_e = 2,01 \cdot 10^{-20}$ cm²), exceptée la puissance du signal pompe (P_p) qui est ajustée pour atteindre les gains expérimentaux obtenus. On peut alors en déduire la puissance réellement injectée.

On observe que, lors de nos mesures expérimentales, environ 10 mW sont injectés théoriquement pour obtenir un gain de 7%, au lieu des 40 mW mesurés en entrée. La courbe représentant la puissance théorique (en rouge sur la Figure 18) est ajustée sur les valeurs expérimentales. Le gain on/off varie linéairement avec la puissance injectée. D'après les simulations, 25% environ de la puissance de la pompe en entrée est effectivement injectée dans le guide. Cette valeur peut être améliorée en travaillant sur la forme du faisceau de pompe afin de coupler plus de puissance dans le guide et/ou en augmentant la puissance de la pompe (utilisation d'un OPSL, par exemple).

Pour les études suivantes, les modélisations sont effectuées en considérant une longueur d'échantillon de 2,5 cm, longueur maximum obtenue expérimentalement après adaptation de la synthèse. On pourra ainsi déterminer la longueur optimale nécessaire pour maximiser le gain.

IV.D.3. INFLUENCE DE LA PUISSANCE DE POMPE INJECTEE

Le maximum de gain a été mesuré pour une puissance réelle injectée de 40 mW. En gardant les mêmes conditions expérimentales mais en augmentant la puissance de pompe, on peut espérer observer un gain plus important.

Cependant, l'effet laser n'a pas été observé sur ces guides. En effet, le gain mesuré expérimentalement n'est pas le gain réel mais le gain on/off, car il correspond au rapport d'intensité transmise avec et sans pompe et ne prend pas en compte les pertes liées au matériau.

La Figure 19 représente le gain réel attendu pour différentes puissances injectées, comprises entre 40 et 100 mW, avec des pertes de 2 dB.cm⁻¹.

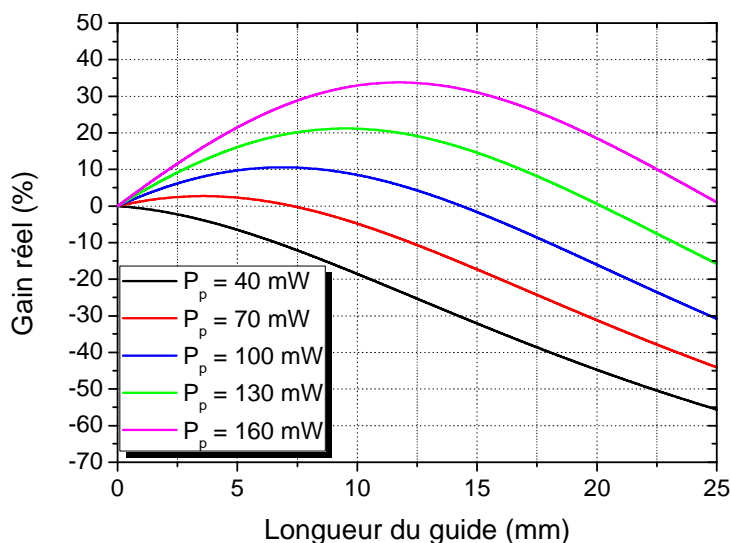


Figure 19 : Gain réel théorique, suivant la longueur du guide, pour différentes puissances de pompe injectées ($\lambda_s=639,5$ nm).

On observe, dans les conditions expérimentales, un gain réel négatif : à cette puissance de pompe injectée (40 mW), le gain ne peut compenser les pertes, trop élevées.

Lorsque la puissance de pompe injectée augmente, le gain réel augmente également. Pour une puissance de pompe de 70 mW et une longueur d'échantillon inférieure à 5 mm, le gain réel devient positif. Pour une puissance de 100 mW injectée, le maximum de gain réel (10%) apparaît autour de 7 mm. À 130 mW, le gain maximum (~20 %) est obtenu pour une longueur de guide d'environ 10 mm. Enfin, à 160 mW, le maximum de gain réel (35 % soit 1,26 dB) est observé pour un guide de 12 mm

La longueur du guide d'onde est donc une donnée importante. En fonction de la puissance injectée, la longueur du guide doit être ajustée pour s'assurer d'un gain réel maximum en sortie de guide.

IV.D.4. INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE DE SONDE.

Lors des mesures expérimentales, la longueur d'onde de sonde était de 639,5 nm. À cette longueur d'onde, la section efficace d'émission est très inférieure à la section efficace d'émission maximum (cf. III.b.), située à 634,6 nm. Dans les conditions expérimentales ($P_p = 40$ mW), pour une longueur d'onde de sonde prise au maximum d'émission, le gain réel calculé est largement supérieur à celui observé (Figure 20). Pour un guide d'un centimètre de longueur, 25 % de gain réel peut être observé en sortie.

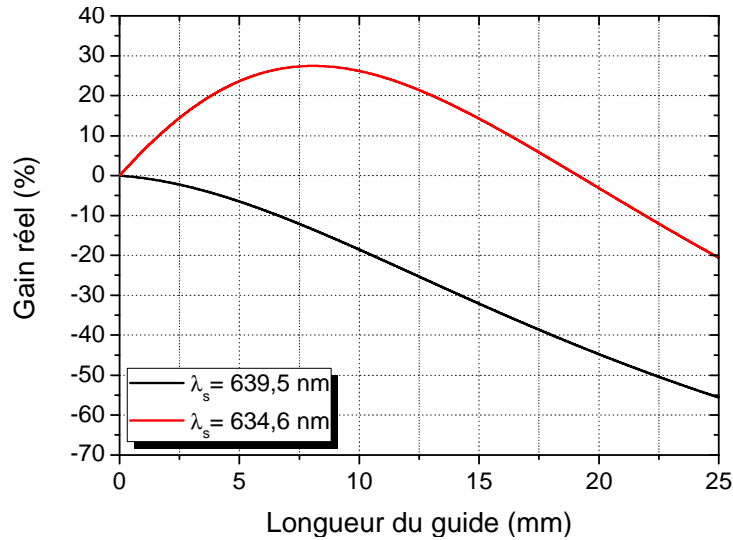


Figure 20 : Gain réel calculé pour une puissance injectée de 40 mW, pour différentes longueurs d'onde de sonde.

L'étude en puissance a donc été menée pour $\lambda_s = 634,6$ nm et $\sigma_e = 5,47 \cdot 10^{-20}$ cm², en partant des conditions expérimentales ($P_p = 40$ mW), pour différentes puissances injectées (Figure 21).

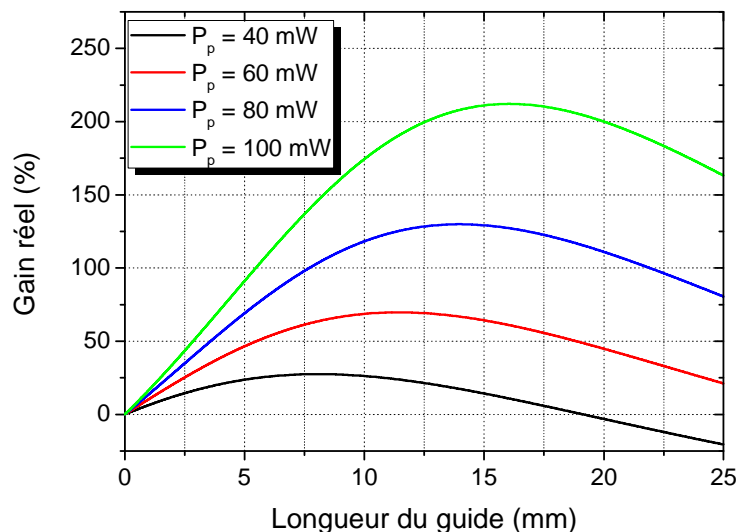


Figure 21 : Gain réel calculé, suivant la longueur du guide pour différentes puissances de pompe injectées ($\lambda_s = 634,6$ nm).

Le gain réel augmente logiquement avec la puissance de pompe injectée. Cependant, la longueur de guide correspondant au maximum de gain augmente également. Finalement, plus la puissance de pompe injectée est importante, plus le guide doit être long pour atteindre le maximum de gain. Pour

une puissance injectée de 100 mW, le gain réel atteint 225% (soit environ 5 dB) pour une longueur de guide de 16 mm. Il est possible d'atteindre cette puissance de pompe, en améliorant le profil du faisceau injecté ou en utilisant un OPSL. Dans le but de réaliser un microcomposant intégrable, il est intéressant de réduire au maximum la longueur du guide. Par cette étude, on constate que d'importantes valeurs de gain réel peuvent être atteintes pour des guides de tailles inférieures au centimètre. Pour une longueur de 5 mm, 100% de gain réel peut être atteint pour une puissance de pompe de 100 mW.

IV.D.5. INFLUENCE DU DIAMETRE DU GUIDE

Le masque utilisé pour le procédé de photolithographie permet de réaliser des guides de différentes largeurs : de 1 μm à 10 μm typiquement.

Afin d'étudier l'influence de la dimension de la section du guide, paramètre important pour la réalisation de guides monomodes, différentes configurations sont modélisées. Pour une puissance d'entrée de 40 mW et une excitation à $\lambda_s = 634,6$ nm, le gain réel en sortie est calculé et présenté Figure 22. :

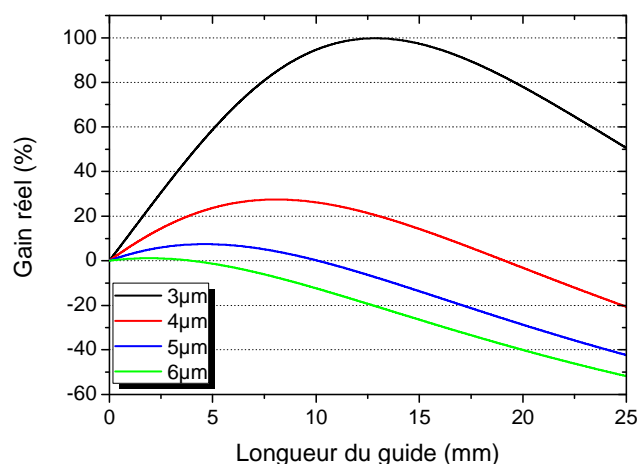


Figure 22 : Gain réel calculé en fonction de la longueur du guide, pour différents diamètres de guides.

La diminution du diamètre entraîne une augmentation drastique de la valeur de gain réel attendu. Néanmoins, dans le cas des guides de faible diamètre, le maximum de gain est obtenu pour des longueurs de guides supérieures.

Cette modélisation est effectuée pour une puissance de pompe injectée fixe de 40 mW. Notons que lorsque le diamètre des guides diminue, l'injection est plus difficile. Le chiffre de 25 % de puissance effectivement injectée, observé pour les guides de 4 μm , n'est plus valable pour les guides de diamètres inférieurs.

IV.D.6. INFLUENCE DES PERTES MATERIAUX

Les modélisations précédentes ont été réalisées en prenant en compte des pertes de 2 dB.cm^{-1} , valeur obtenue sur les premiers guides réalisées (cf. II.b.). Cependant, il est possible de réduire ces pertes, notamment en optimisant l'échange ionique suite au plan d'expérience. On peut raisonnablement espérer atteindre 1 dB.cm^{-1} . Nous avons souhaité connaître l'influence des pertes matériaux sur le gain réel en sortie, à $634,6 \text{ nm}$, pour une puissance injectée de 40 mW :

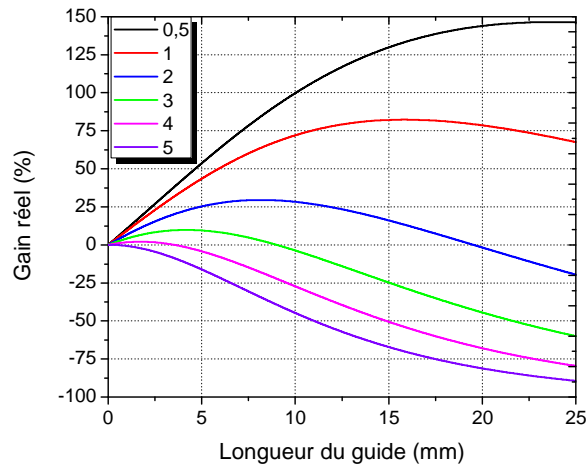


Figure 23: Influence des pertes matériau sur le gain réel attendu en sortie.

Le gain réel augmente rapidement lorsque les pertes diminuent. Pour un guide de 10 mm , le gain réel atteint 100% si les pertes matériaux sont de $0,5 \text{ dB.cm}^{-1}$ et 74% pour des pertes de 1 dB.cm^{-1} . Si les pertes atteignent 3 dB.cm^{-1} , le gain réel est alors nul en sortie.

Il serait intéressant de prendre en compte les pertes liées au montage expérimental. Ces pertes, additionnées aux pertes matériaux sont responsables de la difficulté à observer un effet laser dans ces conditions expérimentales.

IV.D.7. ETUDE DES EMISSIONS DANS LE ORANGE ET LE VERT

Il est également possible d'estimer le gain réel en sortie de guide pour les autres longueurs d'onde d'intérêt, dans le orange et le vert. On ne peut, en utilisant ce modèle, étudier la transition dans le bleu à 480 nm. En effet, à cette longueur d'onde, on observe un important phénomène de réabsorption dans les guides canalisés (cf. II.c.) et lors de la modélisation, il faudrait prendre en compte le terme $\sigma_a N_{1n1}$ rendant compte de ce phénomène.

Afin d'étudier la faisabilité d'un laser orange ou vert, nous nous plaçons donc dans les configurations suivantes :

Tableau 4: Paramètres de modélisation pour l'étude des émissions dans l'orange et le vert.

Paramètre	Symbole		Valeur
Surface du faisceau	fixe		12,57 μm^2
Longueur de l'échantillon	l	variable	1 cm – 2,5 cm
Durée de vie	τ	fixe	37 μs
Concentration en ions Praséodyme	N_T	fixe	8,24914.10 ⁻²¹ ions.cm ⁻³
Longueur d'onde du signal pompe	λ_p	fixe	444 nm
Puissance du signal pompe	P_p	variable	40 mW – 100 mW
Section efficace d'absorption à λ_p	σ_a	fixe	1,27.10 ⁻²⁰ cm ²
Longueur d'onde du signal sonde	λ_s	variable	519,9 nm - 534,7 nm – 602,1 nm
Puissance du signal sonde	P_s	fixe	0,1 mW
Section efficace d'émission à λ_s	σ_e	variable	3,99.10 ⁻²⁰ cm ² – 3,84.10 ⁻²¹ cm ² – 2,56.10 ⁻²⁰ cm ²
Pertes	p	fixe	2 dB.cm ⁻¹

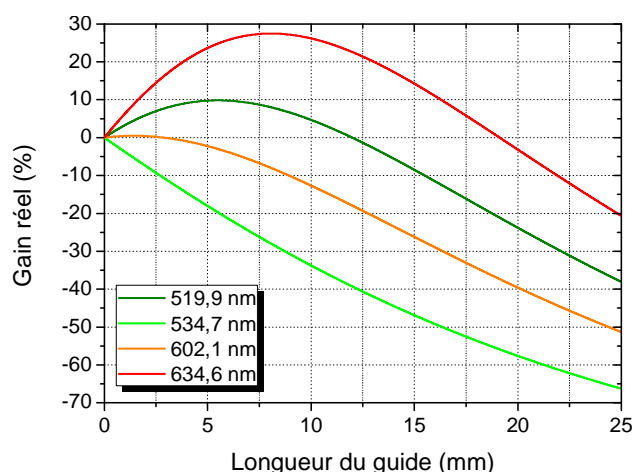


Figure 24 : Gain réel calculé, suivant la longueur du guide, pour les différentes longueurs d'onde d'intérêts.

La Figure 24 représente le gain réel en sortie de guide, pour une puissance injectée de 40 mW. La courbe en vert foncé correspond à la transition $^3P_1 \rightarrow ^3H_6$ à 520 nm. À cette puissance, on n'observe pas

de gain réel pour les longueurs d'onde orange et verte provenant du niveau 3P_0 et il reste faible pour les longueurs d'onde bleu et rouge.

La Figure 25 représente la puissance en sortie de guide, pour une longueur fixe de 1 cm. Il faut injecter au minimum 80 mW dans le guide pour atteindre 50 % de gain réel dans le rouge à 634,6 nm, le bleu à 479,1 nm, et le vert à 519,9 nm. Dans l'orange, on atteint 50 % de gain pour une puissance injectée de 140 mW.

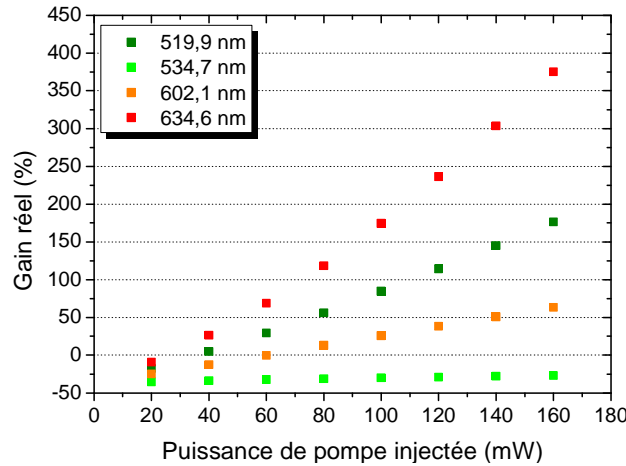


Figure 25 : Gain réel calculé en sortie d'un guide de longueur 1 cm, en fonction de la puissance injectée.

En revanche, dans ces conditions, il est impossible d'obtenir un gain dans le vert à 534,7 nm (transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$), en sortie d'un guide de 4 μm de diamètre. La solution serait de travailler avec la transition $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$, émettant autour de 520 nm, ayant un potentiel laser visiblement plus intéressant.

Finalement, il est possible d'obtenir un gain dans le bleu, le vert et le rouge, en réunissant des conditions favorables, telles qu'un guide de diamètre 4 μm et de longueur 1 cm dans lequel on couple 80 mW d'un faisceau pompe. Ces conditions sont tout à fait réalisables et la perspective d'observer un effet laser dans ce type de structure est donc envisageable.

V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, les mesures de caractérisations optiques (observations en champ proche, pertes et fluorescence) et d'amplification optique ont été réalisées sur les guides canalisés obtenus par échange ionique sur les verres ZBLA : Pr^{3+} . Un gain on/off de 30 % est obtenu dans le rouge sur des guides de 4 μm de diamètre et 1 cm de long. Sur les guides plus grands, de 25 mm de longueur, les mesures ont démontré un gain on/off de 50%.

Dans le but de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'amplification optique, les équations de population régissant le comportement d'un laser à 4 niveaux ont été exposées. À partir de ces équations, un modèle de calcul a été élaboré, qui permet d'étudier et de prévoir le gain réel à partir de paramètres variables tels que les longueurs d'ondes de pompe et de sonde, leurs puissances, et les dimensions du guide.

On peut alors connaître l'influence de différents paramètres sur le gain pouvant être attendu en sortie de guide.

L'utilisation d'un tel modèle a permis d'estimer, en ajustant la puissance théorique pour obtenir les valeurs de gain expérimentales, le pourcentage de puissance de pompe effectivement injecté dans le guide. 25% de l'intensité du faisceau de pompe est couplé dans le guide. Ce chiffre peut être amélioré et laisse entrevoir une augmentation du gain en sortie.

Si les pertes ont une faible influence sur la valeur du gain réel, la longueur d'onde de sonde apparaît comme un paramètre clé. Il est nécessaire de se placer au maximum d'émission du matériau (634,6 nm) pour observer le maximum d'amplification optique.

Les courbes de gain réel, représentées en fonction de la longueur du guide, mettent en évidence l'importance de ce paramètre. Par un ajustement de cette longueur, il est possible de maximiser le gain en sortie. Lors de cette thèse, des guides d'une longueur maximum de 2,5 cm ont été réalisés, permettant de travailler dans une gamme de longueur étendue afin de pouvoir l'adapter, par un polissage fin, en fonction des conditions de travail.

Le diamètre du guide influence également le gain en sortie, et, lorsque le diamètre diminue le gain attendu augmente rapidement. Là encore, l'étape de photolithographie a permis de montrer la faisabilité d'une large gamme de guides, de diamètres compris entre 1 μm et 100 μm . Cependant, sur des guides de faibles diamètres, le maximum de gain est atteint pour de plus grandes longueurs de guide. Parallèlement, il est plus difficile d'injecter une forte puissance dans des guides de faibles diamètres (1 μm), ce qui rend délicat leur exploitation.

Finalement, en adaptant la taille des guides ou en injectant une puissance de pompe supérieure, on peut espérer obtenir un effet laser dans le rouge.

Une étude aux longueurs d'ondes d'intérêt dans le bleu et le vert a permis de mettre en évidence des gain réels supérieurs à 50 % pour des puissances injectées de 80 mW. En revanche la transition dans le vert à 534,7 nm, provenant du niveau $^3\text{P}_0$ ne peut pas donner lieu à une émission laser dans des guides de diamètres importants (4 μm). La transition orange peut être exploitée mais nécessite des puissances de pompe plus élevées, de l'ordre de 140 mW, pour 50% de gain.

L'utilisation de verres ZBLA dopés Praséodyme, est, d'après les études menées dans ce chapitre, une solution pour l'observation d'un effet laser dans le bleu, le vert et le rouge à condition d'optimiser les conditions d'injection (puissance, longueur d'onde), et les dimensions des guides.

- [1] P. Pirasteh, J. Charrier, Y. Dumeige, S. Haesaert, P. Joubert, Optical loss study of porous silicon and oxidized porous silicon planar waveguides, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 083110-083116.
- [2] R.S. R.V. Ramaswamy, Ion-exchanged glass waveguides: a review *Journal of Lightwave Technology*, 6 (1988) 984 - 1000
- [3] E. Lebrasseur, B. Jacquier, M.C. Marco de Lucas, E. Josse, J.L. Adam, G. Fonteneau, J. Lucas, Y. Gao, B. Boulard, C. Jacoboni, J.E. Broquin, R. Rimet, Optical amplification and laser spectroscopy of neodymium-doped fluoride glass channel waveguides, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277 (1998) 716-720.
- [4] W.W. Rigrod, Saturation Effects in High-Gain Lasers, *Journal of Applied Physics*, 36 (1965) 2487-2490.
- [5] C.R. Giles, Modeling erbium-doped fiber amplifiers *Journal of Lightwave Technology*, 9 (1991) 271-283.
- [6] Petit, Vincent, Jacqueline, S. Anne, Nagtegaele, Patrice, Gourbilleau, Fabrice, Camy, Doualan, L. Jean, Rizk, Richard, Moncorge, Modelling of Yb-doped planar waveguides grown by rf-sputtering for laser emission at around 980 nm, *Optical Materials*, 28 (2006) 4.
- [7] F. Tso, R. Byer, Modeling and CW operation of a quasi-three-level 946 nm Nd: YAG laser, *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 23 (1987) 605-612.
- [8] M.J.F. Digonnet, Closed-form expressions for the gain in three- and four-level laser fibers, *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 26 (1990) 1788-1796.
- [9] V. Petit, Etude de matériaux dopés Yb³⁺ pour une émission laser large bande autour de 1mm, in: *Milieus dilués et optique fondamentale*, Université de Caen Basse Normandie, Caen 2006.
- [10] B.P. Petreski, Optical Amplification on the ³P₀ - ³F₂ Transition in Praseodymium-doped Fluorozirconate Fiber, *Fiber and Integrated Optics*, 18 (1999) 21 - 32.
- [11] B. Xu, P. Camy, J.-L. Doualan, Z. Cai, R. Moncorgé, Visible laser operation of Pr³⁺-doped fluoride crystals pumped by a 469 nm blue laser, *Opt. Express*, 19 (2011) 1191-1197.
- [12] A. Richter, E. Heumann, E. Osiac, G. Huber, W. Seelert, A. Diening, Diode pumping of a continuous-wave Pr³⁺-doped LiYF₄ laser, *Opt. Lett.*, 29 (2004) 2638-2640.
- [13] F. Cornacchia, A. Richter, E. Heumann, G. Huber, D. Parisi, M. Tonelli, Visible laser emission of solid state pumped LiLuF₄:Pr³⁺, *Opt. Express*, 15 (2007) 992-1002.
- [14] F. Cornacchia, A. Di Lieto, M. Tonelli, A. Richter, E. Heumann, G. Huber, Efficient visible laser emission of GaN laser diode pumped Pr-doped fluoridescheelite crystals, *Opt. Express*, 16 (2008) 15932-15941.
- [15] L.D. Merkle, B. Zandi, R. Moncorge, Y. Guyot, H.R. Verdun, B. McIntosh, Spectroscopy and laser operation of Pr, Mg:SrAl₁₂O₁₉, *Journal of Applied Physics*, 79 (1996) 1849-1856

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces travaux de thèse ont porté sur l'élaboration de guides d'ondes en verre de fluorozirconate dopés terres rares par échange ionique $F \rightarrow Cl$, et l'étude de l'amplification optique dans le visible, aux longueurs d'onde bleue, verte, orange et rouge. L'objectif est de réaliser une source laser à bas coût, miniature et intégrable.

Les verres de fluorozirconates dopés Praséodyme ont été retenus. Les verres issus du système ZBLA sont de bons candidats pour de telles applications, de part leurs propriétés chimiques et optiques. Ils peuvent accepter un fort taux de terres rares sans dévitrifier, ils présentent une fenêtre de transmission couvrant entièrement le visible et possèdent une énergie de phonon faible, favorable à l'observation de transitions radiatives. Le Praséodyme présente l'avantage d'émettre dans le bleu, le vert, l'orange et le rouge, à partir d'un même niveau, qui peut être excité directement par un pompage optique dans le bleu à l'aide d'une diode laser GaN.

La structure de ces verres est toujours en discussion, plusieurs théories ayant été proposées dans les années 80 et 90 par différentes équipes. Aujourd'hui, avec les derniers développements des techniques d'analyses (RMN du solide et EXAFS notamment...), on peut raisonnablement espérer éclaircir cette situation. Nous proposons ici une structure composée d'enchaînement de polyèdres ZrF_n , le Zirconium ayant une coordinance de 6+2. Ces polyèdres partagent des sommets et, dans une moindre mesure, des arêtes suivant la proportion en ions modificateurs. De nouvelles informations peuvent être apportées en couplant les différentes techniques de caractérisations structurales tout en jouant sur la composition chimique pour passer de systèmes binaires relativement simples aux ternaires et enfin aux quaternaires. Le Zirconium dans ces systèmes semble posséder une coordinance relativement faible et des études EXAFS du Zirconium, du Baryum et du Lanthane vont être réalisées prochainement pour affiner l'étude. L'environnement de la TR au sein de la matrice peut également être étudié et apporter quelques explications quant à son comportement spectroscopique.

L'étude des caractéristiques spectroscopiques du Praséodyme dans les verres ZBLA, à basse température et à température ambiante, a permis de mettre en évidence l'origine des transitions dans le visible et les interdépendances entre le niveau émetteur 3P_0 et les niveaux proches en énergie (3P_1 , 1I_6), peuplés thermiquement. La proximité de ces niveaux influence donc les mesures effectuées à température ambiante et il est nécessaire de prendre en compte leur présence lors de l'étude spectroscopique. Les calculs de Judd-Ofelt, associés à la théorie de McCumber et de Füchtbauer-Ladenburg nous ont permis de connaître les sections efficaces d'émissions des différentes transitions dans le visible. Les limites de la théorie de Judd-Ofelt sont également discutées.

La technique de l'échange ionique permet de réaliser des guides d'ondes en surface des verres ZBLA dopés. Les propriétés optogéométriques des guides planaires sont déterminées en combinant diverses techniques (M-lines, SIMS) et un plan d'expérience a été mis en place afin de déterminer l'influence de chaque paramètre d'échange sur l'épaisseur, l'indice de réfraction et la dispersion chromatique de la couche échangée. Cette étude a permis de conclure que certains paramètres n'ont pas ou peu d'influence (débit et dilution d'HCl) et que d'autres, au contraire, entraînent des variations importantes des caractéristiques des guides obtenus (température de traitement, recuit et dans une moindre mesure temps de traitement). Il est important de noter que ce plan d'expérience nous a permis de révéler l'absence de corrélation entre les différents paramètres tout au moins dans les domaines de variation sélectionnés. Il serait intéressant de compléter cette étude par une étude plus approfondie de

l'effet de la température et du temps, afin de déterminer des courbes isoréponses permettant de prédire très précisément les conditions d'échanges suivant les caractéristiques optogéométriques du guide optique désiré. Pour connaître les conditions d'échange donnant lieu à un guide monomode à une longueur d'onde particulière, le contraste d'indice, le nombre de modes et le profil des modes en sortie des guides devront être caractérisés dans le cadre d'un plan d'expérience approprié. L'obtention de guides monomodes dans le visible est possible et nécessite des conditions plus douces d'échange. Une telle étude permettrait de déterminer précisément les paramètres d'échange à utiliser pour obtenir un guide monomode à une longueur d'onde souhaitée. De la même manière, un autre plan d'expérience focalisé sur le recuit, paramètre clé ayant une forte influence sur l'indice de la couche échangée, permettrait d'optimiser le microguide et favoriser les qualités laser du matériau.

La microstructuration des guides, réalisés par échange ionique sur les verres ZBLA dopés, nécessite la fabrication d'un masque par photolithographie et gravure ionique réactive. L'échange ionique a ensuite lieu sur les surfaces laissées libres par le masque de silice préalablement déposé et gravé. De cette manière, des guides d'une largeur de 1 à 100 μm ont pu être obtenus. Il n'a pas été observé de dégradation du masque durant l'échange, contrairement à ce qui a pu être reporté dans des études précédentes. Un procédé d'échange inverse a également été mis en place afin d'établir une fine couche de passivation à la surface, limitant les dégradations liées à l'adsorption d'eau par les couches chlorées. L'échange inverse ne permet cependant pas d'enterrer optiquement le guide. Le dépôt d'une couche de résine, d'indice proche de celui du verre, pourrait permettre d'isoler optiquement le guide et de le protéger chimiquement de l'atmosphère mais aussi des rayures et autres dégradations mécaniques.

Les pertes optiques ont été mesurées dans un premier temps sur les guides non optimisés et sont de $2 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette valeur peut être améliorée et on peut raisonnablement attendre des pertes de l'ordre de $0,5 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans ce type de matrice, au vu des études antérieures. Les mesures d'amplification optique sur de tels guides, en particulier dans le rouge, ont révélé des valeurs de gain on/off allant jusqu'à 50%. Cependant, les mesures ont été réalisées dans des conditions peu favorables, notamment car la longueur d'onde de sonde utilisée était dans le pied de la bande d'émission rouge du Praséodyme. Dans le but d'estimer le gain attendu dans les conditions optimales, un modèle a été élaboré, basé sur une structure laser à quatre niveaux. Ce modèle permet dans un premier temps d'estimer les pertes par injection mais également d'étudier l'influence d'autres paramètres, tels que la surface d'entrée du guide ou la puissance d'entrée. Les résultats obtenus sont prometteurs, et, en déplaçant la longueur d'onde de sonde au maximum d'émission, on peut obtenir des gains nettement supérieurs à ceux mesurés. De plus le couplage entre le faisceau et le guide peut être amélioré, augmentant ainsi la puissance injectée et donc le gain réel en sortie. Cette étude montre également la possibilité d'adapter la longueur du guide afin de maximiser le gain. Des gains nets de 50% peuvent être obtenus dans le bleu, le vert et le rouge simultanément, en injectant 80 mW de pompe dans un guide de $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m} \times 1\text{cm}$. Ces dimensions sont celle obtenues typiquement et permettent la réalisation d'un composant de très petite taille, satisfaisant le critère d'intégrabilité, défini comme point clé au début de cette étude.