



**HAL**  
open science

# Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé.

Laëticia Petit

## ► To cite this version:

Laëticia Petit. Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé.. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT: . tel-00003919

**HAL Id: tel-00003919**

**<https://theses.hal.science/tel-00003919>**

Submitted on 5 Dec 2003

**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.

**T H E S E**  
**PRÉSENTÉE À**  
**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Laëticia PETIT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

**Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée**

---

**Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium  
et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice  
optique non linéaire élevé.**

---

Soutenue le 3 Octobre 2002

Après avis de :

**M<sup>me</sup> F. PELLE**  
**M. L. MONTAGNE**

Laboratoire des Matériaux Inorganiques  
Laboratoire de Cristalochimie  
et Physico - Chimie du Solide

Directeur de Recherches  
Professeur

Devant la Commission d'examen formée de :

<b>M. J. ETOURNEAU</b>	I.C.M.C.B.	Professeur	Président
<b>M<sup>me</sup> F. PELLE</b>	L. M. I.,	Directeur de Recherches	Rapporteurs
<b>M. L. MONTAGNE</b>	L. C. P. C. S.,	Professeur	
<b>M. L. CANIONI</b>	C.P.M.O.H.,	Maître de Conférences	Examineurs
<b>M<sup>me</sup> K. RICHARDSON</b>	C.R.E.O.L.,	Professeur	
<b>M. J.-J. VIDEAU</b>	I.C.M.C.B.,	Directeur de Recherches	







**T H E S E**  
**PRÉSENTÉE À**  
**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Laëticia PETIT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

**Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée**

---

**Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium  
et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice  
optique non linéaire élevé.**

---

Soutenue le 3 Octobre 2002

Après avis de :

**M<sup>me</sup> F. PELLE**  
**M. L. MONTAGNE**

Laboratoire des Matériaux Inorganiques  
Laboratoire de Cristalochimie  
et Physico - Chimie du Solide

Directeur de Recherches  
Professeur

Devant la Commission d'examen formée de :

<b>M. J. ETOURNEAU</b>	I.C.M.C.B.	Professeur	Président
<b>M<sup>me</sup> F. PELLE</b>	L. M. I.,	Directeur de Recherches	Rapporteurs
<b>M. L. MONTAGNE</b>	L. C. P. C. S.,	Professeur	
<b>M. L. CANIONI</b>	C.P.M.O.H.,	Maître de Conférences	Examineurs
<b>M<sup>me</sup> K. RICHARDSON</b>	C.R.E.O.L.,	Professeur	
<b>M. J.-J. VIDEAU</b>	I.C.M.C.B.,	Directeur de Recherches	







*Ce travail de recherche a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.*

*Je tiens à remercier Monsieur Jean Etourneau, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour m'avoir accueillie à l'I.C.M.C.B. et pour m'avoir fait l'honneur de tenir la présidence du jury de thèse.*

*J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance à Madame Fabienne Pellé, Directeur de Recherches au Laboratoire des Matériaux Inorganiques et à Monsieur Lionel Montagne, Professeur au Laboratoire de Cristallographie et Physico-Chimie du Solide d'avoir été les rapporteurs de ce travail. Je remercie, également, Madame Kathleen Richardson, Professeur au Center for Research and Education in Optics and Lasers (C.R.E.O.L.) de University of Central Florida (U.C.F) aux Etats-Unis, et Monsieur Lionel Canioni, Maître de Conférences au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne de Bordeaux (C.P.M.O.H.), d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je dédis toute ma reconnaissance à Messieurs Jean-Jacques Videau et Thierry Cardinal pour le soutien et l'amitié qu'ils m'ont apportés au cours de ces trois années. Je leur témoigne, en ces quelques mots, mon entière gratitude pour leurs compétences, leur entière disponibilité, leur soutien qu'ils n'ont cessé de m'apporter, leur perpétuelle bonne humeur et leur gentillesse.*

*Merci pour toutes les fois où vous avez attiré mon attention sur ces détails qu'on ne remarque jamais !*

*Pour tout ce qui est bien, je leur suis redevable, pour tout ce qui est mal, c'est moi seule qu'il faut blâmer.*

*Merci également à Monsieur Gilles Le Flem et Madame Evelyne Fargin pour avoir accepté d'être présents en tant qu'invités dans le jury de thèse et pour avoir également suivi avec enthousiasme cette étude.*

*Il est difficile, tant elles sont nombreuses, de dresser la liste exhaustive des collaborations ayant servi à l'élaboration de cette étude. J'espère que je ne commettrai aucun impair en oubliant certaines personnes.*

*Je remercie pour leur aide qu'ils m'ont apportée*

- dans le domaine de la spectroscopie par RMN, Messieurs Lionel Montagne et G Palavit
- dans le domaine de la spectroscopie vibrationnelle, Messieurs Michel Couzi, Jean-Luc Bruneel, Brunot Desbat et Thierry Buffeteau
- dans le domaine de la spectroscopie des terres rares, Messieurs Georges Boulon, Frédéric Bourgeois et Yannick Guyot

*J'exprime mes remerciements à Frédéric Smehtala pour avoir montré la faisabilité de fibrer les matériaux...*

*Pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et les mois inoubliables passés avec eux, j'exprime ma gratitude à l'ensemble des 'Physiciens' du groupe de Laurent Sarger au C.P.M.O.H.: Bruno Bousquet, Lionel Canioni, Patrick Mounaix, Johann Bournonville, Arnaud Brocas, Philippe Fichot et Sylvain Rivet. Plus particulièrement, je dois rendre gloire à la patience et à la gentillesse de Miguel Martinez.*

*Merci, à vous tous, pour m'avoir si habilement introduite au cœur de l'optique.*

*L'aide qu'ils m'ont apportée est sans prix !*

*J'exprime mon affectueuse gratitude à Madame Kathleen Richardson de m'avoir invitée au C.R.E.O.L.. J'en profite pour remercier Hughes Francois-Saint-Cyr, Cédric Lopez et Clara Rivero pour leur accueil, leur gentillesse et leur amitié.  
Merci, Kathleen, de renouveler l'invitation en Floride !*

*Sincères remerciements à l'ensemble des chercheurs et techniciens de l'Institut et en particulier aux personnes passées, présentes et futures du groupe V : Frédéric Adamietz, Ilias Belharouak, Wilfried Blanc, Thierry Cardinal, Agnès Dupond, Evelyne Fargin, Brito Ferreira, Claude Fouassier, Alain Garcia, François Guillen, Véronique Jubera, Geneviève Leduc, Gilles Le Flem, François Lucas, Senthil Murugan Ganapathy, Virginie Nazabal, Roger Olazcuaga, Claude Parent, Nicolas Viadère...*

*Toute ma sympathie à Dominique Denux pour nos innombrables conversations et pour son amitié. Une pensée, enfin, vers David B., Guillaume C., Sébastien C., Laurence D. et Frédéric S., les 'Anciens du DEA'.*

*Merci à toute ma famille qui m'a guidée et supportée jusqu'à aujourd'hui....*

*A mes parents,*

*A Maxime,*



# SOMMAIRE



Introduction générale	1
-----------------------	---

## CHAPITRE I : Introduction à l'amplification et à l'optique non linéaire, Choix des matériaux

---

I Généralités sur les systèmes optiques	5
<b>I.1 Fibre optique</b>	5
<b>I.2 Optique intégrée</b>	5
II Introduction à l'amplification et à l'optique non linéaire	6
<b>II.1 L'amplification</b>	6
II.1.2 Principes	7
II.1.2.1 Laser à 3 niveaux	8
II.1.2.2 Laser à 4 niveaux	9
II.1.2.3 Amplification du signal	9
II.1.3 Configuration d'un amplificateur à fibre dopée	11
<b>II.2 L'optique non linéaire</b>	11
II.2.1 Définition de l'optique non linéaire	12
II.2.2 Polarisation macroscopique dans les verres	13
II.2.2.1 Expression de la polarisation	13
II.2.2.2 Effets non linéaires sur la propagation dans le milieu	14
II.2.3 Effet Kerr Optique	14
II.2.4 Relation entre la susceptibilité d'ordre 3 et l'indice non linéaire	15
II.2.5 Matériaux vitreux et indice non linéaire	16
II.2.5.1 Les halogénures	17
II.2.5.2 Les chalcogénures	17
II.2.5.3 Les oxydes	18
<b>II.3 Enjeu de la non linéarité en condition d'amplification</b>	18
III Matériaux amplificateurs à forte non linéarité optique	19
<b>III.1 Choix des dopants</b>	19
III.1.1 Les Lanthanides	19
III.1.2 L'ion $\text{Er}^{3+}$	19
III.1.3 L'ion $\text{Yb}^{3+}$	21
<b>III.2 Choix des matrices vitreuses</b>	22
III.2.1 Matrice borophosphate	22

III.2.2 Matrice tellurite	23
<b>III.3 Choix des matériaux non linéaires et amplificateurs</b>	<b>24</b>
IV Perspectives d'applications de matériaux amplificateurs à fort $\chi^{(3)}$	25
<b>IV.1 Compression d'impulsions et propagation soliton sous régime d'amplification</b>	<b>25</b>
<b>IV.2 Commutation optique</b>	<b>25</b>
V Conclusion	26
ANNEXE I.1: Equation des ondes non linéaires par les équations de Maxwell	27
ANNEXE I.2: Relation entre la susceptibilité d'ordre 3 et l'indice non linéaire	29
<u>Références du chapitre I</u>	31

## **CHAPITRE II: Synthèse et caractérisation des systèmes vitreux**

---

I Synthèse des verres	33
<b>I.1 Verres borophosphates de niobium</b>	<b>33</b>
<b>I.2 Verres tellurites</b>	<b>34</b>
II Caractérisation physico-chimique	35
<b>II.1 Dosage</b>	<b>35</b>
II.1.1 Verres borophosphates de niobium	35
II.1.2 Verres tellurites	35
<b>II.2 Mesure de masse volumique</b>	<b>36</b>
II.2.1 Verres borophosphates de niobium	36
II.2.2 Verres tellurites	36
<b>II.3 Analyse thermique différentielle</b>	<b>37</b>
II.3.1 Verres borophosphates de niobium	37
II.3.2 Verres tellurites	38
<b>II.4 Mesure de l'indice de réfraction linéaire</b>	<b>38</b>
II.4.1 Verres borophosphates de niobium	40
II.4.2 Verres tellurites	40

III Caractérisation structurale	41
III.A Techniques d'investigation	41
<b>III.A.1 Spectroscopie infrarouge</b>	41
<b>III.A.2 Spectroscopie Raman</b>	42
<b>III.A.3 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)</b>	42
<b>III.A.4 Spectroscopie d'absorption X-EXAFS</b>	44
III.B Verres borophosphates	46
<b>III.B.1 Spectroscopie infrarouge</b>	46
III.B.1.1 Spectroscopie infrarouge de transmission	46
III.B.1.2 Spectroscopie infrarouge de réflexion spéculaire	46
<b>III.B.2 Spectroscopie Raman</b>	48
<b>III.B.3 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)</b>	49
III.B.3.1 RMN MAS de $^{31}\text{P}$	50
III.B.3.2 RMN MAS de $^{93}\text{Nb}$	52
III.B.3.3 RMN de $^{11}\text{B}$	53
<b>III.B.4 Spectroscopie d'absorption X- EXAFS</b>	55
<b>III.B.5 Approche structurale des verres borophosphates</b>	56
III.C Verres tellurites	56
<b>III.C.1 Spectroscopie infrarouge</b>	56
III.C.1.1 Spectroscopie infrarouge de transmission	56
III.C.1.2 Spectroscopie infrarouge de réflexion spéculaire	57
<b>III.C.2 Spectroscopie Raman</b>	58
<b>III.C.3 Spectroscopie par RMN MAS de <math>^{11}\text{B}</math></b>	59
<b>III.C.4 Spectroscopie d'absorption X- EXAFS</b>	61
III.C.4.1 XANES au seuil $\text{L}_{\text{III}}$ du tellure	61
III.C.4.2 EXAFS au seuil K du tellure	62
<b>III.C.5 Approche structurale des verres tellurites</b>	64
ANNEXE II : Spectroscopie d'absorption X – EXAFS	65
<u>Références du chapitre II</u>	68

## CHAPITRE III: Etude spectroscopique des systèmes vitreux dopés aux ions de terres rares

---

<u>A Verres borophosphates à base d'oxyde de niobium</u>	71
I Propriétés spectroscopiques des verres borophosphates dopés aux ions Er <sup>3+</sup>	71
<b>I.1 Spectroscopie d'absorption</b>	71
I.1.1 Mesure expérimentale des spectres d'absorption	71
I.1.2 Section efficace d'absorption	74
<b>I.2 Spectroscopie d'émission</b>	75
I.2.1 Emission des verres dopés aux ions Er <sup>3+</sup> vers 1500nm	75
<i>I.2.1.1 Mesure expérimentale des spectres d'émission</i>	75
<i>I.2.1.2 Emission et section efficace d'émission</i>	75
<i>I.2.1.3 Etude comparative de l'émission de composés cristallisés et des verres</i>	78
<i>I.2.1.4 Extinction de luminescence vers 1500nm de l'ion Er<sup>3+</sup></i>	80
I.2.2 Etude de l'ion Eu <sup>3+</sup> comme sonde locale de l'ion Er <sup>3+</sup>	81
<b>I.3 Détermination des durées de vie</b>	83
I.3.1 Détermination théorique	83
<i>I.3.1.1 Détermination des paramètres de Judd-Ofelt</i>	83
<i>I.3.1.2 Durées de vie des niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub></i>	85
I.3.2 Détermination expérimentale	85
I.3.3 Effet de la concentration en ions Er <sup>3+</sup> sur la durée de vie du niveau <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	89
<b>I.4 Etude du processus de 'Up Conversion'</b>	90
I.4.1 Principe	90
I.4.2 Mesure expérimentale des spectres de 'Up Conversion'	91
II Propriétés spectroscopiques des verres borophosphates dopés aux ions Yb <sup>3+</sup>	93
<b>II.1 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption</b>	93
<b>II.2 Spectroscopie d'émission et section efficace d'émission</b>	95
<b>II.3 Détermination de la durée de vie du niveau <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> de l'ion Yb<sup>3+</sup></b>	97
III Effet sensibilisateur de l'ion Yb <sup>3+</sup>	99
<b>III.1 Principe du codopage ytterbium / erbium</b>	100
<b>III.2 Propriétés spectroscopiques des verres codopés ytterbium / erbium</b>	102
III.2.1 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption	102

III.2.2 Spectroscopie d'émission et sections efficaces d'émission	103
III.2.3 Détermination des durées de vie	104
III.2.4 Etude du processus de 'Up Conversion'	105
<b>III.3 Etude des transferts d'énergie entre l'ytterbium et l'erbium</b>	106
III.3.1 Transfert ytterbium-erbium	107
III.3.2 Mise en évidence d'un transfert erbium-ytterbium	108
IV Etude de l'influence des groupements hydroxyyles	109
<b>IV.1 Elaboration des verres</b>	110
<b>IV.2 Spectroscopie infrarouge de transmission</b>	110
<b>IV.3 Effet des OH<sup>-</sup> sur les propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions Er<sup>3+</sup></b>	112
V Conclusion	113
<b><u>B. Verres tellurites</u></b>	114
I Propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions Er <sup>3+</sup>	114
<b>I.1 Spectroscopie d'absorption et sections efficaces d'absorption</b>	114
<b>I.2 Spectroscopie d'émission</b>	116
I.2.1 Emission des verres dopés aux ions Er <sup>3+</sup>	116
I.2.1.1 Emission vers 980nm	116
I.2.1.2 Emission vers 1500nm	118
I.2.1.3 Section efficace d'émission	120
I.2.2 Etude de l'ion Eu <sup>3+</sup> comme sonde locale de l'ion Er <sup>3+</sup>	120
<b>I.3 Détermination des durées de vie</b>	122
I.3.1 Détermination théorique	122
I.3.2 Détermination expérimentale	123
I.3.3 Comparaison entre la durée de vie calculée et mesurée	124
<b>I.4 Etude du processus de 'Up Conversion'</b>	124
<b>I.5 Conclusion</b>	126
II Propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions Yb <sup>3+</sup>	126
<b>II.1 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption</b>	126
<b>II.2 Spectroscopie d'émission et section efficace d'émission</b>	127

<b>II.3 Détermination de la durée de vie du niveau <math>^2F_{5/2}</math> de l'ion <math>Yb^{3+}</math></b>	129
II.3.1 Détermination théorique	129
II.3.2 Détermination expérimentale	129
<b>III Effet sensibilisateur de l'ion <math>Yb^{3+}</math></b>	129
<b>III.1 Propriétés spectroscopiques des verres codopés</b>	129
III.1.1 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption	129
III.1.2 Spectroscopie d'émission et section efficace d'émission	130
III.1.3 Détermination des durées de vie	132
III.1.4 Etude du processus de 'Up Conversion'	133
<b>III.2 Coefficient de transfert d'énergie ytterbium/erbium</b>	134
III.2.1 Transfert d'énergie ytterbium - erbium	134
III.2.2 Transfert d'énergie erbium - ytterbium	135
<b>IV Conclusion</b>	135
 ANNEXE III.1 : Synthèse et caractérisation structurale des poudres cristallisées	137
ANNEXE III.2: Rappel de la théorie de Judd - Ofelt	141
 <u>Références du chapitre III</u>	146
 <b>CHAPITRE IV: Propriétés non linéaires en régime d'amplification</b>	
<hr/>	
<b>I Obtention et caractérisation d'impulsions courtes</b>	150
<b>I.1 Les sources lasers utilisées</b>	150
<b>I.2 Caractérisation des impulsions courtes</b>	151
I.2.1 Mesure de la puissance moyenne	151
I.2.2 Mesure de la taille du col de faisceau	151
I.2.3 Mesure de la longueur d'onde	152
I.2.4 Mesure de la largeur temporelle des impulsions	152
<b>II Spectroscopie de gain</b>	153
<b>II.1 Modèle</b>	153
II.1.1 Cas d'un système à trois niveaux	153

II.1.1.1	<i>Equation d'évolution des populations</i>	155
II.1.1.2	<i>Equation de propagation du signal et de la pompe</i>	156
II.1.1.3	<i>Gain</i>	156
II.1.2	Cas du codopage ytterbium / erbium	158
<b>II.2</b>	<b>Estimation théorique du gain</b>	161
II.2.1	Méthodes utilisées	161
II.2.1.1	<i>Méthode dite 'Par Approximations'</i>	161
II.2.1.1.1	Cas d'un dopage erbium	161
II.2.1.1.2	Cas d'un codopage ytterbium / erbium	163
II.2.1.2	<i>Méthode dite 'Simulation numérique'</i>	164
II.2.2	Comparaison des méthodes de simulation	165
<b>II.3</b>	<b>Mesure expérimentale</b>	166
II.3.1	Dispositif expérimental	166
II.3.2	Mesures expérimentales	168
II.3.2.1	<i>Validation du montage expérimental</i>	169
II.3.2.2	<i>Matrice borophosphate</i>	170
II.3.2.3	<i>Matrice tellurite</i>	175
<b>III</b>	<b>Propriétés non linéaires d'un système résonant</b>	176
<b>III.1</b>	<b>Etat de l'art bibliographique sur la détermination de l'indice non linéaire en milieu résonant</b>	176
<b>III.2</b>	<b>Mesure des indices non linéaires</b>	179
III.2.1	Dispositif expérimental	180
III.2.2	Réglages de l'expérimentation	182
III.2.3	Acquisition du signal	182
<b>III.3</b>	<b>Résultats</b>	184
III.3.1	Mesures expérimentales	184
III.3.2	Discussion	187
<b>IV</b>	<b>Conclusion</b>	192
	<u>Références du chapitre IV</u>	194
	Conclusion générale	196



# INTRODUCTION GENERALE



Dans la deuxième partie du 20<sup>ème</sup> siècle, les outils de communication se sont développés de manière spectaculaire. Pour répondre à l'augmentation du débit d'informations à transmettre, la technique a dû évoluer. Les améliorations en matière de technologie des lasers (augmentation de l'intensité délivrée, accroissement de la cadence des impulsions, multiplication des domaines de fréquence d'émission, taille miniaturisée, ...) liées à l'utilisation des fibres optiques ont permis d'accroître considérablement ce débit. Le premier câble coaxial reliant les deux côtés de l'Atlantique, posé en 1955, correspondait à 48 lignes téléphoniques. La première fibre optique expérimentale, pour le transport des informations, a vu le jour en 1966 à la suite des travaux de Kao et Hockam. Il faut attendre les années 1970 pour qu'elles atteignent un haut degré de perfectionnement et que les pertes de propagation franchissent la barre des 20dB/km [*Kapron*]. Actuellement, avec des pertes inférieures à 0,2 dB/km [*Riziat*] pour une longueur d'onde de 1,55µm, elles s'imposent comme le meilleur vecteur naturel de transmission de l'information de notre siècle. Leur développement a permis la réalisation de systèmes de communication capables de transmettre l'information à un taux de 10Gbits/s sur une distance de 100 km [*Wedding*].

La technologie utilisée, actuellement, est au point mais, devant la demande incessante d'accroissement des débits d'information, elle atteint ces limites, notamment sur les moyens utilisés pour reformer les signaux distordus au cours de leur propagation et surtout au niveau de la commutation optoélectronique qui freine la cadence du tri des signaux. Dans ce dernier cas, la mise au point d'un commutateur tout optique s'impose. **Une des nouvelles solutions consiste à coupler, au sein même du matériau, le phénomène d'amplification à une variation notable de l'indice de réfraction sous l'interaction d'un faisceau lumineux intense.**

Ce travail s'insère dans cet axe de recherche et porte, non seulement, sur la compréhension du couplage de la résonance d'un milieu actif avec l'indice non linéaire, mais aussi, sur la recherche de nouvelles matrices vitreuses dopées aux ions de terres rares dont les propriétés spectroscopiques de gain et de non linéarité pourraient conduire à des matériaux potentiellement intéressants pour la **commutation optique**.

Le choix des verres inorganiques a été guidé pour leur faible coût, leur mise en forme aisée et surtout pour la facilité de moduler leur composition. Ce travail a porté sur deux familles de verres, matrice borophosphate de niobium et matrice à base TeO<sub>2</sub>, dont les propriétés de non linéarité d'ordre trois ont déjà été mis en évidence lors de précédents travaux de thèse, respectivement par Cardinal [*Cardinal*], Berthereau [*Berthereau*] et Dutreilh-Colas [*Dutreilh-Colas*]. Pour obtenir les propriétés spectroscopiques les mieux adaptées à une émission intense dans le domaine des télécommunications, ces deux matrices ont été dopées aux ions Er<sup>3+</sup> et/ou Yb<sup>3+</sup>.

**Ce mémoire se donne, pour objectif, non seulement, une meilleure compréhension des relations existant entre compositions vitreuses, structure, propriétés de luminescence, de gain et de non linéarité optique, mais aussi, d'accéder à l'origine des réponses de non linéarité optique, résolues dans le temps, en résonance.**

Cette étude a été menée, à l'I.C.M.C.B. (Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) pour la synthèse, la mise en forme des matériaux. Les caractérisations de luminescence ont été en partie effectuées à l'I.C.M.C.B., mais aussi en collaboration, principalement avec le C.P.M.O.H. (Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne) de Bordeaux pour les mesures de gain et de non linéarité optique et partiellement avec d'autres laboratoires tels que le L.P.C.M. (Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire) de Bordeaux, le L.P.C.M.L. (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents) de Lyon, le L.V.C. (Laboratoire Verres et Céramiques) de Rennes, le Laboratoire de Cristallographie et Physico - Chimie du Solide de Lille et le C.R.E.O.L. (Center for Research and Education in Optics and Lasers) de University of Central Florida (U.C.F) aux Etats-Unis.

Ce mémoire se décompose en quatre chapitres.

◆ *Une première partie*, après description schématique du système optique de transfert de signaux et exposé des principes d'amplification et de non linéarité, présente, en tenant compte des potentialités des différentes familles vitreuses existant, le choix des matériaux adoptés et leurs perspectives d'applications.

◆ *La seconde partie* concerne l'élaboration, les caractérisations physico-chimiques et structurale des deux matrices vitreuses étudiées, à savoir borophosphate de niobium et tellurite.

◆ *La troisième partie* traite de l'étude spectroscopique. En fonction de la composition, l'absorption, l'émission, la durée de vie et le processus de 'Up Conversion' sont caractérisés, tout d'abord, pour les verres dopés exclusivement aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , puis en présence de l'ion sensibilisateur  $\text{Yb}^{3+}$  pour lequel l'efficacité de transfert d'énergie est mise en évidence. Dans ces deux matrices, l'effet perturbateur des ions  $\text{OH}^-$  sur les propriétés de luminescence est examiné.

◆ *Le quatrième chapitre* est consacré à la détermination du gain et de la réponse non linéaire en résonance des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  et/ou codopés ytterbium / erbium. Après description rapide des sources lasers utilisées, l'étude de l'amplification, du principe de la mesure à la

simulation du gain, est présentée. Une corrélation entre propriétés spectroscopiques et mesures de gain est mise en évidence. A partir du dispositif expérimental de la mesure de la non linéarité en résonance vers 1500nm et résolue dans le temps à partir d'impulsions femtosecondes ( $10^{-15}$ s), l'hyperpolarisabilité des verres est mesurée. L'ajout d'un faisceau à 980nm permet d'obtenir l'influence de l'inversion de population sur l'indice non linéaire. Enfin, une corrélation entre structure du matériau, propriétés spectroscopiques et indice non linéaire en résonance est discutée.

**Berthereau A.**, Thèse, Université de Bordeaux I, 1995

**Cardinal T.**, Thèse, Université de Bordeaux I, 1997

**Dutreilh-Colas M.**, Thèse, Université de Limoges, 2001

**Kapron F.P.**, Keck D.B., Maurer R.D., 'Radiation losses in glass optical waveguides', *Appl. Phys. Lett.*, 17 (1970) p423-425

**Riziat M.L.**, 'Introduction to high speed electronics and optoelectronics', *John Wiley & Sons* (1996)

**Wedding B.**, Franz B., 'Unregenerated optical transmission at 10Gbits/s via 204 standard single-mode fibre using a directly modulated laser diode', *Electron. Lett.*, 29 (1993) p402-404



# CHAPITRE I

INTRODUCTION A L'AMPLIFICATION

ET

A L'OPTIQUE NON LINEAIRE,

CHOIX DES MATERIAUX



Dans cette première partie, nous allons nous intéresser à la matière première de ce travail : le verre et plus particulièrement aux choix de la composition pour son application comme amplificateurs optiques. La particularité de ce travail est l'étude de la non linéarité en condition d'amplification dans un matériau vitreux possédant à la fois de hautes performances en matière de non linéarité et d'amplification à la longueur d'onde des télécommunications  $1,5\mu\text{m}$ .

Après une introduction à l'amplification et à l'optique non linéaire, nous verrons que ces deux propriétés nous imposent un choix de dopants pour la fonction d'amplification et un choix de matrices vitreuses pour répondre au mieux à l'exigence de la non linéarité. Enfin, l'enjeu de la compréhension de la relation entre ces deux effets et de la maîtrise de la non linéarité est présenté avant de finir par des exemples d'applications possibles de tels matériaux.

## I Généralités sur les systèmes optiques

Un système optique de transfert de signaux nécessite une source qui est le plus souvent un laser semi-conducteur et un détecteur. Entre les deux, se trouvent une fibre optique acheminant les signaux et les composants permettant de modifier, régénérer et mélanger les signaux.

### I.1 Fibre optique

Le transport de signaux optiques sur de longues distances nécessite l'utilisation de fibres optiques de très grande pureté chimique afin de limiter les pertes de propagation dans certaines fenêtres optiques, principalement autour de  $1,3\mu\text{m}$  et  $1,5\mu\text{m}$ . Dans ces conditions, elles permettent l'acheminement d'une grande quantité d'informations.

Constituées en silice vitreuse, les fibres optiques possèdent les principaux atouts :

- i) une large bande passante en fréquence, une très faible atténuation
- ii) une isolation électrique et électromagnétique
- iii) une petite taille et un faible poids
- iv) un faible coût de production industrielle.

### I.2 Optique intégrée

Les composants dits de 'liaison' ont pour fonction de relier les différents réseaux de fibres entre eux. Ces composants de liaison sont les coupleurs, les multiplexeurs - démultiplexeurs ou bien les isolateurs optiques. Les *coupleurs* permettent de distribuer un signal sur plusieurs lignes, les

*multiplexeurs - démultiplexeurs* de mélanger ou de séparer des signaux à des longueurs d'ondes différentes et les *isolateurs optiques* de protéger une source laser des signaux réfléchis.

La réalisation de composants d'optique intégrée sur verre nécessite une diversité de techniques telles que : échange ionique, diffusion de métaux, implantation ionique et méthodes de déposition (Chemical Vapor Deposition, Flame Hydrolysis Deposition...).

**L'échange ionique** est la technique la plus utilisée : il s'agit d'augmenter localement l'indice d'un verre (guide du signal) en remplaçant localement des ions mobiles contenus dans la matrice par d'autres ions différents tels que, par exemple,  $\text{Ag}^+$ . Cet échange est rendu possible par phénomène de diffusion entre un milieu donneur et un accepteur (le verre).

Dans le cas d'**implantation ionique** (bombardement d'ions à l'aide d'un implanteur ou immersion dans un plasma), le support utilisé est un substrat ou un verre massif sur lequel est déposé un dépôt. Cela entraîne une variation d'indice liée à une densification du réseau et/ou à la nature des ions implantés.

De plus en plus utilisée, **la technique de dépôt en phase vapeur** est une technique simple et d'une grande souplesse : possibilité de dopages et de géométries variés. Le principe consiste à déposer une couche dopée sur un support. Les motifs désirés sont délimités par le dépôt d'un masque sur le substrat en utilisant les procédés de photolithographie et de gravure classiques.

## II Introduction à l'amplification et à l'optique non linéaire

### II.1 L'amplification

Un amplificateur peut être décrit comme un dispositif permettant d'augmenter, dans le domaine optique, la puissance d'un signal dans un certain rapport qui définit le gain. Cependant, l'amplificateur optique ne régénère pas le signal et n'effectue pas non plus la mise en forme du signal à amplifier : il amplifie le signal au même titre que le bruit qui lui est associé.

Avant l'apparition des amplificateurs optiques, des répéteurs électroniques étaient utilisés. Ceux-ci, constitués d'un photodétecteur, d'un circuit électronique régénérant et d'une source pour la réémission, avaient pour inconvénient de dépendre, non seulement, du format et de l'unidimensionnalité des signaux à amplifier, mais également, de l'utilisation de composants optoélectroniques. La conception de systèmes de communications optiques a été révolutionnée par le développement de l'amplification optique. En effet, l'amplification optique, obtenue par un dispositif laser à matrice vitreuse ou bien à lasers semi-conducteurs pallie les inconvénients des répéteurs électroniques.

Ces deux types d'amplificateurs optiques fonctionnent sous le même principe physique : un faisceau lumineux incident est amplifié grâce à un apport extérieur d'énergie appelé « pompage ». L'amplificateur optique présente de nombreux intérêts qualitatifs par rapport aux répéteurs régénératifs. Les amplificateurs sont potentiellement bidirectionnels et insensibles à la forme et à la polarisation des signaux qui les traversent (débit modulation). Ils deviennent ainsi une solution avantageuse de remplacement. De plus, la bande passante dans un amplificateur optique n'est plus limitée par l'électronique et peut atteindre plusieurs centaines de gigahertz.

### II.1.2 Principes

Différentes techniques d'amplifications optiques ont été étudiées:

--- *amplificateurs à semi-conducteurs*, sensibles à la polarisation

--- *amplificateurs Raman et Brillouin*, qui nécessitent des puissances de pompe très élevées (>100mW) et des longueurs de fibres importantes

--- *amplificateurs à fibres dopées terres rares*, insensibles à la polarisation. Ils présentent de plus un facteur de bruit faible et une grande bande passante (2THz). Cette bande passante permet d'envisager la conception de systèmes ayant des débits de l'ordre de quelques dizaines de Gbits/s sur de très longues distances.

Un amplificateur optique à fibres dopées est constitué d'un tronçon de fibres de quelques mètres dans lequel des ions  $\text{Er}^{3+}$  ont été incorporés. Les atomes d'erbium sont excités par pompage optique. Les états excités forment ainsi un réservoir. Le transfert de l'état excité vers le niveau fondamental peut se faire de deux manières :

--- **par émission spontanée**

Les états électroniques excités ne sont pas stables. Plus ou moins vite, l'atome revient à son état fondamental en émettant un photon (figure I.1a). La durée de vie de l'état excité est le temps moyen au bout duquel cette émission spontanée se produit.

--- **par émission stimulée**

La présence d'un rayonnement incident provoque l'excitation d'un atome qui émet un photon ayant les mêmes caractéristiques que les photons incidents. Cela se produit à condition que l'énergie de ces photons soit « résonnante », c'est-à-dire que  $h\nu$  soit égale à l'écart d'énergie entre le niveau supérieur et le niveau inférieur. Dans cette émission induite, réciproque du processus d'absorption, le photon créé par l'atome en se désexcitant possède la même fréquence et la même direction de

propagation que le rayonnement incident. Ce processus, qui permet d'amplifier une onde lumineuse, est à la base du fonctionnement des lasers (figure I.1b).

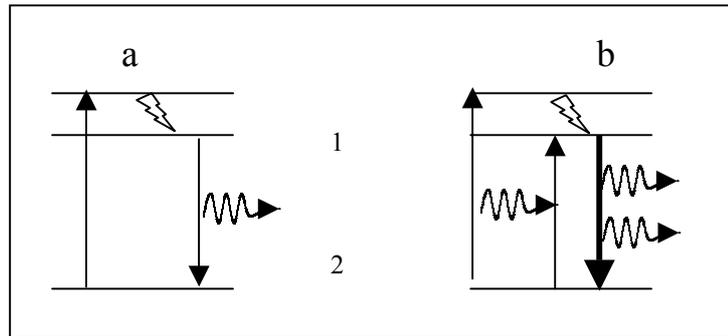


Figure I.1: Schéma d'émission spontanée (a) et stimulée (b).

### II.1.2.1 Laser à 3 niveaux

Le fonctionnement de l'amplification peut être décrit par un système d'évolution des populations à 3 niveaux (figure I.2).

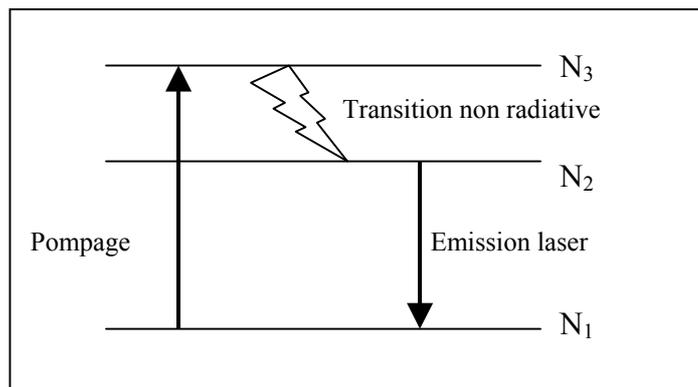


Figure I.2: Système à 3 niveaux d'énergie.

A l'équilibre thermodynamique, les atomes se trouvent dans le niveau fondamental ( $N_1$ ). Une radiation de fréquence appropriée les excite dans le niveau élevé ( $N_3$ ). Par transition non radiative, ils peuvent transiter vers un niveau d'énergie inférieure ( $N_2$ ). Cette relaxation non radiative est très rapide par couplage multiphonon avec la matrice hôte. Lorsque l'atome redescend à l'état fondamental, un photon est émis.

Le principe d'amplification est le suivant : après avoir provoqué par pompage optique une inversion de population entre deux niveaux d'énergie appropriés, des photons incidents, correspondant au signal à amplifier, sont envoyés dans le milieu actif pour déclencher l'émission de nombreux photons de même longueur d'onde.

L'inversion de population étant difficile à réaliser, la puissance à injecter dans le matériau doit être très élevée.

**La transition non radiative doit être efficace** pour permettre la désexcitation du niveau ( $N_3$ ) vers le niveau ( $N_2$ ) et **la durée de vie du niveau ( $N_2$ ) doit être assez longue** pour favoriser le peuplement de ce niveau. Ces conditions doivent permettre une bonne inversion de population.

### II.1.2.2 Laser à 4 niveaux

Le principe de ce système est similaire au précédent, à ceci près, que l'émission laser est suivie d'une autre transition non radiative ( $N_1 \rightarrow N_0$ ) comme le montre la figure I.3.

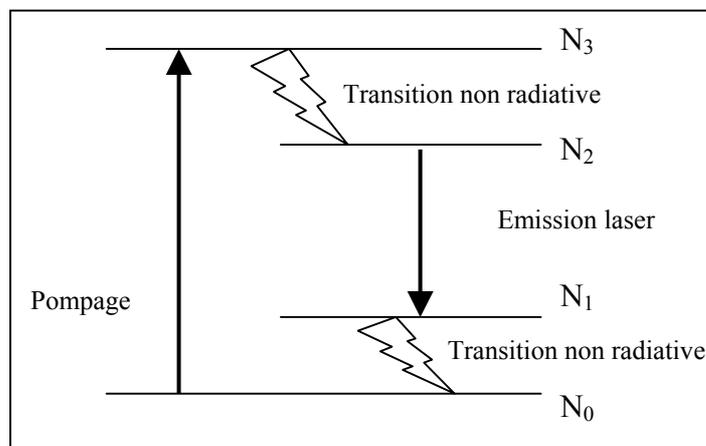


Figure I.3: Fonctionnement d'un laser à 4 niveaux.

La différence entre ce modèle et celui du système à 3 niveaux réside dans la puissance de pompe qui est généralement moins élevée dans cette configuration. Celle-ci correspond à un seuil laser faible. L'émission laser ( $N_2 \rightarrow N_1$ ) permet, en dépeuplant le niveau  $N_2$ , d'inverser la population sur le niveau  $N_1$  qui se vide par transition non radiative au profit du niveau fondamental  $N_0$ , faisant de ce laser, un laser parfait en raison de niveaux  $N_2$  et  $N_1$  continuellement vides.

### II.1.2.3 Amplification du signal

Le modèle d'un amplificateur optique est illustré par le schéma de la figure I.4.

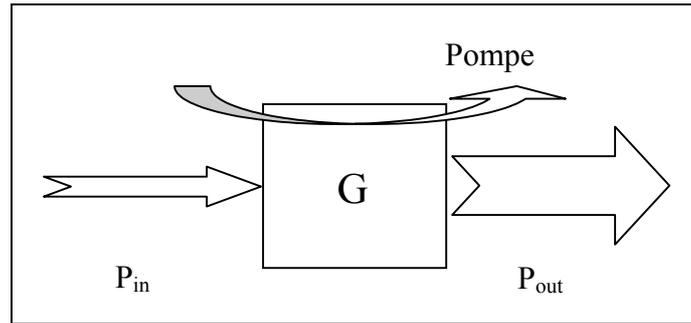


Figure I.4 Modèle d'un amplificateur optique,  $G$  étant le gain optique.

Le principe consiste à élever par émission stimulée le niveau du signal d'entrée. La puissance de sortie,  $P_{out}$ , s'écrit, en conservant l'énergie, en fonction de la puissance de pompe  $P_{pompe}$  et de la puissance du signal incident  $P_{in}$ :

$$P_{out} = G * P_{in} < P_{in} + P_{pompe} \quad \mathbf{I.1}$$

Au cours de sa propagation dans la fibre optique, la puissance du signal de pompe décroît par absorption entraînant une réduction de l'inversion de population. Une diminution de gain peut se produire dans le cas d'une accumulation trop importante de l'ASE (Emission Spontanée Amplifiée) engendrant ainsi une saturation des étages amplificateurs suivants.

Les besoins des systèmes de télécommunication induisent une augmentation des débits d'information. Jusqu'à présent, cette augmentation a été rendue possible grâce, non seulement, aux progrès technologiques obtenus dans le domaine des diodes laser et des réseaux de diffraction, mais aussi à l'élargissement de la bande passante. Il est actuellement possible de véhiculer, dans une fibre, plusieurs signaux (longueurs d'onde différentes) pour former des canaux d'information indépendants qui seront répartis entre les différents utilisateurs. La bande passante doit être la plus large possible pour accroître le nombre de canaux d'information. De plus, pour transmettre simultanément plusieurs signaux à des longueurs d'onde différentes, il faut que chacun puisse être amplifié de la même manière. Cela se traduit par l'exigence supplémentaire d'avoir un gain constant sur toute la bande d'amplification du matériau.

**Un amplificateur dopé  $Er^{3+}$ , pour être prometteur, doit présenter une courbe de gain uniforme entre 1520 et 1570nm, bande actuellement utilisée.**

### II.1.3 Configuration d'un amplificateur à fibre dopée

Le schéma d'un amplificateur à fibre dopée est représenté sur la figure I.5.

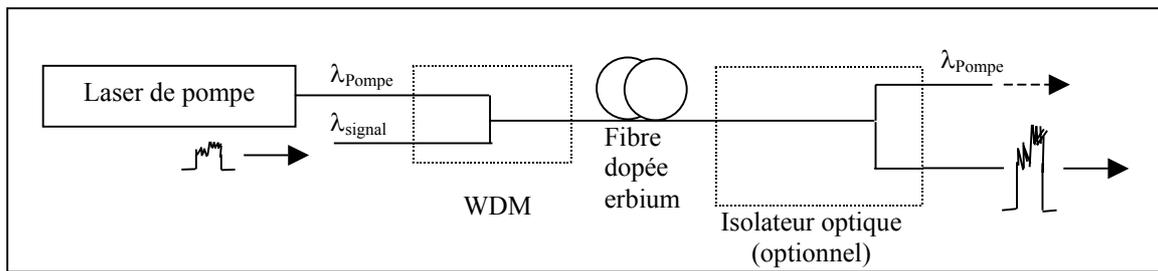


Figure I.5: Schéma de base d'un amplificateur à fibre dopée  $Er^{3+}$ .

La lumière, provenant de la pompe, excite les ions  $Er^{3+}$  au niveau d'énergie supérieure ce qui permet de réaliser l'inversion de population. Le multiplexeur optique (WDM), sélectif en longueurs d'onde, effectue, dans la fibre dopée, le couplage du signal de transmission (1550nm) et du signal de pompe (980 ou 1480nm). Il doit présenter une perte d'insertion faible des différentes longueurs d'onde afin d'optimiser le rendement optique du système. L'isolateur optique permet d'éviter les oscillations et d'assurer la stabilité en bloquant tous les faisceaux lumineux susceptibles de revenir en aval. Le signal de pompe peut être couplé dans la fibre en co-propagation ou en contre-propagation.

### II.2 L'optique non linéaire

L'ensemble des phénomènes résultant d'une interaction rayonnement - matière ayant une réponse diélectrique non linéaire en fonction de l'excitation est regroupé sous l'appellation : Optique Non Linéaire.

Les propriétés optiques d'un matériau découlent de l'interaction d'une onde (champs électrique et magnétique) avec la matière. La composante électrique sera essentiellement responsable de la déformation des nuages électroniques. L'action de la composante magnétique sur ces particules chargées est considérée comme négligeable. Lorsqu'un champ électrique, associé à l'onde lumineuse, est appliqué à la matière (noyaux, et électrons), les charges positives qui la constituent se déplacent suivant la direction du champ appliqué tandis que les charges négatives (électrons) se déplacent en sens inverse. Ayant une masse largement inférieure à celle des noyaux et selon l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère les noyaux immobiles, seuls les électrons sont considérés en mouvement créant ainsi des dipôles dans le matériau oscillant dans le domaine des

fréquences optiques ( $10^{13} - 10^{17}$  Hz) (figure I.6). Nous parlons alors d'un phénomène de polarisation induite microscopique.

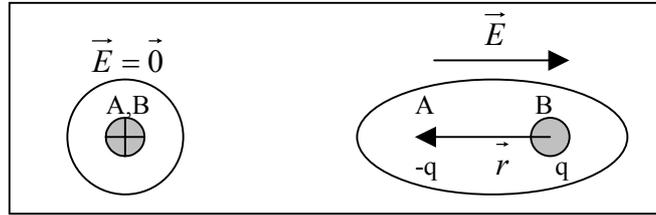


Figure I.6: Polarisation induite microscopique, A étant le barycentre du nuage électronique, B celui de la charge positive et R la distance entre A et B.

### II.2.1 Définition de l'optique non linéaire

Pour de faibles intensités, la polarisation induite est directement proportionnelle à l'amplitude du champ électrique extérieur. La réponse optique du matériau est considérée comme linéaire. En présence d'une onde plus intense, un signal non linéaire, qui n'est plus négligeable, se superpose amenant ainsi une distorsion du signal. Après excitation par un champ  $\vec{E}$  de fréquence  $\omega$ , une réponse non linéaire oscillant à  $\omega$  mais aussi à  $2\omega, 3\omega\dots$  va alors apparaître. Il s'agit d'un phénomène de génération d'harmoniques.

Un solide non polaire, contenant un grand nombre de molécules placées dans un champ électrique, va se comporter comme une distribution volumique de dipôles induits se caractérisant par un moment dipolaire volumique  $\vec{P}$  appelé *polarisation macroscopique du milieu [Shen]* :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots) \quad \mathbf{I.2}$$

avec  $\chi^{(n)}$ : tenseur de la fonction de réponse de rang  $n+1$  dans l'espace direct

$\vec{E}$  : champ électrique extérieur appliqué au milieu

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

**La susceptibilité linéaire,  $\chi^{(1)}$** , représente le terme dominant de P. Ses effets sont caractérisés par l'indice de réfraction  $n$  et par le coefficient d'absorption  $\alpha$ .

**La susceptibilité d'ordre 2,  $\chi^{(2)}$** , est responsable de

--- la modification linéaire de l'indice de réfraction en présence de champ électrique. Il s'agit de l'effet Pockels. Cet effet correspond à un effet électro-optique linéaire où la variation de l'indice de réfraction d'un matériau est proportionnelle au champ électrique externe appliqué.

--- la génération de second harmonique (GSH) qui permet le doublage en fréquence de l'onde incidente,  $\omega$ , se propageant dans le milieu non linéaire considéré. Il est intéressant de noter que la GSH ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques.

**La susceptibilité d'ordre 3,  $\chi^{(3)}$** , est responsable des effets suivants:

--- le mélange à 4 ondes

--- les diffusions Raman et Brillouin

--- l'effet Kerr qui correspond à un effet électro-optique non linéaire. Il s'agit de la variation de l'indice linéaire du matériau en fonction de l'intensité du faisceau lumineux incident.

## II.2.2 Polarisation macroscopique dans les verres

### II.2.2.1 Expression de la polarisation

D'un point de vue des propriétés physiques et optiques, les verres sont des milieux isotropes et considérés comme des diélectriques parfaits. De ce fait, toutes les contributions du second ordre de la polarisation s'annulent et les fonctions de réponses paires, en particulier d'ordre deux ( $\chi^{(2)}$ ), seront nulles. Les composantes du tenseur d'ordre trois ( $\chi^{(3)}$ ) seront donc à l'origine des premières non linéarités. La composante linéaire  $\chi^{(1)}$  de la polarisation se réduit à une matrice 3\*3, diagonale dans le repère principal avec tous ses termes égaux.

Dans un champ électrique de fréquence  $\omega_s$ , sondant un milieu soumis à un champ intense (pompe) de fréquence  $\omega_p$ , d'après le formalisme de Maker *et al* [Maker], la polarisation de 3<sup>ème</sup> ordre, dans le cas d'une réponse instantanée, s'écrit :

$$P_i^{(3)}(\omega_s) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sigma_{\omega_p, \omega_p, \omega_s} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_s, \omega_p, \omega_p, \omega_s) E_j(\omega_p) E_k(\omega_p) E_l(\omega_s) \quad \mathbf{I.3}$$

avec  $\sigma$  : facteur de dégénérescence représentant le nombre possible de permutations des fréquences des champs électriques excitateurs. Celui-ci donne le nombre de termes à l'origine de la polarisation non linéaire.

Les sommations sur les indices i, j, k et l et les combinaisons possibles de différentes fréquences de champs montrent qu'il existe de nombreux termes susceptibles de créer une polarisation non linéaire  $P_i^{nl}(\omega)$ . La susceptibilité du troisième ordre,  $\chi_{ijkl}^{(3)}$ , est un tenseur de rang 4, comportant 81 composantes qui se simplifient en 23 composantes non nulles dont 3 indépendantes, dans le cas de matériaux isotropes. Les expressions sont les suivantes :

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{zzzz}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)} \quad \mathbf{I.4}$$

$$\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)} = \frac{1}{3}\chi_{xxxx}^{(3)} \quad \mathbf{I.5}$$

### II.2.2.2 Effets non linéaires sur la propagation dans le milieu

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ interne, chaque dipôle en oscillant engendre une onde électromagnétique dont les fréquences de vibration et les phases respectives sont déterminées par les champs externes excitateurs. Ces derniers vont se comporter comme des sources de champs électromagnétiques. De nouveaux termes apparaissent alors dans l'expression de la polarisation. Si les phases sont corrélées de manière constructive, les champs générés par ces dipôles s'additionnent et une onde à la fréquence de vibration des dipôles va se propager.

La compréhension du couplage des différentes ondes incidentes avec les termes créés dans le matériau non linéaire est expliquée par les équations de Maxwell (Annexe I.1).

### II.2.3 Effet Kerr Optique

L'effet Kerr optique, découvert par G.Mayer et F.Gires en 1964 [Mayer], représente la variation de l'indice et de la vitesse de propagation selon la direction de polarisation.

L'indice de réfraction est défini par la relation suivante :

$$n(\omega) = n_0(\omega) + n_2(\omega)I \quad \mathbf{I.6}$$

avec  $n_0$  : indice de réfraction linéaire (indice pour des champs électriques peu intenses)

$n_2(\omega)$  : facteur de proportionnalité entre la variation d'indice induite et l'intensité (I) du champ électrique associé à l'onde lumineuse.

L'effet Kerr s'accompagne d'un changement de phase,  $\Delta\phi$ , du champ électrique en fonction du temps :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 z I(t)^2 \quad \mathbf{I.7}$$

avec  $I(t)$  : densité de puissance du champ électrique

$z$  : libre parcours moyen

$\lambda$ : longueur d'onde

mais également d'un déplacement en fréquence :

$$\Delta\omega(t) = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 z \frac{dI(t)^2}{dt} \quad \mathbf{I.8}$$

$n_2(\omega)$  a plusieurs origines : électronique, nucléaire et thermique [Adair 1989] [Vogel].

**L'origine électronique** résulte de la perturbation des orbitales électroniques par le champ électrique de l'onde. Les orbitales les plus concernées sont les plus éloignées du noyau. Dans le cas de phénomènes hors résonance, les temps de réponse sont de l'ordre quelques femtosecondes ( $10^{-15}$ s).

**L'origine nucléaire** a, quant à elle, différentes origines telles que la réorientation moléculaire, la redistribution moléculaire et les phénomènes d'origines vibrationnelle ou librationnelle. Ces effets nucléaires ne seront observables dans les matériaux solides que sous l'effet de lasers très intenses. Des molécules, ayant un moment dipolaire dans la direction du champ exciteur, s'alignent le long du champ électrique. Les temps caractéristiques sont de l'ordre de la picoseconde ( $10^{-12}$ s). La redistribution moléculaire, produite à la suite de l'application d'un champ intense, est peu probable dans les verres.

Pour ce qui est de **l'origine thermique**, l'absorption de l'onde électromagnétique par le matériau entraîne un réchauffement responsable de la variation d'indice. Les temps caractéristiques sont de l'ordre de la milliseconde ( $10^{-3}$ s). Cette variation peut s'écrire :

$$\Delta n_{th} = \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T = \frac{\partial n}{\partial t} \frac{\Delta Q}{C_p \rho} \quad \mathbf{I.9}$$

avec  $\Delta Q$  : énergie délivrée par l'impulsion lumineuse absorbée par le matériau de chaleur spécifique ( $C_p$ ) et de densité ( $\rho$ )

Les temps de vie caractéristiques de ces trois processus étant différents, ils peuvent être séparés par un choix judicieux de la durée de l'impulsion lumineuse de mesure et de la cadence du laser.

## II.2.4 Relation entre la susceptibilité d'ordre 3 et l'indice non linéaire

L'annexe I.2 présente en détail les différentes étapes qui permettent de remonter à la relation entre la susceptibilité d'ordre 3 et l'indice non linéaire. N'est présentée ici que la relation qui lie ces deux paramètres.

La susceptibilité non linéaire d'ordre 3 s'écrivant  $\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi^{(3)} - i\chi^{(3)}$ , la partie imaginaire du  $\chi^{(3)}$  peut être négligée lors de processus non résonnants. L'indice non linéaire  $n_2$ , défini par la relation I.6, peut être calculé à partir de la partie réelle de la susceptibilité d'ordre 3 par l'expression suivante :

$$n_2 = \frac{\sigma \chi_{xxxx}^{(3)}}{4\epsilon_0 n_0^2 c} \quad \text{I.10}$$

## II.2.5 Matériaux vitreux et indice non linéaire

Les matériaux présentant un fort  $\chi^{(3)}$  peuvent être de différentes natures : organiques, vitreux ou semi-conducteurs. Pour être un bon candidat en terme de non linéarité, le matériau doit avoir une variation rapide et importante de l'indice de réfraction couplée à des pertes optiques faibles. Le facteur de mérite rendant compte de ces paramètres peut être défini comme [Friberg]:

$$F = \frac{n_2}{\alpha \tau} \quad \text{I.11}$$

avec  $n_2$  : coefficient d'indice non linéaire

$\alpha$  : coefficient d'absorption

$\tau$  : temps de réponse du matériau

Les polymères et les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au dessus de  $2\mu\text{m}$ . En revanche, ils sont à exclure, pour des applications dans le domaine des télécommunications ( $1,5\mu\text{m}$ ), du fait de leur faible stabilité chimique et physique due, notamment, à leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

Notre choix s'est orienté vers les matériaux vitreux inorganiques au détriment des monocristaux de fabrication délicate et coûteuse. De plus, ils présentent l'avantage d'être faciles à élaborer et à mettre en forme. Il est également possible de moduler les propriétés optiques en modifiant leur composition chimique.

Un verre est, par définition, un liquide surfondu solidifié grâce à l'accroissement brutal de la viscosité obtenu par refroidissement rapide à partir de la phase liquide.

Les oxydes qui le composent ont été classés en trois groupes selon leur aptitude à former un verre [Zachariasen] :

--- les *formateurs de réseau* capables de former un verre à eux seuls ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ...)

--- les *modificateurs de réseau* qui, par leur introduction, modifient le 'réseau formateur' et ses propriétés physiques. Il s'agit, principalement d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux.

--- les *intermédiaires* qui, suivant la composition du verre, ont une fonction soit de formateur soit de modificateur.

La variation de l'indice de réfraction d'un matériau, hors résonance, due à un champ électrique de forte intensité est attribuée à la distorsion des nuages électroniques les plus éloignés du noyau. De ce fait, plus les atomes sont gros, plus les électrons périphériques sont loin du noyau et donc sensibles au champ électrique appliqué. Ils deviennent donc plus polarisables et hyperpolarisables.

La figure I.7 réfère les valeurs relatives de l'indice non linéaire, par rapport à  $\text{SiO}_2$ , mesuré à  $1,5\mu\text{m}$  pour les différentes familles vitreuses [Vogel] [Adair 1987] [Jeansannetas][Cardinal 1999][Fargin 1999].

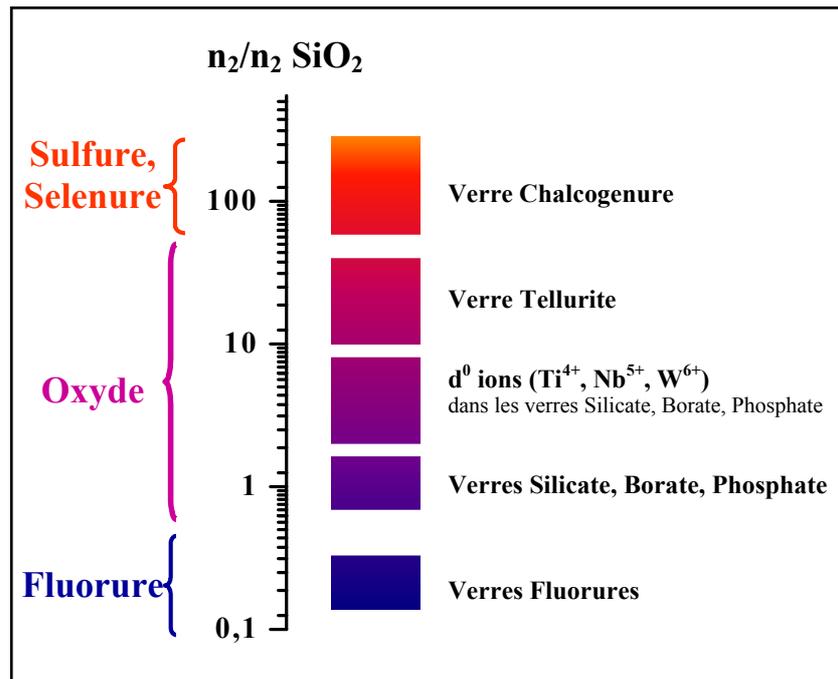


Figure I.7: Echelle de l'indice non linéaire à  $1,5\mu\text{m}$  pour différentes matrices.

### II.2.5.1 Les halogénures

Les verres fluorés présentent les indices non linéaires les plus faibles. Bien que l'hyperpolarisabilité augmente dans la série  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ , ils ne peuvent être considérés comme des candidats potentiels. De plus, ils sont difficiles à vitrifier.

### II.2.5.2 Les chalcogénures

Avec les plus forts  $n_2$ , les verres chalcogénures semblent être les meilleurs candidats. Cependant, les verres sélénieux, par exemple, présentent des gaps électroniques qui empiètent dans le domaine des fréquences des télécommunications.

### II.2.5.3 Les oxydes

Dans le proche infrarouge, les verres oxydes présentent l'avantage d'avoir un faible coefficient d'absorption et une faible dispersion d'indice. C'est pour cette raison que la silice est utilisée comme guide d'onde. Ils sont, de plus, relativement stables, faciles à vitrifier et à mettre en forme. Bien que leur indice non linéaire soit faible, ils peuvent être considérés comme de bons candidats pour servir de matrice vitreuse de base pour notre étude.

Leurs compositions doivent, bien entendu, exclure les ions de transition, autres que  $d^0$  et  $d^{10}$ , dont les transitions ( $t_{2g}-e_g$ ) aboutissent à une résonance proche des longueurs d'onde d'application.

Rappelons qu'il n'est pas facile de corrélérer la nature de l'oxyde formateur vitreux aux propriétés non linéaires. Cependant, l'effet d'addition de certains cations modificateurs tend à augmenter l'indice non linéaire  $n_2$ . En effet, l'ajout d'ions modificateurs alcalins ou alcalino-terreux crée des liaisons ioniques augmentant ainsi la densité électronique des oxygènes impliqués et donc leur polarisabilité et leur hyperpolarisabilité. Les cations présentant un doublet libre  $ns^2$ , donc très polarisables, exaltent la non linéarité [Nasu]. Les résultats obtenus à l'I.C.M.C.B. le prouvent [Berthereau]. Les études récentes sur des verres oxydes contenant des ions  $d^0$  (oxydes intermédiaires :  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$ ) ont démontré que l'hyperpolarisabilité de ces cations influence très fortement les susceptibilités d'ordre 3 faisant de ces verres de très bons candidats [Cardinal]. L'indice non linéaire reste néanmoins moins élevé que celui des verres contenant des cations avec un doublet libre  $ns^2$ .

### II.3 Enjeu de la non linéarité en condition d'amplification

Jusqu'à maintenant, les mesures de l'indice non linéaire de matériaux organiques, inorganiques ou hybrides ont été réalisées hors résonance. Les critères de qualité, pour des applications optoélectroniques, concernent une importante et rapide variation de l'indice de réfraction d'origine électronique et une faible variation de l'indice de réfraction d'origine thermique, due à l'absorption de l'onde électromagnétique.

Les matériaux, les plus étudiés, sont les *verres inorganiques* bien qu'ils aient un indice non linéaire moins élevé que les semi-conducteurs (exemple : GaAlAs) et les *verres dopés par des particules semi conductrices* (CdS, CdSe) qui ont un temps de réponse plus long et une absorption résiduelle aux longueurs d'onde de mesure [Stegeman 1988]. Les verres inorganiques présentent l'avantage, également, d'avoir les temps de réponse les plus courts et une faible absorption.

- L'originalité de cette étude repose sur la mesure de l'indice non linéaire de matériaux en résonance à  $1,5\mu m$ . L'observation de la variation de l'indice non linéaire en résonance a été

observée avec des temps de réponse de l'ordre de la femtoseconde et a permis de confronter les résultats expérimentaux aux connaissances actuelles en terme d'optique non linéaire.

- La compréhension de la relation entre la résonance (états excités) et la non linéarité est une étude importante pour prédire la variation de l'indice non linéaire dans les matériaux lasers pour les lasers de puissance (Laser Mégajoule) et pour des applications de commutation optique.

### III Matériaux amplificateurs à forte non linéarité optique

#### III.1 Choix des dopants

Un matériau vitreux, siège de l'effet laser, est constitué d'un ensemble de cations, appelés couramment dopants, inclus dans une matrice solide. Parmi les dopants susceptibles d'être actifs au sein du matériau, les terres rares ont été retenues pour leurs propriétés spectroscopiques particulièrement intéressantes (spectres d'absorption et d'émission étroits, durées de vie longues...). Ces terres rares peuvent être introduites dans le verre de différentes manières. La plus courante est de les incorporer sous forme solide (poudre) au cours de la vitrification. D'autres techniques peuvent être utilisées telles que l'implantation ionique [*Snoeks*], les sols-gels [*Hoshino*], le dépôt en phase vapeur [*Shuto*] ou en phase liquide.

##### III.1.1 Les Lanthanides

Les lanthanides se caractérisent par une couche électronique 4f incomplète et des couches externes 5s, 5p et 6s entièrement remplies. Les électrons de la couche 4f sont protégés de l'influence des champs extérieurs par les couches 5s et 5d qui jouent un rôle d'écran.

##### III.1.2 L'ion $\text{Er}^{3+}$

Notre choix s'est porté sur l'ion  $\text{Er}^{3+}$  qui émet dans le domaine 1530-1570nm.

Les niveaux d'énergie 4f correspondant à chaque état possible  $^{2S+1}L_J$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  sont schématisés sur la figure I.8.

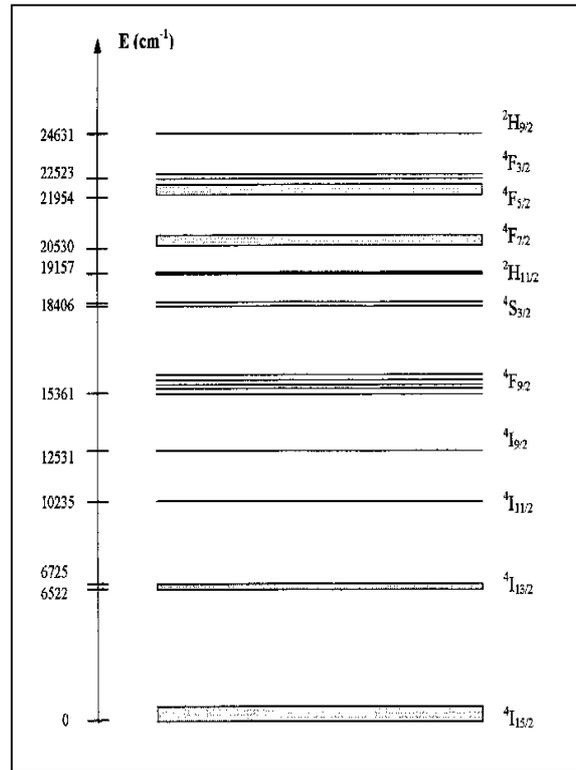


Figure I.8: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $Er^{3+}$ .

Ce schéma indique les positions relatives des niveaux excités par rapport au niveau fondamental  ${}^4I_{15/2}$ . Les transitions de type 4f-4f entre ces niveaux sont interdites par les règles de Laporte. Lorsque l'ion  $Er^{3+}$  se trouve dans un réseau vitreux, les transitions au sein d'une même couche deviennent possibles car il y a mélange des parités dû :

- soit à la distorsion du site de  $Er^{3+}$ ,
- soit au mélange avec des états de la bande de transfert de charge.

L'émission à 1500nm est obtenue à partir d'une configuration à 3 niveaux [Polman]. Cette émission correspond à la transition de l'état métastable  ${}^4I_{13/2}$  vers l'état fondamental  ${}^4I_{15/2}$ . Pour obtenir cette émission, il est préférable d'exciter soit à 1480nm (transition  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) soit à 980nm (transition  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ).

Une excitation à 1480nm présente l'inconvénient d'être proche de la longueur d'onde d'émission. Pour limiter les pertes par réabsorption, les matériaux doivent être faiblement dopés conduisant à une diminution du gain. C'est pourquoi, il est préférable d'utiliser l'excitation à 980nm. Le coefficient d'absorption à 980nm étant faible, il faut donc augmenter la concentration en ions  $Er^{3+}$  pour absorber l'énergie d'excitation sur plusieurs centimètres, ce qui provoque un phénomène d'extinction de luminescence par effet de concentration.

Les ions  $\text{Yb}^{3+}$  sont généralement utilisés comme sensibilisateurs car l'unique niveau excité 4f correspond au niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  ce qui permet un transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  [Van Der Ziel][Johnson].

### III.1.3 L'ion $\text{Yb}^{3+}$

L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est un système simple à deux niveaux d'énergie qui possède un niveau absorbant entre 960nm et 1000nm. Après absorption à 980nm, on assiste à un transfert d'énergie de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  (niveau  $^2\text{F}_{5/2}$ ) vers l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (niveau  $^4\text{I}_{13/2}$ ) sans perte notable d'énergie (figure I.9).

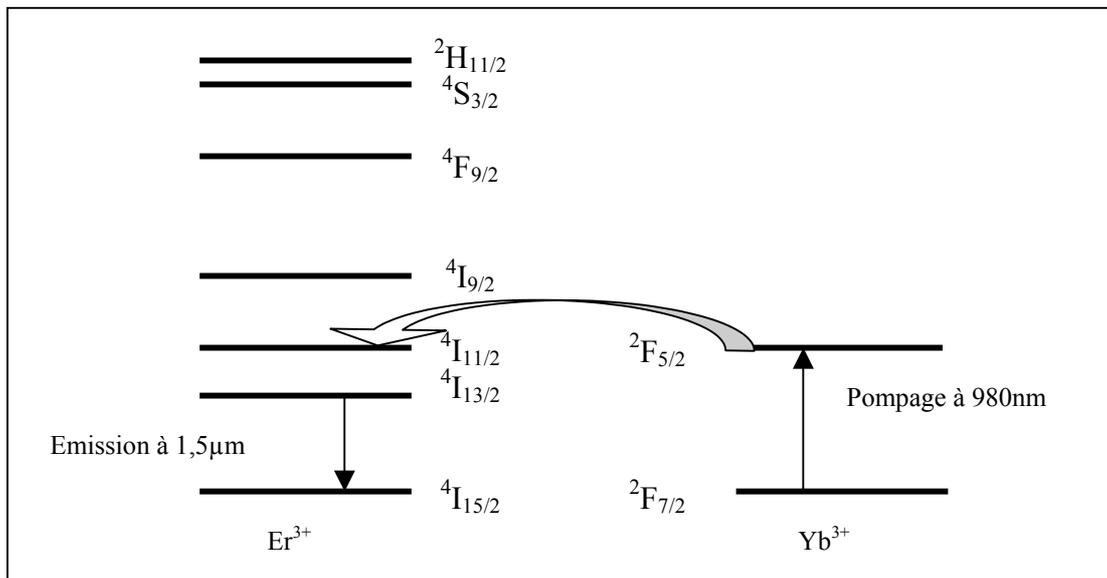
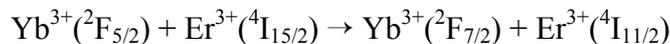


Figure I.9: Schéma du transfert énergétique  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ .

Le niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de  $\text{Yb}^{3+}$  ayant une énergie très proche du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$ , le transfert d'énergie quasi résonant entre ces deux niveaux peut être schématisé comme suit [Auzel]:



L'ion  $\text{Er}^{3+}$ , après une relaxation non radiative vers le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$ , émet un photon à 1550nm correspondant à la transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , le niveau  $^4\text{I}_{15/2}$  étant le niveau fondamental.

Le codopage ytterbium – erbium, par rapport à un autre type de codopage, présente l'avantage de mettre en jeu un nombre de phonons et une fréquence moins élevés améliorant ainsi le rendement global de luminescence.

## III.2 Choix des matrices vitreuses

En tenant compte des travaux de A. Berthereau [Berthereau] et de T. Cardinal [Cardinal], notre choix s'est porté sur la matrice borophosphate de niobium et la matrice tellurite.

### III.2.1 Matrice borophosphate

Sur le plan spectroscopique, les verres phosphates sont très performants. Dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts). En effet, ils peuvent supporter des concentrations en terres rares très importantes sans montrer une extinction de luminescence par effet de concentration [Ohtsuki]. Dans ces verres, les terres rares ont des sections efficaces d'émission élevées et des durées de vie relativement longues. Cependant, les verres phosphates peuvent être sensibles à l'eau. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. Notre choix s'est porté sur des verres borophosphates. Ceux-ci ont été caractérisés par J.F. Ducel *et al* [Ducel 1993] [Ducel 1992]. Ils se placent dans le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  et, plus précisément, sur la droite de composition  $x\text{NaPO}_3-(1-x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  à l'intérieur d'un large domaine vitrifiable. L'analyse thermique différentielle ne détecte pas de phénomène de cristallisation pour une vitesse d'acquisition de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  pour les compositions  $x=5\%$  et  $50\%$ , révélant ainsi une structure très désordonnée et fortement réticulée. De plus, pour  $x=5\%$ , un minimum de solubilité dans l'eau a été observé.

Afin d'augmenter l'indice non linéaire, T. Cardinal [Cardinal] a ajouté  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  à la matrice  $95\text{NaPO}_3 - 5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Il a été montré que l'exaltation de la non linéarité avec le taux croissant de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  introduit était liée à un changement structural du réseau vitreux entre 20 et 30% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . [Fargin 1998] entraînant parallèlement un renforcement de la durabilité chimique (figure I.10) :

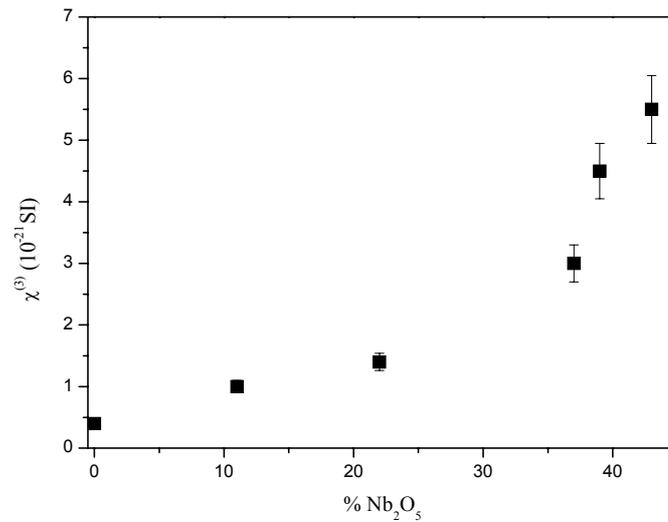


Figure I.10: Susceptibilité d'ordre 3 en fonction du pourcentage molaire en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> introduit dans la matrice borophosphate.

### III.2.2 Matrice tellurite

D'après la figure I.7, les verres tellurites semblent être, à l'heure actuelle, des matériaux de choix, non seulement, pour leur indice non linéaire très élevé, mais aussi, pour leur résistance à la corrosion. Ces verres possèdent un indice de réfraction élevé et une bonne transmission dans le visible et l'infrarouge jusqu'à environ 5 $\mu$ m. A. Berthereau a montré que l'évolution de l'indice non linéaire était liée, d'une part, à la concentration en oxyde de tellure et, d'autre part, à la nature des ions modificateurs ajoutés à la matrice [Berthereau]. La figure I.11 montre la grande flexibilité de composition de ces verres. Il est encore possible d'augmenter le  $\chi^{(3)}$  en additionnant des ions modificateurs suivant la série de structure électronique externe  $d^{10} < ns^2np^6 < d^0 < ns^2$ .

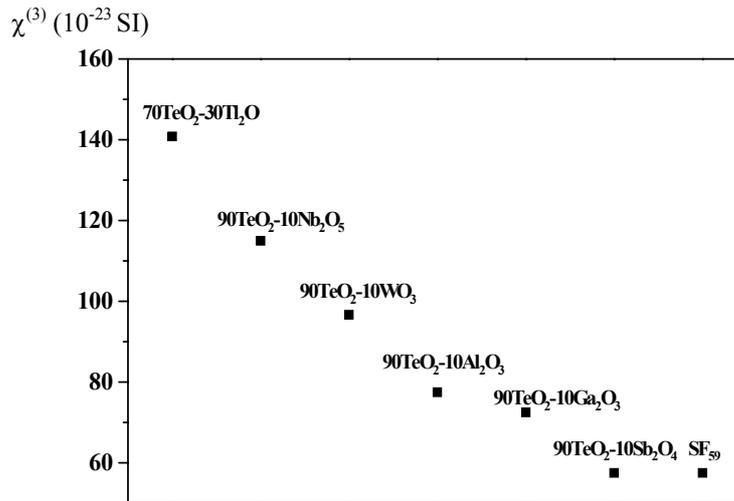


Figure I.11: Variation du  $\chi^{(3)}$  dans les verres tellurites en fonction de la nature de l'ion modificateur introduit.

L'inconvénient des verres tellurites est leur faible énergie de phonons ( $700\text{cm}^{-1}$ ) qui limite les transferts non radiatifs et entrave l'inversion de population, dans le cas de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , pour une excitation à 980nm (paragraphe II.1.2).

### III.3 Choix des matériaux non linéaires et amplificateurs

Pour répondre au critère de non linéarité et d'amplification, notre choix s'est porté, à la fois, sur les matrices borophosphate de niobium et tellurite dopées aux terres rares. Dans les deux systèmes, les compositions vitreuses étudiées sont les suivantes:

- $(1-y-z)((1-x) (0.514 \text{ Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0.436 \text{ NaPO}_3 - 0.05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - x \text{ Nb}_2\text{O}_5) y \text{ Er}_2\text{O}_3 - z \text{ Yb}_2\text{O}_3$

où l'oxyde de niobium est destiné à apporter une hyperpolarisabilité et l'introduction de  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  permet d'ajuster la quantité d'ions  $\text{Na}^+$ , en accord avec les conditions d'échange d'ions  $\text{Ag}^+ / \text{Na}^+$  optimisées récemment pour la mise en forme de guide d'onde optique [Martin].

- $(1-y-z)((1-x) \text{ TeO}_2 - x \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - y \text{ Er}_2\text{O}_3 - z \text{ Yb}_2\text{O}_3$

où  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  permet d'améliorer les propriétés de luminescence des verres tellurites présentées dans le chapitre III.

## IV Perspectives d'applications de matériaux amplificateurs à fort $\chi^{(3)}$

Les applications potentielles de tels matériaux présentant ces caractéristiques peuvent être multiples.

### IV.1 Compression d'impulsions et propagation soliton sous régime d'amplification

Toute impulsion se déplaçant dans un milieu, fibres optiques par exemple, subit un élargissement temporel du à la dispersion d'indice intrinsèque du matériau guidant. Ce phénomène est d'autant plus sensible que la distance parcourue dans le milieu est importante. Dans le domaine des télécommunications optiques, l'élargissement des impulsions, du à la dispersion dans la fibre optique, est le principal facteur limitant pour obtenir des taux de transfert élevés.

L'atout des matériaux non linéaires, présentant un  $\chi^{(3)}$  important, est d'élargir le spectre en fréquence de l'impulsion lumineuse sans élargissement temporel. Ainsi, l'automodulation de phase créée par effet Kerr permet d'obtenir la compression d'une impulsion qui vient équilibrer la dispersion d'indice.

Dans un tel milieu, il est également possible de faire propager une onde particulière appelée soliton. Il s'agit d'impulsions optiques stables qui sont générées à la suite d'un phénomène de compensation entre la dispersion 'naturelle' et l'effet non linéaire d'ordre trois. L'intérêt des solitons est la possibilité, pour des impulsions très courtes, de se propager sur des distances idéalement illimitées sans distorsion de signal.

**Des matériaux susceptibles d'allier, simultanément, ce type de propagation et l'amplification optique régénératrice de signal représentent un atout important pour les communications longues distances à très hauts débits.**

### IV.2 Commutation optique

Avec l'avènement des lasers de puissance, la commutation optique à partir de matériaux à fort  $\chi^{(3)}$  suscite un vif intérêt scientifique et technologique et fait l'objet de nombreux travaux [*Jensen*] [*Friberg*] [*Lattes*] [*Stegeman 1989*].

L'objectif d'un commutateur optique est d'obtenir un système ultra rapide (sub-picoseconde -  $10^{-15}$ s) afin de concurrencer voire supplanter les composants électroniques dont le temps de réponse est de l'ordre de la picoseconde.

L'un des commutateurs optiques le plus prometteur est le coupleur optique directionnel. Le dispositif (figure I.12) permettrait de réaliser une commutation entre deux guides d'onde amplificateurs juxtaposés. Le principe repose sur le recouvrement des champs évanescents qui permet aux deux guides d'échanger de l'énergie périodiquement.

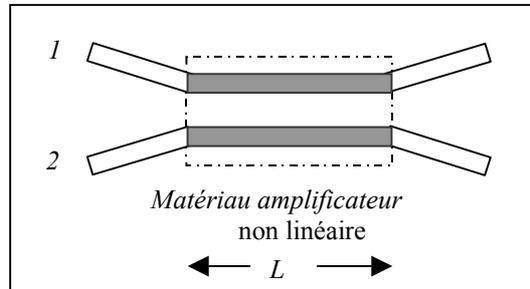


Figure I.12: Schéma du coupleur directionnel.

Lorsque l'intensité lumineuse est faible, l'onde introduite dans le guide 1 est transférée dans le guide 2 par couplage évanescent. Lorsque l'intensité lumineuse est plus élevée, les effets non linéaires modifient le couplage. Le guide 2 reçoit alors moins d'énergie lumineuse. Le seuil de couplage n'étant pas atteint, l'intensité est cantonnée dans le guide 1.

La commutation du faisceau dans l'un ou l'autre guide est alors réalisée en fonction de la puissance.

## V Conclusion

Dans ce chapitre, les concepts de l'optique non linéaire et de l'amplification optique ont été rappelés. En tenant compte des meilleurs compromis (composition chimique, habilité à vitrification, qualité optique, ions activateurs et propriétés de non linéarité), deux familles de verres oxydes ont été choisies afin d'en étudier la bi-fonctionnalité : non linéarité couplée à l'amplification optique.

## ANNEXE I.1: Equation des ondes non linéaires par les équations de Maxwell

L'équation de propagation du champ électrique peut être déterminée par les équations de Maxwell qui s'écrivent dans un milieu par :

$$\nabla \times \vec{E} = -\left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) \quad \nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0$$

avec  $\vec{D}$  : vecteur induction électrique ( $D = \epsilon_0 E + P$ ,  $P$  étant la polarisation ou la densité de moment électrique)

$\vec{B}$  : vecteur induction magnétique

$\vec{H}$  : vecteur champ magnétique ( $H = \frac{1}{\mu_0} B - M$ ,  $M$  étant l'aimantation ou la densité de moment magnétique)

$\vec{J}$  : vecteur densité surfacique de courant ( $J = \sigma E$ )

$\rho$  : densité volumique de charge

En considérant un milieu non magnétique avec  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ , aucune distribution volumique de charges libres ( $\rho = 0$ ) et aucun courant de charges libres ( $\vec{J} = \vec{0}$ ), l'équation de propagation du champ électrique s'écrit :

$$\Delta \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$$

En décomposant la polarisation totale comme une somme d'un terme linéaire et non linéaire, l'équation de propagation pour chaque composante fréquentielle devient :

$$\Delta \vec{E}_n + \frac{n}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_n}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_n^{nl}}{\partial t^2}$$

avec  $P_{n,i}^{nl} = \epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^3 E_j E_k E_l$  ( $i, j, k, l$  étant les différentes composantes des vecteurs selon les axes  $x, y$  ou  $z$ )

$$\epsilon_n = \epsilon_0 (1 + \chi_n^{(1)})$$

Les différents champs se propageant dans le milieu sont donc couplés. Il y a donc interaction et transfert d'énergie entre les ondes. Plus le couplage sera fort, plus les ondes seront intenses.

## ANNEXE I.2: Relation entre la susceptibilité d'ordre 3 et l'indice non linéaire

La polarisation de troisième ordre mesurée à la fréquence  $\omega_s$  induite par un champ intense (pompe) de fréquence  $\omega_p$  (technique sonde pompe) s'écrit:

$$P_i^{(3)}(\omega_s) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sigma_{\omega_p, \omega_p, \omega_s} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_s, \omega_p, \omega_p, \omega_s) E_j(\omega_p) E_k(\omega_p) E_l(\omega_s)$$

avec  $\sigma$ : facteur de dégénérescence

L'onde sonde de fréquence  $\omega_s$  peut alors sonder des variations d'indice selon qu'elle est polarisée perpendiculairement ou parallèlement à l'onde pompe de fréquence  $\omega_p$ .

Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire, les champs électriques, la polarisation et l'induction électrique s'écrivent sous les formes réelles suivantes :

$$\vec{E} = (\vec{E} + \vec{E}^*) / 2 \text{ avec } \vec{E} = \vec{E}^0 \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})]$$

$$\vec{P} = (\vec{P} + \vec{P}^*) / 2 \text{ avec } \vec{P} = \vec{P}^0 \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})]$$

$$\vec{D} = (\vec{D} + \vec{D}^*) / 2 \text{ avec } \vec{D} = \vec{D}^0 \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})]$$

Le vecteur induction électrique,  $D_s$  associé à l'onde sonde de fréquence  $\omega_s$ , s'exprime suivant la relation suivante :

$$\vec{D}_s = \epsilon_0 \vec{E}_s + \vec{P}_s = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}_s$$

avec  $\epsilon_0$ : permittivité diélectrique du vide

$\epsilon_r$ : permittivité relative

Si le champ pompe est polarisé suivant y et le champ sonde suivant l'axe x, on obtient :

$$P_s^0 = P_{sx}^{0(1)} + P_{sx}^{0(3)}$$

avec  $P_{sx}^{0(1)} = \epsilon_0 \chi_{xx}^{(1)} E_s^0$

$$P_{sx}^{(3)} = \epsilon_0 \sigma \chi_{xyyx}^{(3)} E_p^0 E_p^0 E_s^0 / 4$$

Le carré de l'indice de réfraction s'écrit de la manière suivante :

$$n_x^2 = 1 + \chi_{xx}^{(1)} + \sigma \chi_{xyyx}^{(3)} E_p^0 E_p^0 / 4$$

et l'indice linéaire :

$$n_0^2 = 1 + \chi^{(1)}$$

La variation de l'indice de réfraction sous l'effet du champ intense devient :

$$n_x^2 - n_0^2 = \sigma \chi_{xyyx}^{(3)} E_p^0 E_p^0 / 4$$

$$\Delta n = n_x - n_0 = \sigma \chi_{xyyx}^{(3)} E_p^0 E_p^0 / 8n_0$$

L'intensité de l'onde électromagnétique s'exprime de la manière suivante :

$$I = \varepsilon_0 c n_0 |E^0|^2 / 2$$

avec  $c$  : célérité de la lumière dans le vide

L'indice non linéaire  $n_{2a}$  suivant l'axe  $x$  s'écrit:

$$n_{2a} = \frac{\sigma \chi_{xyyx}^{(3)}}{4\varepsilon_0 n_0^2 c} \text{ mesuré selon l'axe } x$$

Lorsque les champs sont polarisés suivant  $x$ , l'indice non linéaire devient :

$$n_{2b} = \frac{\sigma \chi_{xxxx}^{(3)}}{4\varepsilon_0 n_0^2 c} \text{ mesuré selon l'axe } x$$

avec  $\chi_{xxxx}^{(3)} = 3\chi_{xyyx}^{(3)}$

$n_{2a}$  et  $n_{2b}$  sont différents d'un facteur trois. L'onde optique a donc engendré, au sein du matériau initialement isotrope, une anisotropie d'indice. Cela correspond au phénomène de biréfringence induite à l'origine de l'effet Kerr.

## Références du chapitre I

**Adair R.**, Chase L. L., Payne S. A., 'Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing', *J. Opt. Soc. Am. B*, 4 N°6 (1987) p875-881

**Adair R.**, Chase L. L., Payne S. A., 'Nonlinear refractive index of optical crystals', *Phys. Rev. B*, 39 N°5 (1989) p3337-3350

**Auzel F.**, 'Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer', Proceedings of the IEEE, 61 N°6 (1973) p758-86

**Berthereau A.**, Thèse, Université de Bordeaux I, 1995

**Cardinal T.**, Richardson K.A., Shim H., Schulte A., Beatty R., Le Foulgoc K., Meneghini C., Viens J.F., Villeneuve A., 'Non-linear optical properties of chalcogenide glasses in the system As-S-Se', *J. Non Cryst. Solids*, 256-257 (1999) p.353-360

**Cardinal T.**, Thèse, Université de Bordeaux I, 1997

**Desurvire E.**, 'Erbium doped fiber amplifiers, Principles and Applications', John Wiley & Sons, Inc. (1994)

**Dieke G. H.**, 'Spectra and energy levels of Rare Earth ions in crystals', John Wiley, New York (1968)

**Ducel J.F.**, Videau J.J., 'Physical and chemical characterizations of sodium borophosphate glasses', *Matter. Lett.*, 13 (1992) p271-274

**Ducel J.F.**, Thèse, Université de Bordeaux I, 1993

**Fargin E.**, 'Nonlinear optical properties of borophosphate glasses', *Phosphorus Res. Bull.*, 10 (1999) p490

**Fargin E.**, Berthereau A., Cardinal T., Videau J.J., Villesuzanne A., Le Flem G., 'Contribution of theoretical chemistry to the investigation of optical non linearities in glasses', *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 23 (1998) p27-32

**Friberg S. R.**, Smith P. W., 'Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches', *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-23 N°12 (1987) p2089-2094

**Hoshino S.**, Ito M., Yokota H., 'Preparation of Er-doped optical fiber by the solgel method', 'OFC'92, paper TuL2 (1992)

**Jeansannetas B.**, Blanchandin S., Thomas P., Marchet P., Champarnaud-Mesjard T., Merle-Méjean T., Frit B., Nazabal V., Fargin E., LeFlem G., Martin M.O., Bousquet B., Canioni L., Le Boiteux S., Segonds P., Sarger L., 'Glass structure and optical nonlinearities in thallium(I) tellurium(IV) oxide glasses', *J. Solid State Chem.*, 146 (1999) p329-335

**Jensen S.M.**, 'The nonlinear coherent coupler', *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 30 N°10 (1982) p1568-1571

- Johnson** L.F., Guggenheim H.J., Rich T.C., Ostermayer F.W., 'Infrared to visible conversion by rare earth ions in crystals', *J. Appl. Phys.*, 43 N°3 (1972) p1125-1137
- Lattes** A., Haus H.A., Leonberger F.J., Ippen E.P., 'An ultrafast all-optical gate', *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-19 (1983) p1718-1723
- Lines** M.E., 'Influence of d orbitals on the nonlinear optical response of transparent transition-metal oxides', *Phys. Rev. B*, 43 N°14 (1990) p11978-11990
- Maker** P.D., Terhune R.W., *Phys. Rev.*, 137 (1965) pA801
- Martin** M., Videau J.J., Canioni L., Adamietz F., Sarger L., LeFlem G. 'Planar waveguides formed by Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> ion exchange in nonlinear optical glasses: diffusion and optical properties', *Appl. Opt.* 39 N°3 (2000) p 435-440.
- Mayer** G., Gires F., *C. R. Acad. Sc.*, 258 (1964) p2039
- Nasu** H., Matsushita O., Kamiya K., Kobayashi H., Kubodera K., 'Third harmonic generation from Li/sub 2/O-TiO/sub 2/-TeO/sub 2/ glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, 124 (1990) p275-277
- Ohtsuki** T., Peyghambarian N., Honkanen S., Najafi S.I., 'Gain characteristics of a high concentration Er-doped phosphate glass waveguide', *J. Appl. Phys.*, 78 N°6 (1995) p3617-3621
- Polman** A., 'Erbium implanted thin film photonic materials', *J. Appl. Phys.*, 82 N°1 (1997) p1-39
- Shen** Y.R., 'Principles of Nonlinear Optics', Interscience (1984) New York
- Shuto** K., Hattori K., Kitagawa T., Ohmori Y., Horiguchi M., 'Erbium-doped phosphosilicate glass waveguide amplifier fabricated by PECVD', *Electron. Lett.*, 29 N°2 (1993) p139
- Snoeks** E., Van Den Hoven G. N., Polman A., 'Optical doping of soda-lime-silicate glass with erbium by ion implantation', *J. Appl. Phys.*, 73 N°2 (1993) p8179-8183
- Stegeman** G.I., Wright E.M., Finlayson N., Zanoni R., Seaton C.T., 'Third order nonlinear integrated optics', *J. Lightwave Technol.*, 6 N°6 (1988) p953-970
- Stegeman** G.I., Stolen R. H., 'Waveguides and fibers for nonlinear optics', *J. Opt. Soc. Am. B*, 6 N°4 (1989) p652-662
- Van Der Ziel** J.P., Ostermayer F.W., Van Uitert L.G., 'Infrared excitation of visible luminescence in Y<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>F<sub>3</sub> via resonant energy transfer', *Phys. Rev. B*, 2 N°11 (1970) p4432-4441
- Vogel** E. M., Weber M. J., Krol D. M., *Phys. Chem. Glass.*, 32 N°6 (1991) p231-
- Wybourne** B. G., 'Spectroscopic properties of Rare Earths', John Wiley, New York (1965)
- Zachariasen** W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 54 °10 (1932) p3841

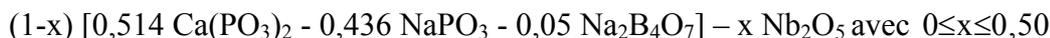
## CHAPITRE II

# SYNTHESE ET CARACTERISATION DES SYSTEMES VITREUX



Dans une première partie sont décrits les processus d'élaboration des verres dopés et non dopés dont la composition de base est:

- pour les verres borophosphates de niobium :



- pour les verres tellurites :



Ensuite, les propriétés physico-chimiques des différents échantillons sont présentées. Dans une dernière partie, les caractéristiques structurales des deux matrices sont étudiées. Les verres, solides non-cristallins, ne présentent pas d'ordre à longue distance. Néanmoins, ils possèdent un ordre à courte et moyenne distance. Ceci rend donc l'analyse complexe. C'est pourquoi, plusieurs techniques d'investigation ont été utilisées afin de recouper tous les résultats obtenus. Nous avons opté pour les spectroscopies infrarouge de transmission, de réflexion spéculaire et de diffusion Raman pour des informations moléculaires. Les spectroscopies RMN et d'absorption X sont utilisées pour la caractérisation de l'environnement local des ions ciblés.

## I Synthèse des verres

### I.1 Verres borophosphates de niobium

Les produits utilisés pour la synthèse des verres sont:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (99,99% Aldrich),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99,998% Cérac),  $\text{NaPO}_3$  (99,99% Aldrich),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99,99% Aldrich),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99,99% Aldrich) et  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  synthétisé au laboratoire à partir de  $\text{CaCO}_3$  (99,9% Merck) et de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (99,9% Merck). Pour réduire le nombre des groupements hydroxyles dans le verre, un prétraitement de ces réactifs, pendant 15 heures, est nécessaire aux températures suivantes:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	: 530°C
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	: 800°C
$\text{NaPO}_3$	: 460°C
$\text{Yb}_2\text{O}_3$ et $\text{Er}_2\text{O}_3$	: 800°C

Les réactifs sont mélangés en proportion stœchiométrique et finement broyés dans un mortier. Le mélange obtenu, placé dans un creuset de platine, est porté à fusion entre 1400°C et 1575°C, suivant la composition des verres, pendant 20min. Une synthèse sous courant d'oxygène est nécessaire afin d'éviter la réduction des ions  $\text{Nb}^{5+}$ . Le liquide est trempé sur une plaque de graphite préchauffée à environ 300°C pour éviter un choc thermique trop brutal. Les verres sont recuits, sous un courant d'oxygène, à 40°C en dessous de leur température de transition vitreuse, pendant 15 heures, pour éliminer les contraintes internes d'origine thermique ou mécanique créées lors de la trempe. L'écart de 40°C entre la température de transition vitreuse et la température de recuit évite une dévitrification éventuelle.

Parmi les verres étudiés, les compositions des verres borophosphates dopés aux terres rares sont regroupées dans le tableau II.1.

Composition (mole)	Notation Verres dopés avec 0,25%Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole)	Notation Verres dopés avec 5%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole)	Notation Verres codopés avec 5%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole) 0,25%Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole)
0,501 Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - 0,425 NaPO <sub>3</sub> - 0,049 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – <b>0,025Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Nb2,5Er0,25	Nb2,5Yb5	Nb2,5Yb5Er0,25
0,360 Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - 0,305NaPO <sub>3</sub> - 0,035 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – <b>0,30 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Nb30Er0,25	Nb30Yb5	Nb30Yb5Er0,25
0,308 Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - 0,262 NaPO <sub>3</sub> - 0,03 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – <b>0,40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Nb40Er0,25	Nb40Yb5	Nb40Yb5Er0,25

Tableau II.1: Compositions des verres borophosphates dopés aux terres rares.

## I.2 Verres tellurites

Les échantillons sont préparés par une méthode standard de fusion dans un creuset d'alumine. Le mélange stœchiométrique de TeO<sub>2</sub> (99,99% Cerac) et des autres réactifs, prétraités thermiquement aux températures précédemment citées, afin de minimiser la concentration des groupements hydroxyles, est porté à fusion entre 900°C et 975°C, durant 20min. Après trempe, le verre est recuit pendant 15 heures à une température inférieure de 40°C à celle de la température de transition vitreuse.

Parmi les verres étudiés, les compositions des verres dopés aux terres rares sont regroupées dans le tableau II.2.

Composition (mole)	Notation Verres dopés 0,4%Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole)	Notation Verres dopés 5%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole)	Notation Verres codopés 5%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole) 0,4%Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole)
0,9875TeO <sub>2</sub> – <b>0,0125Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>	Na1,25Er0,4	Na1,25Yb5	Na1,25Yb5Er0,4
0,975TeO <sub>2</sub> – <b>0,025Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>	Na2,5Er0,4	Na2,5Yb5	Na2,5Yb5Er0,4
0,95TeO <sub>2</sub> – <b>0,05Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>	Na5Er0,4	Na5Yb5	Na5Yb5Er0,4
0,905TeO <sub>2</sub> – <b>0,095 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>	Na9,5Er0,4	Na9,5Yb5	Na9,5Yb5Er0,4

Tableau II.2: Compositions des verres tellurites dopés aux terres rares.

## II Caractérisation physico-chimique

### II.1 Dosage

Les concentrations finales en ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  sont considérées comme identiques à celles introduites dans le mélange. Cette hypothèse a été vérifiée par EDS (Elemental Dispersive Spectroscopy).

#### II.1.1 Verres borophosphates de niobium

Aucune perte importante en niobium n'a été observée. Les teneurs initiales (Calc) et finales (Cexp) en ions lanthanides et en  $\text{Nb}^{5+}$  sont regroupées, à titre d'exemple, dans le tableau II.3.

Référence des échantillons	Concentration en $\text{Er}^{3+}$ ( $10^{19}$ ions. $\text{cm}^{-3}$ )		Concentration en $\text{Yb}^{3+}$ ( $10^{20}$ ions. $\text{cm}^{-3}$ )		Concentration en $\text{Nb}^{5+}$ ( $10^{20}$ ions. $\text{cm}^{-3}$ )	
	Calc	Cexp	Calc	Cexp	Calc	Cexp
Nb2,5Yb5Er0,25	5,20	4,94	10,40	10,01	4,93	4,44
Nb30Yb5Er0,25	5,27	4,78	10,54	9,72	59,93	56,33
Nb40Yb5Er0,25	5,32	4,89	10,65	10,05	80,73	77,50

Tableau II.3: Teneurs initiales et finales en ions lanthanides et  $\text{Nb}^{5+}$  dans les verres borophosphates codopés ytterbium / erbium.

#### II.1.2 Verres tellurites

Le taux d'aluminium dans les verres (provenant du creuset en alumine) a été estimé  $< 2\%$ . Aucune perte en ions  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Te}^{4+}$  n'a été observée. Les teneurs initiales (Calc) et finales (Cexp) en ions lanthanides,  $\text{Te}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont regroupées, à titre d'exemple, dans le tableau II.4.

Référence des échantillons	Concentration en $\text{Er}^{3+}$ ( $10^{20}$ ions/ $\text{cm}^3$ )		Concentration en $\text{Yb}^{3+}$ ( $10^{20}$ ions/ $\text{cm}^3$ )		Concentration en $\text{Te}^{4+}$ ( $10^{20}$ ions/ $\text{cm}^3$ )		Pourcentage massique en $\text{Al}^{3+}$
	Calc	Cexp	Calc	Cexp	Calc	Cexp	Cexp
Na1,25Yb5Er0,4	1,47	1,43	18,43	18,25	172,00	171,00	1,09-2,09
Na2,5Yb5Er0,4	1,44	1,42	18,04	17,64	166,00	160,91	0,92-1,22
Na5Yb5Er0,4	1,42	1,39	17,72	17,43	158,82	152,24	0,69-1,15
Na9,5Yb5Er0,4	1,29	1,17	16,17	15,80	137,66	136,00	1,51-1,81

Tableau II.4: Teneurs initiales et finales en ions  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans les verres tellurites codopés ytterbium / erbium.

## II.2 Mesure de masse volumique

La méthode de mesure de la masse volumique repose sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est pesé successivement dans l'air et dans une solution de diéthylorthophtalate de masse volumique connue. Les verres massiques utilisés doivent être exempts de bulle.

La relation suivante permet le calcul de la masse volumique :

$$\rho = \rho_{\text{diéthyl}} \cdot \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{imm}}} \quad \text{II.1}$$

avec  $\rho_{\text{diéthyl}}$  : densité du diéthylorthophtalate à T°C (connue entre 18°C et 23°C) (g/cm<sup>3</sup>)

$M_{\text{air}}$  : masse de l'échantillon dans l'air (g)

$M_{\text{imm}}$  : masse de l'échantillon immergé dans le diéthylorthophtalate (g)

La masse volumique est donnée avec une incertitude estimée à  $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ .

### II.2.1 Verres borophosphates de niobium

Les masses volumiques des échantillons sont regroupées dans le tableau II.5.

Référence des échantillons	Masse volumique $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ Dopé $\text{Er}^{3+}$ 0,25% $\text{Er}_2\text{O}_3$	Masse volumique $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ Dopé $\text{Yb}^{3+}$ 5% $\text{Yb}_2\text{O}_3$	Masse volumique $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ Codopé Ytterbium / Erbium 5% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 0,25% $\text{Er}_2\text{O}_3$
Nb2,5	2,71	2,96	2,96
Nb30	3,27	3,42	3,50
Nb40	3,62	3,67	3,72

Tableau II.5: Masse volumique des verres borophosphates dopés et codopés.

L'augmentation linéaire de la masse volumique avec  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , observée dans une même matrice vitreuse, peut être corrélée à une réticulation du réseau vitreux en accord avec des travaux antérieurs [Cardinal 1995] [Cardinal 1996]. Il est intéressant de noter que l'introduction croissante de terres rares contribue à accroître davantage la masse volumique.

### II.2.2 Verres tellurites

Le tableau II.6 présente les masses volumiques mesurées des échantillons tellurites.

Référence des échantillons	Masse volumique $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ Dopé $\text{Er}^{3+}$ 0,4% $\text{Er}_2\text{O}_3$	Masse volumique $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ Dopé $\text{Yb}^{3+}$ 5% $\text{Yb}_2\text{O}_3$	Masse volumique $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ Codopé Ytterbium / Erbium 5% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 0,4% $\text{Er}_2\text{O}_3$
Na1,25	5,11	5,33	5,29
Na2,5	4,97	5,38	5,19
Na5	4,93	5,30	5,13
Na9,5	4,54	4,70	4,73

Tableau II.6: Masse volumique des verres tellurites dopés et codopés.

La variation de la masse volumique décroît lorsque la concentration en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  croît. En revanche, la masse volumique augmente avec l'introduction de terres rares.

### II.3 Analyse thermique différentielle

Les températures de transition vitreuse et de cristallisation ont été mesurées par calorimétrie différentielle (DSC – Seiko Instruments Inc).

#### II.3.1 Verres borophosphates de niobium

Le verre finement broyé est placé dans un creuset de platine chauffé jusqu'à  $850^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . L'ensemble des résultats pour les verres dopés  $\text{Er}^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium est regroupé dans le tableau II.7.

Référence des échantillons	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) $\pm 3^\circ\text{C}$	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ ) $\pm 3^\circ\text{C}$	$\Delta T = (T_c - T_g)$
Nb <sub>2,5</sub> Er <sub>0,25</sub>	464	660	196
Nb <sub>2,5</sub> Yb <sub>5</sub> Er <sub>0,25</sub>	493	651	158
Nb <sub>30</sub> Er <sub>0,25</sub>	625	689	64
Nb <sub>30</sub> Yb <sub>5</sub> Er <sub>0,25</sub>	643	743	100
Nb <sub>40</sub> Er <sub>0,25</sub>	646	724	78
Nb <sub>40</sub> Yb <sub>5</sub> Er <sub>0,25</sub>	656	746	90

Tableau II.7: Températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) et leur différence ( $\Delta T$ ) pour les verres borophosphates dopés  $\text{Er}^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium.

La température de transition vitreuse peut apporter quelques renseignements sur l'organisation du réseau. En effet, celle-ci dépend du nombre, de la nature et de la longueur des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène. Un accroissement de la température de transition vitreuse, traduisant une augmentation de la covalence de la liaison entre les ions oxygènes et les cations modificateurs ou intermédiaires, est relatif à une augmentation de la réticulation du réseau vitreux.

Cardinal *et al* [Cardinal 1995] ont attribué l'augmentation de la température de transition vitreuse avec l'introduction d'oxyde de niobium, pour des verres borophosphates sans calcium, à un renforcement de la structure. Ceci se traduirait par un accroissement de la réticulation du réseau borophosphate par des entités polyédriques de niobium. L'augmentation de la masse volumique est en accord avec ces résultats.

La diminution de  $\Delta T$  avec l'accroissement, d'une part de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et, d'autre part des terres rares, semble indiquer une déstabilisation progressive de ces verres par rapport à la cristallisation.

### II.3.2 Verres tellurites

L'acquisition des thermogrammes pour les verres tellurites a été effectuée dans un creuset d'aluminium jusqu'à 500°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

L'ensemble des résultats pour les différents verres est regroupé dans le tableau II.8.

Référence des échantillons	Tg (°C) ± 3°C	Tc(°C) ± 3°C	ΔT=(Tc-Tg)
Na1,25Er0,4	353	412	59
Na1,25Yb5Er0,4	403	>600	>197
Na2,5Er0,4	360	428	68
Na2,5Yb5Er0,4	395	>600	>205
Na5Er0,4	352	421	69
Na5Yb5Er0,4	385	>600	>215
Na9,5Er0,4	352	430	78
Na9,5Yb5Er0,4	395	>600	>205

Tableau II.8: Températures de transition vitreuse (Tg) et de cristallisation (Tc) et leur différence (ΔT) pour les verres tellurites dopés Er<sup>3+</sup> et codopés ytterbium / erbium.

L'introduction croissante de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> dans la matrice tellurite dopée Er<sup>3+</sup> a peu d'influence sur Tg, mais provoque une légère augmentation de la température de cristallisation.

Le codopage conduit, non seulement, à une augmentation de Tg, mais aussi, de ΔT démontrant le rôle des terres rares à la stabilisation vitreuse par rapport à la cristallisation au même titre que Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Il s'agit d'un comportement classique des verres TeO<sub>2</sub> présentant un domaine de stabilité entre 70 et 90% de TeO<sub>2</sub>.

### II.4 Mesure de l'indice de réfraction linéaire

De nombreuses techniques sont utilisées pour mesurer les indices de réfraction linéaires. La technique utilisée au L.P.C.M. repose sur la mesure de l'angle de Brewster à ω et 2ω.

#### Principe des mesures à 532nm et 1064nm

En simulant l'intensité réfléchi par les relations de Fresnel, il est alors possible de remonter à l'indice de réfraction linéaire à partir de la relation suivante :

$$R_p = \frac{\left( n_i \cos\theta - \sqrt{1 - \left( \frac{\sin\theta}{n_i} \right)^2} \right)^2}{\left( n_i \cos\theta + \sqrt{1 - \left( \frac{\sin\theta}{n_i} \right)^2} \right)^2} \quad \text{II.2}$$

avec R<sub>p</sub> : intensité de la lumière réfléchi polarisée parallèlement au plan d'incidence

$n_i$  : indice de réfraction ( $i$  indiquant la fréquence de la mesure)

$\theta$  : angle formé entre la normale à la surface de l'échantillon et le faisceau incident.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un laser Nd:YAG (Spectra Physics<sup>TM</sup> 3800S) en mode Q switch pulsé ( $f=80\text{Hz}$ ,  $\tau=200\text{ns}$ ) à  $1064\text{nm}$ .

Un doublage en fréquence de l'onde fondamentale à travers un cristal  $\text{LiNbO}_3$ , orienté selon l'accord de phase, permet de réaliser des mesures en réflexion à  $532\text{nm}$ . Le Glan polariseur en début de montage, figure II.9, permet de polariser horizontalement (polarisation p) le faisceau sonde de diamètre  $100\mu\text{m}$  par rapport au plan d'incidence.

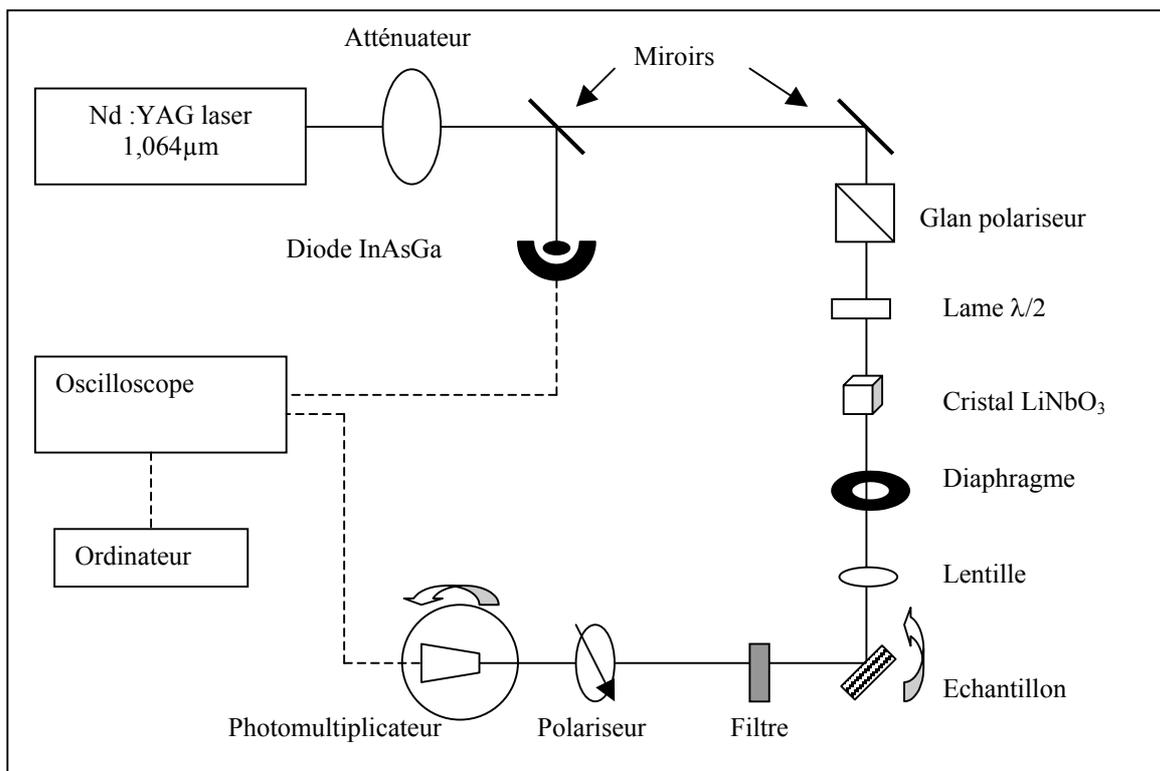


Figure II.1: Schéma de mesure de l'indice de réfraction linéaire par la mesure de l'angle de Brewster.

Le filtre interférentiel permet alors d'éliminer toute lumière de pulsation autre que  $\omega$  ou  $2\omega$ . Le faisceau réfléchi en polarisation parallèle traverse un second polariseur. Un photomultiplicateur Hamamatsu, placé sur une plaque de rotation, détecte le signal. Son acquisition s'effectue par l'intermédiaire un oscilloscope Tektronix<sup>TM</sup> 512TDS. Un ordinateur pilote les moteurs et l'interface graphique.

### II.4.1 Verres borophosphates de niobium

Les tableaux II.9 et II.10 donnent, respectivement, la valeur des indices de réfraction linéaires des verres borophosphates dopés  $\text{Er}^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium, aux deux longueurs d'onde de mesure et à 800nm, valeur obtenue par extrapolation.

Référence des échantillons	$n_0$ (532nm) $\pm 0,03$	$n_0$ (800nm) $\pm 0,03$	$n_0$ (1064nm) $\pm 0,03$
Nb2,5Er0,25	1,58	1,56	1,55
Nb30Er0,25	1,75	1,73	1,72
Nb40Er0,25	1,95	1,93	1,92
Nb50Er0,25	2,29	2,27	2,24

Tableau II.9: Indice de réfraction linéaire des verres dopés  $\text{Er}^{3+}$  à 532, 800 (valeur extrapolée) et 1064nm.

L'introduction croissante d'oxyde de niobium se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction linéaire en accord avec les travaux de T. Cardinal [Cardinal]. Il est intéressant de noter que les valeurs des indices de réfraction linéaires des verres dopés  $\text{Er}^{3+}$  sont plus importantes que celles mesurées précédemment.

Référence des échantillons	$n_0$ (532nm) $\pm 0,03$	$n_0$ (800nm) $\pm 0,03$	$n_0$ (1064nm) $\pm 0,03$
Nb2,5Yb5Er0,25	1,59	1,57	1,56
Nb30Yb5Er0,25	1,77	1,75	1,73
Nb40Yb5Er0,25	1,99	1,98	1,95

Tableau II.10: Indice de réfraction linéaire des verres codopés ytterbium / erbium à 532, 800 (valeur extrapolée) et 1064nm.

L'ajout d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans la matrice borophosphate de niobium contribue à augmenter très légèrement l'indice de réfraction linéaire, en accord avec l'augmentation de la masse volumique du verre.

### II.4.2 Verres tellurites

Les tableaux II.11 et II.12 présentent, respectivement, la valeur des indices de réfraction linéaires des verres tellurites dopés  $\text{Er}^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium.

Référence des échantillons	$n_0$ (532nm) $\pm 0,03$	$n_0$ (800nm) $\pm 0,03$	$n_0$ (1064nm) $\pm 0,03$
Na1,25Er0,4	2,03	2,01	1,96
Na2,5Er0,4	1,97	1,95	1,92
Na5Er0,4	1,90	1,89	1,87
Na9,5Er0,4	1,89	1,87	1,86

Tableau II.11: Indice de réfraction linéaire des verres dopés  $Er^{3+}$  à 532, 800 (valeur extrapolée) et 1064nm.

Référence des échantillons	$n_0$ (532nm) $\pm 0,03$	$n_0$ (800nm) $\pm 0,03$	$n_0$ (1064nm) $\pm 0,03$
Na1,25Yb5Er0,4	2,04	2,02	1,98
Na2,5Yb5Er0,4	1,99	1,97	1,94
Na5Yb5Er0,4	1,95	1,93	1,92
Na9,5Yb5Er0,4	1,91	1,89	1,86

Tableau II.12: Indice de réfraction linéaire des verres codopés ytterbium / erbium à 532, 800 (valeur extrapolée) et 1064nm.

Les indices linéaires des verres tellurites dopés  $Er^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium diminuent progressivement avec l'introduction de  $Na_2B_4O_7$ . Cette évolution est à corrélérer à la diminution de la concentration de  $TeO_2$  qui est le composant le plus polarisable.

L'introduction d'oxyde d'ytterbium n'a qu'une faible influence sur les indices de réfraction linéaires, l'augmentation des indices lors du codopage ytterbium / erbium étant dans le domaine de l'incertitude de mesure.

### III Caractérisation structurale

#### III.A Techniques d'investigation

##### III.A.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations moléculaires car les bandes d'absorption sont directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. Ce mode de caractérisation découle de la modification du moment dipolaire électrique des atomes induisant des modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires du réseau.

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

### **Spectroscopie infrarouge de transmission**

Le spectromètre infrarouge utilisé est un Nicolet™ 740 à transformée de Fourier équipé d'une source global émettant dans le domaine de 6000 à 400cm<sup>-1</sup>. Le spectromètre est formé d'un interféromètre de Michelson permettant de comparer les interférences entre le faisceau IR incident et le faisceau après transmission ou réflexion de l'échantillon. Le compartiment de l'échantillon est maintenu sous air sec pour éviter les absorptions dues à la vapeur d'eau.

Cette étude a pour but d'analyser le comportement des ions OH<sup>-</sup> dans le verre en fonction de la composition des matrices vitreuses.

### **Spectroscopie infrarouge de réflexion spéculaire**

Le spectromètre infrarouge utilisé, précédemment, est alors équipé d'un accessoire de réflexion Specac. Les spectres de réflexion spéculaire sont obtenus par mesure directe de la réflectance à chaque longueur d'onde selon un angle de 10° par rapport à la normale. Le spectre de référence est obtenu à l'aide d'un miroir recouvert d'or dont la réflectance est proche de 100%. Le faisceau réfléchi est focalisé sur un détecteur DTGS piézoélectrique. Les spectres IR, obtenus par transformée de Kramers-Krönig, résultent d'une coaddition de 200 interférogrammes. La résolution spectrale utilisée est de 4cm<sup>-1</sup>.

## **III.A.2 Spectroscopie Raman**

Cette spectroscopie est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. En effet, elle fait intervenir les modifications de la polarisation électronique induite par les entités moléculaires qui, sous l'effet d'une irradiation, provoquent une émission présentant un caractère vibrationnel.

Un spectromètre à triple monochromateur Dilor Z24 a été utilisé avec une source excitatrice à 514,5nm provenant d'un laser à argon ionisé (Spectra Physics Modèle 2030). La puissance incidente atteint 200mW. Un photomultiplicateur Hamamatsu couplé à un système de comptage de photons permet de détecter le signal. Les spectres sont enregistrés en polarisation parallèle (VV) de 200 à 1500cm<sup>-1</sup> avec une résolution spectrale de 2 à 3cm<sup>-1</sup>.

Les échantillons utilisés pour l'enregistrement des spectres RAMAN sont sans erbium pour éviter toute perturbation d'absorption ou d'émission de l'erbium.

## **III.A.3 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)**

La spectroscopie RMN repose sur l'interaction entre les moments magnétiques des noyaux atomiques et un champ magnétique extérieur. Dans le cas de la RMN du solide, les interactions prédominantes sont l'effet Zeeman, les interactions dipolaires, l'effet de blindage électronique et

l'interaction quadrupolaire. Lorsque l'échantillon est sous forme de poudre, le spectre RMN se présente sous forme de massifs dont la position et le profil, caractéristiques du ou des sites occupés par l'isotope étudié, dépendent des invariants du tenseur de déplacement chimique. La RMN est une technique souvent utilisée pour connaître l'ordre à courte distance et particulièrement la coordination et le type de liaison de l'espèce résonnant, la proportion et la symétrie des sites occupés par les différents atomes.

**Les spectres RMN de  $^{31}\text{P}$  ( $I=1/2$ )** ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker ASX100 à une fréquence de Larmor de 40,53MHz. Une sonde MAS de 7mm a été utilisée à une fréquence de 7kHz. Tous les échantillons ont été préparés avec un ajout de 0,2% MnO, impureté paramagnétique qui réduit le temps  $T_1$  de relaxation de spin-réseau à une valeur proche de 1s. Ainsi, le taux de répétition a pu être limité à 5s et 32 enregistrements ont été accumulés. La durée de l'impulsion pour les mesures 1D a été de 1,5 $\mu\text{s}$  ( $\pi/4$ ).

**Les spectres RMN de  $^{11}\text{B}$  ( $I=3/2$ )** ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker MSL200 équipé d'un cryoaimant de 4,7T. Les conditions statiques ont été préférées pour les quadrupolaires  $^{11}\text{B}$  (64,17 Mhz) avec une unique séquence d'impulsion (5  $\mu\text{s}$ ) et une phase cyclée. La largeur spectrale était de 500KHz en raison de faible champ. Dans le cas des verres tellurites, le champ a été porté à 9,4T et les spectres ont été enregistrés en RMN MAS à une vitesse de rotation de 10kHz.

Le logiciel DMFit a été utilisé pour décomposer le signal expérimental en deux composante [Massiot]: la première avec un profil gaussien qui représente les atomes de bore dans un environnement tétraédrique symétrique, c'est-à-dire qui ne montre aucune interaction quadrupolaire du second ordre et la seconde par un profil quadrupolaire du second ordre où les atomes de bore sont dans un environnement triangulaire symétrique.

En raison des effets de Mutation, la proportion de signal excitée par le pulse est différente pour les deux espèces de bore. En effet, une partie des transitions satellites est excitée pour les bores tétraédriques alors que seule la transition centrale est excitée pour les bores triangulaires. Ceci est minimisé en choisissant une durée d'impulsions intermédiaire entre les impulsions à 90° des deux espèces. Dans le cas des spectres enregistrés en condition MAS, l'utilisation d'impulsion sélective de la transtion centrale permet de quantifier directement les sites (4) et (3) [Massiot]. Une normalisation du processus de décomposition a été établie en utilisant comme référence  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  qui contient 55% de bores triangulaires [Prabakar] [Tang]. La position des bores tétraédriques dans  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  a été choisie comme référence à 0ppm.

**Les spectres RMN du  $^{93}\text{Nb}$  ( $I=9/2$ )** ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Avance 400 opérant à 97,9MHz et les spectres MAS avec un taux de répétition de 0,1ms.

### III.A.4 Spectroscopie d'absorption X-EXAFS

La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structures) est une technique qui permet d'accéder à l'environnement local de l'atome sondé en précisant sa nature, le nombre de premiers voisins et la distance les séparant de l'atome absorbeur.

#### L'appareillage

Les enregistrements ont été réalisés au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) sur la station D44. Le dispositif expérimental comprend un monochromateur à réflexion de Bragg, des détecteurs mesurant l'intensité avant et après la traversée de l'échantillon et un système informatique (acquisition des données, pilotage du monochromateur).

#### Principe de l'analyse

Le principe est celui de l'effet photoélectrique : un rayonnement X d'une énergie suffisante éjecte un électron d'une couche interne d'un atome cible A. L'expérience consiste à mesurer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique d'intensité  $I_0$  traverse le matériau étudié. L'intensité transmise  $I$ , dépendant du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu(E)$ ) et de l'épaisseur du matériau ( $d$ ), est reliée à l'intensité  $I_0$ , pour une énergie  $E$ , par la loi de Berr - Lambert. Son expression est la suivante :

$$I=I_0.\exp(-\mu d)$$

**II.3**

Le spectre d'absorption du rayonnement X (figure II.2) présente des discontinuités en fonction de l'énergie. Le brusque accroissement de  $\mu(E)$ , lié à la libération d'un photoélectron à vitesse nulle, correspond au seuil d'absorption.

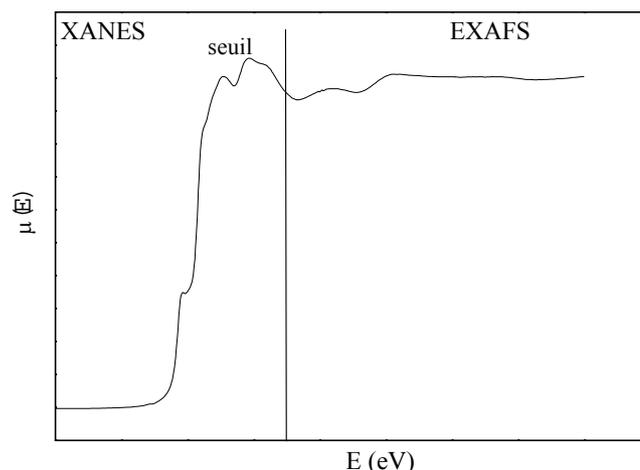


Figure II.2: Spectre d'absorption de rayon X au voisinage d'un seuil d'absorption.

Le spectre peut se découper en deux parties :

--- la partie XANES, autour du seuil d'absorption, considère le pré-seuil, le seuil et le post-seuil. *Les transitions dans le pré-seuil* pourront être interprétées comme des transitions de l'électron de l'orbitale de cœur vers des niveaux vacants. *Dans le post-seuil*, le libre parcours moyen de l'électron libéré est grand et sensible à l'environnement atomique dépassant les premiers voisins. Des informations sur la géométrie du site à moyenne distance de l'atome absorbeur ( $\approx 10\text{\AA}$ ) peuvent donc en être déduites.

--- la partie EXAFS débute à environ une centaine d'électron volts après le seuil. Dans cette zone, les phénomènes de diffusion simple sont majoritaires et le coefficient d'absorption décroît de manière monotone. L'apparition de structures fines (oscillations EXAFS) est le résultat de la réponse de l'environnement de l'atome sondé, soit essentiellement des phénomènes de simple rétrodiffusion de l'électron éjecté sur les atomes voisins et retournant vers l'atome initialement excité. Le traitement mathématique des oscillations EXAFS permet de remonter à la coordinence de l'atome absorbeur et aux distances les plus proches entre l'atome absorbeur et ces voisins.

Ce traitement a été effectué à l'aide d'une chaîne de programme informatique élaboré par A. Michalowicz [Michalowicz]. Les paramètres ont été ajustés en simulant, à l'aide du programme 'Autour de Minuit', les oscillations correspondant à la première sphère de coordination extraite par Transformées de Fourier. Les conditions d'enregistrement, d'extraction et traitement du signal sont détaillés à l'annexe II.

### III.B Verres borophosphates

#### III.B.1 Spectroscopie infrarouge

##### III.B.1.1 Spectroscopie infrarouge de transmission

La figure II.3 présente le spectre d'absorption dans le domaine spectral 2500-4000 $\text{cm}^{-1}$  de deux verres dopés  $\text{Er}^{3+}$  qui ne diffèrent que par leur teneur en oxyde de niobium ( $x=0,00$  et  $0,50$ ).

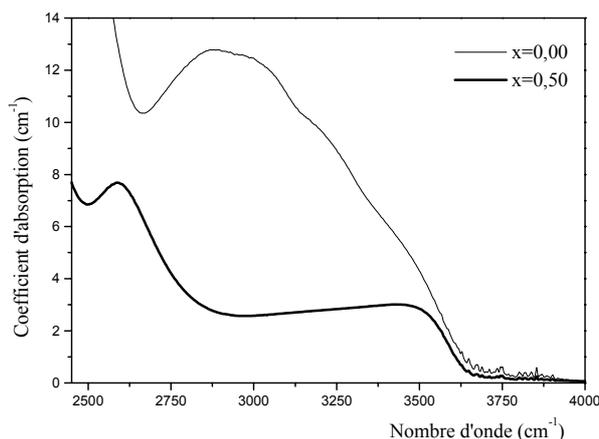


Figure II.3: Spectres infrarouge d'absorption de verres borophosphates dopés  $\text{Er}^{3+}$  de composition  $(1-x) (0.514 \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0.436 \text{NaPO}_3 - 0.05 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - x \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Les deux verres présentent un large domaine d'absorption entre 2600 - 3600 $\text{cm}^{-1}$ . Celui-ci correspond aux vibrations des groupements hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) dans les matériaux vitreux [Efimov 1997]. L'introduction de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans le verre borophosphate tend à diminuer l'absorption centrée vers 3000 $\text{cm}^{-1}$  ( $x=0,00$ ) en faisant apparaître une bande supplémentaire vers 2600 $\text{cm}^{-1}$  ( $x=0,50$ ). Cette bande est caractéristique de groupements P-O-H formant une liaison hydrogène relativement forte [Jiang].

L'augmentation du rapport  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ , autrement dit, la diminution de la concentration de groupements phosphates, tend à diminuer le taux d'ions  $\text{OH}^-$  dans ces verres.

*L'introduction d'oxyde de niobium entraîne donc une diminution de l'absorption des groupements hydroxyles probablement liée à la formation de liaison Nb-O-P au détriment de l'hydratation des chaînes phosphates.*

##### III.B.1.2 Spectroscopie infrarouge de réflexion spéculaire

Les spectres des verres borophosphates pour différentes concentrations en oxyde de niobium sont représentés sur la figure II.4.

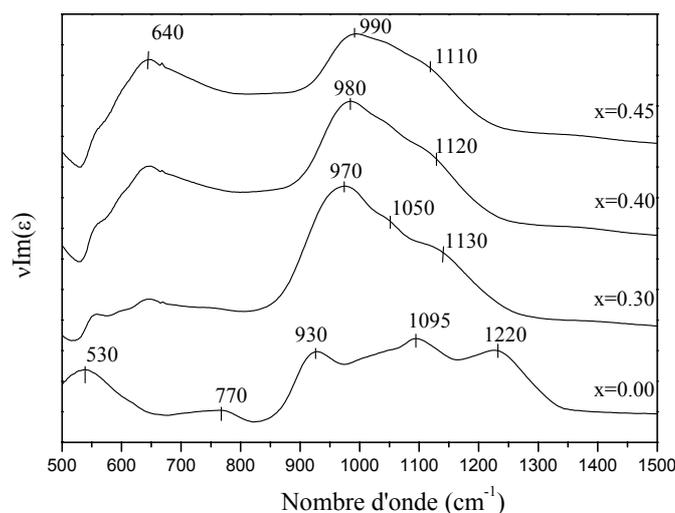


Figure II.4: Spectres infrarouge des verres borophosphates de composition  $(1-x) (0.514 \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0.436 \text{NaPO}_3 - 0.05 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - x \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

- Le spectre du verre borophosphate pur ( $x=0,00$ ) présente plusieurs bandes dont les maxima sont situés vers  $530, 770, 930, 1095$  et  $1220\text{cm}^{-1}$ .

Le domaine entre  $1100$  et  $1300\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations du groupement  $(\text{PO}_2)$  à savoir, respectivement,  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$  pour  $1220$  et  $1095\text{cm}^{-1}$ . Le mode de vibrations antisymétrique de P-O-P ( $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ ) est représenté par la bande localisée vers  $930\text{cm}^{-1}$ . La large bande de faible intensité située dans le domaine  $700 - 800\text{cm}^{-1}$  est associée au mode  $\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$  mais aussi au mode de vibration d'élongation symétrique des groupements (P-O-B). Les vibrations de déformation de  $\delta_{\text{O-P-O}}$  et  $\delta_{\text{P-O-P}}$  sont englobées dans la bande à  $530\text{cm}^{-1}$  [Efimov 1997] [Rulmont] [Stranford].

- Les bandes caractéristiques des groupements phosphates s'atténuent fortement ( $1000-1200\text{cm}^{-1}$ ) au profit d'un accroissement de deux nouvelles absorptions vers  $640$  et  $980\text{cm}^{-1}$  qui deviennent prépondérantes pour  $x=0,45$ . D'après la littérature, la bande à basse fréquence est caractéristique des vibrations d'octaèdres  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  [Ayyub]. Celle située à  $980\text{cm}^{-1}$  peut être associée à des vibrations d'entités orthophosphates  $[\text{PO}_4]^{3-}$  [Efimov 2000].

*L'introduction croissante de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a pour effet de décondenser le réseau borophosphate avec la formation d'entités  $[\text{PO}_4]^{3-}$  s'interconnectant à des  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ .*

### III.B.2 Spectroscopie Raman

L'analyse des spectres Raman se fera en comparaison avec d'une part, l'interprétation des spectres des verres borophosphates de sodium et de niobium donnée par Cardinal *et al* [Cardinal] et d'autre part, les résultats de l'étude de recristallisation obtenus par Videau *et al* [Videau].

Les spectres relatifs aux verres  $(1-x)[0,95\text{NaPO}_3 - 0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] - x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $(1-x)[0,436\text{NaPO}_3 - 0,514\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] - x\text{Nb}_2\text{O}_5$  et à la phase cristallisée  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  sont reportés respectivement sur les figures II.5 et II.6a et b.

L'évolution des spectres de diffusion des verres sans et avec calcium apparaît identique à forte concentration de niobium (figures II.5 et II.6a). L'analyse portera donc sur les premiers et les interprétations seront étendues aux seconds.

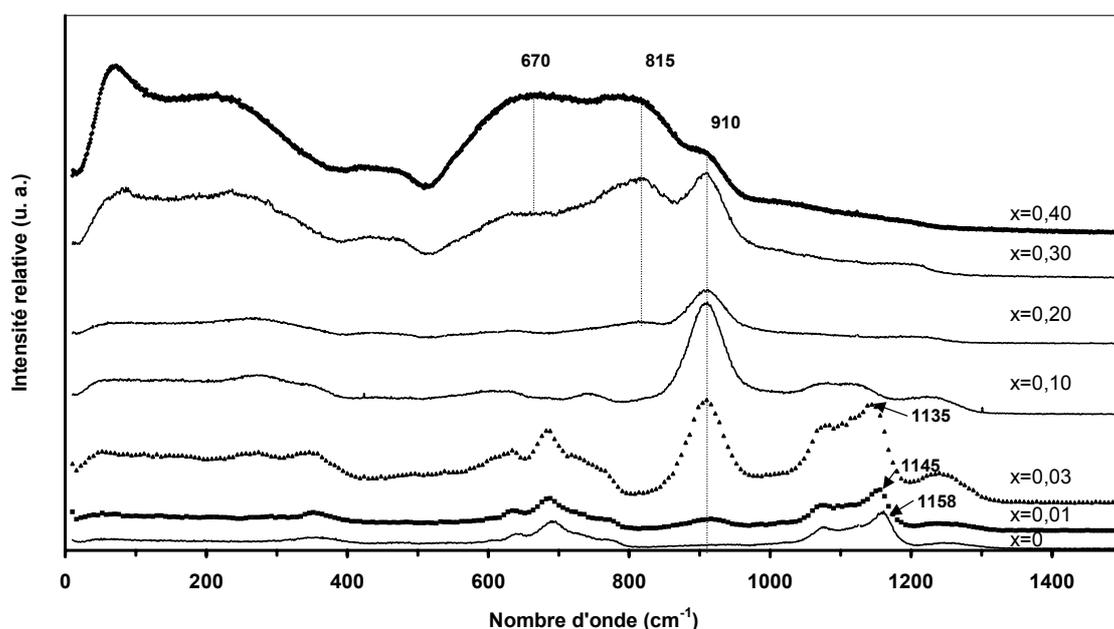


Figure II.5: Spectres Raman des verres de composition  $(1-x)[0,95\text{NaPO}_3 - 0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] - x\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

- Pour  $0 < x \leq 0,10$ , une nouvelle bande apparaît vers  $900\text{cm}^{-1}$  et son intensité croît avec  $x$  au détriment de celle des modes phosphates et borophosphates. En accord avec les travaux précédents [Cardinal], cette bande est caractéristique d'un octaèdre  $\text{NbO}_6$ , distordu et isolé au sein de la matrice borophosphate, dont une liaison Nb-O, au moins, est non pontante avec l'ion  $\text{Na}^+$ .

- Pour  $x > 0,10$ , les bandes caractéristiques des entités phosphates et borophosphates deviennent imperceptibles et deux nouvelles bandes apparaissent successivement vers  $815\text{cm}^{-1}$ , puis  $645\text{cm}^{-1}$ . Toujours selon Cardinal *et al*, ces deux bandes seraient caractéristiques de l'association d'octaèdres allant progressivement d'un arrangement à une dimension (prédominance de la bande à

plus haute fréquence) à la formation d'un réseau tridimensionnel similaire à des structures de type bronze de tungstène ( $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ) pour les fortes concentrations en oxyde de niobium.

Cependant, une étude récente a montré que seule la phase  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  recristallise dans le verre  $x=0,35$  et présente aussi une forte bande vers  $670\text{cm}^{-1}$  (figure II.6b) attribuable à des entités  $\text{PO}_4$  connectées à quatre octaèdres  $\text{NbO}_6$  [Videau]. Il n'est donc pas exclu qu'en présence d'atomes de phosphore dans les verres, la bande à  $670\text{cm}^{-1}$  puisse être attribuée à des vibrations Nb-O dans des entités phosphoniobates, révélant ainsi un arrangement structural proche de celle de cette phase cristallisée.

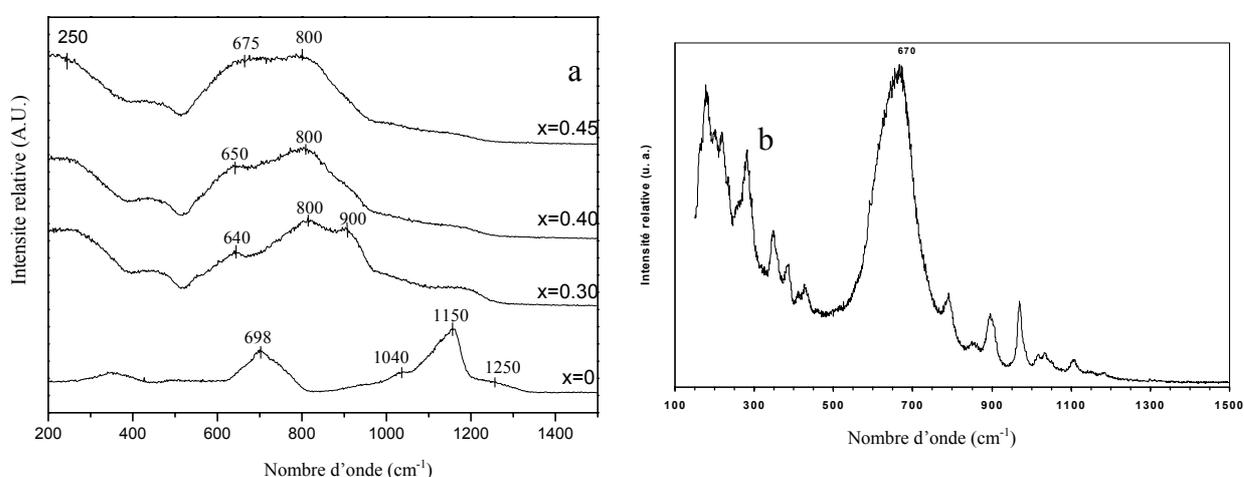


Figure II.6: Spectre Raman des verres  $(1-x)[0,436\text{NaPO}_3 - 0,514\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] - x\text{Nb}_2\text{O}_5$  (a) et de la phase cristallisée  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  (b).

L'interprétation de ces résultats peut s'adapter aux verres borophosphates de sodium, calcium et niobium avec un décalage de composition en phosphore. En effet, pour une même concentration  $x$  en oxyde de niobium, le rapport Nb/P est toujours inférieur à celui des verres sans calcium. La contribution du calcium par son effet supplémentaire de réticulation [Ducel b] ne semble pas modifier l'arrangement global du squelette vitreux.

### III.B.3 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'ensemble de ce travail a pour but d'identifier la nature de l'environnement des noyaux tels que  $^{31}\text{P}$ ,  $^{93}\text{Nb}$  et  $^{11}\text{B}$  composants principaux de la structure vitreuse des verres étudiés. La stratégie adoptée repose sur l'étude successive des systèmes vitreux  $(1-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $(1-x)[0,95\text{NaPO}_3 - 0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] - x\text{Nb}_2\text{O}_5$  afin d'extrapoler les résultats aux verres borophosphates de sodium et de niobium contenant du calcium. De plus, l'interprétation des spectres de résonance a

été facilitée par les résultats obtenus par Ducel *et al* [Ducel *a*] qui ont largement étudié les verres  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

### III.B.3.1 RMN MAS de $^{31}\text{P}$

La pentavalence de l'atome de phosphore induit la présence d'électrons occupant des orbitales  $\pi$  sur les tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Ils sont localisés sur une double liaison  $\text{P} = \text{O}$  dans  $\text{P}_2\text{O}_5$ , et plus ou moins délocalisés sur les liaisons non pontantes pour des entités phosphatés provenant de la décondensation de l'anhydride phosphorique.

Rappelons que les notations  $\text{Q}^n(\text{M})$  [Lippma] correspondent au degré de polymérisation de chaque tétraèdre  $\text{PO}_4$  où  $n$  représente le nombre d'atomes d'oxygène pontants par tétraèdres et  $\text{M}$  le cation comprenant la charge des oxygènes non pontants. Dans les phosphates,  $\text{Q}^3(\text{M})$ ,  $\text{Q}^2(\text{M})$ ,  $\text{Q}^1(\text{M})$  et  $\text{Q}^0(\text{M})$  représentent, respectivement selon Van Wazer [Van Wazer], des groupements de branchement ou ultraphosphates ( $\text{OPO}_{3/2}$ ), groupements intermédiaires ou métaphosphates [ $(\text{O}_2\text{PO}_{2/2})^-$ ,  $\text{M}^+$ ], groupements terminaux [ $(\text{O}_3\text{PO}_{1/2})^{2-}$ ,  $2\text{M}^+$ ] et groupements isolés ou orthophosphates [ $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $3\text{M}^+$ ].

En RMN du  $^{31}\text{P}$ , il existe une corrélation entre le déplacement chimique isotrope et la symétrie de densité électronique, directement dépendante de la localisation de l'électron  $\pi$  autour de l'atome de phosphore. C'est pourquoi la RMN du  $^{31}\text{P}$  est une technique de choix pour suivre la dépolymérisation du réseau phosphate. Chaque site  $\text{Q}^n$  peut ainsi être identifié par son déplacement chimique dont la valeur dépend du degré de délocalisation de l'électron  $\pi$ . Ainsi le passage d'un réseau  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{Q}^3$ ), à métaphosphate ( $\text{Q}^2$ ), puis à pyrophosphate ( $\text{Q}^1$ ) et enfin à orthophosphate ( $\text{Q}^0$ ) sera suivi d'un déplacement vers les valeurs positives du déplacement chimique, reflétant le 'déblindage' de l'atome de phosphore. De plus, le déplacement chimique d'un site  $\text{Q}^n$  donné dépend du champ électrostatique du cation associé ( $z/a^2$  où  $z$  est la charge du cation et  $a$  son rayon ionique). Plus  $z/a^2$  du cation est important, plus le déplacement chimique aura une valeur négative engendrée par un accroissement du 'blindage' de l'atome de phosphore [Brow 1991] [Duncan] [Griffiths].

Les figures II.7a et b montrent respectivement les spectres de résonance MAS du  $^{31}\text{P}$  pour les systèmes phosphate et borophosphate de niobium.

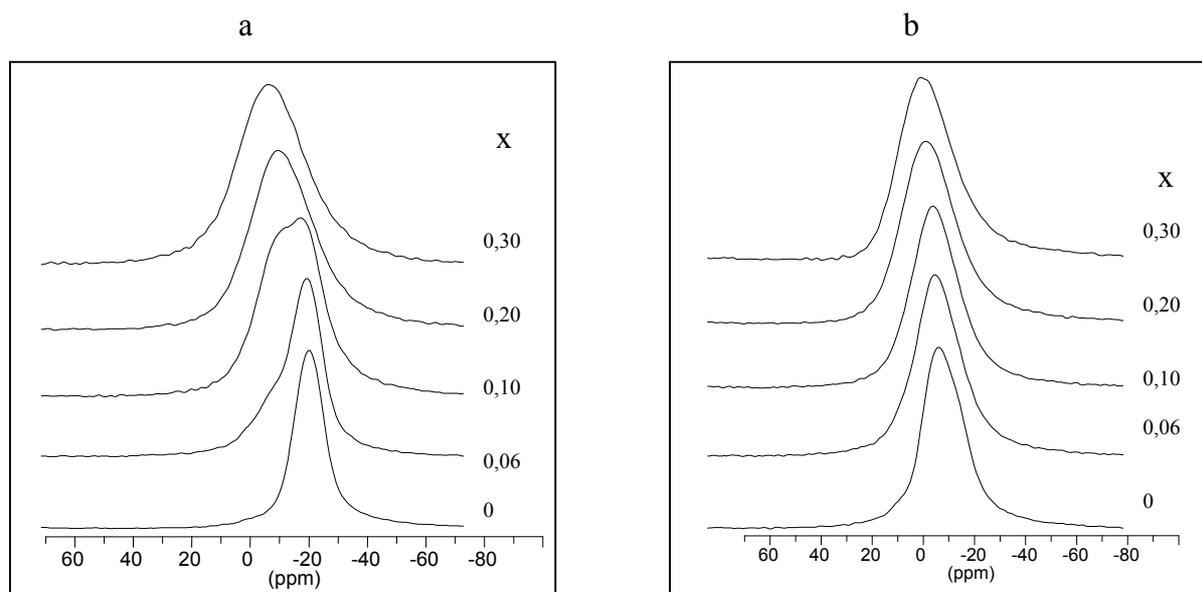


Figure II.7: Spectres RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  des verres de composition  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  (a) et de composition  $(1-x)[0.95\text{NaPO}_3-0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  (b).

- Le spectre de  $x=0$  (**figure II.7a**) correspond au métaphosphate vitreux. Il présente un pic intense vers  $-20\text{ppm}$  et un épaulement de faible intensité vers  $0\text{ppm}$ . Ces deux résonances sont respectivement attribuables aux sites  $\text{Q}^2$  (Na) (unité  $\text{O}_{2/2}\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) et  $\text{Q}^1$  (Na) (unité  $\text{O}_{1/2}\text{PO}_3^{2-}$ ,  $2\text{Na}^+$ ) [Brow 1990].

L'introduction de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  produit un déplacement du pic  $\text{Q}^2$  (Na) vers les faibles champs et l'apparition d'une nouvelle résonance vers  $-10\text{ppm}$  dont l'intensité croît pour être maximale à  $x=0,20$ . En dépit du manque de référence sur les composés de phosphate de niobium, le déplacement du pic  $\text{Q}^2$  (Na) peut être analysé comme une dépolymérisation des chaînes  $\text{NaPO}_3$  avec comme résultat la probable formation de sites  $\text{Q}^1$ .

Pour  $x=0,30$ , la bande s'élargit tout en restant dissymétrique vers les faibles champs et son maximum se déplace vers  $-5\text{ppm}$ . Le rapport P/Nb étant légèrement supérieur à l'unité, ce signal pourrait être la résultante de la superposition de deux résonances associées à la présence de sites  $\text{Q}^1$  (Nb) comme observé dans les verres aluminophosphates [Brow 1993] et de sites  $\text{Q}^0$  (Nb) en accord avec les résultats de Videau *et al* sur la présence d'unités structurales similaires à  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  dans les verres borophosphates de niobium [Videau].

- Le spectre de  $x=0$  (**figure II.7b**) correspond au borophosphate de sodium pur  $0,95\text{NaPO}_3-0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Selon les attributions de Ducelet *et al* [Ducelet a], ce spectre peut être décomposé en trois signaux correspondant aux sites  $\text{Q}^2$ (Na) à  $-20\text{ppm}$ , aux unités de fin de chaînes liées à un

groupement borate  $Q^1(B)$  à  $-12\text{ppm}$  et à des sites  $Q^1(Na)$  à  $2\text{ppm}$ . L'introduction de  $Nb_2O_5$  élargit la bande de résonance qui peut être décomposée en deux principaux signaux.

Dans le domaine  $0 \leq x \leq 0,06$ , le déplacement de la résonance dû aux sites  $Q^1(Na)$  vers les faibles champs rend compte d'un raccourcissement des chaînes phosphatées. La présence des sites de résonance  $Q^1(Nb)$  pourrait se surimposer à celle des sites  $Q^1(B)$ .

Pour  $x \geq 0,2$ , la composante proche de  $-10\text{ppm}$  correspond aux sites  $Q^0(Nb)$  comme il l'a été mentionné pour les verres phosphates de niobium et celle à faible champ pourrait être attribuée à des sites  $Q^2$  liés à deux groupements borates comme cela était signalé dans les verres borophosphates [Ducel a].

Pour le domaine intermédiaire, le large signal de résonance dont le maximum est proche de  $-15\text{ppm}$  ne peut être facilement décomposé et ne peut être interprété.

Pour les mêmes raisons qu'en spectroscopie Raman, l'interprétation de ces résultats peut s'étendre aux verres borophosphates de sodium, calcium et niobium. La présence de calcium provoque un léger décalage du déplacement chimique de  $^{31}\text{P}$  vers les champs forts comme l'ont montré Ducel et al [Ducel c]. L'étude par RMN MAS et 2D de références cristallisées contenant des sites du phosphore variés en présence de niobium est en cours afin de clarifier ces attributions.

### III.B.3.2 RMN MAS de $^{93}\text{Nb}$

Les spectres du  $^{93}\text{Nb}$  dans les verres  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  mettent en évidence, sur la figure II.8, une large bande de résonance faisant apparaître deux contributions vers  $-900\text{ppm}$  et  $-1700\text{ppm}$ .

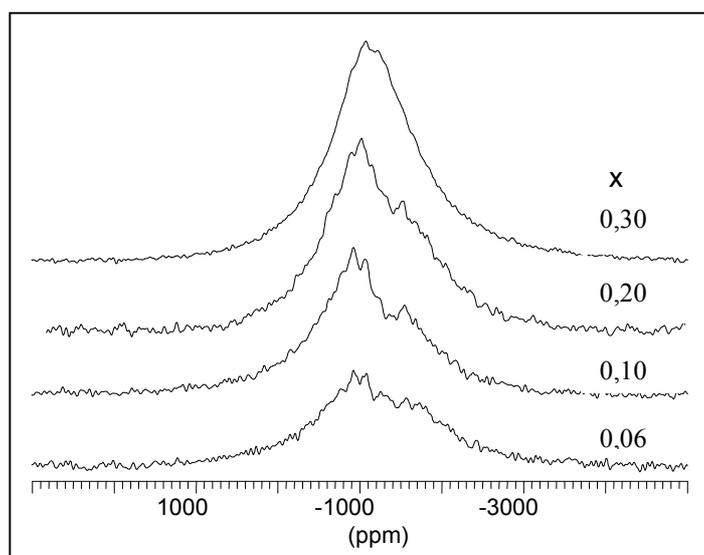


Figure II.8: Spectres RMN MAS de  $^{93}\text{Nb}$  des verres de composition  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

L'intensité de la résonance à faible champ croît avec  $x$  et, pour la plus forte concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $x=0,30$ ), cette bande apparaît seule sur le spectre. Pour les composés niobates cristallisés, tels que  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , le déplacement chimique de  $^{93}\text{Nb}$  relatif à un arrangement de polyèdres  $\text{NbO}_6$  liés par les sommets correspond à environ  $-1000\text{ppm}$  [Prasad]. Dans  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ , les polyèdres de niobium liés à la fois par les arêtes et les sommets présentent un déplacement chimique proche de  $-1250\text{ppm}$  [Prasad].

En extrapolant, ces informations indiqueraient que la résonance à haut champ correspondrait à des atomes de niobium dans des polyèdres liés au moins par des arêtes et celle à faible champ à des polyèdres interconnectés par les sommets. Sur les spectres, l'intensité relative de ce signal décroît lorsque  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  croît. Cette interprétation semblerait donc en contradiction avec les résultats récents obtenus par EXAFS [Cardinal 1997], pour lesquels, les fortes concentrations en niobium entraîneraient une forte réticulation des polyèdres. Une autre hypothèse pourrait être l'existence d'un environnement polyédrique différent pour les deux résonances, à savoir une interconnexion avec un plus grand nombre d'entités phosphatées à faible champ qu'à fort champ.

De nombreuses phases cristallines de référence ont besoin d'être testées pour valider cette hypothèse et en particulier des phosphates de niobium doivent être étudiés.

### III.B.3.3 RMN de $^{11}\text{B}$

Deux exemples de spectre du  $^{11}\text{B}$  pour les verres de composition  $x=0,01$  et  $x=0,40$  du système  $(1-x)[0,95\text{NaPO}_3-0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  ainsi que leur décomposition en signal de résonance relatif au bore en coordinence tétraédrique ( $\text{B}_{\text{IV}}$ ) (comme décrit dans la partie expérimentale) sont donnés à la figure II.9.

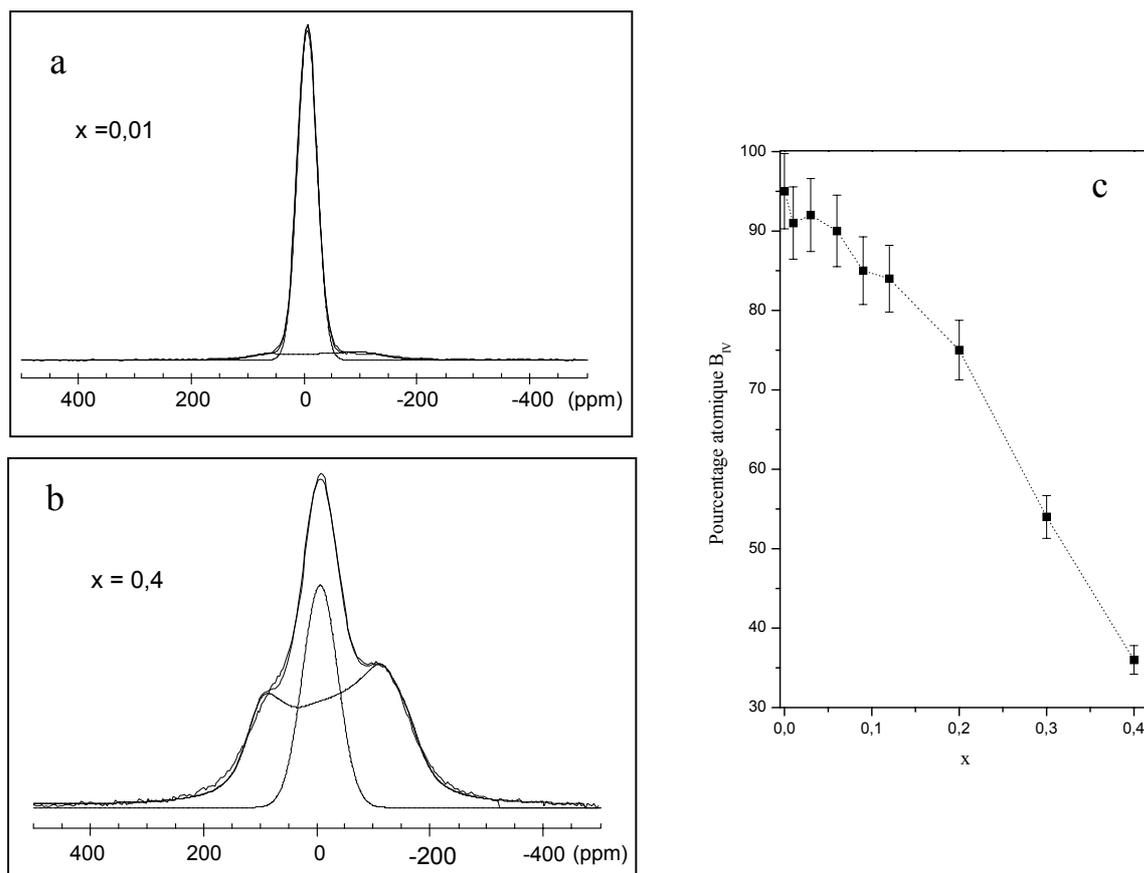


Figure II.9: Exemples de décomposition du signal RMN statique de  $^{11}\text{B}$  pour les verres  $x=0,01$  et  $x=0,4$  de composition  $(1-x)[0,95\text{NaPO}_3-0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  (a et b) et évolution du pourcentage d'atomes  $B_{IV}$  en fonction de  $x$  dans les verres  $(1-x)[0,95\text{NaPO}_3-0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  (c).

Les paramètres utilisés pour le calcul du profil correspondent à une constante de couplage quadrupolaire comprise entre 1200 et 1400Hz et à un paramètre d'asymétrie de 0,2, quelque soit la composition du verre. Les atomes de bore en site tétraédrique conduisent à un signal symétrique dont la largeur à mi-hauteur croît régulièrement avec  $x$  de 2500Hz à 5000Hz environ. Selon Bray *et al* [Bray], la largeur de la raie de résonance augmente avec la perturbation de la symétrie du gradient de champ électrique autour du noyau des atomes  $B_{IV}$ . Lorsque  $x$  est faible, la composition vitreuse est proche d'un borophosphate pur. Les tétraèdres  $\text{BO}_{4/2}^-$  sont compensés par les unités  $\text{PO}_{4/2}^+$  en accord avec les travaux de Ducel *et al* [Ducel a]. Dans ces conditions, la perturbation de la symétrie du gradient de champ électrique autour des atomes de bore est faible. L'augmentation de la largeur de raie avec  $x$  est liée à un changement de compensation de charge par  $\text{Na}^+$  qui accentue la dissymétrie de champ électrique autour des atomes  $B_{IV}$ .

Le pourcentage d'atomes  $B_{IV}$  est reporté à la figure II.9c en fonction de  $x$ . Dans le domaine riche en borophosphate ( $x < 0,10$ ), plus de 90% d'atomes de bore sont en coordinence quatre. Cette valeur est à rapprocher de celle trouvée dans les verres borophosphates sans niobium [Ducel a]. Pour les concentrations en niobium supérieures, le pourcentage atomique en  $B_{IV}$  diminue progressivement jusqu'à 36% pour  $x=0,40$ .

### III.B.4 Spectroscopie d'absorption X- EXAFS

L'étude de l'environnement local autour du niobium dans les verres de composition  $(1-x)(0,9Ca(PO_3)_2 - 0,1CaB_4O_7) - xNb_2O_5$  ( $0,1 < x < 0,3$ ), composition proche des verres étudiés dans ce travail, a été réalisée par V. Nazabal [Nazabal].

V. Nazabal a montré l'existence d'octaèdres  $[NbO_6]$  présentant une liaison courte terminale qui a été associée à un oxygène engagé dans une liaison ionique avec un ion alcalino-terreux. Pour de faibles concentrations en oxyde de niobium, le site du niobium a été décrit comme un octaèdre possédant quatre distances équivalentes dans le plan carré ( $2,02\text{Å}$ ) et deux liaisons axiales (une liaison courte à  $1,67\text{Å}$  et une autre plus longue à  $2,16\text{Å}$ ). Lorsque la concentration en oxyde de niobium augmente, la plus courte liaison axiale s'allonge.

Le facteur de Debye – Waller,  $\sigma$ , qui caractérise la dispersion des distances induite par le désordre statistique et/ou par les vibrations thermiques, diminue faiblement pour la composition la plus riche en oxyde de niobium. Ceci pourrait traduire une dispersion moins importante des distances Nb-O et donc une formation d'octaèdres moins distordus.

Une autre étude de l'environnement local du niobium a été réalisée par T.Cardinal [Cardinal] sur les verres de composition  $(1-x)(0,95NaPO_3 - 0,05Na_2B_4O_7) - x Nb_2O_5$  sans calcium.

T. Cardinal a montré que, pour la première sphère de coordination, la distorsion des octaèdres  $NbO_6$  diminue avec l'accroissement en oxyde de niobium. Pour la seconde sphère de coordination, il a été mis en évidence la formation progressive d'un réseau local 1D puis 2D avec des angles Nb–O–Nb voisins de  $120^\circ$  et une distance Nb – Nb de  $3,5\text{Å}$  pour de faibles concentrations en oxyde de niobium. Pour les concentrations plus fortes, une deuxième distance Nb – Nb à  $4\text{Å}$  apparaît caractérisant des liaisons Nb – O- Nb de  $180^\circ$ .

*Quelle que soit la composition à base de sodium ou de calcium, les octaèdres de niobium deviennent de moins en moins distordus avec le taux croissant en oxyde de niobium. On peut donc supposer un arrangement du réseau vitreux similaire pour les verres borophosphates de sodium, calcium et niobium.*

### III.B.5 Approche structurale des verres borophosphates

Les résultats de l'analyse couplée des différentes techniques spectroscopiques des systèmes vitreux étudiés à savoir phosphate de sodium et niobium, et borophosphate de sodium et niobium peuvent être extrapolés, dans une première approximation, aux verres borophosphates de sodium et niobium contenant du calcium. Il en ressort que :

- **Pour les faibles concentrations en oxyde de niobium**, le réseau borophosphate décrit par Ducelet *et al* [Ducelet *a*] est peu perturbé. Les entités borophosphates contenant majoritairement des atomes de bore en coordinence quatre sont interconnectées par les atomes de niobium isolés.

- **Pour les plus fortes concentrations en oxyde de niobium**, le réseau vitreux adopte une configuration compacte d'octaèdres  $\text{NbO}_6$ , moins distordus, dans laquelle s'insèrent des groupements  $\text{PO}_4$  isolés, pouvant être connectés à des atomes de bore en coordinence majoritairement triangulaire. Cette structure ( $x=0,45$  ;  $\text{Nb/P}=1,8$ ) pourrait être proche de celle de  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  cristallisé ( $\text{Nb/P}=2$ ). De plus, la formation des liaisons Nb-O-P minimise la présence de groupements hydroxyles.

- **Le domaine de composition intermédiaire ( $0,10 < x < 0,30$ )** correspond au passage progressif d'une structure borophosphate à une structure phosphoniobate. La présence de calcium au sein de ces verres renforce la réticulation des différents types de groupements.

### III.C Verres tellurites

#### III.C.1 Spectroscopie infrarouge

##### III.C.1.1 Spectroscopie infrarouge de transmission

Afin de mieux comprendre le rôle de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  dans les verres tellurites, la composition  $x=0,00$  a été incluse dans la série d'échantillons à étudier. Celle-ci ne pouvant être vitrifiée qu'en présence d'un dopage suffisant, les verres codopés ytterbium / erbium (5%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  - 0,4%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) ont été étudiés. Le codopage a été étendu à toutes les séries d'échantillons. Les spectres sont regroupés à la figure II.10.

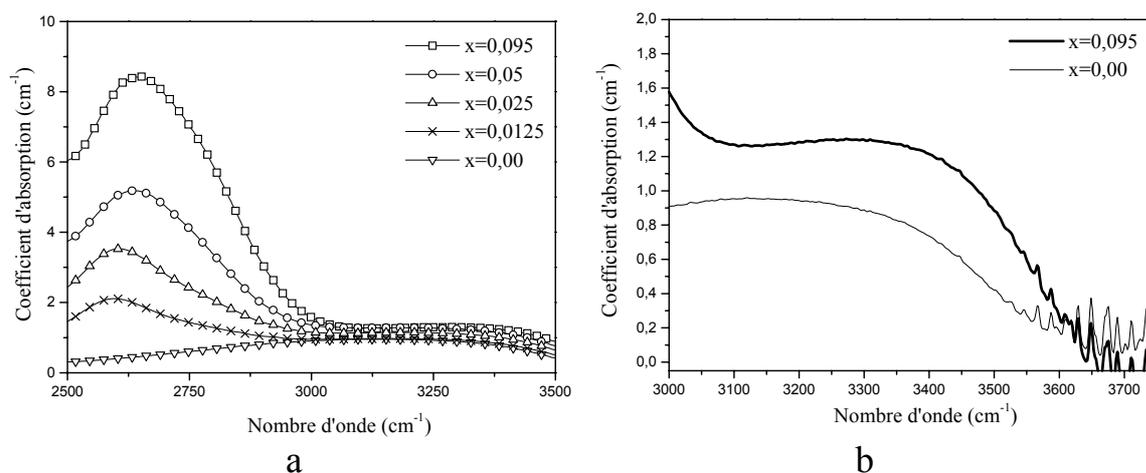


Figure II.10: Spectres infrarouge d'absorption des verres tellurites codopés ytterbium / erbium de composition  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  avec  $0 \leq x \leq 0,095$  (a) et grossissement des spectres infrarouge d'absorption pour  $x=0,00$  et  $0,095$  (b).

Comme pour les verres borophosphates de niobium, l'analyse spectrale a été effectuée entre 2500 et  $3500\text{cm}^{-1}$ . Elle fait apparaître une bande d'absorption vers  $2600\text{cm}^{-1}$  qui s'accroît dès l'introduction de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  dans la matrice tellurite. Cette bande qui n'existe pas pour un verre tellurite pur peut être corrélée à la seconde harmonique de la vibration intrinsèque des groupements borates mise en évidence entre  $1250$  et  $1370\text{cm}^{-1}$ . Dans le domaine  $3000$ - $3500\text{cm}^{-1}$ , l'absorption due aux vibrations des groupements hydroxyles augmente avec la teneur en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (figure II.10b).

### III.C.1.2 Spectroscopie infrarouge de réflexion spéculaire

Les spectres infrarouge de réflexion spéculaire des verres tellurites à concentration variable de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sont regroupés à la figure II.11.

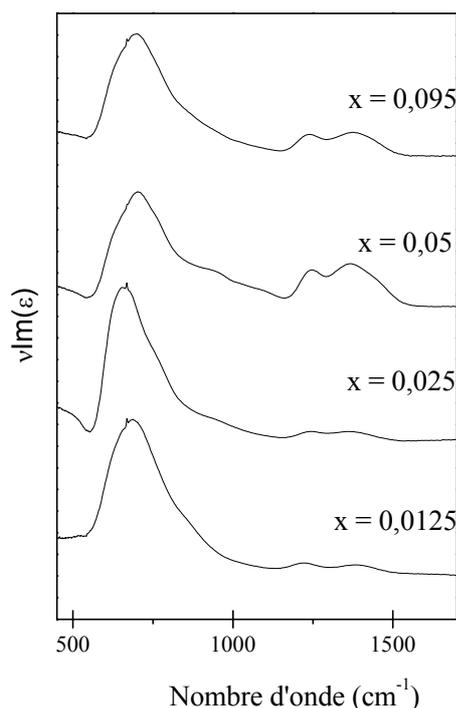


Figure II.11: Spectres infrarouge de réflexion spéculaire des verres tellurites de composition  $(1-x) \text{TeO}_2 - x \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  avec  $0 \leq x \leq 0,095$ .

L'ensemble des spectres présente une large bande entre  $600$  et  $800\text{cm}^{-1}$  et plusieurs bandes supplémentaires localisées entre  $900$  et  $1400\text{cm}^{-1}$ .

- Le domaine à basse fréquence est typique des modes de vibrations des oxydes de tellure. La bande observée à  $670\text{cm}^{-1}$  augmente en intensité et se déplace vers les plus grandes fréquences avec l'addition de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Elle correspond aux modes de vibration des entités  $\text{TeO}_4$  en accord avec les travaux de Dimitriev *et al* [Dimitriev] et de Arnaudov *et al* [Arnaudov]. Le déplacement vers le domaine  $750-790\text{cm}^{-1}$  caractérise la formation d'entités pyramidales  $\text{TeO}_{3+1}$  [Heo].

- Le domaine à plus haute fréquence est typique des modes de vibrations de groupements borates. Les intensités des bandes à  $930$ ,  $1030$ ,  $1100$ ,  $1250$  et  $1370\text{cm}^{-1}$  augmente avec  $x$ . L'absorption à  $930\text{cm}^{-1}$ , particulièrement visible pour  $x = 0,095$ , est attribuée aux groupements  $\text{BO}_4$  [Culea] [Moustafa]. Les bandes à  $1250$  et  $1370\text{cm}^{-1}$ , plus intenses que les bandes attribuées aux  $\text{BO}_4$ , sont caractéristiques d'unités  $\text{BO}_3$  dans des groupements di et pentaborates [Culea] [Chryssikos].

### III.C.2 Spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman sont présentés à la figure II.12.

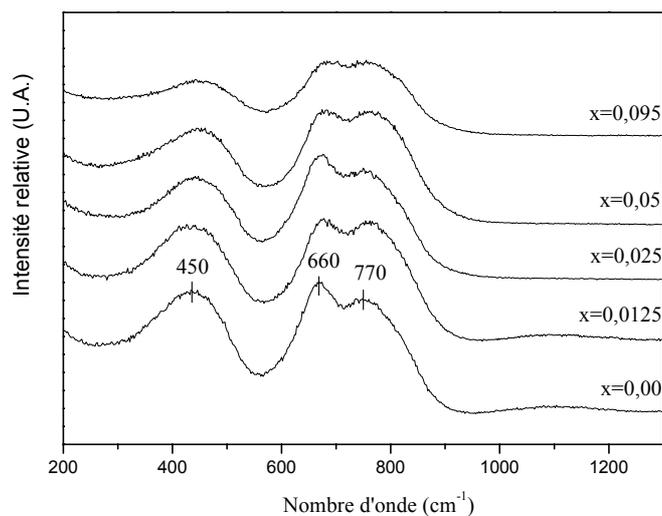


Figure II.12: Spectres Raman des verres tellurites de composition  $(1-x) \text{TeO}_2 - x \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  avec  $0 \leq x \leq 0,095$ .

Les spectres Raman présentent trois bandes distinctes situées vers  $450$ ,  $660$  et  $770 \text{cm}^{-1}$ . Elles correspondent principalement aux vibrations telluriques.

- La bande à basse fréquence, située à  $450 \text{cm}^{-1}$  pour  $x=0,00$ , peut être attribuée au mode de vibration Te-O-Te d'après Sekiya *et al* [Sekiya]. Son déplacement vers les plus grandes fréquences lorsque  $x$  croît, semble montrer un renforcement de la covalence des ponts Te-O-Te. Ce comportement est à associer à la présence de la bande à  $770 \text{cm}^{-1}$  relative à des entités distordues  $\text{TeO}_{3+1}$  [Berthereau] dont l'intensité croît avec la teneur en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Cet accroissement se fait au détriment de la bande à  $660 \text{cm}^{-1}$  attribuable aux entités  $\text{TeO}_4$ .

- Notons que l'absence de bande à  $270 \text{cm}^{-1}$  exclut la formation d'entités purement  $\text{TeO}_3$ . De plus, aucune bande spécifique à des entités boratées n'est observée dans la région des hautes fréquences. Ce fait pourrait être relatif à une insertion des entités borates dans le squelette tellurite. Ainsi, les bandes caractéristiques de mode de vibration  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  situées entre  $450$  et  $800 \text{cm}^{-1}$  seraient confondues dans le spectre tellurite [Chryssikos] [Yamashita].

*A faibles concentrations de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , le verre est constitué de bipyramides trigonales régulières,  $\text{TeO}_4$  et, à plus fortes concentrations, d'un réseau bipyramides trigonales de plus en plus distordues, comportant une liaison Te-O plus longue, dans lequel s'inséreraient les entités boratées.*

### III.C.3 Spectroscopie par RMN MAS de $^{11}\text{B}$

Un exemple de spectre décomposé du  $^{11}\text{B}$  en deux signaux de résonance, l'un relatif au bore en coordinence tétraédrique ( $\text{B}_{\text{IV}}$ ), l'autre en coordinence triangulaire ( $\text{B}_{\text{III}}$ ) est donné à la figure II.13a. pour le verre de composition  $x=0,05$  de formulation  $(1-x)\text{TeO}_2 - x \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . La figure II.13b représente la variation du pourcentage de  $\text{B}_{\text{IV}}$  en fonction de la composition du verre.

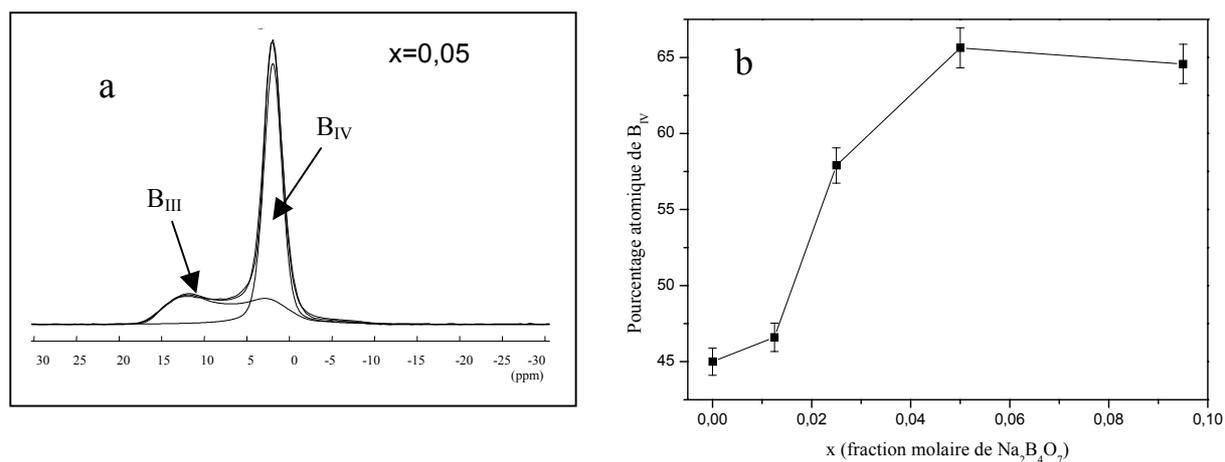
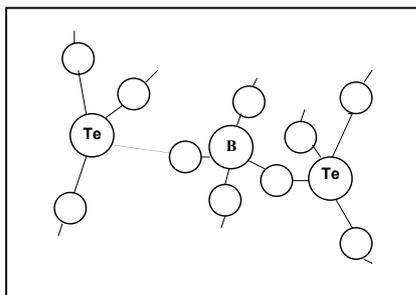


Figure II.13 : Exemple de décomposition du signal RMN MAS de  $^{11}\text{B}$  pour le verre  $x=0,05$  de formulation  $(1-x)\text{TeO}_2 - x \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (a) et évolution du pourcentage d'atomes  $\text{B}_{\text{IV}}$  en fonction de  $x$  (b).

Les paramètres utilisés, pour le calcul du profil, correspondent à une constante de couplage quadrupolaire de 2,6MHz et à un paramètre d'asymétrie de 0,2 pour les sites  $\text{BO}_3$  symétriques, quelle que soit la composition du verre. Les atomes de bore en site tétraédrique conduisent à un signal symétrique dont la largeur à mi-hauteur varie peu avec  $x$ . Donc la symétrie du gradient de champ électrique autour du noyau des atomes  $\text{B}_{\text{IV}}$  est peu perturbée [Bray].

Le pourcentage d'atomes  $\text{B}_{\text{IV}}$  (figure II.13b) augmente avec  $x$ . Cet accroissement doit être consécutif à une rupture des liaisons  $\text{Te-O-Te}$  avec formation de groupement  $\text{Te-O-BO}_{2/2}\text{-O-Te}$ . L'absence de cations  $\text{Na}^+$  supplémentaire ne permet pas de compenser la charge des nouveaux tétraèdres  $\text{BO}_{4/2}^-$  formés à partir des unités  $\text{BO}_{3/2}$ . L'insertion du tétraèdre boraté entre le groupement  $\text{O}_{3/2}\text{Te-O-TeO}_{3/2}$  pourrait donc être à l'origine de la formation d'une liaison  $\text{Te-O}$  plus longue pour une des deux unités  $\text{TeO}_{4/2}$  en accord avec les résultats de diffusion Raman comme le montre le schéma suivant :



Ainsi le tétraèdre boraté pourrait être électriquement compensé par le polyèdre  $\text{TeO}_{3/2+1/2}$ .

### III.C.4 Spectroscopie d'absorption X- EXAFS

#### III.C.4.1 XANES au seuil $L_{III}$ du tellure

##### Conditions d'enregistrement

Les spectres XANES sont enregistrés à l'ambiante de 4280 à 4500eV, le seuil  $L_{III}$  du tellure se situant à 4341eV. Les chambres d'ionisation sont remplies d'un mélange He-Ne et le monochromateur est constitué de deux cristaux de silicium.

Après extraction du fond d'absorption continu, les spectres XANES des verres du système  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  et des deux composés de référence ont été normalisés en prenant comme point de normalisation le milieu de la première oscillation EXAFS.

La figure II.14 regroupe les spectres XANES de trois compositions vitreuses associées à deux composés cristallisés  $\text{ZnTeO}_3$ , constitué de groupements  $\text{TeO}_3$ , et  $\alpha\text{TeO}_2$ , composé de groupements  $\text{TeO}_4$ , servant de référence structurale.

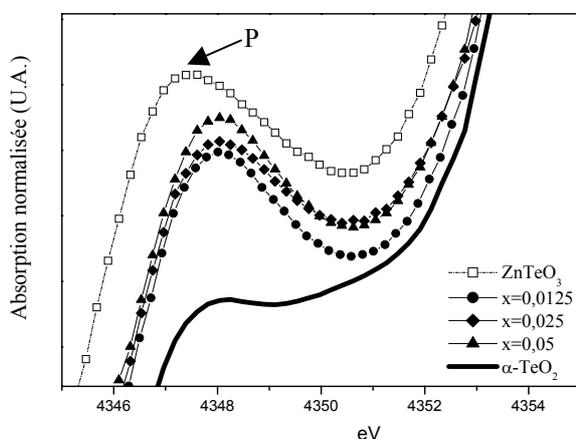


Figure II.14: Grossissement des spectres Xanes au seuil  $L_{III}$  du tellure pour les verres du système  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{ZnTeO}_3$  et  $\alpha\text{TeO}_2$  cristallisés.

Le pic pour  $\text{ZnTeO}_3$  est bien défini. En revanche, le pic pour  $\alpha\text{-TeO}_2$  montre un léger épaulement pour une énergie correspondant au début de la montée du pré-seuil ( $\approx 4350\text{eV}$ ). L'allure du pré-seuil subit peu de modification avec un ajout croissant de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  comme le montre le grossissement des spectres XANES (figure II.14). Les spectres des verres tellurites montrent un pic P de pré-seuil dont la position en énergie se trouve au niveau de celui de  $\text{TeO}_2$  indiquant des groupements proches de  $\text{TeO}_4$  et en intensité plus importante révélant la présence de groupements  $\text{TeO}_{3+1}$ .

Ces constatations permettent, donc, de conclure que le squelette vitreux des verres tellurites est constitué par un réseau tellurite partiellement constitué de groupements  $\text{TeO}_{3+1}$ .

### III.C.4.2 EXAFS au seuil K du tellure

#### Conditions d'enregistrement

Le seuil K du tellure étant de  $31814\text{eV}$ , les spectres EXAFS ont été enregistrés à la température ambiante de  $31700$  à  $32700\text{eV}$ . Le monochromateur est composé de deux cristaux Germanium Ge (400). Les deux chambres à ionisation sont remplies de gaz krypton. Les enregistrements sont réalisés pas à pas, tous les  $5\text{eV}$ , avec un temps d'acquisition de  $2\text{s}$  par point.

Les figures II.15a et b montrent, à titre d'exemple, la transformée de Fourier des spectres expérimentaux et la simulation des oscillations EXAFS de la première couche du verre  $\text{Na}_{1,25}\text{Yb}_5$ .

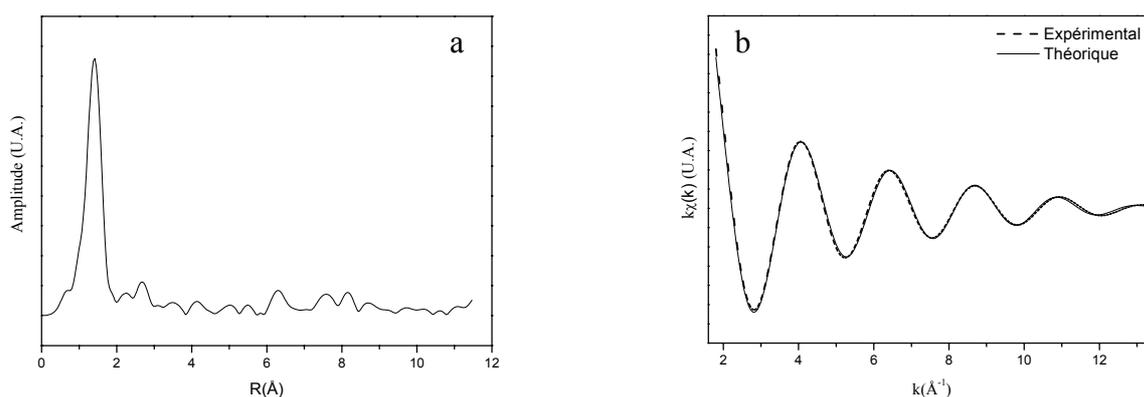


Figure II.15: TF  $k^3\chi(k)$  du spectre EXAFS au seuil K du tellure (a) et simulation des oscillations EXAFS de la première couche du verre  $\text{Na}_{1,25}\text{Yb}_5$ .

Les modules des transformées de Fourier, non corrigés du déphasage de l'onde rétrodiffusée, présentent un seul pic, quelle que soit la concentration en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Ce pic est attribué à la rétrodiffusion des atomes d'oxygène premiers voisins de l'atome de tellure.

Les résultats des meilleures simulations, affinés à l'aide du programme 'Autour de minuit' sont présentés dans le tableau II.13. Les paramètres de phase et d'amplitude de Teo *et al* ont été testés et utilisés [Teo].

Echantillon	n	$\sigma^2$ ( $10^{-3} \text{ \AA}^2$ )	r( $\text{\AA}$ )	$E_0$ (eV)
Na1,25Yb5	2	58	1,871	31851,4
Na2,5Yb5	2	60	1,870	34849,2
Na5Yb5	2	62	1,872	31849,7

Tableau II.13: Paramètres expérimentaux obtenus par simulation des spectres Exafs (*n* étant le nombre de voisins, *r* la distance tellure - 1<sup>er</sup> voisin,  $\sigma$  le facteur de Debye-Waller et  $E_0$  la position du seuil d'absorption).

Les spectres EXAFS expérimentaux des verres ont été simulés, successivement, à l'aide d'une seule puis de deux distances Te-O. Aucune distance Te-Te n'est observée. Cinq paramètres ont dû être utilisés pour simuler les premières couches de coordination du tellure.

La première sphère d'oxygènes a été simulée pour n=2 puis n=3, les meilleurs résultats étant obtenus pour n=2. Puis, le signal a été simulé en ajoutant une seconde sphère d'oxygènes plus distants du tellure, comme dans le cas de sites  $\text{TeO}_{3+1}$  ou  $\text{TeO}_4$ , mais, aucune amélioration de la simulation n'a pu être véritablement observée.

Il semblerait que les sites de type  $\text{TeO}_{3+1}$ , mis en évidence par le XANES, aient deux distances Te – O courtes équatoriales de l'ordre de 1,87 Å et deux autres plus longues dont la distribution statistique est tellement large que le signal correspondant en EXAFS est quasi nul.

Les facteurs de Debye-Waller, associés aux distances Te-O, augmentent légèrement avec le taux de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Ils traduisent un faible accroissement de la distribution des distances Te-O autour de la valeur centrale : 1,87Å. Cet accroissement est lié à la plus forte distorsion statistique des sites avec l'augmentation de la concentration en groupements borates.

*Le XANES confirme la présence de  $\text{TeO}_{3+1}$  observée par spectroscopie Raman et l'EXAFS semble indiquer une distorsion plus importante de sites  $\text{TeO}_4$  avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .*

*Une partie des entités  $\text{TeO}_4$  se transforme en  $\text{TeO}_{3+1}$  par une élongation de la première liaison axiale Te-O et par un raccourcissement de la seconde liaison (figure II.16).*

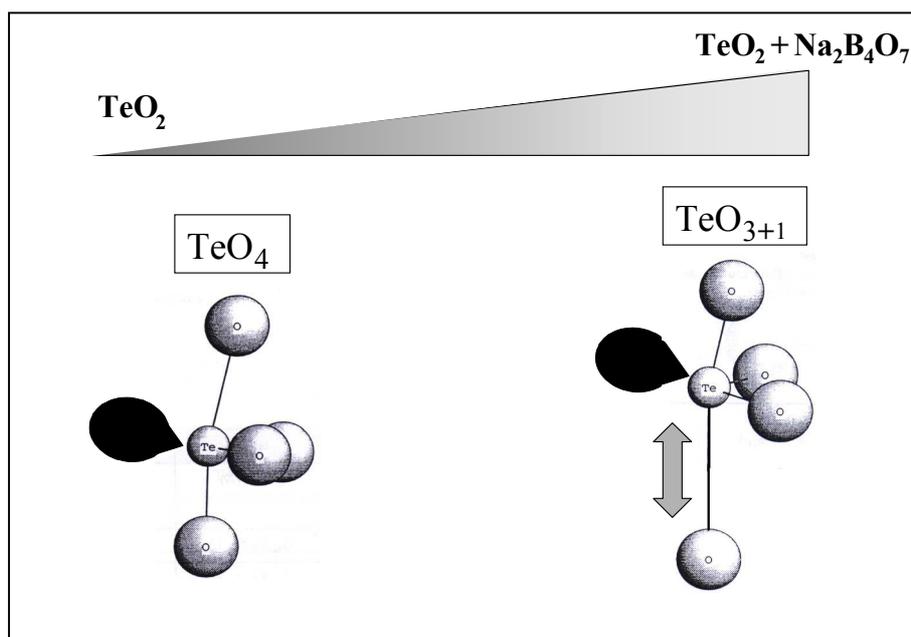


Figure II.16: Illustration de la transformation des entités  $\text{TeO}_4$  en  $\text{TeO}_{3+1}$ .

### III.C.5 Approche structurale des verres tellurites

L'ensemble des techniques spectroscopiques utilisées montre qu'en présence de borates, une partie des atomes de tellure initialement organisés en bipyramides trigonales devient plus distordue avec création d'une liaison longue et d'une liaison courte.

Cette modification d'environnement des atomes de tellure est étroitement liée à l'accroissement du nombre d'atomes de bore en site  $\text{BO}_4$  au détriment de ceux en site  $\text{BO}_3$ , créant ainsi une dépolymérisation partielle du réseau tellurite lorsque la concentration en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  augmente. Bien qu'aucune technique de caractérisation n'aie permis de mettre en évidence l'existence de liaison  $\text{Te}-\text{O}-\text{B}$ , les entités boratées doivent interconnecter le réseau tellurite.

## ANNEXE II : Spectroscopie d'absorption X - EXAFS

L'EXAFS est une technique reposant sur l'effet photoélectrique. Un rayonnement X éjecte un électron d'une couche interne d'un atome cible. La mesure consiste à récolter le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

### Conditions d'enregistrement

Le faisceau X polychromatique est dirigé vers un monochromateur puis traverse un dispositif constitué de l'échantillon situé entre deux chambres à ionisation. Ces chambres sont des enceintes remplies d'un gaz à pression réglable (air, hélium - néon, argon) s'ionisant lors du passage du faisceau et donc engendrant un micro-courant permettant de remonter à l'intensité  $I$  et  $I_0$  (avant et après la traversée de l'échantillon) du faisceau de rayons.

Le rayonnement X très intense est créé par un anneau de stockage DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo) : des particules ultra relativistes chargées (positrons) dont l'énergie est de l'ordre de 1,85 GeV sont injectées dans l'anneau à partir d'un accélérateur linéaire (LINAC). La durée de vie du faisceau est de plusieurs dizaines d'heures, ce qui permet de réaliser des enregistrements dans de bonnes conditions de stabilité du rayonnement.

### Traitement du signal EXAFS

L'exploitation des spectres EXAFS repose sur la technique de transformation de Fourier. Elle permet d'accéder à la fonction de distribution radiale des atomes autour de l'atome central pris comme référence.

*La première étape*, pour le traitement du signal est de soustraire le bruit de fond considéré linéaire dans la zone du pré-seuil.

*Ensuite*, en prenant le début de la première oscillation après le seuil comme unité, le signal est normalisé.

Le signal EXAFS d'un spectre d'absorption X est donné par la fonction  $\chi$ :

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 - \mu_c}$$

avec  $\mu$ : coefficient d'absorption expérimental

$\mu_0$ : décroissance monotone du coefficient d'absorption après le seuil estimé par un polynôme de degré allant de 1 à 6

$\mu_c$ : coefficient du fond continu avant le seuil

Le spectre  $\chi(k)$  obtenu se présente comme la somme de sinusoïdes amorties. Le spectre est pondéré par un terme en  $k^n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ) pour compenser les pertes du signal dues à l'amortissement aux

grandes de valeurs de  $k$ . La transformée de Fourier du signal  $k^3\chi(k)$  permet de passer de l'espace des  $k(\text{Å}^{-1})$  à l'espace des  $R(\text{Å})$ . Une fonction de distribution radiale décalée par rapport aux déphasages  $\phi_{ij}(k)$  est alors obtenue. Chaque pic de cette transformée de Fourier représente une sphère de coordination autour de l'atome absorbeur.

La sphère de coordination souhaitée est alors filtrée avant la transformée de Fourier inverse. Cette étape fait intervenir les fonctions d'amplitude et de phase du signal EXAFS associées à chaque type d'atome rétrodiffuseur pour une paire donnée absorbeur - rétrodiffuseur. Deux procédures sont alors envisageables :

- (i) extraction des paramètres de phase et d'amplitude d'un matériau de référence de structure connue et aussi proche que possible des composés étudiés.
- (ii) utilisation des paramètres de phase et d'amplitude calculés dans l'approximation de l'onde plane.

Dans notre cas, la deuxième possibilité a été utilisée.

Le programme 'Autour de minuit' permet d'ajuster les paramètres par simulation des oscillations EXAFS de la couche considérée. Lors de l'utilisation du programme, le nombre de paramètres ajustables est limité à

$$2\Delta R_{\text{fil}}\Delta k/\pi$$

avec  $\Delta R_{\text{fil}}$  : largeur du filtre

$\Delta k$  : largeur du spectre simulé

La simulation obtenue permet la détermination et l'affinement des paramètres structuraux :

- $N_1, N_2$  : nombre de voisins, respectivement, de la première et de la seconde sous-couche
- $\sigma_1, \sigma_2$  : paramètre de Debye – Waller, respectivement, de la première et de la seconde sous-couche
- $E_0$  : énergie du seuil
- $R_1, R_2$  : les distances de l'atome absorbeur au premier et deuxième voisin

L'ajustement entre la courbe théorique et expérimentale est obtenu à l'aide d'un programme de moindres carrés. Le facteur d'accord s'écrit :

$$\rho = \frac{\sum_k k^2 (\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{cal}}(k))^2}{\sum_k k^2 (\chi_{\text{exp}}(k))}$$

L'incertitude sur les distances est estimée à 0,02 Å, le nombre de voisins de 20 à 30%.

### **Traitement du signal XANES**

L'étude de la partie XANES du spectre d'absorption s'appuie sur des principes semblables à ceux employés pour le traitement EXAFS.

Le fond continu, extrait des données brutes, est modélisé par une droite. Le point de normalisation du spectre a été choisi à 80eV après le seuil.

La dernière étape consiste à comparer d'une manière qualitative les spectres traités entre eux et avec ceux de composés de références cristallisés de structure connue.



## Références du chapitre II

**Arnaudov M.**, Dimitrov V., Dimitriev Y., Markova L., 'Infrared-spectral investigation of tellurites', *Mater. Res. Bull.*, 17 (1982) p1121-29

**AyyubP.**, Multani M.S., Palkar V.R., Vijayaraghavan R., 'Vibrational spectroscopic study of ferroelectric  $\text{SbNbO}_4$ , antiferroelectric  $\text{BiNbO}_4$  and their solid solutions', *Phys. Rev. B*, 34 N°11 (1986) p8137-8140

**Berthereau A.**, Thèse, Université de Bordeaux I, 1995

**Bray P.J.**, O'Keefe J.G., ' ', *Phys. Chem. Glasses*, 4 N°2 (1963) p37

**Brow R.K.**, Kirkpatrick R.J., Turner G.L., 'Nature of alumina in phosphate glass. II. Structure of sodium aluminophosphate glass', *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 N°4 (1993) p919-928

**Brow R.K.**, Phifer C., Turner G.L., Kirkpatrick R.J., 'Cation effects on  $^{31}\text{P}$  MAS NMR chemical shifts of metaphosphate glasses', *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 N°6 (1991) p1287-1290

**Brow R.K.**, Kirkpatrick R.J., Turner G.L., 'The short range structure of sodium phosphate glasses. I. MAS NMR studies', *J. Non-Cryst. Solids*, 116 (1990) p39-45

**Cardinal T.**, Fargin E., Le Flem G., Leboiteux S., 'Correlations between structural properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{NaPO}_3$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  glasses and non-linear optical activities', *J. Non Cryst. Solids*, 222 (1997) p228-234

**Cardinal T.**, Fargin E., Le Flem G., Couzi M., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Ducasse A., Adamietz F., 'Non linear optical properties of some niobium (V) oxide glasses', *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 33 (1996) p597-605

**Cardinal T.**, Fargin E., Le Flem G., Couzi M.L., 'Raman scattering and XAFS study of optically nonlinear glasses of the  $\text{TiO}_2$ - $\text{NaPO}_3$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  system', *J. Solid State Chem.*, 120 N°1 (1995) p151-156

**Cardinal T.**, Thèse, Université de Bordeaux I, 1997

**Chryssikos G.D.**, Kamitsos E.I., Karakassides M.A., 'Structure of borate glasses. Part 2. Alkali induced network modifications in terms of structure and properties', *Phys. Chem. Glasses*, 31 N°3 (1990) p109-116

**Culea E.**, Ristoiu T., Bratu I., 'Magnetic and structural behaviour of some borate glasses containing holmium ions', *Mat. Sciences and Engineering*, B57 N°3 (1999) p259-261

**Dimitriev Y.**, Dimitriov V., Arnaudov M., 'IR spectra and structures of tellurite glasses', *J. Mater. Sev.*, 18 (1983) p1353-58

**Ducan T.M.**, Douglass D.C., 'On the  $^{31}\text{P}$  chemical shift anisotropy in condensed phosphates', *Chem. Phys.*, 87 (1984) p339-349

**(a) Duce J.F.**, Videau J.J., Suh K.S., Senegas J., ' $^{31}\text{P}$  MAS and  $\text{B}^{11}$  NMR study of sodium-rich borophosphate glasses', *Phys. Chem. Glasses*, 35 N°1 (1994) p10-16

**(b) Ducel J.F., Videau J.J., Couzi M.,** 'Effect of calcium hydroxyapatite on sodium borophosphate glasses: Raman-scattering study' *Mat.Sci. Engineering*, B27 N°2-3 (1994) p159-164

**(c) Ducel J.F., Videau J.J., Suh K.S., Senegas J.,** 'Influence of calcium-hydroxyapatite on sodium borophosphate glasses:  $^{31}\text{P}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR investigations', *Phys. Stat. Sol.*, 144 N°1 (1994) p23-30

**Efimov A.M., Pogareva V.G,** 'Water-related IR absorption spectra for some phosphate and silicate glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, 275 N°3 (2000)189-198

**Efimov A.M.,** 'IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the  $2\text{ZnO.P}_2\text{O}_5\text{-}2\text{Me}_2\text{O.P}_2\text{O}_5$  join (Me being Na and Li)', *J. Non Cryst. Solids*, 209 (1997) p209-226

**Griffiths L., Root A., Harris R.K., Packer K.J., Chippendale A.M., Tromans F.R.,** 'Magic-angle spinning phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance of polycrystalline sodium phosphates', *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) p2247-2251

**Heo J., Lamont D., Sigel G.H., Mendoza E.A., Hensley D.A.,** 'Spectroscopic analysis of the structure and properties of alkali tellurite glasses', *J. Am. Ceram Soc.*, 75 N°2 (1992) p277-281

**Jiang Y, Rhonehouse D., Ruikun W., Myers M.J., Myers J.D,** *Chinese Journal of Lasers*, B4 N°4 (1995) p311

**Lippman E., Magi M., Samosan A., Enghelhard G., Grimmer A.,** *J. Am. Ceram. Soc.*, 102 (1980) p4889

**Maniu D., Andelea I., Iliescu T., Cinta S., Cozar O.,** 'Raman spectroscopic investigations of the oxide glass system  $(1-x)(3\text{B}_2\text{O}_3\text{K}_2\text{O}) x\text{MO}$  (MO= $\text{V}_2\text{O}_5$  or CuO)', *J. Mol. Struct.*, 410/411 (1997) p291-294

**Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., La Calvé S., Alonso B., Durand J.-O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G.,** 'Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR spectra', *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40 (2002) p70-76

**Michalowicz A.,** Thèse, Université de Paris Val de Marne, 1990

**Moustafa Y., Doweidar H., El-Damrawi G.,** 'Utilisation of infrared spectroscopy to determine the fraction of the four coordinated borons in borate glasses', *Phys. Chem. Glasses*, 35 N°2 (1994) p104-106

**Nazabal V.,** Thèse, Université de Bordeaux I, 1999

**Neov S., Gerassimova I., Krezhov K., Sydzhimovand B., Kozhukharov V.,** 'Atomic arrangement in tellurite glasses studied by neutron diffraction', *Phys. Status Solidi A.*, 47 N°2 (1978) p743-50

**Prabakar S., Rao K.J., Rao C.N.R.,** ' $^{11}\text{B}$  NMR spectra and structure of boric oxide and alkali borate glasses', *Proc. R. Soc. Lond. A*, 429 N°1876 (1990) p1-15

**Prasad S., Zhao P., Huang J., Fitzgerald J.J, ShoreJ.S.,** 'Niobium-93 MQMAS NMR spectroscopic study of alkali and lead niobates', *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 19 N°1-2 (2001) p45-62

**Rulmont** A., Cahay R., Liegeois-Duckaerts M., Tarte P., 'Vibrational spectroscopy of phosphates: some general correlations between structure and spectra', *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 N°1 (1991) p207-219

**Sekiya** T., Mochida N., Ohtsuka A., Tonokawa M., 'Raman spectra of  $MO_{1/2}$ - $TeO_2$  (M=Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, 144 N°2-3 (1992) p128-144

**Stranford** G.T., Condrate R.A., Cornilsen B.C., 'The Raman spectrum of alpha -zinc pyrophosphate', *J. Molec. Struct.*, 73 (1981) p231-234

**Tang** Y., Jiang Z., Song X., 'NMR, IR and Raman spectra study of the structure of borate and borosilicate glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, 112 N°1-3 (1989) p131-135

**Teo** B.K., Lee P.A., Simons A.L., Eisenberg P., Kinkaid B.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) p3854

**Van Wazer** J.R., 'NMR study of alkali-metal dihydrogen phosphides', *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 N°8 (1969) p2620-2623

**Videau** J.J., Cardinal T., Le Flem G., *Phosphorus Res. Bull.*, 10 (1999) p646

**Vogel** E.M., Kosinski S.G., Krol D.M., Jackel J.L., Friberg S.R., Olivier M.K., Powers J.D., 'Structural and optical study of silicate glasses for nonlinear optical devices', *J. Non-Cryst. Solids*, 107 N°2-3 (1989) p244-

**Yamashita** H., Nagata K., Yoshino H., One K., Maekawa T., 'Structural studies of  $30Na_2O$ - $5SiO_2$ - $65[(1-x)P_2O_5-xB_2O_3]$  glasses by nuclear magnetic resonance, Raman and infrared spectroscopy', *J. Non-Cryst. Solids*, 248 (1999) p115-126



## CHAPITRE III

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES

SYSTEMES VITREUX

DOPES AUX IONS DE TERRES RARES



Dans cette partie, sont présentés les éléments spectroscopiques des deux matrices étudiées au chapitre précédent. Les caractéristiques spectroscopiques de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice influent sur les performances des amplificateurs dopés. D'un point de vue spectroscopique, le plus performant des échantillons sera celui qui aura le meilleur compromis entre une section efficace d'absorption vers 980nm maximale, une section efficace d'émission vers 1500nm élevée, une durée de vie du niveau métastable ( $^4\text{I}_{13/2}$ ) la plus longue et la plus proche de la durée de vie radiative et enfin, un transfert efficace entre les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ .

Dans cet esprit, les propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  sont présentées dans un premier temps. Ensuite, l'ajout de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , comme ion sensibilisateur de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , et son influence sur la spectroscopie des verres sont étudiés. Nous verrons, également, le rôle de la matrice sur la luminescence des terres rares par l'étude de l'environnement local autour de l'erbium. Pour finir, nous démontrerons qu'il est possible de réduire l'absorption des groupements hydroxyles.

## A Verres borophosphates à base d'oxyde de niobium

Les différents verres borophosphates utilisés pour cette étude ont été synthétisés suivant le mode d'élaboration décrit dans le second chapitre (chapitre II).

### I Propriétés spectroscopiques des verres borophosphates dopés aux ions $\text{Er}^{3+}$

Ce paragraphe est consacré à l'étude des propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

#### I.1 Spectroscopie d'absorption

L'absorption d'un verre est le premier des paramètres spectroscopiques étudiés. En effet, à partir de mesure d'absorption, il est possible de calculer les sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'onde. Il est également possible de remonter aux durées de vie radiatives des niveaux énergétiques de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  grâce à l'analyse de Judd-Ofelt.

##### I.1.1 Mesure expérimentale des spectres d'absorption

#### **Dispositif expérimental**

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau, UV-Vis-PIR CARY 2415 (VARIAN). Cet appareil permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 180nm (ultraviolet) jusqu'à 3200nm (proche infrarouge). L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres. Afin de visualiser tout le domaine de transmission des matériaux, nous avons réalisé les spectres d'absorption dans l'infrarouge grâce à un spectromètre à transformée de Fourier EQUINOX 55 (BRUCKER). Ces appareils correspondent à un montage simple faisceau contenant un interféromètre de Michelson placé entre la source et l'échantillon. Il réalise une analyse de toute la bande spectrale comprise entre 400 et 7500cm<sup>-1</sup> (1333 et 25000nm).

L'intensité lumineuse absorbée dépend du coefficient d'absorption et de l'épaisseur de matériau traversé dl :

$$\frac{dI}{I} = -\alpha_{\text{abs}} \cdot dl \Rightarrow \text{d'où } I = I_0 \cdot \exp(-\alpha_{\text{abs}} \cdot l) \quad \text{III.1}$$

avec I : intensité transmise

I<sub>0</sub> : intensité incidente

α<sub>abs</sub> : coefficient d'absorption linéaire

l : épaisseur du matériau

Le coefficient d'absorption, en cm<sup>-1</sup>, s'exprime en fonction de la densité optique (D.O.) selon la relation suivante :

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{\ln 10}{l} \text{D.O.}(\lambda) \quad \text{avec} \quad \text{D.O.} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{III.2}$$

La figure III.1 présente le spectre d'absorption entre 250 et 3750nm du verre borophosphate dopé aux ions Er<sup>3+</sup> (Nb30Er0,25).

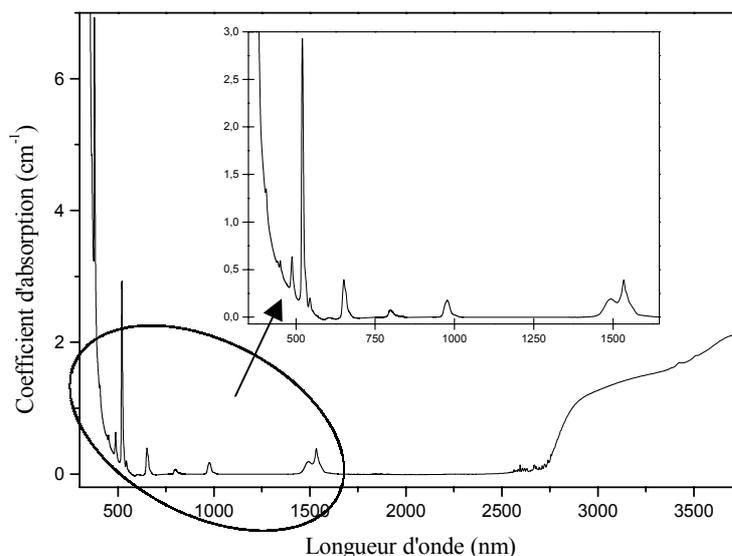


Figure III.1: Spectre d'absorption du verre Nb30Er0,25.

Globalement, le domaine de transmission des verres est compris entre 360 et 2700nm.

**L'absorption dans l'UV** correspond à la bande de transfert de charge d'un électron des orbitales 2p de l'oxygène vers les orbitales vides, essentiellement, 4d du Nb (Nb-O). Cette coupure se déplace vers le rouge lorsque la concentration en oxyde de niobium augmente.

**La bande d'absorption vers 3000nm**, étudiée dans le chapitre II (cf §III.B.1.1), correspond à la vibration des groupements hydroxyles (OH). Il a été montré que l'oxyde de niobium contribue à réduire la proportion des groupements hydroxyles dans la matrice borophosphate.

**Les raies d'absorption** correspondent à l'absorption de photons par l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dont la longueur d'onde coïncide avec les écarts énergétiques entre le niveau fondamental et les différents niveaux de la configuration 4f. Dans une matrice vitreuse, l'ion occupe une distribution de sites se traduisant alors par un élargissement inhomogène des bandes d'absorption.

Les raies qui nous intéressent plus particulièrement sont les suivantes :

--- celle à 980nm : transition 4f-4f  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  (longueur d'onde de pompage lors de l'amplification).

--- celle à 1550nm, transition 4f-4f  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  (la longueur d'onde d'amplification). Afin de prévoir le gain de l'amplificateur, il est nécessaire de connaître l'absorption à cette longueur d'onde.

### I.1.2 Section efficace d'absorption

La masse volumique des verres dépendant fortement de la composition, il est peu précis de comparer des verres si l'on ne connaît pas la densité volumique des ions  $Er^{3+}$  qu'ils contiennent. Pour comparer les propriétés d'absorption des verres, il est préférable de comparer les valeurs des sections efficaces relatives à un ion  $Er^{3+}$  dans le verre. L'expression de la section efficace d'absorption s'écrit :

$$\sigma_{\text{abs}}(\nu) = \frac{\alpha_{\text{abs}}(\nu)}{N_1} \quad \text{III.3}$$

avec  $\alpha_{\text{abs}}$  : coefficient d'absorption

$N_1$  : concentration en atomes responsables de l'absorption

Le tableau III.1 regroupe les valeurs des coefficients et des sections efficaces d'absorption vers 980 et 1500nm, pour les verres borophosphates dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

Référence des échantillons	$N_{Er^{3+}}$ ( $10^{19}$ ions/cm <sup>3</sup> ) ±4%	980nm		1500nm	
		$\alpha_{\text{abs}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{\text{abs}}$ ( $10^{-21}$ cm <sup>2</sup> ) ±10%	$\alpha_{\text{abs}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{\text{abs}}$ ( $10^{-21}$ cm <sup>2</sup> ) ±10%
Nb2,5Er0,25	5,11	0,09	1,76	0,30	5,87
Nb30Er0,25	5,19	0,10	1,93	0,33	6,36
Nb40Er0,25	5,43	0,11	2,03	0,34	6,26
Nb50Er0,25	5,20	0,12	2,31	0,35	6,69

Tableau III.1: Coefficients et sections efficaces d'absorption des verres borophosphates dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

Les sections efficaces d'absorption et la largeur à mi-hauteur des raies d'absorption, calculée par la relation III.4, augmentent de manière significative avec la concentration d'oxyde de niobium traduisant une augmentation de la probabilité de transition avec la concentration de  $Nb_2O_5$ .

$$\Delta\lambda = \int k(\lambda)d\lambda / k_{\text{pic}} \quad \text{III.4}$$

avec  $k(\lambda)$  : coefficient d'absorption ou d'émission à la longueur d'onde  $\lambda$

$k_{\text{pic}}$  : valeur du coefficient d'absorption ou d'émission au maximum de la bande

## I.2 Spectroscopie d'émission

### I.2.1 Emission des verres dopés aux ions $\text{Er}^{3+}$ vers 1500nm

#### I.2.1.1 Mesure expérimentale des spectres d'émission

Les mesures de fluorescence ont été effectuées par un spectrofluorimètre EDINBURGH INSTRUMENT. Un faisceau incident monochromatique, de longueur d'onde 980nm, d'une diode AOC laser a été utilisé. Les échantillons ont été préalablement broyés afin de limiter les phénomènes de propagation et de réabsorption de l'émission par piégeage radiatif au sein du verre. Le spectre d'émission est collecté par un bras constitué d'un monochromateur et d'un détecteur germanium refroidi à l'azote liquide.

#### I.2.1.2 Emission et section efficace d'émission

La figure III.2 montre un exemple de spectres d'émission de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans un verre borophosphate de niobium et dans une matrice borophosphate. Les spectres d'émission vers 1500nm ont été réalisés, après excitation à 980nm, entre 1400 et 1700nm.

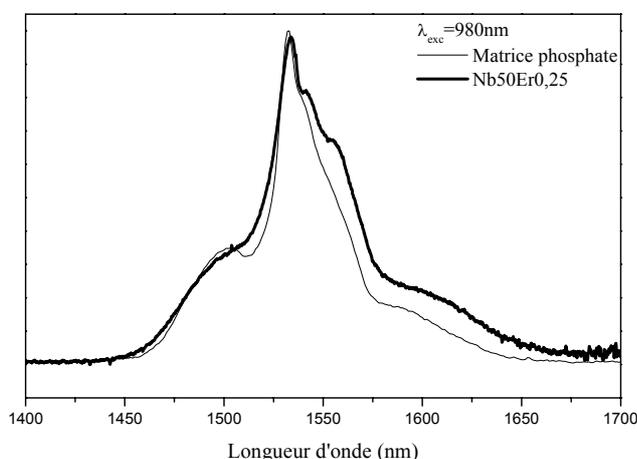


Figure III.2: Spectres d'émission de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  vers 1500nm, après excitation à 980nm, dans un verre borophosphate de niobium ( $\text{Nb}_{30}\text{Er}_{0,25}$ ) et dans une matrice borophosphate.

L'ajout d'oxyde de niobium, dans la matrice borophosphate, modifie la bande d'émission des ions  $\text{Er}^{3+}$ , vers 1500nm, traduisant une modification du site de la terre rare en présence de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Après 30% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , l'allure du spectre évolue peu. Cet effet du niobium a également été observé sur la transition  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  pour une excitation à 521nm. Cette évolution a été confirmée par l'étude des spectres d'absorption à basse température montrant des bandes d'absorption vers 1500nm

également différentes suivant  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . La bande d'émission du verre  $\text{Nb}_{2,5}\text{Er}_{0,25}$  est proche de l'émission de  $\text{Er}^{3+}$  dans une matrice phosphate [Philipps].

La largeur à mi-hauteur de la bande d'émission vers 1500nm (relation III.4), tableau III.2, augmente avec  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  confirmant l'influence des groupements niobates sur le site des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Référence des échantillons	$\Delta\lambda$ (nm) $\pm 1\text{nm}$
$\text{Nb}_{2,5}\text{Er}_{0,25}$	55
$\text{Nb}_{30}\text{Er}_{0,25}$	66
$\text{Nb}_{40}\text{Er}_{0,25}$	68
$\text{Nb}_{50}\text{Er}_{0,25}$	73

Tableau III.2: Largeurs à mi-hauteur des bandes d'émission vers 1500nm.

Cet éclatement peut être corrélé soit à un élargissement homogène de la bande de transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  du à un éclatement des composantes Stark, soit à un élargissement inhomogène provenant de l'existence de différentes familles de sites de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .

La figure III.3a présente l'évolution de l'intensité d'émission à 1532nm en fonction de la concentration d'oxyde de niobium introduite dans la matrice.

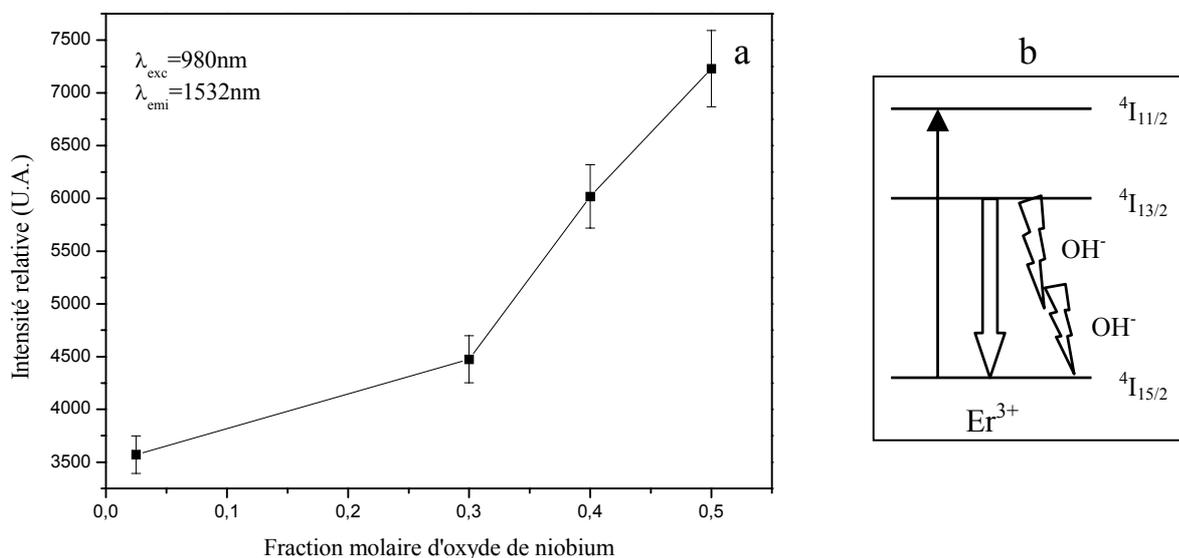


Figure III.3: Variation de l'intensité d'émission à 1532nm en fonction de la fraction molaire d'oxyde de niobium (a) et représentation schématique de l'extinction de luminescence (b).

L'intensité de l'émission à 1532nm augmente avec la concentration en oxyde de niobium. Une évolution plus importante est constatée à partir de 30% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, correspondant à l'établissement d'un réseau vitreux de type niobate.

- Suivant l'explication précédente, l'augmentation de la probabilité de transition, avec la concentration de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entraîne une meilleure efficacité du peuplement du niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> et, après transition non radiative vers le niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, un accroissement de l'intensité d'émission vers 1500nm.

- De surcroît, elle est favorisée par une diminution du taux des ions OH<sup>-</sup> (absorption vers 3000cm<sup>-1</sup>) qui minimise les pertes non radiatives entre les niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>. En effet, celles-ci sont engendrées par une relaxation multiphonon vers la matrice avec une émission de 2 phonons, comme l'indique la figure III.3b.

L'évolution observée à la figure III.3a est comparée à l'évolution des sections efficaces d'émission, calculées par la méthode de Ladenburg - Füchtbauer (la section efficace d'émission étant difficilement accessible expérimentalement).

D'après la méthode de Ladenburg - Füchtbauer, la section efficace d'émission est déterminée par la relation suivante [Weber] :

$$\sigma_e^{\text{pic}} = \frac{\lambda^4 \cdot A_r \cdot g(\lambda)}{8\pi n^2 c} \quad \text{III.5}$$

avec  $g(\lambda) = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I_{\text{max}}}$  : fonction normalisée de l'émission stimulée

A<sub>r</sub> : probabilité d'émission spontanée calculée par la relation suivante [Jiang 2000]:

$$A_r = \frac{8\pi n c^2 (2J'+1)}{\lambda_p^4 (2J+1)\rho} \int k(\lambda) d\lambda \quad \text{III.6}$$

avec J' et J : moments angulaires total de l'état final et initial

λ<sub>p</sub> : longueur d'onde au maximum du pic d'absorption

c : vitesse de la lumière

n : indice de réfraction linéaire

ρ : nombre d'ions absorbants à la longueur d'onde λ<sub>p</sub>

∫k(λ)dλ : aire de la bande d'absorption

Le tableau III.3 regroupe les sections efficaces d'émission (relation III.5) à 1533nm des verres borophosphates dopés aux ions Er<sup>3+</sup>.

Référence des échantillons	$\sigma_{\text{emi}}$ à 1533nm $\pm 20\%$ ( $10^{-21}\text{cm}^2$ )
Nb2,5Er0,25	4,86
Nb30Er0,25	5,15
Nb40Er0,25	5,39
Nb50Er0,25	5,54

Tableau III.3: Sections efficaces d'émission à 1533nm des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

D'une manière générale, la section efficace d'émission à 1533nm augmente avec la concentration d'oxyde de niobium, en accord avec l'accroissement des sections efficaces d'absorption et l'évolution expérimentale de l'émission à 1532nm observée à la figure III.3a. Ce comportement confirme l'influence des groupements niobates sur le site des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

**L'établissement d'un réseau vitreux de type niobate, corrélé à la diminution de la concentration des groupements  $\text{OH}^-$ , favorise l'émission à 1532nm de  $\text{Er}^{3+}$  tout en contribuant à élargir son domaine spectral. Une étude plus détaillée sur l'influence des groupements hydroxyles est présentée dans le paragraphe IV.**

### I.2.1.3 Etude comparative de l'émission de composés cristallisés et des verres

Afin d'approfondir la corrélation émission - environnement local des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans les verres borophosphates, des phases cristallisées de compositions voisines ont été choisies et étudiées.

Le choix s'est porté sur un éventail de compositions telles que  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ ,  $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ , et  $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$  dans lesquelles les ions  $\text{Er}^{3+}$  seraient susceptibles d'avoir un environnement allant de purement phosphate, phosphoniobate jusqu'à purement niobate. Cela suppose que les ions  $\text{Er}^{3+}$  remplacent le lanthane dans le premier composé et le sodium ou le baryum dans les autres composés. Les données cristallographiques étant incomplètes, des études structurales complémentaires ont été nécessaires. Ce travail est détaillé à l'annexe III.1.

Pour résumer, le site de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , dans les différentes matrices cristallisées choisies, peut être le suivant :

- $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ : entièrement phosphate avec présence d'ions  $\text{Li}^+$  [Ryba-Romanowski]. [Hong].
- $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ : dans des cavités pentagonales, carrées ou triangulaires formées d'octaèdres  $\text{NbO}_6$  liés par les sommets [Jamieson].

- $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  : dans des cages formées de polyèdres  $\text{PO}_4$  et  $\text{NbO}_6$  alternés insérant les ions  $\text{Na}^+$  [Costentin].
- $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$  : dans une cavité entourée principalement de  $\text{NbO}_6$  partageant leurs sommets avec des groupements  $\text{PO}_4$  [Prabakar].
- $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$  : entre deux couches, l'une formée de  $\text{NbO}_6$  et l'autre de  $\text{PO}_4$  [Murashova].

Les spectres d'émission à 1532nm, des poudres cristallisées et de deux compositions vitreuses, sont reportés, respectivement, figures III.4a et b.

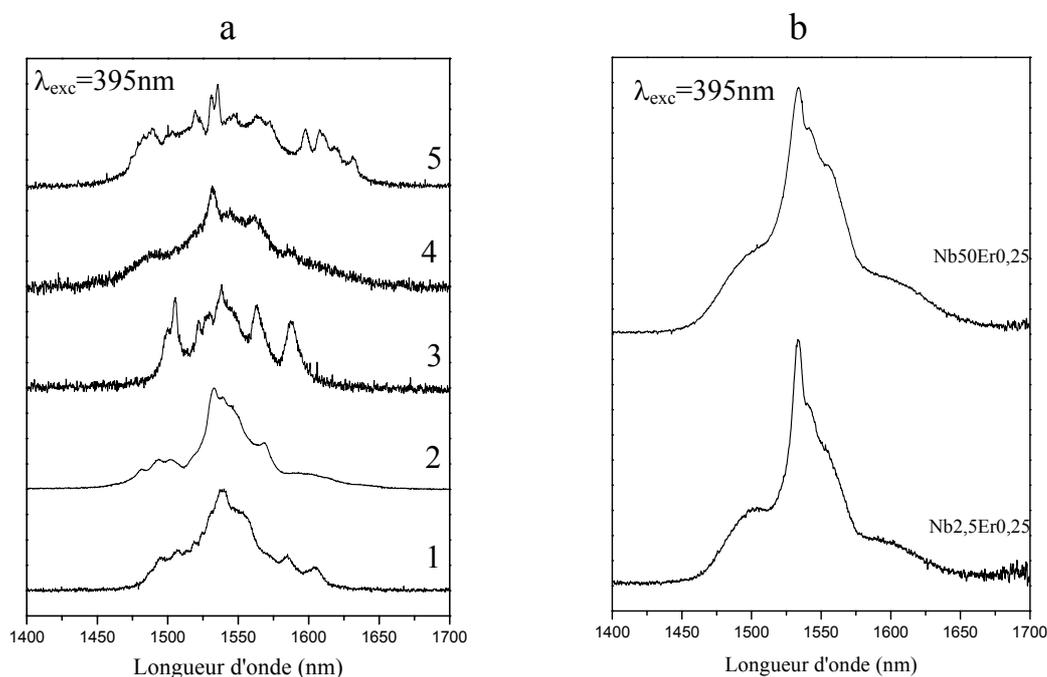


Figure III.4: Spectres d'émission (a) des poudres cristallisées dopées aux ions  $\text{Er}^{3+}$  (1:  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ , 2:  $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ , 3:  $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ , 4:  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ , 5:  $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ) et (b) des verres borophosphates dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

- Il est intéressant de noter que les bandes d'émission des verres borophosphates ne correspondent pas à celle de la poudre  $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  pour laquelle est observé un large spectre d'émission. L'environnement des ions  $\text{Er}^{3+}$  n'est donc pas purement niobate.

- **Pour de faibles concentrations en oxyde de niobium**, l'environnement local autour de l'erbium semble être voisin de celui de l'erbium dans la phase cristallisée  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  et dans sa phase vitreuse correspondante [Obaton]. Dans le cristal, le site est principalement entouré de groupements  $\text{PO}_4$ . Ce résultat est en bonne corrélation avec les résultats de l'étude structurale,

présentée dans le chapitre II, pour les faibles teneurs en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. En effet, les groupements NbO<sub>6</sub>, isolés dans la matrice borophosphate, ont une faible probabilité d’avoisiner un ion Er<sup>3+</sup>.

• **Pour les fortes concentrations en oxyde de niobium**, les bandes d’émission restent proches de l’émission du composé phosphaté mais peuvent également correspondre à l’émission de composés de type Na<sub>4</sub>Nb<sub>8</sub>P<sub>4</sub>O<sub>32</sub>, Na<sub>4</sub>NbP<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, et BaNb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>11</sub> où l’environnement de l’ion alcalin ou alcalino-terreux est constitué de groupements NbO<sub>6</sub> et PO<sub>4</sub>. Les études spectroscopiques infrarouge montrent également la similitude des bandes de vibration dans ces composés cristallisés et dans les verres borophosphates au-delà de 30% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (annexe III.1).

**Pour conclure, principalement entouré de groupements phosphates, l’environnement de l’erbium est modifié par des octaèdres NbO<sub>6</sub> lors de l’introduction d’oxyde de niobium. Même à forte concentration (verre Nb50), la terre rare semble garder un environnement contenant quelques groupements phosphates.**

#### I.2.1.4 Extinction de luminescence vers 1500nm de Er<sup>3+</sup>

La figure III.5 montre la variation de l’intensité d’émission à 1532nm, à température ambiante, des verres borophosphates Nb30 (30% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) pour différents taux en ions Er<sup>3+</sup>.

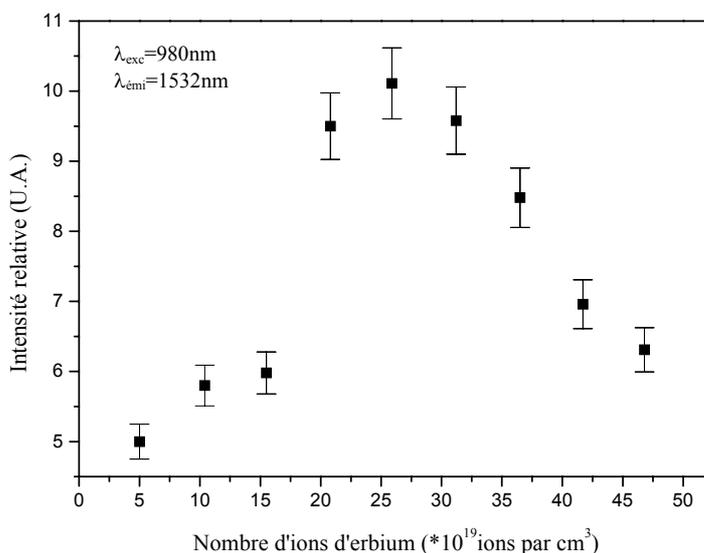


Figure III.5: Variation de l’intensité d’émission à 1532nm avec la concentration en ions Er<sup>3+</sup> dans le verre Nb30.

L’intensité d’émission augmente jusqu’à 25.10<sup>19</sup> ions/cm<sup>3</sup> puis, chute au-delà. L’extinction de luminescence, déjà observée dans des verres phosphates dopés aux ions Er<sup>3+</sup> [Feng], peut avoir

différentes origines. En effet, une forte concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  favorise le transfert d'énergie entre ions trop proches.

- Si l'ion accepteur est à l'état fondamental, l'ion donneur, en se relaxant, passe à l'état fondamental et l'ion accepteur devient excité. On parle alors de migration spatiale d'énergie à travers le réseau (figure III.6). Ce processus de migration accentue la probabilité de transfert vers un ion  $\text{Er}^{3+}$  à proximité d'une impureté ( $\text{OH}^-$ , ...) et donc la probabilité d'extinction de luminescence.

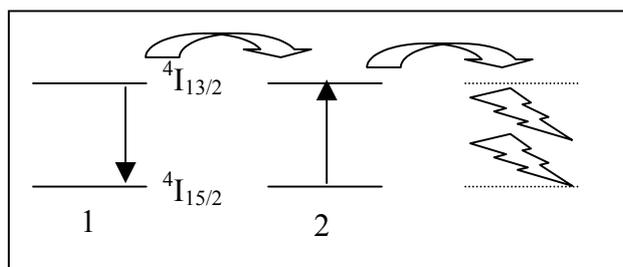


Figure III.6: Transfert non résonnant avec migration d'énergie par transfert non radiatif successif vers un éventuel élément absorbant.

- Si l'ion accepteur est sur un niveau excité, on assiste au phénomène de 'Up Conversion'. En effet, cet ion est porté vers un niveau encore plus élevé conduisant à une émission dans le visible, par exemple. Le processus de 'Up Conversion' fera l'objet d'une étude particulière (I.4).

**Afin d'éviter ce phénomène d'extinction de luminescence, la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  doit être inférieure à  $25 \cdot 10^{19}$  ions/cm<sup>3</sup>.**

### I.2.2 Etude de l'ion $\text{Eu}^{3+}$ comme sonde locale de l'ion $\text{Er}^{3+}$

En supposant que les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  occupent un site comparable dans la matrice borophosphate (rayon atomique dans les oxydes en coordinence VI de l'ion  $\text{Er}^{3+} = 0,89 \text{ \AA}$  et celui de  $\text{Eu}^{3+} = 0,947 \text{ \AA}$ ) [Shannon], la nature du site de la terre rare peut être accessible par l'étude de la luminescence de l'euporium.

L'euporium trivalent est très souvent utilisé comme sonde locale [Blasse 1966-1973][Pellé]: à chaque site cristallographique différent correspond une transition unique  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  dépendant fortement de la symétrie du site. Dans le visible, le spectre d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  peut comporter 5 groupes de raies correspondant aux transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=0,4$ ). Les transitions dipolaires électriques de même parité ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ), donnant lieu à des émissions dans les domaines 610-630nm et 685-715nm, sont favorisées par une absence de centre de symétrie. La transition

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , interdite, peut être observée dans de nombreux composés en raison du mélange des fonctions d'onde entre les niveaux  $J \geq 2$ . La présence d'un centre de symétrie se traduit par des transitions dipolaires magnétiques,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ , prépondérantes dont les émissions de plus grandes intensités sont centrées respectivement vers 590 et 650nm.

Les compositions des verres borophosphates de niobium dopés à l'oxyde d'europium sont reportées au tableau III.4. Le pourcentage molaire de l'europium est identique à celui utilisé pour l'erbium soit 0,25%.

Composition	Notation
0,501 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ - 0,425 $\text{NaPO}_3$ - 0,049 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - <b>0,025 <math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math></b>	Nb2,5Eu0,25
0,360 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ - 0,305 $\text{NaPO}_3$ - 0,035 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - <b>0,30 <math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math></b>	Nb30Eu0,25
0,308 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ - 0,262 $\text{NaPO}_3$ - 0,03 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - <b>0,40 <math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math></b>	Nb40Eu0,25

Tableau III.4: Composition des verres borophosphates de niobium dopés aux ions  $\text{Eu}^{3+}$ .

Les spectres d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ont été réalisés, à température ambiante et à basse température, à l'aide d'un double spectromètre SPEX Fluorolog 1680 FL212 avec une lampe Xénon 450 W. Le détecteur est un photomultiplicateur Hamamatsu R928.

Les spectres d'émission, sous excitation à 395nm, à température ambiante et à basse température, sont regroupés aux figures III.7a et b, respectivement. Ils sont normalisés par rapport à la bande centrée à 590nm, correspondant à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .

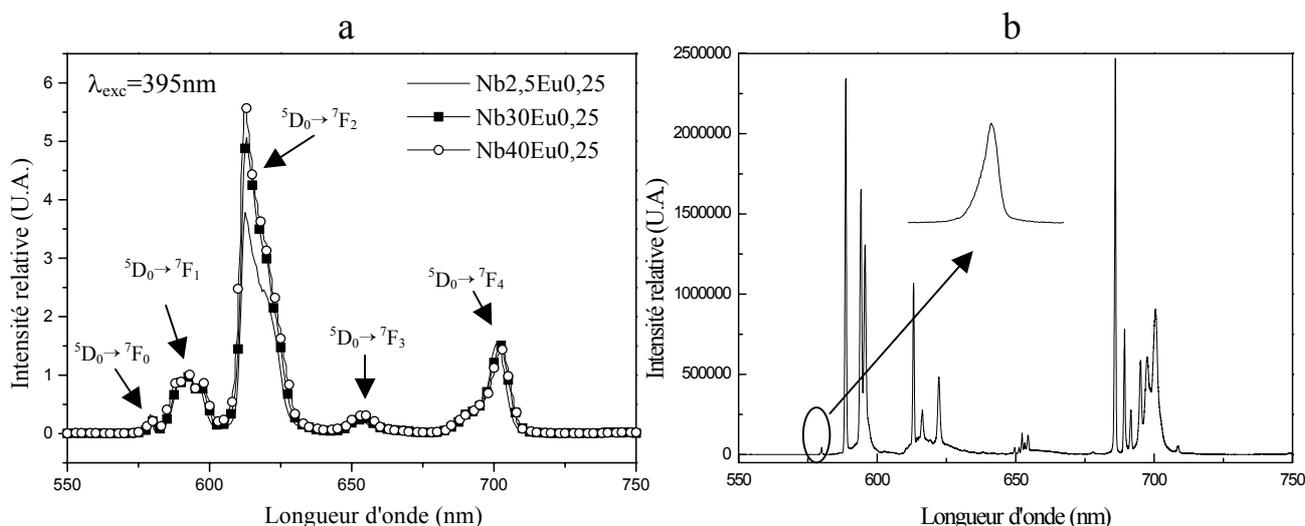


Figure III.7: Spectres d'émission des verres borophosphates de niobium à température ambiante (a) et du verre Nb2,5Eu0,25 à 7K (b).

Les bandes observées, figure III.5a, vers 580, 590, 612, 650 et 700nm correspondent, respectivement, aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ .

Le fait que les transitions dipolaires électriques aient de plus fortes intensités que celles des transitions dipolaires magnétiques montre que **le site de l'europium est non centrosymétrique**. Plus la concentration en oxyde de niobium augmente, plus l'intensité de la bande correspondant à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  croît, confirmant l'influence de l'oxyde de niobium sur la déformation du site de la terre rare dans la matrice vitreuse.

**Les atomes de niobium semblent donc faire partie de la sphère de coordination de la terre rare, en accord avec les résultats précédents.**

Le spectre d'émission à 7K du verre Nb<sub>2,5</sub>Eu<sub>0,25</sub> (figure III.7b) a montré une seule et unique bande symétrique vers 580nm, correspondant à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , mettant en évidence la présence d'une **distribution majoritaire de sites non centrosymétriques** de la terre rare [Jubera].

### I.3 Détermination des durées de vie

La valeur de la durée de vie des différents niveaux de  $Er^{3+}$  est un paramètre important puisqu'elle détermine la vitesse de dépeuplement des niveaux d'énergie.

#### I.3.1 Détermination théorique

##### I.3.1.1 Détermination des paramètres de Judd-Ofelt

L'objectif de cette étude est de déterminer les paramètres de Judd-Ofelt,  $\Omega_t$  (théorie détaillée à l'annexe III.2), dans les différents verres dopés aux ions  $Er^{3+}$  et de comprendre leurs évolutions en fonction de la teneur en oxyde de niobium.

Les intensités de transition d'absorption dipolaire électrique expérimentale ( $S_{DE}^{exp}$ ) et théorique ( $S_{DE}^{calc}$ ), dont les valeurs sont regroupées dans le tableau III.5, ont permis de déterminer les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ .

${}^4I_{15/2 \rightarrow}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{9/2}$	${}^4S_{3/2}$	${}^2H_{11/2}$	${}^4F_{7/2}$	${}^4F_{5/2}$	${}^4F_{3/2}$	${}^2H_{9/2}$	${}^4G_{11/2}$	
Nb2,5Er0,25	$S_{DE}^{exp}$	2,04	0,39	0,15	0,70	0,04	3,12	0,33	0,07	0,01	0,14	3,98
	$S_{DE}^{calc}$	1,04	0,39	0,22	0,93	0,12	5,00	0,52	0,12	0,07	0,14	6,44
Nb30Er0,25	$S_{DE}^{exp}$	2,43	0,43	0,17	0,83	0,05	4,24	0,41	0,07	0,02	0,15	5,65
	$S_{DE}^{calc}$	0,88	0,32	0,21	0,84	0,09	4,35	0,45	0,10	0,06	0,12	5,60
Nb40Er0,25	$S_{DE}^{exp}$	1,93	0,36	0,14	0,63	0,03	3,41	0,32	0,06	0,01	0,12	4,98
	$S_{DE}^{calc}$	0,73	0,28	0,14	0,61	0,08	3,70	0,36	0,08	0,05	0,10	4,76
Nb50Er0,25	$S_{DE}^{exp}$	1,51	0,29	0,09	0,51	0,03	2,88	0,24	0,05	0,01	0,11	3,78
	$S_{DE}^{calc}$	0,57	0,22	0,12	0,49	0,06	2,91	0,28	0,07	0,04	0,08	3,75

Tableau III.5: Intensités de transition expérimentale et théorique à l'ordre dipolaire électrique des verres borophosphates dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

Rappelons que les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , caractérisant le couple matrice – ion dopant, dépendent de la symétrie de la matrice au voisinage de l'ion dopant et de la covalence des sites de ces ions [Murata]. Ils permettent, donc, de relier les performances spectroscopiques à la composition du verre afin d'obtenir les meilleures émissions spontanées des ions activateurs [Takebe].

Les paramètres de Judd-Ofelt sont regroupés dans le tableau III.6.

$\Omega_t$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	Nb2,5Er0,25	Nb30Er0,25	Nb40Er0,25	Nb50Er0,25
$\Omega_2$	6,23	5,36	4,67	3,67
$\Omega_4$	1,27	1,20	0,82	0,65
$\Omega_6$	0,54	0,44	0,38	0,29
RMS	1,18	0,07	0,13	0,04

Tableau III.6: Paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  des verres borophosphates dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

Les paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  diminuent fortement avec l'introduction en oxyde de niobium.

A faible concentration (verre Nb2,5Er0,25), le paramètre  $\Omega_2$  correspond à celui calculé dans les verres phosphates ( $6,22 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [Ebendorff-Heidepriem]. Lorsque la concentration en oxyde de niobium augmente, ce paramètre diminue fortement confirmant un changement radical de l'environnement local de la terre rare composé de groupements  $PO_4$  et  $NbO_6$ .

**Pour conclure, les paramètres de Judd-Ofelt diminuent lors de l'introduction d'oxyde de niobium dans la matrice borophosphate, confirmant une modification de la nature des**

**seconds voisins autour des ions Er<sup>3+</sup>. Le nombre et la nature des groupements phosphates, en accord avec les résultats de l'analyse structurale (Chapitre II), sont donc supposés être responsables de ce changement d'environnement.**

### I.3.1.2 Durées de vie des niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>

Les durées de vie théoriques des niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> des ions Er<sup>3+</sup> dans les verres sont calculées à partir des probabilités d'émission radiative dipolaire électrique A<sub>DE</sub>, calculées à partir des paramètres de Judd-Ofelt (annexe III.2), et dipolaire magnétique A<sub>DM</sub> [Judd][Ofelt]. L'équation permettant le calcul de la durée de vie est la suivante :

$$\tau_{\text{rad},J'}(J' \rightarrow J) = \frac{1}{A_{J'}} = \frac{1}{\sum_{J'} [A_{\text{ED}}(J' \rightarrow J) + A_{\text{MD}}(J' \rightarrow J)]} \quad \text{III.7}$$

Les durées de vie théoriques sont regroupées dans le tableau III.7.

Référence des échantillons	Durée de vie du niveau <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> de l'erbium (ms)	Durée de vie du niveau <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> de l'erbium (ms)
Nb2,5Er0,25	11,4	12,0
Nb30Er0,25	8,9	10,2
Nb40Er0,25	7,0	8,1
Nb50Er0,25	4,5	5,6

Tableau III.7 : Durées de vie des niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> dans les verres borophosphates dopés aux ions Er<sup>3+</sup>.

Les durées de vie des niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> diminuant avec Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, les probabilités de transition radiative à partir de ces niveaux augmentent. Cette évolution correspond à l'augmentation de la probabilité de transition entre les niveaux 4f-4f (cf §I.1.2).

### I.3.2 Détermination expérimentale

Après excitation, l'intensité de fluorescence suit une loi de type exponentielle, si l'ion est isolé, en fonction de la durée de vie (τ) du niveau émetteur et s'écrit :

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{III.8}$$

τ est déterminée à partir de la courbe de décroissance de la fluorescence en prenant le temps écoulé entre le maximum d'intensité d'émission et la valeur 1/e de l'amplitude maximale, soit I(τ) = I<sub>0</sub>/e.

### Dispositif expérimental

La source d'excitation comprend un laser à colorant Laser Analytical System (résolution de  $0,04 \text{ cm}^{-1}$ ) pompé par un laser YAG:Nd<sup>3+</sup> doublé en fréquence auquel on associe une cuve Raman. Le laser délivre une excitation pulsée de 10ns et de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  de largeur spectrale. La cuve Raman déplace l'énergie du laser colorant de  $-4155 \text{ cm}^{-1}$ . En utilisant comme colorant la Pyridine 1 (665-725nm), la cuve Raman permet d'exciter directement à 975nm. La fluorescence est analysée spectralement à l'aide d'un monochromateur Jobin Yvon HRS2 de réseau blasé à  $1 \mu\text{m}$  (résolution de 2,4mm par mm de fentes). Elle est détectée par une photodiode germanium, (modèle 403L), refroidie à l'azote liquide. Le signal est envoyé sur un oscilloscope digital Lecroy 9410.

Les mesures ont été obtenues pour la longueur d'onde du maximum de l'émission de la transition. Après une brève excitation de l'échantillon par une impulsion lumineuse courte comparée à la durée de vie mesurée, l'évolution temporelle de la fluorescence spontanée est observée sur l'oscilloscope numérique dont la vitesse de balayage est synchronisée au taux de répétition de l'excitation.

## Résultats

Pour déterminer la durée de vie des niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{11/2}$ , les temps de montée et de déclin de la fluorescence de l'ion Er<sup>3+</sup>, autour de 1532nm, ont été mesurés après excitation à 975nm. Un exemple de déclin de la fluorescence est montré à la figure III.8a et b. La durée de vie est alors déterminée comme l'inverse de la pente du déclin de luminescence en échelle logarithmique (figure III.8b).

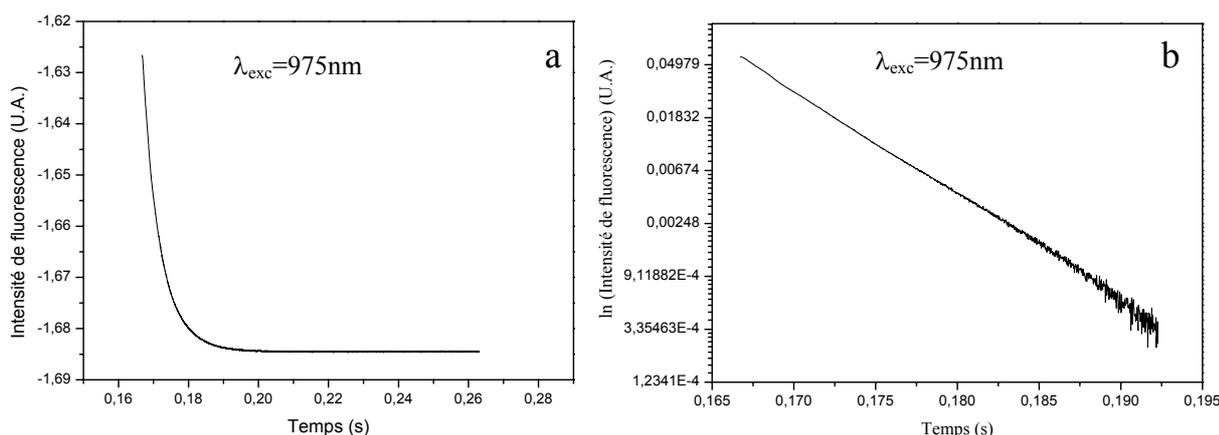


Figure III.8: Exemple de courbe de déclin de luminescence à 1532nm en échelle décimale (a) et logarithmique (b), après excitation à 975nm, du verre Nb30Er0,25.

Les durées de vie mesurées des niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{11/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> sont regroupées dans le tableau III.8.

Référence des échantillons	Durée de vie des niveaux de l'erbium	
	${}^4I_{13/2}$ (ms)	${}^4I_{11/2}$ (μs)
Nb2,5Er0,25	5,8	0,9
Nb30Er0,25	5,1	1,6
Nb40Er0,25	4,7	1,8
Nb50Er0,25	4,2	2,2

Tableau III.8: Durées de vie des niveaux  ${}^4I_{13/2}$  et  ${}^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  dans les verres borophosphates dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

La durée de vie du niveau  ${}^4I_{13/2}$  diminue avec la concentration de  $Nb_2O_5$  tandis que celle du niveau  ${}^4I_{11/2}$  augmente. Les valeurs mesurées diffèrent de celles obtenues par l'analyse de Judd-Ofelt pour lesquelles le calcul n'a fait intervenir que la désexcitation radiative entre les niveaux 2 et 1. Or le niveau métastable peut se dépeupler par d'autres procédés que l'émission spontanée tels que par :

- un processus non radiatif regroupant les vibrations intrinsèques (réseau vitreux) ou extrinsèques (impuretés).
- des transferts entre ions terres rares ('Up Conversion'...)

Ces processus influent, donc, sur la durée de vie mesurée dont l'expression peut alors s'écrire :

$$\frac{1}{\tau^{obs}} = \frac{1}{\tau_{21}^{rad}} + \frac{1}{\tau^{NR}} + \frac{1}{\tau^{trans}} \quad \text{III.9}$$

avec  $\tau^{obs}$ ,  $\tau_{21}^{rad}$ ,  $\tau^{NR}$ ,  $\tau^{trans}$ : durées de vie, respectivement, mesurées, calculées, non radiatives et de transfert.

**L'augmentation de la durée de vie du niveau  ${}^4I_{11/2}$**  est à corrélérer aux vibrations intrinsèques du réseau vitreux. La différence d'énergie entre les niveaux  ${}^4I_{11/2}$  et  ${}^4I_{13/2}$  dans la matrice borophosphate est d'environ  $3700\text{cm}^{-1}$ . Il a été montré que les transitions non radiatives sont gouvernées par les vibrations de phonons de plus hautes énergies et que la probabilité de transition ( $1/\tau$ ) peut s'écrire comme [Miyakawa][Riseberg][Weber][Reisfeld] :

$$W_{NR} = W(0)(\bar{n} + 1)^p \quad \text{avec } \bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_n}{kT}\right) - 1} \quad \text{III.10}$$

avec  $W(0)$  : taux d'émission spontanée

$h\nu_n$ : énergie du phonon effectif

$k$  : constante de Boltzmann

$T$  : température

$p$  : nombre de phonons émis

La plus haute fréquence de phonons, correspondant aux modes de vibrations des groupements phosphates, dans les verres borophosphates faiblement concentrés en  $Nb_2O_5$ , se situe autour de  $1220\text{cm}^{-1}$ . Cette vibration disparaît pour les verres fortement concentrés donnant lieu à une fréquence de phonons maximale située vers  $1100\text{cm}^{-1}$  (cf chapitre II). De ce fait, la probabilité de transition non radiative entre les niveaux  $^4I_{11/2}$  et  $^4I_{13/2}$ , en accord avec la relation III.10, diminue lorsque la concentration en oxyde de niobium augmente et, donc, allonge la durée de vie. Un nombre de phonons supérieur à 3 devient nécessaire pour induire la transition non radiative. L'augmentation de l'intensité d'émission à  $1000\text{nm}$ , correspondant à la transition  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  pour une excitation à  $980\text{nm}$  comme le montre la figure III.9b, est bien en accord avec l'augmentation de la section efficace d'émission à  $978\text{nm}$  (figure III.9a) et de la durée de vie du niveau  $^4I_{11/2}$  (tableau III.8).

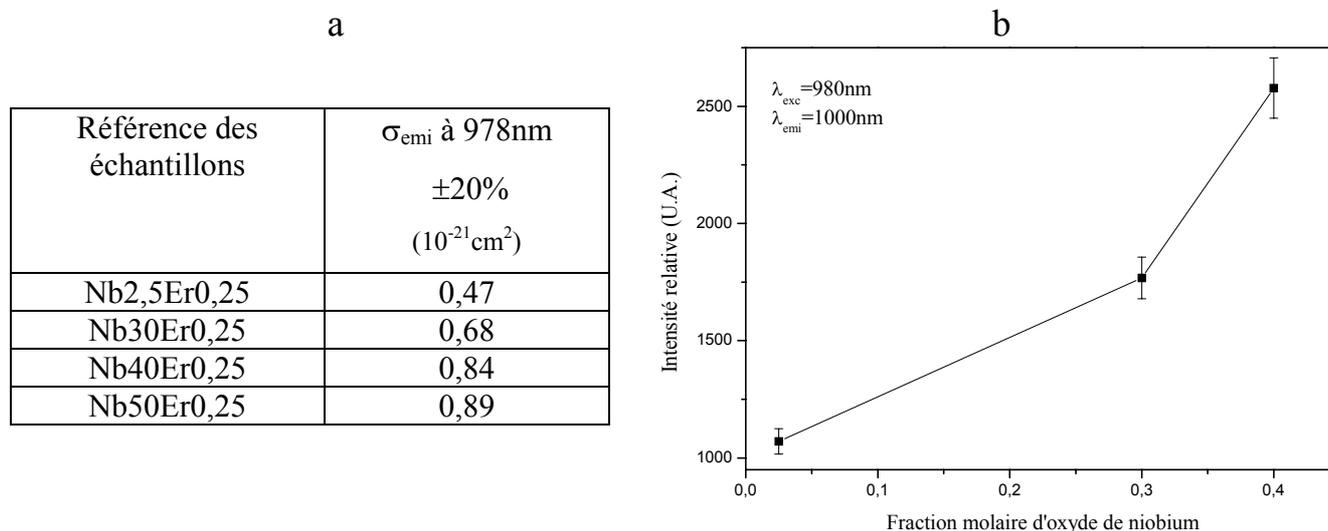


Figure III.9: : Sections efficaces d'émission à  $978\text{nm}$  (a) et variation de l'intensité d'émission à  $1000\text{nm}$  (b) des verres borophosphates dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

L'oxyde de niobium, dans la matrice borophosphate, semble donc entraver l'inversion de population sur le niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ . Ce résultat est en contradiction avec l'augmentation de l'émission observée à  $1532\text{nm}$ . Un autre processus est donc responsable de l'exaltation de l'émission à  $1532\text{nm}$ .

**La diminution de la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$**  est bien en accord avec l'évolution obtenue par l'analyse de Judd-Ofelt. Cependant, un écart entre la durée de vie calculée et mesurée est observé. Le rendement quantique, défini par la relation suivante, illustre ce phénomène :

$$\eta = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}}$$

III.11

Le tableau III.9 regroupe les durées de vie non radiatives (relation III.9) et le rendement quantique (relation III.11) des verres borophosphates dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ :

Référence des échantillons	$\tau^{\text{NR}}$		$\eta$	
	${}^4\text{I}_{13/2}(\text{ms})$	${}^4\text{I}_{11/2}(\mu\text{s})$	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$
Nb2,5Er0,25	11,8	0,9	0,509	0,0001
Nb30Er0,25	11,9	1,6	0,573	0,0002
Nb40Er0,25	14,3	1,8	0,671	0,0002
Nb50Er0,25	63	2,2	0,933	0,0004

Tableau III.9: Durée de vie non radiative des niveaux  ${}^4\text{I}_{13/2}$  et  ${}^4\text{I}_{11/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  et rendement quantique ( $\tau^{\text{NR}}$  est obtenue par la relation III.9 en négligeant les phénomènes de transfert entre ions  $\text{Er}^{3+}$  en raison de leur faible concentration).

Le rendement quantique de la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  augmente considérablement avec  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ceci semble résulter de l'affaiblissement du couplage entre les ions  $\text{Er}^{3+}$  et les groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  en diminution avec l'accroissement de la teneur en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mise en évidence dans le second chapitre (cf §III.B.1.1).

**En conclusion, malgré la diminution du rapport des durées de vie des niveaux  ${}^4\text{I}_{11/2}$  et  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , néfaste à l'inversion de population, le gain d'émission obtenu vers 1532nm, lorsque la concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  croît, peut donc s'expliquer par les effets cumulés de l'augmentation des probabilités de transition et de la diminution des couplages entre les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{OH}^-$  devenant prépondérants. L'augmentation des probabilités de transition peut être corrélée au site de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  de plus en plus non centrosymétrique.**

### I.3.3 Effet de la concentration en ions $\text{Er}^{3+}$ sur la durée de vie du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$

Comme pour l'intensité d'émission de luminescence (cf §I.2.1.4), l'effet de la concentration en terres rares, due au transfert d'énergie entre ions très proches, réduit la durée de vie du niveau  ${}^4\text{I}_{13/2}$ . L'étude de cette décroissance a été réalisée sur les verres borophosphates Nb30 (figure III.10).

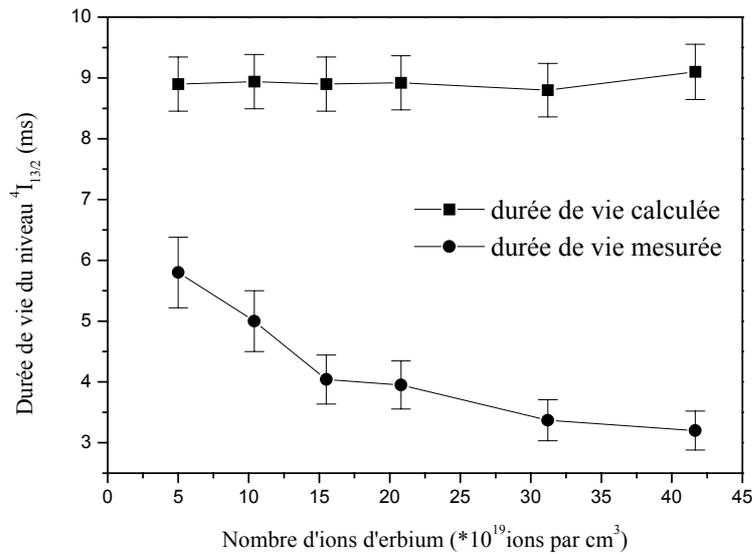


Figure III.10: Variation de la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  en fonction du nombre d'ions  $\text{Er}^{3+}$  introduits dans les verres borophosphates Nb30.

La décroissance de la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$ , s'accompagnant d'une extinction de luminescence, est causée par les mêmes phénomènes : transfert entre ions  $\text{Er}^{3+}$  jusqu'à des 'centres absorbants' (ions  $\text{OH}^-$ , impuretés...).

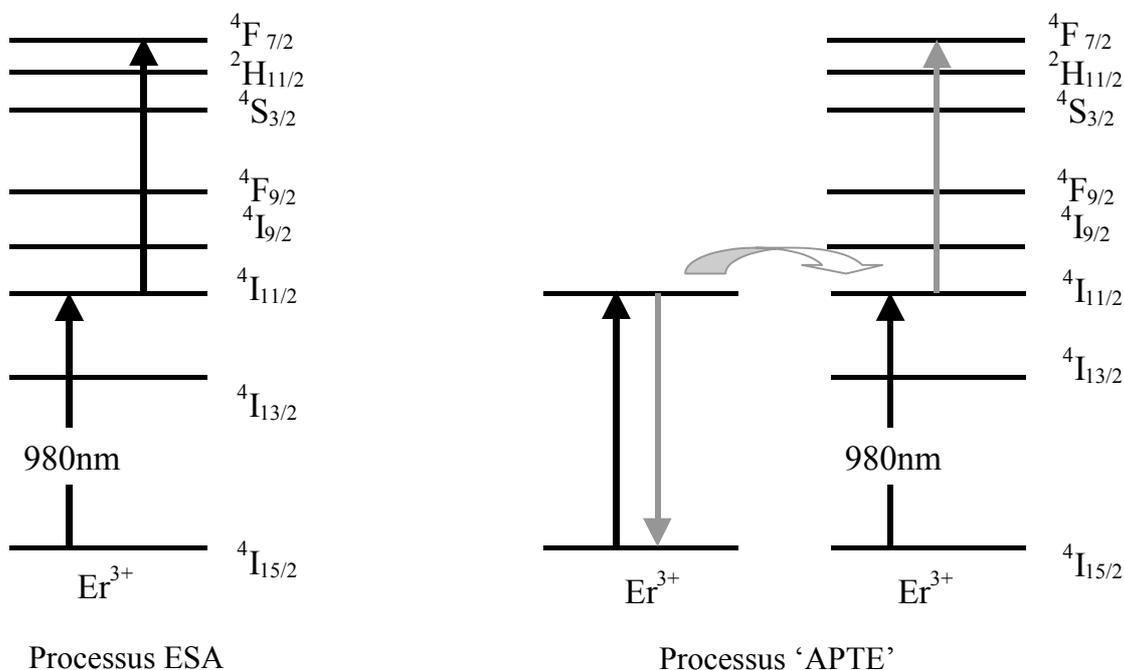
**Les interactions entre ions  $\text{Er}^{3+}$  apparaissent dès  $15 \cdot 10^{19}$  ions/ $\text{cm}^3$  et provoquent une extinction de luminescence à  $25 \cdot 10^{19}$  ions/ $\text{cm}^3$ . Le choix de  $15 \cdot 10^{19}$  ions/ $\text{cm}^3$  a été réalisé pour le reste de l'étude.**

## I.4 Etude du processus de 'Up Conversion'

### I.4.1 Principe

L'absorption d'un second photon à partir d'un état excité, plus couramment nommée processus de 'Up Conversion', est un phénomène non linéaire en fonction de l'intensité émise. Observé dans différentes matrices [Auzel 1966 - 1973], il peut se produire à partir de n'importe quel niveau dans la mesure où le photon absorbé possède une énergie égale à l'écart entre deux niveaux excités et que le niveau excité de départ soit suffisamment peuplé.

Dans le cas des ions  $\text{Er}^{3+}$ , le mécanisme de 'Up Conversion' peut être dû à l'absorption d'un second photon par un seul ion  $\text{Er}^{3+}$  qui se trouve dans un état excité. Dans ce cas, il y a absorption à partir d'un état excité (**ESA : Exited State Absorption**) comme le montre le schéma suivant:



Cependant, il est plus probable d'envisager un autre processus appelé **APTE (Addition of Absorbed Photon Transfer Energy)** (schéma ci-dessus). Un ion  $\text{Er}^{3+}$ , porté dans un état excité, se relaxe vers son niveau fondamental en transférant son énergie vers un ion  $\text{Er}^{3+}$  voisin. Ce dernier, se trouvant déjà sur un état excité, passe alors vers un niveau d'énergie supérieur.

#### I.4.2 Mesure expérimentale des spectres de 'Up Conversion'

##### Dispositif expérimental

Les différents spectres ont été obtenus en excitant par une diode AOC laser à 980nm de puissance moyenne de  $10\text{W}/\text{cm}^2$ . Un échantillon de verre est finement broyé pour limiter les phénomènes de propagation à l'intérieur du verre. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrofluorimètre EDINBURGH équipé d'un photomultiplicateur.

Les spectres d'émission dans le visible, pour des concentrations croissantes en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, à température ambiante et sous excitation à 980nm, sont présentés à la figure III.11.

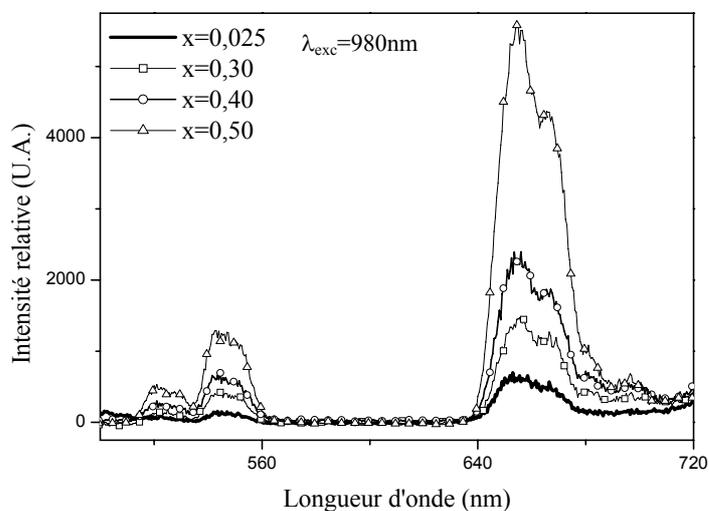


Figure III.11: Spectres d'émission dans le visible des verres borophosphates dopés aux ions Er<sup>3+</sup>.

Les bandes localisées à 530 et 550nm correspondent à la luminescence verte et celle localisée à 660nm à la luminescence rouge.

Deux processus peuvent être à l'origine de ces émissions :

--- absorption d'un second photon vers 980nm, par processus APTE, à partir du niveau  $^4I_{11/2}$  vers le niveau  $^4F_{7/2}$  suivie du peuplement, par transitions non radiatives, des niveaux  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  et  $^4F_{9/2}$  provoquant les émissions verte ( $^2H_{11/2}$   $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) (figure III.12a) et rouge ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) (figure III.12b)

--- absorption d'un second photon vers 980nm, par processus APTE, à partir du niveau  $^4I_{13/2}$  vers le niveau  $^4F_{9/2}$  donnant lieu à l'émission rouge ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) (figure III.12c).

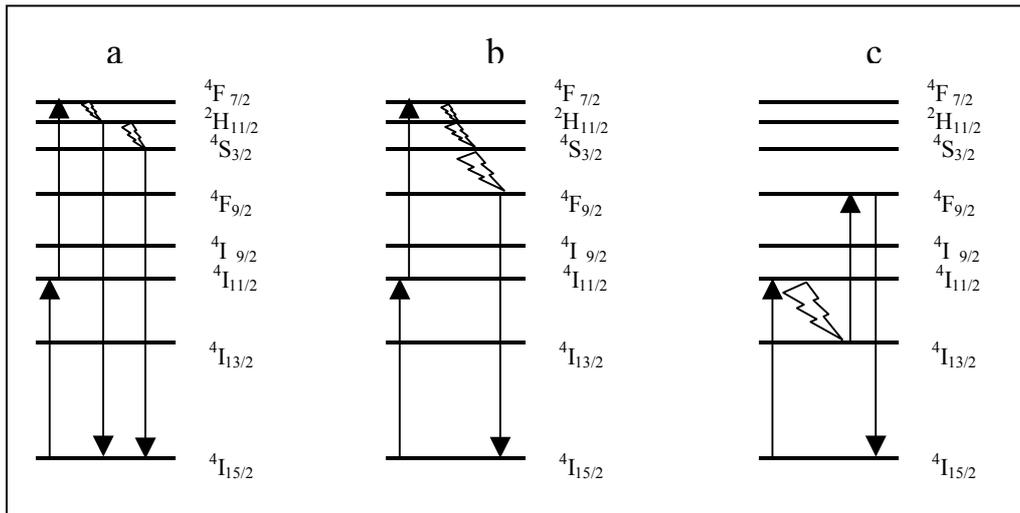


Figure III.12: Processus expliquant l'émission verte et rouge.

D'une manière générale, l'intensité des trois bandes d'émission dans le visible augmente dans les mêmes proportions avec l'accroissement du taux en oxyde de niobium dans la matrice. Ce résultat montre que les émissions rouge et verte sont couplées et sont, donc, principalement issues d'un processus de 'Up Conversion' à partir du niveau  $^4I_{11/2}$  qui augmente avec l'allongement de la durée de vie de ce niveau avec la teneur croissante en  $Nb_2O_5$  (tableau III.8) (figure III.12a et b).

## II Propriétés spectroscopiques des verres borophosphates dopés aux ions $Yb^{3+}$

Ce paragraphe est destiné à l'étude des propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions  $Yb^{3+}$ . Etape intermédiaire, elle permet de déterminer les paramètres de luminescence de cet ion sensibilisateur dans le but d'optimiser les conditions du codopage. L'utilisation de l'ytterbium comme dopant, par son diagramme énergétique réduit à un seul niveau excité, permet d'éviter les processus parasites étudiés dans le paragraphe précédent tels que, l'absorption dans les états excités (ESA)...

### II.1 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption

La figure III.13 présente le spectre d'absorption entre 250 et 3250nm d'un verre borophosphate dopé aux ions  $Yb^{3+}$  ( $Nb_{2,5}Yb_5$ ).

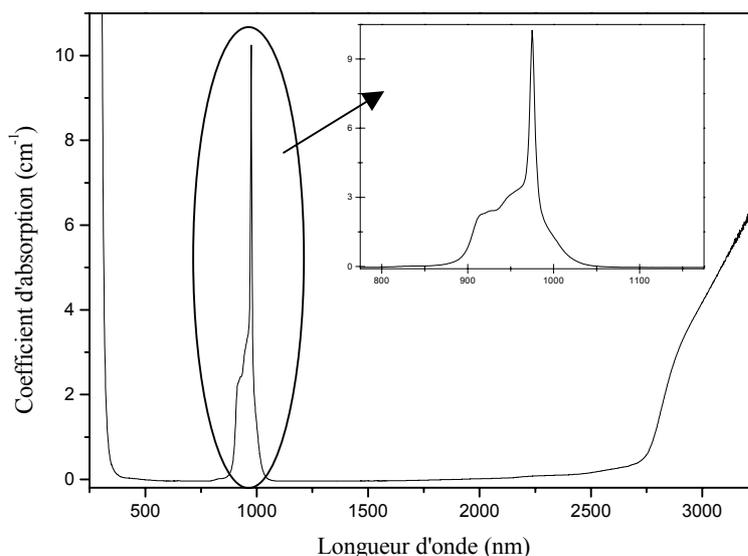


Figure III.13: Spectre d'absorption du verre Nb<sub>2,5</sub>Yb<sub>5</sub>.

Comme pour les verres dopés aux ions Er<sup>3+</sup>, le domaine de transparence s'étend de 360 à 2600nm. Sur ce spectre, se retrouvent la bande de transfert de charge O - Nb dans l'UV et la bande d'absorption liée aux OH<sup>-</sup> dans l'IR. A l'inverse des verres dopés aux ions Er<sup>3+</sup>, ce spectre présente une seule et unique bande d'absorption située vers 975nm. Elle correspond à la seule transition 4f – 4f de l'ion Yb<sup>3+</sup> :  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ .

Le tableau III.10 montre une augmentation des valeurs des sections efficaces d'absorption vers 980nm, calculées par la relation III.3, avec la concentration en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Référence des échantillons	N <sub>Yb<sup>3+</sup></sub> (10 <sup>20</sup> ions/cm <sup>3</sup> ) ±4%	980nm	
		α <sub>abs</sub> (cm <sup>-1</sup> )	σ <sub>abs</sub> (10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup> ) ±10%
Nb <sub>2,5</sub> Yb <sub>5</sub>	10,43	10,21	9,79
Nb <sub>30</sub> Yb <sub>5</sub>	10,32	12,03	11,66
Nb <sub>40</sub> Yb <sub>5</sub>	10,53	14,10	13,39

Tableau III.10: Coefficients et sections efficaces d'absorption des verres borophosphates dopés aux ions Yb<sup>3+</sup>.

Ce résultat est en accord avec les travaux de Yin *et al* [Yin] et Zou *et al* [Zou] montrant que la présence d'oxyde de niobium contribue à augmenter la section efficace d'absorption d'un verre

phosphate dopé aux ions  $\text{Yb}^{3+}$  attendu vers  $10 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ . Cet effet a été attribué à un environnement mixte de groupements  $\text{PO}_4$  et  $\text{NbO}_6$ , augmentant ainsi l'asymétrie du site de la terre rare [Zou].

## II.2 Spectroscopie d'émission et section efficace d'émission

Les spectres d'émission vers 980nm, après excitation à 295nm, des verres borophosphates dopés aux ions  $\text{Yb}^{3+}$  à faible et fort taux de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sont comparés à la figure III.14.

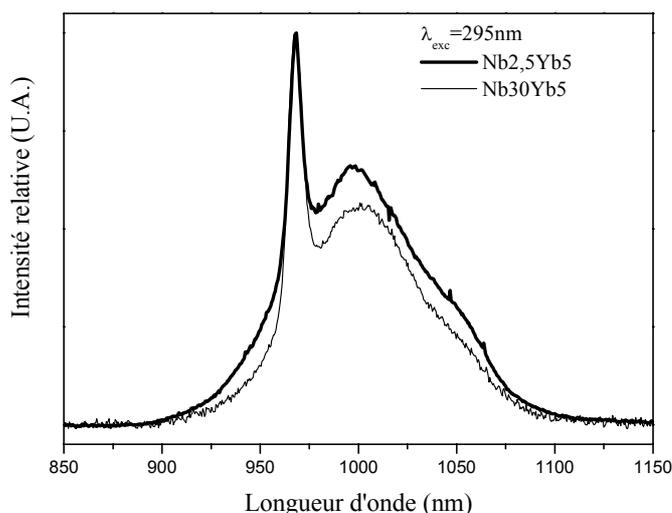


Figure III.14: Spectres d'émission vers 980nm de deux verres borophosphates dopés aux ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

L'allure des bandes d'émission diffère, comme dans le cas des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , confirmant la présence de groupements niobates dans le site de l'ytterbium pour les verres à forte concentration de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Cependant, contrairement aux verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , la largeur à mi-hauteur, calculée par la relation III.4, diminue jusqu'à 30% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , comme le montre le tableau III.11.

Référence des échantillons	$\Delta\lambda$ (nm) $\pm 1\text{nm}$
Nb2,5Yb5	64
Nb30Yb5	53
Nb40Yb5	54

Tableau III.11: Largeur à mi-hauteur de la bande d'émission vers 980nm des verres borophosphates dopés aux ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

Au-delà de 30% d'oxyde de niobium, la faible évolution correspond à la prédominance d'un réseau niobate (cf chapitre II).

Pour une excitation à 980nm, l'intensité de l'émission à 1020nm, présentée figure III.15a, augmente avec le taux d'oxyde de niobium. Ce résultat peut s'expliquer par :

- l'accroissement de la section efficace d'absorption (tableau III.10) et d'émission vers 980nm (calculée à partir de la relation de Ladenburg - Fuchtbauer par la relation III.5 et regroupées dans le tableau III.12)
- la diminution de la concentration en OH<sup>-</sup> avec Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, illustrée par la représentation de l'extinction de luminescence schématisée à la figure III.15b, en accord avec les travaux de Zhang *et al* [Zhang]. Ces pertes non radiatives entre les niveaux <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> et <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>, s'effectuant par un couplage à 3-4 phonons, sont minimisées par la faible présence d'ions OH<sup>-</sup>.

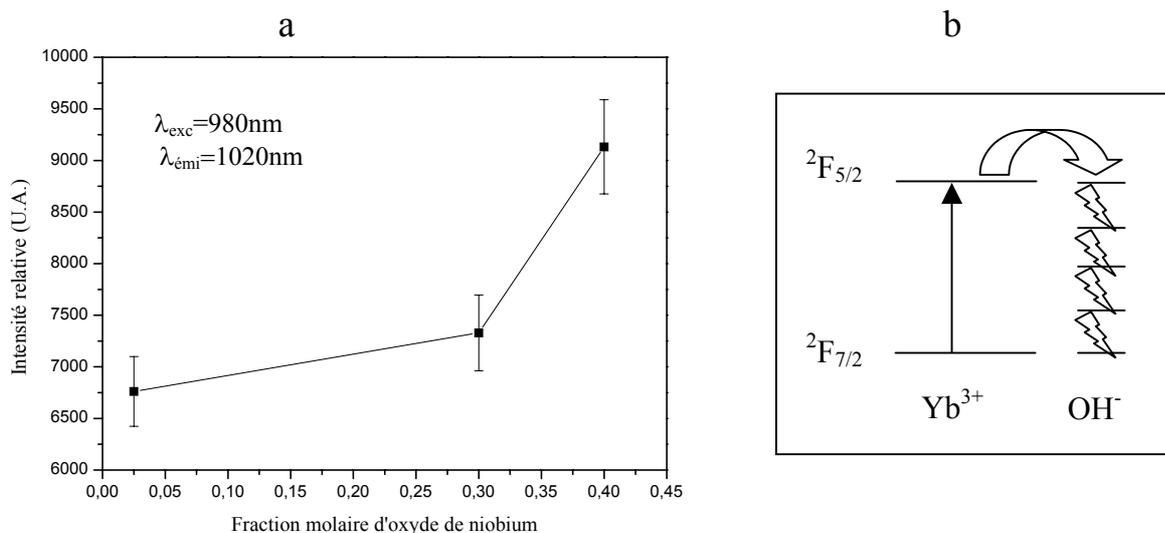


Figure III.15: Variation de l'émission à 1020nm après excitation à 980nm en fonction de la concentration en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(a) et représentation schématisée du phénomène d'extinction de luminescence par les groupements hydroxyles OH<sup>-</sup> (b).

Référence des échantillons	$\sigma_{\text{emi}}$ à 976nm $\pm 20\%$ ( $10^{-21} \text{ cm}^2$ )
Nb2,5Yb5	3,69
Nb30Yb5	4,22
Nb40Yb5	5,45

Tableau III.12: Sections efficaces d'émission à 976nm des verres borophosphates dopés aux ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

### II.3 Détermination de la durée de vie du niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion $\text{Yb}^{3+}$

#### Détermination théorique

Comme l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  n'a qu'une seule transition, il n'est pas possible d'utiliser la théorie de Judd-Ofelt pour déterminer de la durée de vie du seul niveau excité. La durée de vie radiative d'un niveau électronique peut être, alors, estimée à partir de la relation de Ladenburg - Fuchtbauer en fonction de la section efficace d'émission par la relation suivante [Moulton]:

$$\tau = \frac{\lambda_p^4 g(\lambda)}{8\pi c n^2 \sigma_{\text{emi}}(\lambda_p)} \quad \text{III.12}$$

avec  $\lambda_p$ : longueur d'onde au maximum du pic

$n$ : indice linéaire à la longueur d'onde  $\lambda_p$

$\sigma_{\text{emi}}(\lambda_p)$ : section efficace d'émission au maximum du pic

$g(\lambda)$ : émission  ${}^5\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^5\text{F}_{7/2}$  normalisée

Les durées de vie du niveau  ${}^2\text{F}_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , calculées par cette méthode, sont regroupées dans le tableau III.13.

Référence des échantillons	Durée de vie du niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ de l'ytterbium (ms)
Nb2,5Yb5	2,1
Nb30Yb5	1,8
Nb40Yb5	1,1

Tableau III.13: Durée de vie estimée du niveau  ${}^2\text{F}_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans les verres borophosphates.

#### Détermination expérimentale

Un exemple de déclin de fluorescence autour de 1020nm, après excitation à 975nm, en échelle décimale et logarithmique est représenté, respectivement, aux figures III.16a et b.

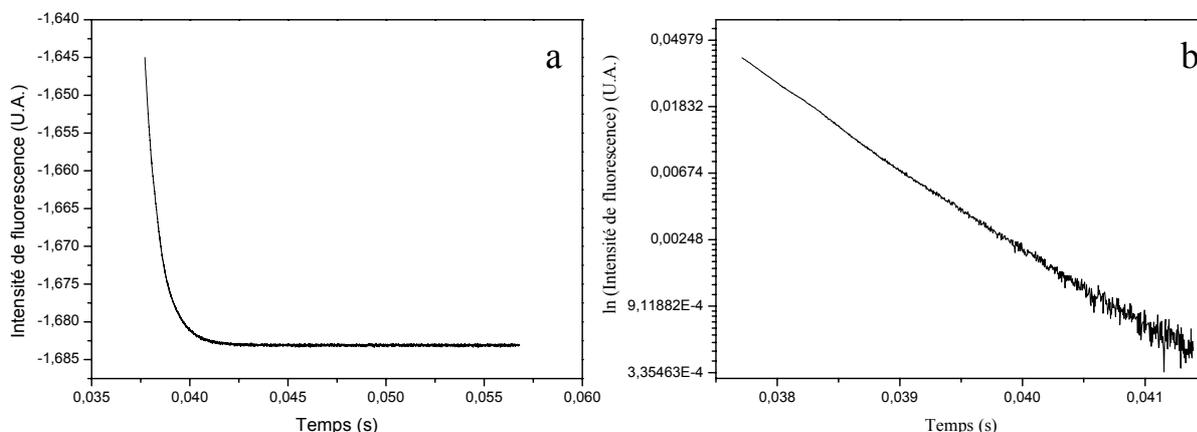


Figure III.16: Exemple de courbe de déclin de luminescence à 1020nm en échelle décimale (a) et logarithmique (b), pour le verre Nb30Yb5, sous excitation à 975 nm.

Les valeurs des durées de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$ , pour des concentrations variables de  $Nb_2O_5$ , obtenues à partir des courbes de déclin de fluorescence, sont regroupées dans le tableau III.14.

Référence des échantillons	Durée de vie du niveau $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium (ms) $\pm 5\%$
Nb2,5Yb5	0,8
Nb30Yb5	0,7
Nb40Yb5	0,7

Tableau III.14: Durées de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  dans les verres borophosphates dopés aux ions  $Yb^{3+}$ .

La durée de vie non radiative (relation III.9) et le rendement quantique (relation III.11) sont présentés dans le tableau III.15.

Référence des échantillons	$\tau^{NR}$ $^2F_{5/2}$ (ms)	$\eta$ $^5F_{5/2} \rightarrow ^5F_{7/2}$
Nb2,5Yb5	1,3	0,381
Nb30Yb5	1,1	0,389
Nb40Yb5	1,9	0,636

Tableau III.15 : Durée de vie non radiative et rendement quantique des verres dopés aux ions  $Yb^{3+}$ .

Comme pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , la durée de vie du niveau  ${}^2\text{F}_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  diminue avec la teneur en oxyde de niobium dans la matrice borophosphate. Cette diminution peut être corrélée à la présence d'un environnement mixte autour de la terre rare, pour les fortes concentrations en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , augmentant la probabilité de transition. L'évolution similaire du rendement quantique semble résulter de la diminution du couplage entre les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et les groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  (figure III.15b).

### Effet de la concentration

Afin de mettre en évidence l'effet de concentration en ions  $\text{Yb}^{3+}$  sur la durée de vie du niveau  ${}^2\text{F}_{5/2}$ , des verres borophosphates Nb30, à concentrations variables en oxyde d'ytterbium, ont été synthétisés. La figure III.17 montre que la concentration en ions  $\text{Yb}^{3+}$ , dans les verres, ne doit pas dépasser  $100 \cdot 10^{19}$  ions/cm<sup>3</sup> pour éviter une diminution de la durée de vie du niveau  ${}^2\text{F}_{5/2}$ .

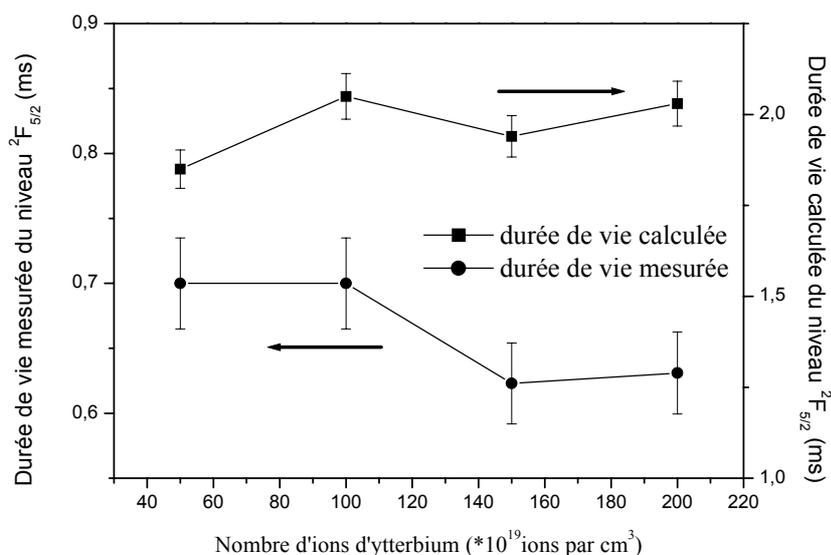


Figure III.17: Variation de la durée de vie du niveau  ${}^2\text{F}_{5/2}$  de  $\text{Yb}^{3+}$  pour différentes concentrations en ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

### III Effet sensibilisateur de l'ion $\text{Yb}^{3+}$

De nombreux travaux ont montré le rôle de sensibilisateur de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  lorsqu'il est associé à l'ion  $\text{Er}^{3+}$  [Van Der Ziel][Johnson](chapitre I). A partir des caractéristiques spectroscopiques des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Yb}^{3+}$ , des verres borophosphates, à taux constant en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (30%) et variable en ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ , ont été synthétisés, avec comme objectif, de déterminer le rapport  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  correspondant à l'émission la plus intense.

La figure III.18 montre l'évolution de l'intensité d'émission de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  pour deux teneurs en  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2,5 et 5%).

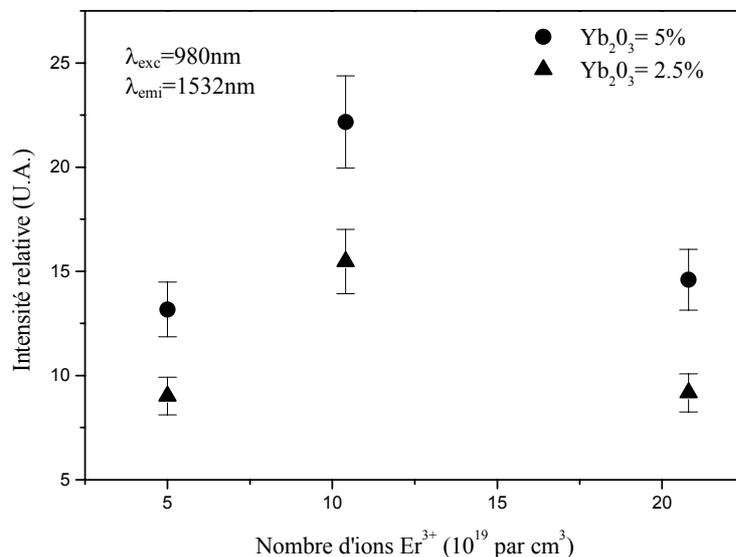


Figure III.18: Variation de l'intensité d'émission à 1532nm, pour une excitation à 980nm, en fonction de la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  et pour deux concentrations en  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Pour les deux concentrations en  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , un maximum d'intensité d'émission apparaît pour environ  $10 \cdot 10^{19}$  ions  $\text{Er}^{3+}$  par  $\text{cm}^3$ , avec une plus forte émission pour 5% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Au-delà de cette concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ , on assiste à un phénomène d'extinction de luminescence. Il a été montré que la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  ne doit pas dépasser  $25 \cdot 10^{19}$  ions/ $\text{cm}^3$  pour éviter les pertes d'émission par un effet de concentration (cf §I.2.2) et  $5 \cdot 10^{19}$  ions/ $\text{cm}^3$  (0,25%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) pour avoir une durée de vie la plus proche de la durée de vie radiative calculée par la méthode de Judd-Ofelt (cf §I.3.3). De plus, la teneur en ions  $\text{Yb}^{3+}$  ne doit pas excéder  $100 \cdot 10^{19}$  ions/ $\text{cm}^3$  (5%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) pour minimiser le transfert entre ions  $\text{Yb}^{3+}$  (cf §II.3).

**En conséquence, les pourcentages molaires de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  et  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ont été fixés, respectivement, à 0,25% et 5%, dans les verres servant à l'étude du codopage  $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ .**

### III.1 Principe du codopage ytterbium / erbium

A titre d'exemple, les spectres d'absorption d'un verre dopé en ions  $\text{Er}^{3+}$  et d'un verre codopé ytterbium / erbium sont présentés figure III.19a, ces verres ne différant que par leur teneur en ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

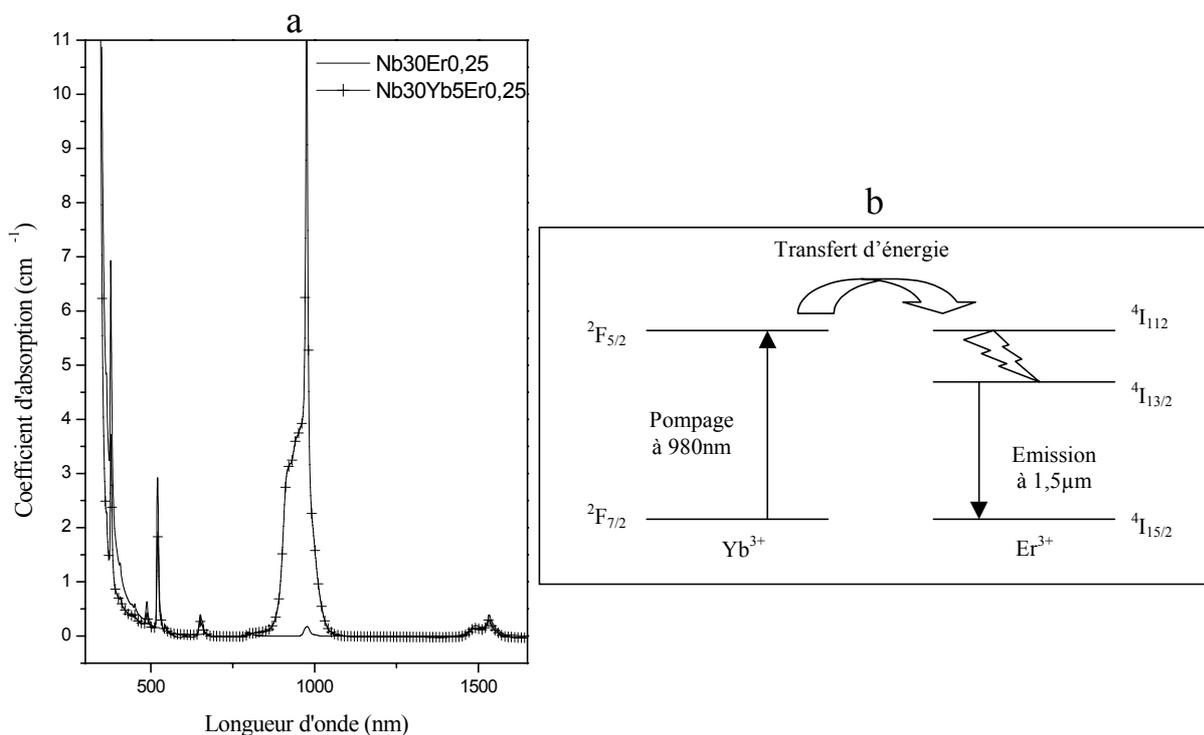


Figure III.19: Spectres d'absorption de deux verres borophosphates Nb30 (a) et représentation schématique de transfert non radiatif entre les ions Yb<sup>3+</sup> (donneurs) et Er<sup>3+</sup> (accepteurs) (b).

Ces spectres sont comparables à l'exception de la bande localisée autour de 980nm, correspondant aux transitions  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  de l'ion Yb<sup>3+</sup> et  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup>.

Dans le cas d'un codopage, lorsque le système est excité à 980nm, le photon exciteur est absorbé par l'ion Yb<sup>3+</sup> induisant la transition  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ , comme le montre le schéma III.19b. Si l'un des ions Er<sup>3+</sup> est suffisamment proche d'un ion Yb<sup>3+</sup>, l'énergie peut, alors, lui être transférée sur le niveau  $^4I_{11/2}$ . Par relaxation non radiative, l'ion Er<sup>3+</sup> revient sur le niveau  $^4I_{13/2}$ . Par l'intermédiaire des ions Yb<sup>3+</sup>, la densité de population sur le niveau  $^4I_{13/2}$ , niveau métastable de l'ion Er<sup>3+</sup>, augmente.

## III.2 Propriétés spectroscopiques des verres codopés ytterbium / erbium

## III.2.1 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption

Comme dans le cas des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , obtenir des spectres à basse température peut permettre de mieux différencier les différents niveaux excités de l'ion, décomposés en  $J+1/2$  sous-niveaux Stark (figure III.20a). En effet, à basse température ( $\approx 10\text{K}$ ), le premier sous-niveau Stark de l'état fondamental de l'ion est supposé peuplé. Les transitions d'absorption ne se font qu'à partir de ce sous-niveau vers des niveaux supérieurs, au nombre de 3 pour  $\text{Yb}^{3+}$  (figure III.20b).

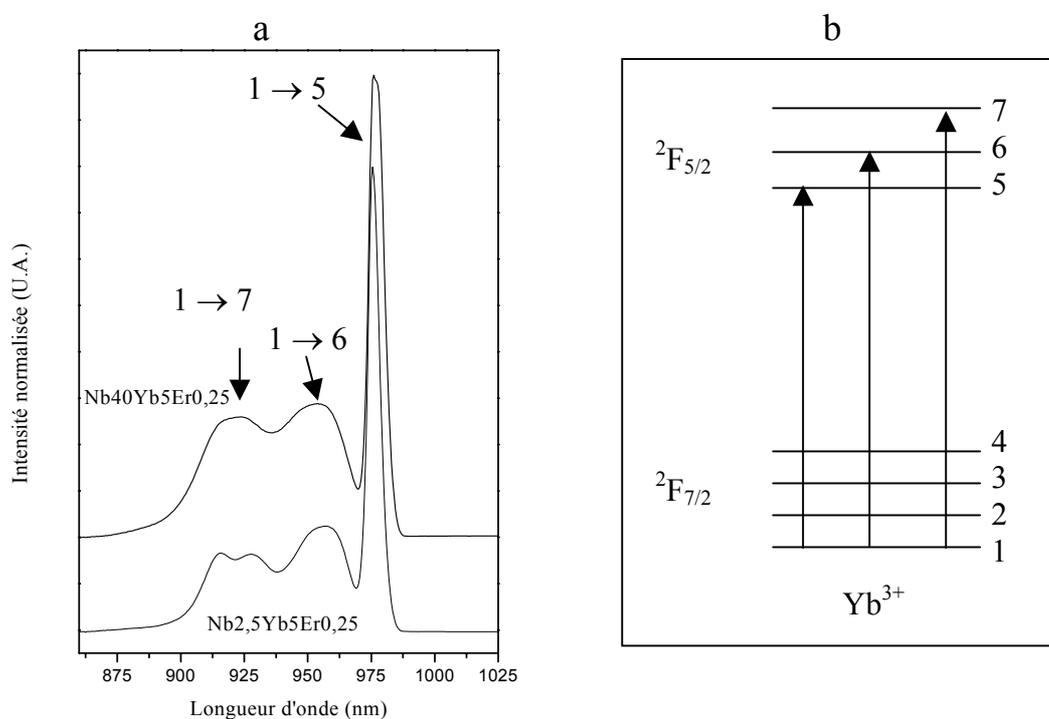


Figure III.20: Bandes d'absorption à 980nm de deux verres borophosphates codopés obtenues à 7K (a) et représentation schématique des différentes transitions au sein de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  (b).

La figure III.20a correspond au spectre d'absorption de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ . L'ion  $\text{Er}^{3+}$ , en faible concentration, n'a qu'une faible contribution sur la bande d'absorption. De plus, cette contribution se situe entre 950 et 1020nm. La composante haute énergie ( $\approx 925\text{nm}$ ), pouvant correspondre à la transition  $1 \rightarrow 7$  (figure III.20b), comporte deux maxima traduisant au moins 2 distributions de sites de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  à faible concentration de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Nb}_{2,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,25}$ ). La présence d'un seul maximum, à plus fortes concentrations de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Nb}_{40}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,25}$ ), semble montrer une réduction du nombre

de distribution de sites. Cet effet est en accord avec la réduction de la largeur à mi-hauteur de l'émission pour les taux élevés en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cf §II.2).

Les coefficients et les sections efficaces d'absorption vers 980 et 1500nm, calculées par la relation III.3, sont regroupées dans le tableau III.16:

Référence des échantillons	N <sub>Er<sup>3+</sup></sub> (10 <sup>19</sup> ions/cm <sup>3</sup> ) ±4%	N <sub>Yb<sup>3+</sup></sub> (10 <sup>20</sup> ions/cm <sup>3</sup> ) ±4%	980nm		1500nm	
			α <sub>abs</sub> (cm <sup>-1</sup> )	σ <sub>abs</sub> (10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup> ) ±10%	α <sub>abs</sub> (cm <sup>-1</sup> )	σ <sub>abs</sub> (10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup> ) ±10%
Nb2,5Yb5Er0,25	5,20	10,40	10,26	9,40	0,30	5,77
Nb30Yb5Er0,25	5,27	10,54	12,63	11,41	0,33	6,26
Nb40Yb5Er0,25	5,32	10,65	16,91	15,12	0,37	6,95

Tableau III.16: Coefficients et sections efficaces d'absorption des verres borophosphates codopés ytterbium / erbium.

L'augmentation de la section efficace d'absorption vers 980 et 1500nm avec le taux d'oxyde de niobium, observée pour les verres dopés aux ions Er<sup>3+</sup> ou aux ions Yb<sup>3+</sup>, se retrouve pour les verres codopés. Les sections efficaces des verres à forte teneur en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont supérieures à celles du verre phosphate commercial Kigre QE20 (respectivement de 11,8.10<sup>-21</sup>cm<sup>2</sup> et 5,5.10<sup>-21</sup>cm<sup>2</sup>) [Obaton].

La valeur des sections efficaces d'absorption vers 980nm correspond à celle des verres dopés aux ions Yb<sup>3+</sup>. La section efficace d'absorption vers 1500nm n'est pas influencée par la présence d'ions Yb<sup>3+</sup>.

### III.2.2 Spectroscopie d'émission et sections efficaces d'émission

La figure III.21 compare les spectres d'émission vers 1500nm, après pompage à 980nm, des verres Nb30 dopé aux ions Er<sup>3+</sup> et codopé ytterbium / erbium. La concentration en ions Er<sup>3+</sup> est la même dans les deux matériaux. L'émission a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment (cf §I.2.1.1). Les mesures étant effectuées sur poudre pour une même configuration, les intensités de ces deux spectres sont comparables.

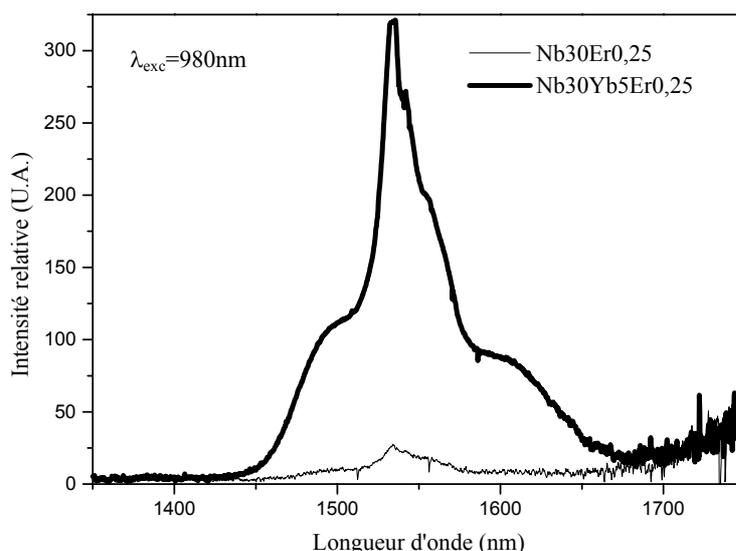


Figure III.21: Spectres d'émission vers 1500nm après pompage à 980nm des verres borophosphates Nb30 dopés aux ions  $Er^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium.

Un facteur supérieur à 10 sépare les intensités des pics de fluorescence démontrant l'efficacité de transfert  $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  pour une excitation à 980nm, reflétant une augmentation de la densité de population sur le niveau  $^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ . La largeur à mi-hauteur (relation III.4), supérieure à celle des verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ , reste constante à 80nm quelque soit la concentration de  $Nb_2O_5$ . Comme dans le cas de verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ , l'intensité d'émission vers 1500nm, après excitation à 980nm, augmente avec le taux d'oxyde de niobium en relation avec l'augmentation des sections efficaces d'émission, calculées selon la relation III.5 (tableau III.17).

Référence des échantillons	$\sigma_{emi}$ à 1533nm $\pm 20\%$ ( $10^{-21}cm^2$ )
Nb2,5Yb5Er0,25	4,05
Nb30Yb5Er0,25	4,86
Nb40Yb5Er0,25	5,15

Tableau III.17: Sections efficaces d'émission à 1533nm des verres borophosphates codopés ytterbium / erbium.

### III.2.3 Détermination des durées de vie

Les valeurs de durée de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$ , mesurées à 1020nm après excitation à 975nm, pour plusieurs verres codopés ytterbium / erbium, sont regroupées dans le tableau III.18:

Référence des échantillons	Durée de vie $^2F_{5/2}$ (ms) $\pm 5\%$
Nb2,5Yb5Er0,25	0,07
Nb30Yb5Er0,25	0,06
Nb40Yb5Er0,25	0,06

Tableau III.18: Durée de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de  $Yb^{3+}$  dans les verres codopés ytterbium / erbium.

La durée de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  dans les verres codopés est 10 fois plus faible que celle mesurée dans les verres dopés aux ions  $Yb^{3+}$  démontrant, ainsi, l'efficacité de transfert d'énergie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  vers le niveau  $^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ . Remarquons qu'elle diminue avec le taux d'oxyde de niobium comme dans les verres monodopés aux ions  $Yb^{3+}$ .

La durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  dans les verres codopés est identique, à l'erreur près, à celle des verres monodopés et présente le même accroissement avec le taux de  $Nb_2O_5$ .

### III.2.4 Etude du processus de 'Up Conversion'

Les spectres d'émission des verres codopés ytterbium / erbium ont montré les mêmes émissions que celles observées pour les verres dopés aux ions  $Er^{3+}$  (cf §I.4) :

- une émission verte centrée à 520 et 543nm
- une émission rouge à 650nm

L'augmentation de l'intensité de ces émissions avec le taux d'oxyde de niobium, observée pour les verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ , se retrouve pour les verres codopés ytterbium / erbium. Réalisés exactement dans les mêmes conditions, la figure III.22 montre que l'intensité des émissions dans le visible augmente lors du codopage.

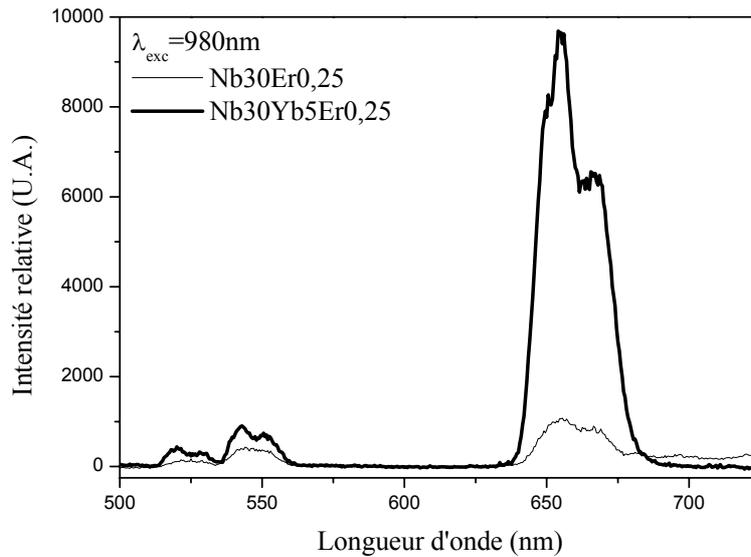


Figure III.22: Spectres de luminescence, après excitation à 980nm, de deux verres borophosphates (l'un est dopé aux ions  $Er^{3+}$  (Nb30Er0,25) et l'autre codopé ytterbium / erbium (Nb30Yb5Er0,25)).

- L'augmentation de la section efficace d'absorption vers 980nm, lors du codopage, permet d'accroître la densité de population du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  et celle du niveau  $^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  par transfert d'énergie  $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ .

- La durée de vie du niveau  $^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  étant plus faible lors d'un codopage par effet de résonance avec l'ion  $Yb^{3+}$ , le transfert non radiatif vers le niveau  $^4I_{13/2}$  permet, non seulement, de diminuer la probabilité d'absorber un second photon pompe à partir du niveau  $^4I_{11/2}$ , mais aussi, d'augmenter la densité de population du niveau  $^4I_{13/2}$ . L'accroissement de l'intensité d'émission rouge est donc favorisé par l'absorption d'un second photon à 980nm à partir du niveau  $^4I_{13/2}$ .

### III.3 Etude des transferts d'énergie entre l'ytterbium et l'erbium

Lorsqu'un ion se trouve dans un état excité, il peut interagir avec un (ou plusieurs) ion(s) voisin(s) et transférer son énergie [Blasse 1979]. Lorsque ce transfert fait intervenir plus de deux ions, on parle alors de transfert coopératif. L'énergie de transfert entre les ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$  est due alors à une interaction dipolaire électrique [Auzel 1973]. Le processus de transfert entre les ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$  est schématisé figure III.23 [Hwang 2000][Wyss][Cantelar]. Sur ce schéma figurent les transitions induites après excitation de l'ytterbium : transition ytterbium – erbium, transition erbium – ytterbium,....

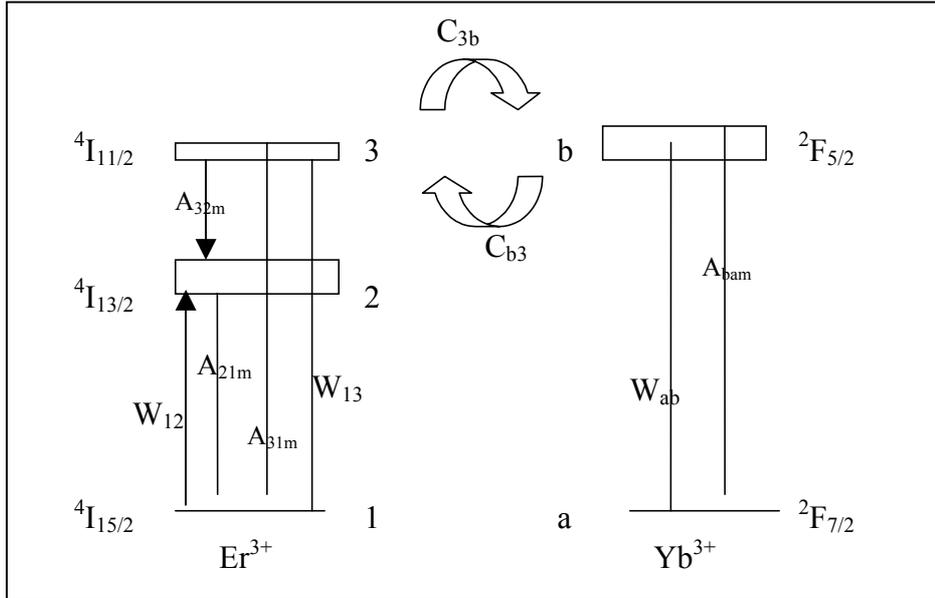


Figure III.23: Schéma de transferts d'énergie des ions  $Yb^{3+} - Er^{3+}$ .

avec  $A_{ij}$  et  $W_{ij}^{NR}$  : probabilités de transition radiatives et non radiatives entre les états  $i$  et  $j$  ( $s^{-1}$ ) telles que  $A_{ijm} = A_{ij} + W_{ij}^{NR}$

$N_i$  : population sur le  $i$  niveau ( $cm^{-3}$ )

$W_{13} = \frac{\sigma_a^{Er}(\nu_p) * I_p}{h\nu_p}$  : taux de pompage de l'erbium à négliger dans les calculs du fait

d'une section efficace d'absorption à 980nm faible

$W_{ab} = \frac{\sigma_a^{Yb}(\nu_p) * I_p}{h\nu_p}$  : taux de pompage de l'ytterbium avec  $I_p$  la densité de pompage

$C_{b3}$  et  $C_{3b}$  : coefficients de transfert ytterbium-erbium et erbium-ytterbium

### III.3.1 Transfert ytterbium-erbium

Une méthode de calcul du coefficient de transfert ytterbium - erbium consiste à comparer l'intensité de fluorescence vers 1500nm d'un échantillon dopé aux ions  $Er^{3+}$  à celle de l'intensité de fluorescence d'un échantillon codopé. Le coefficient de transfert ytterbium - erbium est directement évalué par une mesure directe du spectre d'émission de l'ion  $Er^{3+}$ . Comme il faut apporter une correction à cette équation pour des verres où la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  varie d'un verre dopé aux ions  $Er^{3+}$  à un verre codopé ytterbium / erbium de même concentration en ions  $Er^{3+}$ , une autre technique, consistant à mesurer la durée de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  dans un verre dopé aux ions  $Yb^{3+}$  et dans un verre codopé ytterbium / erbium, a été utilisée.

Le coefficient de transfert ytterbium – erbium des verres borophosphates,  $C_{b3}$ , est défini par la relation III.13, le terme  $C_{3b}N^{Yb}$  étant considéré, dans notre cas, négligeable. Les valeurs sont regroupées dans le tableau III.19.

$$\frac{1}{\tau_{Yb/Er}} = \frac{1}{\tau_{Yb}} + C_{b3} \cdot N^{Er} + C_{3b} \cdot N^{Yb} \quad \text{III.13}$$

Référence des échantillons	Coefficient de transfert $C_{b3} \pm 10\%$ ( $10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ )
Nb2,5Yb5Er0,25	2,51
Nb30Yb5Er0,25	2,89
Nb40Yb5Er0,25	2,86

Tableau III.19: Coefficient de transfert des verres borophosphates codopés ytterbium / erbium.

La valeur de  $C_{b3}$ , à faible concentration de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , est plus élevée celle calculée par Hwang et al [Hwang 1999] pour des verres phosphates. Elle augmente avec le taux de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  jusqu'à 30% et reste constant au-delà. Cette augmentation est à corrélérer à l'accroissement des sections efficaces d'absorption à 980nm et à la diminution de la durée de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

**Un pompage à 980nm plus efficace et un coefficient de transfert ytterbium - erbium plus élevé favorisent l'inversion de population sur le niveau émetteur  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  pour de fortes concentrations en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , qui a, pour conséquence, l'augmentation de l'intensité d'émission vers 1500nm.**

### III.3.2 Mise en évidence d'un transfert erbium-ytterbium

L'efficacité du transfert erbium – ytterbium est supposée négligeable devant celle du transfert ytterbium – erbium, comme dans les travaux de Tanguy *et al* et Wyss *et al* [Tanguy][Wyss].

**Le transfert erbium - ytterbium se traduit par une émission vers 980nm, de faible intensité, caractéristique d'une émission de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  lorsque l'un des niveaux excités de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  est excité directement.**

Pour mettre en évidence l'existence possible d'un transfert erbium – ytterbium, un verre codopé a été excité à plus haute énergie, soit 521nm. Le spectre obtenu, présenté à la figure III.24a, montre une bande d'émission dont le profil ressemble à celle du verre dopé aux ions  $\text{Yb}^{3+}$ , excité à 927nm et non à celui du verre dopé aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , excité à 521nm (figure III.24b).

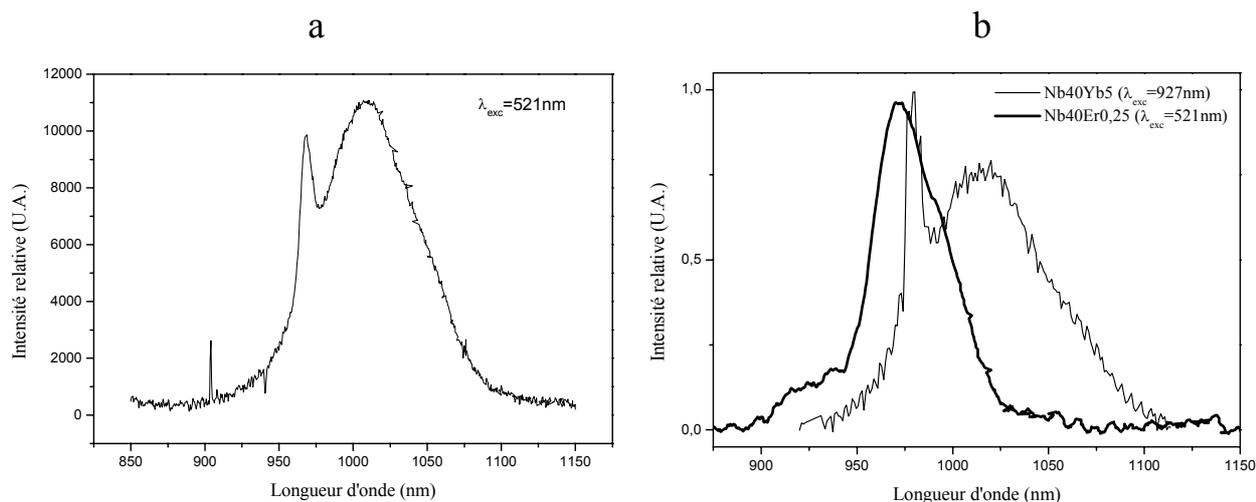


Figure III.24: Spectre d'émission à 980nm du verre Nb40Yb5Er0,25 excité à 521nm (a) et des verres Nb40Yb5 et Nb40Er0,25, excités respectivement à 927 et 521nm (b).

En fait, sous excitation à 521nm, l'absorption se produit à partir de l'état fondamental de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  vers l'état excité,  $^2\text{H}_{11/2}$ . L'émission observée provient d'un transfert du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  vers le niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  suivi d'une émission vers 980nm, comme le montre le schéma à la figure III.25.

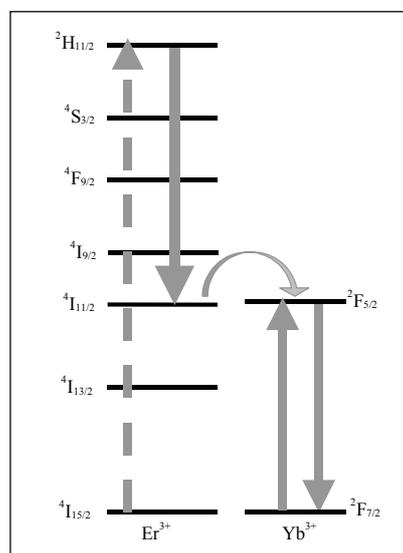


Figure III.25: Représentation schématique du transfert d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  vers l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

## IV Etude de l'influence des groupements hydroxyles

Un verre, par ses constituants et son mode d'élaboration, est susceptible de contenir une quantité de groupements hydroxyles plus ou moins importante. Leur énergie de vibration se caractérise par une forte absorption dans la région infrarouge entre 2,7 et 4,5 $\mu\text{m}$  (chapitre II). L'étude spectroscopique des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  (cf §I) a montré que les groupements hydroxyles dans la matrice ont une réelle influence sur les propriétés spectroscopiques en accord avec les travaux de Houde-Walter *et al* [Houde-Walter].

### IV.1 Elaboration des verres

Les constituants de départ des verres codopés (5% molaire de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et 0,75% molaire de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) de même composition ((1-x) (0,514  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  – 0,436  $\text{NaPO}_3$  – 0,05  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) – x  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  avec x= 0,30) ont été soumis à des traitements différents. Le tableau III.20 répertorie les conditions de traitement avant fusion pour les verres obtenus.

Référence	Traitement des constituants avant la fusion
EchantA	Ajout d'eau
EchantB	Aucun traitement spécifique
EchantC	Sous vide à 140°C pendant 3 heures
EchantD	Ajout de 5% massique de $\text{NH}_4\text{F}$ -HF
EchantE	Sous vide à 140°C pendant 3 heures suivi de 6 heures à 100°C sous un flux de 10% de Fluor et 90% d'Argon

Tableau III.20: Récapitulatif des différents traitements avant fusion.

Après chaque traitement, le mélange, placé dans un creuset de platine, est porté à fusion à 1475°C sous oxygène pendant 20 minutes. Après trempe, le verre est recuit sous courant d'oxygène à une température inférieure de 40°C à celle de la température de transition vitreuse pendant 15 heures.

Dans le cas des traitements de fluoration, les mesures de masse volumique, de transition vitreuse et d'indice de réfraction linéaire n'ont pas permis de mettre en évidence un changement de composition. De plus, l'analyse EDS n'a pas révélé la présence de fluor dans les verres. Il semblerait donc que, lors du traitement de fluoration à basse température, seule la surface des grains des constituants ait réagi et que, lors de la fusion, la quantité de fluor résiduel, en réagissant dans le bain avec les groupements  $\text{OH}^-$ , ait formé du HF qui s'est évaporé.

## IV.2 Spectroscopie infrarouge de transmission

La figure III.26 présente les spectres infrarouge de transmission des différents verres.

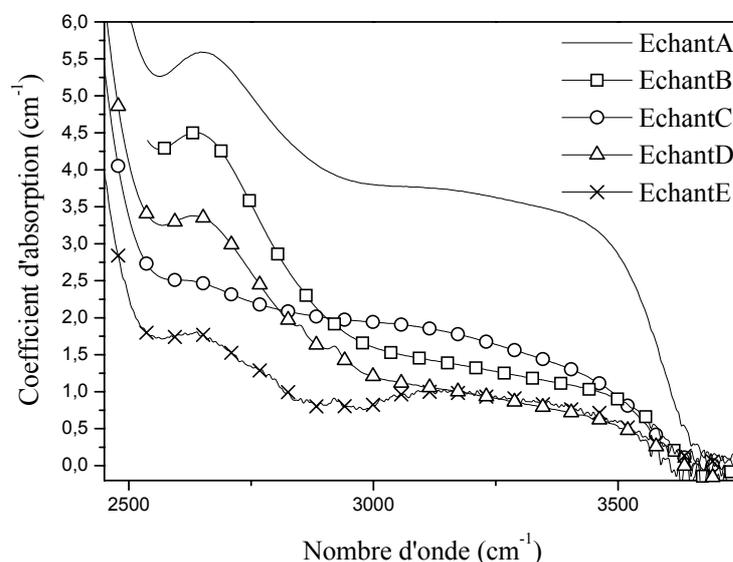


Figure III.26: Spectres infrarouge de transmission des différents verres de même composition Nb<sub>30</sub>Yb<sub>5</sub>Er<sub>0,75</sub> soumis aux différents traitements.

Les spectres de transmission montrent une large bande dans le domaine 2500 - 3600cm<sup>-1</sup>, attribuée à l'absorption des groupements hydroxyles (chapitre II). L'allure de cette bande est indépendante du traitement utilisé. En revanche, les valeurs du coefficient d'absorption à 3000cm<sup>-1</sup>, regroupées dans le tableau III.21, dépendent fortement des conditions de traitement.

Référence	Coefficient d'absorption à 3000cm <sup>-1</sup> (cm <sup>-1</sup> )
EchantA	3,80
EchantB	1,93
EchantC	1,59
EchantD	1,21
EchantE	0,82

Tableau III.21: Coefficient d'absorption à 3000cm<sup>-1</sup> des verres borophosphates Nb<sub>30</sub> préparés dans les conditions du tableau III.24.

Les traitements de fluoration, en particulier celui effectué sur l'échantillon E, ont permis de diviser par deux le coefficient d'absorption à 3000cm<sup>-1</sup> par rapport à l'échantillon témoin, B.

### IV.3 Effet des OH<sup>-</sup> sur les propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions Er<sup>3+</sup>

Les figures III.27a et b donnent, respectivement, la variation de l'intensité de l'émission à 1532nm et de la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> de ces verres en fonction de leur coefficient d'absorption à 3000cm<sup>-1</sup>.

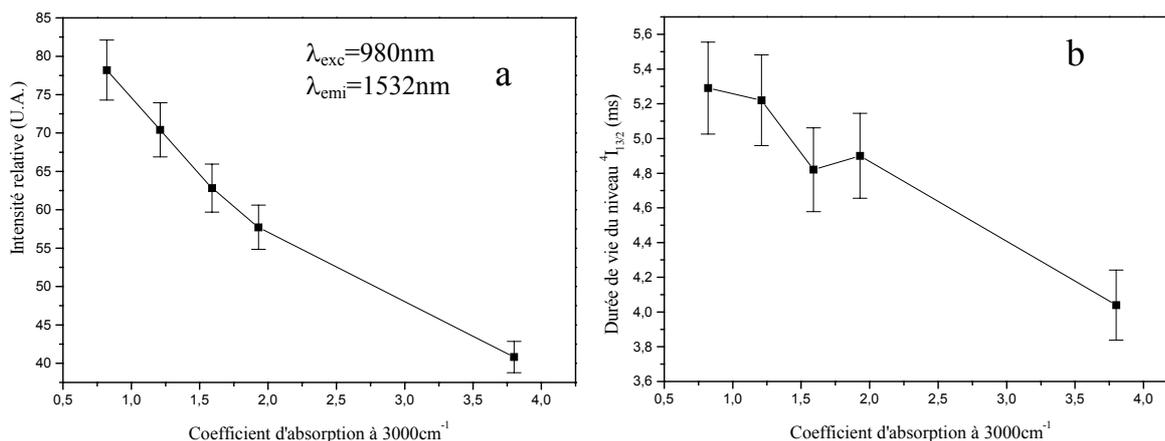


Figure III.27: Variation, en fonction du coefficient d'absorption à 3000cm<sup>-1</sup>, de l'intensité d'émission à 1532nm après excitation à 980nm (a) et de la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> (b).

Une décroissance de l'intensité d'émission à 1532nm et de la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> est observée avec l'augmentation du coefficient d'absorption à 3000cm<sup>-1</sup>, donc avec l'accroissement de la concentration en ions OH<sup>-</sup>.

La relation entre l'intensité de cette émission, la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de Er<sup>3+</sup> et le coefficient d'absorption à 3000cm<sup>-1</sup> a été observée dans différentes matrices dopées aux ions Er<sup>3+</sup> [Yan]. Comme il a déjà été expliqué dans le paragraphe I.2.1.1, l'énergie de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  correspond à deux fois l'énergie de vibration du groupement OH<sup>-</sup>. Un couplage peut, donc, se produire entre un ion Er<sup>3+</sup> et des ions OH<sup>-</sup> suivi d'un mécanisme de relaxation à deux phonons dans la matrice.

Cette étude montre l'intérêt de contrôler la concentration des ions hydroxyles afin d'éviter un surcroît d'extinction de l'émission. D'autres phénomènes, tels que le processus de 'Up Conversion', contribuent, aussi, à réduire la luminescence (cf §I.4). Mais contrairement aux groupements hydroxyles, ils sont intrinsèques au matériau et sont, donc, difficilement maîtrisables.

## V Conclusion

Il a été montré, que l'oxyde de niobium, en entrant dans la sphère de coordination des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ , contribue à :

- augmenter les intensités d'émission vers 980 et 1500nm
- augmenter l'ensemble des sections efficaces d'absorption et d'émission vers 980 et 1500nm
- diminuer les durées de vie des niveaux excités  ${}^4\text{I}_{13/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  ${}^2\text{F}_{5/2}$  des ions  $\text{Yb}^{3+}$ , donc d'augmenter la probabilité de transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$
- augmenter les processus de 'Up Conversion'
- accroître, pour les verres codopés ytterbium / erbium, le transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$

En réticulant le réseau vitreux, l'introduction d'oxyde de niobium réduit la concentration des ions  $\text{OH}^-$  et diminue les processus multiphonons entre les niveaux  ${}^4\text{I}_{13/2}$  et  ${}^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Un traitement de fluoruration à la surface des grains des produits de départ permet de réduire, davantage, la teneur en ions  $\text{OH}^-$ .

## B. Verres tellurites

Les verres tellurites dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  font l'objet de nombreuses recherches importantes pour des applications en télécommunication [McDougall][Murata][Jaba]. En effet, ces verres présentent l'avantage d'avoir, non seulement, une large bande d'émission, mais aussi une forte section efficace d'émission vers 1500nm. Ces deux atouts font de ces matériaux des candidats potentiels en tant qu'amplificateurs à large bande [Ohishi].

$\text{TeO}_2$  vitreux possède une faible énergie de phonons ( $750\text{cm}^{-1}$ ). Ceci a pour conséquence de rendre la relaxation multiphonon entre le niveau pompe ( $^4\text{I}_{11/2}$ ) et le niveau émetteur ( $^4\text{I}_{13/2}$ ) de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  peu efficace. Pour pallier cet inconvénient, des groupements borates, dont les modes de vibrations se situent vers  $1400\text{cm}^{-1}$ , ont été ajoutés à  $\text{TeO}_2$ . Comme pour les verres borophosphates, le taux d'ions hydroxyles a été réduit en se servant du procédé de fluoration indiqué précédemment (cf partie A §IV) afin d'optimiser l'émission vers 1500nm.

Des verres tellurites de composition  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (avec  $0,0125 \leq x \leq 0,095$ ) dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  et/ou  $\text{Yb}^{3+}$  ont été préparés suivant le mode d'élaboration décrit dans le second chapitre (cf §I). Une étude préliminaire a permis d'optimiser les taux de dopage de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (0,4%) et de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (5%) pour minimiser l'extinction de luminescence et de durée de vie par effet de concentration. Ces pourcentages sont conservés lors du codopage ytterbium / erbium.

## I Propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions $\text{Er}^{3+}$

### I.1 Spectroscopie d'absorption et sections efficaces d'absorption

Les spectres d'absorption ont été obtenus à partir du dispositif expérimental décrit dans le paragraphe I.1.1. Le spectre d'absorption d'un verre tellurite dopé aux ions  $\text{Er}^{3+}$  est présenté à la figure III.28.

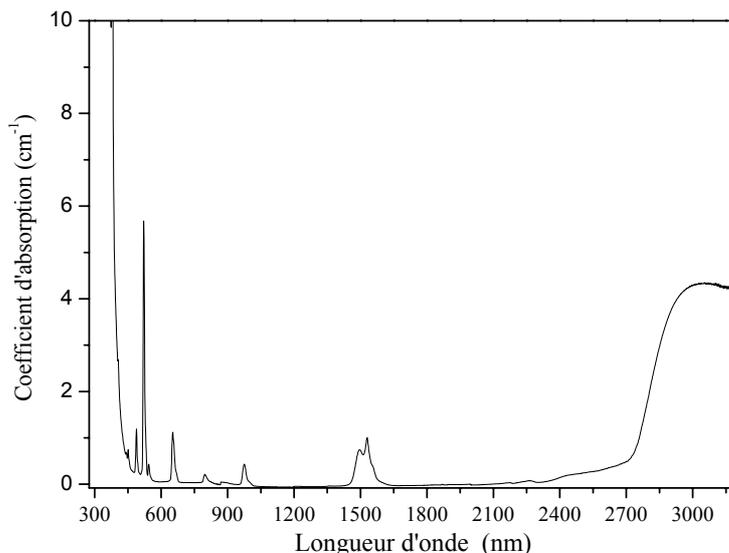


Figure III.28: Spectre d'absorption d'un verre tellurite dopé aux ions  $Er^{3+}$  ( $Na_{9,5}Er_{0,4}$ ).

La fenêtre de transparence de ces verres est invariante avec la concentration de  $Na_2B_4O_7$ . Elle est limitée dans l'UV (350nm) par la bande de transfert de charge correspondant à la liaison Te-O et dans l'IR par la bande d'absorption à 3000nm relative aux vibrations des groupements OH. Les raies d'absorption, entre ces deux bandes, correspondent aux différentes transitions 4f-4f de l'ion  $Er^{3+}$ .

Les bandes d'absorption de  $Er^{3+}$  ne sont pas affectées par la présence de tétraborate de sodium dans la matrice. La largeur à mi-hauteur, calculée par la relation III.4, est de 23nm pour la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  (980nm) et de 69nm pour la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  (1500nm).

Les coefficients et sections efficaces d'absorption vers 980nm et vers 1500nm, calculées par la relation III.3, sont regroupés dans le tableau III.22.

Référence des échantillons	$N_{Er^{3+}}$ ( $10^{19}$ ions/cm <sup>3</sup> ) ±4%	980 nm		1500nm	
		$\alpha_{abs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{abs}$ ±10% ( $10^{-21}$ cm <sup>2</sup> )	$\alpha_{abs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{abs}$ ±10% ( $10^{-21}$ cm <sup>2</sup> )
Na1,25Er0,4	15,28	0,51	3,34	1,16	7,59
Na2,5Er0,4	15,28	0,46	3,01	1,06	6,94
Na5Er0,4	14,61	0,47	3,22	1,06	7,25
Na9,5Er0,4	13,28	0,43	3,24	1,00	7,53

Tableau III.22: Coefficients et sections efficaces d'absorption des verres tellurites dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

Ces sections efficaces d'absorption sont plus élevées que celles des verres borophosphates (par exemple  $2,29 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$  vers 980nm pour le verre Nb40Er0,25). Ceci peut résulter, en partie, d'une polarisabilité de la matrice tellurite plus élevée entraînant une probabilité de transition de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  plus importante.

L'invariabilité des valeurs des sections efficaces d'absorption pour les transitions à 980 et 1500nm avec le taux croissant de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , semble indiquer que le site de la terre rare n'est pas modifié par les groupements borates.

## I.2 Spectroscopie d'émission

Tous les spectres d'émission ont été mesurés par le dispositif expérimental décrit dans le paragraphe I.2.1.1.

### I.2.1 Emission des verres dopés aux ions $\text{Er}^{3+}$

#### I.2.1.1 Emission vers 980nm

Les spectres d'émission, représentés sur la figure III.29, ont été obtenus, après excitation à 521nm, pour deux compositions de verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ . Cette émission est le résultat du peuplement des niveaux  $^2\text{H}_{11/2}$  et  $^4\text{S}_{3/2}$  qui se désactivent par transitions non radiatives sur le niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  puis par émission radiative vers le niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$ .

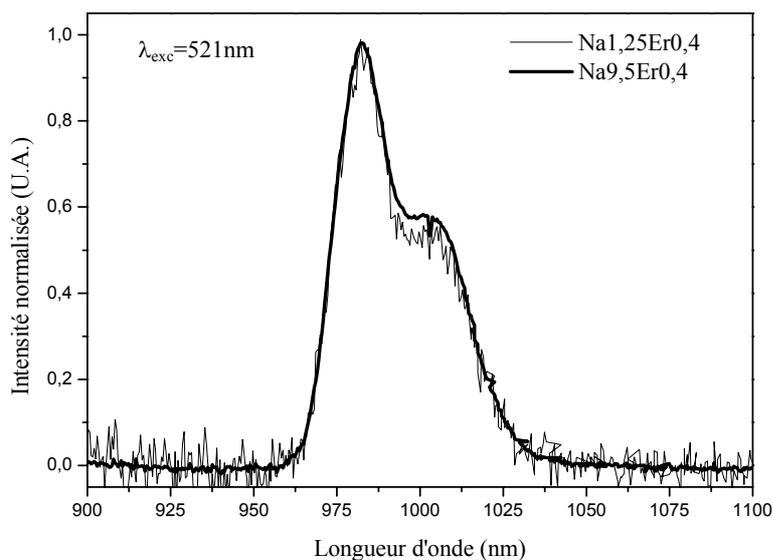


Figure III.29: Spectres d'émission vers 980nm après excitation à 521nm de deux verres tellurites dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Comme pour l'absorption, le profil de la bande d'émission, de largeur à mi-hauteur constante et égale à 34nm, n'est pas modifié par la concentration de tétraborate de sodium. **Ce résultat confirme que le site des ions  $Er^{3+}$  est, essentiellement, constitué de groupements tellurites.**

L'évolution de l'intensité de l'émission à 1000nm ( ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) en fonction du taux de  $Na_2B_4O_7$ , après excitation à 980nm, est présentée à la figure III.30.

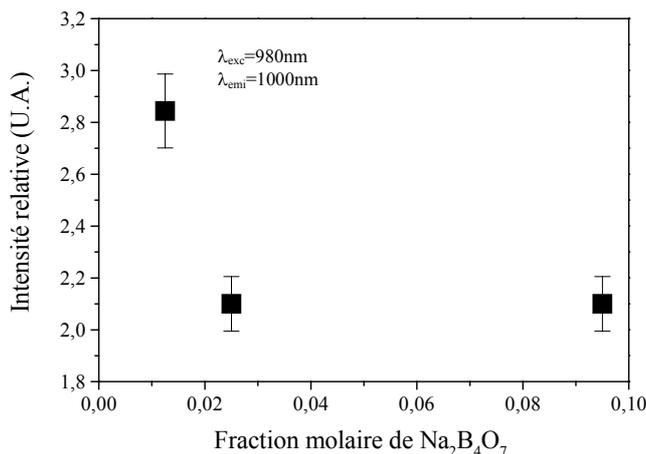


Figure III.30: Variation de l'intensité d'émission à 1000nm des verres tellurites dopés aux ions  $Er^{3+}$  après excitation à 980nm.

La diminution de l'intensité d'émission, avec l'ajout croissant de  $Na_2B_4O_7$ , ne peut pas être corrélée à la section efficace d'absorption vers 980nm puisque celle-ci est constante avec le taux de  $Na_2B_4O_7$ . Un autre phénomène est, donc, à l'origine de cette extinction de luminescence.

La différence d'énergie entre les niveaux  ${}^4I_{11/2}$  et  ${}^4I_{13/2}$  est environ  $3700cm^{-1}$ .

L'énergie de phonons dans un verre  $TeO_2$  pur est de  $750cm^{-1}$ . Cinq phonons sont donc nécessaires pour couvrir le gap entre ces deux niveaux. La probabilité de transition non radiative entre ces deux niveaux, définie par la relation III.10 [Miyakawa][Riseberg][Weber][Reisfeld], devient donc faible et l'émission, correspondant à la transition  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , est non négligeable.

Dans les verres borotellurites, la présence de groupements borates augmente l'énergie de phonons jusqu'à  $1450cm^{-1}$  ( $\nu_{BO_3}$ ). Donc, le nombre de phonons, participant à la transition non radiative, est réduit à trois augmentant ainsi la probabilité de transition non radiative entre les niveaux  ${}^4I_{11/2}$  et  ${}^4I_{13/2}$ . La conséquence expérimentale est, alors, une diminution de l'émission. Cet effet a, aussi, été récemment observé par Tanabe et al [Tanabe] dans des verres du système  $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$ .

**Les groupements borates, dans la matrice tellurite, jouent donc un rôle d'activateur : les vibrations des groupements  $\text{BO}_3$  favorisent les relaxations multiphonons entre les niveaux  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  et donc un meilleur peuplement du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .**

### I.2.1.2 Emission vers 1500nm

Les spectres d'émission pour deux verres tellurites dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , reportés à la figure III.31, ont été obtenus après excitation à 980nm.

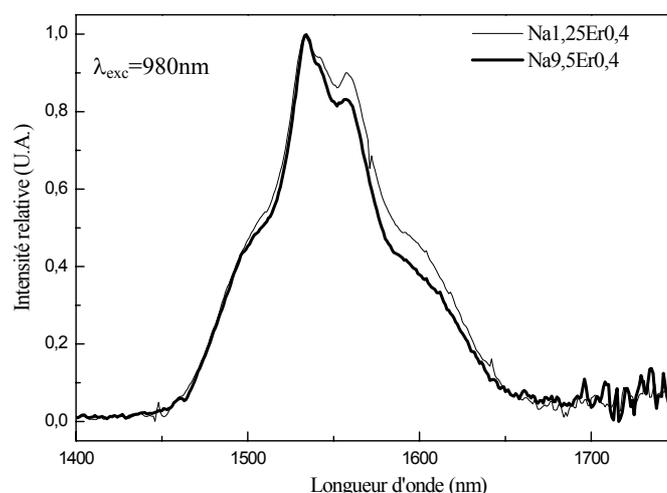


Figure III.31: Spectres d'émission normalisés vers 1500nm de verres tellurites dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Les spectres d'émission, correspondant à la transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , sont typiques de la luminescence de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans les verres tellurites [Sekiya]. Le profil de la bande semble être modifié par l'ajout croissant de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , comme le montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur de cette bande (tableau III.23).

Référence des échantillons	$\Delta\lambda$ (nm) $\pm 1\text{nm}$
Na1,25Er0,4	95
Na2,5Er0,4	90
Na5Er0,4	89
Na9,5Er0,4	86

Tableau III.23: Largeur à mi-hauteur de la bande d'émission vers 1500nm des verres tellurites dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

En fait, cette faible variation résulte du fait que la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ , bien qu'identique en concentration molaire, diminue lorsqu'elle est exprimée en ions/cm<sup>3</sup>. Remarquons que la largeur à mi-hauteur est supérieure à celle des verres borophosphates (73nm pour le verre Nb50Er0.25).

La figure III.32 montre la variation de l'intensité d'émission à 1532nm, après excitation à 980nm, en fonction de la concentration de tétraborate de sodium.

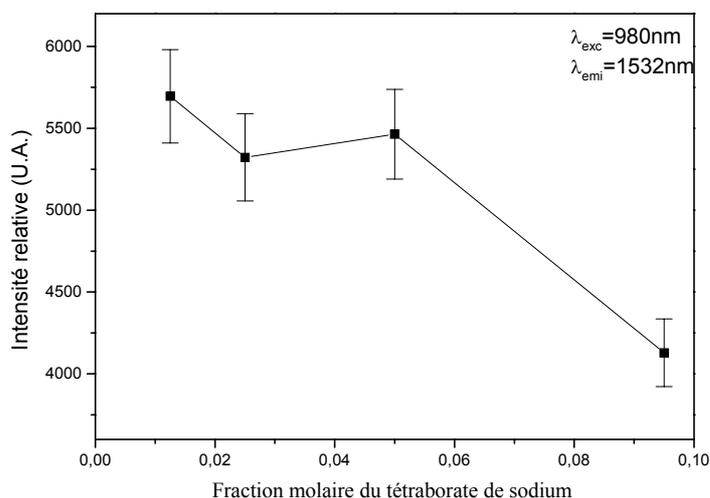


Figure III.32: Variation de l'intensité d'émission à 1532nm en fonction de la fraction molaire de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

L'intensité d'émission relevée à 1532nm reste, à peu près, constante jusqu'à une fraction molaire de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  égale à 0,05. Au-delà, l'intensité chute rapidement. Cette diminution ne semble pas pouvoir être corrélée à la diminution de l'émission à 1000nm. En effet,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , favorisant le peuplement du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  comme nous l'avons vu précédemment, devrait donc contribuer à augmenter l'émission à 1532nm. Cette diminution de l'émission doit, donc, être liée à des processus parasites responsables de l'extinction de luminescence.

- La principale origine semble être relative à la présence de groupements hydroxyles (cf partie A §IV). En effet, l'étude structurale des verres tellurites (chapitre II) a montré que l'augmentation de l'absorption à  $3000\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}^-}$ ) était consécutive à l'ajout croissant de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Par conséquent, le transfert d'énergie d'un ion excité vers les groupements hydroxyles, apportés par  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , semble être responsable de l'extinction de luminescence, pour  $x > 0,0125$ .

- L'autre origine pourrait être attribuée à l'augmentation des relaxations multiphonons, pour les fortes concentrations en atomes de bore. En effet, l'émission radiative  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\Delta E \approx 6700\text{cm}^{-1}$ ) peut être affectée par un couplage à 4 ou 5 phonons dû aux groupements borates ( $\nu_{\text{BO}_3} = 1450\text{cm}^{-1}$ ).

**Bien que favorisant le peuplement du niveau  $^4I_{13/2}$ , la présence de  $Na_2B_4O_7$  tend à diminuer la luminescence par effet de transfert non radiatif sur les ions  $OH^-$ . Le choix d'une concentration comprise entre 0,0125 et 0,05 semble être un bon compromis pour obtenir un effet résultant positif.**

### I.2.1.3 Section efficace d'émission

Les valeurs des sections efficaces d'émission vers 980 et 1500nm, calculées par la relation III.5, sont regroupées dans le tableau III.24.

Référence des échantillons	$\sigma_{emi}$ à 976nm $\pm 20\%$ ( $10^{-21} \text{ cm}^2$ )	$\sigma_{emi}$ à 1530nm $\pm 20\%$ ( $10^{-21} \text{ cm}^2$ )
Na1,25Er0,4	1,69	4,41
Na2,5Er0,4	1,67	4,54
Na5Er0,4	1,58	4,75
Na9,5Er0,4	1,68	5,30

Tableau III.24: Sections efficaces d'émission vers 980 et 1500nm.

En considérant une erreur de 20%, la concentration de  $Na_2B_4O_7$  ne semble pas avoir d'influence sur la valeur des sections efficaces d'émission, en accord avec les résultats obtenus pour les sections efficaces d'absorption.

### I.2.2 Etude de l'ion $Eu^{3+}$ comme sonde locale de l'ion $Er^{3+}$

Comme dans le cas des verres borophosphates, la nature du site de la terre rare, dans la matrice tellurite, a été étudiée grâce à la substitution de l'ion  $Er^{3+}$  par l'ion  $Eu^{3+}$ , en reprenant les mêmes concentrations. Le mode de synthèse des verres dopés aux ions  $Eu^{3+}$  est identique à celui des verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ . Les compositions des différents verres synthétisés sont regroupées dans le tableau III.25.

Composition	Notation
0,9875TeO <sub>2</sub> – 0,0125Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Na1,25Eu0,4
0,975TeO <sub>2</sub> – 0,025Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Na2,5Eu0,4
0,95TeO <sub>2</sub> – 0,05Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Na5Eu0,4
0,905TeO <sub>2</sub> – 0,095 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Na9,5Eu0,4

Tableau III.25: Composition des verres tellurites dopés aux ions  $Eu^{3+}$ .

Les spectres d'émission des verres, à taux variable de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , dopés aux ions  $\text{Eu}^{3+}$ , après excitation à 395nm et normalisés par rapport à la transition centrée vers 590nm, sont présentés à la figure III.33.

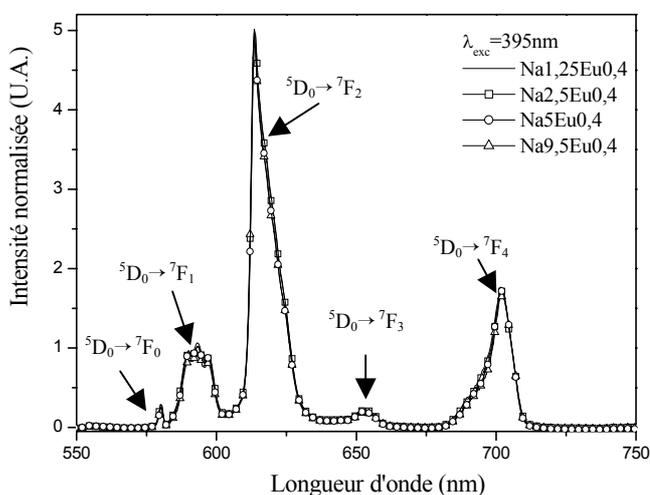


Figure III.33: Spectres d'émission des verres tellurites dopés aux ions  $\text{Eu}^{3+}$ .

Les bandes observées vers 580, 590, 612, 650 et 700nm correspondent, respectivement, aux transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ .

Par analogie avec l'étude de la luminescence des verres borophosphates dopés aux ions  $\text{Eu}^{3+}$  (cf §I.2.1.2), une majeure partie des sites de la terre rare présente une absence de centre de symétrie (transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  plus intense). Remarquons également qu'il n'existe aucune variation significative de l'intensité de l'émission à 612nm avec le taux croissant de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . **Il semblerait, donc, que les atomes de bore ne soient pas les premiers voisins cationiques de l'euporium en corrélation avec les résultats précédents (absorption et émission de  $\text{Er}^{3+}$ ).**

Afin d'obtenir des renseignements sur la multiplicité des sites possibles de la terre rare, des mesures ont été effectuées à basse température. Comme dans le cas de la matrice borophosphate (cf §I.2.1.2), une seule et unique bande d'émission à 580nm a été observée démontrant la présence **d'une seule distribution majoritaire de sites pour la terre rare dans la matrice tellurite.**

### I.3 Détermination des durées de vie

#### I.3.1 Détermination théorique

La théorie de Judd-Ofelt, détaillée dans l'annexe III.2, a été utilisée pour le calcul de la durée de vie des niveaux  $^4I_{11/2}$  et  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ . Les intensités de transition d'absorption dipolaire électrique expérimentale ( $S_{DE}^{exp}$ ) et théorique ( $S_{DE}^{calc}$ ), dont les valeurs sont regroupées dans le tableau III.26, ont permis de déterminer les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ .

$^4I_{15/2 \rightarrow}$ ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4F_{9/2}$	$^4S_{3/2}$	$^2H_{11/2}$	$^4F_{7/2}$	$^4F_{5/2}$	$^4F_{3/2}$	$^2H_{9/2}$	$^4G_{11/2}$
Na1,25Er0,4											
$S_{DE}^{exp}$	2,60	0,45	0,19	0,92	0,06	3,64	0,43	0,11	0,03	0,18	5,24
$S_{DE}^{calc}$	0,98	0,34	0,21	0,89	0,11	3,91	0,50	0,12	0,06	0,14	5,03
Na2,5Er0,4											
$S_{DE}^{exp}$	2,38	0,47	0,15	0,89	0,05	3,47	0,38	0,09	0,02	0,15	5,39
$S_{DE}^{calc}$	0,94	0,33	0,20	0,83	0,11	3,92	0,48	0,11	0,06	0,13	5,04
Na5Er0,4											
$S_{DE}^{exp}$	2,38	0,45	0,23	0,88	0,05	3,62	0,41	0,08	0,02	0,17	5,39
$S_{DE}^{calc}$	0,92	0,32	0,21	0,86	0,10	3,98	0,47	0,11	0,06	0,13	5,11
Na9,5Er0,4											
$S_{DE}^{exp}$	2,62	0,47	0,16	0,99	0,06	5,82	0,42	0,09	0,02	0,18	5,49
$S_{DE}^{calc}$	0,99	0,38	0,23	0,93	0,11	4,17	0,52	0,11	0,07	0,14	5,36

Tableau III.26: Intensités expérimentales et théoriques des transitions dipolaires électriques des verres tellurites dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

A partir de ces résultats, les paramètres de Judd-Ofelt ont été calculés et sont regroupés dans le tableau III.27.

$\Omega_t$ ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )	Na1,25Er0,4	Na2,5Er0,4	Na5Er0,4	Na9,5Er0,4
$\Omega_2$	4,72	4,78	4,83	5,03
$\Omega_4$	1,21	1,13	1,19	1,30
$\Omega_6$	0,52	0,50	0,48	0,52
RMS	0,14	0,23	0,18	0,11

Tableau III.27: Paramètres de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , des verres tellurites dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

Les paramètres de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , sont peu modifiés par l'introduction de  $Na_2B_4O_7$ , en accord avec les résultats précédents. Les faibles valeurs de RMS démontrent une bonne qualité de l'ajustement. Les résultats concordent avec ceux obtenus sur d'autres types de verres tellurites [McDougall] [Ding].

La faible augmentation de  $\Omega_2$ , à la limite de l'intervalle de l'incertitude ce qui impose une grande prudence, pourrait être attribuée soit à un site devenant plus non centrosymétrique soit à une liaison Er-O plus covalente [Murata] [Hehlen].

Les durées de vie des niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{11/2}$ , calculées à partir des paramètres de Judd-Ofelt [Judd][Ofelt], sont regroupées dans le tableau III.28.

Référence des échantillons	Durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium (ms) $\pm 10\%$	Durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ de l'erbium (ms) $\pm 10\%$
Na1,25Er0,4	4,9	5,5
Na2,5Er0,4	5,1	5,8
Na5Er0,4	5,2	5,9
Na9,5Er0,4	5,4	6,1

Tableau III.28: Durées de vie des niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{11/2}$  calculées dans les verres tellurites.

Par rapport à une incertitude de 10%, les durées de vie peuvent être considérées comme invariantes avec le taux en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  confirmant, une fois de plus, la faible influence des groupements borates sur le site de la terre rare.

### I.3.2 Détermination expérimentale

Les temps de montée et de déclin de la fluorescence de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , autour de 1535nm, ont été mesurés après pompage à 975nm, afin de déterminer les durées de vie des niveaux  $^4I_{11/2}$  et  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.29.

Référence des échantillons	Durée de vie des niveaux de l'erbium (ms)	
	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$
Na1,25Er0,4	2,9	0,064
Na2,5Er0,4	2,8	0,029
Na5Er0,4	2,8	0,020
Na9,5Er0,4	2,7	0,013

Tableau III.29: Durées de vie des niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{11/2}$  mesurées dans les verres tellurites.

La durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  est invariante tandis que celle du niveau  $^4I_{11/2}$  diminue très rapidement avec l'accroissement de la concentration de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

**La valeur de la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$**  est semblable à celles mesurées dans différents verres tellurites [Ding]. **Les durées de vie du niveau  $^4I_{11/2}$**  sont à corrélérer à la variation de l'émission à 1000nm. Rappelons que la décroissance de cette émission, avec un taux croissant de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,

favorise la transition non radiative entre le niveau  ${}^4I_{11/2}$  et  ${}^4I_{13/2}$  par l'intermédiaire d'un transfert multiphonon.

**L'augmentation du rapport de ces deux durées de vie avec  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  confirme, bien, le rôle activateur des groupements borates sur l'inversion de population du niveau  ${}^4I_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .**

### I.3.3 Comparaison entre la durée de vie calculée et mesurée

Les durées de vie mesurées des niveaux  ${}^4I_{11/2}$  et  ${}^4I_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  ne sont pas en accord avec celles calculées par la théorie de Judd-Ofelt. Ce désaccord, observé par plusieurs auteurs, demeure encore inexpliqué mais pourrait être corrélé à des considérations de résonances multiphonons [Ding].

Le tableau III.30 regroupe les durées de vie non radiatives (relation III.9) et le rendement quantique (relation III.11) des verres tellurites dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Référence des échantillons	$\tau^{\text{NR}}$ (ms)		Rendement quantique	
	${}^4I_{13/2}$ (ms)	${}^4I_{11/2}$ ( $\mu\text{s}$ )	${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
Na1,25Er0,4	7,1	65	0,592	0,012
Na2,5Er0,4	6,2	29	0,549	0,005
Na5Er0,4	6,1	20	0,538	0,003
Na9,5Er0,4	5,4	13	0,500	0,002

Tableau III.30: Durées de vie non radiatives et rendement quantique des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

La diminution du rendement quantique de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  est bien en accord avec l'extinction d'émission, observée vers 1500nm avec l'accroissement du taux de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , attribuée principalement aux groupements OH.

### I.4 Etude du processus de 'Up Conversion'

Le dispositif expérimental pour la mesure des spectres de 'Up Conversion' est décrit dans la partie A §I.4.1. Les verres sont exposés à un faisceau laser émettant à 980nm et d'intensité constante ( $10\text{W}/\text{cm}^2$ ) pendant la série de mesure. Les émissions visibles collectées sont présentées à la figure III.34.

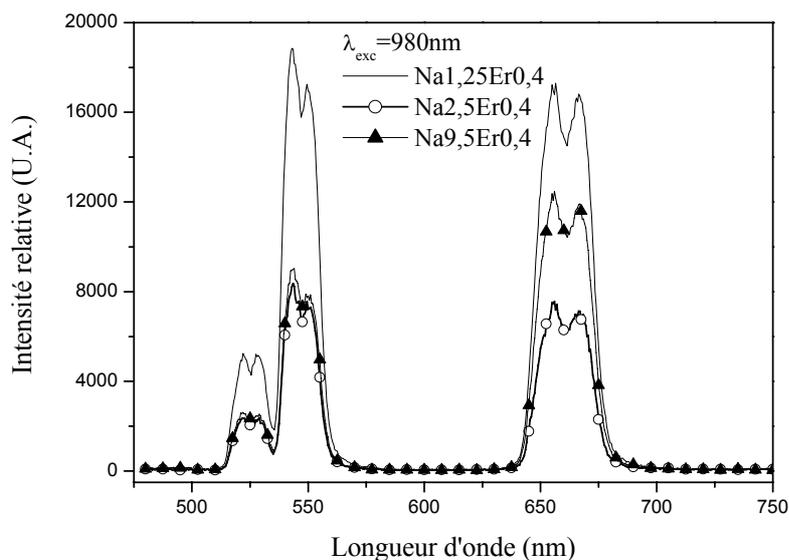


Figure III.34: Spectres d'émission dans le visible, après excitation à 980nm, des verres tellurites dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

Comme pour les verres borophosphates de niobium, les spectres montrent 3 bandes d'émissions [Jaba] :

--- deux bandes à 530 et 550nm, correspondant à la luminescence verte, due à la transition  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Le second photon pompe est alors absorbé à partir du niveau  ${}^4I_{11/2}$  par processus APTE (figure III.12a).

---- une bande à 660nm caractéristique de la luminescence rouge, due à la transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Le second photon pompe est absorbé soit à partir du niveau  ${}^4I_{11/2}$  soit à partir du niveau  ${}^4I_{13/2}$  par processus APTE (figure III.12b et c).

Lorsque la fraction molaire de  $Na_2B_4O_7$  augmente, les intensités d'émission des bandes diminuent. En effet, les groupements borates favorisent la transition non radiative entre les niveaux  ${}^4I_{11/2}$  et  ${}^4I_{13/2}$  et diminuent la durée de vie du niveau  ${}^4I_{11/2}$  réduisant, de ce fait, la probabilité d'absorber un second photon pompe à partir de ce niveau. L'absorption du second photon pompe se fait donc préférentiellement à partir du niveau  ${}^4I_{13/2}$ . L'augmentation du rapport des intensités de luminescence rouge sur verte, correspondant à l'absorption d'un photon à 980nm à partir du niveau  ${}^4I_{13/2}$ , est, bien, en accord avec ce résultat.

## I.5 Conclusion

- L'absence de variation importante des sections efficaces d'absorption et d'émission vers 980 et 1500nm, des bandes d'émission et des durées de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  pour des taux de  $Na_2B_4O_7$  variables montre que l'ion  $Er^{3+}$  possède un seul type d'**environnement exclusivement composé de groupements tellurites** et qui peut être défini comme **un site non centrosymétrique**.

- La diminution de l'émission à 1000nm et l'augmentation du rapport des durées de vie des niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{11/2}$  indique que **les groupements borates,  $BO_3$ , par leur énergie de vibration, favorisent l'inversion de population sur le niveau  $^4I_{13/2}$** . L'étude de l'émission vers 1500nm a mis en évidence la présence de processus concurrentiels atténuant cet accroissement de luminescence (absorption des OH, processus de 'Up Conversion'...).

## II Propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions $Yb^{3+}$

### II.1 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption

Comme dans le cas des verres tellurites dopés aux ions  $Er^{3+}$ , la largeur à mi-hauteur de la transition  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  (relation III.4), égale à 36nm, reste invariante quelque soit la concentration de tétraborate de sodium.

Les sections efficaces d'absorption vers 980nm des verres tellurites dopés aux ions  $Yb^{3+}$ , calculées par la relation III.3, sont regroupées dans le tableau III.31.

Référence des échantillons	$N_{Yb^{3+}}$ ( $10^{20}$ ions/cm <sup>3</sup> ) ±4%	980 nm	
		$\alpha_{abs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{abs}$ ±10% ( $10^{-21}$ cm <sup>2</sup> )
Na1,25Yb5	18,67	27,80	14,89
Na2,5Yb5	18,79	27,38	14,57
Na5Yb5	17,57	26,87	15,29
Na9,5Yb5	16,14	25,36	15,71

Tableau III.31 : Coefficients et sections efficaces d'absorption vers 980nm dans les verres tellurites dopés aux ions  $Yb^{3+}$ .

La section efficace d'absorption est en accord avec les résultats d'autres travaux sur des verres tellurites dopés aux ions  $Yb^{3+}$  [Jiang 1999]. Avec une incertitude de 10%, la section efficace

d'absorption peut être considérée comme constante, comme pour les verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , laissant supposé un site de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  peu affecté par les groupements borates.

## II.2 Spectroscopie d'émission et section efficace d'émission

Le dispositif expérimental utilisé est celui décrit dans le paragraphe II.2.1.1. Les spectres d'émission obtenus vers 1000nm, après excitation à 295nm, sont présentés figure III.35.

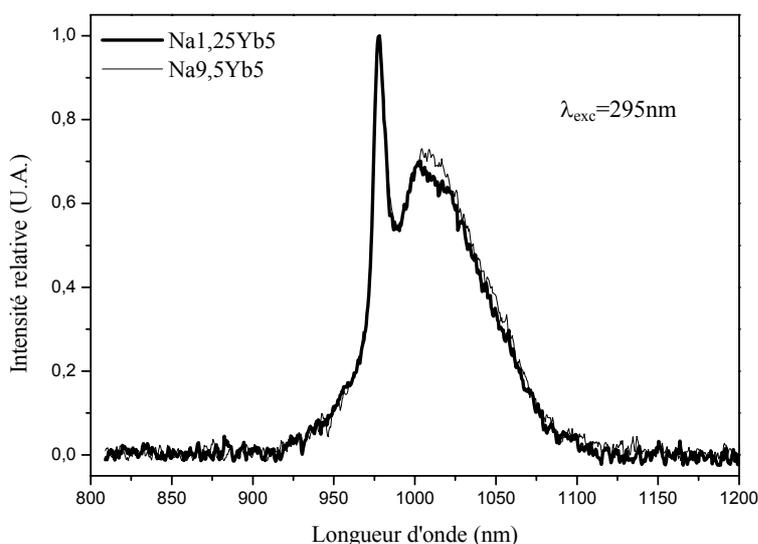


Figure III.35: Spectres d'émission vers 980nm des verres tellurites dopés aux ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

Comme dans le cas des verres tellurites dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , la faible variation de la bande d'émission pour un taux de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  croissant semble être liée à la variation de concentration du nombre d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  par  $\text{cm}^3$  dans les deux verres. La largeur à mi-hauteur de cette bande d'émission est voisine de 58nm.

L'intensité d'émission à 1020nm, après excitation à 980nm, des verres dopés aux ions  $\text{Yb}^{3+}$  diminue pour un taux croissant de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Ce résultat est en désaccord avec celui obtenu pour les sections efficaces d'absorption à 980nm qui restent constantes (figure III.36).

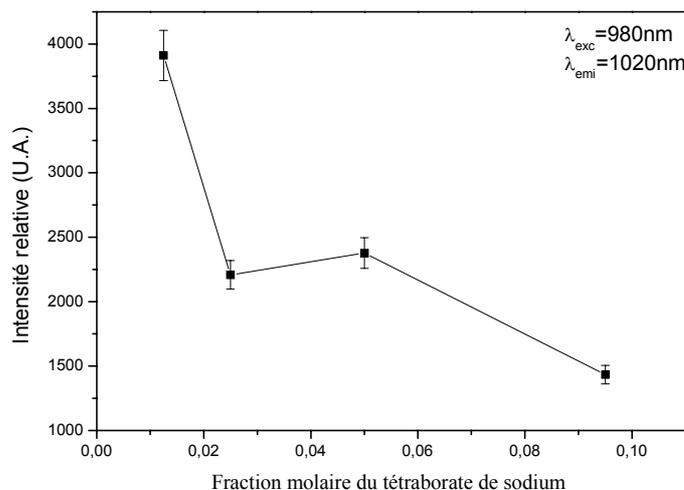


Figure III.36: Variation de l'intensité d'émission à 1020nm des verres dopés aux ions  $Yb^{3+}$ , après excitation à 980nm.

Cette diminution peut être corrélée à l'augmentation de la teneur en ions  $OH^-$ , apportés par  $Na_2B_4O_7$  et en accord avec Zhang *et al* qui ont observé le même effet sur l'émission de l'ytterbium [Zhang] (figure III.15b). En revanche, cette diminution ne peut être reliée aux valeurs de la section efficace d'émission, calculées à partir de la relation de Ladenburg - Fuchtbauer (relation III.5), qui restent constantes pour des taux de  $Na_2B_4O_7$  variables (tableau III.32).

Référence des échantillons	$\sigma_{emi}$ à 978nm $\pm 20\%$ . ( $10^{-21} \text{ cm}^2$ )
Na1,25Yb5	6,90
Na2,5Yb5	7,29
Na5Yb5	7,02
Na9,5Yb5	6,84

Tableau III.32: Sections efficaces d'émission vers 980nm des verres tellurites dopés aux ions  $Yb^{3+}$ .

## II.3 Détermination de la durée de vie du niveau $^2F_{5/2}$ de $Yb^{3+}$

### II.3.1 Détermination théorique

Les durées de vie, calculées par la relation de Ladenburg - Fuchtbauer (relation III.12), sont constantes et égales à 1ms à 5% près. La présence de  $Na_2B_4O_7$  n'a, donc, aucune influence sur cette donnée spectroscopique en accord avec la nature du site de l'ion  $Yb^{3+}$  qui reste tellurite.

### II.3.2 Détermination expérimentale

Le dispositif expérimental utilisé, pour la détermination de la durée de vie, a été décrit dans le paragraphe I.3.2. Les temps de déclin de la fluorescence autour de 1020nm sont mesurés après pompage à 975nm.

L'introduction de  $Na_2B_4O_7$  n'influence pas :

- la durée de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  : 0,4ms
- la durée de vie non radiative du niveau  $^2F_{5/2}$ , calculée à partir de la relation III.9: 0,7ms
- le rendement quantique, calculé à partir de la relation III.11: 0,40

## III Effet sensibilisateur de l'ion $Yb^{3+}$

### III.1 Propriétés spectroscopiques des verres codopés

#### III.1.1 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption

Comme dans le cas des verres borophosphates (cf figure III.19a), le recouvrement des spectres d'absorption s'étend de 350nm à plus de 1600nm, à l'exception de la bande localisée à 980nm qui correspond à la seule transition 4f-4f de l'ion  $Yb^{3+}$ . Les coefficients et sections efficaces d'absorption, calculées par la relation III.3 vers 980 et 1500nm, sont regroupées dans le tableau III.33.

Référence des échantillons	$N_{Er^{3+}}$ ( $10^{19}$ ions/cm <sup>3</sup> ) ±4%	$N_{Yb^{3+}}$ ( $10^{20}$ ions/cm <sup>3</sup> ) ±4%	980 nm		1500nm	
			$\alpha_{abs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{abs}$ ±10% ( $10^{-21}$ cm <sup>2</sup> )	$\alpha_{abs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{abs}$ ±10% ( $10^{-21}$ cm <sup>2</sup> )
Na1,25Yb5Er0,4	14,75	18,43	27,21	13,67	1,04	7,05
Na2,5Yb5Er0,4	14,43	18,04	27,24	13,98	1,04	7,21
Na5Yb5Er0,4	14,18	17,72	29,87	15,61	1,09	7,69
Na9,5Yb5Er0,4	12,93	16,17	29,87	17,10	0,93	7,19

Tableau III.33: Coefficients et sections efficaces d'absorption vers 980 et 1500nm des verres tellurites codopés ytterbium / erbium.

La section efficace d'absorption vers 980nm d'un verre codopé ytterbium / erbium, cinq fois plus élevée que celle des verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ , coïncide avec celle des verres dopés aux ions  $Yb^{3+}$ . La largeur à mi-hauteur de cette bande, invariante avec le taux de  $Na_2B_4O_7$  (36nm), correspond également à celle des verres dopés aux ions  $Yb^{3+}$ .

La section efficace d'absorption vers 1500nm et la largeur à mi-hauteur de cette bande, soit 70nm, sont aussi invariantes avec le taux de  $Na_2B_4O_7$  et correspondent à celles mesurées pour les verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

**Les sections efficaces d'absorption ainsi que les largeurs à mi-hauteur des bandes d'absorption ne sont donc influencées ni par l'effet d'un codopage ytterbium / erbium ni par le taux de  $Na_2B_4O_7$ .**

### III.1.2 Spectroscopie d'émission et section efficace d'émission

La figure III.37 compare les spectres d'émission vers 1500nm d'un verre codopé ytterbium / erbium et d'un verre dopé aux ions  $Er^{3+}$ .

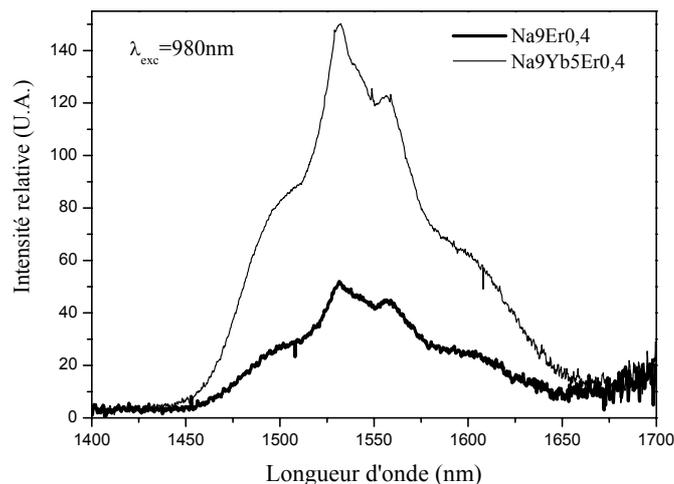


Figure III.37: Spectres d'intensité d'émission vers 1500nm de verres dopés aux ions  $Er^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium, pour une excitation à 980nm.

Un facteur 3 sépare le maximum des pics de fluorescence démontrant l'efficacité de transfert  $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ , pour une excitation à 980nm. Une modification du spectre d'émission vers 1500nm est observée lors du codopage en particulier entre 1500 et 1550nm.

Le tableau III.34 montre que les largeurs à mi-hauteur (relation III.4) des bandes d'émission des verres codopés ytterbium / erbium diminuent légèrement avec un taux croissant de  $Na_2B_4O_7$  tout comme dans le cas des verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

Référence des échantillons	$\Delta\lambda$ (nm) $\pm 1nm$
Na1,25Yb5Er0,4	90
Na2,5Yb5Er0,4	85
Na5Yb5Er0,4	85
Na9,5Yb5Er0,4	84

Tableau III.34: Largeur à mi-hauteur des bandes d'émission vers 1500nm des verres tellurites codopés.

L'évolution de l'intensité d'émission mesurée à 1532nm (figure III.38) est identique à celle des verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ , dans la portion  $0,0125 < x < 0,095$ . Elle passe par un maximum autour de 0,025. Au-delà, l'intensité d'émission chute. Cette diminution a été attribuée à la présence de processus concurrentiels tels que les résonances multiphonons ( $BO_3$  et  $OH^-$ ).

Le codopage ytterbium/ erbium permet de synthétiser un verre tellurite sans  $Na_2B_4O_7$  ( $x=0,00$ ) de bonne qualité optique. Ce verre permet de mettre en évidence l'effet bénéfique de l'ajout de  $Na_2B_4O_7$  sur l'émission à 1532nm qui augmente d'un facteur 2 entre  $x=0,00$  et  $x=0,0125$  et donc sur l'inversion de population du niveau  $^4I_{13/2}$ .

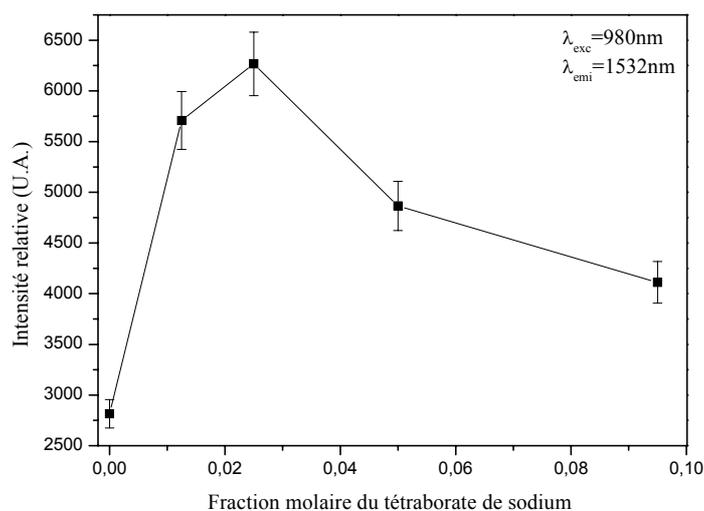


Figure III.38: Variation de l'intensité d'émission à 1532nm des verres tellurites codopés ytterbium / erbium.

Les valeurs des sections efficaces d'émission, calculées à partir de la relation III.36 à 1533nm, des verres tellurites codopés sont réunies dans le tableau III.35.

Référence des échantillons	$\sigma_{emi}$ à 1533nm $\pm 20\%$ ( $10^{-21} \text{cm}^2$ )
Na1,25Yb5Er0,4	5,28
Na2,5Yb5Er0,4	5,59
Na5Yb5Er0,4	5,33
Na9,5Yb5Er0,4	5,13

Tableau III.35: Sections efficaces d'émission calculées à 1533nm des verres tellurites codopés ytterbium / erbium.

### III.1.3 Détermination des durées de vie

Les valeurs des durées de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans les verres codopés, mesurées à 1020nm après excitation à 975nm à l'aide du dispositif décrit dans le paragraphe I.3.2, sont regroupées dans le tableau III.36.

Référence des échantillons	Durée de vie $^2F_{5/2}$ (ms) $\pm 5\%$
Na1,25Yb5Er0,4	0,06
Na2,5Yb5Er0,4	0,04
Na5Yb5Er0,4	0,04
Na9,5Y5Er0,4	0,03

Tableau III.36: Durées de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  dans les verres tellurites codopés ytterbium / erbium.

La durée de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  diminue fortement lors de l'ajout :

- d'ions  $Er^{3+}$ . Elle est jusqu'à 10 fois plus faible que celle de l'ion  $Yb^{3+}$  dans les verres monodopés démontrant l'efficacité du processus de transfert d'énergie ytterbium – erbium.
- de  $Na_2B_4O_7$ . Le mode de vibration des groupements  $BO_3$  ( $1450cm^{-1}$ ) favorise le dépeuplement du niveau  $^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ .

Le tableau III.37 présente les valeurs de la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ , mesurées à 1533nm après excitation à 975nm.

Référence des échantillons	Durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ (ms) $\pm 5\%$
Na1,25Yb5Er0,4	3,0
Na2,5Yb5Er0,4	2,8
Na5Yb5Er0,4	2,8
Na9,5Y5Er0,4	2,3

Tableau III.37: Durées de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  dans les verres tellurites codopés ytterbium / erbium.

Les durées de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  diminuent légèrement avec le taux croissant de  $Na_2B_4O_7$ . Cette évolution est plus significative que dans le cas des verres tellurites monodopés aux ions  $Er^{3+}$ . Elle doit être corrélée aux processus multiphonons ( $BO_3$  et  $OH$ ).

### III.1.4 Etude du processus de 'Up Conversion'

L'étude du processus de 'Up Conversion' des verres codopés ytterbium / erbium montre la présence des même bandes d'émission dans le visible que celles observées lors de l'étude de ce processus dans les verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ . Ces bandes ont été attribuées aux transitions :

- $^2H_{11/2} \ ^4S_{3/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$  pour l'émission verte centrée vers 530-550nm,

- ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  pour l'émission rouge à 660nm.

Comme dans le cas d'un dopage aux ions  $Er^{3+}$ , il a été montré que la diminution des intensités d'émission est due au couplage des groupements borates. La seule différence est, qu'en présence d'ions  $Yb^{3+}$  dans la matrice vitreuse, l'intensité de l'émission verte diminue, comme le montre la figure III.39.

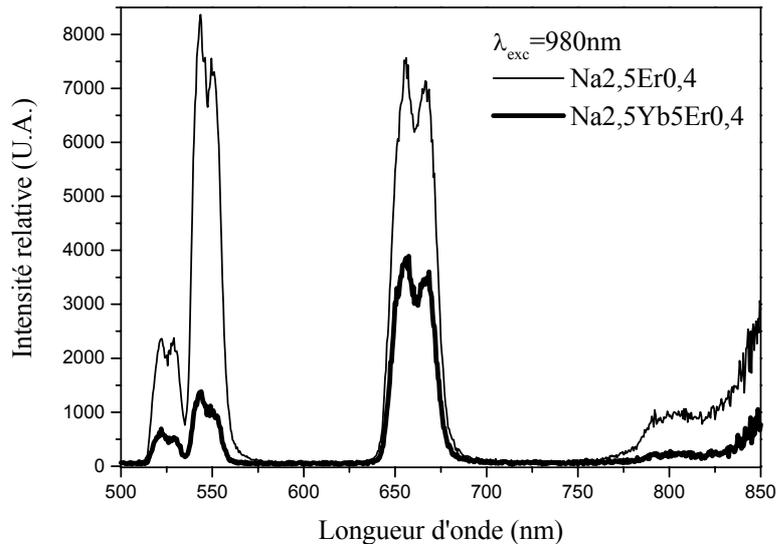


Figure III.39: Spectres d'émission dans le visible, après excitation à 980nm, des verres tellurites codopés ytterbium / erbium.

Le fait que l'émission prédominante ne soit plus l'émission verte montre que l'absorption du second photon pompe à 980nm ne se fait plus préférentiellement à partir du niveau  ${}^4I_{11/2}$ , mais à partir du niveau  ${}^4I_{13/2}$  de l'erbium. La durée de vie du niveau  ${}^4I_{11/2}$  est supposée diminuer lors du codopage. Le processus à l'origine de l'émission rouge peut, donc, être décrit comme la succession des deux transitions :  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  suivi de  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

## III.2 Coefficient de transfert d'énergie ytterbium/erbium

### III.2.1 Transfert d'énergie ytterbium-erbium

Les valeurs des coefficients de transfert des verres tellurites (relation III.13) sont présentées dans le tableau III.38.

Référence des échantillons	Coefficient de transfert $C_{b3} \pm 10\%$ ( $10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ )
Na1,25Yb5Er0,4	0,96
Na2,5Yb5Er0,4	1,56
Na5Yb5Er0,4	1,59
Na9,5Yb5Er0,4	2,38

Tableau III.38: Coefficient de transfert des verres tellurites codopés ytterbium / erbium.

Il est intéressant de noter que le taux croissant  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  contribue à augmenter le coefficient de transfert ytterbium - erbium. Ce résultat est à corrélérer à la diminution de la durée de vie du niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  lors du codopage et à la présence des groupements  $\text{BO}_3$  qui permettent le transfert non radiatif  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .

### III.2.2 Transfert d'énergie erbium-ytterbium

Le transfert erbium – ytterbium a été mis en évidence par la comparaison des bandes d'émission à 980nm. Comme dans le cas des verres borophosphates (cf partie A §III.3.2), **le spectre d'émission à 980nm d'un verre tellurite codopé ytterbium / erbium, après excitation à 521nm, présente une faible bande d'émission qui correspond à celle d'un verre monodopé aux ions  $\text{Yb}^{3+}$**  démontrant ainsi un transfert d'énergie du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  vers le niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

## IV Conclusion

Les caractérisations spectroscopiques des verres tellurites dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Yb}^{3+}$  ont permis de mettre en évidence l'existence d'**un site non centrosymétrique purement tellurite**.

L'ajout de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  dans le verre tellurite permet :

- d'obtenir la diminution de la durée de vie du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en dépeuplant ce niveau vers le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  par transfert multiphonon
- de limiter les processus de 'Up Conversion'.

**De façon générale, l'ajout de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  permet d'obtenir une meilleure inversion de population entre les niveaux  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Cependant, sa concentration doit être limitée pour éviter les phénomènes concurrentiels, provoquant l'extinction de luminescence de la transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  par processus multiphonons ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{BO}_3$ ).**

**Le codopage 5% ytterbium / 0,4% erbium, dans le verre comportant 2,5% de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, semble être le meilleur compromis de composition pour optimiser l'intensité de luminescence de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .**

## ANNEXE III.1 : Synthèse et caractérisation structurale des poudres cristallisées

Des poudres cristallisées, de compositions proches des verres borophosphates de niobium, ont été synthétisées et des comparaisons ont été établies par spectroscopies vibrationnelles.

### Synthèse

#### ♣ LiLaP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, produits de départ, sont mélangés dans des proportions stœchiométriques équimolaires. Le mélange, placé dans une nacelle en or, est porté successivement à 200°C pendant 15 heures, 400°C pendant 15 heures et 650°C pendant 15 heures. Après un broyage d'homogénéisation, le tout, placé dans une nacelle d'alumine, est traité à 850°C pendant 48 heures.
- Les données cristallographiques de ce cristal ont été réalisées par Ryba-Romanowski et al [*Ryba-Romanowski*]. Hong [*Hong*] a étudié le cristal NdLiP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> où le lanthane a été substitué par le néodyme. Il a été montré que la structure est formée de chaînes hélicoïdales de (PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, formées par des tétraèdres déformés de PO<sub>4</sub>. Les atomes de terres rares sont isolés les uns des autres et forment des dodécaèdres NdO<sub>8</sub>. **L'environnement local autour de la terre rare est donc exclusivement formé de tétraèdres PO<sub>4</sub> et de lithium.**

#### ♣ NaBa<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>

- Les produits de départ sont BaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le mélange stœchiométrique est traité pendant 20 heures à 750°C. Après broyage, le produit obtenu est porté à 1250°C pendant 24 heures.
- NaBa<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, de structure type bronze de tungstène, peut être décrit comme une ossature d'octaèdres NbO<sub>6</sub> liés entre eux par les sommets et faisant apparaître, suivant l'axe c, des cavités sous forme de tunnels de section pentagonale, carré et triangulaire [*Jamieson*]. **Les deux premiers sites de coordination respectives 15 et 12 peuvent être occupés par des ions de grande taille (Ba<sup>2+</sup>) alors que les cavités triangulaires sont occupées par des ions de très petite taille tels que Na<sup>+</sup>[*Burns*].**

#### ♣ Na<sub>4</sub>Nb<sub>8</sub>P<sub>4</sub>O<sub>32</sub>

- La phase cristalline Na<sub>4</sub>Nb<sub>8</sub>P<sub>4</sub>O<sub>32</sub> a été obtenue à partir de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaPO<sub>3</sub> et Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le mélange stœchiométrique de poudres finement broyées a été vitrifié à 1400°C. Le verre récupéré, broyé finement et placé dans une nacelle d'alumine, est chauffé pendant 15 heures à 950°C [*Videau*].

• L'ossature de  $[P_4Nb_8O_{32}]$  peut être décrite comme une couche de type  $ReO_3$  où quatre octaèdres  $[NbO_6]$ , bordés de tétraèdres  $[PO_4]$  isolés, s'étendent le long de la direction  $[301]$  en formant ainsi une rangée de tunnels pentagonaux à la jonction entre deux couches d'octaèdres *[Costentin]*. Le fait que chaque tétraèdre  $[PO_4]$  partage ses quatre sommets avec les octaèdres  $[NbO_6]$  génère deux types de cage pour le sodium. La première cage, formée à partir d'un tétraèdre et de sept octaèdres, est relativement proche d'une cage pérovskite. La seconde, localisée dans le tunnel pentagonal le long de  $b$ , est formée de quatre tétraèdres et de huit octaèdres. Le cation  $(Na^+)$  n'est alors pas localisé au centre de la cage qui coïncide avec l'axe du tunnel mais au centre du tunnel pentagonal. **Quelque soit la cage occupée, les atomes de sodium sont localisés au centre de trois  $[PO_4]$  et de trois  $[NbO_6]$ .**

♣  $Na_4NbP_3O_{12}$

•  $Na_4NbP_3O_{12}$  a été obtenu, à partir de la cristallisation du verre correspondant, par fusion des produits  $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  à  $800^\circ C$  après un recuit à  $560^\circ C$  pendant 15 heures *[El Jazouli]*.

• La structure locale de  $Na_4NbP_3O_{12}$  peut être décrite comme une structure NASICON *[Prabakar]* : un réseau 3D d'octaèdres  $NbO_6$  partageant tous leurs sommets avec des groupements  $PO_4$ . A l'intérieur de ce réseau, se trouve un type de sites octaédriques (M1), occupés par quelques  $Na^+$ , liés par des faces communes à deux octaèdres  $NbO_6$  de la maille hexagonale entouré de 6 sites (M2) occupés par d'autres  $Na^+$ . La structure de  $Na_4NbP_3O_{12}$  n'étant pas à l'heure actuelle bien définie, il est impossible de prévoir où exactement vont se placer les ions  $Er^{3+}$ . **Il semblerait que les ions  $Er^{3+}$  soient principalement entourés de  $NbO_6$  avec quelques groupements  $PO_4$ .**

♣  $BaNb_2P_2O_{11}$

• Les matériaux de départ,  $BaCO_3$ ,  $Nb_2O_5$  et  $(NH_4)_2HPO_4$ , sont mélangés et finement broyés. Le mélange est porté successivement à  $400^\circ C$  pendant 4 heures, à  $600^\circ C$  pendant 4 heures et à  $800^\circ C$  pendant 15 heures. Après broyage, le mélange est porté à  $1200^\circ C$  pendant 15 heures.

• La structure de ce composé a été étudiée par Murashova et al *[Murashova]*. Les tétraèdres  $[PO_4]$  sont groupés autour d'atomes de baryum. Les octaèdres  $[NbO_6]$ , reliés entre eux, ont une face commune avec les polyèdres  $Ba^{2+}$  en formant une portion de structure de type  $ReO_3$ . **L'étude de l'environnement local a montré que les tétraèdres  $PO_4$  et les octaèdres  $NbO_6$  sont groupés autour de l'atome de baryum.**

Caractérisation structurale

Les spectres infrarouge de transmission des différentes poudres cristallisées ont été obtenus par le même dispositif décrit dans le chapitre II. Les poudres, dispersées dans de l'acétone, sont déposées sur une fenêtre transparente dans l'infrarouge. Les spectres sont présentés figure suivante:

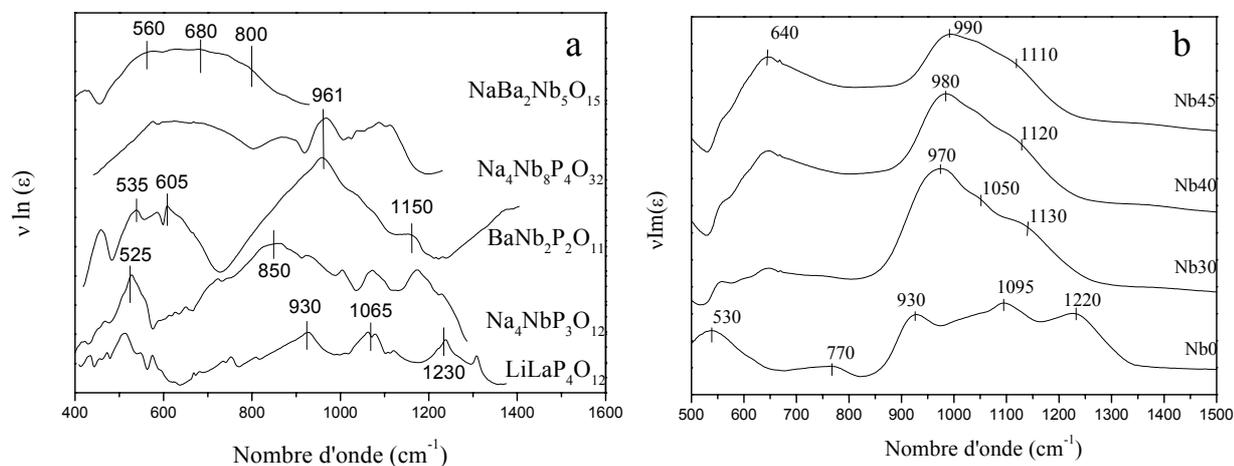


Figure: Spectres représentant la fonction diélectrique imaginaire en fonction du nombre d'onde représentatif de l'absorption infrarouge des différentes poudres cristallisées (a) et des verres borophosphates (b)

• Les spectres de réflexion du **verre borophosphate  $x=0,00$**  et de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  présentent des bandes similaires telles que :

--- le domaine  $1100\text{-}1300\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations du groupement  $(\text{PO}_2)$  avec des bandes localisées vers  $1220\text{-}1230\text{cm}^{-1}$  et vers  $1065\text{cm}^{-1}$  caractérisant le mode de vibration d'élongation antisymétrique ( $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ )

--- une bande à  $930\text{cm}^{-1}$  associée au mode de vibration antisymétrique P-O-P ( $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ )

--- une bande à  $525\text{cm}^{-1}$  correspondant au mode de vibration de déformation  $\delta_{\text{O-P-O}}$

Au regard de ces comparaisons, il semblerait que le verre borophosphate  $x=0,00$  présente, comme  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ , des tétraèdres  $\text{PO}_4$  déformés et des groupements  $(\text{PO}_3)_n$  en accord avec l'étude structurale présentée chapitre II.

• **Les verres borophosphates  $x=0,30$  et  $x=0,40$**  ont un spectre de réflexion le plus proche de  $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$  par les bandes localisées vers :

---  $1130\text{cm}^{-1}$  correspondant à  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$

---  $1050\text{cm}^{-1}$  relative à  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$

---  $970\text{cm}^{-1}$  caractérisant  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$

---  $640\text{cm}^{-1}$  pour  $\nu_{\text{as}}(\text{Nb-O})$

---  $535\text{cm}^{-1}$  pour  $\delta_{\text{O-P-O}}$

Certaines de ces bandes se retrouvent également dans les spectres de  $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$  (le domaine entre  $1000$  et  $1300\text{cm}^{-1}$  relatif aux vibrations de  $(\text{PO}_2)$  et à  $930$  et  $525\text{cm}^{-1}$ ) et  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  (le domaine  $1000$ - $1100\text{cm}^{-1}$  pour  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ ,  $640$  et  $961\text{cm}^{-1}$ ).

Au regard de ces constatations, il semblerait que les verres borophosphates possèdent les mêmes groupements que  $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ , c'est-à-dire des groupements  $[\text{NbO}_6]$  et  $[\text{PO}_4]$  liés entre eux.

- Remarquons, enfin, que  $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  a un spectre de réflexion différent des verres borophosphates. Les groupements niobates dans les verres sont donc différents de ceux présents dans  $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ .

## ANNEXE III.2: Rappel de la théorie de Judd-Ofelt [Judd][Ofelt]

Le modèle de Judd-Ofelt a été développé pour calculer les probabilités de transition radiative entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau. Pour un ion donné dans une matrice donnée, les trois paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , caractérisant un couple matrice – ion dopant, sont calculés à partir du spectre d'absorption. Ces paramètres traduisent l'interaction de l'ion terre rare avec le champ des ligands. Ils sont relatifs à la structure locale autour de la terre rare et/ou à la covalence de la liaison terre rare-ligand. La terre rare est donc utilisée comme sonde locale.

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

### Les règles de sélections

Les transitions dipolaires électriques et magnétiques, principales transitions au sein de la matrice, sont régies par des règles de sélection. Les transitions dans les terres rares sont internes à la couche  $4f^n$ , dans le domaine d'énergie  $E < 25000 \text{cm}^{-1}$ , et impliquent donc des états de même parité. Lorsque la terre rare est placée dans un milieu cristallin ou vitreux, le champ cristallin provoque un mélange de configurations de parités différentes. Les transitions dipolaires électriques observées sont dites 'forcées'. Ces transitions sont gouvernées par les règles de sélection suivantes :

--- selon la règle de Laporte, **les transitions dipolaires électriques** ne sont possibles qu'entre configurations de parités opposées telles que  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  ou  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}6s$  et pour  $\Delta J < 2$  sauf pour  $J=J'=0$ .

--- **les transitions dipolaires magnétiques** ne sont possibles qu'entre configurations de même parité et pour  $\Delta J=0, \pm 1$  sauf pour  $J=J'=0$  qui est une transition interdite.

### Les hypothèses de Judd-Ofelt

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

Les auteurs de cette théorie ont fait deux approximations :

--- une différence d'énergie entre les états  $|J'>$  et  $|J>$  faible devant la différence moyenne d'énergie entre les configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1} 5d$ .

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

### Différentes étapes de calculs

--- Intensités de transition d'absorption dipolaire électrique expérimentales

Pour le calcul de la durée de vie, il faut, tout d'abord, déterminer les intensités de transitions d'absorption dipolaire électrique expérimentale. Le niveau fondamental de l'ion  $Er^{3+}$  est le niveau  $^4I_{15/2}$ . Les transitions d'absorption à partir de cet état sont :

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2} \text{ avec } J'= 13/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \text{ avec } J'= 11/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2} \text{ avec } J'= 9/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2} \text{ avec } J'= 9/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2} \text{ avec } J'= 3/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4H_{11/2} \text{ avec } J'= 11/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2} \text{ avec } J'= 7/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2} \text{ avec } J'= 5/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2} \text{ avec } J'= 9/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{11/2} \text{ avec } J'= 11/2$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{9/2} \text{ avec } J'= 9/2$$

Chaque intensité de transition d'absorption dipolaire électrique est exprimée, en  $cm^{-2}$ , à partir des spectres d'absorption à partir de la relation suivante :

$$\int k(\lambda) d\lambda = \rho \frac{8\pi^3 \lambda e^2 (n^2 + 2)^2}{3hc(2J+1) 9n} S_{ED}(J \rightarrow J')$$

$$S_{DE}(J \rightarrow J') = \frac{3hc(2J+1) * 9n * \int k(\lambda) d\lambda}{\rho * 8\pi^3 \lambda e^2 * (n^2 + 2)^2}$$

avec  $n$  : indice de réfraction. L'évolution de l'indice linéaire a été considérée, dans les calculs, comme nulle. En effet, l'erreur relative aux calculs des intensités de transition varie de 20 à 40% selon les compositions et les transitions considérées. L'erreur relative sur l'indice linéaire est estimée à 4%, ce qui justifie cette approximation. La valeur de l'indice est celle mesurée à  $\lambda=632$  nm.

$h$ : constante de Planck

$c$ : vitesse de la lumière dans le vide ( $3,10^{10}$  m.s<sup>-1</sup>)

$e$ : charge de l'électron ( $4,8 \cdot 10^{-10}$  c.g.s)

$J(J')$  : moment orbital du niveau fondamental (excité)

$k(\lambda)$  : coefficient d'absorption (cm<sup>-1</sup>)

$\rho$ : nombre d'ions optiquement actifs (ions/cm<sup>3</sup>)

### --- Intensités de transition dipolaire magnétique calculées

Les intensités de transition d'absorption dipolaire magnétique expérimentale sont définies par la relation suivante :

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

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

La seule transition dipolaire magnétique pour Er<sup>3+</sup> est la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ . Toutes les autres transitions d'absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle. La relation qui permet de calculer  $S_{DM}^{calc}$  est [Carnall 1965] :

$$S_{DM}^{calc} = 4547,68 * \lambda \cdot 10^{-20} \text{cm}^{-2}$$

### --- Paramètres $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$

La résolution d'un système de  $n$  équations à 3 inconnues, par une approximation aux moindres carrés, permet d'accéder aux paramètres  $\Omega_2, \Omega_4$  et  $\Omega_6$ . Un programme informatique permet d'ajuster ces paramètres pour satisfaire la relation suivante :

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

avec  $|J\rangle$  et  $|J'\rangle$  : respectivement le moment angulaire total de l'état initial et de l'état final

$\left| \langle J || U^{(t)} || J' \rangle \right|^2$  : carrés des éléments de matrice réduits de l'opérateur  $U^{(t)}$  de rang  $t$  calculés par

Carnall [Carnall 1977].

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

$$[S]=[U].[Ω] \Rightarrow [Ω]=([U]^t.[U])^{-1}.[U]^t.[S]$$

Ces paramètres s'expriment en  $cm^2$ .

### --- Intensités de transitions dipolaire électrique théoriques

A partir des valeurs obtenues de  $Ω_t$ , les intensités de transition dipolaire électrique sont calculées à partir de la relation suivante :

$$S_{DE}^{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} Ω_t \left| \langle J \| U^{(t)} \| J' \rangle \right|^2$$

### --- Qualité de l'ajustement

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

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{q=1}^q (S_{calc}^{DE} - S_{exp}^{DE})^2}{q - p}}$$

avec  $q$  : nombre de transitions considérées expérimentalement soit  $q=10$

$p$  : nombre d'inconnues, dans le cas présent  $p=3$

### --- Durée de vie

La durée de vie est déterminée par la relation :

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

avec  $A_{DE}$  : probabilité d'émission radiative dipolaire électrique définie par

$$A_{DE}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^2 e^2}{3h(2J'+1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9\lambda^3} S_{DE}^{calc}(J' \rightarrow J)$$

$A_{DM}$  : probabilité d'émission dipolaire magnétique définie par

$$A_{DM}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^2 e^2}{3h(2J'+1)} \frac{n^3}{\lambda^3} S_{DM}^{calc}(J' \rightarrow J)$$

### --- Rapport de branchement

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

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



## Références du chapitre III

**Auzel F.**, Thèse de Docteur-Ingénieur, Faculté des sciences de paris (1968)

**Auzel F.**, 'Quantum counter obtained by using energy transfer between two rare earth ions in a mixed tungstate and in a glass', *Compt. Rend., Ser. A, B*, 262B (15) (1966) p1016-1019

**Auzel F.**, 'Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer', Proceedings of the IEEE, 61 N°6 (1973) p758-86

**Blasse G.**, Bril A., *Philips Res. Reports*, 21 (1966) p368

**Blasse G.**, 'The  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence as a measure for chemical bond differences in solids', *Chem. Phys. Lett.*, 20 N°6 (1973) p573-574

**Blasse G.**, Heuvel G.P.M, 'Energy transfer from  $\text{Gd}^{3+}$  to  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ ', *Chem. Phys. Lett.*, 62 N°3 (1979) p600-602

**Burns G.**, Axe J.D., O'Kane D.F., 'Raman measurements of  $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  and related ferroelectrics', *Solid State. Comm.*, 7 (1969) p933-936

**Cantelar E.**, Munoz J.A., Sanz-Garcia J.A., Cusso F., ' $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Er}^{3+}$  energy transfer in  $\text{LiNbO}_3$ ', *J. Phys.: Cond. Matter*, 10 (1998) p8893-8903

**Carnall W.T.**, Crosswhite H., Crosswhite H.M., *Special Report Chemistry Division, Argonne Natl. Lab.* (Argonne, IL, USA, 1977)

**Costentin G.**, Borel M.M., Leclaire A., Raveau B., 'Phosphate niobium bronzes and bronzoids with the MPTBP structure:  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  and  $\text{Na}_{4-x}\text{A}_x\text{Nb}_7\text{MP}_4\text{O}_{32}$  fourth members of the series  $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{NbO}_3)_{2m}$ ', *Mat. Res.Bull.*, 26 (1991) p1051-1057

**Ding Y.**, Jiang S., Hwang B., Luo T., Peyghambarian N., Himei Y., Ito T., Miura Y., 'Spectral properties of erbium doped lead halotellurite glasses for 1.5 $\mu\text{m}$  broadband amplification', *Optical Materials*, 15 (2000) p123

**Ebendorff-Heidepriem H.**, Ehrt D., Bettinelli M., Speghini A., 'Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of  $\text{Er}^{3+}$  in fluoride phosphate and phosphate glasses', *J. Non Cryst. Solids*, 240 (1998) p66-78

**El Jazouli A.**, Parent C., Dance J.M, Le Flem G., Hagenmuller P., Viala J.C., ' $\text{Na}_4\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ , a material with a reversible crystal – glass transformation: structural and optical comparison', *J.Solid State Chem.*, 74 (1988) p377

**Feng X.**, Tanabe S., Hanada T., 'Spectroscopic properties of erbium-doped ultraphosphate glasses for 1.5  $\mu\text{m}$  amplification', *J. Appl. Phys.*, 89 N°7 (2001) p3560-3567

**Hehlen M.P.**, Cockroft N.J., Gosnell T.R., Bruce A.J., 'Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses', *Phys. Rev. B*, 56 N°15 (1997) p9302-9317

**Hong H.Y-P.**, 'Crystal structure of  $\text{NdLiP}_4\text{O}_{12}$ ', *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) p635-640

**Houde-Walter** S.N., Peters P.M., Stebbins J.F., Zeng Q., 'Hydroxyl-content and hydroxyl-related concentration quenching in erbium-doped aluminophosphate, aluminosilicate and fluorosilicate glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, 286 (2001) p118-131

**Hwang** B.C, Jiang S., Luo T., Le Neindre L., Watson J., Peyghambarian N., 'Characterization of cooperative upconversion and energy transfer of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>/ Er<sup>3+</sup> doped phosphate glasses', *SPIE*, 3622 (1999) p10-18

**Hwang** B.C, Jiang S., Luo T., Watson J., Sorbello G., Peyghambarian N., 'Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> - Er<sup>3+</sup> doped phosphate glasses', *J. Opt. Soc. Am. B*, 17 N°5 (2000) p833-839

**Jaba** N., Kanoun A., Merji H., Selmi A., Alaya S., Maaref H., 'Infrared to visible up-conversion study for erbium-doped zinc tellurite glasses', *J. Phys. Condens. Matter*, 12 (2000) p4523-4534

**Jamieson** P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.J., 'Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. II. Barium sodium niobate Ba<sub>(4+x)</sub>Na<sub>(2-2x)</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>30</sub>', *J. Chem. Phys.*, 50 N°10 (1969) p4352-4362

**Jiang** C., Deng P., Zhang J., Huang G., Gan F., 'Yb: tellurogermanate laser glass with high emission cross section', *J. Lumin.*, 82 (1999) p321-326

**Jiang** C., Zeng Q., Liu H., Tang X., Zhang J., Gan F., 'Yb:niobosilicate glass with high-emission cross section', *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 N°7 (2000) p1709-12

**Johnson** L.F., Guggenheim H.J., Rich T.C., Ostermayer F.W., 'Infrared to visible conversion by rare earth ions in crystals', *J. Appl. Phys.*, 43 N°3 (1972) p1125-1137

**Jubera** V., Thèse, Université de Bordeaux I, 2001

**Judd** B.R., *Phys. Rev.*, 127 (1962) p750

**McCumber** D.E., 'Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra', *Phys. Rev.*, 136 N° 4A (1964) pA954-A957

**McDougall** J., Hollis D.B., Payne M.J.P., 'Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> in tellurite glasses', *Phys. Chem. Glasses*, 37 N°6 (1996) p256-257

**Miyakawa** T., Dexter D.L., 'Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids', *Phys. Rev. B*, 1 N°7 (1970) p2961-2969

**Moulton** P.F., 'Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>', *J. Opt. Soc. Am. B*, 3 (1986) p125-133

**Murashova** E.V., Trunov V.K., Velikodnyi Yu.A., 'The crystal structures of the compounds BaNb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>11</sub> and NbPO<sub>5</sub> formed in the BaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system', *Russ. J. Inorg. Chem.*, 31 N°7 (1986) p951-952

**Murata** T., Takebe H., Morinaga K., 'Compositional dependence of infrared to visible upconversion in Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> codoped germanate, gallate and tellurite glasses', *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 N°1 (1998) p249-251

**Obaton** A.F., Bernard J., Parent C., LeFlem G., Labbé C., Le Boulanger P., Boulon G., 'Spectroscopic investigations of Yb<sup>3+</sup> - Er<sup>3+</sup>- codoped LallP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> glasses relevant for laser applications', *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 4 (1998) p315-321

**Ofelt** G.S., *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) p511

**Ohishi** Y., Mori A., Yamada M., Ono H., Nishida Y., Oikawa K., 'Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5μm broadband amplification', *Optics Letters*, 23, N°4, (1998), p274-276

**Pellé** F., Denis J-P., Blanzat B., Pannel C., 'Crystallographic and spectroscopic studies of europium trivalent doped garnet type germanates', *Mat. Res. Bull.*, 12 (1977) p511-517

**Philipps** J.F., Töpfer T., Ebendorff-Heidepriem H., Ehrt D., Sauerbrey R., 'Spectroscopic and lasing properties of Er<sup>3+</sup>: Yb<sup>3+</sup> doped fluoride phosphate glasses', *Appl. Phys. B*, 72 (2001) p399-405

**Prabakar** S., Rao K.J., 'Local structures in Na<sub>4</sub>Nb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> glass and crystal: <sup>31</sup>P MAS NMR studies', *J.Solid State Chem.*, 91 (1991) p186-188

**Reisfeld** R., Eckstein Y., 'Dependence of spontaneous emission and nonradiative relaxations of Tm<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> on glass host and temperature', *The Journal of Chemical Physics*, 63 N°9 (1975) p4001-4012

**Riseberg** L.A., Moos H.W., 'Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals', *Phys. Rev.*, 174 N°2 (1968) p429-438

**Ryba-Romanowski** W., Mazurak Z., Jezowska-Trzeblatowska B., Schultze B., Waligora C., 'Growth and spectroscopic properties of LiErP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> single crystals', *Phys. Stat. Sol. (a)*, 62 (1980) p75-81

**Sekiya** T., Mochida N., Ohtsuka A., Tonokawa M., 'Raman spectra of MO<sub>1/2</sub>-TeO<sub>2</sub> (M=Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, 144 (1992) p128-144

**Shannon** R.D., Prewitt C.T., 'Revised values of effective ionic radii', *Acta Crystallographica Section B (Structural Crystallography and Crystal Chemistry)*, .B26 (1970) p1046-1048

**Sousa** D.F., Sampaio J.A., Nunes L.A., Baesso M.L., Bento A.C., Miranda L.C.M., 'Energy transfer and the 2.8μm emission of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> doped low silica content calcium aluminate glasses', *Phys. Rev. B*, 62 N°5 (2000) p3176-3180

**Takebe** H., Nageno Y., Morigana K., *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 N°5 (1995) p1161

**Tanabe** S., Sugimoto N., Ito S., Hanada T., 'Broad-band 1.5μm emission of Er<sup>3+</sup> ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier', *J. of Luminescence*, 87&89 (2000) p670-672

**Tanguy** E., Larat C., Pocholle J.P., 'Modelling of the erbium – ytterbium laser', *Optics Com.*, 153 (1998) p172-183

**Van Der Ziel** J.P., Ostermayer F.W., Van Uitert L.G., 'Infrared excitation of visible luminescence in Y<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>F<sub>3</sub> via resonant energy transfer', *Phys. Rev. B*, 2 N°11 (1970) p4432-4441

**Videau** J.J., Cardinal T., Le Flem G., 'Crystallization of  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  in borophosphate glasses', *Phosphorus Research Bulletin*, 10 (1999) p646-650

**Weber** M.J., 'Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate', *Phys. Rev. B.*, 8 N°1 (1973) p54-65

**Wyss** C., Lüthy W., Weber H.P., Rogin P., Hulliger J., 'Energy transfer in  $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$ : YLF', *Opt. Comm.*, 144 (1997) p31-35

**Yan** Y., Faber A.J., Waal H., 'Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, 181 (1995) p283-290

**Yao** Z., Ding Y., Nanba T., Miura Y., 'Compositional dependences of Judd-Ofelt parameters of  $\text{Er}^{3+}$  in borosilicate glasses', *Phys. Chem. Glasses*, 40 (1999) p79-83

**Yin** H., Deng P., Zhang J., F. Gan, 'Determination of emission cross section of  $\text{Yb}^{3+}$  in glasses by the reciprocity method', *Materials letters*, 30 (1997) p29-33

**Zou** X., Toratani H., 'Evaluation of spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$  doped glasses', *Phys. Rev. B*, 52 N°22 (1995) p15889-897

**Zhang** L., Hu H., 'Evaluation of properties of  $\text{Yb}^{3+}$  in tetraphosphate glass', *J. Non-Cryst. Solids*, 292 (2001) p108-114

# CHAPITRE IV

## PROPRIETES NON LINEAIRES

## EN REGIME D'AMPLIFICATION



Le développement de nouveaux matériaux, pour les systèmes en photonique ou en communication tout optique, demande des verres dont la composition doit être choisie de manière à contrôler et/ou à accroître la non linéarité optique vers 1500nm. Le but de ce travail consiste à mesurer, de manière précise et sensible, les propriétés spectroscopiques de gain et les propriétés non linéaires d'ordre 3 en fonction de la composition des matériaux. Les mesures de l'indice non linéaire, résolues dans le temps, impliquent l'utilisation de lasers impulsions intenses. C'est pourquoi, dans un premier temps, les sources lasers et les différentes techniques utilisées, pour caractériser les impulsions courtes, seront décrites. Ensuite, après description du modèle et des méthodes de simulation de l'amplification, les résultats des mesures expérimentales de gain seront présentées et discutées. Enfin, les mesures des propriétés non linéaires d'ordre 3, sans et sous amplification, seront exposées.

## I Obtention et caractérisation d'impulsions courtes

Cette partie retrace les sources laser et les méthodes de caractérisation des impulsions mises au point et développées par M.O. Martin [Martin] et S. Santran [Santran].

### I.1 Les sources lasers utilisées

Le montage utilisé, pour la mesure du gain et de l'indice non linéaire, est une chaîne de lasers comportant un oscillateur paramétrique délivrant des impulsions femtosecondes dans la gamme 1500nm.

L'oscillateur paramétrique (OPAL), de Spectra Physics, permet d'obtenir un train d'impulsions femtosecondes. Il est pompé par le laser Ti : Saphir de Spectra Physics nommé 'Tsunami', modèle 3955, pompé lui-même par un laser argon (Spectra-Physics, Beamlock 2080, 25W). La génération d'impulsions brèves ou ultra brèves, de l'ordre de la centaine de femtosecondes accordables en longueurs d'onde, est obtenue grâce à un cristal  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  qui possède une large bande de gain dans le proche infrarouge.

Les conditions de fonctionnement du Ti : Saphir sont une puissance moyenne de 400 à 600mW en fonctionnement pulsé entre 750 et 850nm à une cadence de 76MHz avec un pompage de basse puissance (5,5W) et un jeu de miroirs prévus pour les longueurs d'onde comprises entre 710 et 980nm.

L'OPAL laser utilise l'effet paramétrique dans un cristal LBO (6mm de long) non linéaire, de deuxième ordre, comme milieu amplificateur. Deux conditions de fonctionnement permettent

d'émettre entre 1,1 et 1,3 $\mu\text{m}$  et 1,3 et 1,6 $\mu\text{m}$ , pour des pompages respectifs à 770 et 810nm. Pour une puissance de pompage de 2W, la puissance des impulsions délivrée est voisine de 200mW. La durée des impulsions varie de 190 à 280fs à mi-hauteur d'intensité. La largeur moyenne du spectre est approximativement de 22nm. Lors de la mesure du gain et de l'indice non linéaire, les principales difficultés expérimentales rencontrées ont été d'obtenir un faisceau laser vers 1500nm sans fluctuation spatiale, temporelle et d'intensité.

## I.2 Caractérisation des impulsions courtes

La mesure du gain et de l'indice non linéaire impose une caractérisation précise des paramètres de l'expérience.

### I.2.1 Mesure de la puissance moyenne

La puissance moyenne est mesurée à l'aide d'un appareillage commercial (Moletron). La tête de mesure est constituée d'un corps noir sous forme d'un disque mince associé à un préamplificateur. Les puissances sont obtenues à  $\pm 3\%$  près. Cette précision demeure une des causes d'incertitude dans la mesure du gain et de l'indice non linéaire.

### I.2.2 Mesure de la taille du col de faisceau

La taille du col de faisceau a été mesurée à l'aide du 'BeamScan', Model 1180 (Photo Inc.). Cet appareillage est composé d'une fine fente ajustable en translation et d'un détecteur photosensible. La fente, ayant deux tailles différentes suivant le diamètre du faisceau à mesurer, est située au centre d'un disque tournant qui coupe le faisceau devant le détecteur au germanium (figure IV.1).

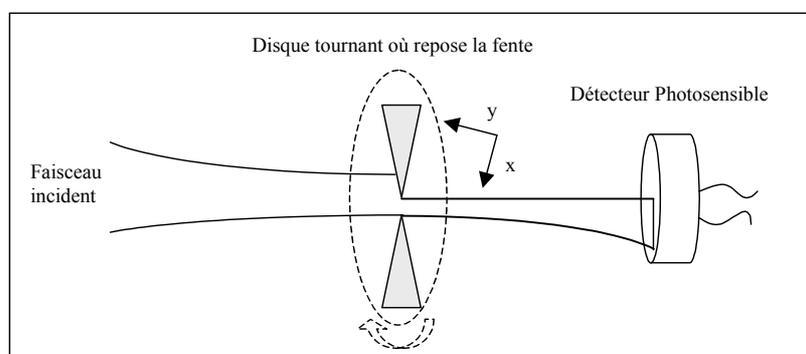


Figure IV.1: Représentation schématique de la technique de mesure du col de faisceau.

Le courant du détecteur est relié au profil en intensité du faisceau :

Le signal est séparé en deux parties. Une partie est convertie en un signal carré dont la largeur est égale à la taille du spot laser. La seconde sert à visualiser le profil spatial sur un oscilloscope. L'incertitude de mesure sur la taille du col du faisceau, mesurée suivant l'axe x et y, est estimée à  $\pm 2\%$ .

### I.2.3 Mesure de la longueur d'onde

Afin de calibrer la longueur d'onde, un analyseur de spectre Anritzu (modèle MS9001B/B1) couplé par fibre optique a été utilisé avec une incertitude de mesure de la longueur d'onde et du spectre associé de  $\pm 0,01\%$ .

### I.2.4 Mesure de la largeur temporelle des impulsions

La largeur temporelle des impulsions, trop rapide pour être mesurée par un dispositif électronique classique, a été déterminée par autocorrélation à l'ordre deux par un processus non linéaire. Cette autocorrélation est détectée par une photodiode de silicium. A  $1,5\mu\text{m}$ , le silicium présente une absorption non linéaire simultanée à deux photons coïncidant avec sa bande interdite [Canioni].

La technique utilisée revient à transformer le temps très court en différence de marche. Pour ce faire, l'impulsion est séparée par un interféromètre de Michelson en deux composantes dont l'une est retardée, par rapport à l'autre, d'une valeur  $\tau$  grâce à un pot vibrant (figure IV.2).

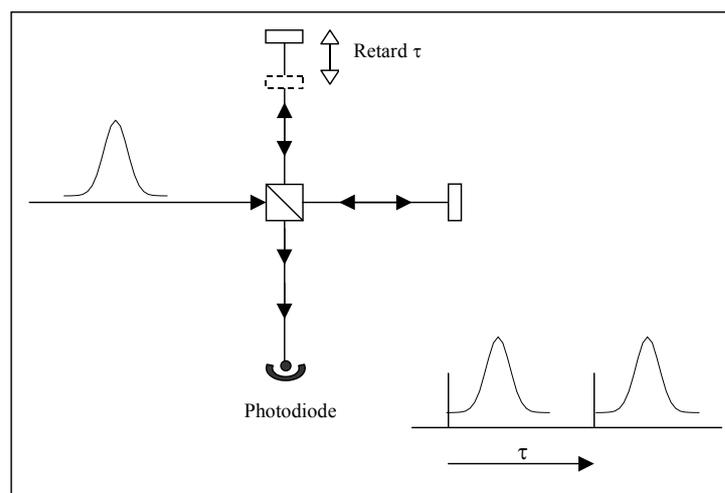


Figure IV.2: Interféromètre de Michelson pour la mesure de la largeur temporelle d'une impulsion par autocorrélation.

Le signal, détecté par la photodiode, a comme expression:

$$\kappa = \frac{\int_T s^2(t)s^2(t-\tau)dt}{\left(\int_T s^2(t)dt\right)^2} \quad \text{IV.1}$$

avec  $s(t)$  : forme temporelle exacte du champ électrique de l'impulsion).

En supposant que la forme temporelle de l'impulsion est constante dans le temps, l'accès aux valeurs de la puissance moyenne, du taux de répétition du laser, de la taille du col de faisceau et de la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois permet d'obtenir la largeur temporelle d'une impulsion.

## II Spectroscopie de gain

### II.1 Modèle

#### II.1.1 Cas d'un système à trois niveaux

L'effet laser, pour un système simple à 3 niveaux, a été décrit dans le chapitre III. La notion d'amplificateur optique est réalisée dans un matériau si, pour une émission stimulée, il y a l'inversion de population : la population du niveau fondamental est, alors, plus faible que la population du niveau excité. L'émission stimulée l'emporte sur l'absorption. Dans le cas de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , les pompages à 980nm où à 1480nm sont les plus courants.

L'amplification, dans le cas d'un pompage à 980nm, peut être décrite par un système à 3 niveaux (figure IV.3) avec pour le niveau 1, le niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$ , le niveau 2, le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  et le niveau 3, le niveau  $^4\text{I}_{11/2}$ .

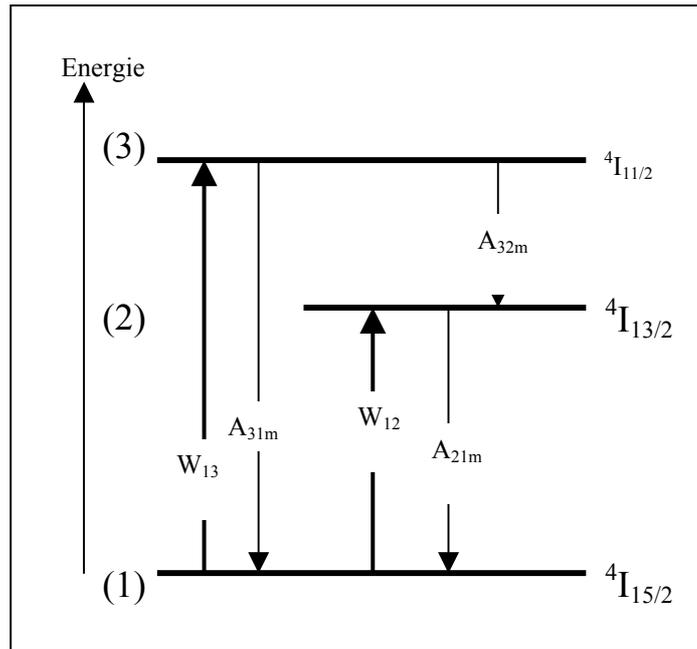


Figure IV.3: Système laser à 3 niveaux : cas de l'ion  $Er^{3+}$ .

Les notations adoptées sont les suivantes :

- $A_{ijm}$  représentent les probabilités de transition radiatives et non radiatives entre les états  $i$  et  $j$  ( $s^{-1}$ )

$$A_{ijm} = A_{ij} + W_{ij}$$

- $W_{ij}$  est la probabilité de transition induite par absorption, par émission stimulée ou par couplage multiphonon du niveau  $i$  vers le niveau  $j$ . Les probabilités de transition sont liées aux sections efficaces ( $\sigma_{ij}$ ), à l'énergie de la transition ( $h\nu$ ) et à la densité de puissance ( $I$ ) par la relation suivante :

$$W_{ij} = \frac{I\sigma_{ij}}{h\nu}$$

## IV.2

Dans un système à 3 niveaux, un pompage, à une longueur d'onde appropriée, induit la transition du niveau (1) vers le niveau (3). Une transition non radiative très rapide (multiphonon dans la plupart des cas) permet le peuplement du niveau (2). L'émission radiative est obtenue entre le niveau (2) et (3) à condition qu'aucune transition non radiative concurrentielle n'existe. Dans ce type de système, le peuplement important du niveau fondamental, à l'équilibre thermodynamique, nécessite le recours de puissances de pompage élevées.

### II.1.1.1 Equation d'évolution des populations

Soit  $N_{\text{tot}}$  la concentration totale en ions terres rares et  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$  les populations respectives des ions dans les états d'énergie 1, 2 et 3.

Nous avons :

$$N_{\text{tot}} = N_1 + N_2 + N_3 \quad \text{IV.3}$$

Les équations d'évolution de ces populations, en présence de pompage et de signal, s'écrivent de la manière suivante :

$$\frac{dN_1}{dt} = -(W_{13} + W_{12})N_1 + (W_{31} + A_{31})N_3 + (A_{21} + W_{21})N_2 \quad \text{IV.4}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = (A_{32} + W_{32})N_3 - (A_{21} + W_{21})N_2 + W_{12}N_1 \quad \text{IV.5}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = W_{13}N_1 - (W_{31} + A_{31} + W_{32} + A_{32})N_3 \quad \text{IV.6}$$

La durée de vie du niveau 3 étant très courte, comparée à celle du niveau 2 en raison de relaxations multiphonons entre le niveau 3 et le niveau 2, il est possible d'écrire :

$$N_3 \approx 0 \Rightarrow N_1 + N_2 = N_{\text{tot}} \quad \text{IV.7 - IV.8}$$

Dans le cas d'un régime stationnaire, les populations sont constantes au cours du temps d'où :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_3}{dt} = 0 \quad \text{IV.9}$$

Dans ces conditions :

$$-(W_{13} + W_{12})N_1 + (W_{21} + A_{21})N_2 = 0 \quad \text{IV.10}$$

L'expression de la population du niveau métastable est obtenue, grâce à la combinaison des équations IV.8 et IV.10, sous la forme :

$$N_2 = \frac{W_{13} + W_{12}}{A_{21} + W_{13} + W_{12} + W_{21}} * N_{\text{tot}} \quad \text{IV.11}$$

La population du niveau fondamental s'écrit, alors, de la manière suivante :

$$N_1 = \frac{A_{21} + W_{21}}{A_{21} + W_{13} + W_{12} + W_{21}} * N_{\text{tot}} \quad \text{IV.12}$$

### II.1.1.2 Equation de propagation du signal et de la pompe

Dans le cas d'un milieu amplificateur, le faisceau à la longueur d'onde de pompage est appelé *faisceau pompe* et le faisceau à la longueur d'onde d'émission *le faisceau sonde*. Ainsi, dans le cas de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , les équations d'évolution du faisceau sonde vers 1550nm et du faisceau pompe à 980nm peuvent être calculés.

#### Faisceau sonde

Lorsqu'un élément de longueur  $dz$  du milieu dopé aux ions  $\text{Er}^{3+}$  est traversé par un signal, la variation de l'intensité de ce signal  $I_s(r, \theta, z)$  est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dI_s(r, \theta, z)}{dz} = (\sigma_{\text{emi}}(\nu_s) \cdot N_2(r, \theta, z) - \sigma_{\text{abs}}(\nu_s) \cdot N_1(r, \theta, z) - \alpha_s) I_s(r, \theta, z)$$

IV.13

avec  $\alpha_s$  : pertes de propagation par unité de longueur à  $\nu_s$

$\sigma_{\text{emi}}(\nu_s)$  et  $\sigma_{\text{abs}}(\nu_s)$  : sections efficaces d'émission et d'absorption à  $\nu_s$

$I(r, \theta, z)$ ,  $N_1(r, \theta, z)$  et  $N_2(r, \theta, z)$  : intensité et densité d'état, exprimées en coordonnées cylindriques

L'équation d'évolution de la puissance optique est donnée par :

$$\frac{dP_s}{dz} = \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} (\sigma_{\text{emi}}(\nu_s) \cdot N_2(r, \theta, z) - \sigma_{\text{abs}}(\nu_s) \cdot N_1(r, \theta, z) - \alpha_s) I_s(r, \theta, z) r dr d\theta$$

IV.14

#### Faisceau pompe

En absence d'émission spontanée entre les niveaux 3 et 2 (relaxation rapide par couplage multiphonon), l'évolution de la puissance de la pompe, se propageant à la longueur d'onde  $\lambda_p$ , s'écrit alors :

$$\frac{dP_p}{dz} = \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} (-\sigma_{\text{abs}}(\nu_p) \cdot N_1(r, \theta, z) - \alpha_p) I_p(r, \theta, z) r dr d\theta$$

IV.15

avec  $\alpha_p$  : perte de propagation par unité de longueur à  $\nu_p$

### II.1.1.3 Gain

#### Définition du gain

Le gain, modélisé pour un milieu totalement excité et dépourvu de tout phénomène parasite, peut être calculé afin d'évaluer la potentialité intrinsèque d'un matériau amplificateur dopé aux ions  $Er^{3+}$ . Pour un amplificateur de longueur  $L$ , son expression est la suivante :

$$G = \frac{P_s(L)}{P_s(0)} = \int_0^L \frac{dP_s}{P_s} dz \quad \text{ou en décibel } G_{dB} = 10 * \text{Log} \left( \frac{P_s(L)}{P_s(0)} \right) \quad \text{IV.16 - IV.17}$$

Le gain,  $G(\nu)$ , peut également s'exprimer de façon simplifiée:

$$G(\nu) = L(\sigma_{emi}(\nu)N_2 - \sigma_{abs}(\nu)N_1) \quad \text{IV.18}$$

avec  $N_2$  et  $N_1$  : densité de population respectivement sur le niveau excité et fondamental

$\sigma_{abs}(\nu)$  et  $\sigma_{emi}(\nu)$  : sections efficaces d'absorption et d'émission à  $\nu$

Dépendant de  $P_s(z)$  et de  $P_p(z)$ , il est possible d'estimer les performances de gain de l'amplificateur optique, à partir de l'équation de propagation des faisceaux sonde et pompe.

En considérant que le dopage est uniforme dans les matériaux, les équations différentielles de propagation des faisceaux sonde et pompe (relations IV.14 et IV.15) peuvent se simplifier, à partir de la relation IV.8.

$$\frac{dP_s}{dz} = I_s \int_0^{2\pi} \int_0^\infty [(\sigma_{emi}(\nu_s) + \sigma_{abs}(\nu_s)) * N_2(r, \theta, z) - \sigma_{abs}(\nu_s) * N_{tot} - \alpha_s] * g_s(r, \theta) r dr d\theta \quad \text{IV.19}$$

$$\frac{dP_p}{dz} = I_p \int_0^{2\pi} \int_0^\infty [\sigma_{abs}(\nu_p) * (N_2(r, \theta, z) - N_{tot}) - \alpha_p] * g_p(r, \theta) r dr d\theta \quad \text{IV.20}$$

avec  $g(r, \theta) = e^{-\frac{r^2}{\omega^2}}$  : profil d'intensité considéré gaussien et constant sur toute la longueur de l'échantillon,  $\omega$  représentant le col du faisceau sonde ou pompe.

### Section efficace de gain

La section efficace de gain,  $\sigma_{gain}$ , est définie par la relation suivante :

$$\sigma_{gain}(\nu) = \beta \sigma_{emi}(\nu) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\nu) \quad \text{IV.21}$$

avec  $\beta$ : taux d'inversion de population

A partir des sections efficaces d'absorption et d'émission, obtenues à partir des spectres expérimentaux pour différents taux d'inversion de population ( $\beta$ ), il est possible de tracer une

abaque de spectres de sections efficaces de gain pour les matrices borophosphate et tellurite comme le montrent, respectivement, les figures IV.4a et b. Ces données permettent de situer la potentialité de ces matériaux en tant qu'amplificateurs optiques et la zone spectrale de 'platitude' du gain.

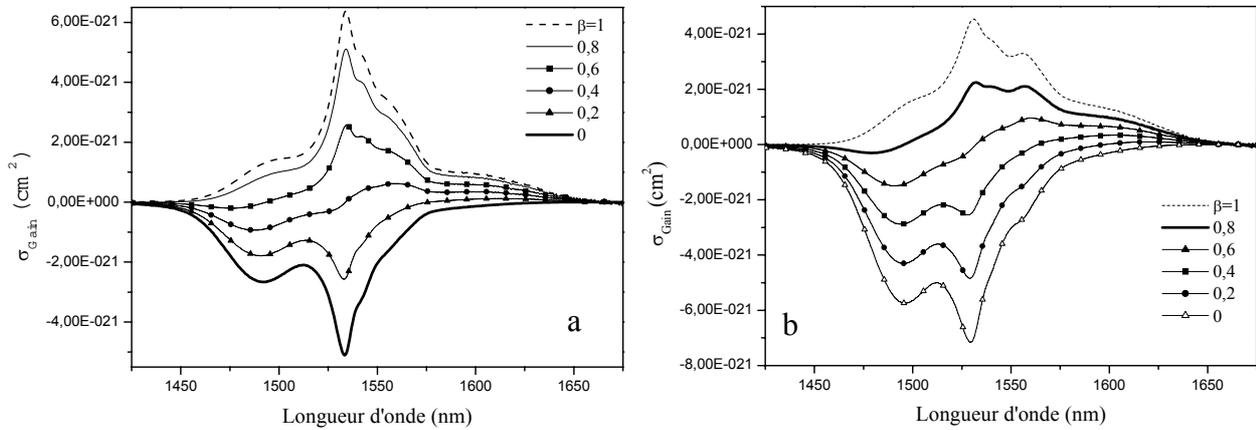


Figure IV.4: Abaque de spectres de sections efficaces de gain de l'ion  $Er^{3+}$  pour des taux variables d'inversion de population pour les deux matrices étudiées (a:  $Nb_{30}Er_{0,25}$  et b :  $Na_{2,5}Er_{0,4}$ ).

Pour 80% d'inversion de population ( $\beta=0,8$ ), le spectre du verre tellurite présente une zone dite 'plate' de 30nm autour de 1530nm pour une section efficace de gain de l'ordre de  $2.10^{-21} cm^2$ . Pour un taux d'inversion de 0,4, la valeur de la section efficace de gain, obtenue pour le verre borophosphate, n'atteint que 20% de celle des verres tellurites avec une zone 'plate' plus faible de 20nm.

**Cette modélisation permet de prédire que la puissance de pompe, nécessaire pour obtenir une zone plate, est plus faible dans le cas des verres borophosphates de niobium. En revanche, la matrice tellurite permet d'obtenir un spectre de sections efficaces de gain plus large et plus plat. Ce résultat est en accord avec des largeurs à mi-hauteur des bandes d'absorption et d'émission vers 1500nm plus élevées pour les verres tellurites (chapitre III).**

### II.1.2 Cas du codopage ytterbium / erbium

Le système laser, lors d'un codopage, est décrit par la figure IV.5:

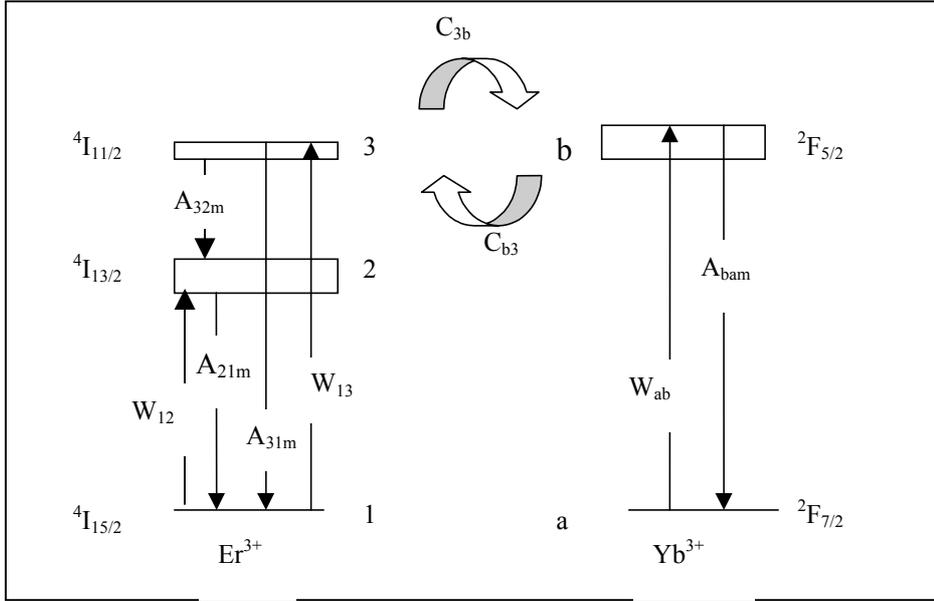


Figure IV.5: Représentation schématique de l'amplification dans les verres codopés.

avec  $A_{ijm}$ : probabilités de transition radiatives et non radiatives entre les états  $i$  et  $j$  telles que  $A_{ijm} = A_{ij} + W_{ij}$  ( $s^{-1}$ )

$N_i$ : population sur le niveau  $i$  ( $cm^{-3}$ )

$W_{ab} = \frac{\sigma_a^{Yb}(\nu_p) * I_p}{h\nu_p}$ : taux de pompage de l'ion  $Yb^{3+}$  avec  $I_p$  la densité de pompage

$W_{13} = \frac{\sigma_a^{Er}(\nu_p) * I_p}{h\nu_p}$ : taux de pompage de l'ion  $Er^{3+}$

$C_{b3} N_b N_1$ : transfert du niveau  ${}^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  vers le niveau  ${}^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  dont la population de ce niveau est supposée nulle

$C_{3b} N_a N_3$ : transfert du niveau  ${}^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  vers le niveau  ${}^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$

En considérant le mécanisme décrit à la figure IV.5 (système à trois niveaux), les équations d'évolution de la population des différents niveaux excités des ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$  s'écrivent :

$$\frac{dN_b}{dt} = W_{ab} N_a - A_{bam} N_b - C_{b3} N_b N_1 + C_{3b} N_3 N_a \quad \text{IV.22}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{12} N_1 + A_{32m} N_3 - A_{21m} N_2 \quad \text{IV.23}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = W_{13} N_1 - (A_{31m} + A_{32m}) N_3 + C_{b3} N_b N_1 - C_{3b} N_3 N_a \quad \text{IV.24}$$

Le terme d'absorption de la pompe par l'ion  $\text{Er}^{3+}$ ,  $W_{13}$ , introduit dans l'équation IV.24, peut être négligé. En effet, d'une part, le nombre d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  est supérieur à celui des ions  $\text{Er}^{3+}$  et d'autre part, il a été montré que la section efficace d'absorption à 980nm des ions  $\text{Yb}^{3+}$  est beaucoup plus élevée que celle des ions  $\text{Er}^{3+}$  (chapitre III). De même, le transfert du niveau  $^4I_{11/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  vers le niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  étant faible, le terme  $C_{3b}N_aN_3$  sera négligé.

En régime stationnaire, l'expression des populations des niveaux excités des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  d'un verre codopé pompé à 980nm deviennent donc :

$$N_b = \frac{W_{ab}}{W_{ab} + A_{ab} + W_{ba} + C_{b3} \cdot N_1} \cdot N_{\text{tot}}^{\text{Yb}} \quad \text{IV.25}$$

$$N_2 = \frac{W_{12} + C_{b3} \cdot N_b}{A_{21} + W_{21} + W_{12} + C_{b3} \cdot N_b} \cdot N_{\text{tot}}^{\text{Er}} \quad \text{IV.26}$$

La résolution du système linéaire couplé peut se faire par substitution et débouche sur une équation du second degré en  $N_b$  ou  $N_2$  (selon la variable substituée) en donnant deux solutions. Les figures IV.6a et b montrent un exemple d'abaque de spectres de sections efficaces de gain, pour les deux matrices codopées ytterbium / erbium, obtenue en utilisant l'expression IV.21.

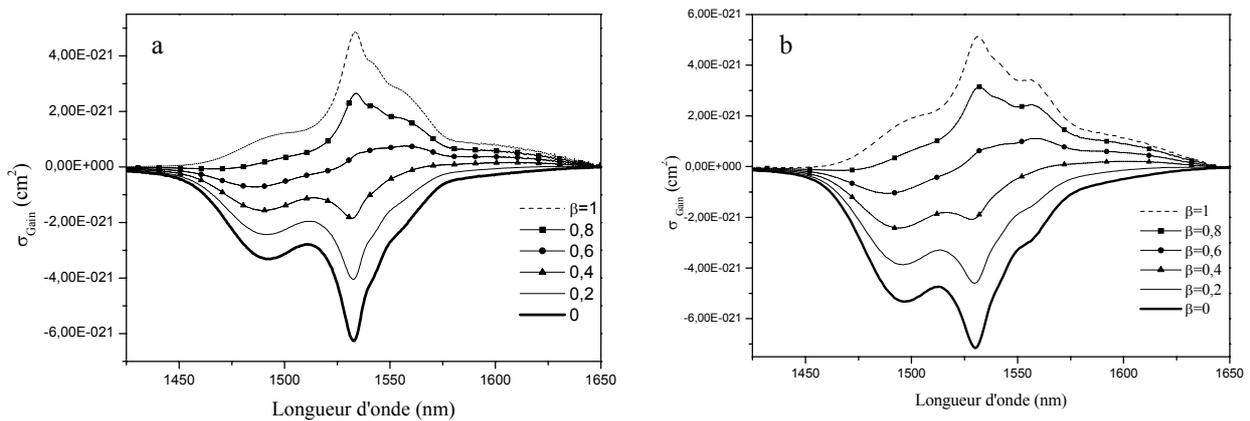


Figure IV.6: Abaque de spectres de sections efficaces de gain de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  pour des taux variables d'inversion de population pour les deux matrices codopées étudiées (a:  $\text{Nb}_{30}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,25}$  et b:  $\text{Na}_{2,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,4}$ ).

A titre d'exemple, pour un même taux d'inversion de population ( $\beta=0,8$ ), le spectre de sections efficaces de gain du verre tellurite codopé est plus important ( $3 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2$  au lieu de  $2 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2$ ) sur une zone 'plate' de plus de 30nm autour de 1530nm que dans le cas d'un verre dopé aux ions  $\text{Er}^{3+}$ . L'ajout d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  ne change pas l'allure des spectres de sections efficaces de gain mais permet de l'élargir en corrélation avec l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission vers 1500nm lors du codopage ytterbium / erbium (chapitre III).

## II.2 Estimation théorique du gain

Un modèle de simulation permet d'anticiper, puis d'expliquer les variations obtenues dans les performances de l'amplificateur. De nombreux travaux de modélisation ont été proposés à ce jour, afin d'optimiser les différents paramètres spectroscopiques et géométriques de l'amplificateur [Franco][Jarabo][Xia]. Ce travail permet de prévoir la valeur du gain des différents échantillons dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium.

Rappelons que le gain est défini par la relation suivante :

$$G(\nu) = N_{\text{tot}} L (\sigma_{\text{emi}}(\nu) \beta - (1 - \beta) \sigma_{\text{abs}}(\nu)) \quad \text{IV.27}$$

avec  $\sigma_{\text{abs}}(\nu)$  et  $\sigma_{\text{emi}}(\nu)$  : sections efficaces d'absorption et d'émission à  $\nu$

$L$  : épaisseur de l'échantillon

$N_{\text{tot}}$  : nombre d'ions  $\text{Er}^{3+}$  par  $\text{cm}^3$

$\beta$  : fraction d'ions  $\text{Er}^{3+}$  portés sur le niveau métastable correspondant à la puissance pompe moyenne dans l'échantillon

**La simulation du gain découle, donc, de l'estimation de l'inversion de population,  $N_2/N_{\text{tot}}$ .**

### II.2.1 Méthodes utilisées

#### II.2.1.1 Méthode dite 'Par Approximations'

##### II.2.1.1.1 Cas d'un dopage erbium

Les matériaux étudiés étant des verres massiques, la population du niveau métastable est fonction des intensités des faisceaux sonde et pompe et ne dépend que de  $z$ . D'après les relations IV.2 et IV.11, l'expression de l'équation d'évolution de la population du niveau émetteur s'écrit, alors:

$$N_2(z) = \frac{\frac{I_p(z)\sigma_{abs}(v_p)}{h\nu_p} + \frac{I_s(z)\sigma_{abs}(v_s)}{h\nu_s}}{\frac{1}{\tau_{21}} + \frac{I_p(z)\sigma_{abs}(v_p)}{h\nu_p} + \frac{I_s(z)\sigma_{abs}(v_s)}{h\nu_s} + \frac{I_s(z)\sigma_{emi}(v_s)}{h\nu_s}} * N_{tot}$$

**IV.28**

avec  $\sigma_{abs}(v_s)$  et  $\sigma_{abs}(v_p)$  : sections efficaces d'absorption aux fréquences des faisceaux signal et pompe

$\sigma_{emi}(v_s)$  : section efficace d'émission à la fréquence du faisceau signal

$I_p$  et  $I_s$  : intensités des faisceaux pompe et sonde

$\tau_{21}$  : durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$

Dans une première approximation, l'intensité du faisceau sonde, considérée constante, est négligeable dans l'échantillon si et, seulement si,  $I_p \gg I_s$ .

La seconde approximation concerne la puissance de pompe. Les matériaux testés étant fins, l'équation de propagation du faisceau pompe, considérée constante en tout point  $z$  de l'échantillon, est supposée suivre la relation suivante :

$$P_p(z) = P_p(0) \exp(-\sigma_{abs} N_{tot} L) = Cte$$

**IV.29**

avec  $P_p(0)$  : puissance du faisceau pompe à l'entrée de l'échantillon

Le profil d'intensité gaussien reste constant sur toute la longueur du guide. La puissance s'exprime simplement par l'expression:

$$P_p(L) = \pi\omega^2 I_p(L)$$

**IV.30**

avec  $\omega$ : col du faisceau

En faisant l'hypothèse qu'en tout point du matériau la puissance pompe est constante et que la fraction d'ions  $Er^{3+}$  inversée est identique, l'équation IV.28 se simplifie pour donner la relation suivante :

$$N_2(L) = \frac{\frac{P_p(L)\sigma_{abs}(v_p)}{h\nu_p\pi\omega^2}}{\frac{1}{\tau_{21}} + \frac{P_p(L)\sigma_{abs}(v_p)}{h\nu_p\pi\omega^2}} * N_{tot}$$

**IV.31**

$N_2/N_{tot}$ , donc, le gain dépend, à la fois, de la section efficace d'absorption à 980nm, de la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  et de la puissance du faisceau pompe. La figure IV.7 montre, à titre d'exemple, la variation de  $N_2/N_{tot}$  en fonction de la puissance de pompe, dans le verre Nb30Er0,25.

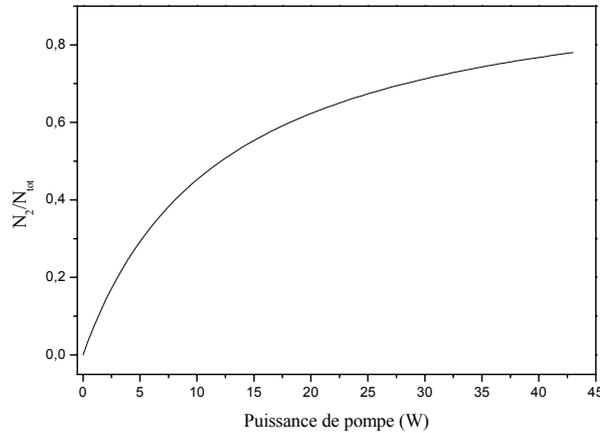


Figure IV.7: Evolution de la fraction des ions  $Er^{3+}$  inversés en fonction de la puissance de pompe pour le verre Nb30Er0,25 ( $w= 4\mu m$ ).

L'inversion de population ( $N_2/N_{tot}>0,5$ ) devient effective à partir d'une puissance de pompe de 12-13W. Le gain peut, ainsi, être déduit en utilisant la relation IV.27.

### II.2.1.1.2 Cas d'un codopage ytterbium / erbium

Les hypothèses émises sur les conditions de propagation sont celles décrites dans le paragraphe précédent à savoir :

- le profil du mode du faisceau pompe est supposé gaussien
- $I_p \gg I_s$  telles que les probabilités  $W_{12}$  et  $W_{21}$  (fonctions de  $I_s$ ) soient très faibles
- la valeur moyenne de la puissance de pompe, dans l'ensemble du matériau, est égale à  $P_p = P_p(0) \cdot \exp(-\sigma_{abs} L N_{tot})$  ( $L$  étant l'épaisseur du matériau)

L'expression des populations des niveaux excités pour les ions  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  (relations IV.25 et IV.26) dans un verre codopé, pompé à 980nm et en régime stationnaire, peut donc s'écrire:

$$N_b = \frac{\frac{P_p(L)\sigma_{abs}(\nu_p)}{h\nu_p\pi\omega^2}}{\frac{P_p(L)\sigma_{abs}(\nu_p)}{h\nu_p\pi\omega^2} + 1/\tau_{ba} + C_{b3} \cdot N_1} \cdot N_{tot}^{Yb} \quad \text{IV.32}$$

$$N_2 = \frac{C_{b3} \cdot N_b}{1/\tau_{21} + C_{b3} \cdot N_b} \cdot N_{\text{tot}}^{\text{Er}} \quad \text{IV.33}$$

avec  $N_1 + N_2 = N_{\text{tot}}^{\text{Er}}$

A partir des équations IV.32 et IV.33, il est possible d'estimer l'inversion de population des ions  $\text{Er}^{3+}$  sur le niveau  $^4I_{13/2}$  et des ions  $\text{Yb}^{3+}$  sur le niveau  $^2F_{5/2}$ . Un exemple d'inversion est donné, à la figure IV.8, pour le verre  $\text{Nb30Yb5Er0,25}$ .

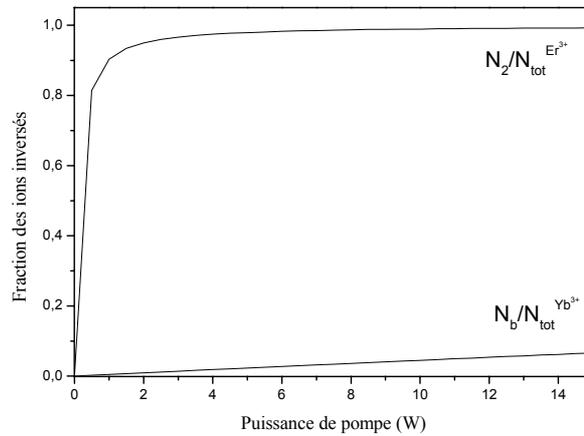


Figure IV.8: Inversion locale des populations d'ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  en fonction de la puissance de pompe dans le verre  $\text{Nb30Yb5Er0,25}$  ( $w = 4\mu\text{m}$ ).

Pour une puissance de 965mW, les ions  $\text{Er}^{3+}$  sont pratiquement tous portés dans l'état métastable ( $N_2^{\text{Er}}/N_{\text{tot}}^{\text{Er}} \approx 90\%$ ). Le pompage est, donc, beaucoup plus efficace que dans un verre dopé, uniquement, aux ions  $\text{Er}^{3+}$ . Soulignons que le nombre d'ions  $\text{Yb}^{3+}$ , maintenu dans l'état  $^2F_{5/2}$ , apparaît très faible en raison de l'efficacité de transfert  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ .

### II.2.1.2 Méthode dite 'Simulation numérique'

Dans cette méthode, l'intensité des faisceaux est considérée différente en chaque point de l'échantillon. Afin d'estimer l'évolution de l'intensité de chaque faisceau à l'intérieur du matériau, il est nécessaire de réaliser une simulation numérique.

Rappelons les équations de propagation des faisceaux sonde et pompe :

$$\frac{dI_s(z)}{dz} = (\sigma_{\text{emi}}(\nu_s) \cdot N_2(z) - \sigma_{\text{abs}}(\nu_s) \cdot N_1(z) - \alpha_s) \cdot I_s(z) = f(I_s(z), I_p(z)) \quad \text{IV.34}$$

$$\frac{dI_p(z)}{dz} = (-\sigma_{\text{abs}}(v_p) \cdot N_1(z) - \alpha_p) I_p(z) = g(I_s(z), I_p(z)) \quad \text{IV.35}$$

Ces équations sont couplées et ne possèdent pas de solutions analytiques. Pour décrire la propagation simultanée de chacun des deux faisceaux, la technique de simulation repose sur un principe de deux maillages intercalés, comme le montre la figure IV.9.

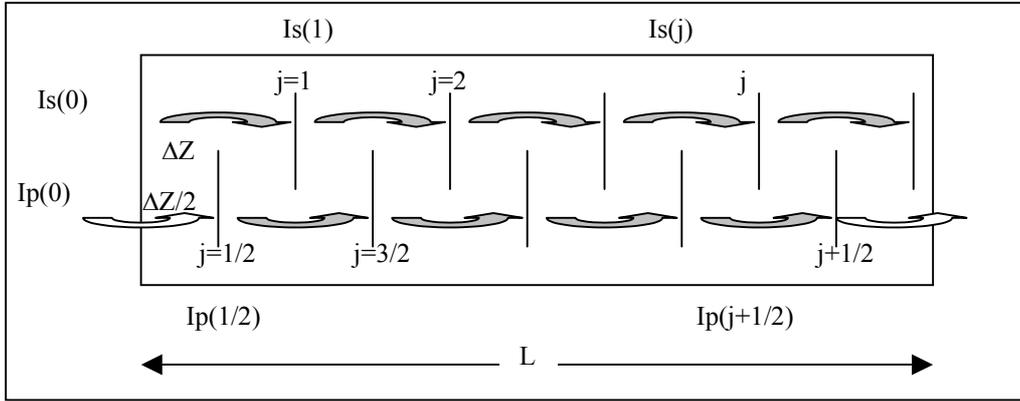


Figure IV.9: Schéma des maillages intercalés dans un échantillon de longueur  $L$ .

La méthode consiste à imposer à  $I_s$  et  $I_p$  d'être solution au rang  $j$  pour éviter l'accumulation des erreurs au cours de la propagation.  $I_s$  et  $I_p$ , au rang  $j$ , peuvent, alors, s'exprimer en fonction des termes de même rang qui sont inconnus.

En initialisant, deux expressions peuvent être écrites :

$$\frac{I_p(1/2) - I_p(0)}{\Delta Z/2} = g(I_s(0), I_p(1/2)) \quad \text{IV.36}$$

$$\frac{I_s(1) - I_s(0)}{\Delta Z} = f(I_s(1), I_p(1/2)) \quad \text{IV.37}$$

En couplant le système, on obtient :

$$\frac{I_p(j+1/2) - I_p(j-1/2)}{\Delta Z} = g(I_s(j), I_p(j+1/2)) \quad \text{IV.38}$$

$$\frac{I_s(j) - I_s(j-1)}{\Delta Z} = f(I_s(j), I_p(j-1/2)) \quad \text{IV.39}$$

## II.2.2 Comparaison des méthodes de simulation

La figure IV.10 montre un exemple d'évolution du gain en fonction de la puissance de pompe déterminée par les deux méthodes explicitées auparavant.

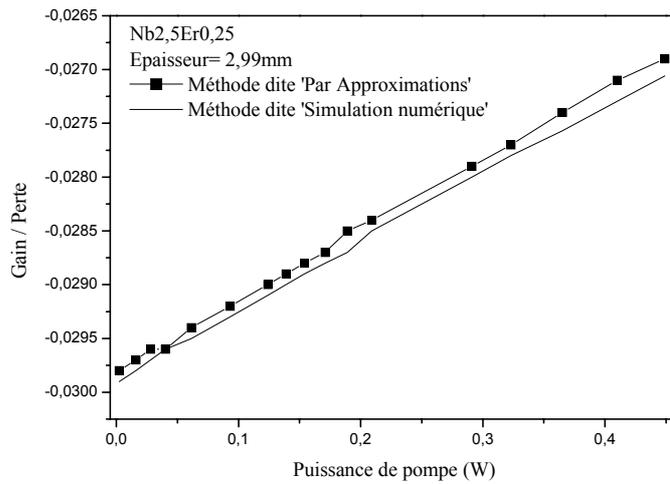


Figure IV.10: Comparaison de l'évolution du gain, calculé par les deux méthodes, en fonction de la puissance de pompe.

Pour des échantillons de faible épaisseur, l'évolution et la valeur du gain, en fonction de la puissance de pompe, sont similaires, validant ainsi les deux méthodes de simulation.

## II.3 Mesure expérimentale

La mesure du gain a été réalisée en collaboration avec le C.P.M.O.H.

### II.3.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental de la mesure de gain est schématisé à la figure IV.11.

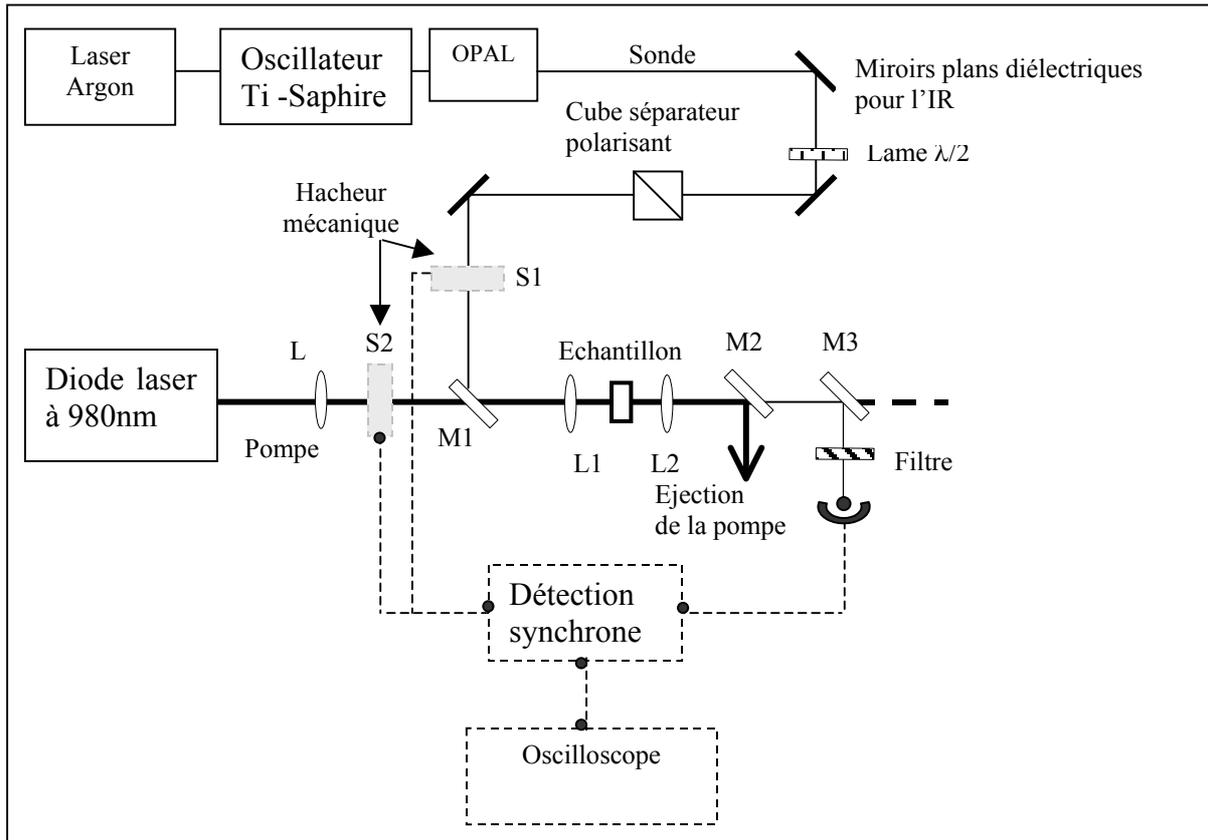


Figure IV.11: Schéma du dispositif de mesure du gain. Les miroirs diélectriques utilisés dans l'IR sont représentés par un trait noir, les miroirs dichroïques, M1, M2 et M3 par un rectangle vide et les lentilles convergentes par un ovale vide. S1 et S2 représentent les détections synchrones.

L'OPAL est pompé par l'oscillateur Ti-Saphir à une puissance de 2W et à la longueur d'onde de 810nm. La fréquence de répétition est de 80MHz et les impulsions de 100fs. Il produit le faisceau sonde, à une puissance maximale de 200 mW, dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 1480nm et 1560nm, correspondant à la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ . L'intensité du faisceau sonde est contrôlée par un cube séparateur polarisant et par une lame  $\lambda/2$  réduisant ainsi la puissance à 0,5mW. Il est focalisé sur l'échantillon par la lentille L1 avec un diamètre de 60 $\mu$ m. Le faisceau pompe à 980nm est fourni par une diode laser de 2W. Il est focalisé, sur l'échantillon par L1 et L, avec un diamètre de 166-103 $\mu$ m.

Le miroir dichroïque, M1, transmettant le faisceau pompe à 980nm et réfléchissant le faisceau sonde, permet de superposer colinéairement ces deux faisceaux. Focalisés par L1, ils traversent l'échantillon puis la lentille L2 qui, en position confocale, limite leur divergence. Ces deux faisceaux sont, ensuite, séparés par deux miroirs dichroïques, M2 qui éjecte le faisceau pompe, et

M3 qui réfléchit le faisceau sonde. Atténué par un filtre neutre, il est détecté par une photodiode et analysé par un oscilloscope.

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, il est préférable d'utiliser un système de modulation double avec deux détections synchrones. Les faisceaux sonde et pompe sont hachés à une fréquence de 500Hz. L'intensité  $I_{sp}$  (*intensité du faisceau sonde sans pompe*), transmise par l'échantillon non pompé à 980nm, est mesurée lorsque le hacheur mécanique est en position S1. L'intensité  $I_{ap}$  (*intensité du faisceau sonde avec pompe*), transmise par l'échantillon, est mesurée pendant le pompage à 980nm, le hacheur mécanique étant alors en position S2.

### II.3.2 Mesures expérimentales

Dans notre étude, seuls les deux premiers niveaux  ${}^4I_{15/2}$  et  ${}^4I_{13/2}$  de l'erbium sont supposés peuplés. Le gain est alors défini par la relation :

$$G(\nu) = L * (\sigma_{emi}(\nu)N_2 - \sigma_{abs}(\nu)N_1) \quad \text{IV.40}$$

avec  $N_1$  et  $N_2$  : densité de population des niveaux fondamental ( ${}^4I_{15/2}$ ) et excité ( ${}^4I_{13/2}$ ) des ions  $Er^{3+}$

$\sigma_{abs}(\nu)$  et  $\sigma_{emi}(\nu)$  : sections efficaces d'absorption et d'émission

$L$  : épaisseur de l'échantillon

Le gain est obtenu à partir de la mesure des intensités émises par l'échantillon, en absence de pompe ( $I_{sp}$ ) et avec pompe à 980nm ( $I_{ap}$ ) pour une intensité sonde  $I_s$ . La relation de l'intensité  $I_{sp}$  (l'intensité du faisceau sonde sans le faisceau pompe) est la suivante:

$$I_{sp} = I_s T^2 \exp(-\sigma_{abs}(\nu)N_T L) \quad \text{IV.41}$$

avec  $T$  : transmission d'une face définie à partir du coefficient de réflexion  $R$  ( $R+T=1$ )

$N_T$  : population totale en ions dopants. Seuls les niveaux  ${}^4I_{13/2}$  et  ${}^4I_{15/2}$  des ions  $Er^{3+}$  sont supposés peuplés.  $N_T=N_1+N_2$

Dans ces conditions,  $I_{ap}$  devient :

$$I_{ap} = I_s T^2 \exp(-\sigma_{abs}(\nu)N_1 L + \sigma_{emi}(\nu)N_2 L) \quad \text{IV.42}$$

Le calcul du logarithme du rapport des équations IV.41 et IV.42 donne :

$$\ln\left(\frac{I_{ap}}{I_{sp}}\right) = (\sigma_{emi}(\nu) + \sigma_{abs}(\nu))LN_2 \quad \text{IV.43}$$

Sachant que la différence entre  $I_{ap}$  et  $I_{sp}$  est très petite, il est possible de faire l'approximation suivante :

$$\frac{I_{ap} - I_{sp}}{I_{sp}} \ll 1 \Rightarrow \ln\left(\frac{I_{ap}}{I_{sp}}\right) = \ln\left(\frac{\Delta I}{I_{sp}} + 1\right) \approx \frac{\Delta I}{I_{sp}} = \frac{I_{ap} - I_{sp}}{I_{sp}} \quad \text{IV.44}$$

En tenant compte des résultats précédents, l'équation IV.43 devient :

$$\frac{I_{ap} - I_{sp}}{I_{sp}} = (\sigma_{emi}(\nu) + \sigma_{abs}(\nu))L N_2 \quad \text{IV.45}$$

Le couplage des relations IV.40 et IV.45 permet de déterminer le gain par la relation:

$$G = \frac{I_{ap} - I_{sp}}{I_{sp}} - \sigma_{abs}(\lambda)N_T L \quad \text{IV.46}$$

Le second terme de cette équation représente le coefficient de perte par diffusion et par absorption à partir du niveau fondamental dans le matériau. En couplant les relations IV.27 et IV.46, il est possible de remonter à l'inversion de population ( $\beta$ ) par la relation :

$$\beta = \frac{I_{ap} - I_{sp}}{I_{sp}} / ((N_T L * (\sigma_{emi}(\nu) + \sigma_{abs}(\nu))) \quad \text{IV.47}$$

Les mesures du gain étant très sensibles à la qualité du verre, seuls les meilleurs échantillons de verres borophosphates de niobium ont été testés. L'incertitude absolue de mesure du gain est estimée à 15%. Pour plus de visibilité, les barres d'incertitudes ne sont pas présentées sur les graphiques. Pour être comparables, l'épaisseur des verres borophosphates monodopés aux ions  $Er^{3+}$  et codopés doit être proche ( $\approx 3mm$ ) tout en sachant que le gain des verres codopés sera sous-estimé en raison de l'absorption du faisceau pompe.

### II.3.2.1 Validation du montage expérimental

Le montage expérimental peut être validé en comparant la mesure du gain à celle déterminée par la méthode dite 'par approximations' ou 'simulation numérique'. La figure IV.12 montre, à titre d'exemple, que le gain mesuré à 1555nm est celui attendu par le calcul, validant, ainsi, le montage expérimental.

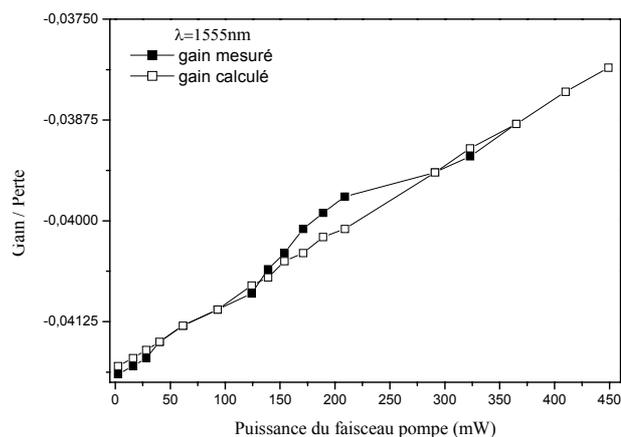


Figure IV.12: Comparaison de l'évolution du gain, mesuré et calculé par la méthode dite 'par approximations', en fonction de la puissance de pompe, pour le verre Nb<sub>30</sub>Er<sub>0,25</sub>.

### II.3.2.2 Matrice borophosphate

#### Effet des dopants

Afin de rendre compte de l'effet de la concentration, deux verres borophosphates Nb<sub>30</sub>, différemment dopés en ions Er<sup>3+</sup>, ont été testés en amplification. L'évolution du gain étant invariante avec la longueur d'onde entre 1500 et 1555nm, seule la variation du gain, mesuré à 1555nm en fonction de la puissance de pompe, est représentée, à titre d'exemple, à la figure IV.13.

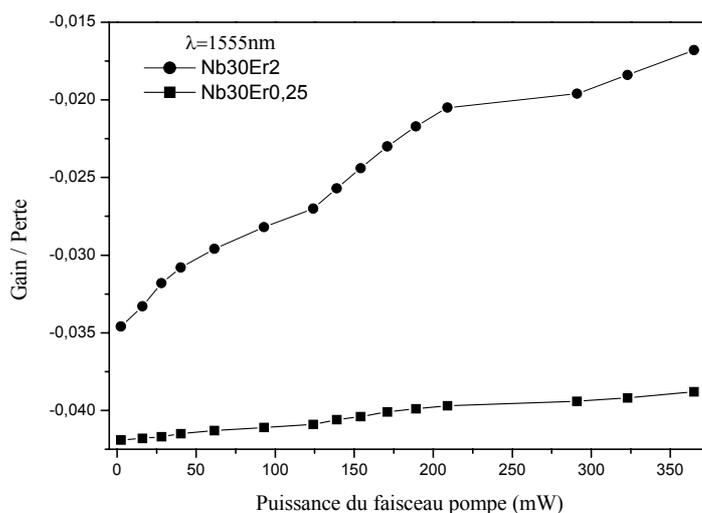


Figure IV.13: Comparaison de l'évolution des gains mesurés, pour deux verres borophosphates Nb30 différemment dopés aux ions  $Er^{3+}$ , en fonction de la puissance de pompe.

Les verres étant de même épaisseur ( $\approx 3\text{mm}$ ), la puissance du faisceau pompe sera considérée comme constante dans l'ensemble de l'échantillon. Pour une puissance de pompe de  $350\text{mW}$ , la valeur du gain augmente d'un facteur supérieur à 2 lorsque la concentration en ions  $Er^{3+}$  est multipliée par 8. Bien que l'effet de la concentration en ions  $Er^{3+}$  permette d'accroître le gain, celui-ci n'évolue pas dans les mêmes proportions, démontrant la présence d'interactions entre ions  $Er^{3+}$  dans le verre le plus dopé (Chap. III). Ceci justifie, bien, la nécessité d'avoir des verres à faible teneur en ions  $Er^{3+}$  auxquels sont ajoutés des ions sensibilisateurs  $Yb^{3+}$  pour augmenter le gain.

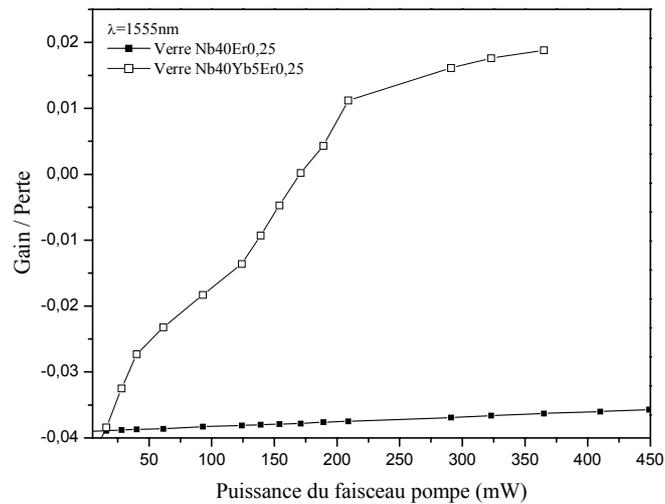


Figure IV.14: Comparaison de l'évolution du gain, mesuré à 1555nm en fonction de la puissance de pompe, pour deux verres borophosphates : Nb40Er0,25 et Nb40Yb5Er0,25.

L'augmentation du gain par un codopage ytterbium / erbium, observé sur la figure IV.14, est en bonne corrélation avec l'ensemble des résultats obtenus dans le chapitre précédent pour l'émission spontanée et avec ceux publiés par Hu *et al* [Hu]. L'ajout d'ions Yb<sup>3+</sup> augmente l'absorption à 980nm et le transfert Yb<sup>3+</sup> → Er<sup>3+</sup> permet une meilleure inversion de population. Ainsi, pour une même puissance de pompe de 291mW, l'inversion de population sur le niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup> augmente de 63% avec l'ajout d'ions Yb<sup>3+</sup>.

**L'ajout d'ions Yb<sup>3+</sup>, comme ions sensibilisateurs, améliorent les capacités de l'amplification.**

## Effet de la matrice

### Dopage aux ions Er<sup>3+</sup>

L'effet de la matrice sur le gain, en fonction de la puissance de pompe, est présenté à la figure IV.15 pour les verres dopés aux ions Er<sup>3+</sup>.

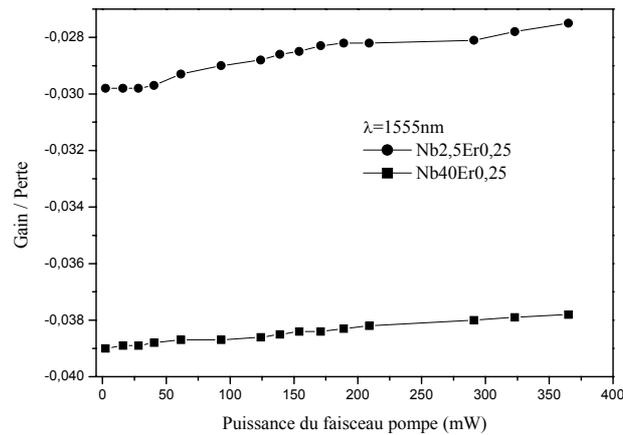


Figure IV.15: Comparaison de l'évolution du gain, mesuré en fonction de la puissance de pompe, pour des verres borophosphates à teneur variable en niobium et dopés aux ions  $Er^{3+}$ .

- Pour les faibles puissances de pompe, les pertes, définies par la relation  $G(\nu) = -\sigma_{\text{abs}}(\nu)N_T L$ , augmentent avec la concentration en  $Nb_2O_5$ , en accord avec les sections efficaces d'absorption de plus en plus importantes (cf Chap.III.A §I.1.2).

En supposant que les matériaux aient la même épaisseur, les pertes augmentent avec  $Nb_2O_5$  entre les verres Nb2,5Er0,25 et Nb40Er0,25 (figure IV.15a). En considérant une incertitude de mesure de 15%, les pertes n'évoluent plus au-delà de 30% de  $Nb_2O_5$  en accord avec l'établissement d'un réseau niobate à fortes concentrations en  $Nb_2O_5$ .

- Pour les plus fortes puissances, la densité de population sur le niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  restant faible, aucune compensation importante des pertes n'est observée. L'évolution des pertes du verre Nb2,5Er0,25 ou Nb40Er0,25, en fonction de la puissance de pompe, est la même, mise à part une perte plus importante pour le verre Nb40Er0,25 corrélée à une section efficace d'absorption de  $Er^{3+}$  plus importante.

**Dans cette configuration de dopage et de densité de puissance de pompe, l'inversion de population sur le niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  n'est pas réalisée.**

### Codopage ytterbium / erbium

Deux domaines d'évolution du gain peuvent être définis de part et d'autre de la puissance de pompe  $P_p=100\text{mW}$ . (figure IV.16).

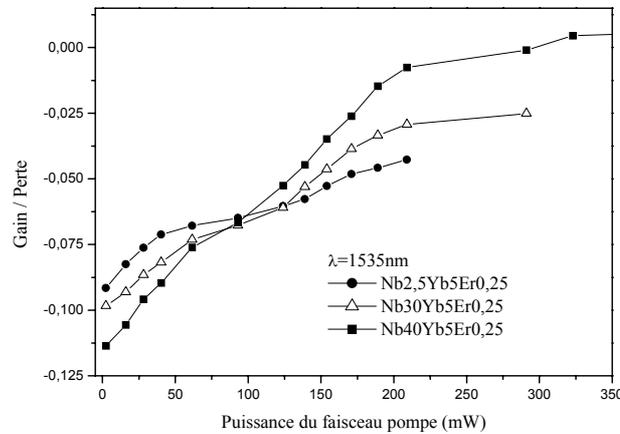


Figure IV.16: Comparaison de l'évolution du gain, mesuré en fonction de la puissance de pompe, pour des verres borophosphates à teneur variable en niobium et codopés ytterbium / erbium.

- Pour une puissance de pompe faible ( $P_p < 100\text{mW}$ ), les valeurs de gains, relatives aux trois verres et inversement proportionnelles au taux de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  qu'ils contiennent, augmentent progressivement jusqu'à être équivalentes pour  $P_p = 100\text{mW}$ . Le changement du gain est lié à l'évolution des sections efficaces d'absorption ( $G(\nu) = -\sigma_{\text{abs}}(\nu)N_T L$ ). La forte absorption pour des teneurs élevées en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est, donc, responsable de pertes plus importantes ( $\text{Nb}40\text{Yb}5\text{Er}0,25$ ).

- Pour  $P_p > 100\text{mW}$ , les valeurs de gain augmentent d'autant plus que la fraction molaire d'oxyde de niobium est élevée. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude spectroscopique des verres codopés ytterbium / erbium (chapitre III). En effet, il a été montré que l'oxyde de niobium, en augmentant la section efficace d'absorption à  $980\text{nm}$  et le transfert d'énergie entre les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ , favorisent l'inversion de population sur le niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . De plus, comme dans le cas des verres dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , le gain est favorisé par la réticulation du réseau à forte concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , réduisant la teneur en groupements hydroxyles.

**Afin de posséder des propriétés spectroscopiques de gain optimisées, le verre borophosphate doit être, non seulement, fortement concentré en oxyde de niobium, mais également, codopé ytterbium / erbium.**

**La majeure partie des études sur le gain a été réalisée sur des fibres ou des guides planaires. Cette structure permet un confinement optimum pour réaliser l'inversion de population sur le**

niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  et, ainsi, accroître le gain [Hu] [Mori] [Yan] [Ohtshki][Jiang]. Hu et al ont mesuré un gain de 5dB/cm pour une fibre phosphate codopée ytterbium / erbium pour une puissance de pompe de 224mW [Hu]. Compte tenu de l'accroissement du gain qu'apporte l'oxyde de niobium dans la matrice vitreuse borophosphate, une nette amélioration des performances d'amplification peut être envisagée.

Les verres borophosphates de niobium semblent, donc, être prometteurs pour des applications en tant qu'amplificateurs courts (guides d'onde) ou sources laser.

### II.3.2.3 Matrice tellurite

Compte tenu de leur qualité optique, seuls deux verres tellurites codopés ( $Na_{2,5}Yb_5Er_{0,4}$  et  $Na_9Yb_5Er_{0,4}$ ) ont été testés. Dans un domaine d'incertitude de mesure de  $\pm 15\%$ , les verres tellurites présentent la même évolution de gain aux longueurs d'onde étudiées (1500, 1535 et 1555nm). La figure IV.17 présente, à titre d'exemple, le gain du verre  $Na_{2,5}Yb_5Er_{0,4}$  mesuré à 1555nm. Comme dans le cas des verres borophosphates de niobium codopés ytterbium / erbium, les valeurs du gain sont sous-estimées car l'épaisseur de l'échantillon ne garantit pas une inversion de population sur toute la longueur.

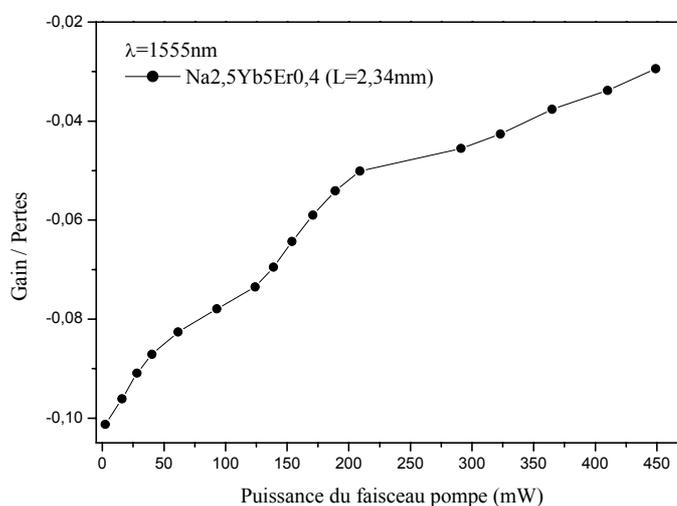


Figure IV.17: Evolution du gain, mesuré à 1555nm en fonction de la puissance de pompe, pour le verre  $Na_{2,5}Yb_5Er_{0,4}$ .

En raison d'un effet thermique important dans ces verres, la mesure du gain a été difficilement réalisable. Ces matériaux, en absorbant le faisceau pompe, s'échauffent et finissent par casser. Cet effet thermique, plus important pour de fortes concentrations en  $Na_2B_4O_7$ , peut être attribué à une mauvaise conductivité thermique.

**Malgré l'absence de résultats expérimentaux sur le gain, il peut être avancé que les verres, fortement concentrés en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , sont supposés avoir un gain plus important que les verres borophosphates de niobium. Cette performance est la conséquence d'une transition non radiative  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  plus efficace et favorisée par les vibrations des entités boratées (cf Chap.III). Notre étude a montré qu'il est possible de pomper efficacement à 980nm en ajoutant des groupements borates, dans le réseau vitreux, ce qui ouvre la perspective d'amplificateurs courts, à base de  $\text{TeO}_2$ , à large bande de gain.**

Pour palier les effets néfastes des groupements hydroxyyles apportés par  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , il serait intéressant de mesurer le gain d'un verre ayant reçu, avant fusion, un traitement de fluoration pour décroître la quantité des groupements  $\text{OH}^-$ . De plus, il semble possible d'envisager une réduction de l'échauffement du matériau, lors des mesures, en substituant les groupements borates par des groupements phosphates, les nouveaux verres étudiés étant alors des verres phosphotellurites.

### III Propriétés non linéaires d'un système résonant

III.1 Etat de l'art bibliographique sur la détermination de l'indice non linéaire en milieu résonant

Les techniques de mesure de  $\chi^{(3)}$  peuvent être classées en deux groupes.

- *Le premier groupe*, comprenant la génération de troisième harmonique (THG), le mélange à 4 ondes ou encore les techniques 'Kerr', consiste à mesurer l'intensité de l'onde non linéaire.

- *Dans le second groupe*, sont regroupées les techniques interférométriques dont le principe réside dans l'analyse directe de la phase de l'onde traversant le matériau non linéaire.

Depuis les années 90, l'étude de l'indice non linéaire de matériaux vitreux dopés est venue s'ajouter aux nombreuses études de la réponse optique non linéaire hors résonance de matrices vitreuses (cf Chap. I §II.2.5). L'étude de l'effet du  $\text{Cr}^{3+}$  comme dopants sur la non linéarité a été étendue, par la suite, à celle des ions de terres rares telles que  $\text{Nd}^{3+}$  puis  $\text{Er}^{3+}$  [Weaver] [Andrade 1999-2000].

• En 1989, l'indice non linéaire de *matériaux dopés aux ions  $\text{Cr}^{3+}$*  a été mesuré par Weaver *et al* par la technique interférométrique dite à 'configuration de phase' [Weaver].

Cette technique correspond à un mélange à 4 ondes. L'origine du changement d'indice de réfraction non linéaire a été reliée à la population dans les états excités.

Weaver *et al* ont alors montré que le matériau a un indice de réfraction différent lorsque l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  est à l'état excité ou fondamental. Cette différence est supposée dépendre de l'environnement local de ces ions. **La contribution dominante de changement de polarisabilité a été attribuée à la position de la bande de transfert de charge.**

Plus tard, en 1990, la même équipe a reproduit cette mesure sur des *verres et cristaux dopés aux ions  $\text{Nd}^{3+}$*  pour déterminer l'origine de la polarisabilité dans l'état métastable  $^4\text{F}_{3/2}$  comparée à celle du niveau fondamental  $^4\text{I}_{9/2}$  dont la principale contribution est créée par la transition 4f - 5d de  $\text{Nd}^{3+}$  [Powell].

En 1999, lors de la mesure de l'indice non linéaire de  *$\text{SrAlF}_5$  dopés aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  puis de verres fluorures dopés aux ions  $\text{Nd}^{3+}$* , Andrade *et al* ont utilisé la technique Z Scan, technique différente de celle utilisée par Weaver *et al* [Andrade 1999-2000]. Cette technique est l'une des techniques les plus utilisées et la plus simple à mettre en place d'un point de vue expérimental. L'idée de cette technique est de tirer partie de l'effet Kerr, d'un point de vue spatial, en utilisant le phénomène d'autofocalisation. Elle permet d'accéder aux parties réelle et imaginaire du  $\chi^{(3)}$ . Outre l'intérêt de pouvoir mesurer simultanément les parties réelle et imaginaire du  $\chi^{(3)}$ , le Z Scan présente l'avantage d'accéder au signe de ces composantes, ce qui revêt une importance particulière pour les applications éventuelles. Les résultats obtenus, sur des matériaux dopés aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  par cette technique, sont en accord avec ceux obtenus par Weaver [Weaver]. Andrade *et al* ont montré que

- l'écart à la polarisabilité, plus faible que pour les verres oxydes dopés, est dû à la position des bandes de transfert de charge F – Cr dans les cristaux de fluorures.
- la non linéarité thermique est plus importante dans les fluorures du fait de leur plus faible conductivité thermique.

Cette même équipe a étendu, par la suite, la mesure de non linéarité à des *verres fluorures dopés aux ions  $\text{Nd}^{3+}$*  et a montré un écart à la polarisabilité plus petit et une contribution thermique plus faible que pour les verres dopés aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  [Andrade 2000]. Catunda *et al* ont réalisé des mesures résolues en temps à 514nm, également, sur des *verres fluorures dopés aux ions  $\text{Nd}^{3+}$*  [Catunda]. Les mesures Z Scan ont révélé des valeurs négatives de  $n_2$  attribué à un effet thermique, le temps de réponse du signal étant plus long (1ms) que la durée de vie du niveau excité (470 $\mu\text{s}$ ).

• La mesure de la non linéarité de *matériaux dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$*  à 514nm, en 1991, a été réalisée par Betts *et al* en utilisant un interféromètre de Mach Zehnder [Betts].

Cet interféromètre consiste à séparer une source laser en deux faisceaux qui parcourent le même chemin optique et à mesurer la variation d'indice, après recombinaison des faisceaux en sortie de

l'interféromètre, par l'analyse des interférences. L'un des bras est constitué d'une fibre dopée aux ions  $\text{Er}^{3+}$  et l'autre d'une fibre non dopée. **Le déplacement des franges d'interférence, observées avec la puissance du faisceau, a été attribué au changement de l'indice de réfraction du matériau lorsque l'ion  $\text{Er}^{3+}$  est à l'état excité.**

En 1993-1994, une mesure comparable a été effectuée par interférométrie Mach Zehnder [Pantell 1993][Imai]. Pantell *et al* ont utilisé un interféromètre à une seule fibre à deux modes dont un seul correspond à la longueur d'onde de pompe [Pantell 1992-1993]. Ils ont montré qu'en injectant simultanément un faisceau sonde de 980nm et, en contre propagation, un faisceau pompe à 1480nm dans une fibre dopée aux ions erbium, il est possible de modifier l'indice de réfraction de la région guidante [Pantell 1992]. Le changement d'indice est alors faible mais le déphasage devient détectable le long de la fibre. En se plaçant suffisamment loin de la résonance, un déphasage non négligeable peut être obtenu avec peu de pertes du signal. Ils ont montré qu'il est possible d'atteindre un déphasage de  $\pi$ , d'une part, dans une fibre de 3-4m avec 0,5dB de perte pour une puissance de pompe de 15,5mW et, d'autre part, dans une fibre de 0,95m avec 0,25dB de perte pour une puissance de pompe de 8mW [Pantell 1993]. Un faible déphasage et des pertes d'absorption négligeables peuvent donc être obtenus si la longueur d'onde du signal est judicieusement sélectionnée.

## Conclusion

Jusqu'à aujourd'hui, les études antérieures ont permis de mettre en évidence une variation d'indice **attribuée au changement de polarisabilité du niveau excité par rapport au niveau fondamental des ions  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$** . Cette variation d'indice, fonction du faisceau pompe qui induit la transition du niveau fondamental vers le niveau excité, **est liée à la durée de vie de ce niveau excité.**

Toutes les méthodes de mesures, présentées précédemment, ont des caractéristiques différentes. Celle basée sur la conjugaison de phase, c'est-à-dire celle qui mesure le carré du tenseur de susceptibilité d'ordre trois, via l'intensité lumineuse, présente un rapport signal sur bruit trop faible pour la mesure de très faibles signaux. De plus, elle demeure moins précise que les techniques interférométriques. La technique Z Scan requiert des échantillons de très bonne qualité optique et, de plus, ne permet pas de dissocier, aisément, les différentes contributions temporelles de la non linéarité.

**Les conclusions de cette étude bibliographique ont orienté notre choix sur les techniques interférométriques, résolues en temps, qui présentent l'avantage d'être très précises et de séparer les composantes temporelles de la non linéarité. De plus, l'utilisation d'impulsions**

femtosecondes ( $10^{-15}$ s) permet de mesurer des variations très rapides de l'indice. Cette nouvelle étude consiste, alors, à mesurer l'hyperpolarisabilité du système proche d'une résonance vers 1500nm ( $\text{Er}^{3+}$ ).

### III.2 Mesure des indices non linéaires

La méthode utilisée au C.P.M.O.H. repose sur la technique interférométrique dite « Technique pompe sonde colinéaire » mise au point par S. Santran [Santran]. Cette technique nécessite d'envoyer des faisceaux colinéaires dans l'échantillon afin de connaître le volume d'interaction entre les faisceaux dans l'échantillon. Les mesures de l'indice non linéaire ont été réalisées à 1500 et 1535nm.

L'originalité de ce travail réside dans la mesure de la non linéarité en résonance vers 1500nm, longueur d'onde correspondant à la transition  $^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  avec ajout d'un faisceau à 980nm. Le principe de la mesure est présenté à la figure IV.18.

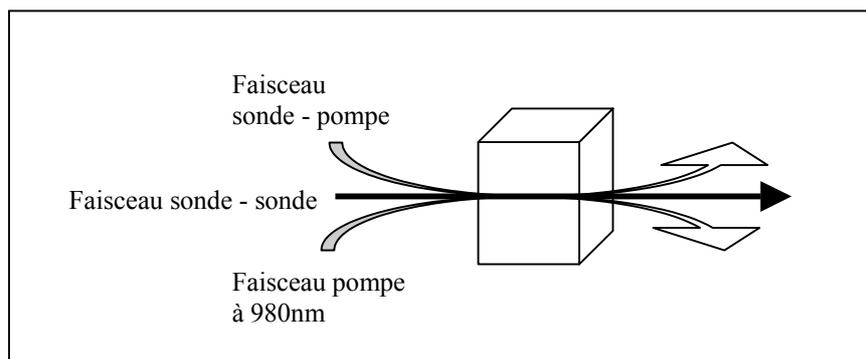


Figure IV.18 : Représentation schématique de la technique de mesure de l'indice non linéaire sous amplification.

Pour la mesure, trois faisceaux sont utilisés :

- un faisceau sonde – sonde, le faisceau à 1500/1535nm peu intense (quelques mW) pour mesurer l'indice non linéaire.
- un faisceau sonde – pompe, le faisceau à 1500/1535nm intense (150mW) pour induire la variation d'indice
- un faisceau pompe à 980nm pour étudier l'indice non linéaire en fonction de la variation de l'inversion de population

Pour ce faire, la technique interférométrique dite « Technique pompe sonde colinéaire » a été modifiée.

### III.2.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé est similaire à celui utilisé pour l'amplification. L'OPAL produit le faisceau sonde vers 1500nm, à une puissance maximale de 350mW. La différence réside dans la présence active du cube séparateur. La lame  $\lambda/2$  permet de rendre le faisceau vers 1500nm légèrement elliptique, en tournant la polarisation du faisceau créant ainsi une composante horizontale et une verticale. Le cube séparateur différencie ces deux composantes en réfléchissant la polarisation verticale et en transmettant la polarisation horizontale. Le premier passage dans la lame  $\lambda/4$  permet de tourner la polarisation de  $45^\circ$ . Les miroirs ( $\alpha$  et  $\beta$ ) provoquent un second passage, à travers ces lames, qui tournent une fois de plus la polarisation à  $45^\circ$ . De ce fait, le faisceau polarisé verticalement, à l'entrée du cube, se trouve donc polarisé horizontalement ce qui lui permet d'être transmis par le cube séparateur. Il en va de même pour le faisceau polarisé horizontalement qui devient polarisé verticalement ce qui lui permet d'être réfléchi par le cube séparateur. Grâce aux lames  $\lambda/2$  et  $\lambda/4$ , il est possible de jouer sur la puissance des deux faisceaux (150mW pour le faisceau polarisé horizontalement et quelques mW pour l'autre faisceau). *Le faisceau intense, polarisé horizontalement vers 1500nm, est appelé faisceau sonde-pompe et celui de plus faible intensité, polarisé verticalement, faisceau sonde-sonde.* Un retard optique est imposé entre les deux impulsions par un pot vibrant positionné sur un des deux faisceaux (figure IV.19).

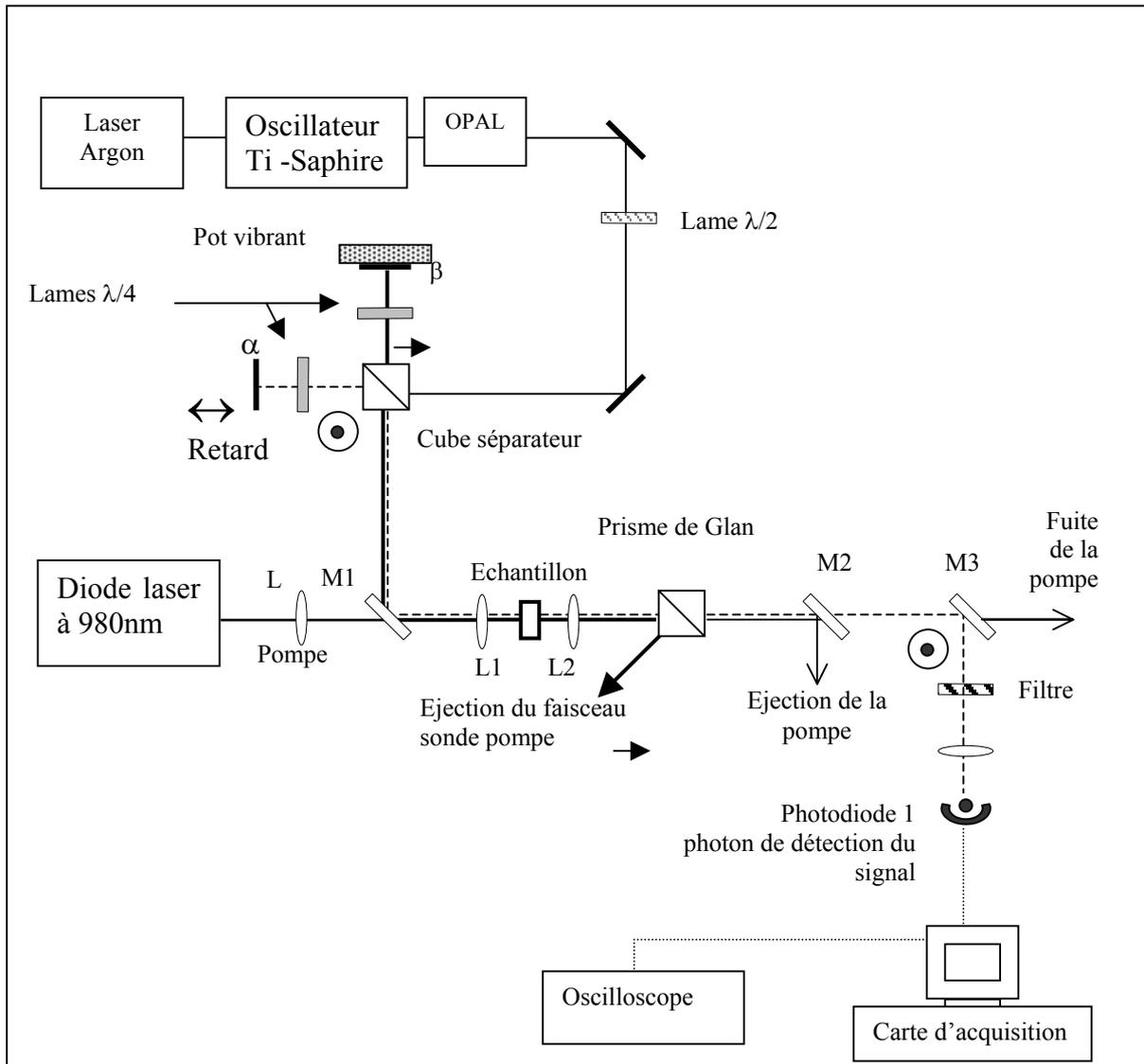


Figure IV.19: Schéma de la mesure de l'indice non linéaire. Les miroirs diélectriques utilisés dans l'IR sont représentés par un trait noir, les miroirs dichroïques, M1, M2 et M3 par un rectangle vide, les lentilles convergentes par des ovides vides, le faisceau sonde-sonde par des traits discontinus, le faisceau sonde-pompe par un trait épais et le faisceau pompe à 980nm par un trait continu.

Les faisceaux sonde-pompe et sonde-sonde sont focalisés sur l'échantillon par la lentille L1 avec un diamètre de  $24\mu\text{m}$ . Le faisceau pompe à 980nm (250mW) est fourni par une diode laser de 2W focalisé par L1 et L avec un diamètre de  $166-103\mu\text{m}$ . Comme pour l'amplification, le miroir dichroïque M1 permet de rendre ces trois faisceaux colinéaires et superposés. La lentille L2, en position confocale, limite la divergence de ces faisceaux. Afin d'assurer un bon recouvrement des faisceaux, l'échantillon est positionné au même point focal de ces trois faisceaux. Le faisceau sonde-pompe, réfléchi par le prisme de Glan, est séparé des deux faisceaux, sonde-sonde et pompe

(980nm), qui sont transmis par le prisme de Glan. Ils sont, ensuite, séparés grâce à la succession de deux miroirs dichroïques, M2 et M3, qui transmettent respectivement le faisceau sonde-sonde et le faisceau pompe à 980nm. Le signal atténué par un filtre neutre est détecté par une photodiode et analysé par un oscilloscope.

**Remarque :**

Le faisceau de l'OPAL fluctue spatialement au cours de la journée entraînant un déplacement de la position du col de faisceau. Les fluctuations se concrétisent par des brusques sauts ou des lentes dérives de la puissance, de la largeur de spectre, de la taille du faisceau, du bruit de fond et de la durée des impulsions. L'origine de ces problèmes semble liée à la climatisation de la salle de manipulation qui influe sur le cristal LBO et sur la stabilité résiduelle de l'argon.

Pour ces différentes raisons, les mesures se sont révélées délicates, engendrant une incertitude absolue sur les résultats estimée à  $\pm 15\%$ .

### III.2.2 Réglages de l'expérimentation

Pour le réglage de la colinéarité des faisceaux sonde-sonde et sonde-pompe, une lame  $\lambda/2$  et un prisme de Glan sont placés à la sortie de l'interféromètre de Michelson. Les faisceaux sonde-sonde et sonde-pompe, polarisés, respectivement, verticalement et horizontalement, doivent avoir la même intensité. Après avoir traversé la lame  $\lambda/2$ , les deux faisceaux ont la même polarisation. Le prisme de Glan permet, alors, l'observation des franges d'interférences entre les deux impulsions à l'aide d'une caméra. L'observation des interférences permet de régler, à la fois, le retard et le recouvrement des faisceaux grâce au retard du faisceau sonde-sonde.

Afin de minimiser les fuites lumineuses à travers le prisme de Glan, les faisceaux pompe et sonde-pompe doivent avoir, lors de l'alignement des optiques, un angle le plus proche possible de la normale avec la surface du cube. Cependant, l'autocollimation ne doit pas être parfaite pour ne pas perturber le fonctionnement du laser. Il est, donc, nécessaire de trouver un bon compromis lors du réglage minutieux du cube séparateur et du prisme de Glan. La même difficulté a été rencontrée lors du positionnement de l'échantillon qui lui aussi doit être très légèrement incliné.

### III.2.3 Acquisition du signal

Le signal capté par la photodiode est relatif à l'intensité du faisceau sonde-sonde en fonction du retard entre les impulsions sonde-pompe et sonde-sonde. Les données sont acquises par une carte

d'acquisition (DT 322 de Data Translation). L'équation de propagation de l'impulsion sonde-sonde est, ensuite, résolue par un programme en langage C [*Data Translation*], optimisé par S. Santran [*Santran*].

Le principe d'analyse de S. Santran consiste à résoudre l'équation de propagation de l'impulsion sonde-sonde dans l'échantillon en présence de l'impulsion sonde-pompe. Le programme d'acquisition de S. Santran a été créé pour des mesures hors résonance. Or, l'originalité de ce travail réside dans la mesure de la non linéarité en résonance. Les valeurs mesurées doivent donc être corrigées pour tenir compte de la résonance.

Reprenons, pour ce faire, l'équation de propagation du faisceau sonde-sonde :

$$-2ik \frac{\partial E_s}{\partial z} = \chi^{(3)} E_s I_p(z) \quad \text{IV.48}$$

avec  $I_p = I_{op} \exp(-2\alpha z) \approx I_{op} (1 - 2\alpha z)$  sachant que  $E_p = E_{op} \exp(-\alpha z)$

$z$  : distance optique parcourue

Par intégration, l'expression du champ s'écrit :

$$E_s = E_{os} \exp\left(\frac{i}{2k} \chi^{(3)} (e - e^2 \alpha) I_{op}\right) \text{ d'où } E_s \approx E_0 (1 - \alpha e) \left(1 + \frac{i}{2k} \chi^{(3)} (e - e^2 \alpha) I_{op}\right) \quad \text{IV.49}$$

avec  $E_{os} = E_o \exp(-\alpha z) \approx E_o (1 - \alpha e)$

$e$  : épaisseur de l'échantillon

L'intensité du faisceau en fonction du retard sonde-pompe / sonde-sonde s'exprime :

$$I_s = I_o (1 - \alpha e)^2 \left(1 + \frac{i}{k} \chi^{(3)} (e - e^2 \alpha) I_{op}\right) \quad \text{IV.50}$$

L'expression du signal est alors:

$$\text{Signal} = \frac{I_s}{I_o (1 - \alpha e)^2} = 1 + \frac{i}{k} \chi^{(3)} (e - e^2 \alpha) I_{op} \quad \text{IV.51}$$

avec  $T$  : transmission de l'échantillon  $T = 1 - \alpha e$

Pour obtenir des valeurs absolues, il est nécessaire de corriger cette expression par les termes de transmission et de réflexion. La susceptibilité non linéaire d'ordre 3 réelle obtenue est :

$$\text{Signal}_{\text{corr.}} = \frac{\text{Signal}}{1 - \alpha e - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2} \quad \text{IV.52}$$

avec  $n$  : indice de réfraction

L'indice non linéaire  $n_2$ , défini par la relation  $n = n_0 + n_2 I$ , est alors calculé en tenant compte de la valeur de la susceptibilité d'ordre 3 ( $\chi^{(3)}$ ), obtenue par l'expression IV.52, par l'expression suivante :

$$n_2 = \frac{3\chi_{xxxx}^3}{4c\epsilon_0 n_0^2} \quad \text{IV.53}$$

### III.3 Résultats

En raison de leur performance comme amplificateurs et de leur bonne qualité optique, les matériaux retenus sont les verres :

- borophosphate de niobium Nb30 de composition

$(1-y-z)((1-x)(0,360 \text{ Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0,305 \text{ NaPO}_3 - 0,035 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - \mathbf{0,30 \text{ Nb}_2\text{O}_5}) + y \text{ Er}_2\text{O}_3 - z \text{ Yb}_2\text{O}_3$

- verre tellurite Na9 de composition

$(1-y-z)(0,905 \text{ TeO}_2 - \mathbf{0,095 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}) - y \text{ Er}_2\text{O}_3 - z \text{ Yb}_2\text{O}_3$

Les compositions de ces verres ne diffèrent que par leur concentration en terres rares (y et z). Les indices non linéaires ont été mesurés à 1500 et 1535nm sans et sous pompage à 980nm.

Pour tenir compte des fluctuations du laser, plusieurs séries de mesures ont été nécessaires pour obtenir une valeur des indices non linéaires représentatives.

**Afin d'accéder aux très faibles variations d'indice non linéaire sous amplification, les mesures ont été réalisées, successivement, avec et sans faisceau pompe à 980nm sans déplacer l'échantillon.** Pour s'affranchir de tout effet thermique observé lors de la mesure du gain, les faisceaux sonde-sonde, sonde-pompe et pompe à 980nm ont été coupés entre les mesures.

#### III.3.1 Mesures expérimentales

##### Matrice tellurite

Les indices non linéaires et les susceptibilités d'ordre 3 à 1500 et 1535nm, des verres Na9 différemment dopés en terres rares, sont regroupés dans les tableaux IV.1 et IV.2. Les valeurs concordent avec celles mesurées à 1500nm par M.O. Martin pour des verres de composition  $85\text{TeO}_2 - 15\text{Al}_2\text{O}_3$ , composition comportant un taux comparable en ions tellures à celles étudiées [Martin][Berthereau].

Référence	Sans pompage		Sous pompage à 980nm		Effet significatif de la pompe à 980nm sur le n <sub>2</sub> (%)
	n <sub>2</sub> (10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> /W)	χ <sup>(3)</sup> (10 <sup>-21</sup> m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> )	n <sub>2</sub> (10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> /W)	χ <sup>(3)</sup> (10 <sup>-21</sup> m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> )	
Na9Er0,4	4,4 <i>±1%</i>	2,7	4,6 <i>±1%</i>	2,8	4,3
Na9Er2	3,4 <i>±5%</i>	2,0	3,6 <i>±5%</i>	2,2	5,5
Na9Yb5	3,7 <i>±9%</i>	2,3	3,8 <i>±9%</i>	2,3	2,6
Na9Yb5Er0,4	3,1 <i>±8%</i>	1,9	3,2 <i>±8%</i>	1,9	3,1

Tableau IV.1: Indices non linéaires et susceptibilités d'ordre 3 mesurés à 1500nm sans et sous pompage à 980nm (les incertitudes de mesures sont indiquées en italique).

Référence	Sans et Sous pompage	
	n <sub>2</sub> (10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> /W)	χ <sup>(3)</sup> (10 <sup>-21</sup> m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> )
Na9Er0,4	4,1 <i>±5%</i>	2,5
Na9Er2	3,6 <i>±5%</i>	2,2
Na9Yb5	3,6 <i>±7%</i>	2,2
Na9Yb5Er0,4	3,4 <i>±2%</i>	2,1

Tableau IV.2: Indices non linéaires et susceptibilités d'ordre 3 mesurés à 1535nm sans et sous pompage à 980nm (les incertitudes de mesures sont indiquées en italique).

**Les mesures de n<sub>2</sub> à 1500nm** montrent une forte dépendance avec le taux en ions Er<sup>3+</sup>. En effet, elle diminue de 25% lorsque la concentration en Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente de 0,4% à 2% et seulement de 15% pour un ajout de 5% de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à un verre faiblement dopé aux ions Er<sup>3+</sup> (Na9Er0,4). L'indice non linéaire diminue, également, lors du codopage (verre Na9Yb5Er0,5).

**Les mesures de n<sub>2</sub> à 1535nm** montrent les mêmes tendances : une diminution progressive avec le taux en terres rares (Er<sup>3+</sup> ou Yb<sup>3+</sup>). Cependant, à l'inverse de n<sub>2</sub> à 1500nm, n<sub>2</sub> à 1535nm n'est pas fortement influencé par le taux en ions Er<sup>3+</sup>.

D'après les tableaux IV.1 et IV.2, il est mis clairement en évidence que **le pompage à 980nm** permet d'augmenter l'indice non linéaire seulement à 1500nm. La variation de l'indice non linéaire à 1535nm sous amplification à 980nm est dans la limite de l'incertitude relative (<2%).

L'effet du pompage à 980nm est d'autant plus important que la concentration en ions  $Er^{3+}$  est élevée : variation de 4,1% à 6,0 % lorsque la concentration en  $Er_2O_3$  passe de 0,4% à 2%. Il est le plus faible pour le verre Na9Yb5 (augmentation de 2,6%) pour lequel quelques impuretés d'ions  $Er^{3+}$  sont probables.

### Matrice borophosphate

Les valeurs des indices non linéaires et des susceptibilités d'ordre 3, mesurées à 1500nm, pour les verres borophosphate de niobium, sans et sous pompage à 980nm, sont présentées, à titre d'exemple, dans le tableau IV.3.

Référence	Sans pompage		Sous pompage à 980nm		Effet significatif de la pompe à 980nm sur le $n_2$ (%)
	$n_2$ ( $10^{-19} m^2/W$ )	$\chi^{(3)}$ ( $10^{-21} m^2/V^2$ )	$n_2$ ( $10^{-19} m^2/W$ )	$\chi^{(3)}$ ( $10^{-21} m^2/V^2$ )	
Nb30Er0,25	2,9 $\pm 11\%$	1,5	3,0 $\pm 18\%$	1,6	3,3
Nb30Er2	3,6 $\pm 19\%$	1,9	3,8 $\pm 21\%$	1,9	5,3
Nb30Er5	3,8 $\pm 34\%$	1,9	4,0 $\pm 34\%$	2,0	5
Nb30Yb5	2,6 $\pm 24\%$	1,3	2,6 $\pm 24\%$	1,4	-
Nb30Yb5Er0,25	2,8 $\pm 12\%$	1,5	2,9 $\pm 13\%$	1,5	3,4

Tableau IV.3: Indices non linéaires et susceptibilité d'ordre 3 mesurés à 1500nm sans et sous pompage à 980nm pour les verres borophosphates.

Les valeurs sont légèrement supérieures à celles précédemment mesurées sur des verres comportant une quantité comparable d'oxyde de niobium [Ferreira][Nazabal][Cardinal][Martin]. Cependant, en raison de la faiblesse du signal observé probablement corrélée à la probabilité de transition  $4f - 4f$  de l'ion  $Er^{3+}$  plus faible que dans les verres tellurites en accord avec les résultats du chapitre III, aucune variation significative apparaît, hors de la limite d'incertitude, suivant la nature ou la concentration d'ions terres rares.

L'augmentation de la non linéarité à 1500nm, sous pompage à 980nm, avec le taux de  $Er_2O_3$ , observée dans les verres tellurites, se retrouve dans les verres borophosphates. Plus la concentration en ions  $Er^{3+}$  croît, plus le pompage à 980nm est efficace sur la non linéarité (de 3,3% à 5% lorsque  $Er_2O_3$  augmente de 0,25% à 5%). L'effet du pompage à 980nm sur le verre Nb30Yb5 est le plus faible, comme dans le cas des verres tellurites (Na9Yb5).

### III.3.2 Discussion

La diminution de  $n_2$ , non proportionnelle avec le taux croissant de terres rares introduites dans la matrice, semble indiquer que la non linéarité peut avoir différentes origines.

#### • Effet de la matrice

La diminution de 15% de l'indice non linéaire avec l'ajout de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  semble être liée à la matrice tellurite. En effet, les études antérieures sur la mesure de l'indice non linéaire dans les verres tellurites de composition  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Al}_2\text{O}_3$  ont montré qu'une diminution de 5% d'oxyde de tellure, de  $x=0,15$  à  $0,20$ , engendre une diminution de 8% de l'indice non linéaire. Cette diminution a été attribuée à une plus faible concentration en ions tellures et à une dépolymérisation plus intense du réseau vitreux avec formation d'entités  $\text{TeO}_{3+1}$  plus nombreuses, moins hyperpolarisables que  $\text{TeO}_4$  et, donc, défavorables en terme de non linéarité [Berthereau]. Des calculs *ab initio* ont confirmé que la polarisabilité des entités  $\text{TeO}_{3+1}$  est moindre que celles des entités  $\text{TeO}_4$ .

**Dans notre cas, l'introduction de terres rares, dans la matrice tellurite, contribue à accentuer**

- **la diminution de la concentration de groupements  $\text{TeO}_4$**
- **la dépolymérisation du réseau tellurite engendrant la formation de groupements  $\text{TeO}_{3+1}$  supplémentaires**

#### • Effet des dopants

La variation importante de l'indice non linéaire avec  $\text{Er}_2\text{O}_3$  indique que les ions  $\text{Er}^{3+}$  influent sur la non linéarité du matériau.

#### Rappel théorique de la non linéarité en résonance

Dans le cadre d'un système à 2 niveaux (figure IV.20b) correspondant à la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , la susceptibilité d'ordre 3 ( $\chi_{1111}^{(3)}$ ), induite par un champ électrique associé à l'onde lumineuse de fréquence  $\omega$ , peut s'exprimer en fonction de l'écart à la résonance,  $\Omega - \omega$  (avec  $\Omega$  la fréquence de résonance), par l'expression générale [Levenson] :

$$\chi_{1111}^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) = A(\mu_{12}, T_2^{-1}, \tau_{12}, N) * g(\omega) \quad \text{IV.54}$$

avec  $A$  : fonction dépendant du moment dipolaire pour la transition ( $\mu_{12}$ ), de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption ( $T_2^{-1}$ ), de la durée de vie du niveau excité ( $\tau_{12}$ ), du nombre d'ions absorbants par centimètre cube ( $N$ )

$g(\omega) = \frac{\exp(-(\Omega - \omega)^2 / Cte)}{\Omega - \omega - iT_2^{-1}}$  : fonction dépendant de  $T_2^{-1}$ , de  $\Omega$ , la fréquence de résonance et de  $\omega$ , la fréquence de mesure.

La susceptibilité d'ordre 3, en résonance, peut être représentée par la figure IV.20a pour une largeur à mi-hauteur de 25nm.

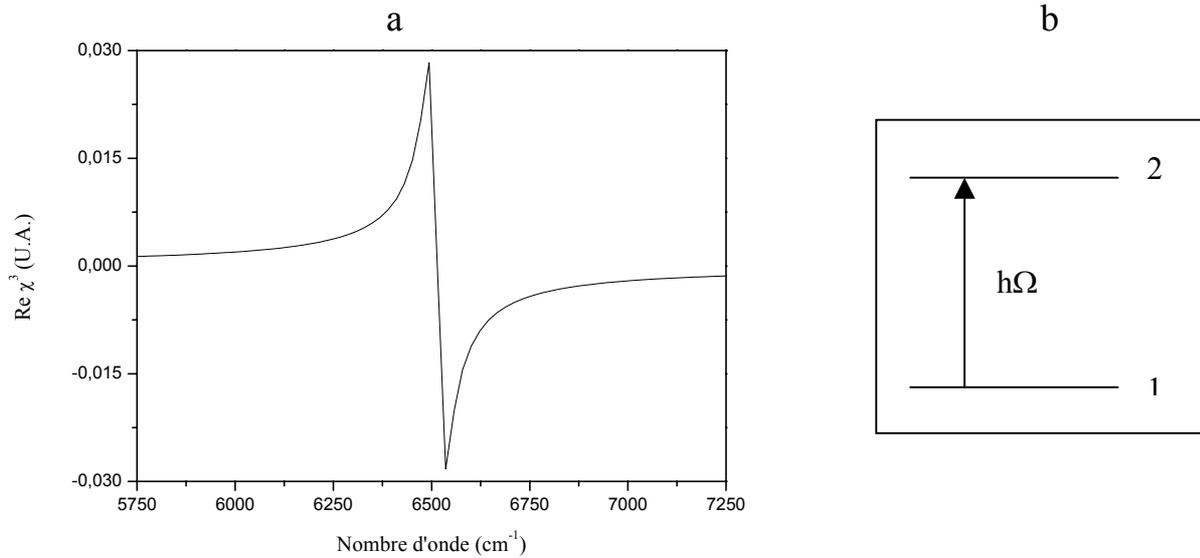


Figure IV.20: Partie réelle de la susceptibilité d'ordre 3 (a) et représentation schématique d'un système résonant à deux niveaux (b).

L'évolution de  $\chi_{1111}^{(3)}$ , en fonction de la fréquence, est comparable à l'évolution de la susceptibilité linéaire ( $\chi^{(1)}$ ) (cf figure IV.21).

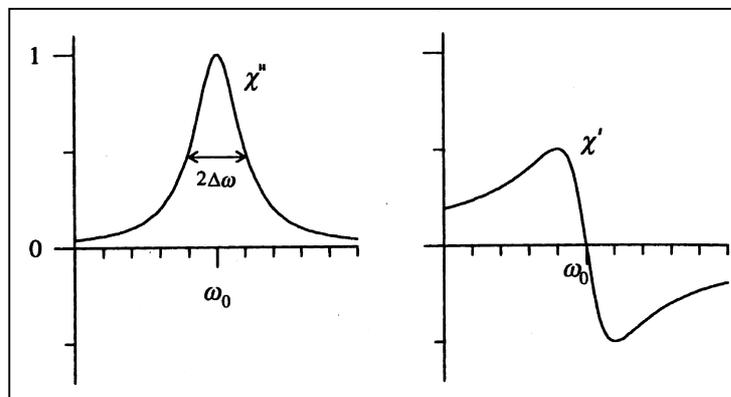


Figure IV.21: Absorption et dispersion autour d'une résonance de largeur  $\Delta\omega$ .

avec  $\chi'$  : partie réelle de la susceptibilité reliée à la partie linéaire de l'indice de réfraction qui caractérise la vitesse de phase d'une onde électromagnétique.  
 $\chi''$  : partie imaginaire de la susceptibilité reliée à l'absorption

**La susceptibilité d'ordre 3 change de part et d'autre de la résonance :  $\chi_{1111}^{(3)}$  est attendue plus faible aux hautes énergies et plus élevée aux basses énergies (figure IV.20a).**

Mesures de la non linéarité

La non linéarité des matériaux a été mesurée à 1535nm, correspondant au maximum de la bande d'absorption (résonance) et à 1500nm par le dispositif expérimental décrit §III.2.1. La largeur spectrale des impulsions est d'environ 20nm et la fréquence de répétition de 80MHz.

La mesure de l'indice non linéaire à **1535nm**, figure IV.22a, revient à considérer le système étudié comme un système en résonance (figure IV.20b). Dans cette configuration de mesure, la longueur d'onde de mesure correspond à la longueur de transition radiative entre les niveaux  $N_1$  et  $N_2$ . Il s'agit d'une émission stimulée (figure IV.22a). Cette transition électronique est rapide.

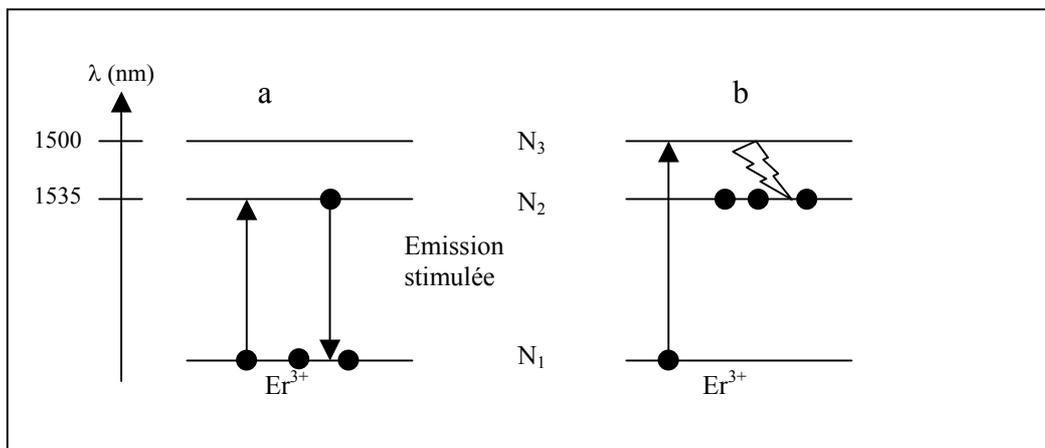


Figure IV.22: Représentation schématique des processus d'absorption lors de la mesure de l'indice non linéaire à 1535 (a) et à 1500nm (b).

D'après la description du modèle théorique d'un système à deux niveaux (relation IV.54), la susceptibilité d'ordre 3, et, donc l'indice non linéaire, sont faibles à la résonance (figure IV.20a). Aucune variation de la non linéarité n'est attendue avec la concentration en ions  $Er^{3+}$ . La non linéarité mesurée à 1535nm provient, principalement, de la réponse intrinsèque de la matrice tellurite. La variation de la non linéarité est directement corrélée

- à la diminution de la concentration de groupements tellurites

- à la dépolymérisation du réseau tellurite engendrant la formation de groupements  $\text{TeO}_{3+1}$

Le choix de la mesure de non linéarité à **1500nm** permet de se placer en condition d'inversion de population. En effet à 1500nm, la transition du niveau fondamental vers le haut du niveau  $^4I_{13/2}$  (niveau  $N_3$ ) permet de peupler, par transition non radiative, le bas du niveau  $^4I_{13/2}$  (niveau  $N_2$ ) (figure IV.22b). La fréquence de répétition du laser étant de 80MHz soit 12,5ns et la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de plusieurs millisecondes, le faisceau laser peut être considéré continu. Il s'établit, très vite, un régime stationnaire, conduisant à une inversion de population sur le niveau  $N_2$  entre 50 et 60%. Aucun élargissement du signal d'autocorrélation n'est observé démontrant une réponse non linéaire rapide, instantanée par rapport à la largeur temporelle de l'impulsion (200fs). La longueur d'onde de mesure (1500nm) ne correspondant pas à la transition  $N_2 \rightarrow N_1$  ( $>1535\text{nm}$ ), le processus dominant est, donc, une émission spontanée. Les mesures sont, alors, réalisées proche de la résonance. En accord avec le modèle théorique à deux niveaux (figures IV.20a et b), l'indice non linéaire à 1500nm est susceptible de varier fortement avec la concentration d'entités résonantes et avec l'inversion de population sur le niveau  $N_2$ , comme le montre la figure IV.23 pour deux verres différemment concentrés en ions  $\text{Er}^{3+}$ .

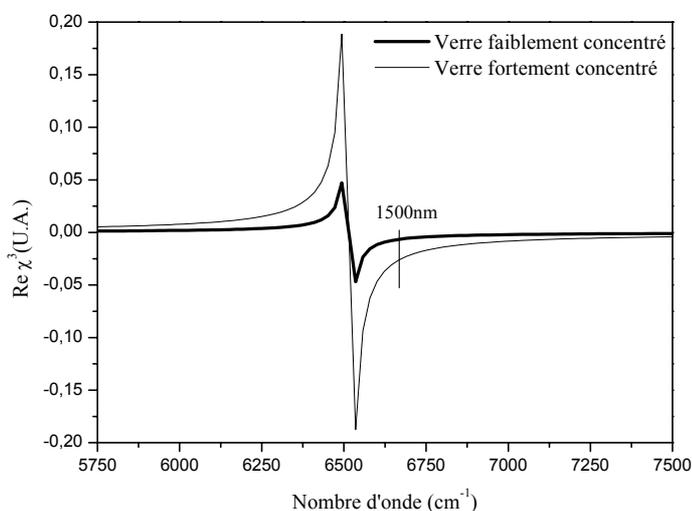


Figure IV.23: Variation de la partie réelle de la susceptibilité d'ordre 3 pour deux verres différemment concentrés en ions absorbants, en assimilant que la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  a un profil gaussien.

Ceci est en accord avec les mesures présentées dans le tableau IV.1 où les plus fortes variations sont observées entre les verres  $\text{Na9Er}_{0,4}$  et  $\text{Na9Er}_2$  ou entre les verres  $\text{Na9Yb}_5$  et  $\text{Na9Yb}_5\text{Er}_{0,4}$ . La

diminution de l'indice non linéaire à 1500nm, avec le taux d'ions  $\text{Er}^{3+}$ , est donc corrélée à l'augmentation de l'inversion de population sur le niveau  $N_2$  et à la teneur en ions  $\text{Er}^{3+}$ .

- **La valeur de l'indice non linéaire à 1535nm est due à une hyperpolarisabilité en résonance, tandis que, celle de l'indice non linéaire à 1500nm est liée à une hyperpolarisabilité d'un système porté dans un état excité. Ces résultats sont en bonne corrélation avec les études antérieures qui ont montré une exaltation de la polarisabilité d'un système lorsque ce dernier est porté dans un état excité, proche de la bande de transfert de charge. L'évolution de la non linéarité, avec la position de la bande de transfert de charge, n'a pas été étudiée. Cependant, dans cette étude, l'hyperpolarisabilité du niveau excité est plus élevée dans les verres tellurites et peut, donc, être reliée aux sections efficaces d'absorption et d'émission plus importantes traduisant un moment dipolaire plus grand. Il apparaît, donc, que l'environnement autour de la terre rare, en modifiant les probabilités de transition, influe sur la non linéarité du matériau dans l'état excité.**

- **En accord avec les résultats du chapitre III, la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  étant plus permise dans le cas des verres tellurites en raison de forces d'oscillateurs plus importantes, on pouvait donc s'attendre à une plus forte variation de la non linéarité dans le cas des verres tellurites.**

- **Effet du faisceau pompe à 980nm**

L'augmentation de l'effet du pompage à 980nm avec le taux d'ions  $\text{Er}^{3+}$ , dans les deux matrices, semble corréler la relation entre  $n_2$  et la densité de population sur le niveau  $N_2$ . Comme le montre la figure IV.24, **les faisceaux à 1500nm** permettent de peupler le niveau  $N_2$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . La durée de vie du niveau  $N_2$  est suffisamment longue pour qu'un photon pompe à 980nm puisse être absorbé à partir de ce niveau. *Le pompage à 980nm dépeuple, probablement, le niveau  $N_2$  par le processus de 'Up Conversion' et, de ce fait, augmente l'indice non linéaire.*

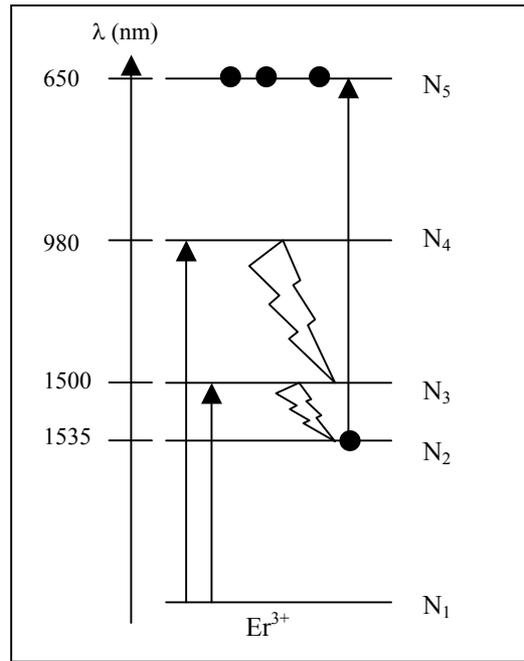


Figure IV.24: Représentation schématique de l'effet du pompage à 980nm sur l'inversion de population sur le niveau  $N_2$ .

**Les faisceaux à 1535nm** ne permettant pas d'inverser la population du niveau  $N_2$  (figure IV.22a), le faisceau pompe à 980nm ne peut induire un processus de 'Up Conversion' à partir de ce niveau. Ne modifiant pas la densité de population sur le niveau à 1535nm, le faisceau pompe à 980nm n'a donc aucune influence sur l'indice non linéaire à 1535nm.

*Remarque :*

La faible augmentation de l'indice non linéaire sous pompage à 980nm des verres tellurites et borophosphates dopés en ions  $Yb^{3+}$  peut être due d'une part à la présence d'impuretés d'ions  $Er^{3+}$  résiduelles dans le verre et, d'autre part, à l'augmentation de hyperpolarisabilité du niveau excité de l'ion  $Yb^{3+}$ .

## IV Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la mesure du gain et de la non linéarité sans et sous condition d'amplification à 980nm afin de corréler les propriétés structurales, luminescentes, d'amplification et de non linéarité.

- Les mesures de gain, réalisées au CPMOH, ont permis de mettre en évidence le rôle bénéfique du codopage et de l'oxyde de niobium sur le gain de la **matrice borophosphate** en accord avec (chapitre III.A) :

- l'augmentation de la section efficace d'absorption à 980nm avec l'ajout d'oxyde d'ytterbium et de niobium
- le meilleur transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  avec l'oxyde de niobium

Pour ce qui est de la **matrice tellurite**, cette étude a montré que l'ajout de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  à  $\text{TeO}_2$

- a un effet favorable sur le gain par l'intermédiaire de la vibration des entités  $\text{BO}_3$  favorisant l'inversion de population sur le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (chapitre III Partie B).
- améliore l'efficacité de pompage à 980nm

L'ensemble de ces performances ouvre des potentialités pour les amplificateurs à base de  $\text{TeO}_2$  ou de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  courts et à large bande de gain.

- Les mesures de non linéarité en milieu résonant, réalisées au CPMOH, ont montré :

- une variation de la non linéarité dépendant de la matrice et, donc, du site de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  et, probablement des probabilités de transition  $4f - 4f$

- une non linéarité, probablement, d'origine électronique très rapide (quelques fs) reliée à la densité de population sur l'état excité  $^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$

- une variation de la non linéarité à 1500nm par l'ajout d'un faisceau pompe à 980nm qui dépeuple le niveau à 1535nm par un processus de 'Up Conversion'. Cet effet est d'autant plus important avec la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$

*Une relation ayant été établie entre la force d'oscillateur de la transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  et la variation de la non linéarité, **une étude systématique de l'influence de la bande de transfert de charge**, à l'origine de la force d'oscillateur, sur la non linéarité s'impose. Il est important, également, de réaliser une **étude spectrale systématique**, le choix de la longueur d'onde de mesure pouvant exalter la non linéarité.*

*Pour augmenter la sensibilité des mesures, cette étude doit être étendue à des matériaux de même composition mais de mise en forme différente, tels que guide d'onde ou fibre optique.*

## Références du chapitre IV

**Andradre** A.A, Tenorio E., Catunda T., Baesso M.L., Cassanho A., Jenssen H.P., ‘Discrimination between electronic and thermal contributions to the linear refractive index of SrAlF<sub>5</sub>: Cr<sup>3+</sup>’, *J. Opt. Soc. Am. B*, 16 n° 3 (1999) p395-400

**Andrade** A.A, Catunda T., Lebullenger R., Hernandez A.C., Baesso M.L., ‘Electronic and thermal contributions to the non-linear index of Nd<sup>3+</sup> ion-doped fluoride glasses’, *J. Non-Cryst. Solids*, 273 (2000) p257-265

**Berthereau** A., Thèse, Université de Bordeaux I, 1995

**Betts** R.A., Tjugiarto T., Xue Y.L., Chu P.L., ‘Nonlinear index in erbium doped optical fiber : theory and experiment’, *IEEE J. Quantum Electron.*, 27 n°4 (1991) p908-913

**Canioni** L., Thèse, Université de Bordeaux I,

**Cardinal** T., Thèse, Université de Bordeaux I, 1997

**Catunda** T., Baessa M.L., Messaddeq Y., Aegerter M.A., ‘Time-resolved Z-Scan and thermal lens measurements in Er<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> doped fluorindate glasses’, *J. Non-Cryst. Solids*, 213&214 (1997) p225-230

**Data Translation**, DataAcq SDK, Manuel d’utilisation

**Ferreira** B., Thèse, Université de Bordeaux I, 2002

**Franco** P., Midrio M., ‘Quasi-analytic solution of erbium doped fibre-amplifier power equations’, *App. Opt.*, 32 N°36 (1993) p7442-7445

**Hu** Y., Jiang S., Luo T., Seneschal K., Morrell M., Smektala F., Honkanen S., Lucas J., Peyghambarian N., ‘Performance of high-concentration Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-codoped phosphate fibre amplifiers’, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 13N°7 (2001) p657-659

**Imai** Y., Matsuda N., ‘Nonlinear refractive index of Er<sup>3+</sup>-doped fiber and its application to nonlinear fiber coupler’, *Optical Review*, 1 n°1 (1994) p97-99

**Jarabo** S., ‘Analytical theoretical model of erbium doped fibre amplifiers’, *Optics Comm.*, 181 (2000) p303-311

**Jiang** S., Luo T., Hwang B.C., Smektala F., Seneschal K., Lucas J., Peyghambarian N., ‘Er<sup>3+</sup> doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length’, *J. Non-Cryst. Solids*, 263&264 (2000) p364-368

**Levenson** M.D., Kano S.S., ‘Introduction of nonlinear laser spectroscopy’, Academic Press, INC. (London) LTD (1988)

**Li** K., Xiong Z., Peng G.D., Chu P.L., ‘Direct measurement on nonlinear refractive index with an all-fibre Sagnac interferometer’, *Opt. Comm.*, 136 (1997) p223-226

**Martin** M.O., Thèse, Université de Bordeaux I, (1998)

**Mori** A., Ohishi Y., Sudo S., 'Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier', *Elect. Lett.*, 33 N°10 (1997) p863-864

**Nazabal** V., Thèse, Université de Bordeaux I, 1999

**Pantell** R.H., Sadowski R.W., Digonnet M.J.F., Shaw H.J., 'Laser-diode-pumped nonlinear switch in erbium-doped fiber', *Optics letters*, 17 n°14 (1992) p1026-1028

**Pantell** R.H., Digonnet M.J.F., Sadowski R.W., Shaw H.J., 'Analysis of nonlinear optical switching in an erbium doped fiber', *J. Lightwave Technol.*, 11 n°9 (1993) p1416-1424

**Powell** R.C., Payne S.A., Chase L.L., Wilke G.D., 'Four- wave mixing of Nd<sup>3+</sup> doped crystals and glasses', *Phys. Rev. B*, 41 n°13 (1990) p8593-8602

**Santran** S., Thèse, Université de Bordeaux I, (2000)

**Weaver** S.C., Payne S., 'Determination of excited-state polarizabilities of Cr<sup>3+</sup> doped materials by degenerate four-wave mixing', *Phys. Rev. B*, 40 n°16 (1989) p10727-10740

**Xia** G., Wu Z., Lin Y., Chen J., Tao S., 'A simple model of erbium-doped fibre amplifier', *J. Opt.*, 29 (1998) p298-301

**Yan** Y.C., Faber A.J., de Waal H., Kik P.G., Polman A., 'Erbium-doped phosphate waveguide on silicon with 4.1dB/cm gain at 1.535 $\mu$ m', *Appl. Phys. Lett.*, 71 N°20 (1997) p2922-2924

## CONCLUSION GENERALE



Cette étude avait, pour objectif, l'élaboration et la caractérisation de matériaux associant non linéarité et amplification en vue d'application dans des systèmes optiques utilisables dans le domaine des télécommunications (1520-1570nm). L'originalité de ce sujet réside dans la mesure, en résonance, de la non linéarité résolue dans le temps afin de mieux comprendre la relation existant entre les propriétés non linéaires et celles d'amplification.

Pour cette étude, le matériau codopé ytterbium / erbium devait présenter les caractéristiques suivantes :

--- une bonne qualité optique, rendue possible par la mise au point d'un procédé d'élaboration

--- une 'bonne' stabilité vitreuse, c'est-à-dire un écart important entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation

--- une capacité optimale d'incorporation de terres rares avec une extinction de luminescence par effet de concentration minimale

--- de bonnes performances d'amplification vers 1500nm, à savoir une section efficace d'absorption du niveau  $^4I_{11/2}$  (vers 980nm) maximale, une section efficace d'émission du niveau  $^4I_{13/2}$  (vers 1500nm) élevée, une durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  la plus longue et la plus proche possible de la durée de vie radiative et enfin un transfert entre ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$  efficace.

--- une variation importante de la susceptibilité de troisième ordre autour de la résonance à 1535nm (transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )

Pour répondre à ce cahier des charges, notre choix s'est porté sur des verres borophosphates de niobium et des verres tellurites dopés aux ions  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium de composition respective:

◆  $(1-x) (0,514 Ca(PO_3)_2 - 0,436 NaPO_3 - 0,05 Na_2B_4O_7) - x Nb_2O_5$  avec  $x = 0,025 ; 0,30 ; 0,40$

◆  $(1-x) TeO_2 - x Na_2B_4O_7$  avec  $x = 0,0125 ; 0,025 ; 0,05$  et  $0,09$ .

Dans ce mémoire, les protocoles d'élaboration, l'analyse structurale et l'étude complète des propriétés spectroscopiques ont été décrits. De plus, les résultats sur l'étude du gain et de la non linéarité, en résonance, résolue dans le temps, en jouant sur l'inversion de population du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ , ont également été présentés.

A l'issue de ce travail, les résultats obtenus pour les deux matrices vitreuses étudiées peuvent se résumer comme suit :

### Verres borophosphates de niobium

• *L'étude structurale* du réseau vitreux avec l'introduction croissante d'oxyde de niobium, a mis en évidence, un passage progressif, sans décondensation notable, de la structure borophosphate

contenant des polyèdres  $\text{NbO}_6$  isolés et distordus à une structure phosphoniobate fortement réticulée avec un arrangement bi et tridimensionnel de  $\text{NbO}_6$  peu déformés. La formation de ce nouvel édifice structural entraîne une forte diminution du taux d'atomes de bore en coordinence 4.

• *L'étude spectroscopique* des verres dopés terres rares a montré que la transformation progressive de l'environnement **de la terre rare dans un site non centrosymétrique**, constitué de groupements phosphates puis, mixte, phosphoniobates à forte concentration de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , contribue à accroître :

- **l'émission** à partir niveau  ${}^4\text{I}_{13/2}$  (vers  $1,5\mu\text{m}$ ) **engendrée par une diminution des groupements hydroxyles à l'origine de l'extinction de luminescence, cette réduction pouvant être optimisée par un traitement de fluoration.**
- **la probabilité de transition** ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ )

• *La mesure du gain* est en accord avec les résultats de l'étude spectroscopique, à savoir : **une concentration élevée en oxyde de niobium couplé à un codopage ytterbium / erbium adapté permettant d'optimiser les performances amplificatrices du verre borophosphate de niobium.**

### Verres tellurites

• *L'analyse structurale* a montré que les atomes de tellure appartenant à des bipyramides trigonales dans le verre  $\text{TeO}_2$ , deviennent distordus avec l'introduction de tétraborate de sodium sous l'effet d'un changement de coordinence des atomes de bore qui passent d'un site tétraédrique à un site triangulaire, dépolymérisant partiellement le réseau tellurite.

• *L'étude spectroscopique* a permis de mettre en évidence un **site non centrosymétrique de la terre rare principalement constitué d'entités  $\text{TeO}_{3+1}$** . L'effet d'addition de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  favorise la transition non radiative  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  par l'énergie vibrationnelle des groupements  $\text{BO}_3$  mais en contrepartie, à forte concentration, est responsable de l'introduction d'ions  $\text{OH}^-$  qui accroît l'extinction de luminescence du niveau  ${}^4\text{I}_{13/2}$ .

• **La mesure de gain a montré que l'efficacité du pompage à 980nm était liée à la présence des groupements borates dans le réseau tellurite.** L'optimisation du gain est tributaire de l'existence de groupements  $\text{BO}_3$  dans les verres codopés ytterbium / erbium.

### Relation entre la non linéarité et la luminescence

*L'interprétation de l'effet de la résonance à deux niveaux sur la non linéarité d'un matériau amplificateur a pu être tentée en utilisant la relation de Kramers – Krönig.*

• Dans les verres borophosphates, aucune variation significative de l'indice non linéaire vers 1500 et 1535nm n'a pu être observée avec une teneur variable en terres rares en raison, **probablement, d'une probabilité de transition 4f – 4f de l'ion Er<sup>3+</sup> trop faible. Cette observation peut être reliée à la faiblesse des sections efficaces d'absorption et d'émission traduisant un moment dipolaire plus petit, contrairement aux verres tellurites.**

• Dans le cas des verres tellurites, *les mesures de l'indice non linéaire* ont montré une faible contribution de la matrice sur la non linéarité à 1500 et 1535nm avec l'ajout de terres rares. Cet effet est en relation avec la transformation des entités TeO<sub>4</sub> en TeO<sub>3+1</sub>, moins hyperpolarisables, en présence du tétraborate de sodium dans le verre.

**Les mesures de l'indice non linéaire à 1535nm, correspondant à des mesures au maximum de la résonance,** ne varient pas avec la teneur en ions Er<sup>3+</sup>.

**Les mesures de l'indice non linéaire à 1500nm, considérées proches de la résonance, sont liées à l'hyperpolarisabilité d'un système porté dans un état excité.** Elles diminuent avec la concentration d'entités résonantes et donc avec l'inversion de population sur le niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> à 1535nm. **La relation entre l'indice non linéaire à 1500nm et l'inversion de population sur le niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> de Er<sup>3+</sup> est confirmée par l'augmentation du n<sub>2</sub> après excitation à 980nm dépeuplant le niveau à 1535nm par un processus de 'Up Conversion'.**

En résumé, il a été montré qu'il est possible de contrôler le gain et la non linéarité grâce à la corrélation établie entre :

- l'analyse structurale
- l'étude des propriétés spectroscopiques
- le gain et les propriétés non linéaires qui dépendent des probabilités de transition 4f – 4f

L'ensemble des résultats permet de mieux comprendre et prédire la variation de l'indice non linéaire en résonance.

### Perspectives...

**D'un point de vue scientifique,** cette étude a permis de mettre en évidence **un nouvel effet reliant la non linéarité à une transition 4f – 4f d'un ion de terre rare.** Afin de mieux comprendre ce phénomène, une étude exhaustive autour de la bande de transition <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup> doit être menée. D'autre part, il serait intéressant d'étudier ce même effet autour de la transition de différentes terres rares, suivant les probabilités de transition, et de corréler la variation d'indice à la position de la bande de transfert de charge oxygène – terre rare dans différentes matrices.

Il est également important d'étudier la variation de l'indice non linéaire en régime de propagation afin d'augmenter la sensibilité de la mesure et de se placer dans un cadre plus proche de son application.

La compréhension de la relation existant entre la non linéarité et la résonance d'un système permet d'envisager une application de ces matériaux comme *coupleurs optiques directionnels ou comme miroirs à boucle non linéaire* qui permettent la commutation d'un faisceau en fonction de la puissance de pompe. Ces différentes applications nécessitent la fabrication de guides d'onde. A travers différentes collaborations (le laboratoire Verres et Céramiques de Rennes, le C.P.M.O.H. de Bordeaux et la société Geoo), il a été montré qu'il est possible de fibrer et de réaliser des guides d'onde planaires à partir des verres borophosphates de niobium. Les verres tellurites présentant des indices non linéaires plus importants, la mise en forme de ces verres doit être également testée.

L'ensemble des résultats permet, également, de proposer de nouveaux types de verres amplificateurs à large bande et de nouveaux verres dopés aux ions  $\text{Yb}^{3+}$  pour des applications lasers femtosecondes grâce à l'obtention d'un spectre d'émission large et de sections efficaces élevées.





## **Résumé**

Ce travail s'insère, non seulement, dans la compréhension de la relation entre la résonance des terres rares et l'indice non linéaire, mais aussi, dans la recherche de nouveaux matériaux dopés terres rares pour la commutation optique. L'introduction d'oxyde d'erbium dans des verres tellurites et borophosphates de niobium, présentant intrinsèquement une non linéarité optique de 3<sup>ème</sup> ordre élevée, a été étudiée.

Il a été montré qu'il est possible de contrôler le gain et la non linéarité de matériaux dopés grâce à la corrélation établie entre l'analyse structurale et l'étude des propriétés spectroscopiques, de gain et de non linéarité qui dépendent des probabilités de transition 4f–4f.

L'ensemble des résultats permet de mieux comprendre et prédire la variation de l'indice non linéaire d'un matériau amplificateur.

## **Mots Clés :**

Verres borophosphates de niobium	Erbium
Verres tellurites	Ytterbium
Spectroscopie vibrationnelle (IR en réflexion, Raman)	Europium
Spectroscopie d'absorption X (XANES, EXAFS)	Luminescence
Susceptibilité d'ordre 3	Amplification
Optique Non Linéaire	

## **Summary**

This study fits, non only, into the understanding of the relation between the rare earth and the non linear index, but also, into the search of new rare earth doped materials for optical commutation. The erbium oxide introduction in tellurite and borophosphate glasses, showing intrinsically high third order nonlinearity, has been studied.

It has been demonstrated that it is possible to correlate the gain and the nonlinearity in doped materials with the structural analysis and the spectroscopic properties. The influence of the 4f – 4f transition probability on the nonlinearity has been discussed.

All the results allow to understand and to predict the nonlinear index variation of an amplifier material.

## **Key Words :**

Niobium borophosphate glasses	Erbium
Tellurite glasses	Ytterbium
Raman and IR spectroscopies	Europium
XANES and EXAFS spectroscopies	Luminescence
Third order susceptibility	Amplification
Nonlinear Optic	

2002

**Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions  
de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé.**

Laëticia PETIT