



HAL
open science

Verres de sulfures: spectroscopie des ions de terres-rares, fibres microstructurées et nouvelles compositions

Jenny Le Person

► **To cite this version:**

Jenny Le Person. Verres de sulfures: spectroscopie des ions de terres-rares, fibres microstructurées et nouvelles compositions. Matériaux. Université Rennes 1, 2004. Français. NNT: . tel-00009279

HAL Id: tel-00009279

<https://theses.hal.science/tel-00009279>

Submitted on 18 May 2005

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.

N° Ordre : 3029
de la thèse

THÈSE

Présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Pour obtenir

Le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

Mention Chimie

Par

Jenny LE PERSON

Équipe d'accueil : Laboratoire Verres et Céramiques UMR 6512
Université de Rennes 1

École doctorale : Science de la Matière
UFR Structure et Propriétés de la Matière

**VERRES DE SULFURES : SPECTROSCOPIE DES IONS DE TERRES-RARES,
FIBRES MICROSTRUCTURÉES ET NOUVELLES COMPOSITIONS**

Soutenue le 10 septembre 2004 devant la commission d'examen

COMPOSITION DU JURY :

J.L. ADAM	Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1, Rennes	
R. BALDA	Professeur, Universidad del País Vasco, Bilbao, Espagne	
D. BOSCH	Ingénieur de Recherche à l'ENSSAT, Université de Rennes 1, Lannion	
B. BOULARD	Maître de conférence, Université du Maine, Le Mans	<i>Rapporteur</i>
A. BOURGET	Directeur Général, UMICORE IR-Glass, Acigné	
B. JACQUIER	Directeur de recherche CNRS, Université Claude Bernard-Lyon 1	<i>Rapporteur</i>

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1	
<i>Verres du système GeGaSbS et spectroscopie des ions de terres-rares : Généralités</i>	
1. Introduction	5
2. Synthèse et propriétés des verres du système Ge-Ga-Sb-S	6
2.1. Les produits de départ	6
2.2. Purification du Soufre	7
2.3. Synthèse d'échantillons	8
2.4. Propriétés thermiques	11
2.5. Propriétés optiques	12
2.5.1. Transmission dans le visible	12
2.5.2. Transmission dans l'infrarouge	14
2.5.3. Autres propriétés	15
3. Spectroscopie des ions de terres rares	16
3.1. Les ions de terres rares	16
3.2. Interaction du rayonnement avec les ions terres rares	18
3.2.1. Absorption	18
3.2.2. Emission	19
a) Emission stimulée	19
b) Emission spontanée	20
3.2.3. La relaxation multiphonon	20
3.2.4. Absorption dans l'état excité	21
3.2.5. Transfert d'énergie	22
a) Relaxation croisée	22
b) Addition de photons par transfert d'énergie APTE	23
1.1.6. Durée de vie	24
4. Conclusion	24
Bibliographie	25

CHAPITRE 2

Verres de chalco-halogénures des systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MCl}_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Cd}$).

1. Introduction	27
2. Addition d'halogènes	28
2.1. Effet de l'addition d'halogènes	28
2.2. Choix des halogénures	29
3. Synthèse	30
4. Système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaCl}_2$	31
4.1. Domaine vitreux	31
4.2. Caractéristiques thermiques	33
5. Système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$	36
5.1. Domaine vitreux	36
5.2. Caractéristiques thermiques	38
6. Propriétés physiques	40
6.1. Propriétés optiques	40
6.1.1. Indice de réfraction	40
6.1.2. Transmission aux courtes longueurs d'onde	41
6.1.3. Transmission infrarouge	43
6.2. Durabilité chimique	45
6.2.1. Vis-à-vis de l'air	45
6.2.2. Vis-à-vis de l'eau	47
6.3. Autres propriétés : densité, microdureté et dilatation thermique	51
7. Caractérisation structurale	56
7.1. Structure des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$	56
7.2. Structure des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3 - \text{MCl}_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Cd}$)	60
7.2.1. Verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3 - \text{BaCl}_2$	60
7.2.2. Verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3 - \text{CdCl}_2$	61
8. Conclusion	64
Bibliographie	65

CHAPITRE 3

Spectroscopie de verres de sulfures dopés terre-rare.

1. Introduction	69
2. Définitions	70
2.1. Absorption	70
2.2. Emission	71
2.3. Durée de vie	72
3. Analyse de Judd-Ofelt	73
4. Relaxations multiphonons	76

Partie A : Relaxations multiphonons dans les verres du système GeGaSbS dopés Er^{3+} , Dy^{3+} et Ho^{3+} .

1. Introduction	79
2. Analyse des spectres d'absorption	81
2.1. Préparation des échantillons	81
2.2. Absorption depuis l'état fondamental	82
3. Détermination des probabilités d'émission radiative par analyse de Judd-Ofelt et méthode de Futchbauer-Ladenburg appliquées aux ions Dy^{3+}, Ho^{3+} et Er^{3+}	87
3.1. Cas de l'holmium	87
3.2. Dysprosium	90
3.3. Erbium	91
3.4. Méthode de Fuchtbauer-Ladenburg	92
4. Détermination de la loi du gap dans la matrice GeGaSbS	93

4.1. Mesure des durées de vie	94
4.1.1. Niveau 5F_5 de Ho^{3+}	95
4.1.2. Niveaux ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{11/2}$ (${}^6H_{9/2}$) et ${}^6H_{11/2}$ de Dy^{3+}	96
4.1.3. Niveau ${}^4I_{9/2}$ de Er^{3+}	98
4.2. Détermination des probabilités de relaxations multiphonons	99
4.2.1. Niveau ${}^6F_{5/2}$ du dysprosium	100
4.2.2. Niveaux ${}^6F_{11/2}$ - ${}^6H_{9/2}$ du dysprosium	101
4.2.3. Niveaux ${}^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}), ${}^4I_{9/2}$ (Er^{3+}) et 5F_5 (Ho^{3+})	102
4.3. Tracé de la loi du gap	103
5. Conclusion	105

Partie B : Spectroscopie de l'ion Yb^{3+} dans les verres de sulfures et d'halogéno-sulfures.

1. Introduction	107
2. Choix de la matrice vitreuse - Synthèse	109
3. Indice de réfraction	111
4. Absorption de l'ytterbium dans les verres de sulfures	113
4.1. spectres comparés dans la gamme 900-1100 nm	113
4.2. Sections efficaces d'absorption	116
4.3. Processus de thermalisation	118
4.3.1. Principe	118
4.3.2. Absorption	119
4.3.3. Emission	121
4.4. Désommatation haute et basse température	124
4.4.1. Matrice $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{64,3}Yb_{0,7}$ (2S2G)	125
4.4.2. Matrice $Ge/In/S/CsI$	128
4.4.3. Matrice $Ge/Ga/S/CsCl$	135
5. Durée de vie radiative	142
6. Déclins de fluorescence- Durées de vie expérimentale	143
7. Conclusion	147
Bibliographie	149

Chapitre 4- Mise en forme des verres du système GeGaSbS

Partie A : Fibres conventionnelles

1. Introduction	153
2. Principe de la propagation de la lumière	154
2.1. Propagation dans une fibre optique	155
2.2. Modes de propagation	157
3. Pertes	159
3.1. Atténuation	159
3.1.1. diffusion intrinsèque	159
3.1.2. diffusion extrinsèque	160
3.1.3. Absorption	160
3.1.4. Pertes totales intrinsèques	160
3.2. Dispersion	161
3.2.1. Dispersion chromatique	161
3.2.2. Dispersion modale	161
3.3. Pertes par courbures	162
3.4. Pertes de couplage	162
4. Principe de l'amplification	162
5. Fibres de sulfures	164
5.1. Choix de la composition	164
5.2. Tour de fibrage	166
6. Fibre de sulfure monoindice	168
6.1. Fibrage	168
6.2. Mesure d'atténuation	171
6.2.1. Principe	171
6.2.2. Atténuation d'une fibre 2S2G monoindice	171
6.3. Fluorescence du Dy³⁺ et Tm³⁺ sur fibre	173
6.3.1. Choix des terres rares	173
6.3.2. Fluorescence sur fibre monoindice	174

7. Elaboration de préformes double-indice	175
7.1. Méthode « barreau dans tube »	175
7.2. Préparation d'un tube de verre	176
7.3. Fibrage d'une baguette	178
7.4. Fibres à structure coeur-gaine	179
7.4.1. Interface coeur-gaine	179
7.4.2. Analyse au microscope électronique à balayage	181
7.5. Fluorescence sur fibre	183
7.6. Elaboration de fibres monomodes	185
7.6.1. Cas d'une fibre monomode	185
7.6.2. Etapes d'étirage-manchonnage	185
7.6.3. Fibres à structure monomode	188
7.6.4. Caractérisation optique	190
8. Conclusion	194
Bibliographie	195

Chapitre 4 - Partie B

Fibres microstructurées

1. Introduction	197
2. Fibres de type bande interdite photonique (PBGF) en verre GeGaSbS	200
2.1. Principe du cristal photonique	200
2.2. Guidage dans les fibres à bande interdite photonique - Applications	201
2.3. Fibres type bande interdite photonique en verre GeGaSbS	202
2.3.1. Intérêt des fibres à bande interdite photonique en verre de chalcogénure	202
2.3.2. Préparation de fibres à bande interdite photonique GeGaSbS	203
3. Fibres à trous (HF) en verre GeGaSbS	208
3.1. Propriétés des fibres à trous : généralités	209
3.1.1. Mécanisme de guidage	209
3.1.2. Domaine monomode	209
3.1.3. Aire effective de mode	212
3.1.4. Dispersion chromatique	213
3.1.5. Origines des pertes	214
3.1.6. Régularité de la structure	215
3.2. Fibres à trous en verre 2S2G	215
3.2.1. Préparation de la préforme	215
3.2.2. Fibrage d'une préforme microstructurée	216
3.2.3. Modélisation-Simulation	219
3.2.4. Champ proche	220
3.2.5. Méthode « barreau dans tube »	222
4. Conclusion	228
Bibliographie	229
Conclusion Générale	233

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

La silice, de composition chimique SiO_2 , est un constituant très répandu dans le monde minéral et animal. Son aspect le plus courant est une des formes allotropiques de la silice cristallisé, le quartz, mais se présente également sous une forme vitreuse. La silice vitreuse est le formateur de verre par excellence [Zarzycki] et présente des applications nombreuses dans les domaines de l'industrie verrière (emballage, verre flotté, fibres d'isolation, abrasifs...) et de la technologie de pointe (télécommunications optiques, capteurs à fibres pour la médecine...).

Dans le domaine des télécommunications optiques, la fibre de silice est un matériau irremplaçable depuis les dernières 25 années. Dans les années 60-70, les réseaux de transports reposaient sur deux types de systèmes, le câble coaxial en cuivre et les faisceaux hertziens. La possibilité de réaliser des guides d'ondes optiques en fibre de silice était encore irréaliste, les fibres atteignant une atténuation de l'ordre de 1000 dB/km. L'apparition des premiers systèmes de transmission optique dans les années quatre-vingt coïncide avec l'avènement de fibre de silice présentant une atténuation compatible avec les exigences du réseau et des sources. Les fibres de silice de ligne présentent actuellement une atténuation de l'ordre de 0,1 dB/km, soit quasiment la limite imposée par la nature physique de la silice. De ce point de vue, la fibre de silice constitue un outil quasi-idéal pour les télécommunications. En effet, l'amplification optique à 1,5 μm est possible dans une fibre dopée erbium (EDFA), cette longueur d'onde correspondant au minimum de pertes des fibres de silice.

Malgré toutes ses qualités, la silice ne peut subvenir à toutes les applications liées à la spectroscopie des ions de terre-rare et à la non-linéarité. En effet, la silice est un matériau peu non-linéaire et présente des énergies de phonons élevées rendant inactives certaines transitions de terres-rares (notamment l'émission du praséodyme à 1,3 μm). L'utilisation de matériaux originaux, à forts indices de réfraction linéaires et non-linéaires et à faibles énergies de phonon, tels que les verres de chalcogénures, permet d'envisager des applications comme l'amplification large bande (1,3-1,5 μm), la régénération et la commutation tout optique.

Les travaux de recherche présentés ici concernent l'étude de fibres optiques et verres de chalcogénures transmettant dans l'infrarouge. Dans un première partie, générale, la synthèse et les propriétés thermiques, physiques et mécaniques des verres de sulfures du système GeGaSbS, matériaux de base de la majeure partie de cette étude, sont présentées. La spectroscopie des verres dopés par les ions terres-rares est également abordée.

L'objet du deuxième chapitre est la recherche de nouvelles compositions vitreuses afin d'obtenir des verres de bande interdite optique étendue vers les courtes longueurs d'onde. Le principal inconvénient des verres de chalcogénures est la transmission réduite des ces matériaux vers les courtes longueurs d'onde, bloquant l'accès à certaines transitions de terres rares. Ces nouvelles compositions ont été obtenues en ajoutant au système vitreux de référence GeS₂-Ga₂S₃ des chlorures de métaux lourds MCl₂ (M =Ba, Cd). Les caractérisations thermiques, optiques, physiques ainsi qu'en termes de durabilité chimique et d'organisation structurale des compositions vitreuses permettent de mesurer l'impact de l'insertion d'halogènes dans les verres de sulfures.

Les verres de sulfures du système Ge-Ga-Sb-S (2S2G) présentent une potentialité pour l'amplification entre 1,3 et 1,47 μm par dopage des terres rares Pr³⁺, Dy³⁺ et Tm³⁺. Pour réaliser des applications en optique active, il est important de prédire les probabilités de transitions non-radiatives en terme de paramètres fondamentaux du matériaux. La « loi du gap » relie la probabilité de relaxation multiphonon W_{MP} au gap en énergie entre deux niveaux excités consécutifs. Dans les sulfures, cette « loi du gap » n'a pas encore été clairement démontrée et fait l'objet d'une première partie concernant la spectroscopie des ions de terres-rares dans les verres de sulfures. Ces travaux ont été menés en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon.

La faible énergie de phonon des matrices sulfure permet également d'envisager le refroidissement, via une excitation laser, d'un échantillon de verre dopé ytterbium grâce à la fluorescence anti-Stokes. Dans la seconde partie de chapitre consacrée à la spectroscopie, les propriétés de l'ytterbium ont été ainsi étudiées dans différentes matrices sulfures et halogéno-sulfures. Cette étude a été menée en collaboration avec le département de physique appliquée de l'université du pays basque de Bilbao, Espagne.

Le dernier chapitre a pour objet la mise en forme de verres du système GeGaSbS. La mise en forme et les paramètres de préparation de fibres optiques monomodes et multimodes sont décrits. La fluorescence infrarouge du dysprosium et du thulium dans ces structures a été étudiée. Dans une seconde partie, une nouvelle classe de fibres optiques est présentée. L'étude de la mise en forme de fibres microstructurées a été réalisée. Les premières fibres microstructurées en verre de sulfures GeGaSbS ont été obtenues et étudiées en collaboration avec l'ENSSAT de Lannion.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES VERRES DU SYSTÈME

GeGaSbS DOPÉS TERRES-RARES

1. Introduction

Le principal attrait des verres de chalcogénures est leur faible énergie de phonons dont résultent des rendements quantiques de fluorescence importants dans le cas de dopage terre-rare. Les données présentées ici se limitent aux verres de sulfures du quaternaire Ge-Ga-Sb-S issus du système ternaire GeGaS stabilisé par l'antimoine [1].

Le système Ge-Ga-Sb-X (X= S, Se) a déjà fait l'objet d'études de caractérisation ou de spectroscopie [1]. Les verres de ce système sont particulièrement stables puisque certaines compositions ne présentent pas de phénomène de cristallisation, comme le verre $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ plus couramment nommé 2S2G. Les trois domaines vitreux du système quaternaire Ge-Ga-Sb-S obtenus suivant les pourcentages en antimoine, 5 %, 10% et 20%, sont présentés sur la figure 1.1.

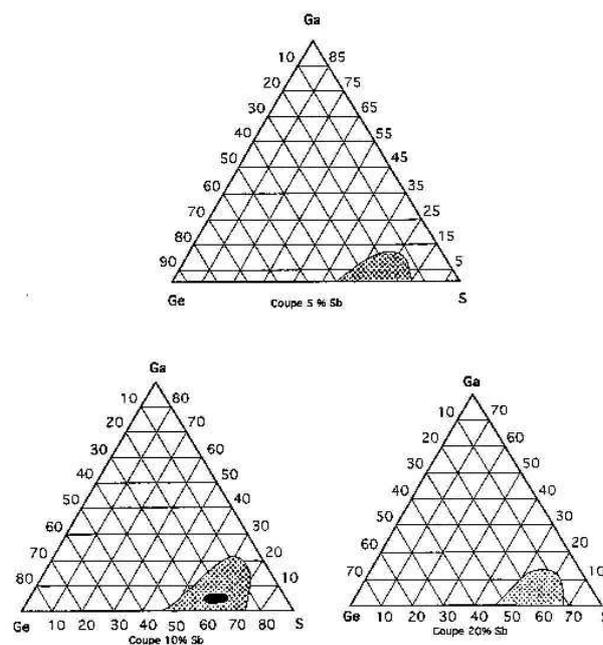


Figure 1. 1 : Domaines vitreux dans le système quaternaire Ga-Ge-Sb-S [1].

Dans ce chapitre, les procédés de synthèse et de purification des verres du système quaternaire Ga-Ge-Sb-S sont détaillés. Certaines impuretés, en particulier les liaisons S-H, responsables de la baisse du rendement quantique de fluorescence, doivent en effet être minimisées.

Les propriétés physico-chimiques et optiques de la composition vitreuse $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ sont présentées.

En second lieu, les mécanismes d'absorption et de relaxations radiatives et non-radiatives des ions de terres-rares sont rappelés.

2. Synthèse et propriétés des verres du système Ge-Ga-Sb-S

2.1. Les produits de départ

La synthèse de verre de bonne qualité optique nécessite certaines précautions, notamment la sélection de produits de départ de grande pureté chimique, comme indiqué dans le tableau 2.1. La synthèse nécessite d'être réalisée en enceinte fermée en raison de la pression de vapeur importante du bain fondu durant le traitement thermique et de la contamination possible des éléments par l'eau, les ions hydroxydes, l'oxygène et les poussières. Les impuretés chimiques peuvent entraîner la cristallisation du verre et sont responsables de l'altération de la qualité optique par formation de groupements chimiques tels que O-H, S-H, Ge-O se traduisant par la présence de bandes d'absorption sur le spectre de transmission du verre. Les impuretés peuvent également provoquer la désexcitation des électrons 4f des terres-rares par voie non-radiative dans le cas d'un dopage.

2.2. Purification du Soufre

Le soufre est l'élément majoritaire entrant dans la composition du verre 2S2G et est aussi le plus générateur d'impuretés. L'utilisation d'un produit STREM de qualité 5N n'est pas suffisante pour s'affranchir des impuretés, se traduisant par la présence de bande d'absorption caractéristique de la vibration des liaisons S-H, O-H. L'absence de la bande S-H constitue un critère de qualité du soufre.

La purification du soufre, dont le schéma est présenté à la figure 2.2, consiste à le chauffer dans une ampoule de Pyrex à 120°C pendant 12 h [1], sous vide pour séparer les impuretés volatiles comme H₂O et SO_x [2]. Les impuretés non volatiles comme le carbone et le CS₂ moléculaire seront éliminées par une étape de distillation, au moment de la synthèse du verre.

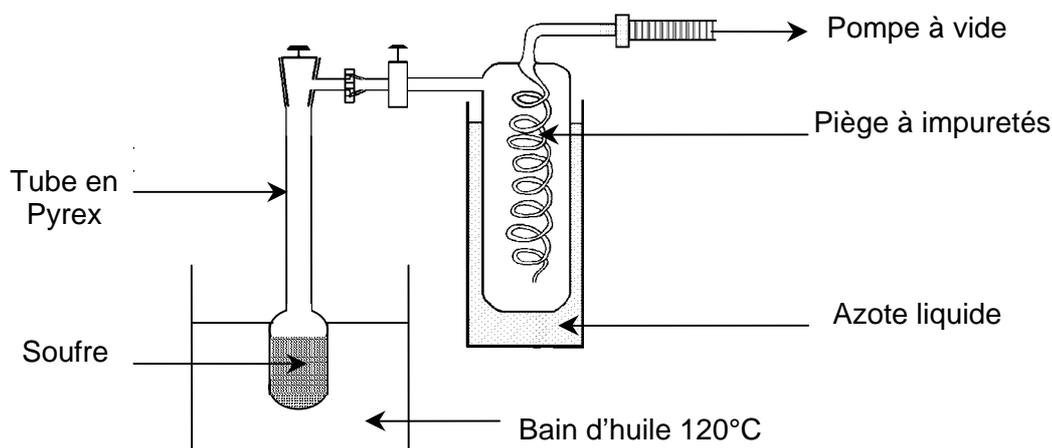


Figure 2.2 : Principe de la purification du soufre.

Une technique complémentaire de purification du soufre utilise le magnésium pour réduire les oxydes [3]. Cette technique, testée sur les verres 2S2G, permet de faire disparaître totalement les bandes d'absorption dues aux entités O-H et H₂O, comme indiquée à la figure 2.3. Une bande (positive ou négative) est observable à 4,26 μm quel que soit le verre. Cette bande provient de la différence de concentration entre le CO₂ de l'air et le CO₂ contenu dans l'enceinte du spectromètre lors du passage de la mesure de référence à la mesure de l'échantillon.

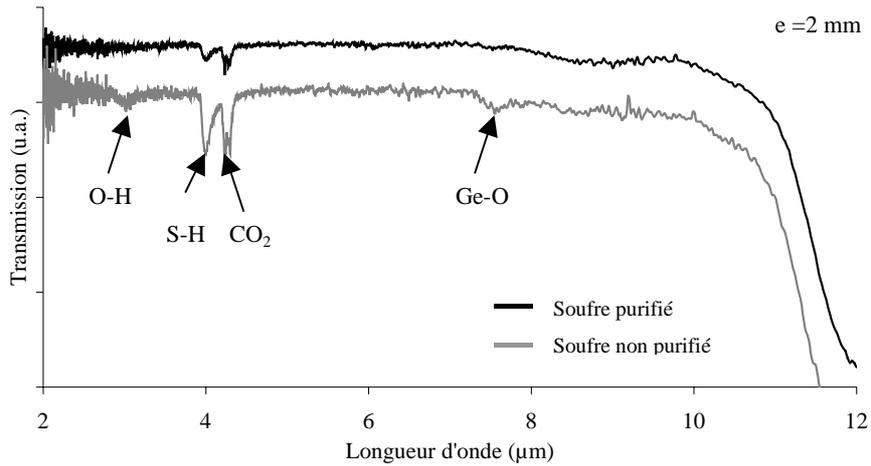


Figure 2.3 : Spectres de transmission de deux verres préparés dans un cas, à l'aide de soufre purifié, et dans l'autre cas de soufre non-purifié. Les courbes ont été décalées pour une meilleure lecture.

2.3. Synthèse d'échantillons

Les éléments de départ les plus sensibles à l'oxydation sont conservés et pesés avec une précision de 1 mg en boîte sèche sous atmosphère d'argon, comme dans le cas du soufre et des terres-rares, qu'elles soient sous forme métallique ou sulfure Ln_2S_3 . Les métaux Ge, Ga, Sb, préalablement nettoyés à l'éthanol absolu et séchés, sont pesés avec une précision de 0,1 mg. Le germanium fait l'objet d'une précaution particulière: le germanium est broyé, juste avant la synthèse, sous forme d'éclats massifs, pour éviter une oxydation qui est constatée lorsqu'il est sous forme divisée.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des produits de départs.

Elément	Origine	Pureté	Echantillonnage
Gallium	Cerac	99,99	Billes
Germanium	Umicore	99,999	Lingots
Antimoine	Cerac	99,999	Billes
Soufre	Strem	99,999	Plaquettes
Terres Rares			
Sulfure	Cerac	99,9 (RE)	Poudre
Métal	Strem	99,9 (RE)	Poudre

La figure 2.4. décrit schématiquement la synthèse de verres 2S2G sous vide. La synthèse des verres est effectuée dans un montage de silice, constituée de deux parties. La partie basse, constituée d'un tube simple, est destinée à recevoir les éléments métalliques Ge, Ga, Sb, et les terres-rares sous forme métallique ou de sulfure. Le soufre, préalablement purifié, est introduit dans la partie supérieure du montage de silice, l'ampoule-filtre, qui va permettre de le distiller. Ce montage est nettoyé par une solution d'acide fluorhydrique pour éliminer les traces d'oxydes et d'hydrogène, puis rincé à l'eau et à l'alcool et enfin séché sous vide à l'aide d'une pompe à vide turbomoléculaire LEYBOLD (10^{-5} mm Hg). La pompe est directement raccordée à un piège refroidi à l'azote liquide pour protéger celle-ci des éventuelles vapeurs issues des éléments et inversement, pour protéger les éléments de la pollution des vapeurs d'huile de la pompe.

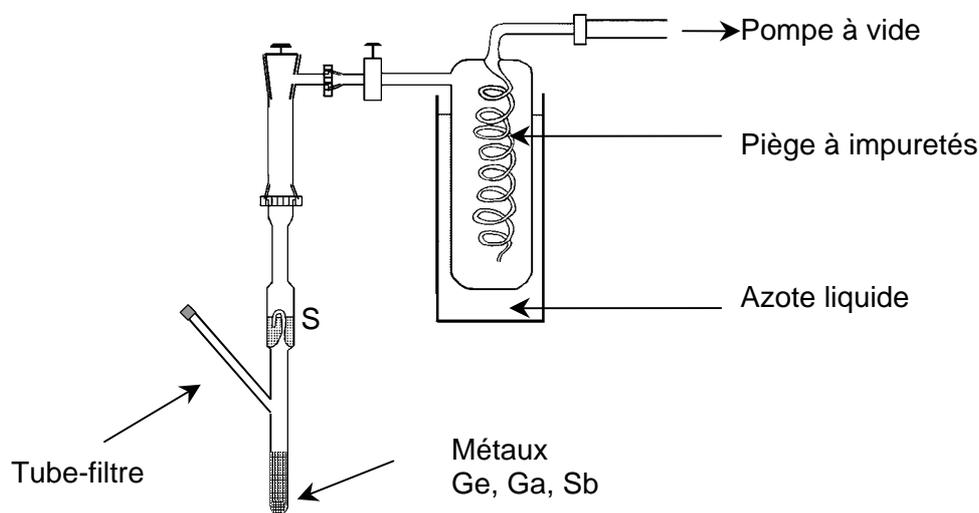


Figure 2.4 : Montage utilisé pour la synthèse des verres 2S2G.

Les éléments constituant le verre sont alors introduits dans le montage puis l'ensemble est porté sous vide pendant quelques heures. Le montage est ensuite scellé au-dessus de l'ampoule-filtre contenant le soufre. On procède alors à la distillation du soufre, dont le procédé est décrit sur la figure 2.5, qui permet d'éliminer les dernières traces d'impuretés ayant des températures d'ébullition supérieures à celle du soufre, notamment les impuretés carbonées. Le soufre viendra se condenser dans la partie froide du montage contenant les autres éléments. Les éléments métalliques ne peuvent être distillés en présence de soufre en raison de leurs tensions de vapeur très faibles, comparée à celle du soufre qui sature l'ampoule.

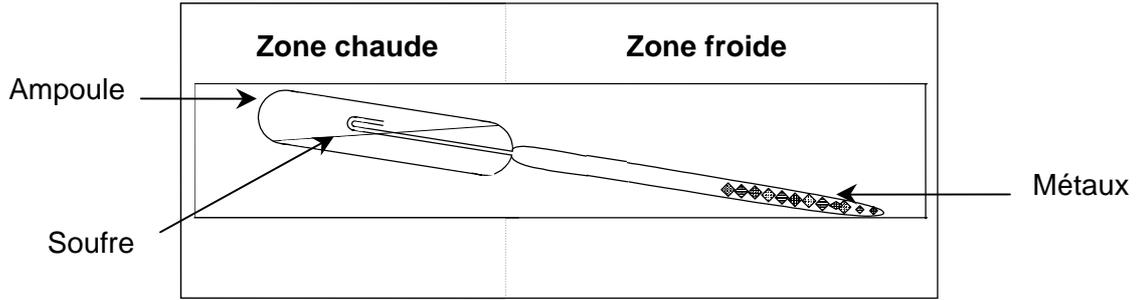


Figure 2.5: Montage de la distillation du soufre.

Les éléments constituant le verre étant réunis dans le tube réactionnel en silice, celui-ci est scellé afin de le séparer du filtre. Le tube est introduit dans un four basculant assurant une montée en température lente d'environ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 800°C , température de réaction. La procédure thermique pour le verre 2S2G est décrite à la figure 2.6. Le mélange est maintenu à cette température pendant 12 h pour une bonne homogénéisation du bain fondu et assurer ainsi la réaction des éléments entre eux.

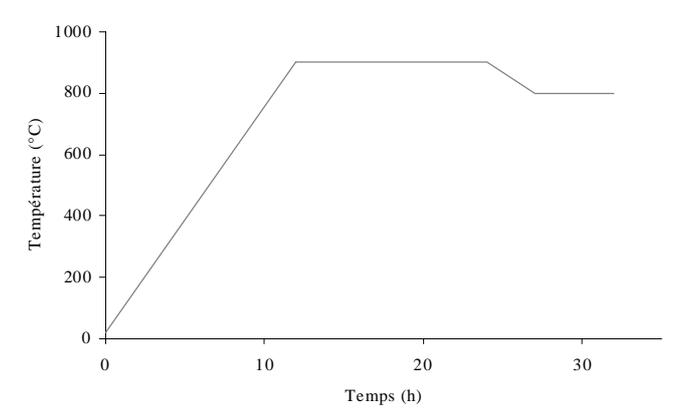


Figure 2.6 : Procédure thermique des verres 2S2G.

Après la phase de fusion, la température du four est réduite à 700°C en deux heures afin de diminuer les pressions de vapeur au-dessus du bain fondu et de faciliter la trempe. Le four est maintenu dans une position fixe, proche de la verticale, pour que le verre puisse venir reposer au fond de l'ampoule. Après quelques heures à 700°C , l'ampoule est sortie du four, trempée à l'eau ou à l'air pour faciliter le décollement du barreau de la silice et placée dans un four de recuit, pendant quelques heures, à la température de transition vitreuse du verre T_g , pour dissiper les contraintes causées par la trempe.

2.4. Propriétés thermiques

Les caractéristiques thermiques des verres sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mettre en évidence les transformations endothermiques et exothermiques que subit un verre, sous atmosphère contrôlée, lorsque la température varie. Les variations de température et flux de chaleur associées aux transitions des matériaux sont ainsi mesurés en fonction de la température. La transition vitreuse et la cristallisation sont deux types de transformations thermiques importantes pour un verre. A ces transformations sont associées la température de transition vitreuse T_g et la température de cristallisation T_x .

La transition vitreuse est détectée par un changement de la ligne de base horizontale. La température de transition vitreuse T_g , caractéristique essentielle du verre, correspond au point d'inflexion de la courbe. D'un point de vue physique, la température de transition vitreuse T_g correspond à une viscosité du matériau égale 10^{13} poises. En-dessous de cette température, la viscosité étant infinie, le verre a un comportement du type solide. Au-dessus de cette température, la viscosité du matériau diminuant progressivement, le matériau acquiert un comportement de type liquide qui permet sa mise en forme.

La cristallisation du verre est caractérisée par un pic exothermique sur le thermogramme. La température de cristallisation T_x correspond à la transformation de l'ordre à courte distance, typique des liquides et des gaz, pour un ordre à longue distance comme dans les cristaux. A cette température, la faible viscosité permet une mobilité importante des atomes et par conséquent leurs réarrangements conduit à la formation d'un réseau ordonné. Le matériau perd alors ses propriétés mécaniques et ses propriétés de transparence.

La stabilité thermique des verres est déterminée à l'aide du critère qui consiste à mesurer l'écart entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation : $\Delta T = T_x - T_g$. Plus l'écart entre T_g et T_x est grand, plus le verre est thermiquement stable, on dispose alors d'une marge de sécurité pour la mise en forme des verres. La forme des pics de cristallisation nous renseigne également sur la stabilité des verres. Ainsi un pic de cristallisation large et de faible intensité signifie une faible cinétique de cristallisation et par conséquent une bonne stabilité thermique.

Le verre $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ a été choisi comme verre de base pour les parties « mise en forme » (chapitre IV) et « spectroscopie » (chapitre III) du fait de sa grande stabilité vis-à-vis de la cristallisation. En effet, ce verre ne présente pas de pic de cristallisation. Cette propriété est très importante pour un verre puisqu'elle détermine ses capacités à être moulé ou fibré. Un verre présentant un pic de cristallisation pour la même vitesse de chauffe risque de cristalliser plus facilement et nécessitera une trempe plus violente pour éviter la formation de cristaux.

2.5. Propriétés optiques

Le principal intérêt des verres 2S2G est leurs propriétés optiques. Le domaine de transparence du verre est compris entre 600 nm et 11,5 μm . Le verre 2S2G est transparent dans une partie du spectre visible, propriété intéressante pour l'alignement des systèmes infrarouges par un faisceau visible. On verra cependant que l'absorption aux courtes longueurs d'onde demeure significative jusque vers 1 μm ce qui perturbe, notamment, l'émission de l'ion Yb^{3+} (cf chapitre III. B) et justifie la recherche de matériaux à bande interdite plus large (cf chapitre II).

2.5.1. Transmission dans le visible

Le spectre visible / proche infrarouge d'un verre 2S2G est présenté à la figure 2.7. La couleur rouge du verre 2S2G est due à son band-gap optique dont la longueur d'onde associée est de 579 nm (pour $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$). La limite de transmission d'un matériau vers les courtes longueurs d'onde est due à l'absorption électronique ou absorption fondamentale du réseau. Ce phénomène intervient lorsque l'énergie d'un photon incident est suffisante pour faire franchir à un électron de la bande de valence la barrière d'énergie que constitue la bande interdite ou bandgap.

Dans le cas de matériaux vitreux à base d'oxydes, la bande interdite est liée à l'excitation d'électrons non-liants de l'oxygène. La longueur d'onde associée à la bande interdite se situe dans l'ultraviolet. Pour les verres de sulfures et les séléniures, les niveaux non-liants sont plus haut en énergie, l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction est donc plus faible. La longueur d'onde associée à la bande interdite de ces matériaux se décale vers le visible pour les verres au soufre (600 nm) et vers l'infrarouge pour les verres au sélénium (1 μm).

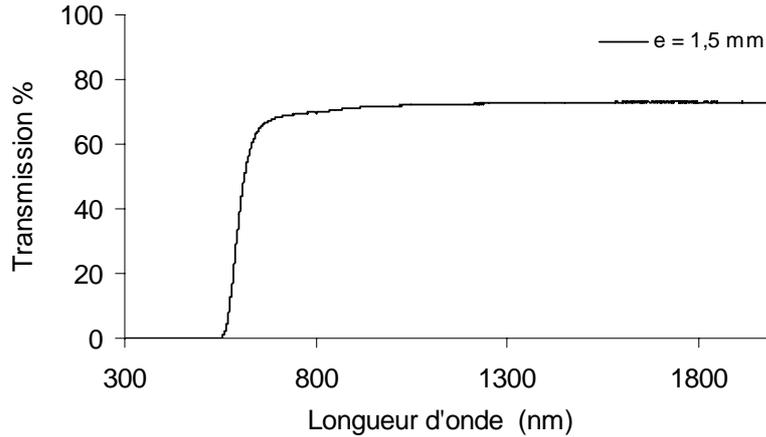


Figure 2.7 : Spectre en transmission d'un verre 2S2G sur la gamme 300-3000 nm.

On constate, vers les courtes longueurs d'onde, l'absence de pertes extrinsèques. Les pertes intrinsèques dans la gamme du visible sont attribuables en majeure partie à l'absorption électronique telle que décrite plus haut. L'absorption électronique suit la loi exponentielle d'Urbach donnée par l'équation 2.1 [4] et caractérisée par une zone d'absorption appelée queue d'Urbach qui peut s'étendre donc jusque vers 1 μm dans les verres de sulfures.

$$\alpha_{\text{Urbach}} = A \exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) \quad (2.1)$$

Avec A et a constantes dépendant du matériau et λ longueur d'onde.

Aux courtes longueurs d'onde, le signal est également affecté par la diffusion. Une partie de l'énergie du faisceau incident parcourant le matériau subit une diffusion liée à des fluctuations locales de densité et donc d'indice. La diffusion Rayleigh [5] par les atomes et molécules constituant le verre est la source majoritaire de pertes par diffusion. Elle varie en $1/\lambda^4$ ce qui la rend prépondérante vers les courtes longueurs d'onde.

La diffusion extrinsèque est quant à elle occasionnée par la présence de centres diffusants. Parmi ces centres diffusants se trouvent des cristaux, des bulles de gaz. Ces pertes par diffusion sont décrites par la diffusion Mie ($1/\lambda^2$) si la taille des particules parasites est de l'ordre de la longueur d'onde incidente.

2.5.2. Transmission dans l'infrarouge

La figure 2.8 présente le spectre de transmission infrarouge d'un verre 2S2G. La limite de transparence infrarouge du verre massif appelée absorption multiphonon se situe à la longueur d'onde de 11,5 μm pour le verre $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$. Cette coupure est due à la vibration fondamentale du verre combinée aux harmoniques des vibrations des liaisons chimiques du réseau vitreux. La valeur des vibrations fondamentales Ge-S et Ga-S se situe dans le domaine d'énergie de phonons 340 cm^{-1} à 370 cm^{-1} . L'énergie de phonon est liée à la masse des atomes, ce qui explique le déplacement de la coupure multiphonon vers l'infrarouge lointain dans le cas d'atomes lourds.

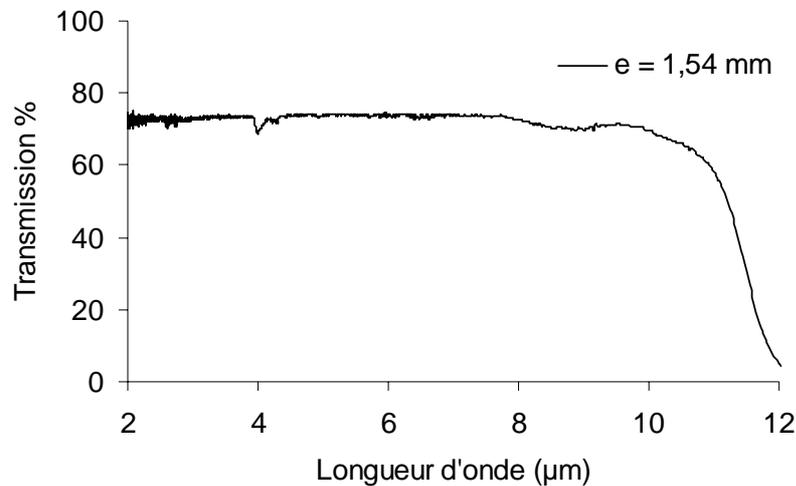


Figure 2.8 : Spectre de transmission infrarouge d'un verre 2S2G.

Cette faible énergie de phonon favorise certaines transitions radiatives d'ions terres-rares qui seraient de faibles rendements dans la silice, dont l'énergie de phonon est plus élevée. Cette propriété permet d'envisager l'utilisation de ces verres pour des applications telles que l'amplification optique large bande, c'est à dire pour des longueurs d'onde comprises entre 1,3 et 1,5 μm , domaine dans lequel aucune terre rare n'émet efficacement dans la silice.

La transmission du verre est limitée par les pertes par réflexion ou pertes de Fresnel. Elles sont liées au fort indice de réfraction du matériau comme l'indique la relation 2.2 :

$$R = \frac{1 - T_0}{1 + T_0} = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (2.2)$$

R étant la réflectivité à l'interface matériau-air, T_0 la transmission maximale et n l'indice de réfraction du verre à une longueur d'onde donnée.

Dans l'infrarouge, les pertes extrinsèques par absorption sont dues à la présence d'impuretés. Outre les éléments tels que les terres-rares ou les métaux de transition, les plus courants dans l'infrarouge sont les groupements tels que O-H (2,9 μm), S-H (4 μm) et H₂O (6,25 μm).

2.5.3. Autres propriétés

La viscosité mesurée entre 10^{14} et 10^7 poises présente une évolution lente avec la température, propice à la mise en forme du verre 2S2G. Cette propriété alliée à la grande stabilité thermique de ce verre va faciliter la mise en œuvre du fibrage.

Le verre 2S2G présente une grande stabilité à l'air et une absence de corrosion par l'humidité atmosphérique, même pour des températures supérieures à T_g , ce qui permet d'utiliser ce verre à des températures élevées sans altération des propriétés optiques. Les propriétés physiques de base du verre 2S2G [1] sont présentées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Caractéristiques physico-chimiques du verre de composition Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅. L'indice est mesuré à la longueur d'onde de 632,8 nm.

Composition	T_g (°C)	n	d	α (10^{-7} K^{-1})	H_v (kg/mm ²)
Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₅	310	2,366	3,2	162	173

3. Spectroscopie des ions de terres- rares

3.1. Les ions de terres-rares

Les ions terres-rares sont connus pour leurs propriétés magnétiques et surtout pour leur propriétés de luminescence. Les transitions électroniques, qui se traduisent par des bandes d'absorption et d'émission étroites, s'étendent de l'infrarouge à l'ultraviolet. La richesse des spectres optiques des terres-rares permet des applications comme luminophores des écrans de télévision, scintillateurs à usage scientifique ou matériaux lasers.

Les terres-rares appartiennent à la famille des lanthanides, qui s'étend du lanthane ($Z = 57$) au lutétium ($Z = 71$), et auxquelles il faut rajouter le scandium et l'yttrium. La figure 3.1 localise la famille des lanthanides dans le tableau périodique. Ces éléments se trouvent le plus souvent sous la forme d'ions trivalents TR^{3+} de configuration $[Xe] 4f^N$, N étant le nombre d'électrons de la couche f.

Tableau périodique des éléments																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

: Radioéléments "naturels"
 : Radioéléments "artificiels"

Figure 3.1 : Tableau périodique des éléments.

Les terres-rares ont toutes la même configuration électronique externe et, de ce fait, des propriétés chimiques très voisines. La série des terres-rares correspond au remplissage progressif de la couche 4f qui détermine ainsi les propriétés optiques de chaque terre-rare. Les électrons de la couche 4f incomplète sont alors optiquement actifs contrairement aux électrons des couches pleines 5s et 5p. L'énergie et l'extension spatiale des fonctions propres 4f diminuent à mesure que le numéro atomique augmente. Ce phénomène est appelé "contraction des lanthanides". Il est dû à une attraction entre noyau et électrons de la couche 4f. Les électrons 4f sont alors attirés depuis les couches extérieures vers l'intérieur.

La figure 3.2 présente les différents types d'interactions auxquelles est soumis un ion terre-rare. La dégénérescence des niveaux de l'atome est levée grâce aux perturbations des répulsions interélectroniques et du couplage spin-orbite : c'est le cas de l'ion libre. Lorsqu'on introduit ces atomes dans une matrice vitreuse par exemple, il faut ajouter un terme de champ cristallin qui n'est en réalité qu'une faible perturbation du couplage spin-orbite. La couche 4f non remplie est protégée de l'influence du champ cristallin grâce aux couches 5s et 5p pleines, plus externes. Les électrons sont donc peu perturbés par rapport au cas de l'ion libre.

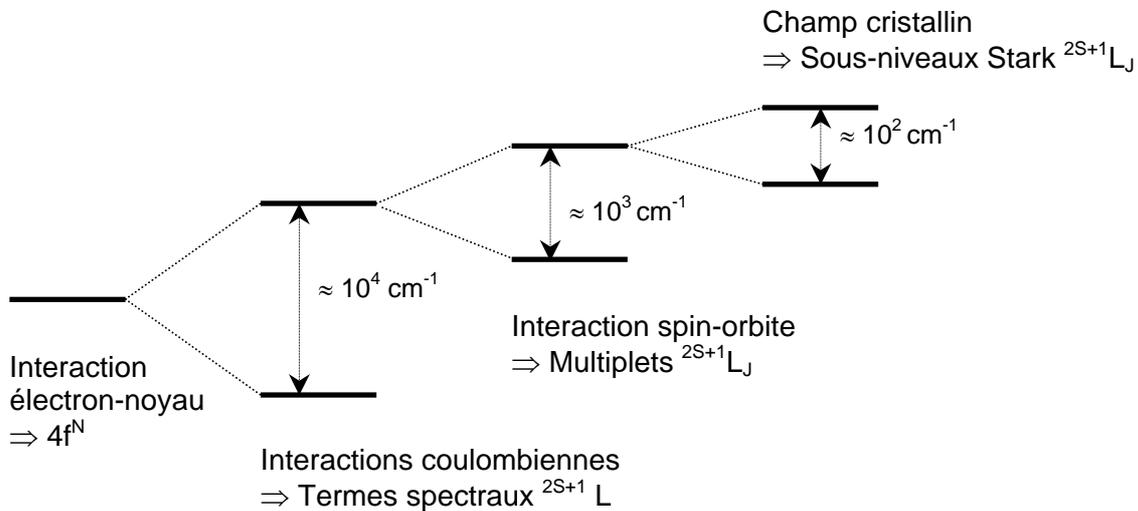


Figure 3.2 : Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie d'une terre-rare suivant la nature de l'interaction.

L'interaction entre ce champ électrostatique et le nuage électronique de la terre-rare se manifeste par une levée de dégénérescence en niveaux dits de Stark dont la grandeur de l'éclatement est faible en comparaison de l'éclatement des multiplets.

L'environnement de la terre-rare influe non seulement sur l'éclatement des niveaux $^{2S+1}L_J$ via le champ cristallin, mais également sur les probabilités des transitions entre ces niveaux. Ainsi, les sections efficaces d'absorption et d'émission sont différentes suivant la nature de la matrice : oxyde, fluorure ou chalcogénure, en fonction notamment de l'indice de réfraction et du caractère iono/covalent.

L'énergie de phonon de la matrice, définie par l'ensemble des vibrations entre les éléments constituant la matrice, joue également un rôle sur les propriétés d'émission des ions terres-rares. Les phonons peuvent désexciter les électrons des niveaux d'énergie ce qui se traduit par un rendement de fluorescence plus faible pour ces niveaux. Ils sont également susceptibles de fournir de l'énergie à la terre-rare, à l'échelle des écarts d'énergie entre les niveaux Stark. Ce dernier mécanisme, qui provoque un rééquilibrage des populations électroniques des sous-niveaux, est à la base du refroidissement induit optiquement.

3.2. Interaction du rayonnement avec les ions terres rares

L'interaction des ions terres-rares avec un rayonnement électromagnétique va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines transitions sont à l'origine du processus d'amplification.

3.2.1. Absorption

Soit une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E=h\nu$ traversant un matériau contenant des ions terres-rares. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre-rare, ce qui se traduit par le passage de la terre-rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit à la figure 3.3.

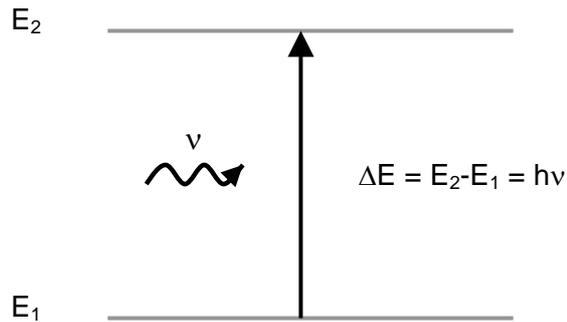


Figure 3.3 : Absorption d'un photon.

Les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité. Si il n'y a aucune sollicitation extérieure, ils vont retourner dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, selon deux processus possibles: un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

3.2.2. Emission

a) Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E_2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire. L'émission stimulée d'un photon est décrite sur la figure 3.4.

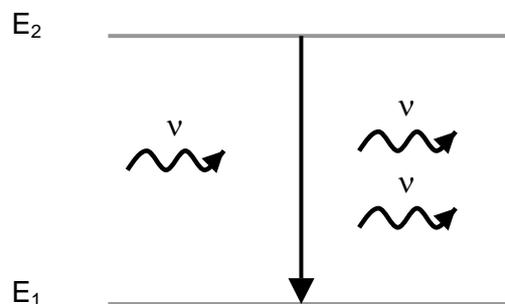


Figure 3.4 : Principe de l'émission stimulée d'un photon.

b) Emission spontanée

Dans ce cas, les ions restituent l'énergie absorbée par émission de lumière. C'est le phénomène d'émission spontanée décrit à la figure 3.5. L'ion situé dans un état d'énergie supérieur se désexcite spontanément dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_0$.

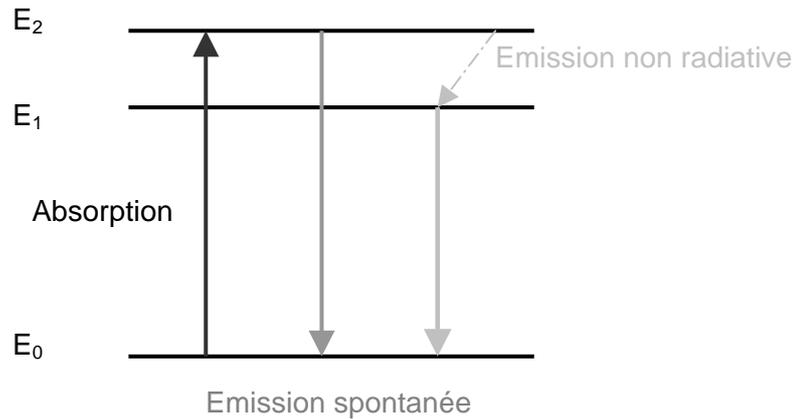


Figure 3.5 : Emission spontanée d'un photon.

3.2.3. La relaxation multiphonon

Les ions peuvent se désexciter en dissipant l'énergie vers le réseau, par la création de phonons. Si l'énergie excédentaire est plus importante que l'énergie de phonon maximale du matériau, plusieurs phonons seront créés simultanément, d'où le terme de relaxation multiphonon. Il est supposé que ce sont les phonons de plus haute énergie qui entrent en jeu, de manière à en limiter le nombre participant à la transition. La probabilité de relaxation multiphonon en fonction de la température est donnée par la relation 3.1:

$$W_{MP}(T) = W_{MP}(0) \left[\frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right]^p \quad (3.1)$$

$W_{MP}(0)$ est le taux d'émission multiphonon à basse température
 p le nombre de phonons d'énergie $\hbar\omega$ mis en jeu dans la transition.

Cette probabilité sera d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau sera élevée.

3.2.4. Absorption dans l'état excité

L'absorption dans l'état excité AEE (ESA Excited State Absorption) est un processus d'upconversion. Il est présenté à la figure 3.6. Ce processus est d'autant plus probable que la durée de vie du niveau excité est longue. Le photon peut être un photon de pompe (excitation) ou de signal (émission). Dans ce dernier cas, l'AEE est une source de dégradation du signal. Les effets positifs de l'AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition radiative « self-terminating » [6] et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe [7]. Ce processus permet de réaliser des lasers à upconversion.

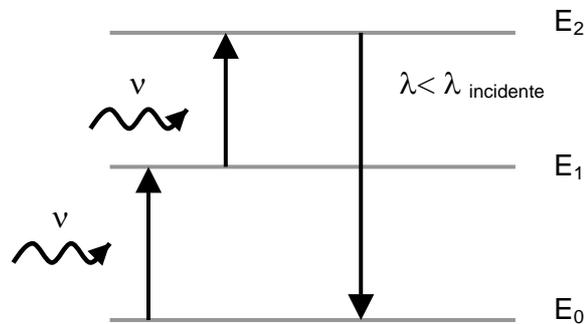


Figure 3.6 : Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE).

3.2.5. Transfert d'énergie

Si la concentration en ions dopants est grande, des interactions entre terres-rares peuvent se produire sous forme de transfert d'énergie (figure 3.7). L'ion dans l'état excité est le donneur (D) tandis que l'ion dans l'état fondamental est l'accepteur (A). A concentration élevée, la distance entre deux ions diminue, la probabilité pour qu'ils échangent leur énergie est donc plus grande.

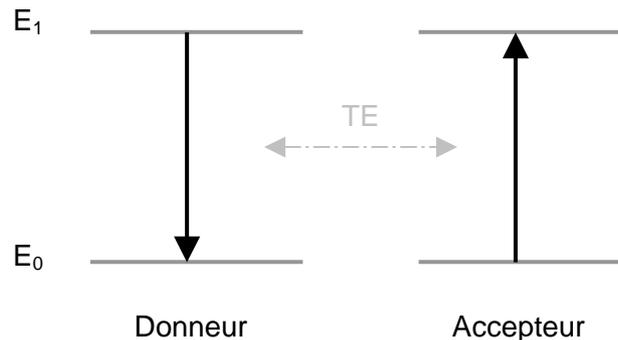


Figure 3.7 : Principe général d'un transfert d'énergie (TE).

a) Relaxation croisée

La relaxation est dite croisée lorsque les électrons des ions donneurs et accepteurs se trouvent sur des niveaux intermédiaires entre l'état excité d'origine et l'état fondamental, après transfert. Le schéma de la figure 3.8 illustre le processus de relaxation croisée.

La probabilité de transfert d'énergie sous forme de relaxations croisées dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur.

Ce mécanisme est néfaste car il dépeuple le niveau émetteur par un mécanisme non-radiatif. Dans de nombreux cas, les niveaux intermédiaires se désexcitent non-radiativement vers le niveau fondamental, de telle sorte que la totalité de l'énergie d'excitation est perdue. C'est un phénomène d'extinction de fluorescence.

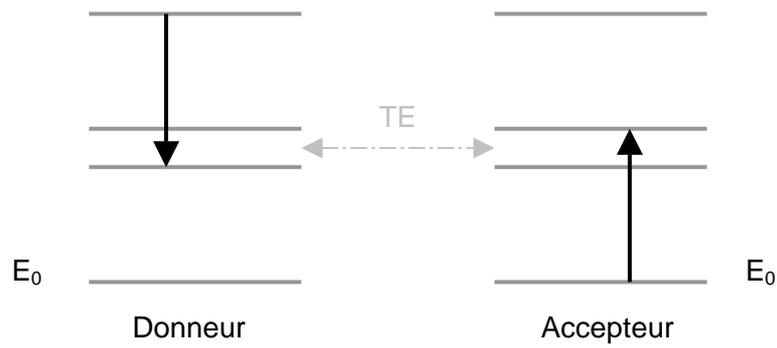


Figure 3.8 : Transfert d'énergie par relaxation croisée.

b) Addition de photons par transfert d'énergie APTE

L'APTE, dont le principe est décrit à la figure 3.9, est basé sur le même mécanisme que la relaxation croisée avec une particularité, l'ion accepteur se trouve dans un état excité. C'est un mécanisme d'upconversion où on obtient des émissions de plus courte longueur d'onde que l'excitation.

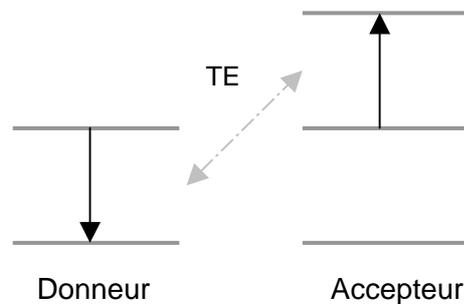


Figure 3.9 : Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie.

3.2.6. Durée de vie

La durée de vie de l'état excité est la durée moyenne pendant laquelle les atomes restent dans l'état excité. La durée de vie est inversement proportionnelle à la probabilité par unité de temps pour un ion de quitter l'état excité par une transition radiative et/ou non-radiative. Elle est définie à l'aide des probabilités de transitions radiatives W_R , non-radiatives W_{NR} et de transferts d'énergies W_{TE} depuis un niveau d'énergie, par la relation 3.2:

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = W_R + W_{NR} = W_R + W_{MP} + W_{TE} \quad (3.2)$$

Dans le cas d'un faible dopage terre-rare les transferts d'énergie entre terres-rares voisines sont faibles, ce qui réduit la probabilité de désexcitation non radiative W_{NR} à la probabilité de relaxation multiphonon W_{MP} .

La durée de vie radiative $\tau_{rad} = 1/W_R$ découle de la fluorescence d'un niveau excité vers un niveau inférieur et peut être calculée par la théorie de Judd-Ofelt (cf chapitre III).

4. Conclusion

Les verres de chalcogénures sont des matrices adaptées au dopage terre-rare en raison de l'alternative qu'ils apportent à l'utilisation du matériau silice pour les applications en optique active. La spectroscopie des ions terres-rares a ainsi été évoquée d'un point de vue général.

Afin de limiter les traces d'impuretés préjudiciables aux propriétés spectroscopiques de ces verres, une synthèse optimisée a été mise en place. Ces verres présentent de plus l'avantage d'être très stables vis-à-vis de la cristallisation ce qui autorise leur mise en forme.

Bibliographie

- [1] Yann Guimond, thèse de l'université de Rennes I, 22 janvier 1998.
- [2] Churbanov, M.F, dans *Glass and rare-earth doped glasses for optical fibres* (Van Hewak, Inspec), 1998, p 340-343.
- [3] K. Abe, H. Takebe, K. Morinaga, Preparation and properties of Ge-Ga-S glasses for laser hosts, *J. Non-Cryst. Solids*, 212, (1997), p 143-150.
- [4] F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and the electronic absorption of solids, *Phys. Rev*, 92, (1953), p 1324.
- [5] T. Miyashita, T Manabe, Infrared optical fibers, *IEEE Journal of quanta electronics*, 18, 10, (1982), p 1432.
- [6] J.Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, Erbium doped fluorozirconate single mode fibre lasing at 2,71 μm , *Elect. Lett*, 25, (1989), p 28.
- [7] J.Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, Tunable green up conversion erbium fibre laser, *Elect. Lett*, 28, (1992), p 111-112.

CHAPITRE II

VERRES DE CHALCO-HALOGÉNURES DES

SYTÈMES $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MCl}_2$ (M = Ba, Cd)

1. Introduction

Les verres de chalcogénures sont des matériaux prometteurs en tant que matrice-hôte pour les dopages terres-rares découlant sur des applications photoniques telles que les fibres lasers et les amplificateurs optiques. Un indice de réfraction élevé, une faible énergie de phonons leur confèrent des probabilités élevées de transition et des taux de relaxation multiphonon faible. Un inconvénient est la transmission réduite de ces matériaux vers les courtes longueurs d'onde qui peut limiter le choix des terres-rares, excluant celles dont les transitions sont énergétiquement élevées. C'est le cas notamment des verres du système GeGaSbS présentés dans le chapitre précédent. L'addition d'éléments très électronégatifs comme les halogènes permet de décaler le bandgap optique vers des longueurs d'onde plus courtes sans réduire significativement la transmission infrarouge.

Dans ce chapitre, nous décrivons la modification du ternaire Ge-Ga-S par ajout d'éléments électronégatifs comme le chlore, sous la forme de métaux divalents et l'impact de cette modification sur les propriétés et la structure des verres.

2. Addition d'halogènes

2.1. Effet de l'addition d'halogènes

Plusieurs auteurs ont exploré de nouveaux systèmes vitreux incorporant des halogénures dans des verres de chalcogénures de base. En 1960, Flashen et al [1] ont publié la première synthèse de chalco-halogénures qui sera suivi par la découverte d'autres systèmes vitreux comme Ge-Ch-X , As-Ch-X , M-Ch-X ($\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$, $\text{M} = \text{Sb, Si, Cs, Al, Ga}$) [2-4] puis les verres TeX , basée sur l'association du tellure et d'un halogène [5]. G. Fuxi [6] répertorie une dizaine de systèmes chalco-halogénures, mais aucun à base de Ga_2S_3 qui permet notamment d'augmenter la solubilité des terres-rares. En 1986, NaCl fut introduit dans des verres de chalcogénures à base de gallium et suivi de chlorures d'alcalins [7,8]. L'ajout d'halogénures entraîne un élargissement du domaine vitreux du système Ga-La-S-CsCl [9] et augmente l'aptitude à vitrifier [10,11] grâce à la formation du complexe anionique $\text{M}^+[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]^-$.

L'introduction d'halogénures ouvre le réseau tridimensionnel du verre. En effet, l'halogène qui est un atome non-pontant prend la fonction d'atome terminal en cassant les liaisons Me-S-Me ($\text{Me} =$ métal constituant du verre) pour former des complexes anioniques Me-Cl^- .

Ces éléments très électronégatifs ont pour effet de diminuer la délocalisation des électrons non-liants des atomes de soufre. On augmente ainsi l'écart entre les niveaux non-liants et la bande de conduction, ce qui a pour conséquence d'augmenter la largeur de bande interdite du matériau. La plus grande transparence des verres dans le domaine visible permet d'accéder à un plus grand nombre de niveaux d'énergie des ions de terre-rare.

Le changement de composition de la matrice-hôte peut affecter le caractère covalent du réseau et par conséquent les propriétés de la terre-rare. Les conséquences de l'addition de ces éléments ne se résument pas seulement à la possibilité de pomper des terres-rares de transitions énergétiques plus élevées. Jong Heo [12] rapporte que dans le cas d'addition de CsBr , le rendement quantique de l'émission à $1,31 \mu\text{m}$ du Dy^{3+} et la durée de vie sont améliorés considérablement.

2.2. Choix des halogénures

Parmi les halogènes, le chlore et le brome sont les éléments les plus enclins à donner des verres présentant un élargissement de la transmission vers le visible. En effet, bien que l'iode soit facilement accepté dans les verres de chalcogénures, son électronégativité est trop faible pour augmenter la valeur de la bande interdite. Par ailleurs, le fluor, plus léger que les autres constituants du verre, diminuerait le domaine de transparence dans l'infrarouge.

L'introduction des halogènes est plus aisée sous forme de composés inorganiques, tels que les halogénures, plutôt que sous leur forme élémentaire gazeuse Cl_2 et liquide Br_2 . La formation du complexe anionique favorise la formation vitreuse. Il est connu que la stabilité de ce complexe dépend directement de la polarisabilité du cation, pris dans sa deuxième sphère de coordination, ou plus précisément, de la force Z/r^2 du champ ionique du cation. En bref, la stabilité du complexe augmente avec le rayon du cation [8,13]. Le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MCl}$ (avec $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) montre une réelle dépendance entre la quantité maximale de chlorure MCl pouvant être introduite et le rayon du cation M^+ [8]. Des cations à plus forte charge peuvent également être introduits [14], notamment dans des compositions à base de gallium et de germanium [15,16].

Par analogie avec ces résultats, nous avons choisi d'explorer la famille voisine des alcalino-terreux. Dans cette colonne, l'ion barium Ba^{2+} est le plus gros atome avec un rayon ionique de 1,35 Å (hormis le radium radioactif). Le barium a, de plus, fait l'objet d'une étude montrant l'effet bénéfique de son addition sur la stabilité thermique et des propriétés thermo-mécaniques des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [18]. Nous nous sommes également intéressés au cadmium, atome à forte polarisabilité, tout comme le plomb, qui a fait l'objet d'une recherche de compositions dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-PbF}_2$ [16]. Le cadmium a été déjà introduit dans le système $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CdBr}_2$ mais sans pouvoir former de verre [14] et dans le système Ge-S-Cd sous sa forme métallique [18-20].

3. Synthèse

La synthèse des verres de chalco-halogénures se déroule à l'identique de la synthèse des verres de chalcogénures. Les produits de départ sont pesés avec précision ($\Delta_{\text{pesée}} = 0,1 \text{ mg}$) puis introduits dans un tube réactionnel en silice simple. Dans le cas de l'exploration d'un diagramme de phase, la distillation du soufre n'est pas nécessaire, sa purification suffit. Les halogénures de métaux BaCl_2 et CdCl_2 de pureté 99,99% (Aldrich) doivent être déshydratés avant utilisation, pendant 12 h sous vide à 200°C pour éliminer les molécules d'eau résiduelles. Ces composés étant très hygroscopiques, ils sont conservés et pesés en boîte à gants.

Le tube réactionnel est ensuite pompé sous vide pendant quelques heures, puis scellé. Le tube scellé est placé dans un four basculant et porté à la température de 900°C à la vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Le tube est trempé à l'eau pour la détermination du domaine vitreux.

4. Système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaCl}_2$

4.1. Domaine vitreux

Le domaine vitreux du système Ge-Ga-S a été découvert en 1975 [21,22]. Nous avons ajouté à ce système ternaire les chlorures de barium et de cadmium.

Le domaine vitreux du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaCl}_2$, est représenté sur la figure 4.1. Le domaine est très restreint, les substitutions ne peuvent excéder 10 % molaire. Au-delà de cette valeur, les échantillons sont cristallisés. L'étude des rapports élémentaires, visible dans le tableau 4.1, montre qu'un ratio Cl/S trop élevé provoque la cristallisation des échantillons. Les compositions les plus stables sont visibles dans la région centrale du diagramme.

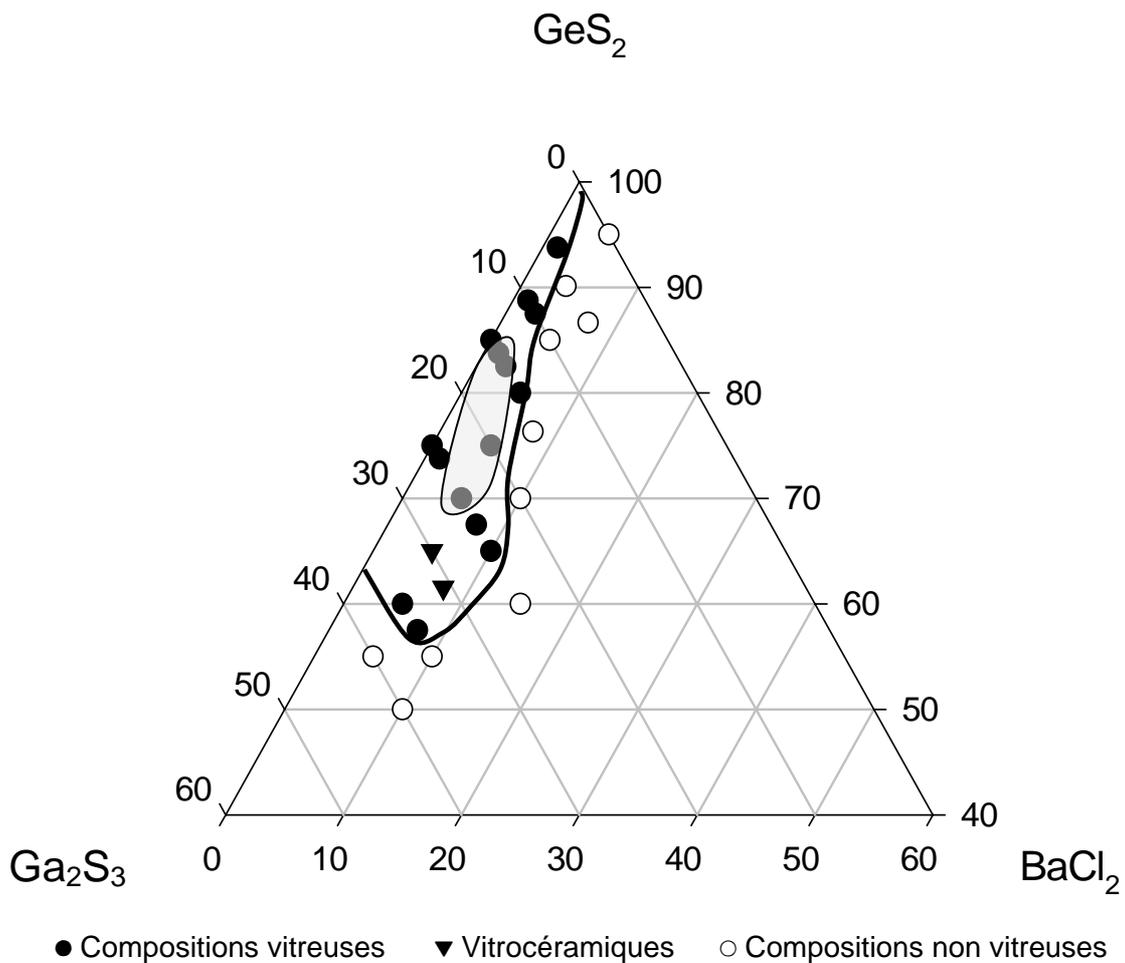


Figure 4.1 : Domaine vitreux du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaCl}_2$.

Tableau 4.1 : Valeurs des ratios Cl/S pour différentes compositions du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaCl}_2$.

Composition	x (%mol)	Cl/S
(65-x) GeS_2 - 35 Ga_2S_3 - x BaCl_2	5	0,04
	7,5	0,07
	10 *	0,09 *
(75-x) GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - x BaCl_2	1,25	0,01
	7,5	0,07
	10	0,10
	15 *	0,15 *
(80-x) GeS_2 - 20 Ga_2S_3 - x BaCl_2	5	0,05
	10 *	0,1 *
	1,25	0,01
(90-x) GeS_2 - 10 Ga_2S_3 - x BaCl_2	2,5	0,02
	5 *	0,05 *

* Compositions cristallisées

Le domaine vitreux du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaCl}_2$ est peu développé. D'après Wasylak et al [23], le système $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-BaCl}_2\text{-PbCl}_2$ ne peut former des verres massifs du fait du potentiel ionique élevé de l'ion Ba^{2+} .

4.2. Caractéristiques thermiques

Les températures caractéristiques des verres les plus stables, T_g température de transition vitreuse, T_x température de cristallisation et $\Delta T = T_x - T_g$ sont répertoriées dans le tableau 4.2. La température de transition vitreuse évolue globalement entre 400 °C et 450 °C, 410 °C et 430 °C pour les compositions les plus stables, valeurs relativement élevées pour des verres de chalcogénures, qui s'expliquent par la concentration élevée en GeS_2 . La figure 4.2 présente l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage molaire en BaCl_2 pour deux lois de compositions : la loi 1 représente la loi de composition $(85-x) \text{GeS}_2 - 15 \text{Ga}_2\text{S}_3 - x \text{BaCl}_2$ et la loi 2, $(75-x) \text{GeS}_2 - 25 \text{Ga}_2\text{S}_3 - x \text{BaCl}_2$. On observe une baisse de la température de transition vitreuse avec l'augmentation du pourcentage de BaCl_2 dans le verre pour les 2 lois de compositions. Cette baisse est importante jusqu'à 2 % molaire puis les températures se stabilisent. L'addition d'un halogène fait diminuer la dimensionnalité du réseau vitreux, qui se matérialise par une baisse de la température de transition vitreuse.

Tableau 4.2 : Caractéristiques thermiques pour les compositions du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaCl}_2$.

Composition (%mol)			T_g (°C) ± 2°C	T_x (°C) ± 3°C	ΔT (°C) ± 5°C
GeS_2	Ga_2S_3	BaCl_2			
	15	1,25	430	525	95
(85-x)	15	2,5	415	512	97
	15	5	417	490	73
(80-x)	20	5	415	515	100
	25	1,25	416	470	54
(75-x)	25	5	413	500	87

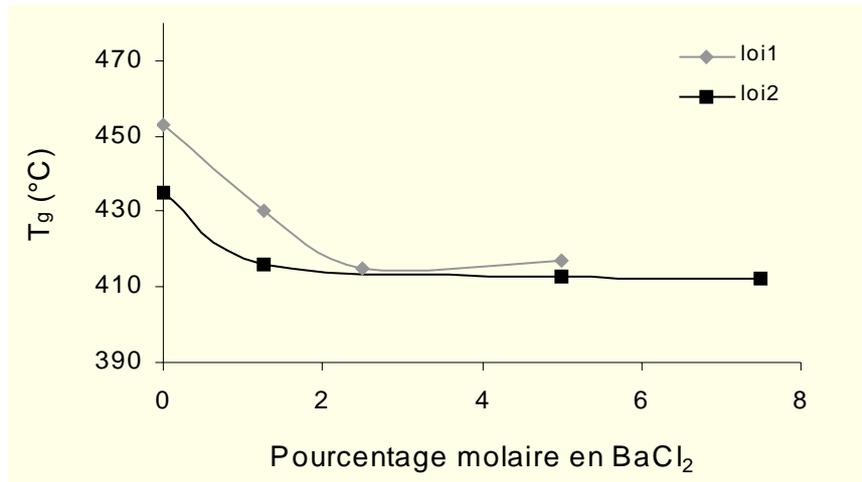


Figure 4.2 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction du pourcentage molaire en BaCl_2 selon les lois de compositions 1, $(85-x) \text{GeS}_2 - 15 \text{Ga}_2\text{S}_3 - x \text{BaCl}_2$, et 2, $(75-x) \text{GeS}_2 - 25 \text{Ga}_2\text{S}_3 - x \text{BaCl}_2$.

Le critère de stabilité thermique est inférieur ou égal à 100°C ce qui traduit une faible stabilité de ces verres. La courbe d'analyse thermique du verre de composition $75 \text{GeS}_2 - 20 \text{Ga}_2\text{S}_3 - 5 \text{BaCl}_2$, visible sur la figure 4.3, montre une amorce de cristallisation au-delà de 500°C avec une cinétique élevée, preuve supplémentaire d'une mauvaise stabilité thermique. L'addition d'halogénures d'alcalins dans les verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ peut retarder l'apparition des pics de cristallisation par la formation du complexe formateur de réseau $[\text{S}_{(4-x)}\text{GaCl}_x]$ [8].

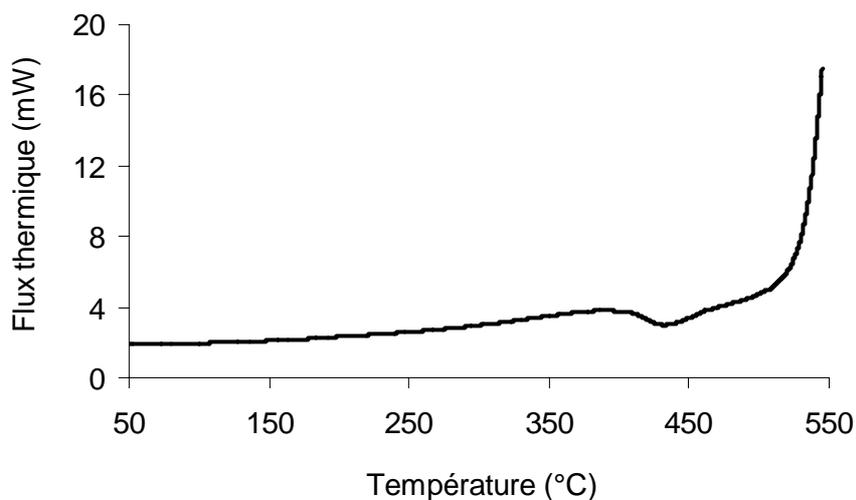


Figure 4.3 : Courbe d'analyse thermique du verre de composition $75 \text{GeS}_2 - 20 \text{Ga}_2\text{S}_3 - 5\text{BaCl}_2$.

Les ΔT sont en effet plus élevés que ceux des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, peu stables ($\Delta T = 57^\circ\text{C}$ pour $75 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3$). L'évolution de ΔT en fonction du pourcentage de Ga_2S_3 pour une valeur fixée de 5% mol en BaCl_2 est donnée à la figure 4.4. Cette évolution montre que les compositions les plus stables sont celles qui sont au centre du domaine vitreux, comme indiquée en grisé sur la figure 4.1.

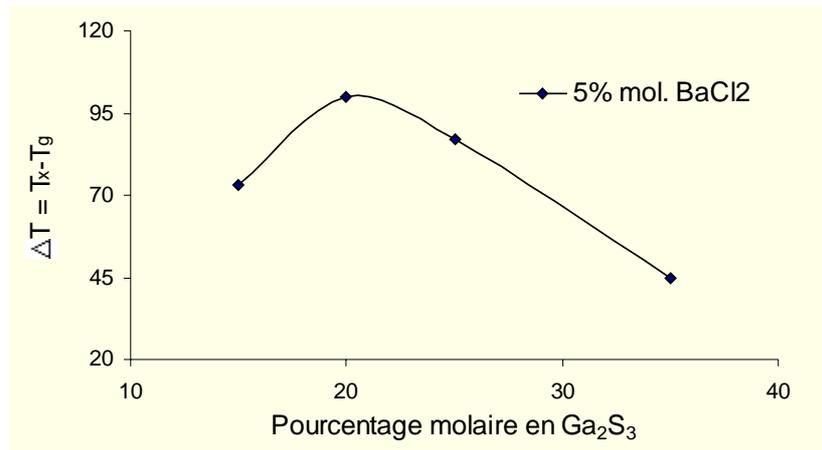


Figure 4.4 : Evolution de ΔT en fonction du pourcentage de Ga_2S_3 pour un taux fixe de 5 pour cent molaire en BaCl_2 .

5. Système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$

5.1. Domaine vitreux

Le domaine vitreux du système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CdCl}_2$ est représenté à la figure 5.1. Les substitutions $\text{GeS}_2/\text{CdCl}_2$ dans le binaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ont révélé un domaine vitreux étendu, avec une teneur en CdCl_2 pouvant atteindre 35 % molaire.

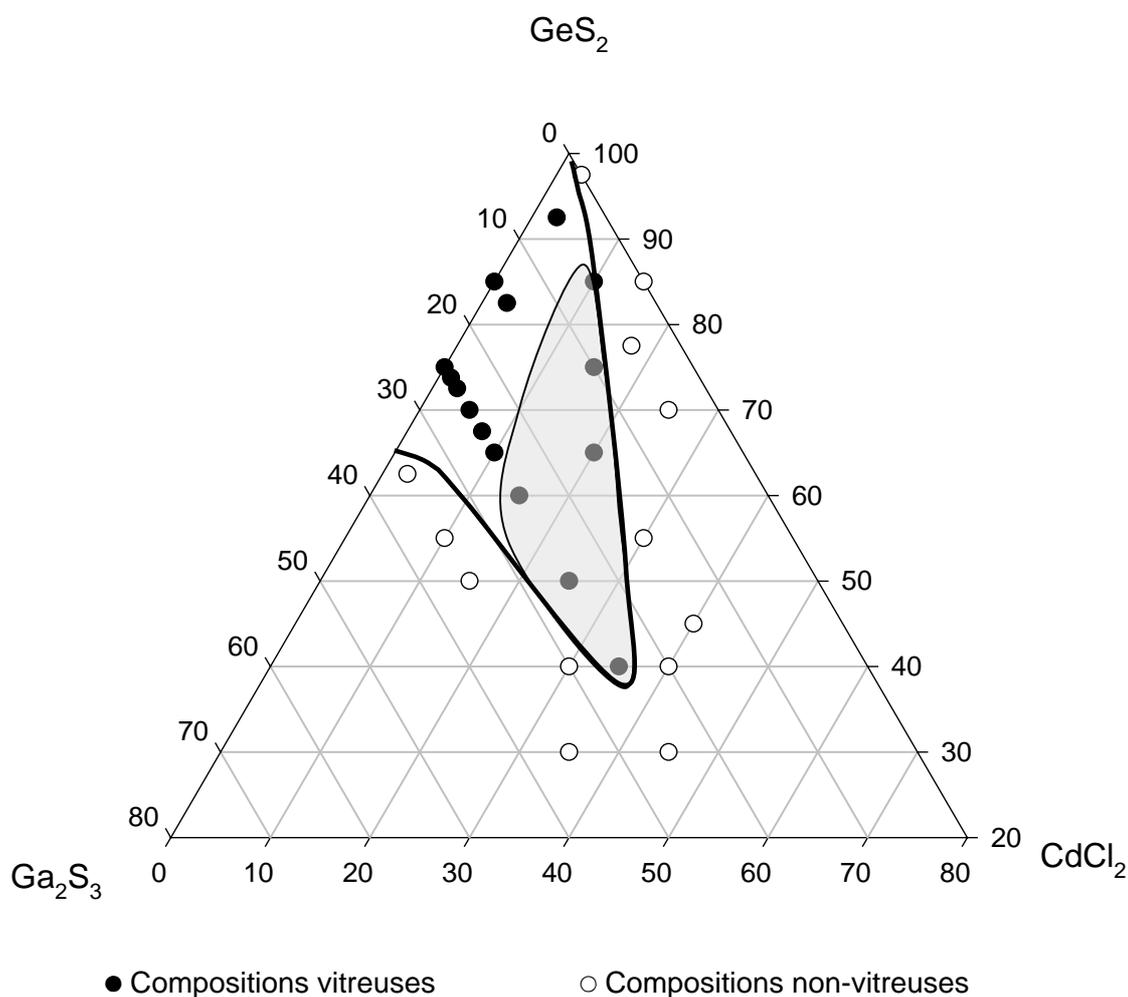


Figure 5.1 : Domaine vitreux du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$.

Les compositions les plus stables sont visibles dans la région centrale du diagramme, comprise dans les limites suivantes : (40-85) GeS_2 - (5-28) Ga_2S_3 - (10-35) CdCl_2 . Le tableau 5.1 répertorie les compositions synthétisées ainsi que les rapports entre les différents constituants. Les compositions non vitreuses présentent soit un rapport métal sur soufre proche des limites du binaire de base $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, soit un rapport chlore sur soufre élevé. Un rapport chlore sur soufre élevé diminue la connectivité du réseau et favorise les réarrangements structuraux.

Tableau 5.1 : Rapports Cl/S et (Ge+Ga)/S pour différentes compositions du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$.

%GeS₂	%Ga₂S₃	x %CdCl₂	Ga+Ge/S	Cl/S
62-x	38	0	0,58	0
		10*	0,58	0,09
65-x	35	15*	0,59	0,15
		35*	0,61	0,42
		5	0,56	0,05
75-x	25	15	0,56	0,15
		35	0,58	0,45
		45*	0,59	0,67
85-x	15	2,5	0,54	0,02
		40*	0,56	0,59
90-x	10	15	0,53	0,17
		25*	0,53	0,31
95-x	5	10	0,51	0,11
		25*	0,52	0,32
100-x	0	0	0,50	0,00
		2,5*	0,50	0,03

* Compositions cristallisées

En grisé: limite du ternaire de référence Ge-Ga-S

En gras: rapport proche des rapports limites

Le domaine vitreux obtenu dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$ est vaste en comparaison de celui obtenu dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaCl}_2$. L'origine de cette différence est peut-être attribuée au fait que l'ion Ba^{2+} , en raison de son rayon ionique élevé, ne participe pas au réseau formateur, contrairement à Cd^{2+} de rayon ionique plus faible.

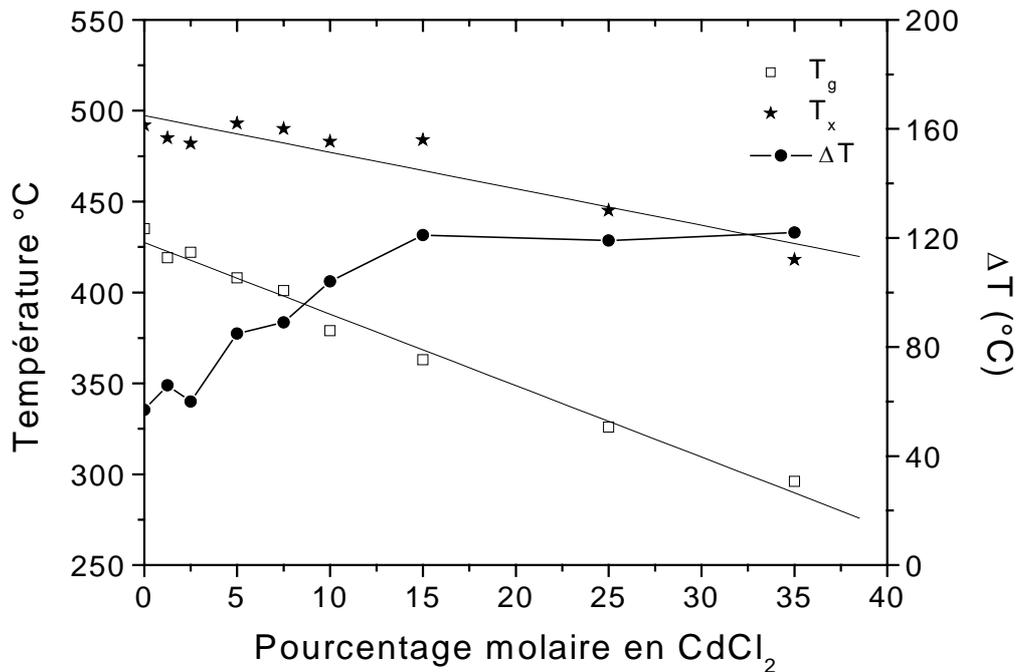
5.2. Caractéristiques thermiques

Les températures caractéristiques des verres les plus stables sont répertoriées dans le tableau 5.2. La température de transition vitreuse et la température de cristallisation décroissent avec la substitution en CdCl_2 : T_g évolue entre 425 °C et 295 °C et T_x entre 525 °C et 410 °C.

Tableau 5.2 : Caractéristiques thermiques des compositions du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$.

Composition (%mol)			T_g °C	T_x °C	ΔT
GeS_2	Ga_2S_3	x CdCl_2	± 2 °C	± 3 °C	± 5 °C
(75-x)	25	0	435	492	57
		1,25	419	485	66
		2,5	422	482	60
		5	408	493	85
		7,5	401	490	89
		10	379	483	104
		15	363	484	121
		25	326	445	119
(80-x)	20	35	296	418	122
		20	322	420	98
(85-x)	15	0	453	/	/
		2,5	416	525	109
		10	373	492	119
		20	314	476	162
(95-x)	5	2,5	424	526	102
		10	295	475	180

Comme dans le cas des verres à base de BaCl_2 , cette baisse de la température de transition vitreuse du verre est liée à la baisse de dimensionnalité du réseau résultant de l'addition d'halogène. La figure 5.2 présente l'évolution des paramètres thermiques en fonction du pourcentage molaire en CdCl_2 . La baisse de la température de transition vitreuse est plus importante que celle de la température de cristallisation, ce qui nous amène à nous intéresser au critère de stabilité ΔT . Le critère de stabilité thermique est supérieur à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pour des compositions contenant un taux relativement important de CdCl_2 , ce qui traduit une très bonne stabilité thermique de ces verres. Le verre le plus stable est obtenu pour la composition $85\text{ GeS}_2 - 5\text{ Ga}_2\text{S}_3 - 10\text{ CdCl}_2$, avec un ΔT égal à $180\text{ }^\circ\text{C}$. Il est probable que l'addition de chlorure de cadmium retarde l'apparition des pics de cristallisation grâce à la



formation du complexe formateur de réseau $[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]^-$ [8].

Figure 5.2 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g , de la température de cristallisation T_x et du critère de stabilité ΔT en fonction du pourcentage molaire en CdCl_2 dans la série $(75-x)\text{ GeS}_2 - 25\text{ Ga}_2\text{S}_3 - x\text{ CdCl}_2$. Les lignes sont de simples indicateurs de tendance.

6. Propriétés physiques

6.1. Propriétés optiques

6.1.1. Indice de réfraction

Les indices de réfraction ont été mesurés au Laboratoire des Fluorures du Mans, en utilisant la technique du couplage de prisme à la longueur d'onde de 632,8 nm sur des échantillons de 1 à 2 mm d'épaisseur. Le tableau 6.1 présente l'indice de réfraction et la densité atomique des ions S^{2-} des verres 65 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 10 BaCl_2 , (75-x) GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - x CdCl_2 , avec x = 15 et 30 % molaire, comparé à ceux de la composition de base 80 GeS_2 - 20 Ga_2S_3 et la composition halogénée 50 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 50 CsCl [24]. La composition de base 80 GeS_2 - 20 Ga_2S_3 possède un indice de réfraction et une densité atomique d'ions S^{2-} plus élevés que les compositions halogénées. On observe une diminution de la densité atomique des ions S^{2-} concomitante à celle de l'indice de réfraction.

Tableau 6.1 : Indice de réfraction mesuré à $\lambda = 632,8 \mu\text{m}$ et densité atomique des ions S^{2-} des compositions (75-x) GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - x MCl_2 ($M = \text{Ba}, \text{Cd}$).

Composition (% mol)	Indice de réfraction $n \pm 0,001$ ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$)	Densité atomique des ions S^{2-} (10^{22} cm^{-3})
80 GeS_2 - 20 Ga_2S_3	2,184 [24]	2,47
50 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 50 CsCl	2,016 [24]	1,9 [24]
60 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 15 CdCl_2	2,139	2,21
40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CdCl_2	2,119	1,8

Les ions S^{2-} sont très polarisables (7,25) en comparaison des ions Cl^- qui ont une polarisabilité de 3,05 [25]. Comme l'indice varie avec la polarisabilité moyenne des ions dans un système donné, la diminution de la densité atomique des ions S^{2-} génère une baisse de l'indice de réfraction des verres. Cette baisse de l'indice de réfraction par addition d'halogène a été constatée par Heo et al [26].

6.1.2. Transmission aux courtes longueurs d'onde

La figure 6.1 présente l'effet de l'addition de BaCl_2 sur la largeur de bande interdite du verre pour la loi de composition $(75-x) \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - x \text{ BaCl}_2$. La figure 6.2 présente l'effet de l'addition de CdCl_2 au système binaire $75 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3$ sur la largeur de bande interdite, et l'évolution de celle-ci avec le rapport Cl/S. La longueur d'onde associée est déterminée pour un coefficient d'absorption de 10 cm^{-1} .

On observe une diminution de la longueur d'onde de la largeur de bande interdite avec l'augmentation du pourcentage molaire en BaCl_2 et en CdCl_2 . Les verres passent de la couleur jaune orangée à la couleur jaune pâle avec la substitution. La diminution maximale obtenue de la longueur d'onde de bande interdite est de 43 nm pour la composition $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ BaCl}_2$. L'évolution de la bande interdite en fonction du ratio Cl/S et en fonction de la substitution en CdCl_2 est similaire, traduisant l'existence d'une relation de proportionnalité entre l'ajout de chlore et le décalage de la bande interdite.

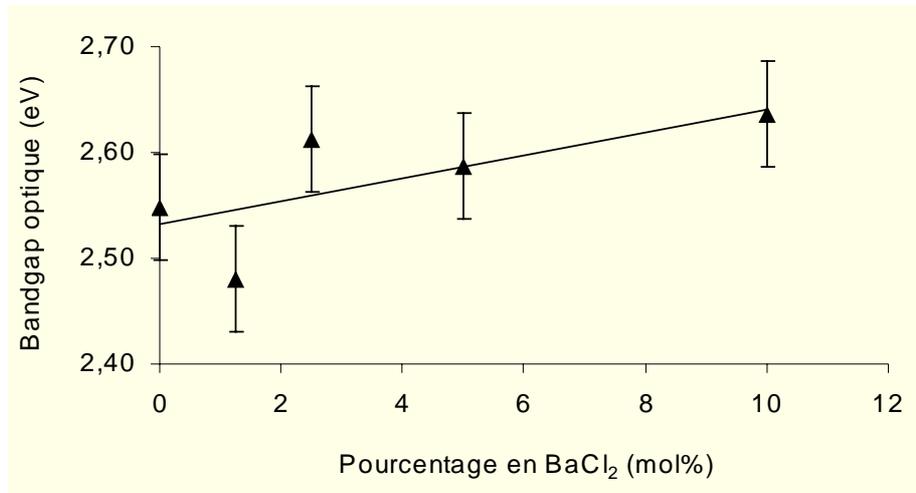


Figure 6.1 : Evolution de la bande interdite optique (eV) en fonction du pourcentage molaire en BaCl_2 .

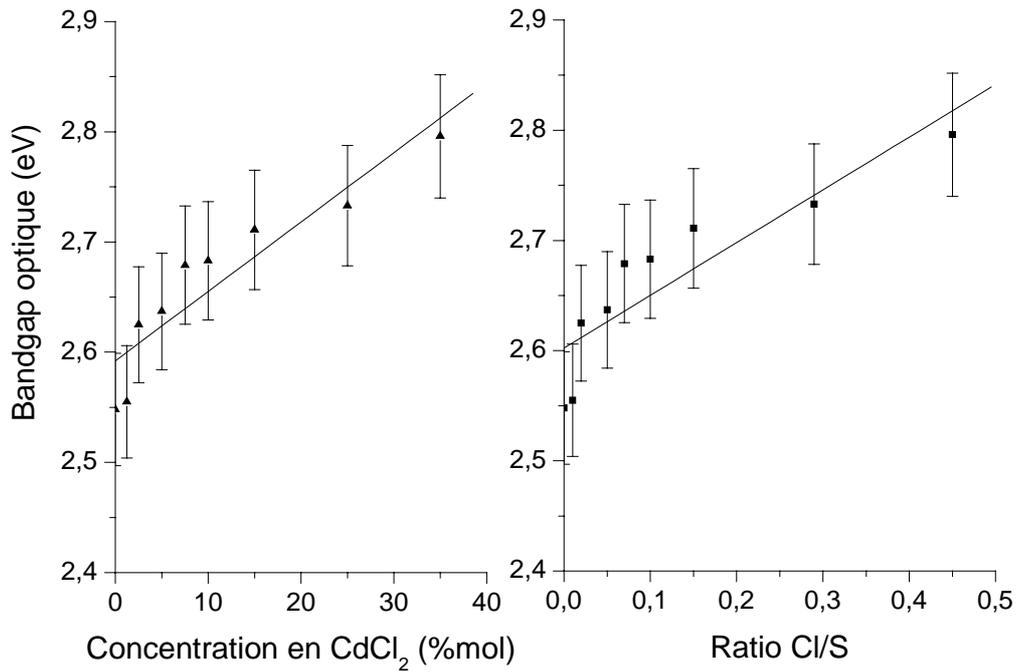


Figure 6.2 : Evolution de la bande interdite optique (eV) en fonction du pourcentage molaire en CdCl_2 et en fonction du rapport Cl/S.

L'ajout de chlorures provoque une augmentation de la bande interdite optique, qui correspond à un décalage des courtes longueurs d'onde du bleu vers le violet. L'addition d'éléments très électronégatifs comme le chlore diminue la délocalisation des électrons non-liants des paires libres, ce qui augmente la bande interdite optique.

6.1.3. Transmission infrarouge

Les spectres de transmission infrarouge des verres des systèmes $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{BaCl}_2$ et $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$ ont été mesurés par un spectrophotomètre à transformée de Fourier Brucker (Vector 22). La figure 6.3 présente trois spectres de transmission infrarouge : le premier pour la composition de base $85 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3$ référencé (a) et les deux autres pour une composition halogénée $80 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 5 \text{ BaCl}_2$ référencés (b) et (c). De même, la figure 6.4 présente trois spectres de transmission infrarouge : le premier pour la composition de base $85 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3$ référencé (a) et les deux autres pour une composition halogénée $65 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 20 \text{ CdCl}_2$ référencés (b) et (c). Les spectres (b) correspondent à des compositions halogénées ayant fait l'objet de déshydratation et de purification tandis que les spectres (c) correspondent à des compositions non traitées.

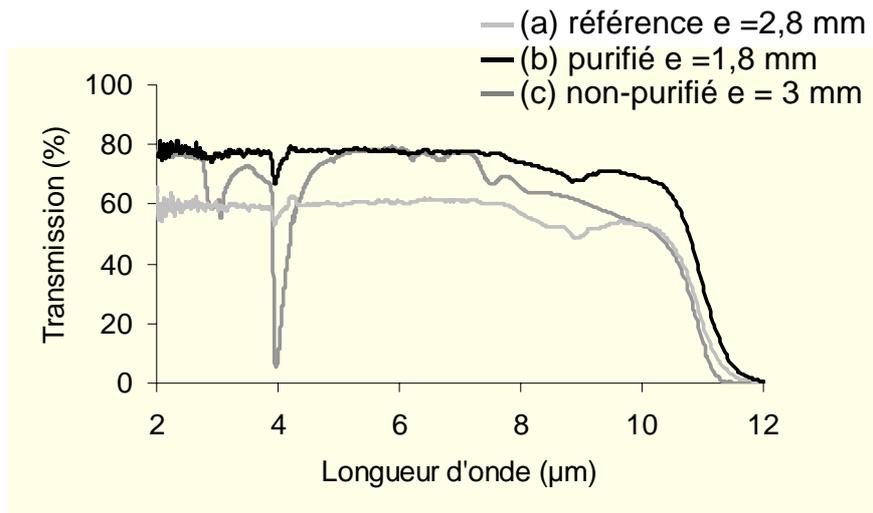


Figure 6.3 : Spectres de transmission infrarouge des compositions $85 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3$ (a), $80 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 5 \text{ BaCl}_2$ ((b) et (c)). Les références (a), (b), (c) sont explicitées dans le texte.

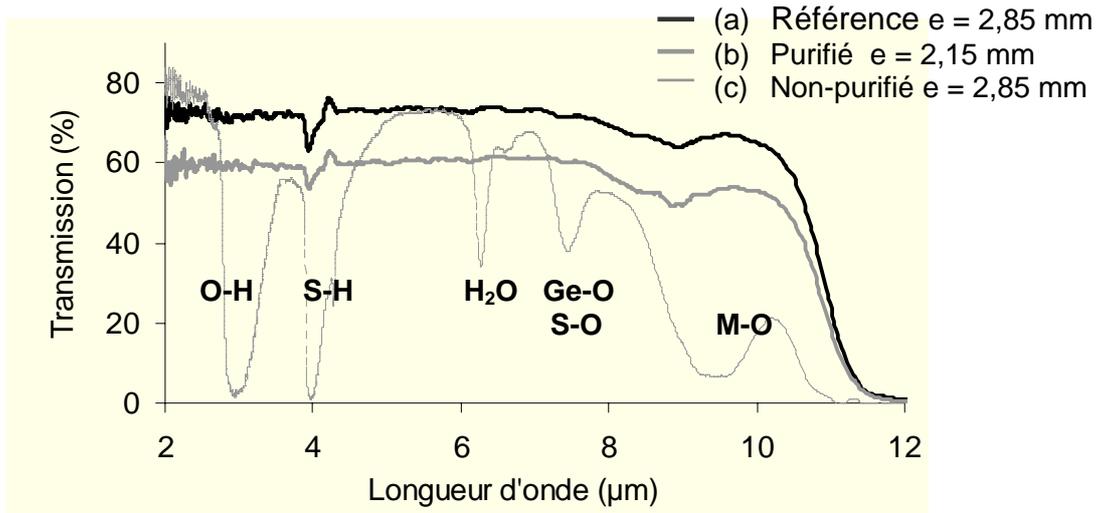


Figure 6.4 : Spectres de transmission infrarouge des compositions 85 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 (a) et 65 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 20 CdCl_2 ((b) et (c)). Les références (a), (b), (c) sont explicitées dans le texte.

L'étude des spectres montre que les halogénures n'ont pas pour effet de décaler la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'onde. La limite de transparence infrarouge de ces verres se situe vers 11 μm . Les spectres (c) des figures 6.3 et 6.4 montrent que l'introduction du chlorure de baryum entraîne l'apparition de larges bandes d'absorption parasites correspondant aux vibrations des liaisons O-H (2,9 μm) et H_2O (6,25 μm) moléculaire. Ces bandes sont dues au caractère hygroscopique des chlorures, qui peuvent être déshydratés par chauffage sous vide, à une température supérieure de celle de l'évaporation de l'eau.

Les spectres (b) des figures 6.3 et 6.4 montrent la disparition de ces bandes après déshydratation. La bande intense à 4 μm est attribuable à la vibration des liaisons S-H. Cette bande peut être fortement réduite par l'utilisation de soufre purifié et distillé, comme le montrent les spectres (a) et (b) des figures 6.3 et 6.4. La bande vers 9,5 μm est attribuée à la présence d'oxydes de métaux. Une bande est visible vers 7,5 μm sur le spectre (c) et correspond à la vibration des oxydes Ge-O ou S-O [17,27]. Cette bande disparaît pour les verres qui ont été purifiés.

6.2. Durabilité chimique

Les halogénures étant hygroscopiques, les impuretés de type O-H et H_2O peuvent être présentes dans le verre si l'on ne prend pas garde à traiter les produits de départ. Malgré ces traitements, les verres contenant une grande quantité d'halogénures ont en général une faible durabilité chimique. Cependant, une simple observation à l'œil nu ne permet pas de conclure quant à l'apparition d'une corrosion. L'étude des spectres infrarouges va permettre d'évaluer la durabilité chimique des verres par rapport à l'eau et à l'humidité atmosphérique, par la visualisation des bandes parasites O-H et H_2O .

6.2.1. Vis-à-vis de l'air

Des échantillons de verres de composition $80 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 5 \text{ BaCl}_2$ et $65 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 20 \text{ CdCl}_2$, fraîchement préparés, ont été portés à la température de 250°C pendant une semaine. Les figures 6.5 et 6.6 montrent l'effet de l'atmosphère à température ambiante de 20°C et à 250°C sur la transmission infrarouge de ces verres.

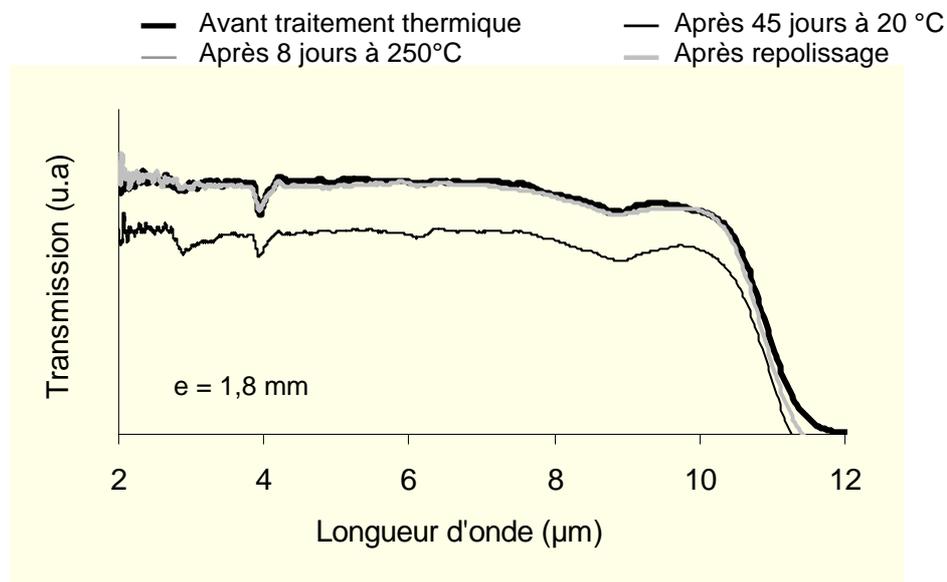


Figure 6.5 : Spectres infrarouges de la composition $80 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 5 \text{ BaCl}_2$ après exposition à l'air chaud à 250°C pendant 8 jours et à 20°C pendant 45 jours. Les courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité.

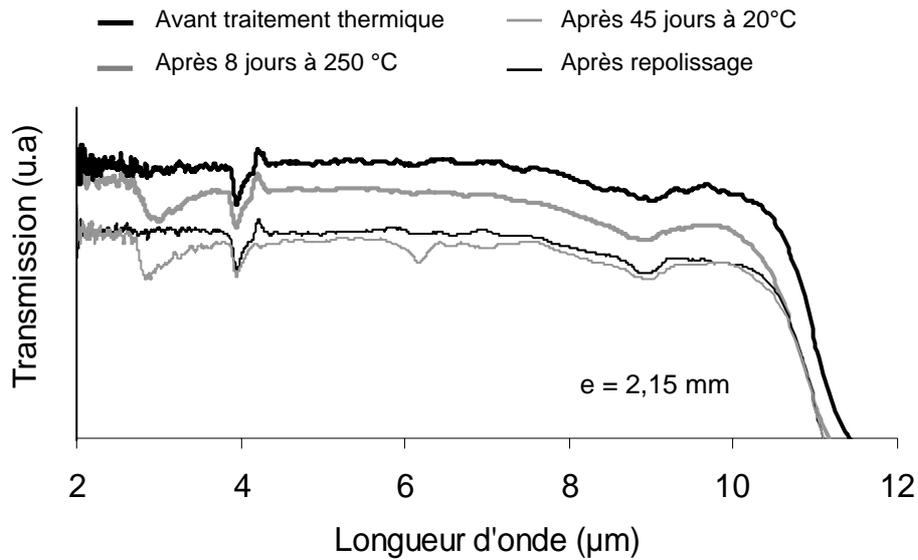


Figure 6.6 : Spectres infrarouges de la composition $65 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 20 \text{ CdCl}_2$ après exposition à l'air chaud à 250 °C pendant 8 jours et à 20 °C pendant 45 jours. Les courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité.

Avant le traitement thermique, les verres ne présentent pas de bandes d'absorption. Après 8 jours sous air chaud à 250 °C , il y a apparition des bandes d'absorption des liaisons O-H, situées à $2,9 \text{ µm}$ et de l'eau moléculaire à $6,2 \text{ µm}$. Après 45 jours à température ambiante, on observe les bandes d'absorption OH et H_2O d'intensités quasi-comparables aux bandes de l'échantillon traité pendant 8 jours sous air à 250 °C .

Le processus d'hydrolyse dans les verres à base de chlorure de métaux est due à un échange ionique $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$. La plus grande sensibilité à la corrosion liée à l'introduction de chlorure de barium et de chlorure de cadmium est explicable par la formation de liaisons M-Cl, plus faibles que les liaisons M-S-M.

L'intensité comparable des pics OH après 8 jours de traitement à 250 °C et 45 jours de traitement à 20 °C indique une cinétique de corrosion plus élevée à haute température.

Un repolissage sur une épaisseur de $0,5 \text{ mm}$ du verre corrodé entraîne la disparition de ces bandes, avec un retour à la transmission initiale, ce qui traduit un processus de corrosion limitée à la surface.

6.2.2. Vis-à-vis de l'eau

La durabilité chimique dans l'eau des verres contenant BaCl_2 et CdCl_2 a été étudiée aux températures de 20 °C et 60 °C.

Le comportement des verres à 60 °C a été testé en utilisant un bain à reflux avec réfrigérant permettant de maintenir cette température sans évaporation de l'eau. Les figures 6.7 et 6.8 présentent les spectres d'absorption pour des échantillons de composition 80 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 5 BaCl_2 et 65 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 20 CdCl_2 , respectivement, après immersion dans l'eau à 60 °C.

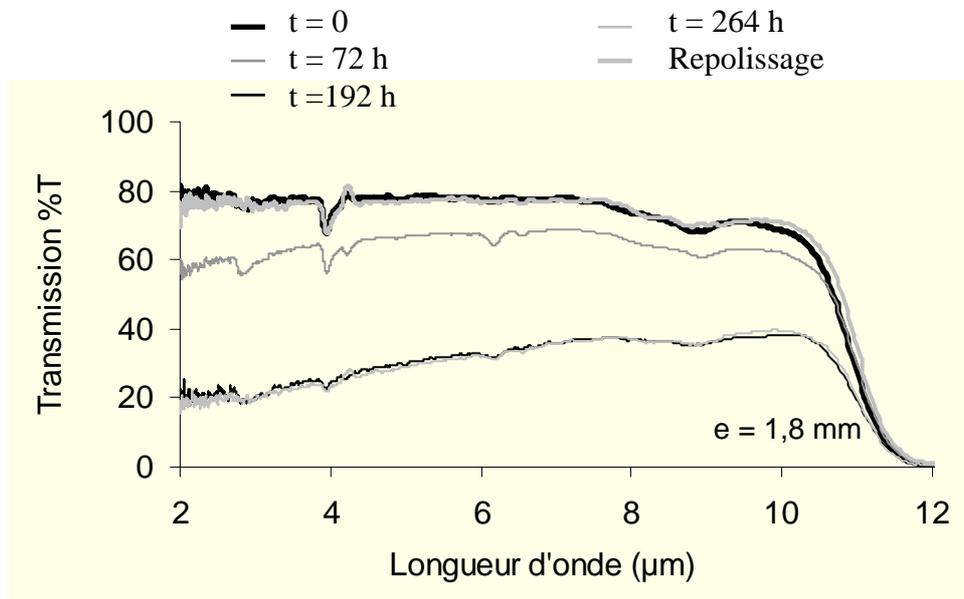


Figure 6.7 : Spectre de transmission infrarouge du verre 80 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 5 BaCl_2 après immersion dans l'eau à 60 °C pour différentes durées.

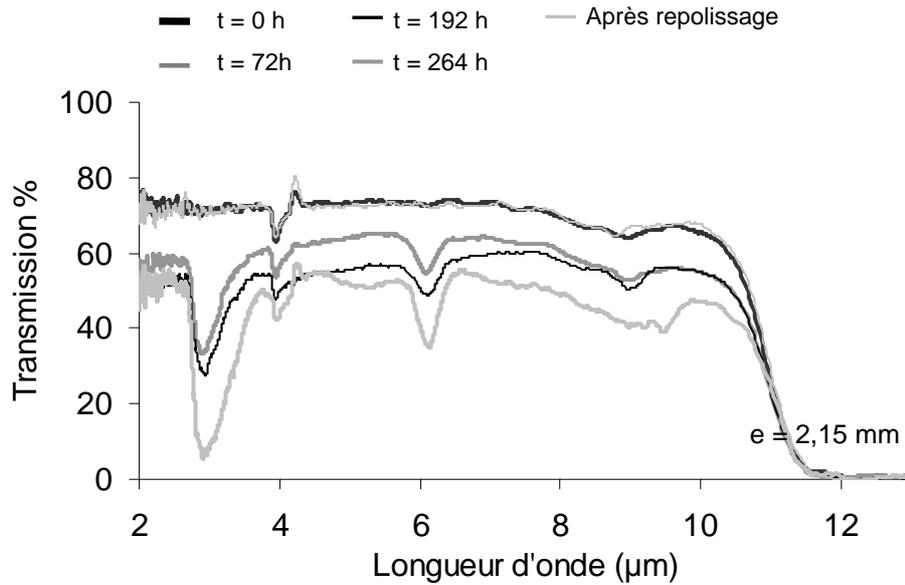


Figure 6.8 : Spectre de transmission infrarouge du verre $65 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 20 \text{ CdCl}_2$ après immersion dans l'eau à 60°C pour différentes durées.

Les bandes d'absorption à $2,9 \mu\text{m}$ (OH) et à $6,2 \mu\text{m}$ (H_2O) sont présentes sur tous les spectres, indiquant une hydrolyse significative dès 72 heures de traitement. Il est également à noter la dégradation importante du maximum de transmission, très prononcée pour le verre $80 \text{ GeS}_2 - 15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 5 \text{ BaCl}_2$. Le maximum de transmission passe d'environ 80 % à 55% après 72 heures de traitement et à 20 % après 192 heures. Ceci s'explique par la présence de microcristaux d'oxydes et d'hydroxydes dans le verre qui génèrent une diffusion quasi-indépendante de la longueur d'onde [28]. Comme dans le cas d'une corrosion à l'air libre, les bandes d'absorption des groupements OH et H_2O disparaissent après polissage. On peut donc conclure que l'hydrolyse est limitée à la surface du verre.

La figure 6.9 permet de comparer l'évolution du coefficient d'absorption, pris au maximum de la bande O-H, en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 20 °C pour la composition de référence 85 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 et les compositions halogénées 80 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 5 BaCl_2 et 65 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 20 CdCl_2 .

Les résultats montrent que le verre de base, sans chlorure, est peu sensible à l'hydrolyse, puisque les ions hydroxyles n'apparaissent qu'au-delà de 300 heures de traitement. A l'inverse, le verre le plus riche en chlorure (20 % mol CdCl_2) subit une corrosion rapide dès les premières heures. Un fait remarquable est qu'au-delà de 72 heures, on observe une saturation de l'absorption O-H, que l'on peut attribuer à une passivation de la surface. Ce phénomène corrobore le fait que la transmission du verre soit de nouveau maximale après polissage, la corrosion étant bien un processus limité à la surface du verre. L'échantillon contenant 5 % mol BaCl_2 présente un comportement intermédiaire. Des mesures à plus haute température (60°C) ont également été réalisées et montrent une cinétique de corrosion plus élevée.

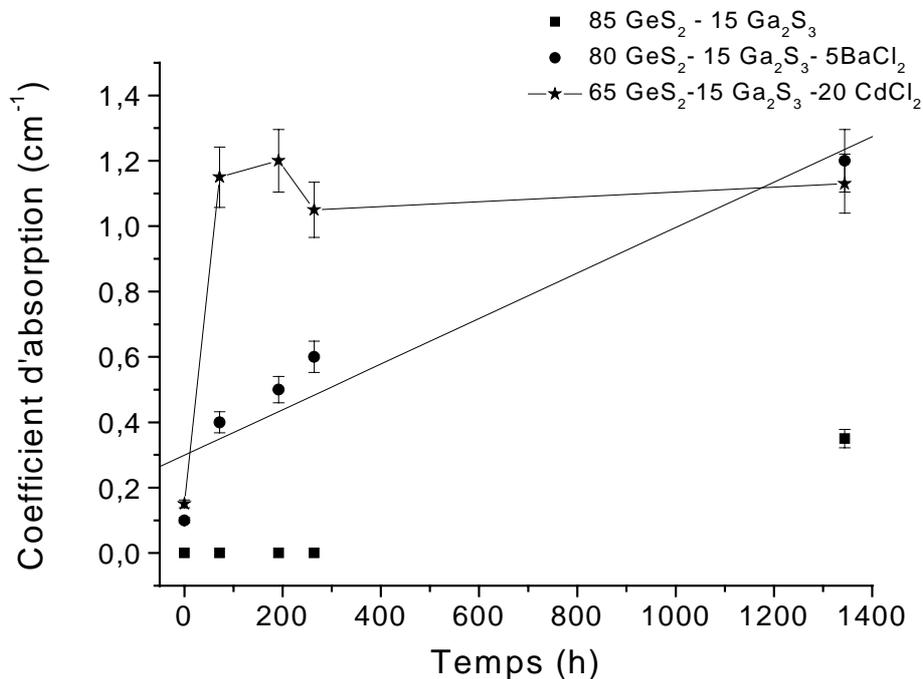


Figure 6.9: Coefficient d'absorption à 20 °C de la bande O-H en fonction du temps pour la composition de référence 85 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 et les compositions halogénées 80 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 5 BaCl_2 et 65 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 20 CdCl_2 .

Les mesures par absorption ont été complétées par des mesures de pertes de masse des échantillons en fonction du temps, aux températures de 20 °C et 60 °C. Les résultats sont présentés à la figure 6.10. A 20 °C, la perte de masse est réellement observable après 200 heures d’immersion et reste faible. En revanche, à 60 °C, la perte de masse est significative à partir de 72 heures de traitement. Elle est due à la précipitation ou à la dissolution de phases cristallisées oxydées ou hydroxydées, formées durant le processus d’hydrolyse. En associant les résultats des figures 6.7 et 6.10, on constate qu’une faible quantité de groupements O-H suffit à provoquer une perte de masse significative pour le verre à 5 % mol BaCl_2 . Ce résultat suggère que le barium joue un rôle prépondérant dans la formation des phases cristallisées hydroxydées, contrairement au cadmium. La dégradation du verre étant rapide, les ions O-H n’ont pas le temps de diffuser dans le verre.

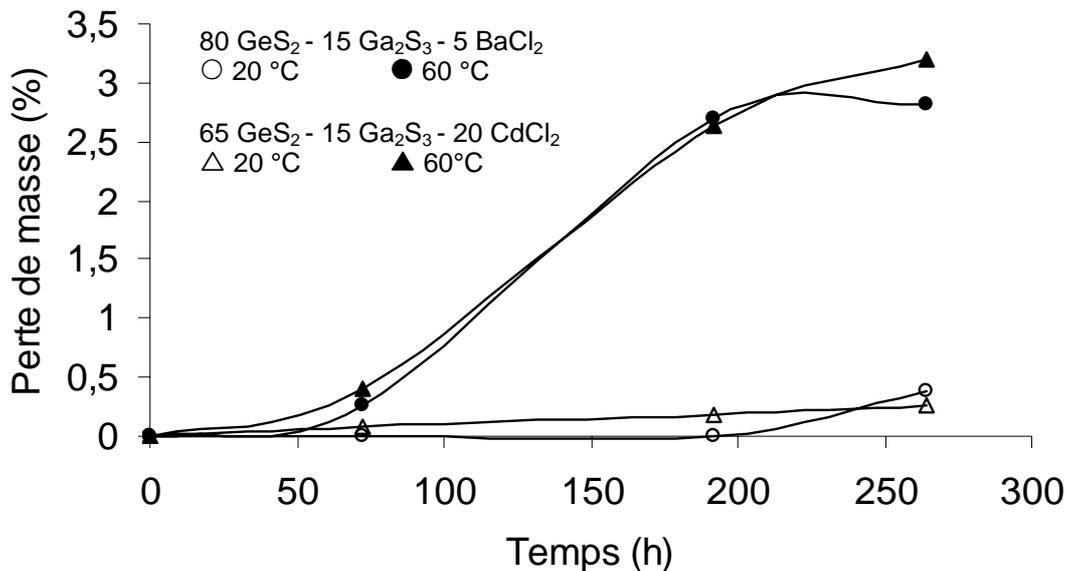


Figure 6.10 : Pertes de masse des compositions 80 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 5 BaCl_2 et 65 GeS_2 - 15 Ga_2S_3 - 20 CdCl_2 , en fonction du temps, à 20 °C et 60 °C.

6.3. Autres propriétés : densité, microdureté et dilatation thermique

La densité des verres de composition $(75-x) \text{GeS}_2 - 25 \text{Ga}_2\text{S}_3 - x \text{MCl}_2$ contenant de 0 % à 5 % molaire en BaCl_2 et de 0 % à 35 % molaire en CdCl_2 a été mesurée dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 par la méthode de la poussée d'Archimède.

Les résultats sont présentés sur les figure 5.11 et 5.12 respectivement. S'il est difficile de définir une tendance d'évolution pour les concentrations inférieures à 10 % mol MCl_2 , l'accroissement de la densité est en revanche significatif pour des concentrations en CdCl_2 supérieures à 10 % mol, atteignant un maximum de 3,4 pour 35 % mol CdCl_2 .

Les échantillons ont par ailleurs été caractérisés par leur dureté Vickers. Les mesures ont été effectuées sur un micro-indenteur Matsuzawa MXT 70. La dureté Vickers caractérise la résistance à la pénétration d'un matériau. Une pointe en diamant de forme pyramidale est mise en contact avec la surface du verre pendant 20 secondes sous une charge de 25 grammes. La mesure au microscope des diagonales d_1 et d_2 de l'empreinte du diamant donne la valeur de la microdureté grâce à la relation 6.1:

$$H_v = \frac{F}{S} = \frac{2.F.\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} \quad (6.1)$$

Avec S surface de l'empreinte

F charge appliquée en Newton

d valeur moyenne de la diagonale de l'empreinte en μm

θ valeur de l'angle au sommet du diamant (136°)

Les valeurs de dureté pour la loi de composition $(75-x) \text{GeS}_2 - 25 \text{Ga}_2\text{S}_3 - x \text{BaCl}_2$ pour x allant de 0 % à 10 % molaire en BaCl_2 sont représentées à la figure 6.11. On observe des valeurs relativement stables, oscillant autour de 210 kg/mm^2 . On remarque que la densité évolue dans le sens contraire de la dureté.

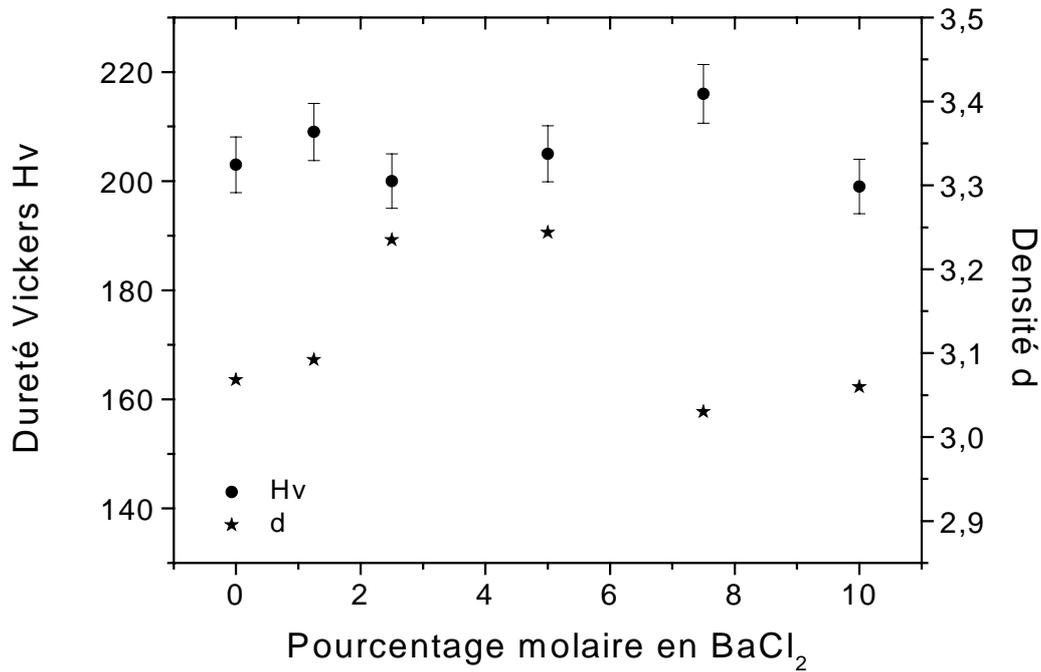


Figure 6.11 : Evolution de la densité ($\pm 0,01$) et le microdureté ($\pm 5 \text{ kg/mm}^2$) en fonction de la substitution en BaCl_2 pour la loi de composition $(75-x) \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - x \text{ BaCl}_2$.

Les valeurs de dureté Vickers effectuées sur la loi de composition $(75-x) \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - x \text{ CdCl}_2$ pour x allant de 0 % à 35 % molaire en CdCl_2 sont représentées sur la figure 6.12. La microdureté décroît avec l'augmentation du pourcentage en CdCl_2 , comportement similaire à celui de la température de transition vitreuse. La baisse de dimensionnalité du réseau vitreux, en raison de l'insertion de chlore, est responsable de cette baisse de résistance à la pénétration. La figure 6.13 présente les traces laissées par le diamant d'indentation après 20 secondes de contact sur le verre de composition $70 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 5 \text{ CdCl}_2$. Il n'y a pas d'écaillage à la surface du verre ce qui traduit une bonne résistance à la pénétration. Dans le cas de fortes concentrations en CdCl_2 , on peut observer des éclatement circulaires autour du verre qui sont la marque d'une rupture conchoïdale, typique d'un comportement fragile.

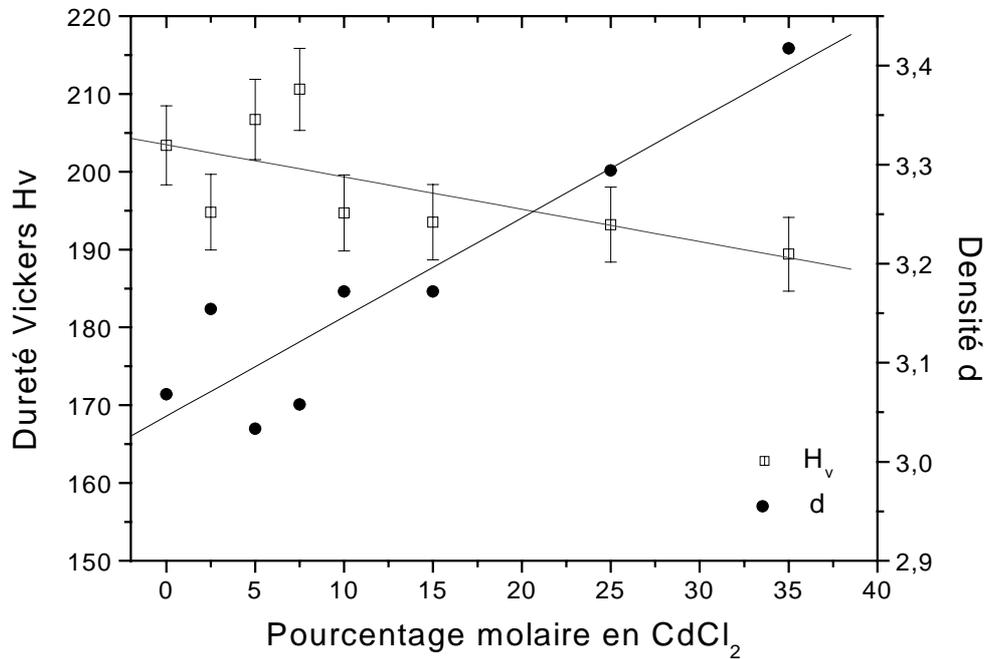


Figure 6.12 : Evolution de la densité ($\pm 0,01$) et le microdureté ($\pm 5 \text{ kg/mm}^2$) en fonction de la substitution en CdCl_2 pour la loi de composition $(75-x) \text{GeS}_2 - 25 \text{Ga}_2\text{S}_3 - x \text{CdCl}_2$.



Figure 6.13 : (a) Empreintes d'indentation ($\approx 15 \mu\text{m}$) laissées sur le verre de composition $70 \text{GeS}_2 - 25 \text{Ga}_2\text{S}_3 - 5 \text{CdCl}_2$ ($\times 10$). (b) Eclatements circulaires ($\approx 16 \mu\text{m}$) pour le verre de composition $40 \text{GeS}_2 - 25 \text{Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{CdCl}_2$ ($\times 20$).

Les coefficients de dilatation ont été mesurés à l'aide d'un analyseur thermo-mécanique TMA 2940 de chez TA Instruments. Un échantillon massif, ayant deux faces parallèles polies et d'épaisseur entre 4 et 6 mm, est chauffé à une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Cette vitesse est assez lente pour permettre une bonne homogénéisation de la température au cœur de l'échantillon. Un capteur de déplacement en contact avec l'une des extrémités de l'échantillon mesure l'allongement en fonction de la température. Le coefficient de dilatation est obtenu par la relation 6.2:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{\Delta T \cdot L_0} + \alpha_{\text{silice}} \quad (6.2)$$

Avec ΔL : variation de la longueur de l'échantillon entre T_1 et T_2

ΔT : variation de la température entre T_1 et T_2

L_0 : longueur initiale de l'échantillon

$$\alpha_{\text{silice}} = 6.10^{-7} \text{ K}^{-1}$$

La figure 6.14 présente la courbe d'allongement en fonction de la température pour le verre de composition 65 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 10 BaCl_2 . La pente de la droite donne le coefficient de dilatation égal à $113.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ pour ce verre, à comparer avec la valeur du coefficient de dilatation de la composition de référence 75 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 qui est de $106.10^{-7} \text{ K}^{-1}$. L'augmentation du coefficient de dilatation est donc modérée en présence de 10 % mol BaCl_2 .

Concernant les verres au chlorure de cadmium, le coefficient de dilatation thermique a été mesuré pour quatre compositions, $(75-x) \text{GeS}_2$ - 25 Ga_2S_3 - $x \text{CdCl}_2$ ($x = 0 ; 2,5 ; 25 ; 35$). Les résultats, présentés à la figure 6.15, montrent une augmentation du coefficient de dilatation, jusqu'à environ $130.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ pour les concentrations élevées en CdCl_2 . L'insertion de CdCl_2 diminue donc la résistance des verres de sulfures envers les chocs thermiques. Ils présentent toutefois une résistance supérieure à d'autres verres halogénés comme les verres au chlorure de césium [29].

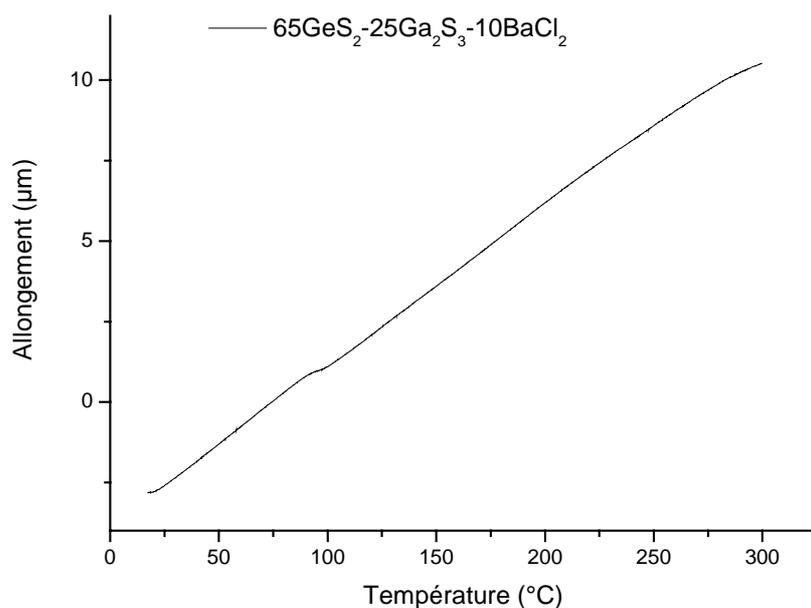


Figure 6.14 : Courbe d'allongement en fonction de la température du verre de composition $65 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 10 \text{ BaCl}_2$.

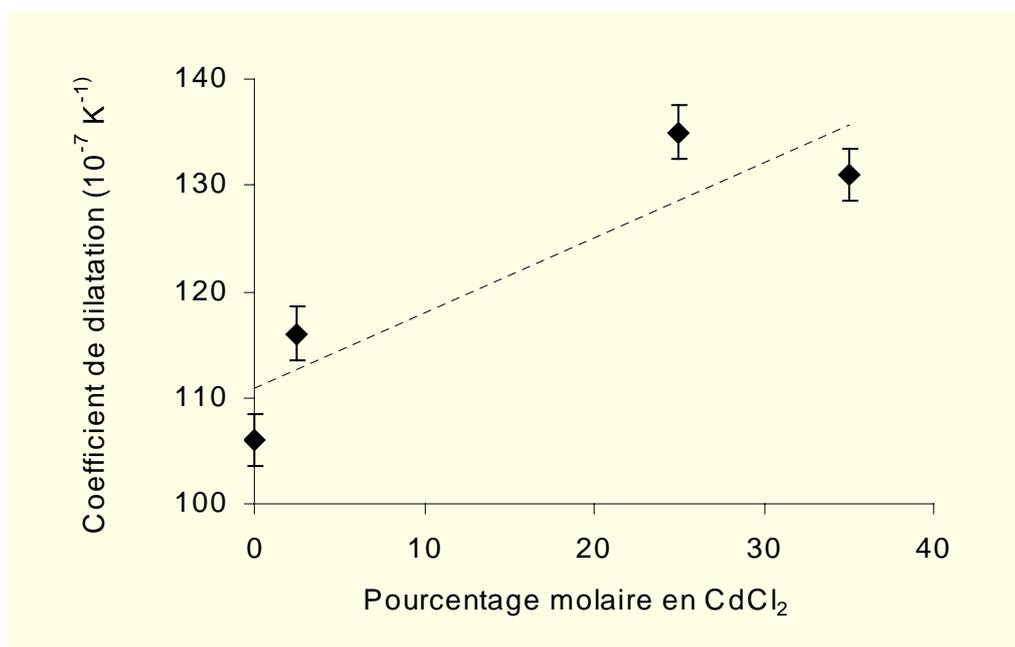


Figure 6.15 : Evolution du coefficient de dilatation en fonction du pourcentage molaire en CdCl_2 pour la loi de composition $(75-x) \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - x \text{ CdCl}_2$.

7. Caractérisation structurale

7.1. Structure des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$

Lorsque l'électronégativité des éléments chalcogènes est similaire à celle de ceux des formateurs de réseaux, la liaison chimique des verres de chalcogénures est de nature essentiellement covalente avec des directions de liaisons bien définies. Le germanium ($4s^2 4p^2$) est coordonné par 4 atomes, le soufre ($3s^2 3p^4$) par 2 atomes en accord avec la règle de Mott des $8-N$ liaisons où N est le nombre de valence électronique et $8-N$ le facteur donnant le nombre des plus proches voisins de la structure [30]. Le germanium et le gallium forment des tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ et $\text{GaS}_{4/2}$ où S est l'élément chalcogène bicoordiné.

Dans le cas des verres GeS_2 l'unité structurale de base est le tétraèdre GeS_4 connecté par un atome de soufre pour créer un réseau tridimensionnel. Les verres déficitaires en soufre sont partiellement connectés par des liaisons Ge-Ge tandis que les verres présentant un excès de soufre sont connectés par des courtes chaînes de 2 ou 4 soufres. Dans le cas d'un fort excès de soufre, l'ensemble forme des anneaux de soufre S_8 .

Dans les verres de sulfure de germanium, il existe quatre modes de vibrations bien distincts des tétraèdres GeS_4 donnant naissance en Raman à quatre bandes en accord avec la prédiction associée à un modèle moléculaire. L'absorption fondamentale du réseau est centrée sur 340 cm^{-1} [31,32]. Ce mode appelé ν_1 , prépondérant en Raman, correspond à une vibration d'élongation symétrique des tétraèdres GeS_4 . Les liaisons dans les tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ sont également soumises à des vibrations de déformation symétrique ($\nu_2 = 114 \text{ cm}^{-1}$), d'élongation antisymétrique ($\nu_3 = 390 \text{ cm}^{-1}$) et de déformation antisymétrique ($\nu_4 = 149 \text{ cm}^{-1}$) [32]. La figure 7.1 montre les différents modes de vibration dans les tétraèdres MS_4 [33]. Il existe également une bande à 258 cm^{-1} qui est attribuée d'après Lucovsky *et al* [34] à la vibration d'élongation de liaisons Ge-Ge provenant de la formation d'unités $\text{Ge}_2\text{S}_{6/2}$ [31,34, 35]. Dans le cas d'une composition stœchiométrique, l'existence de ces liaisons est due aux fluctuations de concentration, leur taux est donc relativement faible.

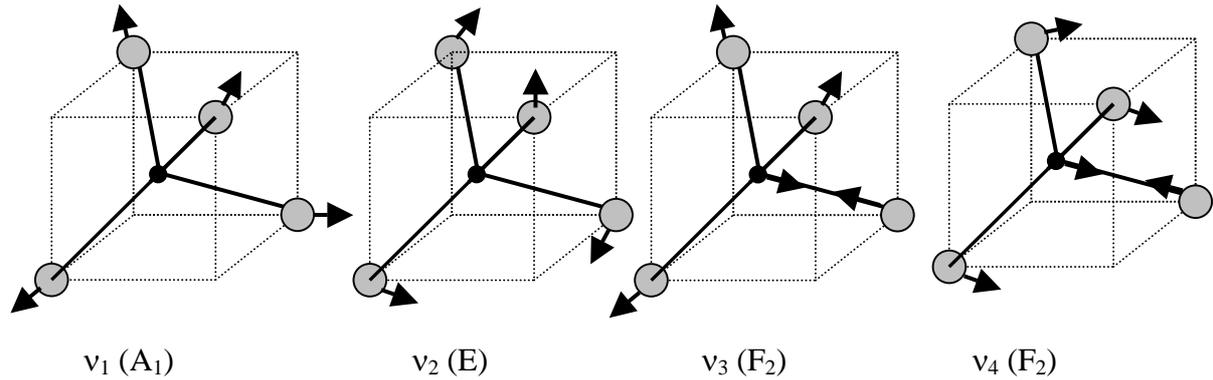


Figure 7.1 : Modes de vibration dans les tétraèdres GaS_4 et GeS_4 isolés[34].

Dans le composé Ga_2S_3 cristallisé, le gallium s'organise également de manière tétraédrique sous la forme GaS_4 [36,37]. Trois des quatre soufres formant le tétraèdre sont connectés à trois atomes de gallium différents, dont une de ces liaisons est dative, tandis que le soufre restant est connecté seulement à deux atomes de gallium. Ceci rend la formation de verre Ga_2S_3 difficile et il est nécessaire d'ajouter un deuxième sulfure pour préparer un composé vitreux.

Dans le cas des verres du système $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$, le même schéma structural est attendu. Les spectres Raman ont été mesurés à température ambiante au National Institute for Material Science de Tokyo au Japon en utilisant un spectromètre Bruker à transformée de Fourier en configuration de rétrodiffusion. Une irradiation laser (Nd-YAG laser) à la longueur d'onde de 1064 nm a été utilisée pour l'excitation. Les spectres ont été enregistrés entre 175 cm^{-1} et 550 cm^{-1} avec les conditions suivantes : puissance de sortie du laser 310 mW, résolution spectrale 4 cm^{-1} , 40 scans effectués. Les spectres considérés représentent les raies Stokes, toujours plus intenses que les raies anti-Stokes, associées aux modes de vibrations des entités moléculaires présentes dans le matériau. La figure 7.2 présente le spectre Raman du verre 75 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 et sa déconvolution.

Dans la structure des verres du système Ge-Ga-S, les deux tétraèdres GeS_4 et GaS_4 constituent les unités structurales de base formant le réseau. Le spectre Raman présenté à la figure 7.2 est dominé par une large bande s'étendant entre 300 cm^{-1} et 450 cm^{-1} composée de plusieurs recouvrements de bandes. Les trois bandes situées à 340 cm^{-1} , 370 cm^{-1} et 430 cm^{-1} ont été décrites dans le spectre Raman de g- GeS_2 [31,32]. Comme les masses atomiques des atomes de gallium et de germanium sont proches, la fréquence de vibration de GaS_4 est

légèrement plus grande que celle de GeS_4 [38]. La bande située vers 342 cm^{-1} est donc associée au recouvrement des modes de vibration d'élongation symétrique $\nu_1(A_1)$ des tétraèdres GeS_4 et GaS_4 .

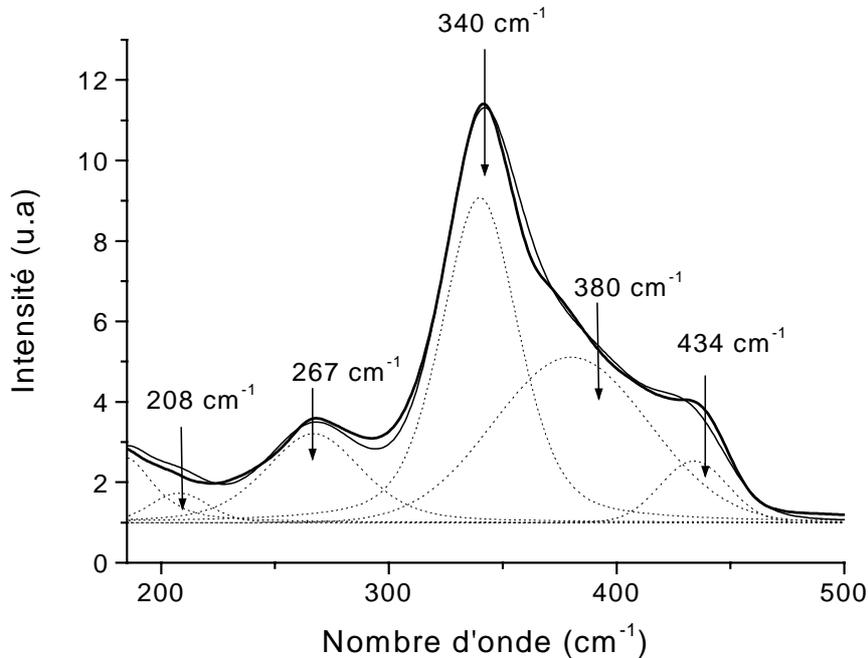


Figure 7.2 : Déconvolution du spectre Raman enregistré pour la composition 75 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 .

Les différentes façons de connecter les tétraèdres entre eux génèrent de nouvelles bandes. Les connections possibles de tétraèdres sont décrites sur la figure 7.3 [38]. L'épaule situé sur le spectre à 434 cm^{-1} est souvent associé à la vibration des liaisons Ge-S dans les tétraèdres. Les deux tétraèdres sont connectés via un soufre pontant par le sommet selon la configuration $\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})\text{-S}(\text{Ga})\text{GeS}_3$ visible sur la figure 7.3 (a).

L'épaule généralement observé à 370 cm^{-1} est connu pour être la bande compagnon (Ac) [39] dont l'origine est controversée [40] et serait due à la vibration Ge-S associant deux tétraèdres partagés par une arête. A cette bande peut également se superposer une bande répertoriée à 375 cm^{-1} due à la vibration de tétraèdres GeS_4 et/ou GaS_4 qui possèdent au moins un soufre non pontant [38,41,42].

La bande présente à 265 cm^{-1} , par analogie avec la bande à 258 cm^{-1} dans GeS_2 due aux liaisons Ge-Ge [33] correspond à la vibration d'une liaison métallique homopolaire de type éthane $\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})\text{-(Ga)GeS}_3$ [8,38, 41,42]. Ceci est dû au déficit de soufre induit par la formation de tétraèdres GaS_4 à partir du composé de départ Ga_2S_3 [8,38,41-42]. L'atome de soufre qui connectait deux tétraèdres $\text{GeS}_{4/2}$ a été écarté pour fournir l'atome de soufre nécessaire à la formation de tétraèdres GaS_4 . De récentes recherches [8,38,41] ont montré que la formation de liaisons Ge-Ge ou Ga-Ga est une alternative possible pour compenser le déficit en soufre.

Du fait des masses atomiques proches des atomes de gallium et de germanium, il est impossible de différencier les liaisons Ge-Ge des liaisons Ga-Ga ou Ge-Ga par la spectroscopie Raman. A. Tver'yanovich [43] assigne la bande à 268 cm^{-1} à la vibration d'élongation de liaisons Ga-Ga dans des unités $\text{Ga}_2\text{S}_{6/2}$ par analogie avec le verre GeS_2 . La spectroscopie XAFS a montré [44] l'existence de liaisons Ge-Ga mais a exclu l'existence de liaisons Ga-Ga dans les verres $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$.

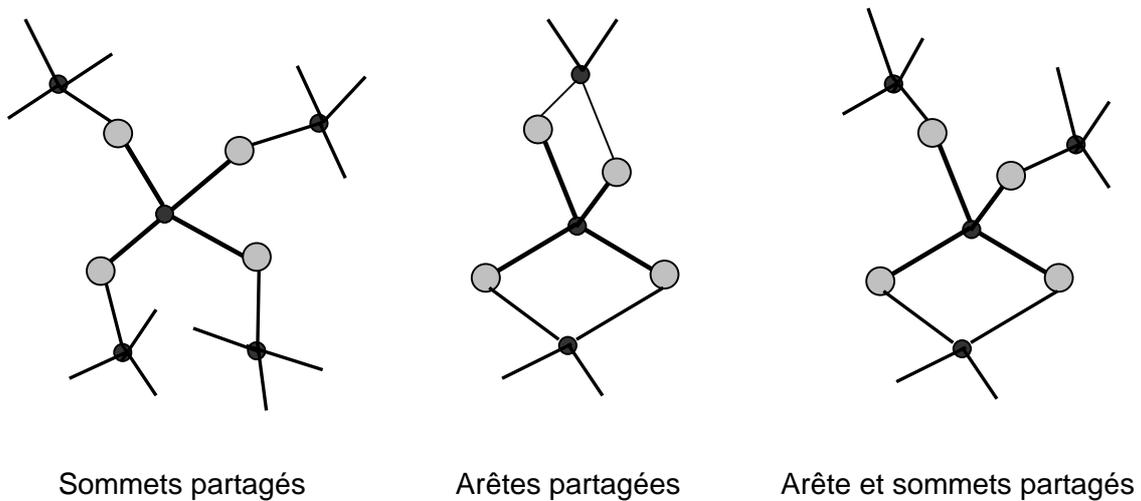


Figure 7.3 : Différentes connexions possibles des tétraèdres MS_4 entre eux [38].

7.2. Structure des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3 - \text{MCl}_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Cd}$)

Le gallium a tendance à se placer en coordinance 4 et à former des complexes tétraédriques tels que $[\text{GaCl}_4]^-$. L'intérêt d'ajouter des halogénures de métaux aux verres contenant Ga_2S_3 est de pouvoir former des complexes de type $\text{GaS}_{(4-x)}\text{Cl}_x$ associés au cation ($M = \text{Ba}, \text{Cd}$) permettant une incorporation plus aisée des halogénures tout en conservant une bonne stabilité du réseau vitreux. Lorsque les deux anions ont des rayons ioniques voisins (S^{2-} et Cl^- par exemple), les deux anions participent en général à la sphère de coordination du cation formateur.

7.2.1. Verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3 - \text{BaCl}_2$

Sur la figure 7.4 sont visibles les spectres Raman pour la loi de composition $75-x \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - x \text{ BaCl}_2$ pour x allant de 0 % à 10% molaire en BaCl_2 . Les spectres Raman présentent des bandes connues dans le cas du verre $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$. On retrouve ainsi l'absorption fondamentale du réseau, centrée sur 340 cm^{-1} , due aux vibrations d'élongation symétriques des tétraèdres GeS_4 et GaS_4 . Les bandes et les épaulements à $265, 370$ et 430 cm^{-1} sont également visibles. La forme globale des spectres Raman évolue peu en fonction de la substitution en BaCl_2 . On observe toutefois un élargissement de la bande à 342 cm^{-1} , traduisant une distribution plus large des modes de vibrations lors de la substitution croissante en BaCl_2 . Ceci est dû à la modification du rapport entre les deux composants associés aux vibrations Ge-S et Ga-S dans les tétraèdres mais certainement aussi à la présence d'entités mixtes de type $\text{GaS}_{(4-x)}\text{Cl}_x$ qui contribuent à l'augmentation du désordre au niveau du réseau vitreux. Un léger décalage de la position de la bande, initialement centré sur 265 cm^{-1} vers 269 cm^{-1} , est visible, traduisant l'évolution de la nature essentiellement covalente de la matrice vers une nature plus ionique.

Cependant, dans ce domaine de composition, il semble que le composé BaCl_2 ne participe que peu à la formation du réseau vitreux. Les effets de l'incorporation de BaCl_2 , devant réduire le nombre de liaisons M-M, n'est que faiblement visible si l'on considère le ratio I_{265}/I_{340} .

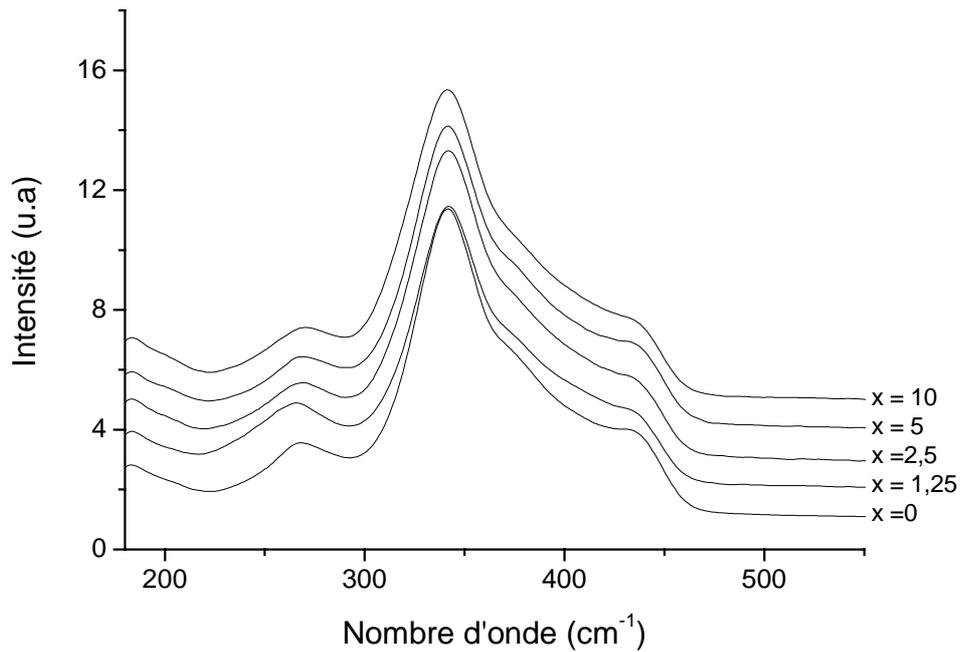


Figure 7.4 : Spectres Raman de la loi de composition $75-x \text{ GeS}_2\text{-}25 \text{ Ga}_2\text{S}_3\text{-}x \text{ BaCl}_2$.

7.2.2. Verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$

Sur la figure 7.5 sont visibles les spectres Raman pour la loi de composition $(75-x) \text{ GeS}_2\text{-}25 \text{ Ga}_2\text{S}_3\text{-}x \text{ CdCl}_2$ pour x allant de 0% à 35 % molaire en CdCl_2 . En comparant le spectre correspondant à la composition de référence $75 \text{ GeS}_2\text{-}25 \text{ Ga}_2\text{S}_3$ et ceux des verres contenant du CdCl_2 , on retrouve les bandes correspondant aux vibrations des tétraèdres MS_4 , $\text{S}_3\text{M-MS}_3$ et $\text{S}_3\text{M-S-MS}_3$ (avec $M = \text{Ga}, \text{Ge}$) [30,43,45].

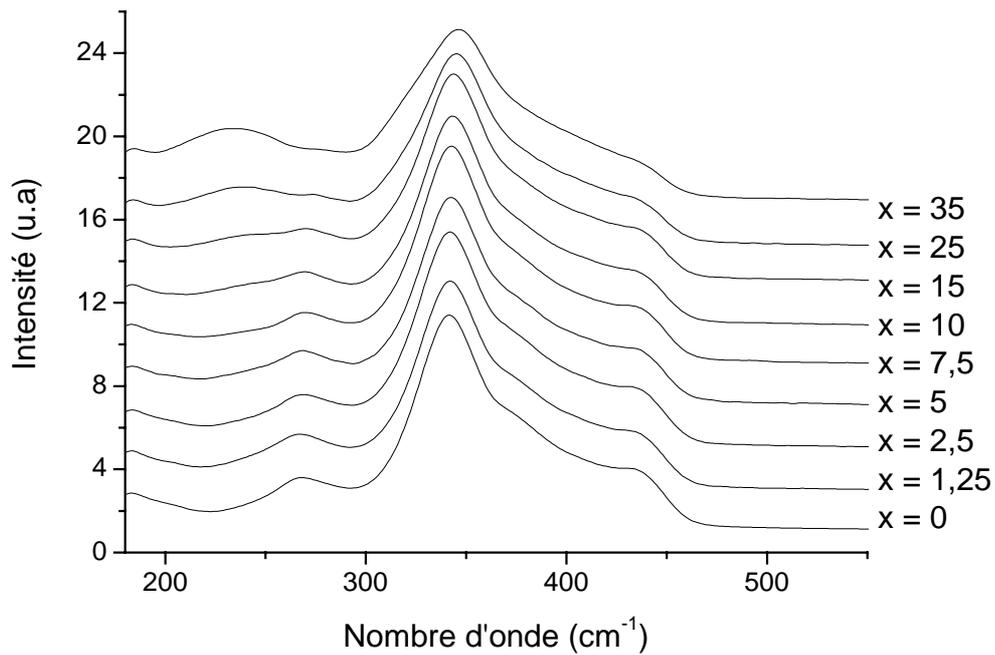


Figure 7.5 : Spectres Raman de la loi de composition $75-x \text{ GeS}_2\text{-}25 \text{ Ga}_2\text{S}_3\text{-}x \text{ CdCl}_2$.

L'augmentation du taux de CdCl_2 conduit à deux effets majeurs. Une nouvelle bande apparaît à environ 230 cm^{-1} tandis que la bande à 265 cm^{-1} s'affaiblit fortement. La déconvolution du spectre Raman de la composition $40 \text{ GeS}_2\text{-}25 \text{ Ga}_2\text{S}_3\text{-}35 \text{ CdCl}_2$, présenté figure 7.6, indique la position de ces bandes. Comme pour BaCl_2 , on observe un décalage de la position du pic à 265 cm^{-1} . Pour un taux supérieur ou égal à 25 % molaire, la bande à 230 cm^{-1} devient prédominante par rapport à la bande à 265 cm^{-1} .

L'introduction de CdCl_2 génère des modifications structurales plus marquées que dans le cas de l'introduction de BaCl_2 . La diminution du ratio Ge/Ga devrait induire la formation de liaisons homopolaires, telles que Ge-Ge ou Ga-Ga , par la diminution du nombre de sulfures disponibles à la formation d'unités GeS_4 et GaS_4 . Les tétraèdres GaS_4 , partiellement reliés entre eux par les arêtes, vont par l'introduction de CdCl_2 , être progressivement remplacés par les unités $[\text{S}_{(4-x)}\text{GaCl}_x]$. La formation de ce type de complexe anionique compense le déficit de soufre à l'origine des liaisons métalliques homopolaires. On observe alors une modération de l'intensité de la bande à 265 cm^{-1} . Parallèlement, la présence de la bande à 230 cm^{-1} peut être liée à la présence d'unités structurales $[\text{S}_{(4-x)}\text{GaCl}_x]$ [46] car elle est, de plus, proche de la vibration de la liaison Cd-Cl dans le complexe $[\text{CdCl}_4]$ [47-49].

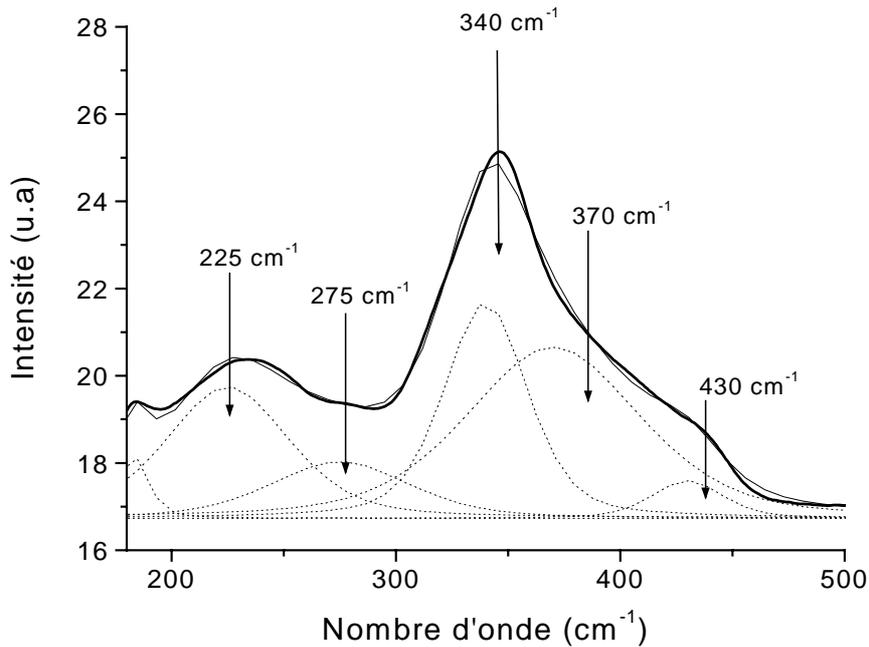


Figure 7.6 : Déconvolution du spectre Raman enregistré pour la composition 40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CdCl_2 .

L'introduction de CdCl_2 entraîne une diminution de la dimensionnalité du réseau structural avec une baisse de sulfures pontants et une augmentation d'atomes terminaux de chlore qui rompent les liaisons M-S-M pour former des liaisons M-Cl.

Parallèlement à cet effet, on observe une baisse d'intensité de la bande à 342 cm^{-1} combinée à l'élargissement de cette bande. Ces effets sont principalement causés par la baisse du ratio Ge/Ga relatif à la substitution en CdCl_2 . Le nombre de tétraèdres GaS_4 étant plus nombreux et la fréquence de vibration de GaS_4 étant légèrement plus grande que celle de GeS_4 [38], la bande s'élargit. Cet élargissement induit une augmentation du désordre dans la structure du verre.

8. Conclusion

Des nouvelles compositions vitreuses ont été mises en évidence dans les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MCl}_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Cd}$). Un domaine vitreux relativement important a été identifié dans le système contenant du chlorure de cadmium (35 mol%). Les propriétés physiques (densité, température de transition vitreuse, expansion thermique, micro-dureté, transmission optique, indice de réfraction) ont été étudiées. La diminution du taux de soufre a permis d'augmenter la bande interdite. Les analyses des spectres Raman sur les deux séries $(75-x)\text{GeS}_2 - 25\text{Ga}_2\text{S}_3 - x\text{MCl}_2$ montre que le remplacement partiel de GeS_2 par MCl_2 influence graduellement la structure de $75\text{GeS}_2\text{-}25\text{Ga}_2\text{S}_3$. Dans le cas du chlorure de cadmium, la diminution notable de la dimensionalité du réseau structural liée à un plus petit nombre d'atomes de soufre pontants et à un plus grand nombre d'atomes de chlore terminaux, modifie les propriétés physico-chimiques de ces verres.

Le ternaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ [20] montre des similitudes avec le ternaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$ obtenu ici. Les deux domaines vitreux se présentent dans la même zone avec des limites similaires. Leurs propriétés sont proches ce qui montre la grande influence de ce cation. Parallèlement, le domaine $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-BaS}$ a été exploré par [17] et [50]. Ce domaine s'étend en deux parties : une partie vitreuse située dans une région le long de la zone $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ [50] et une zone pauvre en Ga_2S_3 c'est-à-dire le long de l'axe $\text{GeS}_2\text{-BaS}$ [17]. Cette dernière partie n'a pas été explorée dans le cadre de $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{BaCl}_2$ mais il est fort probable que l'on puisse y synthétiser du verre si l'on s'attache aux similitudes des domaines $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ et $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$. Ce domaine vitreux pourrait présenter des substitutions plus importantes en chlorure.

Bibliographie

- [1] S.S. Flashen, A.D. Pearson, W.R. Northover, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 219.
- [2] J.S. Sanghera, J. Heo, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 103 (1988) 155.
- [3] J. Lucas, X.H. Zhang, *Mater. Res. Bull* 21 (1986) 371.
- [4] J. Heo, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 11 (1989) 29.
- [5] X. H. Zhang, G. Fonteneau and J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids*, 104, (1988) pp 38-44 .
- [6] Gan Fuxi, Structure, properties and applications of chalcogen halide glasses : A review, *J. Non-Cryst. Solids* 140 (1992) 183.
- [7] E.G. Nedoshovenko, E.Yu. Turkina, Yu.S. Tver'yanovich, Z.U. Borisova, Glass formation and interaction of components in the $\text{NaCl-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ system, *Vestn. Leningr. Univ., Ser.4 : Fiz., Khim.*, 1986, issues 2-4, pp 52-57.
- [8] Yu.S. Tver'yanovich, E.G. Nedoshovenko, V.V. Aleksandrov, E.Yu. Turkina, A.S. Tver'yanovich, I.A. Sokolov, Chalcogenide glasses containing metal chlorides, *Glass. Phys. Chem.*, 22 (1996) 9-14.
- [9] A.Y. Ramos, N. Watanabe, O.L. Alves, L.C. Barbosa, Structural characterisation of CsCl incorporation in $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 304 (2002) 182-187.
- [10] Ling Zan, Lin Huang, Chengshan Zhang, New chalcogen halide glasses from the $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-MX}_n$ system, *J. Non-Cryst. Solids* 184 (1995) 1-4.
- [11] Yu.S. Tver'yanovich, V.V. Aleksandrov, I.V. Murin, E.G. Nedoshovenko, Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogen halide glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 256&257 (1999) 237-241.
- [12] Jong Heo, 1,3- μm -emission properties and local structure of Dy^{3+} in chalcogen halide glasses, *C.R. Chimie* 5 (2002) 739-749.
- [13] Wei chen, Jijian Cheng, Guorong Chen, Formation and properties of chalcogen halide glasses in the $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-GeTe-CuI}$ system, *J. Non-Cryst. Solids* 221 (1997) 274-280.
- [14] X.J. Zhao, L.Y. Xu, H.B. Yin, S. Sakka, Glass formation in $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}_n$ (Metal halides) *J. Non-Cryst. Solids* 167 (1994) 70.
- [15] O.L. Baidakova, Yu.S. Tver'yanovich, S.V. Chernov, Z.U. Borisova, Glass formation in the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MnCl}_2$ (MnS) systems, *Vestn. Leningr. Univ., Ser. 4 : Fiz., Khim.*, 1988, issue3, 120-122.

- [16] T.N. Orkina, M.S. Gutenev, Yu.S. Tver'yanovich, V.V. Aleksandrov, Synthesis and physicochemical properties of glasses in the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-PbF}_2$ et $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaF}$ systems, Nizhnii Novgorod : Gos. Univ., 1990, 63-68.
- [17] Barry. B. Harbison, Celia. I. Merzbacher, Ishwar D. Aggarwal, Preparation and properties of $\text{BaS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ glasses, *J.Non-Cryst. Solids*, 213 & 214 (1997) 16-21.
- [18] S. Barnier, M. Guittard, C. Julien, *Mater. Sci. Eng. B7* (1990) 209.
- [19] V.S. Vassilev, Z.G. Ivanova, On the glass formation in the Ge-S-Cd and $\text{GeS}_2\text{-Cd-I}$ systems, *J.Phys. Chem. Solids*, 58 (1997) 573-576.
- [20] X. Wang, S. Gu, J. Yu, X. Zhao, H. Tao, Formation and properties of chalcogenide glasses in the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ system, *Mat. Chem. Phys.*, 83 (2004) 284-288.
- [21] A.M. Loireau-Lozac'h, M.Guittard, Système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, diagramme de phase, obtention et propriétés des verres, *Annales de Chimie*, 10, (1975), 101.
- [22] M. Xilai, Z. Mingli, Y. Peihong, G. Fuxi, Study on Ge-Ga-X ($X = \text{S}, \text{Se}$) glass systems, collected papers, XIV International congress on glass, New Delhi, (1986), 118.
- [23] J. Wasylak, J. Kucharski, E. Golis, M. Makowska-Janusik, A. Mefleh, I.V. Kityk, Photoinduced non-linear optics in $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-BaCl}_2\text{-PbCl}_2$ glasses, *opt. Mat.*, 12 (1999) 429-440.
- [24] L.S. Griscom, J-L. Adam, K. Binnemans, Optical study of halide modified sulfide glasses containing neodymium ions, *J.Non-Cryst. Solids*, 256&257 (1999) 383-389.
- [25] A. Michel et J. Bernard, *Chimie Minérale, Généralités et étude particulière des éléments*.
- [26] J.Heo, H. Nasu, J.D. Mackenzie, in : *Proc SPIE*, vol 683, *Infrared and Optical Transmitting Materials*, (SPIE, Bellingham, WA, 1986) 85.
- [27] K. Abe, H. Takebe, K. Morinaga, Preparation and properties of Ge-Ga-S glasses for laser hosts, *J.Non-Cryst. Solids* 212 (1997) 143-150.
- [28] D.W. Hewak and M . Saad, *Datareviews series*, INSPEC London, 22 (1998) 260.
- [29] Yann Guimond, Thèse de l'université de Rennes 1, 1998.
- [30] V.Q. Nguyen, J.S. Sanghera, J.A. Freitas, I.D. Aggarwal, I.K. Lloyd, Structural investigation of chalcogenide and chalcohalide glasses using Raman spectroscopy, *J.Non-Cryst. Solids* 248 (1999) 103-114.
- [31] G. Lucovsky, F.L. Galeener, R.C. Keezer, R.H. Geils, H.A. Six, Structural interpretation of the infrared and Raman spectroscopy of glasses in the alloy system $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$, *Phys. Rev. B*, 10 (1974) 5134.
- [32] G. Lucovsky, J.P. Neufville, F.L. Galeener, *Phys. Rev. B*, 9 (1974) 1591.
- [33] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4th ed., Wiley, New York, 1978.

- [34] G. Lucovsky and al., Cambridge 1977, 177.
- [35] A. Feltz, B. Voigt, W. Burckhardt, L. Senf, G. Leonhardt, Structure and properties of non-crystalline semiconductors, Ed. B.T. Kolomiets, (Leningrad 1976) 88.
- [36] J. Goodyear, G.A. Steigman, Acta. Cryst. 16 (1963) 946.
- [37] G. Collin, J. Flahaut, M. Guittard, A.M. Loireau-Lozac'h, Mater. Res. Bull 11 (1976) 285.
- [38] C. Julien, S. Barnier, M. Massot, N. Chbani, X. Cai, A.M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, Mater. Sci. Eng B22 (1994) 191.
- [39] S. Sugai, Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses, Phys. Rev. B, 35 (1987) 1345.
- [40] G. Lucovsky, C.K. Wong, W.B. Pollard, J. Non-Cryst. Solids, 59&60 (1983) 839.
- [41] L. Koudelka, M. Pisarcik, O.L. Baidakova, J. Mater. Sci. Lett. 8 (1989) 1161.
- [42] J. Heo, J.M. Yoon, S-Y. Ryou, Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La^{3+} in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glasses, J.Non-Cryst. Solids 238 (1998) 115-123.
- [43] A. Tver'yanovich, Yu.S. Tver'yanovich, S. Loheider, J.Non-Cryst. Solids 208 (1996) 49-55.
- [44] A. M. Loireau-Lozac'h, F. Keller-Besrest, S. Benazeth, Short and medium range order in Ge-Ga-S glasses : an X-ray absorption spectroscopy study at room and low temperature, J. Solid State Chem.123 (1996) 60-67.
- [45] D.R. Simons, Germanium Gallium sulfide glasses for Pr -doped fiber amplifiers at 1.3 μm , thèse de l'université d'Eindhoven, 1995.
- [46] L. Koudelka, M. Pisarcik, Raman study of short-range order in $\text{Ge}_x\text{S}_y\text{I}_z$ glasses, J.Non-Cryst. Solids 113 (1989) 239-245.
- [47] E.R. Taylor, B.N. Samson, D.W. Hewak, J.A. Medeiros Neto, D.N. Payne, S. Jordery, M. Naftaly, A. Jha, Cadmium-mixed halide glass for optical amplification at 1.3 μm , J.Non-Cryst. Solids 184 (1995) 61-67.
- [48] O.B. Babushkina, S.V. Volkov, Raman spectroscopy of the heteronuclear complexes in the $\text{ZnCl}_2\text{-CdCl}_2\text{-Li}$, K/Cl and $\text{AlCl}_3\text{-MgCl}_2\text{-Li}$, K/Cl melts, J.Mol. Liq. 83 (1999) 131.
- [49] J.L. Adam, C. Ricordel, B. Boulard, Rare-earth-doped cadmium-based chlorofluoride glasses with improved durability, Eur. J. Solid. State Inorg. Chem, 35 (1998) 509.
- [50] H. Haeuseler, Ch. Schmidt, J. Alloys Comp., 204 (1994) 209.

CHAPITRE III

SPECTROSCOPIE DES VERRES DE SULFURES

DOPÉS TERRE-RARE

1. Introduction

Dans les verres d'oxydes, certaines transitions des ions de terre-rare sont absentes alors qu'elles peuvent être intenses dans les verres de chalcogénures et les verres de fluorures. Ce phénomène découle de la faible énergie de phonons des matrices qui réduit alors le taux de transitions non-radiatives associées aux relaxations multiphonons[1-3]. De cette faible probabilité de transitions non-radiatives résultent des rendements quantiques de fluorescence importants dans ce type de matrice dopée par des ions luminescents[4-6].

Les verres de chalcogénures sont des matrices prometteuses pour des applications en optique active grâce à leur faible énergie de phonons[7-8]. Plus particulièrement, les matrices appartenant au système GeGaS sont de bons matériaux hôtes pour l'incorporation des terres-rares [9-11] en raison de leur structure moléculaire formée par l'addition de Ga₂S₃ [12-13]. Ces verres présentent un indice de réfraction élevé, une transparence dans l'infrarouge et une bonne durabilité chimique qui en font des candidats prometteurs pour l'amplification optique large bande. Ainsi l'émission à 1,31 μm du dysprosium dans le verre Ge-Ga-S a été stabilisée par l'addition d'antimoine, donnant naissance à une nouvelle famille de verre, appelée 2S2G (Ge-Ga-S-Sb) [14].

L'objectif de cette première partie concerne la détermination de la « loi du gap » dans les sulfures reliant la probabilité de relaxation multiphonon W_{mp} à l'écart d'énergie entre deux niveaux consécutifs. Dans le but de démontrer expérimentalement cette loi, des études sur les verres du système GeGaSbS mettant en jeu différentes terres-rares, ont été entreprises en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon (LPCML).

Par ailleurs, les verres de chalcogénures apparaissent comme des matériaux adaptés au refroidissement induit par irradiation laser grâce à leur faible énergie de phonons. L'ion ytterbium constitue un cas idéal pour l'observation d'un tel phénomène basé sur la fluorescence anti-Stokes. L'effet de la matrice sur les sections efficaces d'absorption de l'ytterbium est connu dans quelques systèmes tels que les borates, les silicates, les phosphates et les verres de tellures [15-19]. Une étude spectroscopique de l'ytterbium dans un verre de chalcogénures s'impose.

Aussi, dans une seconde partie, la spectroscopie de l'ion ytterbium est développée sur des matériaux sulfures et halogéno-sulfures. Dans ce cadre, les positions des niveaux Stark des multiplets de l'ytterbium seront définis à partir des spectres d'absorption et d'émission à basse température. Les durées de vie expérimentales et calculées du niveau $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium seront déterminées et discutées dans la perspective d'observer un refroidissement optique.

2. Définitions

2.1. Absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre à deux faisceaux Varian Cary 5, fonctionnant sur la gamme de longueur d'onde 175 nm-3 μ m, et étendus à l'infrarouge par l'enregistrement sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Vector 22 de chez Brucker. Les spectres sont enregistrés en transmission ou en absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde.

L'absorption est mesurée en comparant l'intensité du faisceau de référence I_0 après absorption par l'air, à l'intensité du faisceau transmis I , après absorption d'une partie de l'énergie lumineuse par l'échantillon. Cette absorption obéit à la loi de Beer-Lambert, décrite par la relation (1) qui se traduit par l'absorbance A_λ (ou densité optique) de l'échantillon à la longueur d'onde λ :

$$A_\lambda = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (1)$$

On appelle transmission T (%) de l'échantillon à la longueur d'onde λ , la valeur définie par la relation (2) :

$$T_\lambda = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \times 100 \quad (2)$$

Ces grandeurs sont fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Les spectres peuvent être transformés d'après la loi de Beer-Lambert en unité de coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$, par la relation (3), exprimé en cm^{-1} pour s'affranchir de l'épaisseur e (cm) de l'échantillon :

$$\alpha(\lambda) = \frac{A_\lambda \times \ln(10)}{e} = \left(-\frac{1}{e}\right) \times \ln\left(\frac{T}{100}\right) \quad (3)$$

La section efficace d'absorption σ_a à la longueur d'onde λ d'une transition entre les niveaux d'une terre rare est le coefficient de proportionnalité entre le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et le nombre d'ions dopants N par cm^3 . La section efficace, donnée par la relation (4) est indépendante de la dimension de l'échantillon et de sa concentration et a les dimensions d'une surface.

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (4)$$

Soit x la concentration de l'ion terre rare en pourcentage molaire, le nombre d'ions terre rare N est donné par la relation (5):

$$N(\text{ions}/\text{cm}^3) = \frac{x}{100} \frac{N_A d}{M_{\text{verre}}} \quad (5)$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro ($6,022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 d densité du verre et M_{verre} masse molaire du verre.

2.2. Emission

Les ions terres rares présents dans l'échantillon sont excités à l'aide d'une pompe (laser pulsé ou continu) depuis le niveau fondamental jusqu'à un niveau d'énergie donné. La désexcitation se traduit par l'émission de photons dans toutes les directions de l'espace, de longueur d'onde correspondant à l'énergie de la transition.

Ces photons sont détectés par une photodiode ou un photomultiplicateur qui délivre un signal électrique proportionnel au nombre de photons captés. La fluorescence correspond à un certain nombre de photons récoltés par unités de temps, de longueur d'onde et de surface. Le temps (temps d'excitation) et la surface (surface de détection des photons) sont fixés par le système de détection. Les photons sont triés en fonction de leur longueur d'onde λ par un monochromateur. Le spectre de fluorescence $\phi(\lambda)$ (nombre de photons par nm) doit

auparavant être corrigé de la réponse de l'appareil par le facteur $K(\lambda)$ de l'appareil variant avec la longueur d'onde selon la relation (6):

$$\phi(\lambda) = \frac{\phi_{\text{mes}}(\lambda)}{K(\lambda)} \quad (6)$$

2.3. Durée de vie

La durée de vie de fluorescence est un paramètre important puisqu'il est le reflet des mécanismes de dépeuplement des niveaux d'énergie. La durée de vie des niveaux excités métastables est mesurée par l'analyse de leurs déclin de fluorescence. Ce déclin correspond à la décroissance de l'intensité lumineuse pour une transition donnée et est décrit dans le cas d'une décroissance exponentielle par la relation (7) :

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (7)$$

Dans la majorité des cas, les déclin ne sont pas des exponentielles simples en raison de l'intervention de divers mécanismes comme les transferts d'énergie ou la présence de plusieurs sites de terres-rares. La méthode la plus souvent rencontrée est la détermination du temps à $1/e$ mais qui ne prend pas en compte le comportement du déclin aux temps courts. Pour des temps plus longs, il faut envisager la détermination du temps de vie à $1/e^n$ (temps nécessaire pour décroître de I_0 à I_0/e^n , divisé par n). Une autre méthode consiste à intégrer la courbe de déclin et à utiliser la relation (8) suivante :

$$\tau = \frac{\int I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (8)$$

3. Analyse de Judd-Ofelt

Le calcul par la théorie de Judd-Ofelt [20,21] des probabilités de transitions radiatives, notées W_{rad} ou A_{rad} , entre les différents niveaux d'une terre-rare, permet d'accéder, entre autres, aux durées de vie des états énergétiques.

L'analyse de Judd-Ofelt suppose une équipartition des populations dans les différentes composantes Stark de chaque état électronique. Les spectres d'absorption, dont vont découler les calculs, doivent donc être enregistrés à température ambiante.

Si un ion est dans un état excité, il peut se désexciter de façon radiative sur un niveau d'énergie inférieure. Ces transitions optiques sont de deux natures différentes : les transitions dipolaires électriques forcées et les transitions dipolaires magnétiques. Ces mécanismes dépendent des règles de sélection : dans le cas des transitions dipolaires électriques, les transitions sont permises si :

$$\Delta L = \pm 1 \quad \Delta S = 0$$

$$\Delta L \leq 2l \quad \Delta J \leq 2l$$

tandis que les transitions dipolaires magnétiques sont limitées par :

$$\Delta L = 0 \quad \Delta S = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

Les principales raies observées dans les solides sont dues aux transitions dipolaires électriques, la contribution magnétique étant souvent nulle ou négligeable.

La théorie de Judd-Ofelt permet de déterminer les propriétés radiatives des ions terres-rares à partir des forces d'oscillateurs f ou des forces des transitions S via la détermination des paramètres phénoménologiques $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$.

Les forces d'oscillateurs expérimentales f_{exp} sont déterminées à l'aide du spectre d'absorption à température ambiante pour toutes les transitions provenant du niveau fondamental, à l'aide de l'équation (9) suivante (en unité cgs) :

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (9)$$

Avec c : vitesse de la lumière ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

$\int\alpha(\nu)d\nu$: coefficient d'absorption intégré correspondant à l'aire du pic d'absorption de la transition considérée ($\text{en cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

N : nombre d'ions luminescents par cm^3 (cm^{-3})

Les forces d'oscillateurs caractérisent la grandeur d'une absorption du niveau $^{2S+1}L_J$ vers le niveau $^{2S'+1}L'_{J'}$. Ces forces d'oscillateurs peuvent être calculées par l'expression (10) :

$$f_{\text{calc}}(\alpha J, \alpha' J') = \frac{8\pi^2 m \bar{\nu}}{3h(2J+1)e^2 n^2} [\chi_{\text{ed}} S_{\text{ed}}(\alpha J, \alpha' J') + \chi_{\text{md}} S_{\text{md}}(\alpha J, \alpha' J')] \quad (10)$$

Avec m : masse de l'électron (g)

e : charge de l'électron (ues)

n : indice de réfraction du verre à la longueur d'onde de la transition

h : constante de Planck ($\text{erg}\cdot\text{s}^{-1}$)

$\bar{\nu}$: fréquence moyenne de la transition prise au centre de gravité de la bande d'absorption, définie par (11):

$$\bar{\nu} = \frac{\int\alpha(\nu)\nu d\nu}{\int\alpha(\nu)d\nu} \quad (11)$$

χ_{ed} : facteur de correction du champ local électrique défini par (12)

$$\chi_{\text{ed}} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (12)$$

χ_{md} : facteur de correction du champ local magnétique $\chi_{\text{md}} = n^3$

La probabilité d'émission du niveau αJ vers le niveau $\alpha' J'$ est la somme de toutes les transitions dipolaires, électriques et magnétiques, entre ces deux niveaux. Cette probabilité fait donc appel aux forces de chacune de ces transitions notées S_{ed} pour les transitions dipolaires électriques et S_{md} pour les transitions dipolaires magnétiques. La force dipolaire électrique S_{ed} et la force dipolaire magnétique S_{md} sont données par les expressions (13) et (14):

$$S_{\text{ed}}(\alpha J, \alpha' J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left(\left\langle f^n [SL]J \parallel U^{(t)} \parallel f^n [S'L']J' \right\rangle \right)^2 \quad (13)$$

$$S_{\text{md}}(\alpha J, \alpha' J') = \frac{e^2 h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \left\langle f^n[\alpha S L J] \left\| \vec{L} + 2\vec{S} \right\| f^n[\alpha' S' L' J'] \right\rangle^2 \quad (14)$$

La force dipolaire électrique S_{ed} est fonction des paramètres de Judd-Ofelt Ω_t et des éléments matriciels $U^{(t)}$ tandis que la force dipolaire magnétique S_{md} dépend des éléments de la matrice $(L+2S)$.

Les paramètres de Judd-Ofelt Ω_t sont des coefficients phénoménologiques caractérisant les effets du champ cristallin, caractéristiques d'un couple matrice-terre rare. Les $U(t)$ sont des éléments matriciels caractéristiques d'une transition $\alpha J \rightarrow \alpha' J'$. Ces éléments sont des constantes considérées indépendantes de la matrice hôte et ont été tabulés par Carnall [22] et Kaminskii [23].

La valeur des paramètres de Judd-Ofelt $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ est déterminée par une procédure d'ajustement par moindres carrés minimisant soit l'écart entre les forces d'oscillateurs expérimentales et calculées f_{exp} et f_{cal} , soit entre les forces de transition S . La qualité de l'ajustement est donné par la déviation quadratique moyenne ou Root Mean Square error δ_{rms} d'équation (15) :

$$\delta_{\text{rms}} = \left[\frac{\sum (\text{deviations})^2}{N_{\text{transitions}} - N_{\text{paramètres}}} \right]^{1/2} \quad (15)$$

L'obtention des paramètres de Judd-Ofelt permet de calculer la probabilité d'émission radiative $A_{\text{rad}}(\alpha J, \alpha' J')$ (équation (16)) et la durée de vie du niveau $^{2S+1}L_J$ (équation (17)). La durée de vie radiative τ_{rad} est définie par la relation (17) comme l'inverse de W_{rad} , probabilité d'émission radiative totale du niveau $^{2S+1}L_J$, tenant compte de l'ensemble des transitions radiatives possibles depuis le niveau $^{2S+1}L_J$, vers le niveau $^{2S'+1}L'_{J'}$.

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1) c^3} \left[\chi_{\text{ed}} S_{\text{ed}}(\alpha J, \alpha' J') + \chi_{\text{md}} S_{\text{md}}(\alpha J, \alpha' J') \right] \quad (16)$$

$$W_{\text{rad}} = \sum_i A_i(J, J') = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \quad (17)$$

Le paramètre Ω_2 rend compte du caractère covalent de la matrice vitreuse. Les verres de sulfures présentent ainsi des paramètres Ω_2 supérieurs [24-25] à ceux observés dans des matrices plus ioniques telles que les verres d'halogénures [26].

4. Relaxations multiphonons

Un modèle phénoménologique des relaxations multiphonons, basé sur la théorie des perturbations, a été développé par Riseberg et Moos [27]. Le modèle suppose que seuls des phonons de même et unique énergie interviennent dans les transitions non-radiatives. Il a été montré que ce modèle s'adapte mieux à l'utilisation des phonons de plus haute énergie du réseau [28]. L'incertitude à déterminer certains paramètres situe la limite de cette théorie [29].

Le taux de relaxation multiphonon en fonction de la température s'exprime selon la relation (18) [27]:

$$W_{mp}(\Delta E, T) = W_{mp}(\Delta E, 0) \left[\frac{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT})}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1} \right]^p \quad (18)$$

avec $W_{mp}(0)$ constante prise à $T = 0$ K, $\hbar\omega$ énergie de phonons mise en jeu, ΔE écart énergétique entre un niveau excité et son plus proche niveau d'énergie inférieure et p représente le nombre de phonons émis lors de cette transition non-radiative. Le nombre entier de phonon conservant l'énergie lors de la relaxation multiphonon est défini par $p = \Delta E/\hbar\omega$.

L'expression de la dépendance du taux de relaxation multiphonon avec l'écart énergétique ΔE à 0 K est donné par la relation (19).

$$W_{mp}(0) = C \exp(-\alpha\Delta E) \quad (19)$$

Avec C et α constantes positives dépendantes de la matrice et indépendantes de la terre rare impliquée.

Selon la théorie des perturbations, l'équation (19) provient de l'équation (20) plus générale :

$$W_{mp}(T) = C \exp(-\alpha \Delta E) [n(T) + 1]^p \quad (20)$$

Avec $n(T)$ nombre d'occupation de Bose-Einstein, tenant compte de la dépendance en température, donné par la relation (21) :

$$n(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \quad (21)$$

A basse température ($n \ll 1$), le taux de relation multiphonon est bien décrit par une simple exponentielle fonction de l'écart énergétique ΔE . A plus haute température, le second terme de l'équation (21), $[n(T)+1]^p$, est aussi une fonction de l'écart énergétique. A haute température, par analogie avec la loi du gap basse température, l'expression (22) suivante peut être écrite :

$$W_{mp}(T) = C \exp(-\alpha' \Delta E) \quad (22)$$

Avec

$$\alpha' = \alpha - \frac{\ln(1 - n(T))}{\hbar\omega} \quad (23)$$

PARTIE A

RELAXATION MULTIPHONON DANS LES
VERRES DU SYSTÈME GeGaSbS DOPÉS

Er^{3+} , Dy^{3+} et Ho^{3+}

1. Introduction

Les verres de chalcogénures [7-8] sont des matrices prometteuses pour des applications en optique active grâce à leur faible énergie de phonons. Pour réaliser des applications en optique active, il est important de prédire les probabilités de relaxations non-radiatives en terme de paramètres fondamentaux du matériau.

Il a été établi dans les verres d'oxydes et d'halogénures ainsi que dans les cristaux que la probabilité de transition non-radiative W_{NR} est un processus multiphononique qui décroît exponentiellement avec le gap ou écart énergétique séparant deux niveaux d'énergie [8,18]. Dans les sulfures, cette « loi du gap » n'a pas encore été clairement définie et reste un sujet de discussion très actuel.

Dans le but de démontrer expérimentalement la relation liant la probabilité de relaxation multiphonon W_{MP} au gap en énergie entre deux niveaux excités consécutifs, des études sur les verres 2S2G mettant en jeu différentes terres-rares, ont été entreprises en collaboration avec Anne-Marie Jurdyc et Viet Giang Truong au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon (LPCML). Les terres-rares sélectionnées doivent présenter des niveaux excités favorables à une relaxation multiphonon, soit des gaps de faibles écarts d'énergie. Des écarts d'énergie trop importants nécessiteraient l'intervention de plusieurs phonons (>10) d'énergie de phonons maximale $\hbar\omega$, ce qui rendrait la probabilité de relaxation multiphonon faible [30]. Compte tenu de l'énergie de vibration déterminée par spectroscopie Raman (350 cm^{-1}) du verre 2S2G, seules les différences d'énergie entre deux niveaux électroniques consécutifs dans le domaine $1400\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, pour lesquelles il y a compétition entre processus radiatif et non-radiatif, ont été étudiées pour les différents dopages (cf tableau 2.1). L'erbium, le dysprosium et l'holmium sont les terres-rares concernées. Le tableau 1.1 rassemble pour les trois terres-rares étudiées, les niveaux supposés mis en jeu dans des relaxations multiphonons ainsi que l'écart énergétique les séparant.

Tableau 1.1 : Ecart énergétique entre un niveau émetteur et son plus proche bas niveau pour l'holmium, le dysprosium et l'erbium.

	Transitions considérées		Ecart énergétique (cm^{-1})
Ho^{3+}	5F_5	\longrightarrow 5I_4	2227
Dy^{3+}	${}^6F_{11/2}$ (${}^6H_{9/2}$)	\longrightarrow ${}^6H_{11/2}$	1860
	${}^6F_{5/2}$	\longrightarrow ${}^6F_{7/2}$	1380
	${}^6H_{11/2}$	\longrightarrow ${}^6H_{13/2}$	2335
Er^{3+}	${}^4I_{9/2}$	\longrightarrow ${}^4I_{11/2}$	2245

La loi du gap définie par la relation $W_{MP} = C \exp(-\alpha\Delta E)$ fait intervenir deux paramètres C et α qui dépendent de la matrice utilisée mais sont indépendants de la nature de la terre-rare. L'établissement des paramètres de la loi du gap C et α dans les verres 2S2G permettra alors de calculer la probabilité de relaxation multiphonon pour n'importe quelle transition de terre-rare donnée, critère important pour concevoir l'efficacité radiative de cette transition.

Dans ce chapitre sont rassemblés les résultats et analyses essentiels jusqu'à la détermination de la loi du gap.

2. Analyse des spectres d'absorption

2.1. Préparation des échantillons

Les terres-rares suivantes ont été introduites sous forme métallique dans le verre 2S2G selon la composition $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{64,9}Ln_{0,1}$: Er^{3+} , Ho^{3+} et Dy^{3+} . D'autres terres-rares ont également été incorporées (Tm^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+}) pour une étude plus détaillée de la loi du gap [31]. Des compositions fortement dopées ont été préparées (> 4000 ppm) pour une détermination précise, grâce aux spectres d'absorption, des positions des niveaux d'énergie dans le verre 2S2G. Ces spectres d'absorption permettront également de calculer les probabilités de transitions radiatives et les durées de vie effectives dans l'approximation de Judd-Ofelt ou de Futchbauer-Ladenburg.

La figure 2.1 présente les spectres d'absorption, exprimés en coefficient d'absorption, en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de dopants, ici le thulium. La mesure de la hauteur des pics a permis de vérifier la proportionnalité entre les taux d'ions luminescents théorique et expérimental.

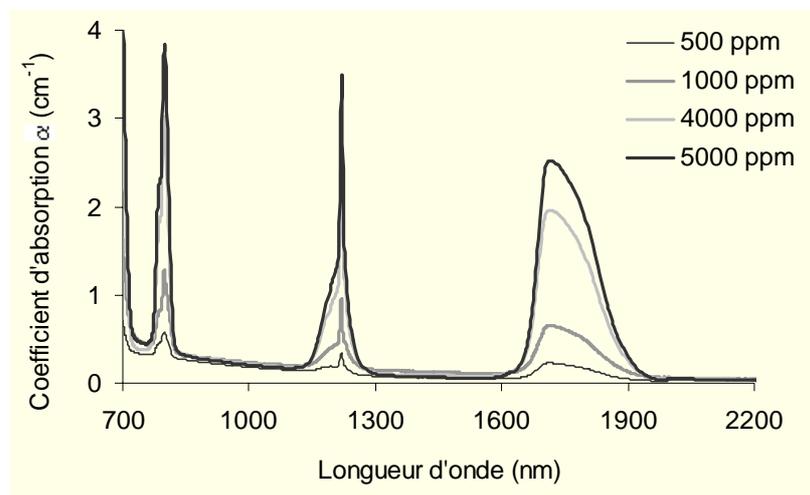


Figure 2.1 : Coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations en ions Tm^{3+} dans le verre 2S2G.

2.2. Absorption depuis l'état fondamental

En appliquant la théorie de Judd-Ofelt ou la relation de Futchbauer-Ladenburg (cf §3.1,2,3 et §3.4), les spectres d'absorption des verres dopés permettent de déterminer les probabilités d'émission radiative à partir des aires intégrées des sections efficaces de chaque transition observable, associée à une terre-rare donnée (Dy^{3+} , Ho^{3+} et Er^{3+}).

Les spectres d'absorption, convertis en section efficace d'absorption, des verres de compositions $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{(65-x)}Ln_x$ ($Ln = Dy, Ho$ et Er) ont été enregistrés et présentés respectivement sur les figures 2.2, 2.3 et 2.4 ci-dessous. Les dopages réalisés ainsi que les nombres d'ions par cm^3 pour chaque terre-rare étudiée sont rassemblés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Compositions dopées et nombre d'ions par cm^3 .

Compositions	N ($10^{20} cm^{-3}$)
$Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{64,9}Dy_{0,1}$	0,42
$Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{64,5}Ho_{0,5}$	1,86
$Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{64,6}Er_{0,4}$	1,49

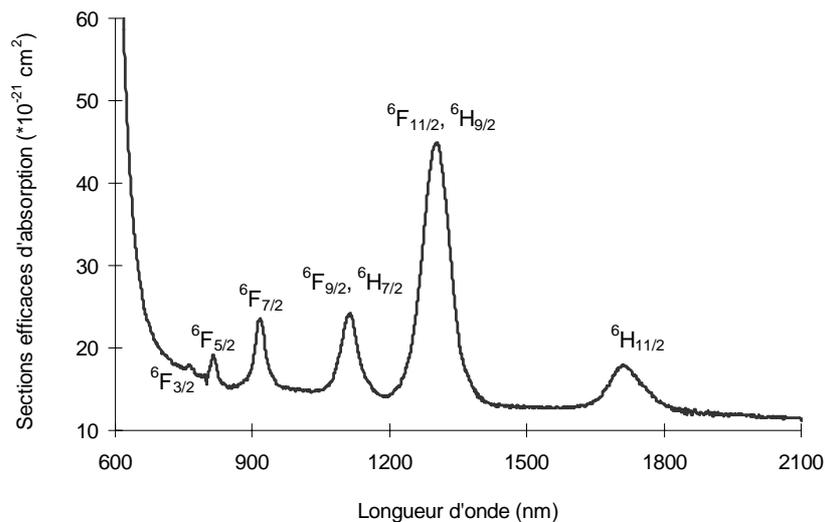


Figure 2.2 : Spectre d'absorption de Dy^{3+} dans la matrice 2S2G.

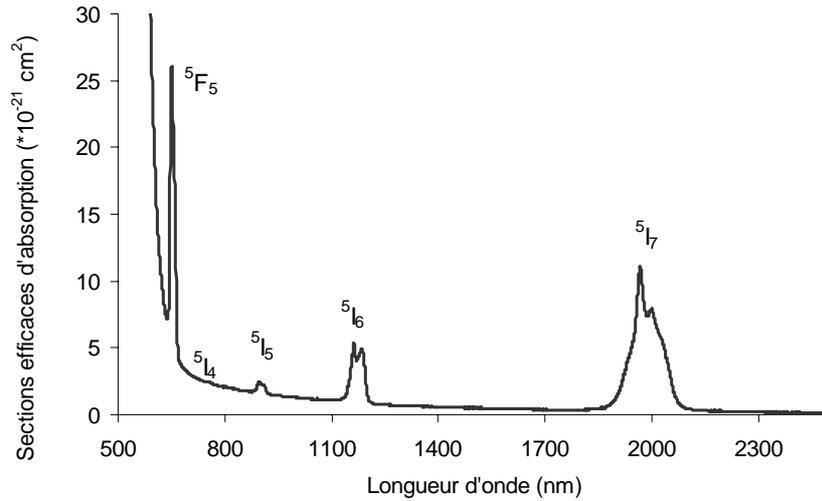


Figure 2.3 : Spectre d'absorption de Ho^{3+} dans la matrice 2S2G.

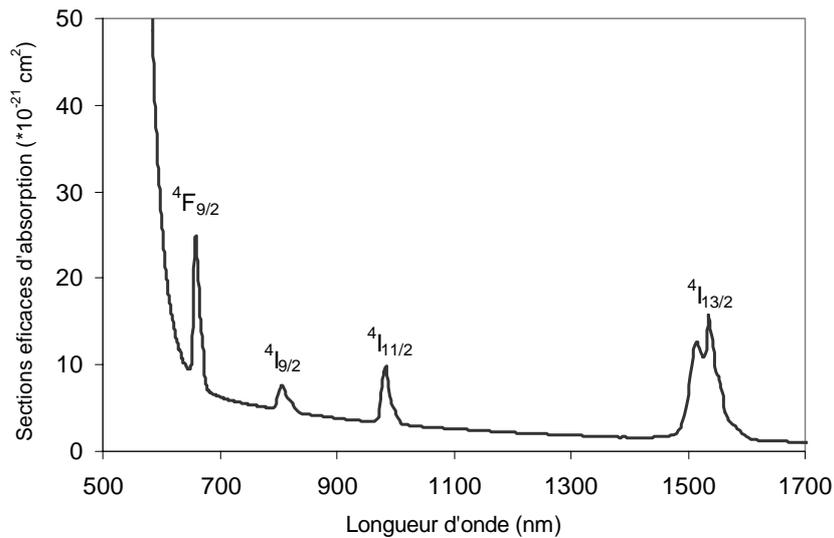


Figure 2.4 : Spectre d'absorption de Er^{3+} dans la matrice 2S2G.

Ces spectres d'absorption permettent d'établir pour chaque transition la position des niveaux d'énergie excités de l'ion terre-rare depuis le niveau fondamental. Les longueurs d'onde des transitions sont prises au maximum de l'intensité de la bande tandis que les largeurs de bandes sont déterminées en utilisant la largeur à mi-hauteur. Les tableaux 2.2 (a) (b) et (c) répertorient les énergies, les largeurs de bandes et les surfaces pour ces trois terres-rares dans la matrice 2S2G.

Tableau 2.2 : Position des pics, largeur de bande, surface des bandes d'absorption (10^{32} m^3) et diagramme d'énergie du dysprosium(a), de l'holmium (b) et de l'erbium (c) dans la matrice 2S2G.

(a)

Transitions ${}^6H_{15/2}$ ↓	2S2G Dy^{3+}				
	Pics		Largeurs		$\int \sigma(\lambda) d\lambda$ (10^{32} m^3)
	λ (nm)	E (cm^{-1})	$\Delta\lambda$ (nm)	ΔE (cm^{-1})	
${}^6H_{13/2}$	2868	3487	/	/	/
${}^6H_{11/2}$	1719	5817	67	226	4,6
${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$	1302	7681	68	401	22,3
${}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$	1112	8993	40	324	4,0
${}^6F_{7/2}$	918	10893	26	309	2,2
${}^6F_{5/2}$	814	12285	18	272	0,6
${}^6F_{3/2}$	761	13141	10	173	/

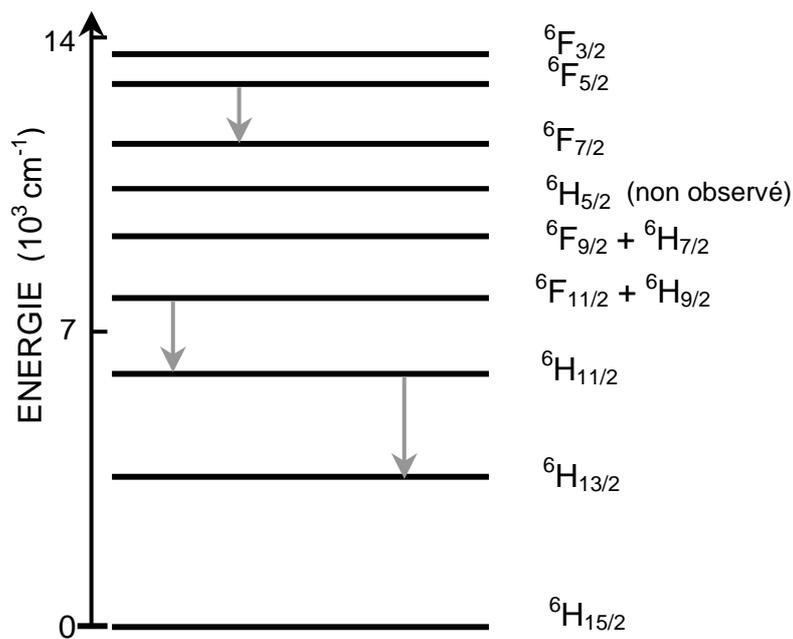


Diagramme d'énergie de l'ion Dy^{3+} dans la matrice 2S2G.

(b)

Transitions		2S2G Ho^{3+}			
5I_8 ↓	Pics		Largeurs		$\int \sigma(\lambda)d\lambda$ ($10^{32} m^3$)
	λ (nm)	E (cm^{-1})	$\Delta\lambda$ (nm)	ΔE (cm^{-1})	
5I_7	1988	5030	85	215	9
5I_6	1173	8525	41	298	1,8
5I_5	902	11086	21	258	0,2
$^5I_4^*$	753	13273	/	/	/
5F_5	654	15291	13	305	2,9

* : [26]

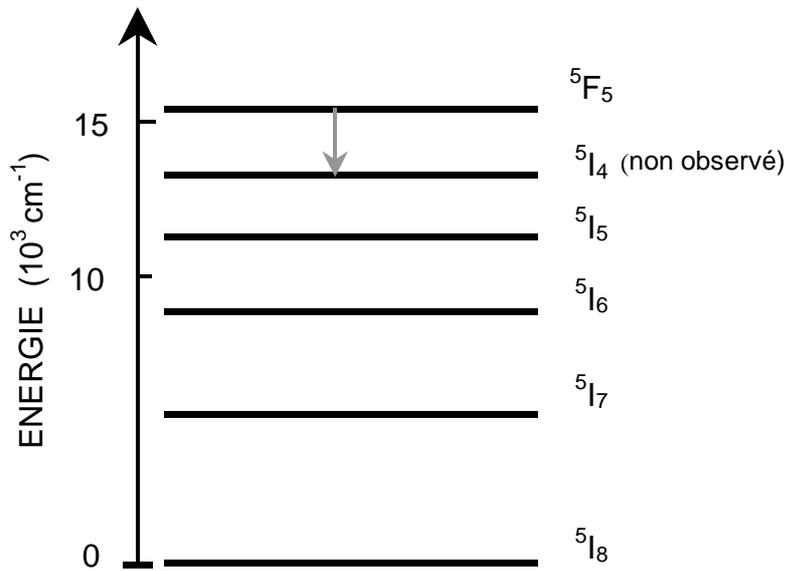


Diagramme d'énergie de l'ion Ho^{3+} dans la matrice 2S2G.

(c)

Transitions	2S2G Er^{3+}				
	Pics		Largeurs		$\int \sigma(\lambda)d\lambda$ ($10^{32} m^3$)
$^4I_{15/2}$ ↓	λ (nm)	E (cm^{-1})	$\Delta\lambda$ (nm)	ΔE (cm^{-1})	
$^4I_{13/2}$	1528	6545	52	222	6,9
$^4I_{11/2}$	983	10173	13	134	1,1
$^4I_{9/2}$	809	12361	17	261	0,6
$^4F_{9/2}$	661	15129	10	230	2

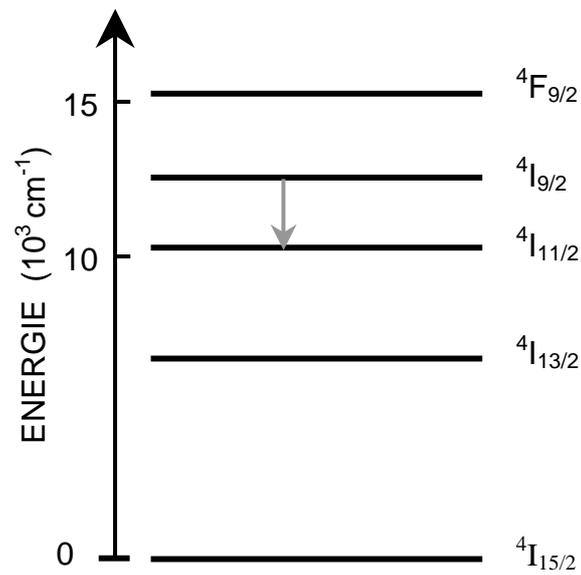


Diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} dans la matrice 2S2G.

3. Détermination des probabilités d'émission radiative par analyse de Judd-Ofelt et méthode de Fuchtbauer-Ladenburg appliquées aux ions Dy^{3+} , Ho^{3+} et Er^{3+} .

Il est essentiel de déterminer les paramètres de Judd-Ofelt associés à ces trois ions terre-rare dans les verres de sulfures 2S2G afin de remonter aux valeurs des probabilités d'émission radiative nécessaire à la détermination de la loi du gap. Afin d'illustrer ce calcul selon la théorie de Judd-Ofelt, ils seront développés dans le cadre de l'holmium. L'écart énergétique ΔE peut être estimé en considérant la différence d'énergie entre le maximum de chaque pic d'absorption.

3.1. Cas de l'holmium

Le spectre d'absorption du verre de composition $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{64,5}Ho_{0,5}$ permet de déterminer expérimentalement, pour chaque transition depuis le niveau fondamental 5I_8 , les sections efficaces d'absorption et les longueurs d'onde des transitions.

Les forces d'oscillateurs sont calculées à l'aide de la relation (10) puis comparées aux forces d'oscillateurs expérimentales déterminées par la relation (9). Lorsque deux niveaux sont trop proches en énergie pour être séparés, ils sont traités ensemble. Il est à noter que la transition $^5I_8 \rightarrow ^5I_4$, de faible intensité par nature, est quasiment inexistante sur le spectre et ne sera pas considérée dans le calcul.

Dans le cas de l'holmium, l'évolution de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde a été prise en compte. La loi de dispersion de l'indice de réfraction pour le verre 2S2G, déterminée par M.J. Mugnier du LPCML de l'université de Lyon I est donnée par la relation (24) :

$$n(\lambda) = 2,24047 + 2,693 \cdot 10^{-2} \lambda^{-2} + 8,08 \cdot 10^{-3} \lambda^{-4} \quad (24)$$

La dispersion de l'indice de réfraction n'a pas été prise en compte dans les calculs pour les deux autres terres-rares. Cette approximation n'entraîne que très peu d'erreur (4%) comparée à l'erreur de 20 % généralement admise sur les résultats issus de la théorie de Judd-Ofelt.

La transition ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ présente, d'après les règles de sélection, un caractère dipolaire magnétique non négligeable. Les forces d'oscillateurs dipolaires magnétiques ont été tabulées par Carnall pour les transitions issues du niveau fondamental [32]. Dans la matrice 2S2G, la force d'oscillateur dipolaire magnétique est donnée par l'équation (25) :

$$f_{md}(J, J') = n \times f'(J, J') \quad (25)$$

Si on tient compte de la dispersion de l'indice de réfraction, on obtient une valeur de $f_{md} = 66,25 \cdot 10^{-8}$ pour la transition ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ à laquelle s'ajoute la contribution dipolaire électrique des forces d'oscillateurs. Le tableau 3.1 rassemble les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt, obtenus pour le verre 2S2G contenant 0,5 % molaire en holmium ($N = 1,86 \cdot 10^{20}$ ions.cm⁻³), par minimisation de l'écart des forces d'oscillateurs pour une qualité d'affinement δ_{rms} de $1,7 \times 10^{-7}$.

Tableau 3.1 : Forces d'oscillateur et paramètres de Judd-Ofelt exprimés en 10^{20} cm² pour l'holmium dans le verre 2S2G.

Niveau	λ moyen (nm)	$f_{exp} (10^{-8})$	$f_{calc} (10^{-8})$	déviaton (10^{-8})
5F_5	654	253	253	-0,1
5I_5	902	145	145	0,3
5I_6	1173	28	11	17,1
5I_7	1986	742	741	0,4
$\Omega(t) (10^{-20} \text{ cm}^2)$		Ω_2	Ω_4	Ω_6
		-33,52	4,45	1,71

Le calcul des paramètres de Judd-Ofelt est relativement difficile étant donné un nombre de transitions disponibles limité à quatre. Le paramètre Ω_2 est négatif en raison du calcul des paramètres $\Omega(t)$ basé sur des valeurs d'éléments de matrice réduit $U^{(2)}$ dont seulement deux sur quatre sont non-nulles. Les valeurs qui sont obtenues ne sont pas en accord avec les études menées sur un autre verre de sulfure, le GaLaS [33-35].

Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt variant fortement avec la méthode standard, selon les bandes d'absorption prises en compte dans l'analyse, la méthode normalisée proposée récemment par Goldner et Auzel [36] a été appliquée à l'ion Ho^{3+} . Cette méthode est basée sur la minimisation de la déviation relative entre les valeurs des forces d'oscillateur expérimentales et calculées. Cette méthode s'avère être beaucoup plus stable : les variations sur les Ω_t calculés sont moins importantes et les paramètres ne sont jamais négatifs. Le tableau 3.2 indique les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt obtenue avec cette méthode.

Tableau 3.2 : Paramètres de Judd-Ofelt calculés par la méthode normalisée (exprimés en 10^{-20} cm^2).

Méthode	Ω_2	Ω_4	Ω_6	δ_{RMS}
J-O Normalisée	7,67	6,96	0,92	21,90

Les valeurs qui sont obtenues par la méthode normalisée sont en accord avec les travaux de T. Schweizer [35] dans le GaLaS. Pour limiter l'incertitude générée par la méthode de Judd-Ofelt, la relation de Futchbauer-Ladenburg permet elle aussi déterminer les probabilités d'émission radiative et ainsi avoir une approche comparative (cf § 3.8). Le tableau 3.3 rassemble les longueurs d'onde moyennes des transitions ainsi que les probabilités de transitions radiatives et les durées de vie radiatives du niveau 5F_5 de l'holmium.

Tableau 3.3 : Longueurs d'onde moyennes des transitions, probabilités de transition radiative et durées de vie radiatives pour le niveau 5F_5 de Ho^{3+} par la méthode de Judd-Ofelt.

Transitions	λ (nm)	$A_{ed} (s^{-1})$	$A_{rad} (s^{-1})$	$\tau_{rad} (\mu s)$
$^5F_5 \rightarrow ^5I_4$	4789	0,3		
$^5F_5 \rightarrow ^5I_5$	2374	24		
$^5F_5 \rightarrow ^5I_6$	1476	362	14997	66,7
$^5F_5 \rightarrow ^5I_7$	974	2650		
$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$	654	11960		

3.2. Dysprosium

Les paramètres de Judd-Ofelt (méthode standard) pour le dysprosium dans la matrice 2S2G sont rassemblés dans le tableau 3.4 [37]. Les calculs des probabilités d'émission radiative, des durées de vie radiative et des longueurs d'onde moyennes des transitions issues des niveaux ${}^6F_{5/2}$, ${}^6H_{11/2}$ et ${}^6F_{11/2}$ - ${}^6H_{9/2}$ données dans le tableau 3.5, ont été déterminées à partir du spectre d'absorption. Les transitions ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ et ${}^6H_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ présentent une contribution dipolaire mais elles seront considérées comme négligeables. Dans le cas du double niveau ${}^6F_{11/2}$ - ${}^6H_{9/2}$, il est nécessaire d'utiliser la durée de vie effective donnée par la relation (27):

$$A_{\text{eff}} = 1/\tau_{\text{eff}} = (g_1 \cdot A_{\text{rad1}} + g_2 \cdot A_{\text{rad2}}) / (g_1 + g_2) \text{ avec } g = J+1/2 \quad (27)$$

Tableau 3.4 : Paramètres de Judd-Ofelt pour le dysprosium dans la matrice 2S2G. Le δ_{rms} est $11 \cdot 10^{-8}$.

$\Omega^{(t)}$ dysprosium	Ω_2	Ω_4	Ω_6
(10^{-20} cm^2)	9,49	2,29	1,79

Tableau 3.5: Longueurs d'onde moyennes des transitions, probabilités de transition radiative et durées de vie radiatives pour les niveaux ${}^6F_{5/2}$, ${}^6H_{11/2}$ et ${}^6F_{11/2}$ - ${}^6H_{9/2}$.

Transitions	λ (nm)	A_{rad} (s^{-1})	τ_{rad} (μs)
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	4291	344	2907
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	1719		
${}^6F_{11/2}, {}^6H_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	5365	2386	419
${}^6F_{11/2}, {}^6H_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	2384		
${}^6F_{11/2}, {}^6H_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	1302		
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	7184	2962	338
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$	3038		
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$	2172		
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	1546		
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	1137		
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	814		

3.3. Erbium

Les paramètres de Judd-Ofelt pour l'erbium dans la matrice 2S2G sont visibles dans le tableau 3.6 [31]. Le δ_{rms} est de $5,3 \cdot 10^{-8}$. Les longueurs d'onde moyennes des transitions issues du niveau $^4I_{9/2}$ données dans le tableau 3.7, ont été déterminées à partir du spectre d'absorption.

Tableau 3.6 : Paramètres de Judd-Ofelt pour l'erbium dans la matrice 2S2G.

$\Omega^{(t)}$ erbium	Ω_2	Ω_4	Ω_6
(10^{-20} cm^2)	7,20	2,59	1,16

Tableau 3.7: Longueurs d'onde moyennes des transitions, probabilités de transition radiative, durée de vie radiatives du niveau $^4I_{9/2}$.

Transitions	λ (nm)	$A_{ed} (s^{-1})$	$A_{rad} (s^{-1})$	τ_{rad} (ms)
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4575	3,5		
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1719	151,0	935	1070
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	809	780,0		

Remarquons que le paramètre Ω_2 - sauf dans le cas spécifique de l'ion Ho^{3+} - présente une valeur importante si on le compare avec d'autres matrices hôtes notamment les fluorures [26]. Cette tendance est à associer au caractère covalent de la matrice 2S2G.

3.4. Méthode de Fuchtbauer-Ladenburg

Comme nous l'avons vu, le modèle de Judd-Ofelt est basé sur les spectres d'absorption des terres-rares afin de déterminer les paramètres phénoménologiques Ω_t , donnant lieu aux valeurs de durées de vie radiatives. Cependant, certaines approximations de la théorie de Judd-Ofelt peuvent créer des différences entre les durées de vie expérimentales et les durées de vie radiatives calculées par cette méthode [38,39]. L'incertitude peut être réduite en calculant directement la durée de vie radiative totale τ_{rad} par la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg, dont l'équation est donnée par la relation (28). Les valeurs de cette expression sont directement calculées en intégrant les sections efficaces d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

$$A_i(J, J') = \frac{8\pi c n^2}{N \lambda^4} \frac{2J'+1}{2J+1} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (28)$$

Avec $2J+1$ dégénérescence du niveau émetteur et $2J'+1$ dégénérescence du niveau fondamental.

$\int \alpha(\lambda) d\lambda$ coefficient d'absorption intégré en fonction de la longueur d'onde

λ longueur d'onde principale de la transition.

n indice de réfraction de la matrice, la dispersion en fonction de la longueur d'onde étant pris en compte par la loi de Cauchy $n(\lambda) = a + b\lambda^{-2} + c\lambda^{-4}$.

Cette méthode a été appliquée à l'holmium pour la détermination de la durée de vie radiative du niveau 5F_5 . Le tableau 3.8 donne la valeur de la durée de vie. Pour valider cette méthode, la relation de Fuchtbauer-Ladenburg a été appliquée aux autres ions Dy^{3+} et Er^{3+} . L'accord entre les deux méthodes est bon pour les niveaux 5F_5 de l'holmium et $^4I_{9/2}$ de l'erbium.

Tableau 3.8 : Section efficace d'absorption intégrée et durée de vie radiative τ_{rad} du niveau 5F_5 de l'holmium, des niveaux $^6F_{5/2}$, $^6H_{11/2}$ et $^6F_{11/2}$ - $^6H_{9/2}$ du dysprosium et du niveau $^4I_{9/2}$ de l'erbium déterminée par la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.

Ion	Transition	λ (nm)	$\int \alpha(\nu) \delta \nu$ ($10^{12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	A_{rad} (s^{-1})	τ_{rad} (μs)	n
Ho^{3+}	$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$	651	36,6	12712	92,0	2,35
Er^{3+}	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	809	4,1	888	1126	2,30
	$^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	1719	2,1	285	3514	2,25
Dy^{3+}	$^6F_{11/2} (^6H_{9/2}) \rightarrow ^6H_{15/2}$	1302	16,1	4224	237	2,26
	$^6F_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	814	1,4	1840	543	2,30

4. Détermination de la loi du gap dans la matrice GeGaSbS

La méthode consiste à calculer les probabilités de transition radiative W_{rad} d'un niveau d'énergie donné et de mesurer la probabilité d'émission totale $W = W_{rad} + W_{NR}$. En l'absence de transfert d'énergie entre les ions, la probabilité de transition non-radiative est réduite à la probabilité de relaxation multiphonon. La probabilité de relaxation multiphonon est alors obtenue, sachant que W_{rad} est calculé en appliquant la théorie de Judd-Ofelt [20,21] ou la relation de Fuchtbauer-Ladenburg et que la mesure de la durée de vie expérimentale τ_{mes} permet d'accéder à la probabilité d'émission totale par la relation $W = 1/\tau_{mes}$.

L'enregistrement de déclins de fluorescence en fonction de la température permet de séparer les déclins de relaxation multiphonon des autres processus non-radiatifs (transferts d'énergie etc...). En effet, une des signatures de la présence de relaxation multiphonon est la dépendance en température en général à partir de 100-200 K [27].

4.1. Mesure des durées de vie

Des compositions faiblement dopées (1000 ppm) ont été synthétisées pour s'affranchir des transferts d'énergie. Les terres-rares Er^{3+} , Ho^{3+} et Dy^{3+} ont été introduites sous forme métallique dans le verre 2S2G selon la composition $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{64,9}Ln_{0,1}$.

Les déclin de fluorescence ont été enregistrés à différentes températures afin de déterminer, par intégration, les durées de vie expérimentales en fonction de la température. Les verres 2S2G dopés 1000 ppm en ions terre-rare ont été réduits en poudre pour réduire au maximum les effets de réabsorption.

Le montage de mesure de fluorescence est présenté à la figure 4.1. L'excitation sélective des différents niveaux excités des ions terre-rare est assurée par un oscillateur paramétrique optique (OPO), de durée d'impulsion 10 ns et de fréquence de répétition 10 Hz, pompé par un laser YAG: Nd^{3+} triplé en fréquence ($\lambda = 355$ nm). Le signal de fluorescence est détecté par une photodiode germanium ultra-rapide ou intermédiaire et refroidi à l'azote liquide. L'analyse temporelle est réalisée par un oscilloscope numérique Lecroy 9410.

Les échantillons sont placés dans un cryostat à circulation d'hélium liquide pour enregistrer la variation thermique des durées de vie de 6 à 300 K.

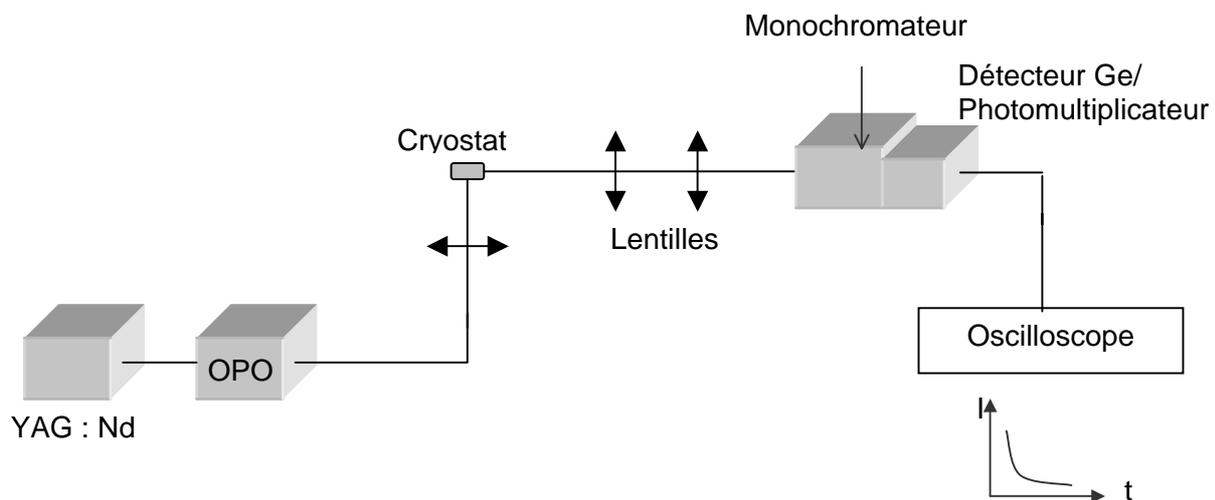


Figure 4.1 : Schéma du montage expérimental pour la mesure de durée de vie en fonction de la température.

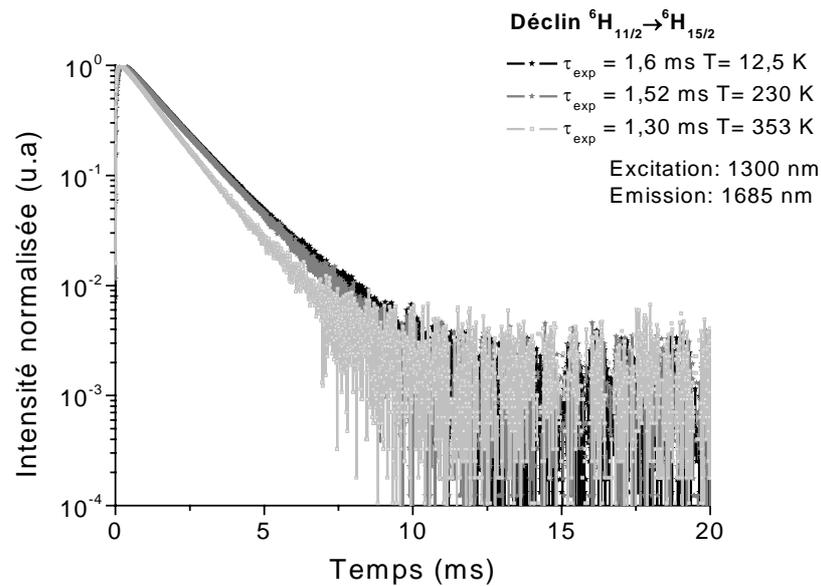


Figure 4.2 : Déclins de fluorescence du niveau ${}^6H_{11/2}$ du dysprosium (T= 12,5 ; 230 ; 353 K).

Les déclins enregistrés en fonction de la température proviennent des niveaux répertoriés pour les trois ions de terre-rare dans le tableau 1.1 et sont donnés à titre d'exemple pour le niveau ${}^6H_{11/2}$ de Dy^{3+} par la figure 4.2.

Le détecteur utilisé pour la mesure de ces déclins est un détecteur germanium intermédiaire, de temps de réponse de 80 μs . L'excitation à 1300 nm est une excitation non résonante vers le niveau ${}^6H_{9/2}$ du fait de la faible section efficace du niveau ${}^6H_{11/2}$. Ayant une durée de vie de 40 μs à température ambiante, un temps de montée de la durée de vie est observée, correspondant à la relaxation du niveau ${}^6H_{9/2}$ vers le niveau ${}^6H_{11/2}$. On peut observer une diminution de τ_{exp} lorsque T augmente, caractéristique de la présence de relaxations multiphonons.

4.1.1. Niveau 5F_5 de Ho^{3+}

La courbe d'évolution de la durée de vie du niveau 5F_5 en fonction de la température est présentée sur la figure 4.3. Les mesures ont été réalisées pour la transition ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$. L'évolution de la durée de vie avec la température est caractéristique de relaxations multiphonons associées à des transferts d'énergie effectifs dès les basses températures. Il est

probable qu'il existe des transferts d'énergie pour un dopage de 1000 ppm en Ho^{3+} . Cette hypothèse est confortée par le caractère non-exponentiel des déclin.

Par extrapolation aux basses températures du plateau observé vers $T = 120$ K, la valeur de τ_{mes} est estimée à $72,5 \mu s$, ce qui est proche de la valeur calculée par la relation de Fuchtbauer-Ladenburg (et l'analyse de Judd-Ofelt). Cette valeur sera par la suite introduite dans le calcul de la probabilité de relaxation multiphonon.

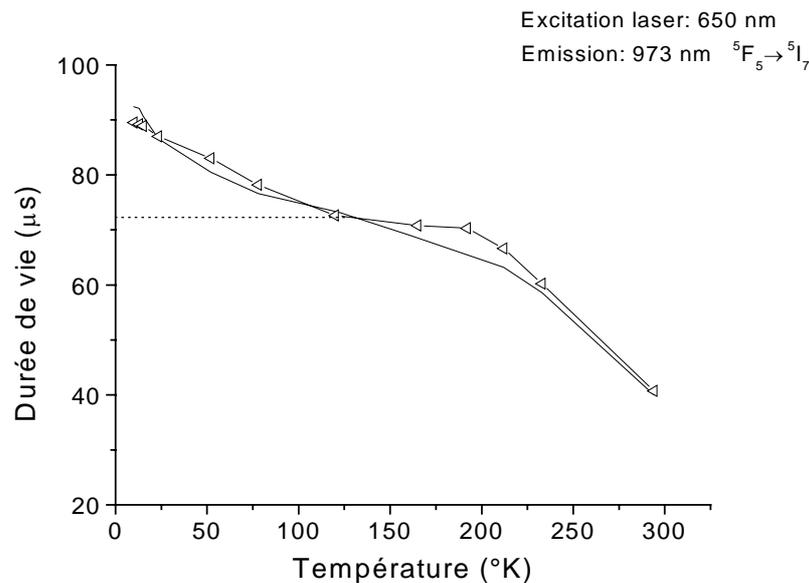


Figure 4.3 : Durée de vie expérimentale du niveau 5F_5 de l'holmium en fonction de la température.

4.1.2. Niveaux ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{11/2}$ (${}^6H_{9/2}$) et ${}^6H_{11/2}$ de Dy^{3+}

L'évolution des courbes de durées de vie en fonction de la température des niveaux ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{11/2}$ (${}^6H_{9/2}$) et ${}^6H_{11/2}$ sont présentées sur les figures 4.4 (a), (b) et (c) respectivement. Les tracés de la durée de vie sont typiques de la présence de désexcitations non-radiatives avec, dans les trois cas, une décroissance marquée de la durée de vie aux températures les plus élevées. Il est à noter cependant que la durée de vie du niveau ${}^6F_{5/2}$ augmente dans le domaine de température de 10 à 80 K en raison du possible changement de probabilité de relaxation multiphonon pour chaque niveau Stark. Certains déclin non-exponentiels (${}^6F_{11/2}$, ${}^6H_{9/2}$) notamment à des températures inférieures à 100 K rendent envisageable l'existence de transferts d'énergie à partir de ce niveau.

Les déclin de fluorescence depuis le niveau ${}^6H_{11/2}$ du dysprosium sont quant à eux exponentiels. Des durées de vie expérimentales nettement inférieures aux durées de vie radiatives démontrent l'existence de phénomènes non-radiatifs importants. C'est en particulier le cas pour le niveau ${}^6F_{5/2}$ dont l'écart d'énergie ΔE est logiquement le plus faible.

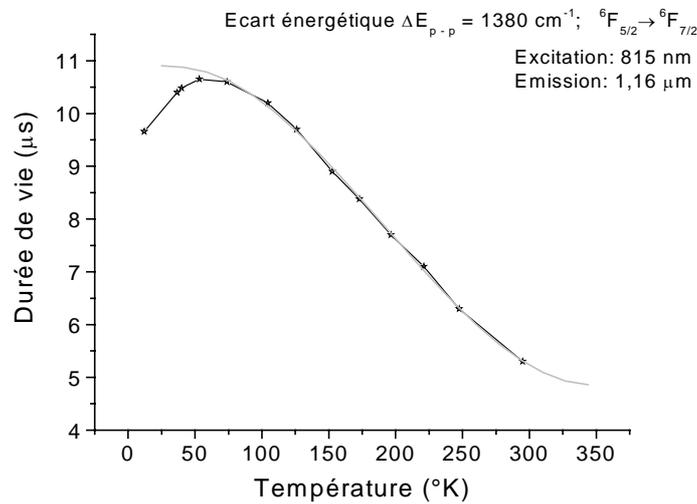


Figure 4.4 (a): Durée de vie expérimentale du niveau ${}^6F_{5/2}$ de Dy^{3+} en fonction de la température.

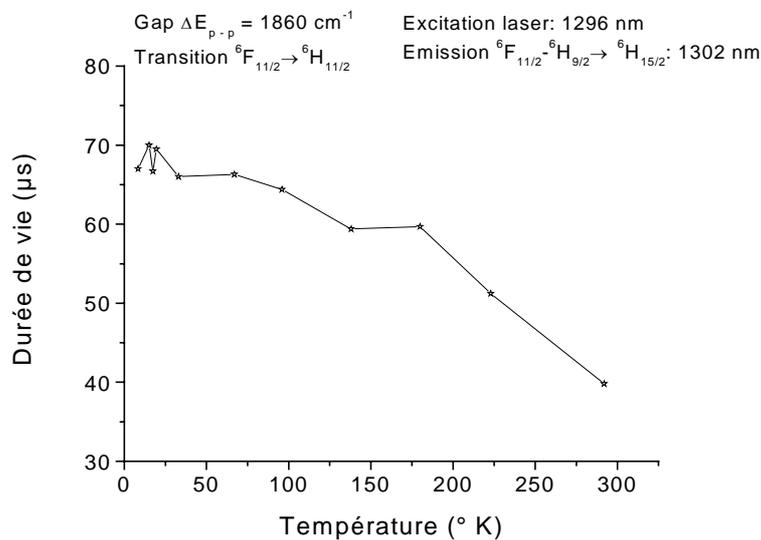


Figure 4.4 (b) : Durée de vie expérimentale du niveau ${}^6F_{11/2}$, ${}^6H_{9/2}$ de Dy^{3+} en fonction de la température.

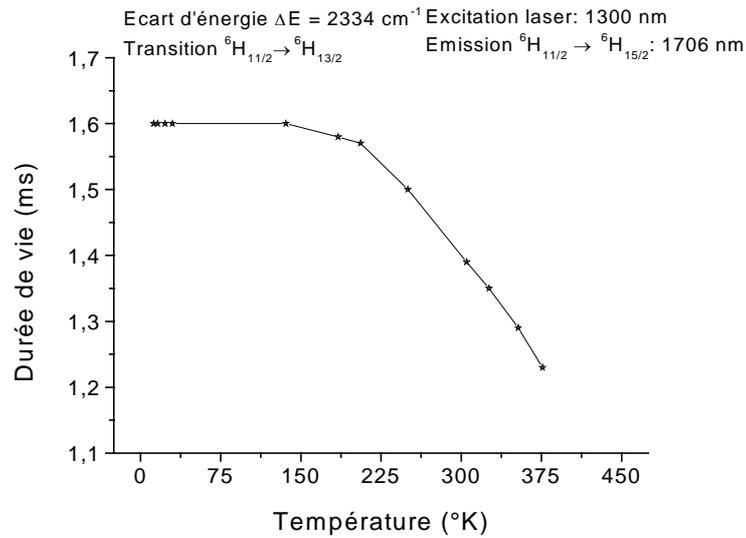


Figure 4.4 (c) : Durée de vie expérimentale du niveau ${}^6H_{11/2}$ de Dy^{3+} en fonction de la température.

4.1.3. Niveau ${}^4I_{9/2}$ de Er^{3+}

Les déclins du niveau ${}^4I_{9/2}$ de Er^{3+} sont exponentiels. Ici encore, le tracé de la durée de vie, visible sur la figure 4.5, est typique d'une relaxation multiphonon.

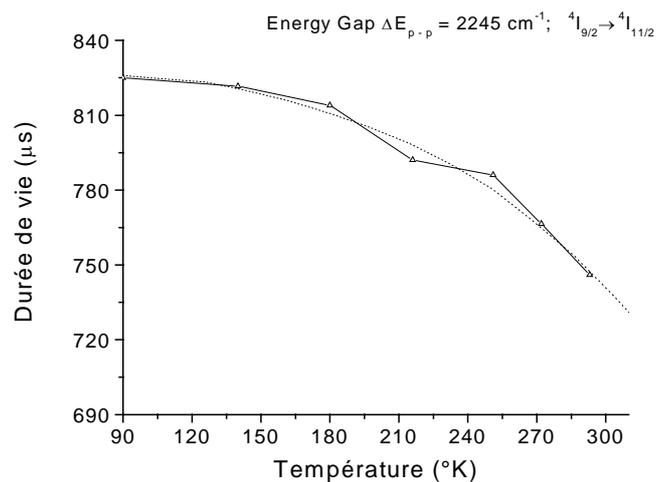


Figure 4.5: Durée de vie expérimentale du niveau ${}^4I_{9/2}$ de Er^{3+} en fonction de la température.

Le tableau 4.1 rassemble d'une manière synthétique les données fondamentales permettant d'aboutir à la détermination de la loi du gap. Ce tableau indique les niveaux entre lesquels peuvent se produire les relaxations multiphonons, l'écart d'énergie ΔE les séparant, l'excitation laser et l'émission observée ainsi que les durées de vie mesurées et calculées. Pour l'holmium, la durée de vie mesurée a été déterminée à 120 K en raison de transferts d'énergie à basse température et comparée à la durée de vie radiative calculée par la relation de Futchbauer-Ladenburg.

Tableau 4.1 : Niveaux considérés, écart d'énergie ΔE les séparant, durées de vie du niveau émetteur, excitation laser et émission observée.

Ion	Niveaux	ΔE (cm ⁻¹)	Excitation (nm)	Emission	τ_{mes} (10 K) (μs)	τ_{rad} (μs)
Ho^{3+}	$^5F_5 \rightarrow ^5I_4$	2227	650	$^5F_5 \rightarrow ^5I_7$ 973 nm	72,5*	92 ^(FL)
	$^6F_{5/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$	1380	815	$^6F_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 1,16 μm	10,9	338
Dy^{3+}	$^6F_{11/2}, ^6H_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	1860	1296	$^6F_{11/2}, ^6H_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 1302 nm	68	419
	$^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	2335	1300	$^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 1705 nm	1600	2907
Er^{3+}	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	2245	815	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 1650 nm	821	1070

(* : mesurée à 120 K)

4.2. Détermination des probabilités de relaxations multiphonons

A partir des probabilités d'émissions radiatives et des valeurs de durées de vie expérimentales rassemblées dans le tableau 4.1, les probabilités de relaxations multiphonons W_{mp} calculé sont calculées selon la relation (29) en considérant la différence entre la probabilité totale d'émission ($W_T = 1/\tau_{exp}$) et la probabilité radiative ($A_{rad} = 1/\tau_{rad}$) :

$$W_{mp} \text{ calculé} = 1/\tau_{exp} - 1/\tau_{rad} \quad (29)$$

Le taux de relaxation multiphonon est une fonction dépendante de la température et de l'énergie de phonons impliquée dans la transition. La loi empirique du gap est utilisée pour décrire l'évolution des taux de relaxation multiphonon. Les paramètres C et α peuvent alors

être déterminés afin de valider les résultats obtenus, en déterminant le nombre de phonons et l'énergie des phonons impliqués. La probabilité de relaxation multiphonon, W_{mp} calculé, est comparée en fonction de la température à la loi de variation de W_{mp} avec la température, donnée par la relation de Riseberg et Moos (18) [23]. L'ajustement de la fonction W_{mp} calculé (29) avec la fonction $W_{mp}(T)$ (18) permet de déterminer pour l'écart d'énergie ΔE , l'énergie de phonons $\hbar\omega$ et le nombre de phonons p impliqués dans la transition.

La fonction $W_{mp}(T)$ a été tracée et ajustée pour différentes valeurs de p , nombre de phonons d'énergie $\hbar\omega$ en raison de l'éclatement des niveaux Stark, pour des ΔE variant entre ΔE_{min} et ΔE_{max} [40]. ΔE_{min} est le gap énergétique entre le plus bas niveau Stark du niveau (2) et le plus haut niveau Stark du niveau (1) suivant et ΔE_{max} est le gap énergétique entre le plus haut niveau Stark du niveau (2) et le plus bas niveau Stark du niveau (1), comme indiqué sur la figure 4.6.

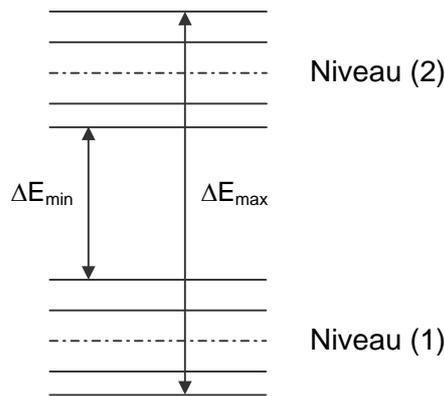


Figure 4.6 : Variation de l'écart énergétique ΔE entre ΔE_{min} et ΔE_{max} .

4.2.1. Niveau ${}^6F_{5/2}$ du dysprosium

Les courbes de W_{mp} en fonction de la température ont été tracées pour différentes valeurs de p et comparées à la courbe de W_{mp} calculé (en gras) comme le montre la figure 4.7. L'écart énergétique entre les niveaux ${}^6F_{5/2}$ et ${}^6F_{7/2}$ est en théorie de 1380 cm^{-1} . Les nombres de phonons ont été fixés à 3, 4 et 5 phonons pour lesquels ΔE varie entre $\Delta E_{min} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E_{max} = 1415 \text{ cm}^{-1}$. La courbe de W_{mp} calculé traverse la zone délimitée par l'ajustement à 4 phonons. L'ajustement le plus étroit est obtenu pour une énergie de phonons de 355 cm^{-1} et un ΔE de 1391 cm^{-1} . Ce résultat est en accord avec les modes de vibration du spectre Raman qui est dominé par la vibration des tétraèdres GeS_4 et GaS_4 vers 340 cm^{-1} .

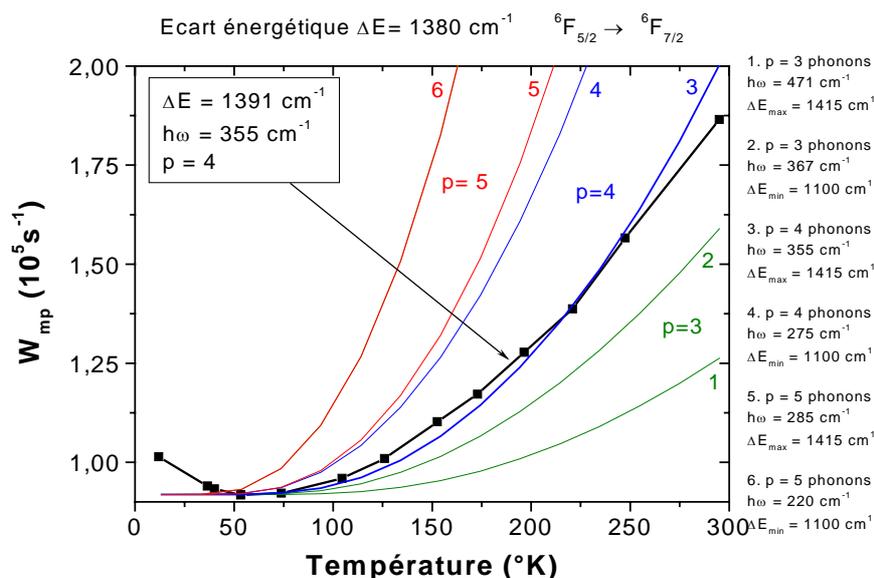


Figure 4.7 : Tracés de W_{mp} calculé et de W_{mp} du niveau ${}^6H_{5/2}$ du dysprosium en fonction de la température pour différentes valeurs de p et de ΔE .

4.2.2. Niveaux ${}^6F_{11/2}$ - ${}^6H_{9/2}$ du dysprosium

Sur la figure 4.8 sont reportées les courbes de W_{mp} calculé (en gras) et de W_{mp} pour différentes valeurs de p et ΔE . L'écart énergétique entre les niveaux ${}^6F_{11/2}$ (${}^6H_{9/2}$) et ${}^6H_{11/2}$ est en théorie de 1860 cm^{-1} . Les nombres de phonons ont également été fixés à 3, 4 et 5 phonons pour lesquels ΔE varie entre $\Delta E_{\min} = 1632 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E_{\max} = 1978 \text{ cm}^{-1}$ afin d'encadrer la courbe de W_{mp} calculé.

Dans ce cas de figure, il est impossible d'ajuster la courbe, surtout dans la gamme de température supérieure à 100 K, selon l'analyse imposant des phonons de même et unique fréquence. En appliquant un modèle développé récemment par Shin et al [41], il peut s'avérer nécessaire de faire intervenir un niveau Stark arbitraire et d'appliquer l'équation (30) tenant compte de l'effet de dépopulation thermique du plus bas niveau Stark. Un mécanisme additionnel dans le niveau excité lié à une autre probabilité non-radiative doit être pris en compte. Ainsi, l'équation appliquée précédemment est remplacée par l'équation (30) suivante tenant compte de l'intervention de phonons possédant deux fréquences différentes :

$$W_{MP}(\Delta E, T) = W_{MP}(\Delta E, 0K) [1 - \exp(-\hbar\omega_1/kT)]^{-p_1} [1 + \exp(-\hbar\omega_0/kT)]^{-p_0} \quad (30)$$

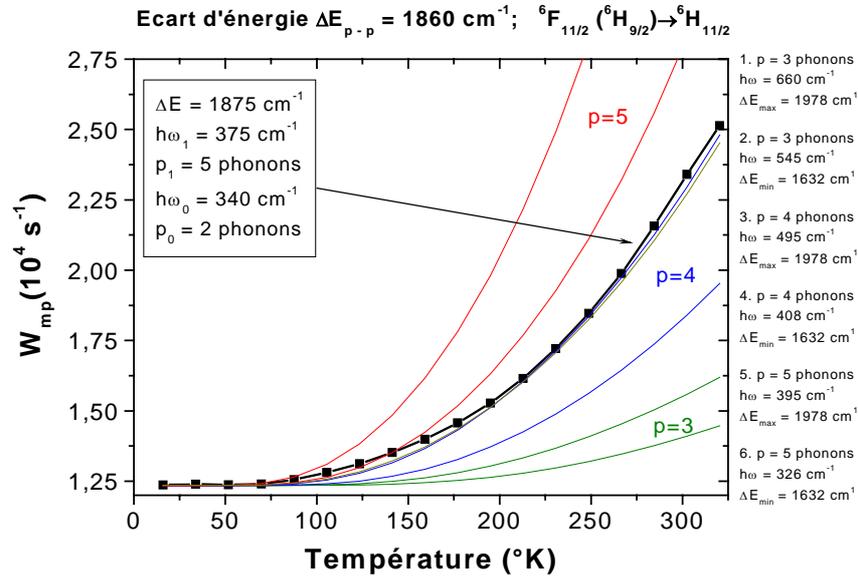


Figure 4.8 : Tracés de W_{mp} calculé et de W_{mp} du niveau ${}^6F_{11/2} - {}^6H_{9/2}$ du dysprosium en fonction de la température pour différentes valeurs de p et de ΔE .

L'ajustement le plus étroit obtenu est pour un processus à 5 phonons d'énergie 375 cm^{-1} et un ΔE de 1875 cm^{-1} , proche de la valeur théorique, auxquels il faut associer l'existence de niveaux Stark arbitraires localisés à 340 cm^{-1} au-dessus du niveau Stark le plus bas. Ce résultat correspond aux modes de vibration des tétraèdres GeS_4 et GaS_4 (A_1 et A_1^c).

4.2.3. Niveaux ${}^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}), ${}^4I_{9/2}$ (Er^{3+}) et 5F_5 (Ho^{3+})

Les ajustements effectués pour ces niveaux sont moins bons, les énergies de phonons mises en jeu sont supérieures à celles attendues par les spectres Raman. Les écarts d'énergie considérés pour ces niveaux sont compris entre 2100 et 2300 cm^{-1} et l'influence de la présence d'impuretés vibrationnelles de type SH vibrant à 2100 cm^{-1} n'est pas à exclure dans ce domaine d'énergie.

4.3. Tracé de la loi du gap

Afin de démontrer la loi du gap $W_{mp} = C \cdot \exp(-\alpha\Delta E)$ dans les verres de sulfures du système GeGaSbS pour des écarts d'énergie ΔE inférieurs à 2500 cm^{-1} , les taux de relaxations multiphonons W_{mp} , pour chaque niveau étudié, sont tracés en échelle semi-logarithmique en fonction de l'écart d'énergie ΔE .

La figure 4.9 illustre une variation, de tendance linéaire, à basse température (80 K). Un ajustement par moindres carrés de la loi empirique du gap (19) donne les paramètres basse température suivants, caractéristiques de la matrice 2S2G : $C = 3,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. L'évolution à température ambiante (300 K) des taux de relaxations multiphonons des différents niveaux d'énergie des terres-rares étudiées en fonction de l'écart d'énergie est présentée à la figure 4.10. A température ambiante, l'ajustement par moindres carrés de l'équation (22) donne un paramètre C inchangé ce qui valide la démarche et les mesures.

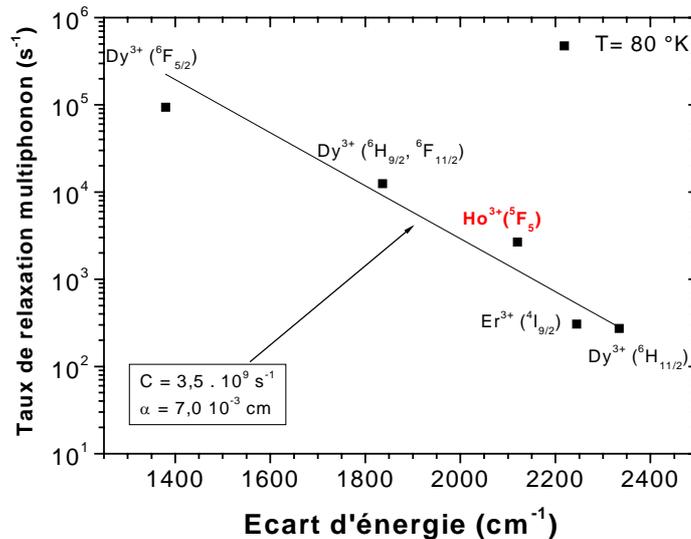


Figure 4.9 : Taux de relaxations multiphonons à 80 K de Dy^{3+} , Ho^{3+} et Er^{3+} , en concentration 0,1 % dans les verres 2S2G en fonction de l'écart énergétique.

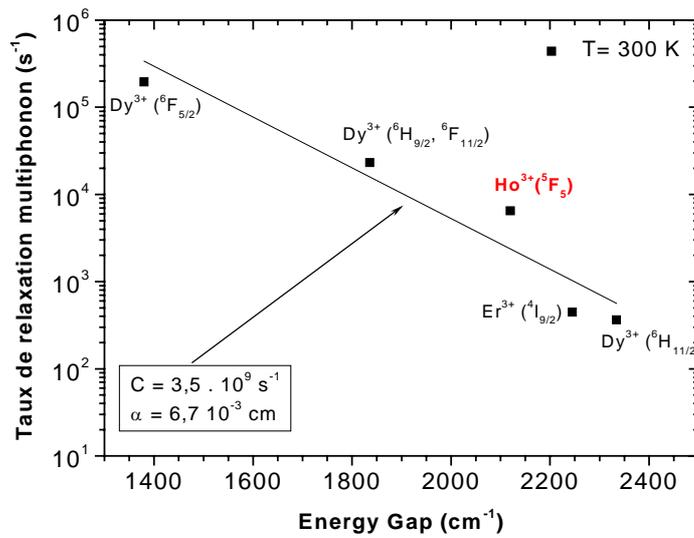


Figure 4.10 : Taux de relaxations multiphonons à 300 K de Dy^{3+} , Ho^{3+} et Er^{3+} , en concentration 0,1 % dans les verres 2S2G en fonction de l'écart énergétique.

Les paramètres $C = 3,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ sont très différents de ceux établis par Reisfeld [33], $C = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, traditionnellement utilisés dans la littérature [42-43]. Ces résultats sont par contre très proches de ceux établis par Quimby et al [40] dans les verres GeAsGaS. Les paramètres $C = 3,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, définis pour des écarts ΔE inférieurs à 2500 cm^{-1} , sont associés aux seules relaxations multiphonons, en raison de leur forte probabilité d'existence pour de tels écarts d'énergie.

5. Conclusion

Les méthodes d'analyse selon Judd-Ofelt et Futchbauer-Ladenburg ont été utilisées pour prédire les probabilités radiatives des transitions des terres-rares Ho^{3+} , Dy^{3+} et Er^{3+} . Les résultats ont été comparés à la probabilité d'émission radiative mesurée à basse température. Les probabilités de relaxation multiphonon ont été déterminées à partir de l'évolution des durées de vie avec la température.

Les résultats montrent que 4 phonons de 355 cm^{-1} sont mis en jeu dans la relaxation issue du niveau ${}^6F_{5/2}$ de Dy^{3+} pour un écart énergétique de 1391 cm^{-1} entre les niveaux ${}^6F_{5/2}$ et ${}^6F_{7/2}$. Ce résultat est en accord avec les modes de vibration du spectre Raman des verres du système GeGaSbS, qui est dominé par la vibration des tétraèdres GeS_4 et GaS_4 vers 340 cm^{-1} .

La relaxation multiphonon issue de niveau ${}^6F_{11/2}$ (${}^6H_{9/2}$) est un processus à 5 phonons, d'énergie 375 cm^{-1} , auquel il faut associer un mécanisme additionnel mettant en jeu des niveaux Stark arbitraires localisés à 340 cm^{-1} au-dessus du plus bas niveau Stark. Les énergies de phonons de 375 cm^{-1} et 340 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration des tétraèdres GeS_4 et GaS_4 (A_1 et A_1^c).

Dans le cas des niveaux ${}^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}), ${}^4I_{9/2}$ (Er^{3+}) et 5F_5 (Ho^{3+}), les énergies de phonons mises en jeu sont supérieures à celles attendues par les spectres Raman. La présence d'impuretés vibrationnelles de type SH vibrant à 2100 cm^{-1} , affectant les émissions depuis ces niveaux, n'est pas à exclure.

Les paramètres C et α de la loi du gap dans les verres de sulfures ont pu être établis : $C = 3,5 \cdot 10^9\text{ s}^{-1}$ et $\alpha = 7 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$ à basse température. Ces paramètres, définis pour des écarts ΔE inférieurs à 2500 cm^{-1} , sont associés aux seules relaxations multiphonons. Ces résultats sont proches de ceux établis par Quimby et al [40] dans les verres GeAsGaS mais se distinguent de ceux établis par Reisfeld [33].

PARTIE B

SPECTROSCOPIE DE L'ION YTTERBIUM DANS LES VERRES DE SULFURES ET D'HALOGÉNO- SULFURES

1. Introduction

Ce travail s'inscrit dans la perspective d'identifier des matériaux adaptés au refroidissement induit par irradiation laser. Des travaux antérieurs ont montré que le phénomène pouvait être observé dans des verres à basse énergie de phonons, tels les verres de fluorures [44] et les verres de fluorochlorures dopés Yb^{3+} [45].

De manière générale, le refroidissement continu de la matière par la fluorescence anti-Stokes a été pour la première fois démontré en 1929 par Pringsheim [46]. Après que Landau [47] ait établi les bases thermodynamiques de ce processus, de nombreuses recherches sur le refroidissement par fluorescence ont été menées [48-50]. Des progrès ont été réalisés dans le refroidissement laser d'atomes libres pour atteindre moins d'un microkelvin [51-53]. Cependant, les essais visant à refroidir les phases condensées avec de la lumière ont eu un résultat limité [49].

L'objectif premier d'étude du refroidissement par fluorescence dans les matrices vitreuses est le développement d'une première génération de cryo-refrigérant optique, particulièrement pour la captation d'informations dans l'espace. Les systèmes infrarouges et les détecteurs Germanium de rayons γ haute résolution sont plus sensibles et fonctionnent généralement à des températures cryogéniques. Ce type de système de refroidissement permettrait de maintenir ces températures lors d'opérations en continu. Une autre application est le refroidissement de composants électroniques, d'équipements médicaux et la stabilisation en température de lasers à diode.

Le principe de la fluorescence anti-Stokes est indiqué à la figure 1.1. Cette situation est réalisée en pompant le matériau refroidi avec une radiation monochromatique de longueur d'onde λ_{pompe} (1), plus grande que la longueur d'onde de fluorescence λ_f . La pompe du laser est accordée de façon à dépeupler un sous-niveau d'énergie supérieur de l'état fondamental et à peupler un niveau inférieur de l'état excité. Il en résulte un déséquilibre dans la répartition des populations sur l'ensemble des sous-niveaux électroniques régie par la loi de Boltzman. Le système va rétablir son équilibre en absorbant l'énergie des phonons de la matrice, suivant le processus (2) et ensuite émettre la radiation (3) d'énergie plus élevée que l'énergie de la pompe. Si cette radiation s'échappe du matériau, le système aura globalement perdu de l'énergie et donc va se refroidir. La mise en œuvre de ce principe nécessite l'emploi de matériau à faible énergie de phonons et d'une pureté chimique maximale.

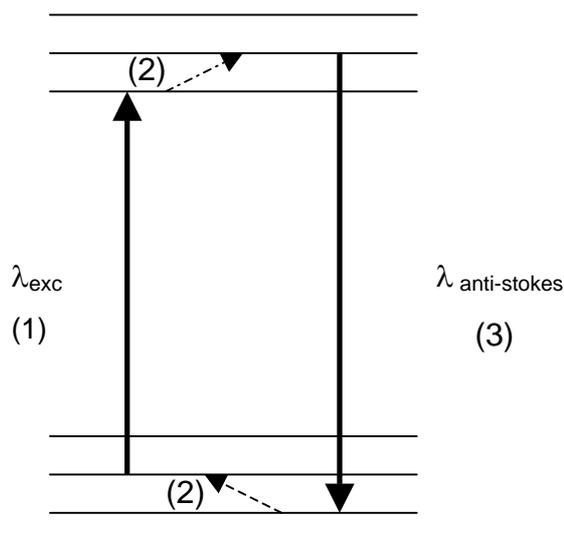


Figure 1.1 : Principe de la fluorescence anti-Stokes. (2) Absorption de phonons.

Avec seulement un niveau excité situé à environ $10\,000\text{ cm}^{-1}$ du fondamental, l'ion ytterbium constitue un cas idéal quant au choix de la terre-rare. Les relaxations non-radiatives sont en effet très faibles dans ce cas. Cependant, il convient de combiner l'ion Yb^{3+} avec une matrice à faible énergie de phonon de façon à minimiser encore les probabilités de relaxation non-radiatives et tendre vers la valeur théorique du rendement quantique égale à 1.

Dans ce chapitre, outre les propriétés optiques de l'ion ytterbium, nous nous attacherons à établir la position énergétique des niveaux Stark de cet ion dans les verres de type sulfures et halogéno-sulfures. La connaissance, précise de ces niveaux est en effet primordiale pour définir les conditions de pompage pour le refroidissement.

2. Choix de la matrice vitreuse - Synthèse

Les verres 2S2G ont déjà fait l'objet d'études spectroscopiques de plusieurs terres-rares [14,37]. Ces verres de composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{(65-x)}\text{Ln}_x$ peuvent tolérer un dopage en ions luminescents pour des teneurs proches de 1% mol. Le verre 2S2G possède une faible énergie de phonons (340 cm^{-1}) ce qui se traduit par des rendements quantiques de fluorescence élevés pour les ions de terres-rares.

Avec une transmission dans le domaine visible qui se limite aux longueurs d'onde supérieures à 600 nm, le verre 2S2G présente une absorption résiduelle autour de $1 \mu\text{m}$, c'est-à-dire la longueur d'onde d'émission de l'ion Yb^{3+} . L'étude s'est donc orientée également vers des matrices d'halogéno-sulfures, dont la transmission aux courtes longueurs d'onde s'étend jusque vers 400 nm, comme nous l'avons montré au chapitre II. Par ailleurs, des recherches ont montré une augmentation significative de la durée de vie et de l'efficacité quantique (près de 100 %) de l'émission à $1,3 \mu\text{m}$ du dysprosium dans les verres de sulfures Ge-Ga-S contenant des halogénures d'alcalins type bromure de césium CsBr [54-56]. Une matrice Ge-Ga-S modifiée par l'addition de chlorure de césium CsCl et dopée au néodyme a déjà fait l'objet d'études spectroscopiques [57].

Les matrices halogéno-sulfures constituent donc une alternative intéressante aux matrices purement sulfure. L'étude de l'ytterbium va donc être réalisée dans les matrices Ge-Ga-S, 2S2G et les matrices Ge-Ga-S modifiées par l'ajout de chlorure de césium. Une autre matrice halogéno-sulfure développée au laboratoire [58] contenant les composées $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ et présentant un domaine étendu vers les courtes longueurs d'onde sera également étudiée.

La synthèse des verres 2S2G a déjà fait l'objet d'une description dans le chapitre I. La synthèse des verres de chalc-halogénures se déroule à l'identique de la synthèse des verres de sulfures Ge-Ga-S et 2S2G. Le soufre subit les mêmes étapes de purification et de distillation tandis que les métaux Ge, Ga, Sb sont choisis avec la même pureté.

L'indium de pureté 99,999% provient de chez Cérac. Les halogénures d'alcalin CsCl de pureté 99,999% en césium et CsI de pureté 99%-Cs (STREM) doivent être déshydratés avant utilisation, pendant 12 h sous vide à 200°C . Ces composés très hygroscopiques sont conservés et pesés en boîte à gants. L'ytterbium est incorporé sous forme de sulfure

d'ytterbium Yb₂S₃ de chez Alfa Aesar, de pureté 99,9% en terre rare. Yb₂S₃ est également conservé en boîte sèche pour éviter une oxydation.

Le dopage effectué doit être maximal pour obtenir des coefficients d'absorption les plus grands possibles. La présence du dopant ytterbium en quantité supérieure à 5000 ppm peut nécessiter de modifier les températures de fusion et de trempe des verres pour permettre une bonne dissolution de l'élément ytterbium dans le mélange fondu.

Les compositions suivantes ont été préparées :

- Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅
- 50 GeS₂ - 20 In₂S₃ - 30 CsI
- 75 GeS₂ - 25 Ga₂S₃
- 40 GeS₂ - 25 Ga₂S₃ - 35 CsCl
- 65 GeS₂ - 25 Ga₂S₃ - 10 CsCl

Ces compositions ont toutes été dopées 0,5 % mol en ytterbium, au-delà les compositions cristallisent. Seule la composition Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅ peut supporter un dopage de 0,7 % mol Yb³⁺.

3. Indice de réfraction

La mesure de l'indice de réfraction des matériaux a été réalisée, selon la technique du couplage de prisme, au laboratoire des fluorures du Mans. Les mesures ont été effectuées à trois longueurs d'onde différentes, 632,8 nm, 1304 nm et 1540 nm, sur les échantillons $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{64,3}Yb_{0,7}$, $40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CsCl - 0,5Yb^{3+}$ et $50 GeS_2 - 20 In_2S_3 - 30 CsI - 0,5Yb^{3+}$ et sont répertoriées dans le tableau 3.1. Les mesures à 1304 nm et 1540 nm sont obtenues avec une erreur de $\pm 0,0005$ tandis qu'à 632,8 nm les mesures moins précises du fait de l'absorption sont présentées avec une erreur de $\pm 0,001$.

Tableau 3.1 : Indices de réfraction des compositions $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{64,3}Yb_{0,7}$, $50 GeS_2 - 20 In_2S_3 - 30 CsI - 0,5Yb^{3+}$ et $40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CsCl - 0,5Yb^{3+}$ aux longueurs d'onde de 632,8 nm, 1304 nm et 1540 nm.

λ (nm)	2S2G 0,7 Yb^{3+}		Ge/ In/S/CsI/0,5 Yb^{3+}		Ge/ Ga/S/CsCl/0,5 Yb^{3+}
	n_{TE}	n_{TM}	n_{TE}	n_{TM}	n_{TE}
632,8	2,3678	2,3678	/	/	1,951
1304	2,2635	2,2621	2,0006	2,0029	1,904
1540	2,2546	2,2543	1,9942	1,9966	1,901

Dans le cas du verre $50 GeS_2 - 20 In_2S_3 - 30 CsI - 0,5Yb^{3+}$, la mesure d'indice à 632,8 nm n'est pas réalisable en raison d'une absorption importante à cette longueur d'onde. Pour les autres verres, Ces différentes valeurs d'indices vont permettre de tracer la loi de Cauchy définie par $n = A + B/\lambda^2$ pour chaque matrice et de déterminer la valeur de l'indice à la longueur d'onde moyenne de la transition.

On dispose de trois valeurs d'indice pour le verre $2S2G 0,7 Yb^{3+}$, il est donc possible de résoudre l'équation de la loi de Cauchy, soit graphiquement, soit analytiquement. Avec seulement deux valeurs d'indices pour le verre $50 GeS_2 - 20 In_2S_3 - 30 CsI - 0,5Yb^{3+}$, seule la résolution des paramètres A et B de la loi de Cauchy par un système de deux équations à deux inconnues est possible.

• La loi de dispersion de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde (en nm) pour la matrice 2S2G est donnée par l'équation (31):

$$n_{\text{TE}}(\lambda) = 2,2316 + 54537,9 \lambda^{-2} \quad (31)$$

On obtient ainsi pour le verre 2S2G les valeurs d'indices à la longueur d'onde moyenne de la transition ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ de l'ytterbium $\lambda = 981,8$ nm.

$$n_{\text{TE}} = 2,2882 \pm 0,0010$$

$$n_{\text{TM}} = 2,2880 \pm 0,0010$$

Soit un indice moyen de $n = 2,288 \pm 0,001$ à λ .

• La loi de dispersion de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde (en nm) pour la matrice Ge/In/S/CsI est donnée par l'équation (32) :

$$n_{\text{TE}}(\lambda) = 1,978 + 37453,4 \lambda^{-2} \quad (32)$$

Le calcul de l'indice à la longueur d'onde moyenne $\lambda = 972,4$ nm conduit aux valeurs suivantes :

$$n_{\text{TE}} = 2,0187 \pm 0,0005$$

$$n_{\text{TM}} = 2,0207 \pm 0,0005$$

Soit un indice moyen de $n = 2,020 \pm 0,002$ à λ .

• La loi de dispersion de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde (en nm) pour la matrice Ge/Ga/S/CsCl est donnée par l'équation (33) :

$$n_{\text{TE}}(\lambda) = 1,8945 + 22643,8 \lambda^{-2} \quad (33)$$

Le calcul de l'indice à la longueur d'onde moyenne $\lambda = 943,9$ nm conduit à l'indice de réfraction suivant :

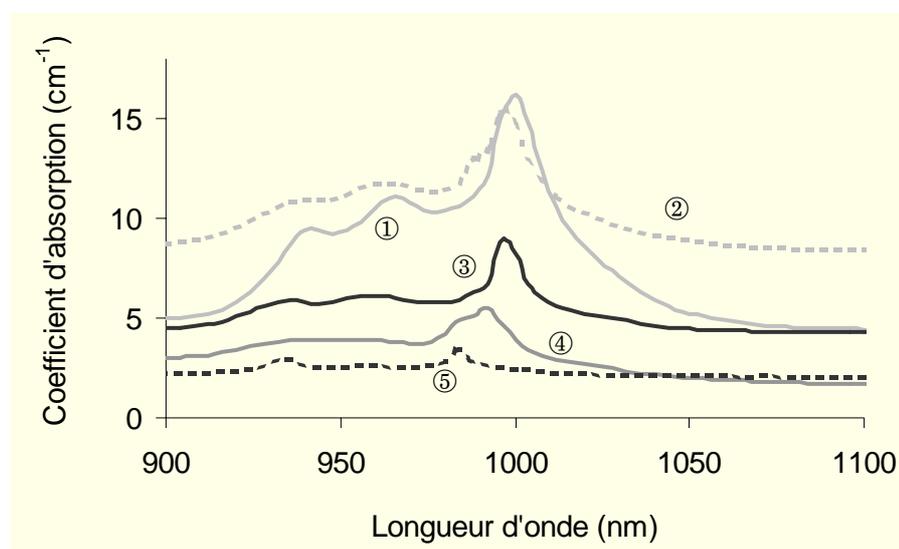
$$n_{\text{TE}} = 1,9199 \pm 0,0005$$

Soit un indice moyen de $n = 1,9199 \pm 0,0005$ à λ .

4. Absorption de l'ytterbium dans les verres de sulfures

4.1. Spectres comparés dans la gamme 900-1100 nm

Les spectres d'absorption, exprimés en unité de coefficient d'absorption, des différentes compositions dopées 0,5% mol. ytterbium sont représentés sur la figure 4.1. Les spectres ont été centrés sur la gamme de longueur d'onde 900-1100 nm qui correspond à la bande d'absorption ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$. Cette bande est constituée de trois pics correspondant à l'absorption par les trois niveaux Stark du multiplet ${}^2\text{F}_{5/2}$.



- | | |
|---|--|
| ① $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,5}\text{Yb}_{0,5}$ | ④ $65 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 10 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ |
| ② $75 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 0,5\text{Yb}^{3+}$ | ⑤ $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ |
| ③ $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ | |

Figure 4.1 : Spectres d'absorption de différentes compositions de verre type GeGaS dopés 0,5 % mol Yb^{3+} . Les courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité.

L'observation des spectres d'absorption montre une différence dans la forme et l'intensité des pics d'absorption selon les matrices.

Comme les longueurs d'onde de coupure λ_c de ces verres diffèrent, l'absorption intrinsèque de certains verres est plus ou moins proche de la bande d'absorption de l'ytterbium. En effet, l'écart entre λ_c et le début de la bande d'absorption vers 900 nm n'est que de 160 et 200 nm pour les verres $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ et $75 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3$ respectivement comme le montre le tableau 4.1. La situation de la bande d'absorption de l'ytterbium, proche de l'absorption intrinsèque constitue un cas défavorable pour le refroidissement induit par un laser. En effet, les puissances de pompe utilisées sont importantes, il y a donc un risque d'échauffement de la matrice du fait de la configuration des bandes au détriment du refroidissement.

Le décalage vers les grandes longueurs d'onde de la position des bandes d'absorption dans le cas de matrices covalentes telles que 2S2G et $75 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3$, visible dans le tableau 4.1, est connu sous le nom d'effet néphélauxétique [59]. Il est dû à l'expansion du nuage électronique dans les milieux covalents d'où il résulte des répulsions électroniques plus faibles et un éclatement réduit des niveaux d'énergie. Les halogénures d'alcalins, composés iono-covalents dont sont constituées en partie les autres matrices, diminuent le degré de covalence de ces matrices. Le caractère covalent se traduit également par une largeur de bande plus importante sur la série de verres étudiée.

Ces spectres, présentant les coefficients d'absorption de ces verres pour un taux fixe d'ytterbium, suggèrent des sections efficaces d'absorption très différentes suivant la matrice. L'allure générale des pics est toutefois assez proche pour les matrices 2S2G 0,5 Yb^{3+} et $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ en comparaison de la forme du pic d'absorption de la matrice $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$. Cette matrice semble considérablement différente des autres du point de vue de l'influence de la matrice sur l'ion terre-rare. Le champ cristallin, qui diffère d'une matrice à l'autre, agit sur l'éclatement des niveaux Stark, ce qui se traduit par des formes de pics d'absorption différentes.

Tableau 4.1 : Longueur d'onde de coupure et principale, largeur du pied de bande de différentes compositions dopées 0,5 % mol Yb^{3+} .

Compositions	%mol Yb^{3+}	$\lambda_{\text{pic principal}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ pied de bande (nm)	λ_c (nm)
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$		999,5	194	741
50 GeS_2 - 20 In_2S_3 - 30 CsI		997	149	602
75 GeS_2 - 25 Ga_2S_3	0,5	996,5	199	699
40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CsCl		984	116	430
65 GeS_2 - 5 Ga_2S_3 - 10 CsCl		991,5	143	645

De ces spectres d'absorption, trois compositions ressortent pour la poursuite de l'étude : $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, 40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CsCl et 50 GeS_2 - 20 In_2S_3 - 30 CsI dopé au sulfure d'ytterbium. La composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dopée Yb^{3+} possède une absorption de l'ytterbium proche de son absorption intrinsèque mais présente des coefficients d'absorption élevés, pouvant être augmentés par un dopage allant jusqu'à 0,7 % mol. L'ytterbium présente une absorption suffisamment isolée de l'absorption intrinsèque des compositions 50 GeS_2 - 20 In_2S_3 - 30 CsI et 40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CsCl. L'absorption dans la matrice 50 GeS_2 - 20 In_2S_3 - 30 CsI est suffisamment intense pour envisager des propriétés spectroscopiques intéressantes.

4.2. Sections efficaces d'absorption

Les compositions $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,3}\text{Yb}_{0,7}$, $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ et $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ ont fait l'objet de mesures d'absorption entre 875 nm et 1100 nm afin de calculer la section efficace d'absorption de l'ytterbium dans ces matrices. Les spectres ont été enregistrés en densité optique en fonction de la longueur d'onde puis transformés en coefficient d'absorption en fonction de la fréquence. Le spectre d'absorption de $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ est représenté sur la figure 4.2.

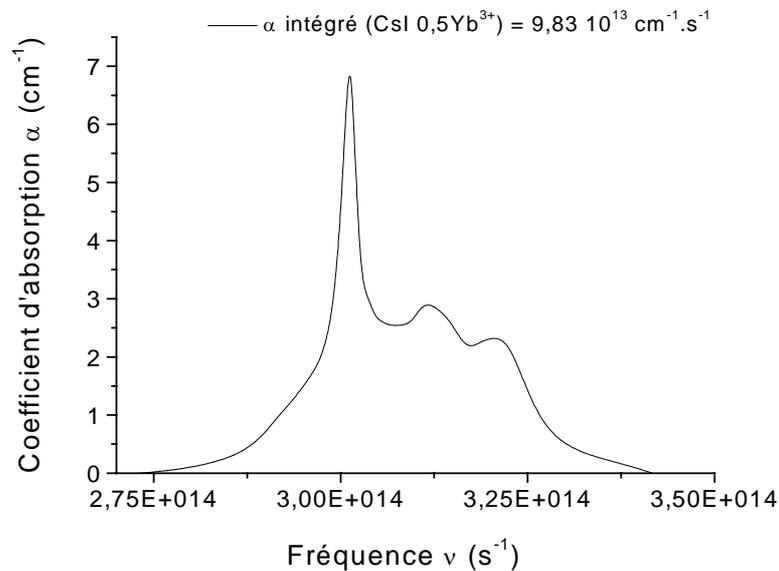


Figure 4.2 : Spectre d'absorption en coefficient d'absorption en fonction de la fréquence du verre de composition $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$.

L'observation des spectres a montré d'une manière qualitative que l'ytterbium absorbe différemment selon son environnement. La section efficace d'absorption de Yb^{3+} dans la matrice est déterminée à la longueur d'onde du maximum de la transition par la relation (4). Les résultats sont donnés dans le tableau 4.2 pour chaque matrice vitreuse.

Tableau 4.2 : Nombres d'ions par cm^3 , sections efficaces d'absorption σ_{abs} et longueurs d'onde du maximum de la transition.

Matrices	λ_{max} (nm)	N (10^{20} ions/ cm^3)	σ_{abs} (10^{-21} cm^2)
Ge/In/S/CsI/0,5 Yb^{3+}	995,8	1,4	48,77
2S2G 0,7 Yb^{3+}	998,4	2,65	60,96
Ge/Ga/S/CsCl/0,5 Yb^{3+}	983,4	1,5	7,2

Les sections efficaces d'absorption pour les matrices $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,3}\text{Yb}_{0,7}$ et $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ sont relativement proches. La forme du pic d'absorption et la longueur d'onde moyenne de transition diffèrent également peu pour ces deux matrices.

En revanche, la section efficace d'absorption pour $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ est faible, en relation avec le caractère ionique plus marqué de cette matrice en comparaison des matrices 2S2G et Ge/In/S/CsI.

4.3. Processus de thermalisation

4.3.1. Principe

A température ambiante, les spectres d'absorption et d'émission de l'ytterbium représentent la somme des transitions possibles depuis les sous-niveaux des multiplets $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$, respectivement. Si on se place à basse température, certaines transitions vont disparaître.

La répartition de la population des niveaux Stark est régie par la distribution de Boltzmann donnée par l'expression (34) :

$$N_{ij} = N_i \frac{e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{kT}}}{\sum_{j=1}^n e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{kT}}} \quad (34)$$

Avec i multiplet considéré de population N_i , n nombre de sous-niveaux j de population N_{ij} , ΔE_{ij} gap énergétique entre deux sous niveaux j , T température.

k constante de Boltzman (0,6950356 en cgs)

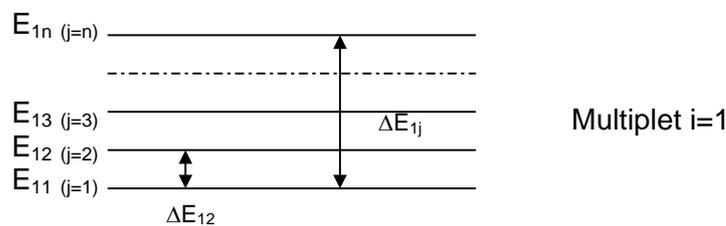


Figure 4.3 : Ecarts d'énergie mis en œuvre dans l'équation (34).

A température ambiante, la séparation ΔE entre deux niveaux est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique kT d'environ 200 cm^{-1} qui permet aux niveaux Stark de plus hautes énergies du multiplet d'être thermiquement peuplés.

A basse température (10 K), l'énergie thermique n'est que 7 cm^{-1} . Seul le premier niveau Stark de l'état fondamental ou de l'état excité de l'ion est peuplé. L'énergie n'est pas suffisante pour exciter des électrons sur le niveau supérieur. L'absorption ou l'émission se

produit alors uniquement à partir de ce premier sous-niveau, réduisant le nombre de transitions.

Ces spectres d'absorption et d'émission basse température mettent en évidence la levée de dégénérescence des niveaux excités de l'ion terre-rare en $J+1/2$ niveaux Stark par l'effet du champ cristallin. La largeur et la position des niveaux d'énergie sont ainsi connues et permettent de tracer le diagramme en énergie par la détermination de la longueur d'onde de ces transitions.

4.3.2. Absorption

Les mesures d'absorption à basse température permettent de déterminer précisément les écarts entre les trois sous-niveaux du multiplet $^2F_{5/2}$. En augmentant progressivement la température, de nouvelles transitions apparaissent, tel qu'indiqué à la figure 4.4. Elles sont issues des sous-niveaux supérieurs du niveau fondamental et permettent d'accéder à la position de ces sous-niveaux.

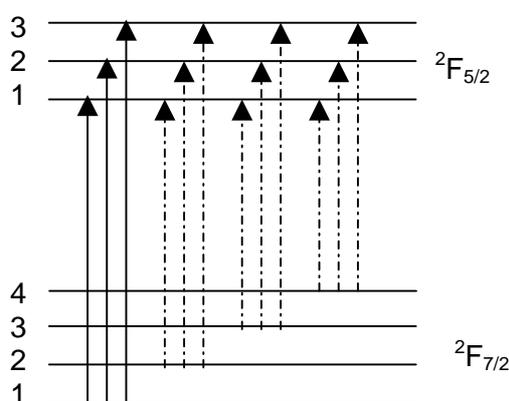


Figure 4.4 : Transitions fondamentales et thermalisées dans le cas de l'absorption.

Les mesures en absorption sont réalisées entre 875 nm et 1100 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 5 de chez Varian. Les spectres à basse température sont obtenus grâce à un cryostat à circulation d'hélium liquide.

Les spectres d'absorption sont enregistrés pour des températures allant d'environ 10 K à la température ambiante. Les spectres d'absorption en fonction de la température sur la gamme de longueur d'onde 900-1100 nm ont été normalisés au maximum du pic d'absorption afin de pouvoir les comparer. Sur la figure 4.5 sont représentés les spectres d'absorption de l'ytterbium, en fonction de la température, dans la matrice $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$.

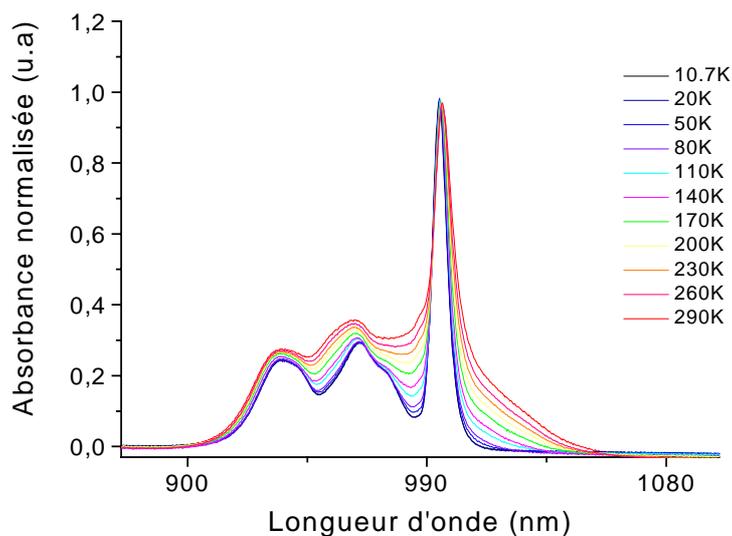


Figure 4.5 : Spectres d'absorption de l'ytterbium en fonction de la température dans la matrice $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$.

A mesure que la température augmente, le spectre devient moins résolu à cause de l'apparition de bandes thermalisées entre 940 et 1040 nm. La thermalisation est particulièrement visible aux grandes longueurs d'onde, dans une zone où aucune transition ne se produit à basse température. Dans cette zone, les absorptions sont issues du second niveau Stark de l'état fondamental ($^2\text{F}_{7/2}$)₂, voire du troisième ($^2\text{F}_{7/2}$)₃ aux températures les plus élevées. La désomation des spectres, présentée dans le paragraphe §4.4.4 de ce chapitre, va permettre d'identifier les sous-niveaux impliqués.

4.3.3. Emission

Les mesures d'émission en fonction de la température basse température permettent de dénombrer les transitions possibles depuis les $J+1/2$ niveaux Stark du multiplet ${}^2F_{5/2}$, comme indiqué à la figure 4.6.

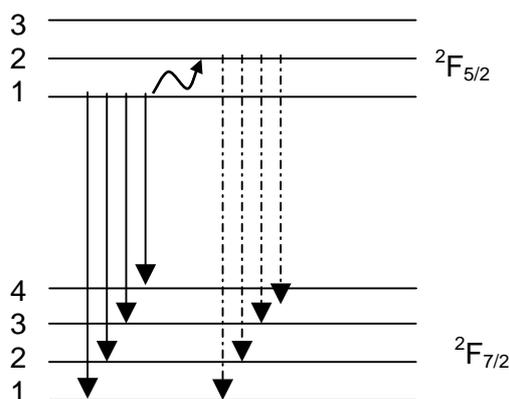


Figure 4.6 : Transitions issues du sous-niveau fondamental et du premier sous-niveau thermalisé de l'état ${}^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}).

A partir des spectres de fluorescence de l'ytterbium à 77 K, les écarts entre les 4 sous-niveaux du multiplet fondamental ${}^2F_{7/2}$ vont pouvoir être déterminés.

Les mesures en émission dans l'état stable ont été réalisées avec un laser Titane-Saphir (largeur spectrale $0,4 \text{ cm}^{-1}$) pompé par un laser argon. Dans cette expérience, le faisceau incident est modulé par un chopper à la fréquence de 213 Hz. La fluorescence est analysée spectralement par un monochromateur de focale 0,25 m. Le signal de fluorescence est détecté par un photomultiplicateur infrarouge Hamamatsu R7102 puis amplifié par une technique standard de détection synchrone.

Les spectres à basse température sont obtenus en interposant sur le chemin optique de la source d'excitation un cryostat à circulation d'hélium liquide dans lequel est placé l'échantillon.

Les spectres d'émission sont enregistrés sur la gamme de longueur d'onde 950-1150 nm, pour des températures allant d'environ 77 K à la température ambiante. Les compositions $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,3}\text{Yb}_{0,7}$, $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ et $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ ont été testées en fluorescence. Aucun signal de fluorescence n'a été observé dans la matrice 2S2G probablement en raison de la réabsorption du signal de fluorescence, cette matrice étant fortement dopée en ytterbium et présentant des forts coefficients d'absorption. L'absorption du faisceau d'excitation ou la réabsorption du signal par la matrice elle-même sont également envisageables pour expliquer l'absence de signal dans ce matériau dont la bande interdite se situe vers 740 nm.

Les spectres d'émission ont été normalisés afin de pouvoir les comparer. Sur la figure 4.7 est présenté le spectre d'émission en fonction de la température de la matrice $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$.

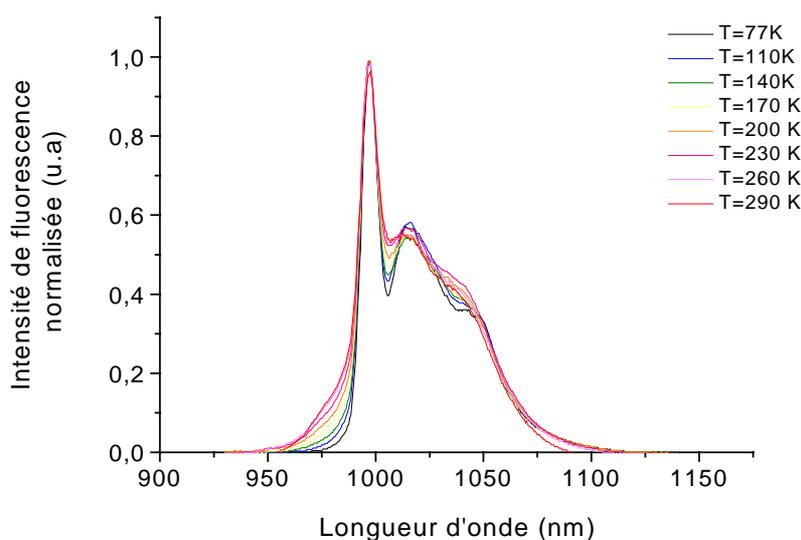


Figure 4.7 : Spectre d'émission en fonction de la température de la matrice $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$.

Les spectres de fluorescence montrent une dépendance forte en température avec l'apparition d'une contribution supplémentaire vers les courtes longueurs d'onde. A basse température les transitions ne s'opèrent qu'à partir du niveau le plus faible en énergie ($^2\text{F}_{5/2}$)₁. A température plus élevée, les électrons se répartissent sur des sous-niveaux d'énergies supérieures, par thermalisation, donnant lieu à des transitions de plus faibles énergies à partir du niveau ($^2\text{F}_{5/2}$)₂ notamment.

La longueur d'onde moyenne de fluorescence a été déterminée pour l'ensemble des spectres par la relation (35) [60]. Les résultats sont présentés à la figure 4.8.

$$\lambda_{\text{fluo}} = \frac{\int \lambda \varepsilon(\lambda) d\lambda}{\int \varepsilon(\lambda) d\lambda} \quad (35)$$

Avec $\varepsilon(\lambda)$ profil d'intensité de la bande.

Les longueurs d'onde moyenne de fluorescence de l'ytterbium, à température ambiante, dans les matrices $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ et $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ sont de 1027,8 nm et 1017,5 nm respectivement. L'effet néphélauxétique, déjà observé en absorption, est confirmé ici avec une longueur d'onde moyenne de fluorescence décalée vers le rouge dans le verre le plus covalent.

Les spectres d'absorption et d'émission, et donc les populations électroniques, varient en fonction de la température et il en sera de même pour l'efficacité de refroidissement. La zone de refroidissement est réduite à une petite région appelée « queue de refroidissement » et est située dans la zone des grandes longueurs d'onde du spectre d'absorption. Le pompage des échantillons vitreux à une longueur d'onde supérieure à λ_{fluo} est susceptible de produire de la fluorescence anti-Stokes et un éventuel refroidissement. La figure 4.8 permet de savoir à partir de quelle longueur d'onde, pour une température donnée, le pompage doit être réalisé. L'établissement des positions respectives des sous-niveaux d'énergie, objet du paragraphe suivant, doit permettre d'ajuster la longueur d'onde de pompe.

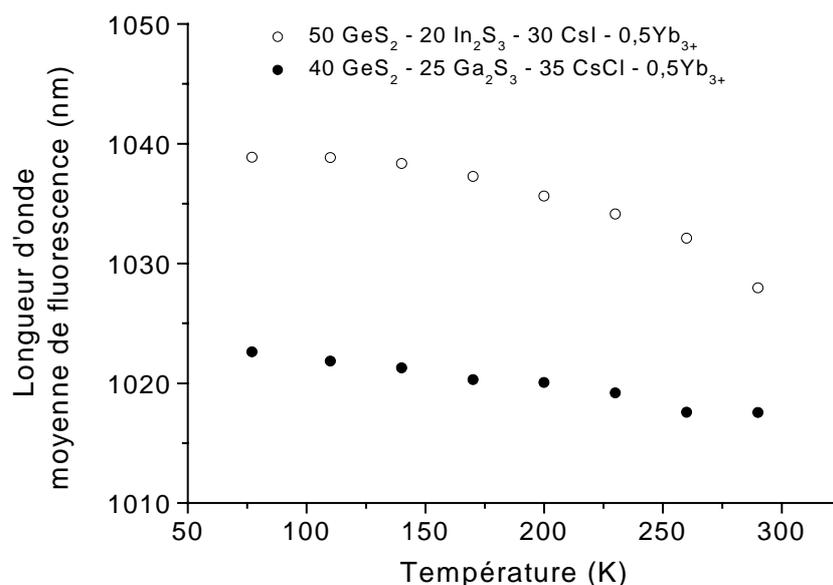


Figure 4.8 : Longueur d'onde moyenne de fluorescence λ_{fluor} en fonction de la température pour les compositions $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ et $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$.

4.4. Désommission haute et basse température

Il est nécessaire de désommer les bandes d'absorption et d'émission à la température de 10 K pour identifier les transitions et la position des niveaux d'énergie le plus précisément possible. L'élargissement inhomogène, dépendant du degré de désordre de l'environnement, produit des raies de forme gaussienne tandis que l'élargissement homogène, relatif à chaque ion terre-rare pris individuellement, est de forme lorentzienne. Les déconvolutions ont donc été réalisées à l'aide d'une fonction mixte, gaussienne-lorentzienne, comme la fonction pseudoVoigt d'équation (36) :

$$y = y_0 + A \left[\frac{2\mu}{\pi} \frac{\omega_L}{4(x - x_c)^2 + \omega_L^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\omega_G \sqrt{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{\omega_G^2} (x - x_c)^2} \right] \quad (36)$$

Avec y_0 ligne de base, $(x_c; y_0 + A)$ position du maximum

A amplitude du pic, ω largeur du pic à mi-hauteur ($A/2$)

μ pourcentage de lorentzienne, $(1 - \mu)$ pourcentage de gaussienne

4.4.1. Matrice $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,3}\text{Yb}_{0,7}$ (2S2G)

Les spectres d'absorption désommés sont présentés sur les figures 4.9 et 4.10 à 10 K et 290 K, respectivement. Le niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ de l'ytterbium se décompose théoriquement à basse température en trois sous-niveaux. Trois transitions principales sont observables à basse température ainsi qu'un épaulement situé à 978 nm. Les bandes principales se situent à 996,8 nm (bande 1), 966,7 nm (bande 2) et 942,1 nm (bande 3). L'épaulement situé à 978 nm pourrait provenir d'une absorption de type vibronique associant une transition électronique accompagnée d'une transition vibrationnelle. On ne peut pas non plus exclure l'existence d'un second type de site pour la terre-rare.

Par thermalisation, des transitions $({}^2\text{F}_{7/2})_2 \rightarrow ({}^2\text{F}_{5/2})_{1,2,3}$ de plus faibles énergies se produisent conduisant à des bandes d'absorption visibles aux longueurs d'onde les plus grandes. Les trois bandes principales identifiées à basse température sont toujours présentes à haute température avec un décalage de quelques nm. On observe l'apparition de deux nouvelles bandes à 983,8 nm et 1009,8 nm. La bande (T1) à 1009,8 nm est la bande thermalisée associée à la bande (1). La bande (T2) à 983,8 est probablement la bande thermalisée à la bande (2) en superposition de l'épaulement qui était visible à basse température. Les données sont récapitulées dans le tableau 4.3.

Les bandes (1) et (T1) ainsi que les bandes (2) et (T2) offrent la possibilité d'obtenir l'écart d'énergie entre les niveaux Stark du multiplet fondamental $({}^2\text{F}_{7/2})_1$ et $({}^2\text{F}_{7/2})_2$. Comme il s'agit de bandes thermalisées, l'écart énergétique est calculé pour des valeurs d'énergie à température ambiante. Les données sont rassemblées dans le tableau 4.4.

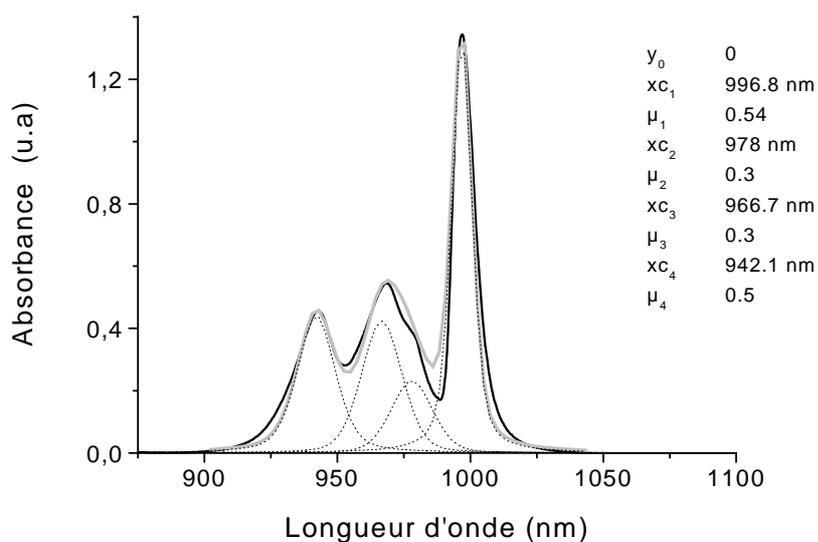


Figure 4.9 : Désommmation à 10 K du spectre d'absorption de l'ytterbium dans la matrice 2S2G.

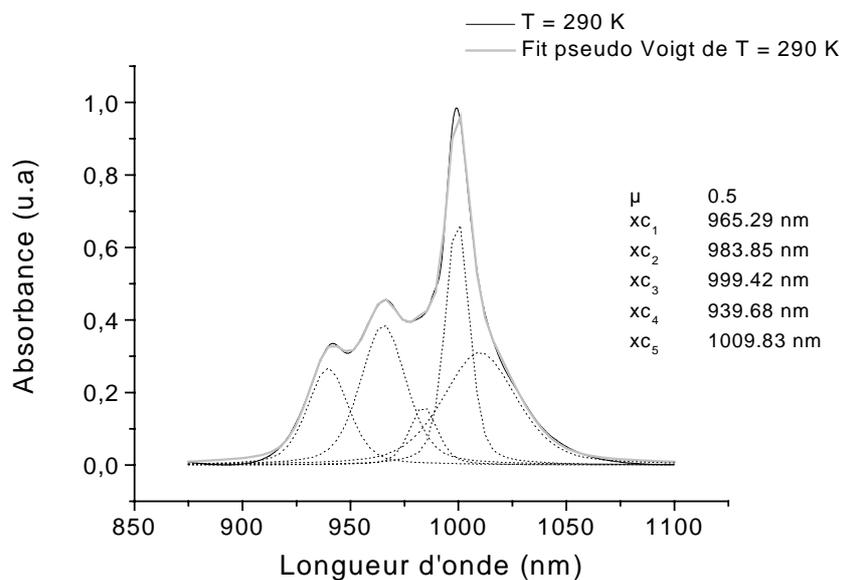


Figure 4.10 : Désommmation à 290 K du spectre d'absorption de l'ytterbium dans la matrice 2S2G.

Aucun signal n'a pu être détecté en émission, le diagramme d'énergie de l'ytterbium dans la matrice 2S2G, présenté à la figure 4.11, va par conséquent être limité aux niveaux Stark du multiplet ${}^2\text{F}_{5/2}$ et au premier niveau excité de ${}^2\text{F}_{7/2}$. Ce dernier se situe à une énergie comprise entre 148 et 195 cm^{-1} . Compte tenu de l'incertitude sur la nature de la bande T2, il est vraisemblable que le niveau $({}^2\text{F}_{7/2})_2$ se situe plutôt vers les petites énergies.

Tableau 4.3 : Position en énergie et longueur d'onde des bandes observées en absorption. Les longueurs d'onde des transitions (1), (2) et (3) sont déterminées à partir des spectres basse température.

bande	λ (nm)	Energie (cm^{-1})
T1	1009,8	9903
1	996,8	10032
T2	983,9	10164
2	966,7	10344
3	942,1	10615

Tableau 4.4: Ecarts énergétiques entre les niveaux Stark de l'ytterbium dans la matrice 2S2G (* : déterminés à partir des spectres d'absorption à température ambiante).

Ecarts énergétiques (cm^{-1}) - Niveaux Stark		
$\Delta({}^2\text{F}_{5/2})_1-({}^2\text{F}_{5/2})_2$	(1)-(2)	312
$\Delta({}^2\text{F}_{5/2})_2-({}^2\text{F}_{5/2})_3$	(2)-(3)	271
$\Delta({}^2\text{F}_{7/2})_1-({}^2\text{F}_{7/2})_2$	(1)-(T1)	148*
$\Delta({}^2\text{F}_{7/2})_1-({}^2\text{F}_{7/2})_2$	(2)-(T2)	195*

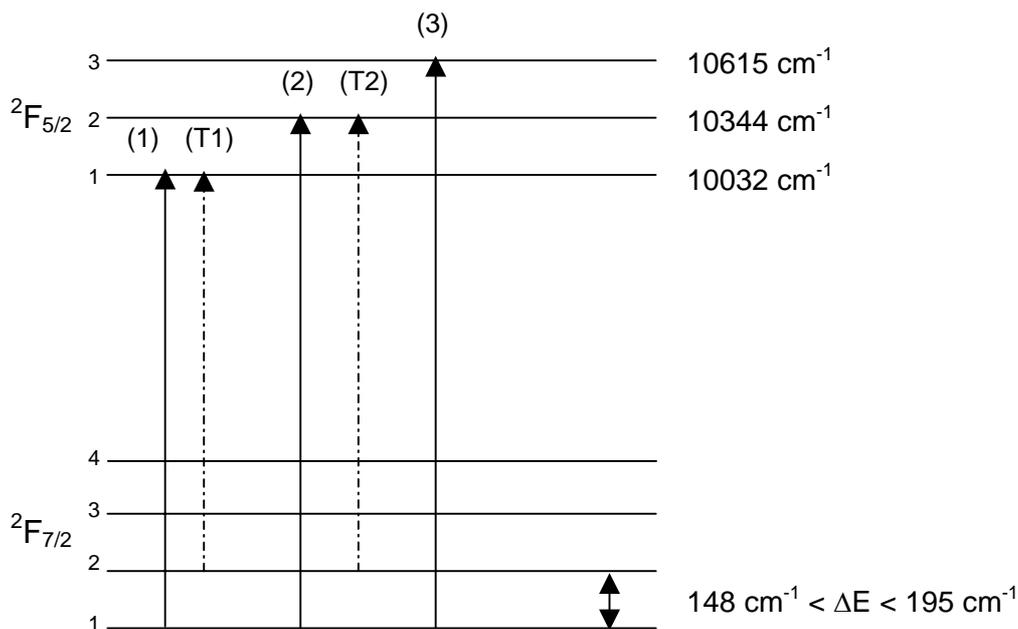


Figure 4.11 : Diagramme d'énergie de l'ytterbium dans la matrice 2S2G.

4.4.2. Matrice Ge/In/S/CsI

Pour la matrice Ge/In/S/CsI/0,5Yb³⁺, quatre bandes principales sont présentes sur les spectre d'absorption à 10 K, présenté à la figure 4.12. L'allure générale du spectre est similaire à celle de la matrice 2S2G avec trois transitions principales et un épaulement. Les bandes principales se situent à 995 nm (bande 1), 964,6 nm (bande 2) et 936 nm (bande 3) et sont associées aux trois niveaux Stark (${}^2\text{F}_{5/2}$). L'épaulement situé à 977 nm est, comme dans le cas précédent, attribué à une transition vibronique ou à une bande d'absorption d'un ion ytterbium située sur un autre site. Il est alors probable qu'il soit associé à la bande 2.

La figure 4.13 présente le spectre d'absorption de l'ytterbium dans la matrice Ge/In/S/CsI/ 0,5 Yb³⁺ à température ambiante. Par thermalisation, des transitions (${}^2\text{F}_{7/2}$)₂→(${}^2\text{F}_{5/2}$)_{1,2} de plus faibles énergies se produisent, conduisant à une contribution dans le domaine des grandes longueurs d'onde.

Six bandes sont présentes à température ambiante. Les bandes principales sont légèrement décalées en longueur d'onde. Deux bandes supplémentaires sont présentes à 1005 et 1030 nm. Ces deux bandes sont les bandes thermalisées associées à la bande 1.

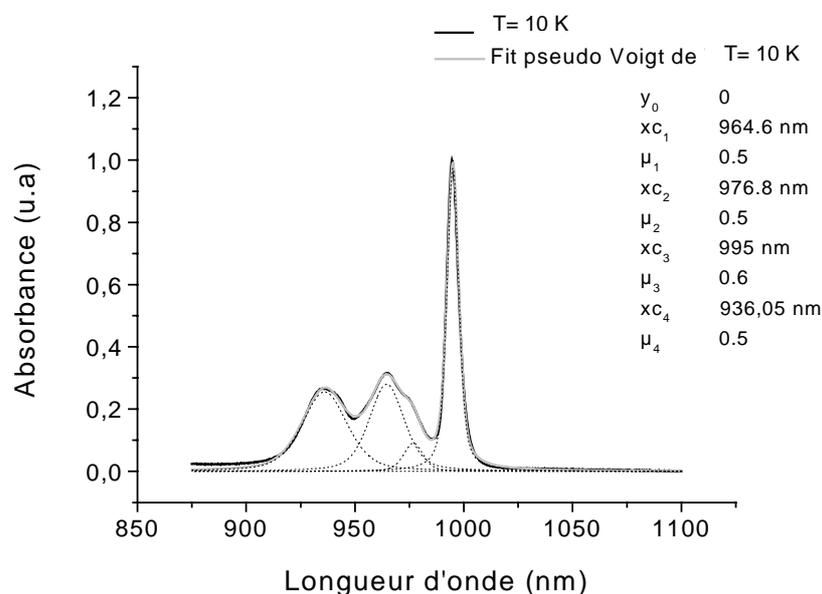


Figure 4.12 : Désommission à 10 K du spectre d'absorption de l'ytterbium dans la matrice Ge/In/S/CsI.

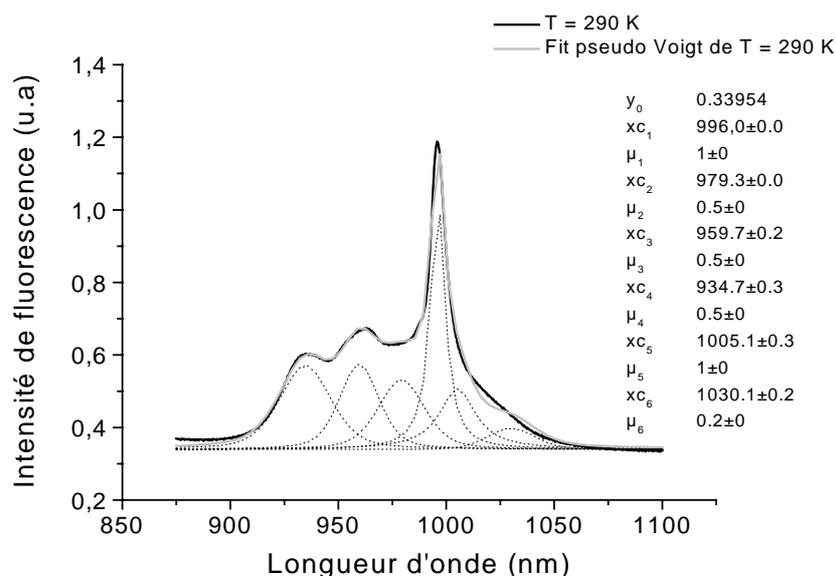


Figure 4.13 : Désommission à température ambiante du spectre d'absorption de l'ytterbium dans la matrice Ge/In/S/CsI.

Le tableau 4.5 récapitule les différentes bandes (1), (2) et (3) observées à 10 K, donnant les positions en énergie des niveaux Stark du multiplet ${}^2\text{F}_{5/2}$. Les bandes T1 et (1) permettent d'obtenir l'écart d'énergie entre les niveaux Stark du multiplet fondamental $({}^2\text{F}_{7/2})_1$ et $({}^2\text{F}_{7/2})_2$ tandis que les bandes T1 et T1* donnent l'écart énergétique entre $({}^2\text{F}_{7/2})_2$ et $({}^2\text{F}_{7/2})_3$. Les écarts d'énergie entre les niveaux Stark du multiplet ${}^2\text{F}_{5/2}$ et pour certains niveaux du multiplet ${}^2\text{F}_{7/2}$ sont donnés dans la tableau 4.6.

Tableau 4.5 : Position en énergie et longueur d'onde des bandes visibles en absorption dans la matrice Ge/In/S/CsI.

bande	λ (nm)	Energie (cm^{-1})
T1*	1030,1	9708
T1	1005,1	9949
1	995,0	10050
T2	979,3	10211
2	966,4	10367
3	936,1	10683

Tableau 4.6 : Ecarts énergétiques entre les niveaux Stark de l'ytterbium dans la matrice dans la matrice Ge/In/S/CsI (* : déterminés à partir des spectres d'absorption à température ambiante).

Ecarts énergétiques (cm^{-1}) - Niveaux Stark		
$\Delta({}^2\text{F}_{5/2})_1-({}^2\text{F}_{5/2})_2$	(1)-(2)	317
$\Delta({}^2\text{F}_{5/2})_2-({}^2\text{F}_{5/2})_3$	(2)-(3)	316
$\Delta({}^2\text{F}_{7/2})_1-({}^2\text{F}_{7/2})_2$	(1)-(T1)	91*
$\Delta({}^2\text{F}_{7/2})_1-({}^2\text{F}_{7/2})_2$	(2)-(T2)	209*
$\Delta({}^2\text{F}_{7/2})_2-({}^2\text{F}_{7/2})_3$	(T1)-(T1*)	242*

Comme dans le cas précédent, la question de l'origine de la bande T2 se pose. L'examen du tableau 4.6 montre que l'écart d'énergie entre les bandes (2) et T2 est de 209 cm^{-1} , alors qu'il est de 91 cm^{-1} entre (1) et t1. Il sera établi à partir des spectres d'émission basse température que l'écart d'énergie entre $(^2\text{F}_{7/2})_2$ et $(^2\text{F}_{7/2})_1$ est bien de 90 cm^{-1} , ce qui permet de conclure que la bande T2 ne peut être considérée comme étant une pure transition thermalisée.

La figure 4.14 montre, depuis le spectre d'émission à basse température ($T=77\text{K}$), la somme des transitions depuis le niveau $(^2\text{F}_{5/2})_1$ vers les niveaux $(^2\text{F}_{7/2})_{1,2,3,4}$. Dans le cas de la matrice $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$, quatre bandes sont présentes. Les quatre transitions majeures sont ainsi indexées aux longueurs d'onde de $1004,2$ (bande 1), $1013,4$ (bande 2), 1040 (bande 3), $1067,8 \text{ nm}$ (bande 4). Elles correspondent aux quatre sous-niveaux attendus de $^2\text{F}_{7/2}$.

Le spectre de fluorescence de la matrice $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ a été enregistré à la température de 230 K , comme le montre la figure 4.15, le spectre à température ambiante étant très bruité. La bande située à 1013 nm doit être en théorie la plus intense. Il semble qu'elle soit écrêtée probablement en raison de réabsorption du signal à $1 \mu\text{m}$. Deux nouvelles bandes sont apparues à 985 nm et à 1000 nm en plus des bandes indexées à basse température. La bande à 985 nm est la bande thermalisée (T1) associée à la bande (1) tandis que la bande à environ 1000 nm est la bande thermalisée (T2).

Le tableau 4.7 récapitule la position des bandes (1), (2), (3) et (4) observées en émission à 10 K , donnant les énergies des niveaux Stark du multiplet $^2\text{F}_{7/2}$. Les écarts d'énergie entre les niveaux Stark du multiplet $^2\text{F}_{7/2}$ et pour les deux premiers niveaux du multiplet $^2\text{F}_{5/2}$ sont donnés dans la tableau 4.8.

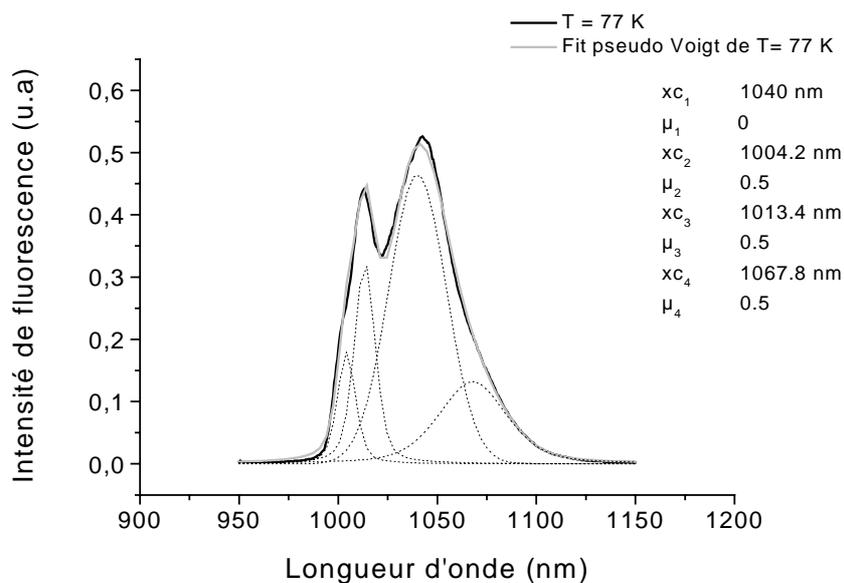


Figure 4.14 : Désomation à 77 K du spectre de fluorescence de l'ytterbium dans la matrice Ge/In/S/CsI.

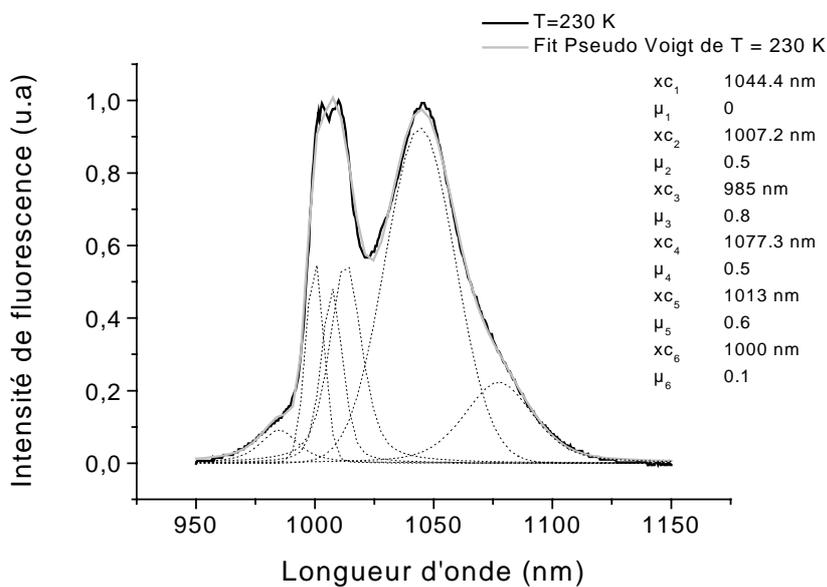


Figure 4.15 : Désomation à température ambiante du spectre de fluorescence de l'ytterbium dans la matrice Ge/In/S/CsI.

Tableau 4.7 : Position en énergie et longueur d'onde des bandes visibles en émission dans la matrice Ge/In/S/CsI.

bande	λ (nm)	Energie (cm^{-1})
T1	985,0	10152
1	1004,2	9958
T2	1000,0	10000
2	1013,4	9868
3	1040,0	9615
4	1067,8	9365

Tableau 4.8 : Ecarts énergétiques entre niveaux Stark de l'ytterbium dans la matrice dans la matrice Ge/In/S/CsI (*déterminés à partir des spectres d'émission à température ambiante).

Ecarts énergétiques (cm^{-1}) - Niveaux Stark		
$\Delta(^2F_{7/2})_1-(^2F_{7/2})_2$	(1)-(2)	90
$\Delta(^2F_{7/2})_2-(^2F_{7/2})_3$	(2)-(3)	252
$\Delta(^2F_{7/2})_3-(^2F_{7/2})_4$	(3)-(4)	250
$\Delta(^2F_{5/2})_1-(^2F_{5/2})_2$	(1)-(T1)	204*
$\Delta(^2F_{5/2})_1-(^2F_{5/2})_2$	(2)-(T2)	128*
$\Delta(^2F_{7/2})_1-(^2F_{7/2})_2$	(T1)-(T2)	152*

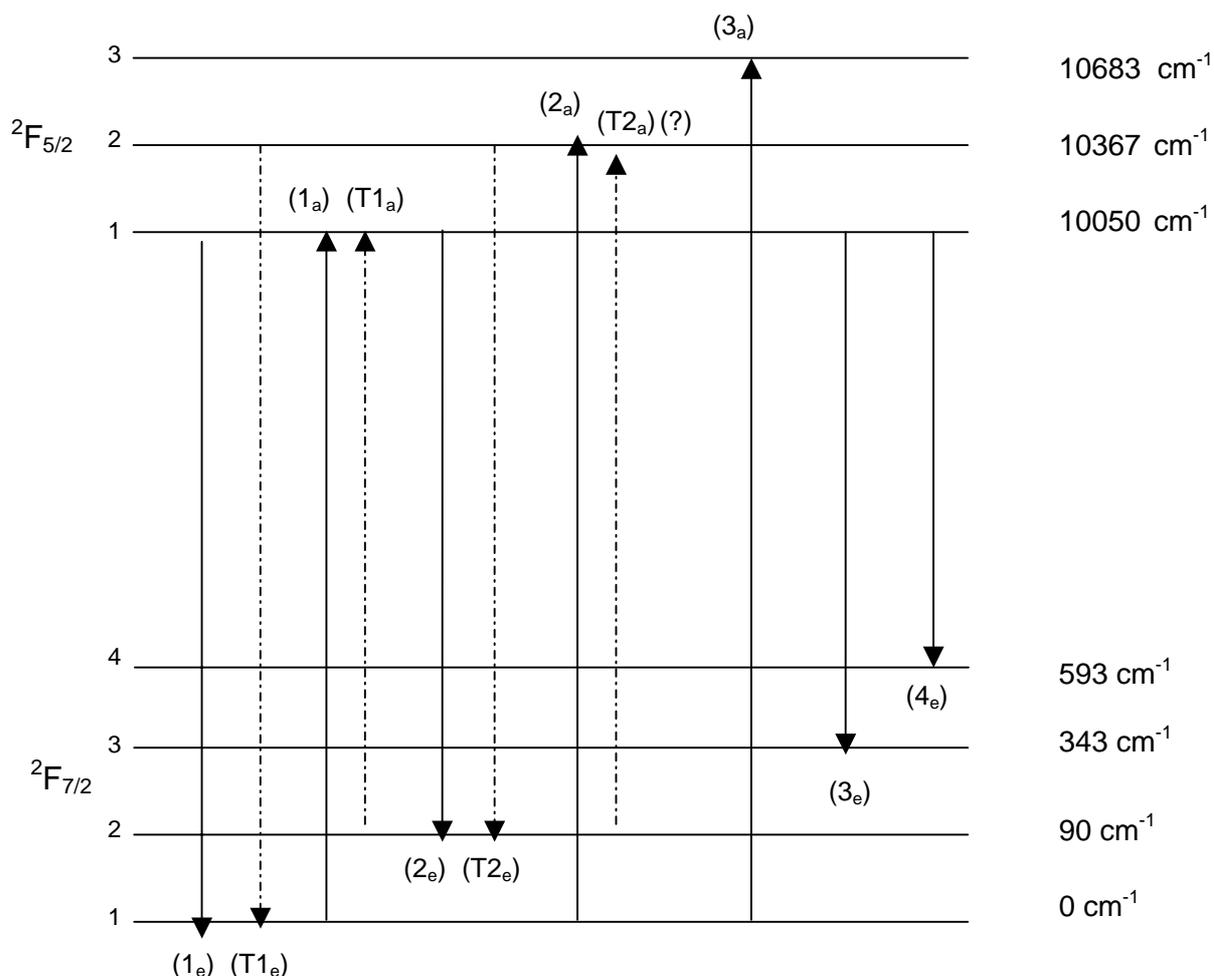


Figure 4.16 : Diagramme d'énergie de l'ytterbium dans la matrice Ge/In/S/CsI

Les positions des niveaux d'énergies à la figure 4.16 sont déterminées à partir des spectres d'émission et d'absorption à basse température. Les écarts énergétiques entre certains niveaux Stark sont confirmés par l'étude des bandes thermalisées : on retrouve ainsi un écart de 90 cm^{-1} entre les niveaux $({}^2F_{7/2})_1$ et $({}^2F_{7/2})_2$ et un écart de 242 cm^{-1} (contre 252 cm^{-1}) entre les niveaux $({}^2F_{7/2})_2$ et $({}^2F_{7/2})_3$. Les bandes thermalisées en émission ne donnent pas autant de précision, avec un écart entre $({}^2F_{7/2})_2$ et $({}^2F_{7/2})_1$ de 152 cm^{-1} , calculé par la différence (T1-T2) en émission.

4.4.3. Matrice Ge/Ga/S/CsCl

Le niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ de l'ytterbium se décompose théoriquement à basse température en 3 sous-niveaux. Pour la matrice $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5 \text{ Yb}^{3+}$, sept bandes doivent être considérées dans la désomation du spectre d'absorption à basse température, visible sur la figure 4.17. Parmi ces sept bandes, trois bandes principales se distinguent à 982,4 nm (bande 1), 958,1 nm (bande 2) et 936,9 nm (bande 3). Comme dans le cas des deux matrices précédentes, les pics secondaires sont attribués à des transitions de nature vibronique ou à l'existence d'une seconde famille de sites pour Yb^{3+} .

La figure 4.18 présente le spectre d'absorption de l'ytterbium dans la matrice Ge/Ga/S/CsCl à température ambiante. Par thermalisation, des transitions $({}^2\text{F}_{7/2})_2 \rightarrow ({}^2\text{F}_{5/2})_{1,2,3}$ de plus faibles énergies se produisent conduisant à une contribution dans le domaine des grandes longueurs d'onde.

Neuf bandes sont présentes à température ambiante. Les trois bandes principales sont présentes avec un léger décalage en longueur d'onde. Trois bandes supplémentaires sont présentes à 1004,4, 994,9 et 950 nm. Ces trois bandes sont des bandes thermalisées. La bande à 975,4 nm, présente à 10 K, voit son intensité croître avec la température. Elle possède donc également une composante thermalisée. La bande à 994,9 nm, nommée (T1) et la bande à 1004,4 nm, nommée (T1*) sont associées à la bande (1), la bande à 975,4 nm, nommée (T2), à la bande (2) et la bande à 950 nm, nommée (T3), est associée à la bande (3).

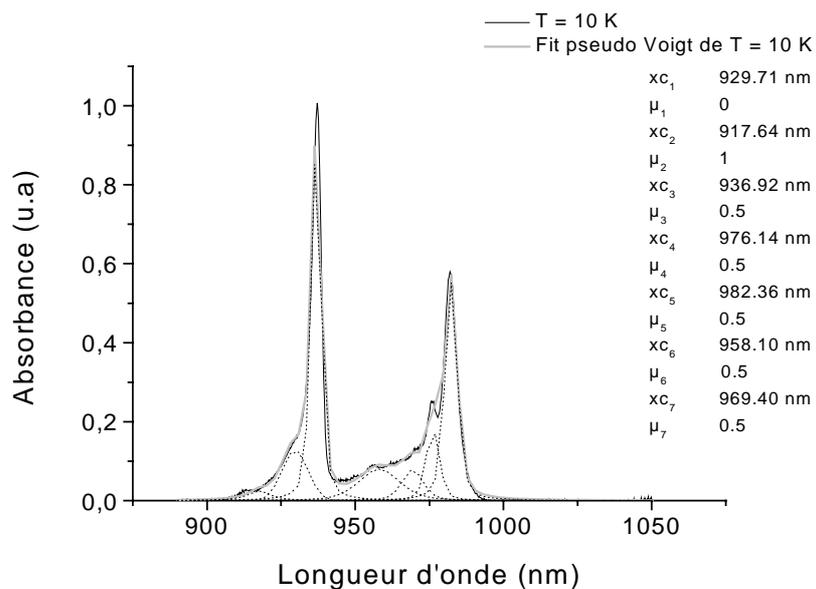


Figure 4.17 : Désommmation à 10 K du spectre d'absorption de l'ytterbium dans la matrice Ge/Ga/S/CsCl.

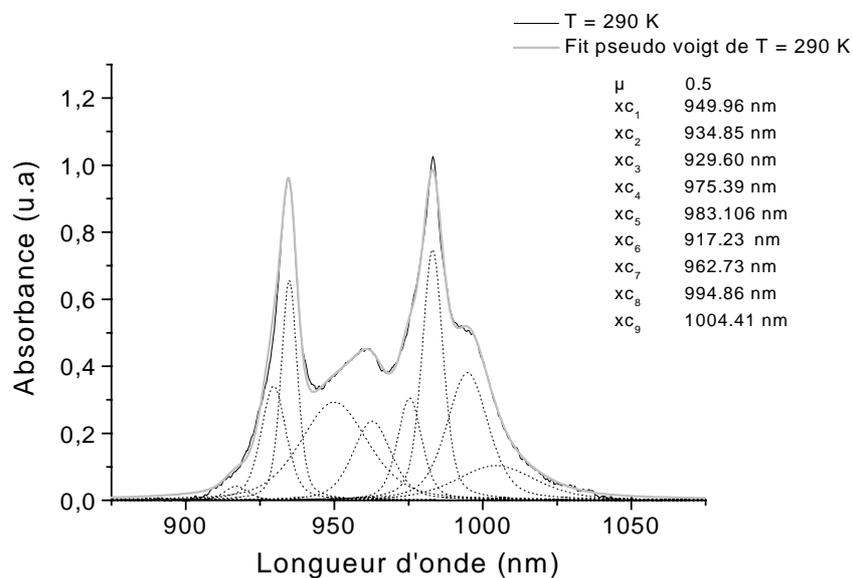


Figure 4.18 : Désommmation à 290 K du spectre d'absorption de l'ytterbium dans la matrice Ge/Ga/S/CsCl .

Le tableau 4.9 récapitule les différentes bandes (1), (2) et (3) observées, donnant les positions en énergie des niveaux Stark du multiplet ${}^2\text{F}_{5/2}$. Les bandes (T1), (T1*) et (1), (T2) et (2), (T3) et (3) permettent d'obtenir l'écart d'énergie entre les niveaux Stark du multiplet fondamental (${}^2\text{F}_{7/2}$)₁, (${}^2\text{F}_{7/2}$)₂ et (${}^2\text{F}_{7/2}$)₃. Ces écarts énergétiques sont calculés à température ambiante car les (Tn) sont des bandes thermalisées. Les écarts d'énergie entre les niveaux Stark du multiplet ${}^2\text{F}_{5/2}$ et pour les niveaux 1, 2 et 3 du multiplet ${}^2\text{F}_{7/2}$ sont donnés dans le tableau 4.10.

Tableau 4.9 : Position en énergie et longueur d'onde des bandes visibles en absorption dans la matrice Ge/Ga/S/CsCl.

bande	λ (nm)	Energie (cm^{-1})
T1*	1004,4	9956
T1	994,9	10052
1	982,4	10180
T2	975,4	10252
2	958,1	10437
T3	950,0	10527
3	936,9	10673

Tableau 4.10 : Ecart énergétique entre niveaux Stark de l'ytterbium dans la matrice dans la matrice Ge/Ga/S/CsCl (*déterminés à partir des spectres d'absorption à température ambiante).

Ecart énergétique (cm^{-1}) - Niveaux Stark		
$\Delta({}^2\text{F}_{5/2})_1 - ({}^2\text{F}_{5/2})_2$	(1)-(2)	258
$\Delta({}^2\text{F}_{5/2})_2 - ({}^2\text{F}_{5/2})_3$	(2)-(3)	236
$\Delta({}^2\text{F}_{7/2})_1 - ({}^2\text{F}_{7/2})_2$	(1)-(T1)	120*
$\Delta({}^2\text{F}_{7/2})_1 - ({}^2\text{F}_{7/2})_2$	(2)-(T2)	135*
$\Delta({}^2\text{F}_{7/2})_1 - ({}^2\text{F}_{7/2})_2$	(3)-(T3)	170*
$\Delta({}^2\text{F}_{7/2})_1 - ({}^2\text{F}_{7/2})_3$	(1)-(T1*)	216*

Le niveau ${}^2\text{F}_{7/2}$ de l'ytterbium se décompose théoriquement en quatre sous-niveaux, depuis le niveau $({}^2\text{F}_{5/2})_1$ vers les niveaux $({}^2\text{F}_{7/2})_{1,2,3,4}$.

Le spectre de fluorescence de l'ytterbium dans la matrice $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl}-0,5\text{Yb}^{3+}$, présenté à la figure 4.19, montre quatre bandes. Les quatre transitions majeures sont ainsi indexées aux longueurs d'onde de 997,1 (bande 1), 1014,4 (bande 2), 1030 (bande 3), 1047,2 nm (bande 4).

A température ambiante, le spectre de fluorescence de l'ytterbium dans la matrice $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl}-0,5\text{Yb}^{3+}$, présenté à la figure 4.20, montre une nouvelle bande apparue à 980 nm et correspond à une bande thermalisée T1 associée à la bande 1.

Le tableau 4.11 récapitule la position des bandes (1), (2), (3) et (4) observées en émission, donnant les positions en énergie des niveaux Stark du multiplet ${}^2\text{F}_{7/2}$. Les bandes T1 et (1) permettent d'obtenir l'écart d'énergie entre les niveaux Stark du multiplet fondamental $({}^2\text{F}_{5/2})_1$ et $({}^2\text{F}_{5/2})_2$. Les écarts d'énergie entre les niveaux Stark du multiplet ${}^2\text{F}_{7/2}$ et les deux premiers niveaux Stark de ${}^2\text{F}_{5/2}$ sont donnés dans la tableau 4.12.

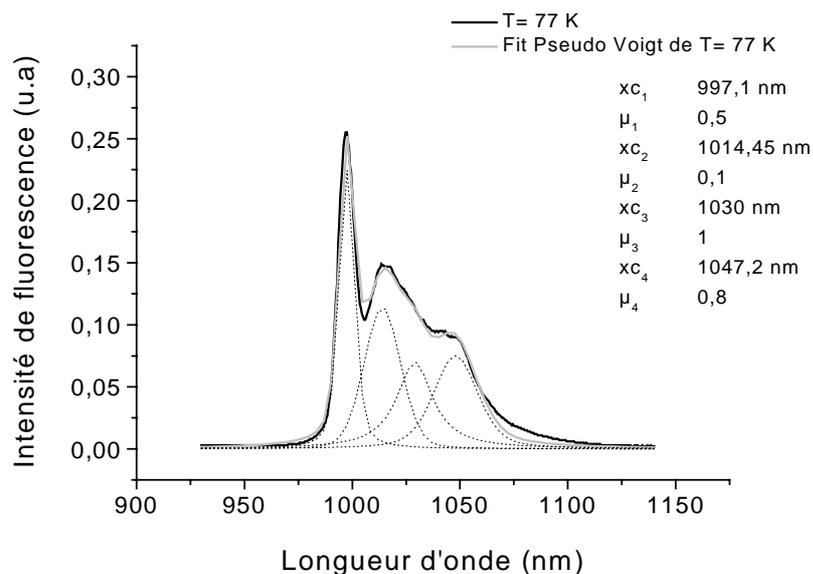


Figure 4.19 : Désommmation à 77 K du spectre de fluorescence de l'ytterbium dans la matrice Ge/Ga/S/CsCl.

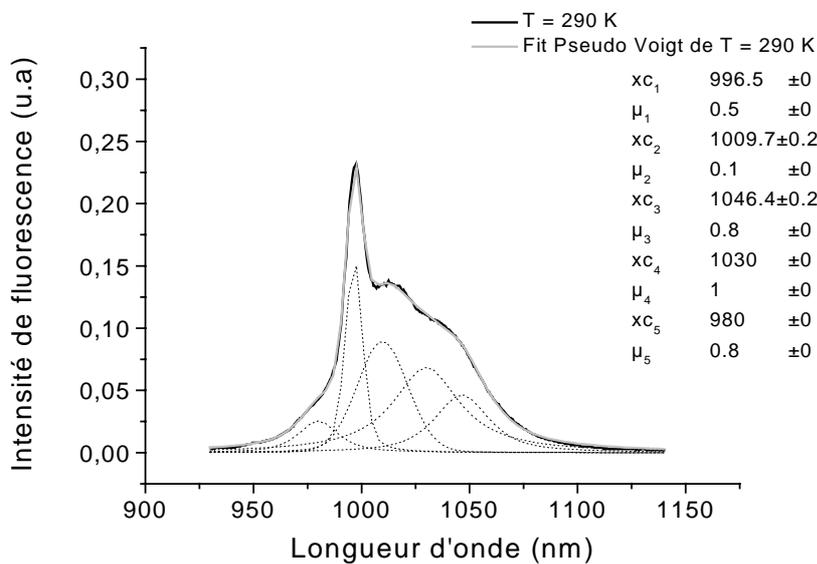


Figure 4.20: Désommmation à température ambiante du spectre de fluorescence de l'ytterbium dans la matrice Ge/Ga/S/CsCl.

Tableau 4.11 : Position en énergie et longueur d'onde des bandes visibles en émission dans la matrice Ge/In/S/CsI.

bande	λ (nm)	Energie (cm^{-1})
T1	994,9	10052
1	997,1	10029
2	1014,5	9858
3	1030,0	9709
4	1047,2	9549

Tableau 4.12 : Ecarts énergétiques entre niveaux Stark de l'ytterbium dans la matrice dans la matrice Ge/Ga/S/CsCl (*déterminés à partir des spectres d'émission à température ambiante).

Ecarts énergétiques (cm^{-1}) - Niveaux Stark		
$\Delta(^2F_{7/2})_1 - (^2F_{7/2})_2$	(1)-(2)	172
$\Delta(^2F_{7/2})_2 - (^2F_{7/2})_3$	(2)-(3)	149
$\Delta(^2F_{7/2})_2 - (^2F_{7/2})_3$	(3)-(4)	159
$\Delta(^2F_{5/2})_1 - (^2F_{5/2})_2$	(1)-(T1)	169*

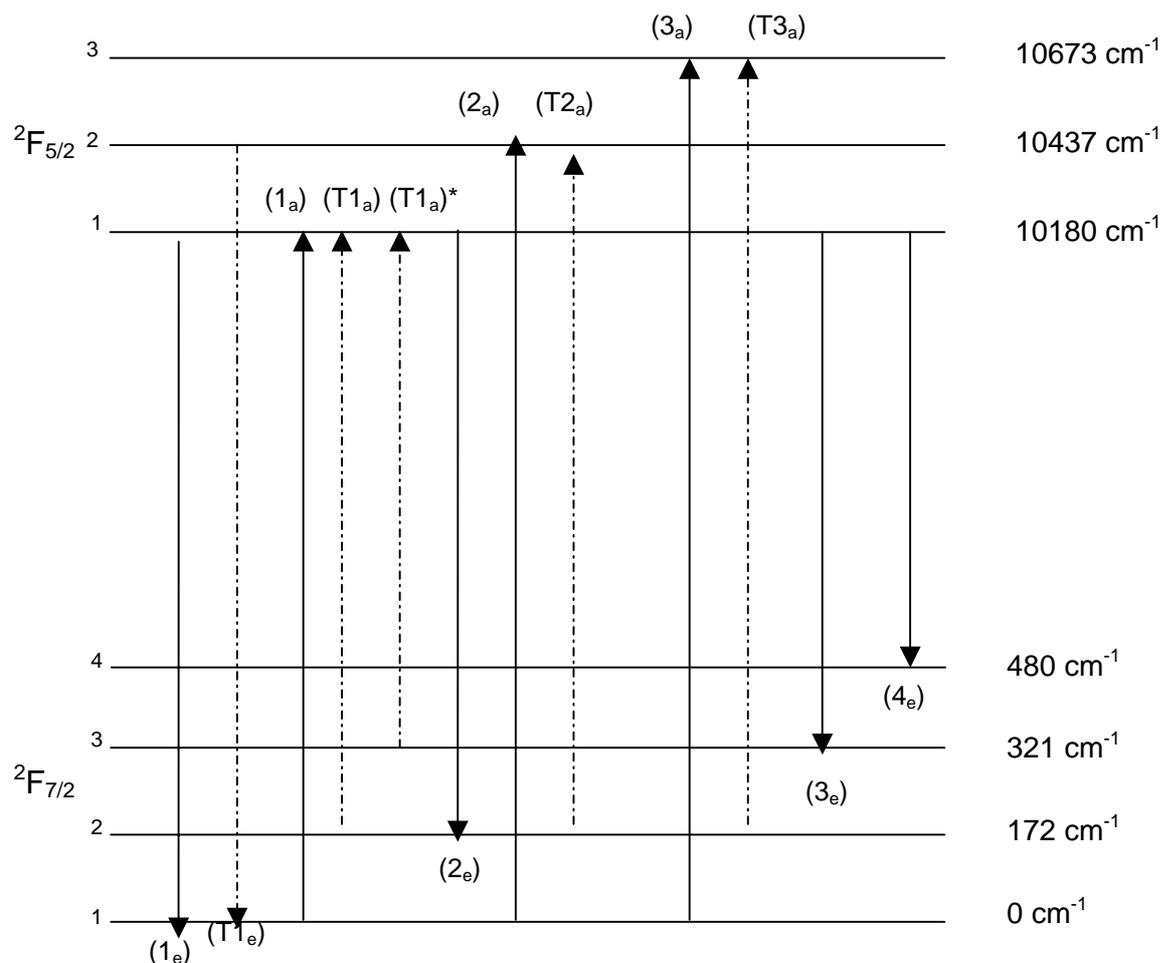


Figure 4.21 : Diagramme d'énergie de l'ytterbium dans la matrice Ge/Ga/S/CsCl.

A la figure 4.21, les positions des niveaux d'énergie sont celles déterminées par les spectres d'émission et d'absorption à basse température. Les écarts énergétiques déterminés à basse température sont confirmés par l'étude des bandes thermalisées : c'est en particulier le cas pour l'écart d'énergie entre $(^2\text{F}_{7/2})_2$ et $(^2\text{F}_{7/2})_1$ qui est de 172 cm^{-1} d'après les mesures en émission basse température et de $120\text{-}170 \text{ cm}^{-1}$ d'après les mesures en absorption à température ambiante. De même, l'accord est acceptable pour l'écart $(^2\text{F}_{5/2})_1 - (^2\text{F}_{5/2})_2$ avec 236 cm^{-1} déterminé en absorption et 169 cm^{-1} déterminé en émission.

5. Durée de vie radiative

Seule la transition ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ existe dans l'ytterbium et il est donc impossible de calculer directement les paramètres de Judd-Ofelt. L'effet de la matrice sur les sections efficaces d'absorption de Yb^{3+} a déjà été exploré dans quelques systèmes, comme les borates, les silicates, les phosphates et les verres de tellures [61-65].

Pour déterminer la probabilité d'émission radiative A du niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ vers le niveau ${}^2\text{F}_{7/2}$, plusieurs grandeurs doivent être calculées à savoir la section efficace d'absorption définie par l'aire sous le pic d'absorption, la fréquence moyenne de la transition $\bar{\nu}$ et l'indice du matériau n . La durée de vie est une donnée importante puisqu'elle reflète le dépeuplement des niveaux d'énergie. La durée de vie radiative est calculée à partir de la probabilité d'émission radiative A_{rad} donnée par la relation (37) [26] pour la transition ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$.

$$A({}^2\text{F}_{5/2}, {}^2\text{F}_{7/2}) = \frac{8\pi n^2 \bar{\nu}^2}{Nc^2} * \frac{4}{3} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (37)$$

Avec n indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde moyenne de la transition

$\bar{\nu}$ fréquence moyenne de la transition

N nombre d'ions Yb^{3+} par cm^3

c vitesse de la lumière ($\approx 3 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$)

$\int \alpha(\nu) d\nu$ aire du pic d'absorption ($\text{cm}^{-1}.\text{s}$)

La longueur d'onde moyenne de la transition est déterminée par la relation (38) [60]:

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \alpha(\lambda) \lambda d\lambda}{\int \alpha(\lambda) d\lambda} \quad (38)$$

Les valeurs de durées de vie radiatives à température ambiante sont répertoriées pour chaque matrice dans le tableau 4.13.

Tableau 4.13 : Durées de vie radiatives de Yb^{3+} dans les matrices Ge/Ga/S/CsCl, Ge/In/S/CsI et 2S2G.

Matrices	λ (nm)	ν (10^{14} s^{-1})	N ($10^{20} \text{ ions/cm}^3$)	$\alpha(\nu)d\nu$ ($10^{13} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	n	A (s^{-1})	τ (μs)
Ge/In/S/CsI/0,5Yb ³⁺	972,4	3,09	1,4	9,8	2,02	10123	99
Ge/Ga/S/CsCl/0,5Yb ³⁺	943,9	3,18	1,5	1,50	1,92	1382	724
2S2G 0,7 Yb ³⁺	981,8	3,06	2,65	24,5	2,288	16826	59

Les durées de vie calculées sont de l'ordre de la centaine de microsecondes pour les deux matrices à caractère covalent $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,3}\text{Yb}_{0,7}$ et $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$. Dans le cas de la matrice $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$, la durée de vie radiative est de l'ordre de la milliseconde ce qui est proche des durées de vie dans les verres de fluorures ZBLANP et BIGaZYT et le verre de phosphate QX, matrices à caractère ionique marqué également [60].

Les durées de vie radiatives τ_{rad} vont pouvoir être comparées aux durées de vie mesurées ou expérimentales par l'analyse des déclin de fluorescence.

6. Déclin de fluorescence- Durées de vie expérimentale

L'analyse des déclin de fluorescence permet de remonter à la durée de vie du niveau $^2\text{F}_{5/2}$ et de mettre en évidence la présence éventuelle de transferts d'énergie qui réduisent les temps de vie. Pour le refroidissement optique, l'objectif est d'avoir un rendement quantique de fluorescence de forte efficacité nécessitant des durées de vie les plus courtes possibles.

Le montage d'enregistrement des déclin est identique à celui utilisé pour l'enregistrement de la fluorescence. L'échantillon est excité par une impulsion lumineuse de longueur d'onde environ égale à la longueur d'onde de la transition. L'évolution temporelle de la fluorescence en dynamique est visible sur un oscilloscope.

Les déclinés de fluorescence de l'ytterbium dans le verre $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ aux températures $T= 77 \text{ K}$ et $T= 290 \text{ K}$ sont visibles sur les figures 6.1 et 6.2. L'intensité de fluorescence diminue exponentiellement avec le temps. Les déclinés de fluorescence ont donc été affinés par une exponentielle d'équation (7).

La durée de vie est fonction de la température : τ a pour valeur $109 \mu\text{s}$ à basse température et $79 \mu\text{s}$ à température ambiante. Comparativement, la durée de vie calculée est de $99 \mu\text{s}$, ce qui montre un bon accord avec la valeur expérimentale à basse température. La durée de vie plus faible à température ambiante est liée aux transferts d'énergie entre ions ytterbium vers des impuretés comme S-H.

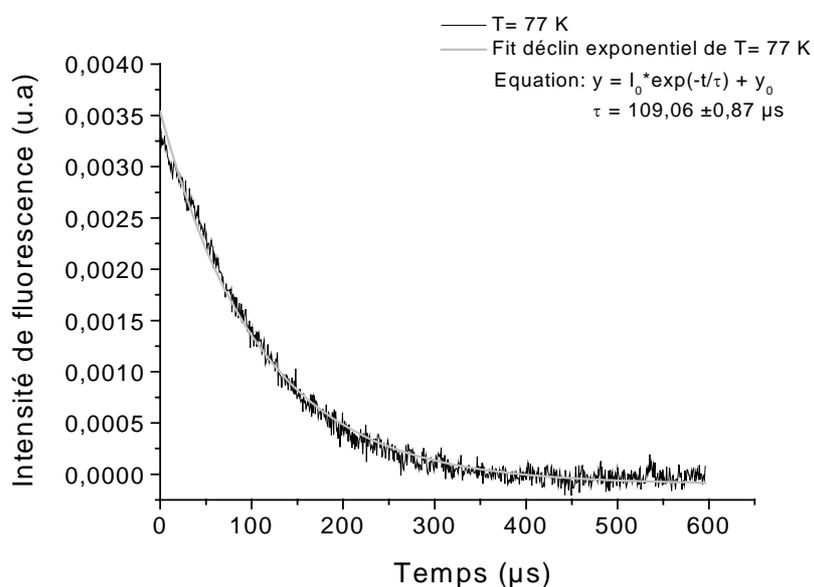


Figure 6.1 : Déclinés de fluorescence de Yb^{3+} dans le verre $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$ à la température $T= 77 \text{ K}$.

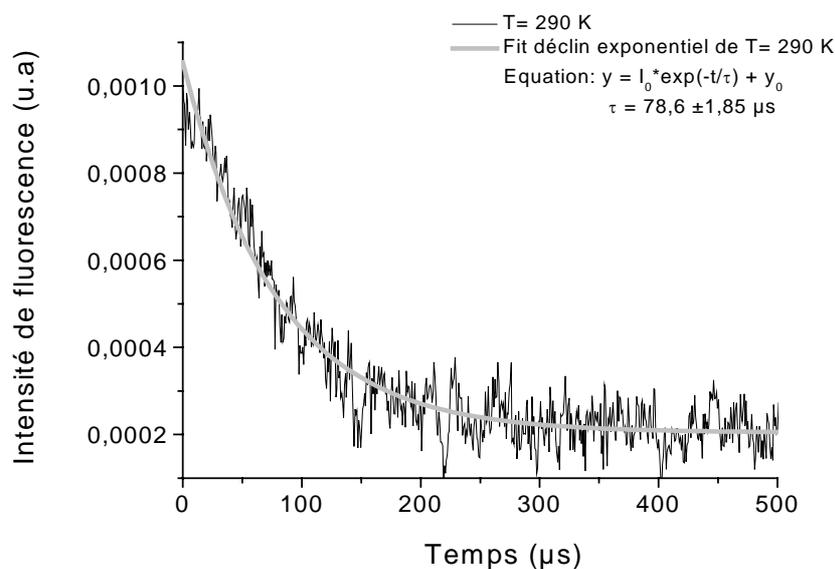


Figure 6.2 : Déclins de fluorescence de Yb^{3+} dans le verre 50 GeS_2 - 20 In_2S_3 - 30 CsI - 0,5 Yb^{3+} à la température de $T = 290 \text{ K}$.

Les déclins de fluorescence de l'ytterbium dans le verre de composition 40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CsCl - 0,5 Yb^{3+} aux températures $T = 77 \text{ K}$ et $T = 290 \text{ K}$ sont visibles sur les figures 6.3 et 6.4. Le même ajustement exponentiel a été réalisé sur ces courbes. La durée de vie τ a été déterminée à basse température et température ambiante. La durée de vie dans ce cas ne varie pas en fonction de la température, τ valant 409 μs à $T = 77 \text{ K}$ et 416 μs à $T = 290 \text{ K}$.

Par comparaison avec la valeur radiative de la durée de vie de 724 μs , il semble que des phénomènes non-radiatifs soient importants à basse température et se stabilisent ensuite à une valeur constante entre 77 K et 290 K ce qui conforte l'idée de transferts d'énergie vers d'autres ions dopants aboutissant à une autre étape vers les niveaux résonants associés à des impuretés. Afin d'avoir une meilleure idée des phénomènes impliqués, des études à plus basse température pourraient s'avérer riches en informations.

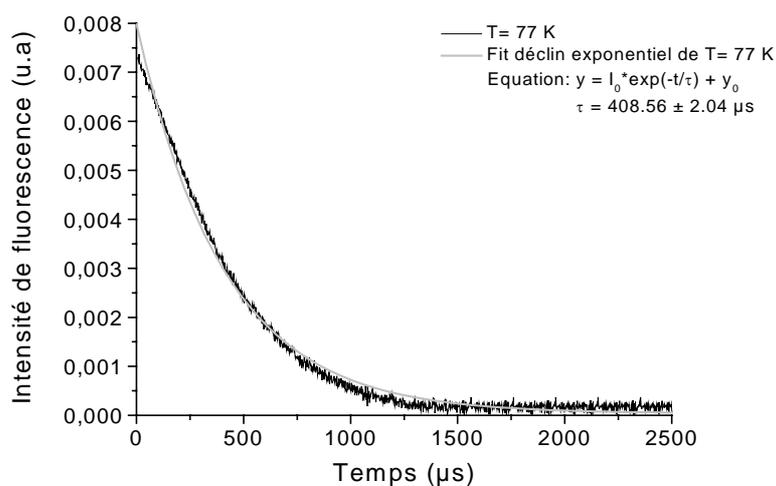


Figure 6.3 : Déclins de fluorescence de Yb^{3+} dans le verre de composition 40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CsCl - 0,5 Yb^{3+} à la température de T = 77 K.

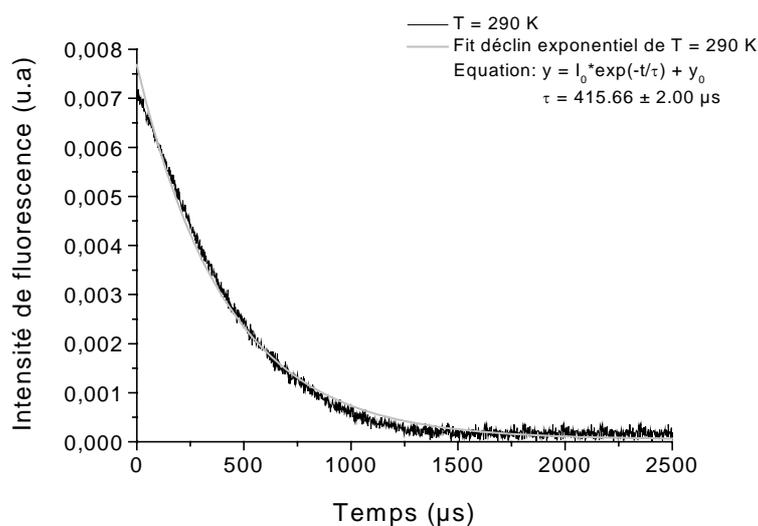


Figure 6.4 : Déclins de fluorescence de Yb^{3+} dans le verre de composition 40 GeS_2 - 25 Ga_2S_3 - 35 CsCl - 0,5 Yb^{3+} à la température de T = 290 K.

7. Conclusion

Les propriétés de l'ytterbium ont été étudiées dans diverses matrices sulfures et halogéno-sulfures.

La position des niveaux Stark des niveaux $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ de l'ytterbium a permis de construire le diagramme en énergie de cet ion dans ces matrices. Cette connaissance est nécessaire pour l'optimisation des conditions de pompage de l'ytterbium dans le cadre de futures mesures de refroidissement induit par un laser.

L'étude des déclins de fluorescence dans la matrice Ge/In/S/CsI , à 77 K, a montré un bon accord entre les durées de vie radiatives et expérimentales indiquant que le rendement quantique de fluorescence est proche de 1. En comparaison avec d'autres matrices, la faible durée de vie radiative, qui traduit une probabilité radiative plus élevée, est également un paramètre favorable du point de vue du rendement quantique. En revanche, la position de la bande d'absorption de l'ytterbium, proche de l'absorption intrinsèque du matériau, augmente le risque d'absorption résiduelle à 1 μm .

Dans le cas de la matrice Ge/Ga/S/CsCl , des études à plus basse température permettraient de mettre en évidence la part des transferts d'énergie dans la fluorescence de l'ion Yb^{3+} . Des expériences et mesures complémentaires s'imposent afin de confirmer les résultats obtenus.

Bibliographie

- [1] R. Reisfeld, E. Greenberg, R.N. Brown, M.G. Drexhage, C.K. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.*, 95, 91, (1983).
- [2] R. Reisfeld, G. Katz, C. Jacoboni, R. DePape, M.G. Drexhage, R.N. Brown, C.K. Jorgensen, *J. Solid State Chem*, 48, 323 (1983).
- [3] M.D. Shinn, W.A Sibley, M.G. Drexhage, R.N. Brown, *Phys. Rev. B*, 27, 6635, (1983).
- [4] K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G.H. Sigel Jr, *Opt. Lett.*, 19 (1994) 904.
- [5] D.R. Simons, A.J. Faber, H. deWaal, *Opt. Lett.*, 20 (1995) 468.
- [6] T. Schweizer, D.W. Hewak, B.N. Samson, D.N. Payne, *Opt. Lett.*, 21 (1996) 1594.
- [7] M. Matecki, M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, (1992) 140, 82.
- [8] D.W. Hewak, R.S. Deol, J.Wang, G. Wylangowski, J.A.M. Neto, B.N. Samson, R.I. Laming, W.S. Brocklesby, D.N. Payne, A. Jha, M. Poulain, S. Otero, S. Surinach, M.D. Baro, *Electron Lett.*, 1993, 29, 237.
- [9] S.V. Degtyarev, A.V. Kurochkin, A.A. Man'shina, D.V. Zhuzhel'sky, Ya. G. Grigor'ev, Yu. S. Tver'yanovich, XII International Symposium on non-oxide glasses and advances materials, Flarinopolis, Brazil, 2000, 407.
- [10] B. Frumarova, J. Oswald, P. Krecmer, M. Frumar, V. Cerny, V. Smrcka, *Opt. Mater.* 6 (1996) 217.
- [11] B.G. Aitken, R.S. Quimby, *J. Non-Cryst. Solids*, 213/214, (1997) 281.
- [12] J.Heo, J.M. Yoon, S.Y. Ryou, *J. Non-Cryst. Solids*, 238, (1998) 115.
- [13] D.R. Simons, J.Faber, H. DeWaal, *J. Non-Cryst. Solids*, 185, (1995) 283.
- [14] Y. Guimond, Thèse de l'université de Rennes I, 1998.
- [15] X. Zou, H. Toratani, *Phys. Rev. B* 52, 1995, 15889-15897.
- [16] M.J. Weber, J.E. Lynch, D.H. Blackburn, D.J. Cronin, *IEE J. Quantum. Electron.*, 19, (1983) 1600-1608.
- [17] L.R.P. Kassab, S.H. Takumi, A.S. Morais, L.C. Courrol, N.U. Wetter, V.L.R. Salvador, *Opt. Express*, 8, (2001) 585-589.
- [18] G. Wang, J. Zhang, S.Xu, S. Dai, L. Hu, Z. Jiang, *Journal of luminescence*, 109, (2004) 1-7.

- [19] G. Wang, S.Xu, S. Dai, J. Zhang, Z. Jiang, Journal of alloys and compounds, 373, (2004), 246-251.
- [20] B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- [21] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys., 37 (1962) 511.
- [22] W. Carnall, H. Crosswhite, H.M Crosswhite, dans Spectral energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanide LaF₃, argonne national laboratory, Argonne 1977.
- [23] A.A. Kaminskii, Crystalline lasers : Physical processes and operating shemes, CRC Press (1996).
- [24] R. Reisfeld and Y. Eckstein, J.Solid. State Chem. 5 (1972) 174.
- [25] J. Sanz, R. Cases, R. Alcala, J. Non-Cryst. Solids 93 (1987) 377.
- [26] K. Tanimura, M.D.Shinn, W.A. Sibley, Phys. Rev. B, 30, 5 (1984) pp 22429-2437
- [27] L.A. Riseberg and H.W. Moos, Phys. Rev, 174, 429, (1968).
- [28] M.D. Shinn, W.A Sibley, M.G. Drexhage, R.N. Brown, Phys. Rev. B, 27, 6635, (1983).
- [29] L.A. Riseberg, M.J. Weber dans E. Wolf (Ed), Progress in optics, vol 14, North Holland, Amsterdam, 1976.
- [30] JL. Adam, M. Matecki, H. L'Helgoualch, B. Jacquier, Eur. J. Solid. State. Chem, 31, 1994, 337-349.
- [31] Viet Giang Truong, Thèse de l'université de Lyon I, *novembre 2004*.
- [32] W. Carnall, P. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys., 49, 10, (1968), p4412-4423.
- [33] R. Reisfeld, Ann. Chim. Fr. 7 (1982) 147.
- [34] Y.B. Shinn, J.N. Jang, J. Heo, Opt. Quantum Electron, 27 (1995) 379.
- [35] T. Schweizer, B.N. Samson, J.R. Hector, W.S. Brocklesby, D.W. Hewak, D.N. Payne, Infrared Physics and technologies 40 (1999) 329-335.
- [36] P. Goldner, F.Auzel, Journal of Applied Physics, vol 79, 10, (1996), 7972.
- [37] Y. Guimond, J.L Adam, A.M Jurdyc, J. Mugnier, B. Jacquier, X.H. Zhang, Opt. Materials 12 (1999) 467-471.
- [38] Y.B. Shinn, J. Heo, H.S. Kim, J.Mater. Res. 16 (2001) 1318.
- [39] R.S. Quimby, K.T. Gahagan, B.G. Aitken, M.A. New-House, Opt. Lett. 20 (1995) 2021.
- [40] Yu.V. Orlovskii, T.T. Basiev, I.N. Vorob'ev, E.O. Orlovskaya, N.P. Barnes, S.B. Mirov, Opt. Materials 18 (2002) 355-365.
- [41] Y.B. Shin, J. Heo, J. Non-Cryst. Solids, 253, (1999) 23-29.
- [42] K. Kadono, M. Shojiya, M. Takahashi, H. Higushi, Y. Kawamoto, J. Non-Cryst. Solids, 259, (1999) 39.

- [43] T.Y. Ivanova, A.A. Man'shina, A.V. Kurochkin, Y.S. Tver'yanovich, V.B. Smirnov, , J. Non-Cryst. Solids, 298, (2002) 7.
- [44] R.I. Epstein, M.I. Buchwald, B.C. Edwards, T.R. Cosnell, C.E. Mungan, Nature, vol 377, (1995), 500-503.
- [45] J. Fernandez, A. Mendioroz, A.J. Garcia, R. Balda, JL . Adam, M.A. Arriandiaga, Opt. Mat., 16 (2001) 173-179.
- [46] P. Pringsheim, Z. Phys., vol 57, (1929) 739.
- [47] L. Landau, J. Phys. (Moscou), vol 10, (1953) 503.
- [48] S. Yatsiv, Advances in Quantum Electronics, J.R. Singer, Ed. New York : Columbia Univ., 1961, 200-213.
- [49] T. Kushida and J.E. Geusic, Phys. Rev. Lett., vol 21, (1968), 1172-1175.
- [50] N. Djeu and W.T. Whitney, Phys. Rev. Lett, vol 46, (1981), 236-239.
- [51] T.W. Hansch, A.L. Schawlow, Opt. Commun., vol 13 (1975) 68-69.
- [52] S. Chu, Science, vol 253, (1991), 861-866.
- [53] C.C. Bradley, C.A. Sackett, R.G. Hulet, Phys. Rev. Lett., vol 78, (1997) 985-989.
- [54] Y.B. Shin, J.Heo, H.S. Kim, Chem. Phys. Lett., 317 (2000) 637.
- [55] Y.B. Shin, J.Heo, H.S. Kim, J. Mater. Res., 16 (2001) 1318.
- [56] J. Heo, C.R. Chimie 5, 2002, 739-749.
- [57] L.S. Griscom, R. Balda, A. Mendioroz, F. Smektala, J. Fernández, J.L. Adam, J. Non-Cryst. Solids, 284, (2001) 268-273.
- [58] Marie Guignard, Communication personnelle.
- [59] R. Reisfeld, C. Jorgensen, dans Laser and excited states of rare-earth (Springer Verlag. Berlin) 1977.
- [60] G. Lei, J.E. Anderson, M.I. Buchwald, B.C. Edwards, R.I. Epstein, M.T. Murtagh, G.H. Sigel Jr., IEEE J. Quantum Electron.,34, (1998) 10.
- [61] X. Zou, H. Toratani, Phys. Rev. B 52, 1995, 15889-15897.
- [62] M.J. Weber, J.E. Lynch, D.H. Blackburn, D.J. Cronin, IEE J. Quantum. Electron., 19, (1983) 1600-1608.
- [63] L.R.P. Kassab, S.H. Takumi, A.S. Morais, L.C. Courrol, N.U. Wetter, V.L.R. Salvador, Opt. Express, 8, (2001) 585-589.
- [64] G. Wang, J. Zhang, S.Xu, S. Dai, L. Hu, Z. Jiang, Journal of luminescence, 109, (2004) 1-7.
- [65] G. Wang, S.Xu, S. Dai, J. Zhang, Z. Jiang, Journal of alloys and compounds, 373, (2004), 246-251.

CHAPITRE IV

MISE EN FORME DES VERRES DU SYSTÈME

GeGaSbS

PARTIE A

FIBRES CONVENTIONNELLES

1. Introduction

Lié au développement d'Internet, l'accroissement du débit des données transitant par les lignes de télécommunications est de plus en plus important et nécessite de développer de nouveaux amplificateurs à fibres fonctionnant sur une plage de longueur d'onde plus grande [1]. Le projet GEANT¹ vise à proposer des solutions innovantes pour couvrir ces besoins en capacité. Les possibilités offertes par le multiplexage en longueur d'onde peuvent permettre d'élargir la fenêtre spectrale d'amplification sur la gamme de fréquence la plus large possible.

Il est proposé de développer des fibres à base de matrices non-silice. Les fibres en verre de chalcogénures sont des candidats prometteurs pour des applications optiques dans le proche et moyen infrarouge [2]. Grâce à leur faible énergie de phonons, les verres de sulfures sont des matrices vitreuses adaptées à l'amplification large bande [3,4]. Plusieurs matrices sulfures telles que Ge-As-S [5], Ge-Ga-S [6,7], Ga₂S₃-La₂S₃ [8,9], Ge-S-I [10,11], Ge-As-S-Se [11], Ga-Na-S [12] sont connues pour leur capacité à solubiliser les terres-rares. Comme il a été montré dans le chapitre précédent pour le verre GeGaSbS, il résulte de ces matrices un faible taux de relaxation multiphonon et des rendements quantiques de fluorescence importants dans le cas d'un dopage par des ions luminescents.

Les verres de sulfures du système Ge-Ga-Sb-S (2S2G) présentent une potentialité pour l'amplification entre 1,3 et 1,47 μm par dopage des terres-rares Pr³⁺, Dy³⁺ et Tm³⁺. Du fait de leur stabilité chimique, mécanique et vis à vis de la cristallisation ainsi que de leur aptitude au fibrage [13], les verres du système Ge-Ga-Sb-S sont de bons candidats pour des applications en optique active. Il est donc nécessaire de maîtriser la fabrication de préformes et de fibres optiques à structure cœur-gaine, dopées terre-rare, en verre 2S2G et d'en étudier les propriétés optiques.

Dans ce chapitre, après présentation du principe de propagation de la lumière dans une fibre, la fabrication de préformes et de fibres optiques dopées à base de verre de sulfures est décrite. La caractérisation compositionnelle, modale et spectroscopique, en terme de fluorescence, est présentée sur des fibres monoindices, double-indices (structure cœur-gaine) et monomode.

¹ GEANT : GENération d'Amplificateurs Non-silice pour Transmissions multi-fenêtres multiplexées en longueur d'onde / Partenaires du projet : UMR-CNRS 5620, 6610, 6512 et Alcatel.

2. Principe de la propagation de la lumière

La propagation de la lumière dans un matériau est régie par une grandeur caractéristique qui est l'indice de réfraction n . L'indice de réfraction est une grandeur qui correspond au rapport de c , vitesse de la lumière dans le vide ($c = 299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et de v , vitesse de la lumière dans un matériau donné 2. 1:

$$n = c/v \quad (2.1)$$

Plus l'indice du matériau est grand, plus la vitesse de propagation de l'onde lumineuse dans le matériau est faible. Considérons une onde traversant deux milieux successifs d'indices de réfraction différents, n_1 et n_2 respectivement tels que $n_2 > n_1$ (figure 2. 1). Le rayon incident à l'interface des deux milieux est partiellement réfléchi dans le milieu le moins réfringent d'indice n_1 , et partiellement réfracté ou transmis dans le milieu d'indice n_2 .

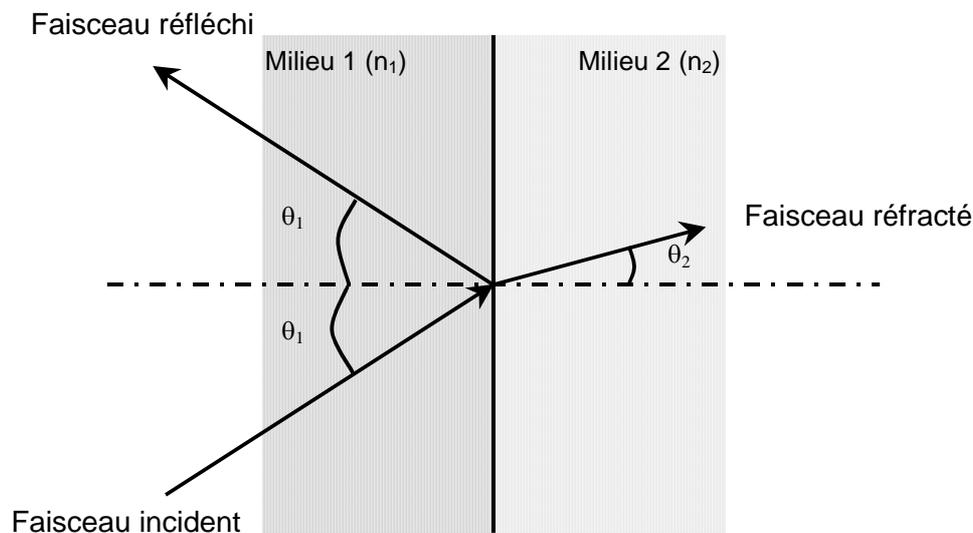


Figure 2. 1 : Réflexion et réfraction d'un faisceau lumineux sur une interface entre deux milieux diélectriques d'indices de réfraction n_1 et n_2 .

L'angle du faisceau réfléchi est égal à celui du faisceau incident et l'angle du faisceau transmis est donné par la loi de Snell-Descartes 2. 2:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.2)$$

Le rayon incident sera transmis dans le milieu d'indice n_2 à la condition que l'angle d'attaque du faisceau incident soit inférieur à l'angle de réflexion totale ou angle critique θ_c ou, défini par la relation 2. 3:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (2.3)$$

La réflexion est dite totale lorsque l'intégralité du faisceau incident est réfléchi à l'intérieur d'un même milieu, ce qui est possible pour tout angle d'incidence supérieur à l'angle critique θ_c .

2.1. Propagation dans une fibre optique

Le principe de la réflexion totale interne est à la base de la propagation d'une onde lumineuse dans une fibre optique. Cette propriété permet ainsi de canaliser un faisceau lumineux dans une fibre optique. Il existe deux types de fibres optiques : les fibres monomodes qui n'autorisent la propagation que d'un seul rayon guidé dans le cœur et les fibres multimodes où plusieurs rayons ou modes guidés transitent à la fois. Le principe de la réflexion totale interne est à la base de la propagation des rayons lumineux dans une fibre multimode, le seul et unique rayon lumineux se propageant quasiment en ligne droite dans une fibre monomode.

Une fibre optique est constituée d'un cœur, le guide d'onde, d'indice de réfraction n_c qui est revêtu d'une gaine, d'indice de réfraction n_g plus faible. Le cœur est le milieu support de la propagation de l'onde, les rayons guidés étant réfléchis totalement à l'interface cœur-gaine.

La figure 2.2 présente le principe de la réflexion totale interne dans une fibre optique multimode. Un rayon, se propageant dans l'air d'indice $n = 1$, tombant sur la face d'entrée du cœur avec un angle d'incidence θ_i , entre dans la fibre avec un angle θ_1 , donné par la relation $\sin \theta_i = n_c \sin \theta_1$. Ce rayon est réfléchi à l'interface cœur-gaine avec un angle $\theta = \pi/2 - \theta_1$. Ainsi $\theta_1 = \pi/2 - \theta$ et la relation 2.4 est obtenue:

$$\sin \theta_i = n_c \sin (\pi/2 - \theta) = n_c \cos \theta \quad (2.4)$$

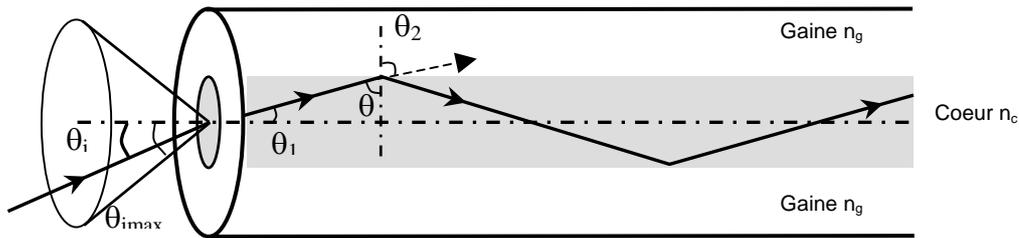


Figure 2.2 : Propagation de la lumière dans une fibre optique

Cet angle θ doit être supérieur à l'angle critique θ_c pour qu'il y ait réflexion totale. Dans la fibre cet angle critique θ_c est donné par $\sin \theta_c = n_g/n_c$. En remplaçant θ par θ_c dans la relation 2.4, la valeur maximale que peut prendre l'angle d'incidence $\theta_{i\max}$ est donné par $\sin \theta_{i\max} = (n_c^2 - n_g^2)^{1/2}$. Pour qu'il y ait propagation des rayons dans le cœur par réflexion totale, les rayons incidents à l'entrée de la fibre doivent appartenir au cône d'acceptance formé par l'angle d'acceptance $\theta_{i\max}$ entre le rayon incident et l'axe de la fibre, défini par la relation 2.5 :

$$\theta_{i\max} = \arcsin \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (2.5)$$

Tout rayon incident appartenant au cône d'acceptance va se propager dans le cœur par réflexion totale tandis que les rayons en dehors du cône vont se réfracter à l'interface et seront perdus dans la gaine. Ces rayons non guidés occasionnent des pertes par injection. L'angle d'acceptance donne l'ouverture numérique (O.N) de la fibre, qui dépend de l'indice de la gaine et du cœur et est donné par la relation 2.6 :

$$\text{O.N} = \sin \theta_{i\max} = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (2.6)$$

L'ouverture numérique augmente avec l'indice n_c et la différence $\Delta n = n_c - n_g$. La fibre que nous avons étudiée présente une ouverture numérique de 0,44 ce qui correspond à un angle d'acceptance d'environ 26° . Plus l'ouverture numérique est grande, plus l'angle d'acceptance augmente et plus l'énergie lumineuse pouvant être injectée dans la fibre augmente. Il semble préférable a priori d'avoir des indices de réfraction et des ouvertures numériques les plus élevés possibles. En réalité, augmenter Δn revient à accroître le nombre de modes, ce qui entraîne des problèmes de dispersion.

On définit également le paramètre de guidage à partir de la valeur de l'indice de la gaine et de l'ouverture numérique par la relation 2.7 :

$$\Delta = \frac{n_c^2 - n_g^2}{2n_g^2} = \frac{O.N^2}{2n_g^2} \quad (2.7)$$

L'amplitude de Δ indique la force du guidage, l'écartement par rapport à un simple milieu homogène. Dans la plupart des fibres optiques, le guidage est très petit devant 1 avec généralement $\Delta < 0,01$, ce qui signifie que l'indice ne varie pratiquement pas entre le cœur et la gaine.

2.2. Modes de propagation

Les modes guidés circulant dans la fibre sont des champs électromagnétiques en forme d'ondes progressives le long de l'axe de la fibre. Pour définir les modes de propagation dans une fibre optique, il est nécessaire de résoudre l'équation de propagation qui est donné par l'équation 2.8 dans l'approximation d'un guidage faible ($\Delta \ll 1$):

$$\left[\frac{J'_v(u)}{uJ_v(u)} + \frac{K'_v(v)}{vK_v(v)} \right] = \pm v \left[\frac{1}{u^2} - \frac{1}{v^2} \right] \quad (2.8)$$

Avec J_v fonction de Bessel de première espèce et K_v fonction de Mac Donald. u et v sont les constantes de propagation normalisées avec k vecteur d'onde, β composante du vecteur

d'onde sur l'axe de propagation et a rayon du cœur de la fibre, définies par les relations 2.9 et 2.10 :

$$u = a\sqrt{k^2 n_c^2 - \beta^2} \quad (2.9)$$

$$v = a\sqrt{\beta^2 - k^2 n_g^2} \quad (2.10)$$

Dans le cas où v est nul, on obtient les modes transverses électriques TE et magnétiques TM. Dans le cas contraire ce sont des modes hybrides EH et HE qui sont obtenus suivant le signe de l'équation 2.8. La fréquence normalisée, définie par $V^2 = u^2 + v^2$, peut donc s'écrire à une longueur d'onde donnée sous la forme de la relation 2.11:

$$V = ka\sqrt{n_c^2 - n_g^2} = \frac{2\pi a}{\lambda} ON \quad (2.11)$$

Il existe toujours un domaine de fréquences où il n'y a qu'un seul mode qui puisse se propager. Pour $V < 2,405$, seul le mode fondamental LP_{01} (ou mode HE_{11}) se propage, la fibre est alors qualifiée de monomode. La fibre devient multimode lorsque le mode suivant LP_{11} (TE_{01} ou TM_{01}) se propage également, soit pour $V > 2,405$ [14].

La longueur d'onde de coupure λ_c constitue la longueur d'onde limite de propagation des modes. Un mode ne se propage que si sa longueur d'onde est supérieure à λ_c . La longueur d'onde de coupure λ_c va donc être définie autour de la valeur frontière entre le domaine monomode et multimode, $V = 2,405$, par la relation 2.12:

$$\lambda_c = \frac{2\pi a \cdot ON}{2,405} \quad (2.12)$$

Pour obtenir un seul et unique mode à se propager dans la fibre, il faut réduire le diamètre du cœur. La condition de monomodicité à une longueur d'onde donnée porte sur la relation 2.13 qui définit le rayon maximal de cœur de la fibre par la relation 2.13:

$$a_{\max} = \frac{2,405 \cdot \lambda}{2\pi \cdot ON} \quad (2.13)$$

A faible ouverture numérique, le diamètre de cœur toléré pour une fibre monomode sera donc plus élevé que dans le cas d'une fibre à forte ouverture numérique. Il est nécessaire de faire le compromis entre une ouverture numérique importante et un faible diamètre de cœur.

3. Pertes

L'étude des pertes dans les fibres est primordiale car d'elle dépend le choix d'un matériau pour une application donnée. Les pertes dans les fibres nuisent à la fois à la fonction d'amplification optique et aussi à la transmission de signaux dans les fibres de ligne. La réduction des pertes dans les fibres de ligne peut limiter la régénération des signaux.

Deux phénomènes conditionnent la transmission d'un signal par fibre optique, l'atténuation, caractérisée par la diffusion et l'absorption, et la dispersion. Les pertes intrinsèques sont inhérentes au matériau tandis que les pertes extrinsèques résultent de la présence d'impuretés et de défauts de fabrication.

3.1. Atténuation

3.1.1. diffusion intrinsèque

La diffusion Rayleigh est un paramètre important dans les fibres car elle conditionne en partie le minimum théorique d'atténuation. La diffusion Rayleigh est un rayonnement d'accélération : les électrons subissent une accélération par l'action d'un rayonnement électromagnétique qui entraîne, par modification de leur trajectoire, l'émission de photons. Ces photons diffusent selon une loi en λ^{-4} . La diffusion Rayleigh, prépondérante aux courtes longueurs d'onde, est intrinsèque à tout matériau et est fonction de la nature des atomes ou molécules constituant le verre. Il existe également une diffusion de type Rayleigh en $1/\lambda^4$ liée aux fluctuations de composition et donc d'indices, d'origine thermodynamique.

3.1.2. diffusion extrinsèque

La diffusion extrinsèque est associée à des centres diffusants discrets comme des particules ou cristallites. Les défauts occasionnent des changements abruptes de l'indice de réfraction et créent de la diffusion. Les pertes par diffusion dépendent de la longueur d'onde du faisceau diffusé et de la taille des centres diffusants. La présence de particules de tailles de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente crée de la diffusion MIE [15] qui varie en λ^{-2} . La présence de bulles de gaz ou de cristallites peut créer de la diffusion indépendante de la longueur d'onde.

3.1.3. Absorption

L'absorption du rayonnement est tout d'abord de nature intrinsèque. Cette absorption naturelle du matériau est présente dans l'ultraviolet (transitions électroniques) et dans l'infrarouge (vibration fondamental du réseau), est dissipée sous forme de chaleur. Cette absorption a été décrite plus en détail au chapitre I. L'atténuation intrinsèque exprimée en dB/km est la somme de l'absorption intrinsèque aux coupures infrarouge et ultraviolette et de la diffusion Rayleigh et permet de déterminer le minimum théorique d'atténuation d'un matériau. Toutefois, la contribution extrinsèque à l'absorption par la présence d'impuretés (groupements OH, SH) peut être importante à certaines longueurs d'onde.

3.1.4. Pertes totales intrinsèques

Les pertes optiques totales intrinsèques du matériau sont la somme des absorptions électroniques ($A.e^{(a/\lambda)}$), multiphonon ($B.e^{(-b/\lambda)}$) et de la diffusion Rayleigh (C/λ^4). L'évolution des pertes intrinsèques avec la longueur d'onde forme une « courbe en V », qui permet de déterminer la longueur d'onde du minimum d'atténuation du matériau. Ce minimum d'atténuation n'a pas pu être déterminé car la contribution de la diffusion Rayleigh est difficilement quantifiable [13].

3.2. Dispersion

La dispersion du rayonnement a de multiples causes : la dispersion chromatique due aux vitesses différentes de signaux lumineux de longueurs d'onde différentes et la dispersion modale résultant des temps de propagation différents selon les modes.

3.2.1. Dispersion chromatique

La dispersion chromatique est liée à la dispersion intrinsèque du matériau, liée aux variations d'indices de réfraction. La largeur spectrale des sources lumineuses ($\Delta\lambda$ à λ) génère des rayons incidents de longueurs d'onde légèrement différentes. Il existe alors des différences temporelles du trajet optique liées à la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde. La dispersion est responsable de la limitation de la bande passante de la fibre c'est-à-dire du débit d'informations qu'elle peut fournir.

3.2.2. Dispersion modale

Pour une longueur d'onde donnée, lorsque plusieurs modes se propagent dans la fibre, ils se propagent avec des vitesses différentes, ce qui crée une différence de trajet entre les modes. Lorsqu'un faisceau incident monochromatique excite plusieurs modes, les différentes vitesses de groupe des modes créent un élargissement de l'impulsion dans le temps.

Pour limiter la dispersion modale, une solution est d'utiliser une fibre autorisant la propagation d'un seul mode, soit une fibre monomode. Dans un cœur de faible diamètre, le signal lumineux se propage quasiment en ligne droite, ce qui génère peu de dispersion modale du signal. La bande passante des fibres monomodes est potentiellement illimitée mais en réalité est de l'ordre de 10 à 100 GHz.km (soit un débit d'informations de 10 à 100 Gbits.s⁻¹ sur un kilomètre de fibre). Les fibres multimodes présentent quant à elles une dispersion modale importante. Cet écart de propagation entre les différents modes limite la bande passante de la fibre à 50 MHz.km.

Les irrégularités géométriques (défauts à l'interface cœur-gaine, fluctuation du diamètre) liées à la fabrication entraînent également des modifications des constantes de propagation des modes et de la forme des champs.

3.3. Pertes par courbures

Suivant les conditions d'utilisation des fibres, des pertes peuvent être occasionnées par courbure. Une courbure trop serrée crée des pertes par réfraction. Des microcourbures, faibles mais fréquentes et incontrôlables interviennent dans les câbles et s'ajoutent aux pertes déjà existantes.

3.4. Pertes de couplage

Lorsqu'on couple une fibre avec un composant optique, une source, des pertes de couplage interviennent du fait de la différence de diamètre, de problèmes d'alignement, d'état de surface... Le coefficient de couplage, rapport de la puissance passant dans la fibre et de la puissance totale apportée par le faisceau incident, mesure l'efficacité du couplage qui doit être maximal.

4. Principe de l'amplification

Outre la dispersion, l'affaiblissement du signal proportionnel à la distance, est un problème courant du transport de données sur fibre optique. L'affaiblissement est principalement dû aux pertes intrinsèques du cœur de la fibre et à ses caractéristiques non idéales : le signal est partiellement absorbé et diffusé le long du trajet. La solution principale permettant de résoudre ce problème est d'utiliser des amplificateurs qui amplifient le signal tous les 50 à 70 km environ.

Un amplificateur à fibre, dont le schéma est décrit à la figure 4.1, est constitué d'une fibre optique dont le cœur est dopé par des ions terres-rares et d'une pompe optique qui en envoyant de la lumière dans la fibre par l'intermédiaire d'un multiplexeur, crée une inversion de population des niveaux de ces ions actifs. Lorsque le signal affaibli rencontre un ion terre-rare, l'ion se désexcite en émettant un photon de même longueur d'onde et de même direction que le photon incident. Pour obtenir une inversion de population, il est nécessaire que l'ion terre-rare présente au moins 3 niveaux énergétiques.

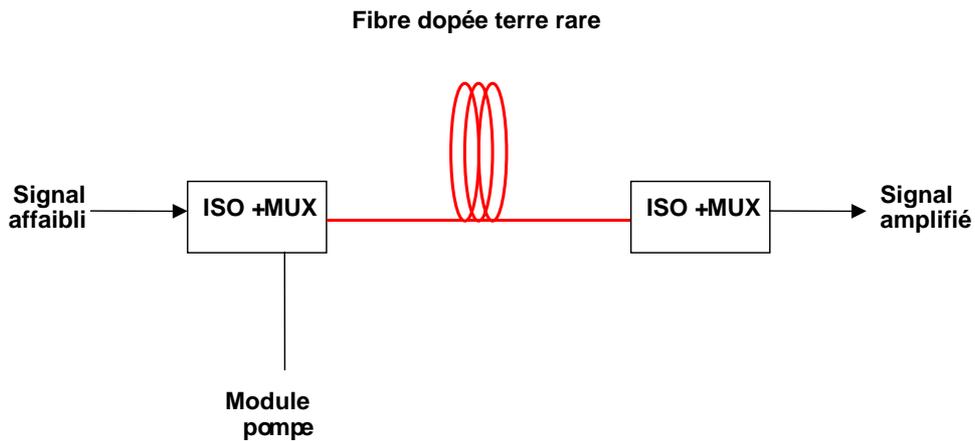


Figure 4.1 : Schéma d'un module amplificateur (MUX : multiplexeur, ISO : isolateur) [16].

Considérons les trois premiers niveaux de l'erbium, le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ et les deux premiers niveaux supérieurs émetteurs $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$. Le diagramme en énergie de l'ion erbium, terre-rare couramment utilisée dans les amplificateurs en fibre de silice (EDFA), est présenté à la figure 4.2. Le pompage optique élève la population sur le niveau $^4I_{11/2}$. Les ions redescendent sur le niveau intermédiaire $^4I_{13/2}$ par désexcitation non radiative. Lorsque les ions retournent du niveau intermédiaire $^4I_{13/2}$ vers le niveau fondamental, ils émettent des photons de même longueur d'onde et de même direction que les photons incidents qui ont stimulé cette transition. Cette émission stimulée vient s'ajouter au faisceau incident qui se trouve alors amplifié.

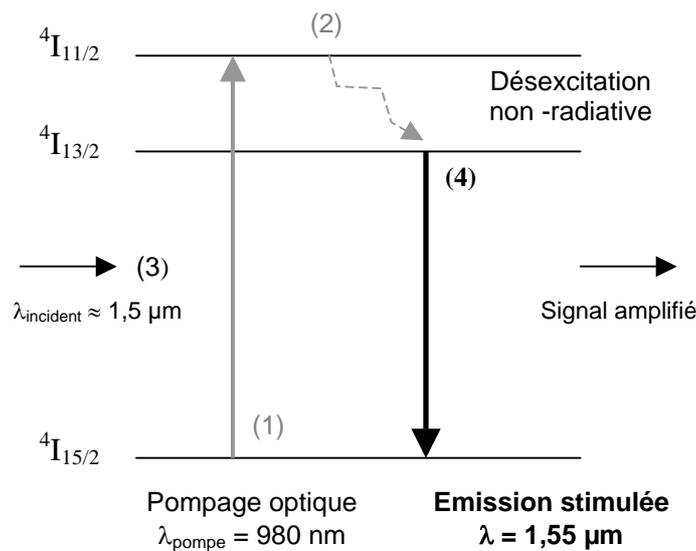


Figure 4.2 : Diagramme des niveaux d'énergie dans l'erbium.

5. Fibres de sulfures

5.1. Choix de la composition

Il est nécessaire de sélectionner deux compositions dans le diagramme quaternaire qui déterminent les compositions de verre de cœur et de gaine. Le verre de cœur, d'indice 2,365 à 632,8 nm, correspond à la composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dopée terre-rare. Les verres de gaine potentiels dérivent de la composition de base 2S2G par diminution de la teneur en antimoine, permettant un indice de réfraction plus faible. Des mesures d'indices ont été effectuées par la méthode de couplage de prisme à 632,8 nm sur plusieurs de ces compositions. Le tableau 5.1 présente les compositions et indices associés des verres de gaine potentiels et en gras le verre de cœur.

Tableau 5.1: Températures caractéristiques, indice de réfraction ($\lambda = 632,8 \text{ nm} \pm 1.10^{-3}$) et ouvertures numériques potentielles [17].

Composition	T_g (°C)	T_x (°C)	n_{TE}	n_{TM}	Δn_{TE}	$\text{ON}_{(\text{TE})}$
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	302	–	2,365	2,363	–	–
$\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$	304	–	2,324	2,324	41.10^{-3}	0,44
$\text{Ge}_{22,4}\text{Ga}_5\text{Sb}_6\text{S}_{66,6}$	314	–	2,281	2,279	84.10^{-3}	0,62
$\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{67}$	310	–	2,261	2,260	104.10^{-3}	0,69
$\text{Ge}_{23,6}\text{Ga}_5\text{Sb}_4\text{S}_{67,4}$	319	–	2,241	2,240	124.10^{-3}	0,76

Les caractéristiques thermiques des verres de gaine potentiels et de la composition de cœur $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ sont assez proches du fait que le taux d'antimoine se maintient dans la gamme 4-10 %. Les températures de transition vitreuses varient de 302 °C à 319 °C ce qui rend toutes ces compositions compatibles thermiquement dans le cas d'un fibrage de barreau cœur-gaine. En effet, lors du fibrage, l'écart entre les températures de transition vitreuse du verre de cœur et de gaine ne doit pas excéder 30 °C. Cet écart de température assure des coefficients de dilatation des verres proches ce qui va limiter les contraintes au

refroidissement. Au-delà de cette limite, le fibrage de verres de caractéristiques thermiques trop différentes devient difficile voire impossible. Les indices de réfraction subissent une baisse importante avec la diminution du taux d'antimoine en raison de la polarisabilité élevée de cet élément. Un écart d'indice important prédit des ouvertures numériques élevées pour les fibres, comme indiqué dans le tableau 5.1.

La composition $\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$ a été choisie comme composition de verre de gaine pour les raisons suivantes : la faisabilité du fibrage et les caractéristiques de la future fibre.

Ce matériau présente un coefficient de dilatation de $146 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ proche de celui du verre de cœur ($\alpha_{\text{cœur}} = 141 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1} \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Thermiquement, le fibrage de ces deux compositions est possible. Comme les compositions de verre de cœur et de verre de gaine sont très proches, les différences entre les coefficients de dilatation et les indices de réfraction sont minimisées.

L'écart de $4 \cdot 10^{-2}$ existant entre les indices de réfraction des compositions de verres de cœur et de gaine conduit ici à la plus faible ouverture numérique, $\text{ON} = 0,44$, qui est une ouverture numérique moyenne. Le tableau 5.2 regroupe pour les compositions de verres de cœur et de gaine, l'ouverture numérique théorique ainsi que le diamètre maximal de cœur (d'après la relation 2.13) nécessaire pour rendre une fibre monomode à $1,55 \mu\text{m}$. Bien qu'il soit préférable d'avoir une ouverture numérique la plus élevée possible, les valeurs maximales des diamètres de cœur nécessaires pour être monomode à $1,55 \mu\text{m}$ sont faibles, ce qui rend difficile l'injection et le couplage dans le cœur de ces fibres. Une ouverture numérique de 0,44 reste un bon compromis entre un diamètre de cœur réalisable et un guidage convenable.

Tableau 5.2 : Ouverture numérique théorique et diamètre maximal de cœur d'une fibre 2S2G monomode.

Composition	$\text{ON}_{(\text{TE})}$	$\phi_{\text{cœur}} (\mu\text{m})$ @ $1,55\mu\text{m}$
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	—	
$\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$	0,44	2,70
$\text{Ge}_{22,4}\text{Ga}_5\text{Sb}_6\text{S}_{66,6}$	0,62	1,91
$\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{67}$	0,69	1,72
$\text{Ge}_{23,6}\text{Ga}_5\text{Sb}_4\text{S}_{67,4}$	0,76	1,56

5.2. Tour de fibrage

Le tirage de fibres de verre est initié par l'action de la gravité sur un barreau de verre suffisamment ramolli pour s'étirer. Il est donc nécessaire d'avoir une source de chaleur pour déformer suffisamment le verre et de disposer d'assez de hauteur pour faire varier les vitesses de fabrication, ce qui explique l'origine des tours de fibrage.

La figure 5.1 représente la tour de fibrage du laboratoire. Elle est composée des éléments suivants :

- Le système de descente de la préforme permettant un déplacement vertical contrôlé de la préforme.
- L'enceinte de fibrage en silice, balayée par un gaz inerte, entourant la préforme.
- Une résistance chauffante annulaire, intégrée dans l'enceinte en silice, créant une zone de chauffe très localisée.
- Le mesureur de diamètre permettant l'observation instantanée de l'évolution du diamètre de la fibre.
- Le tensiomètre indiquant la tension exercée par la fibre sur la poulie, soit la tension mécanique subie par la fibre.
- Le tambour d'enroulement de la fibre

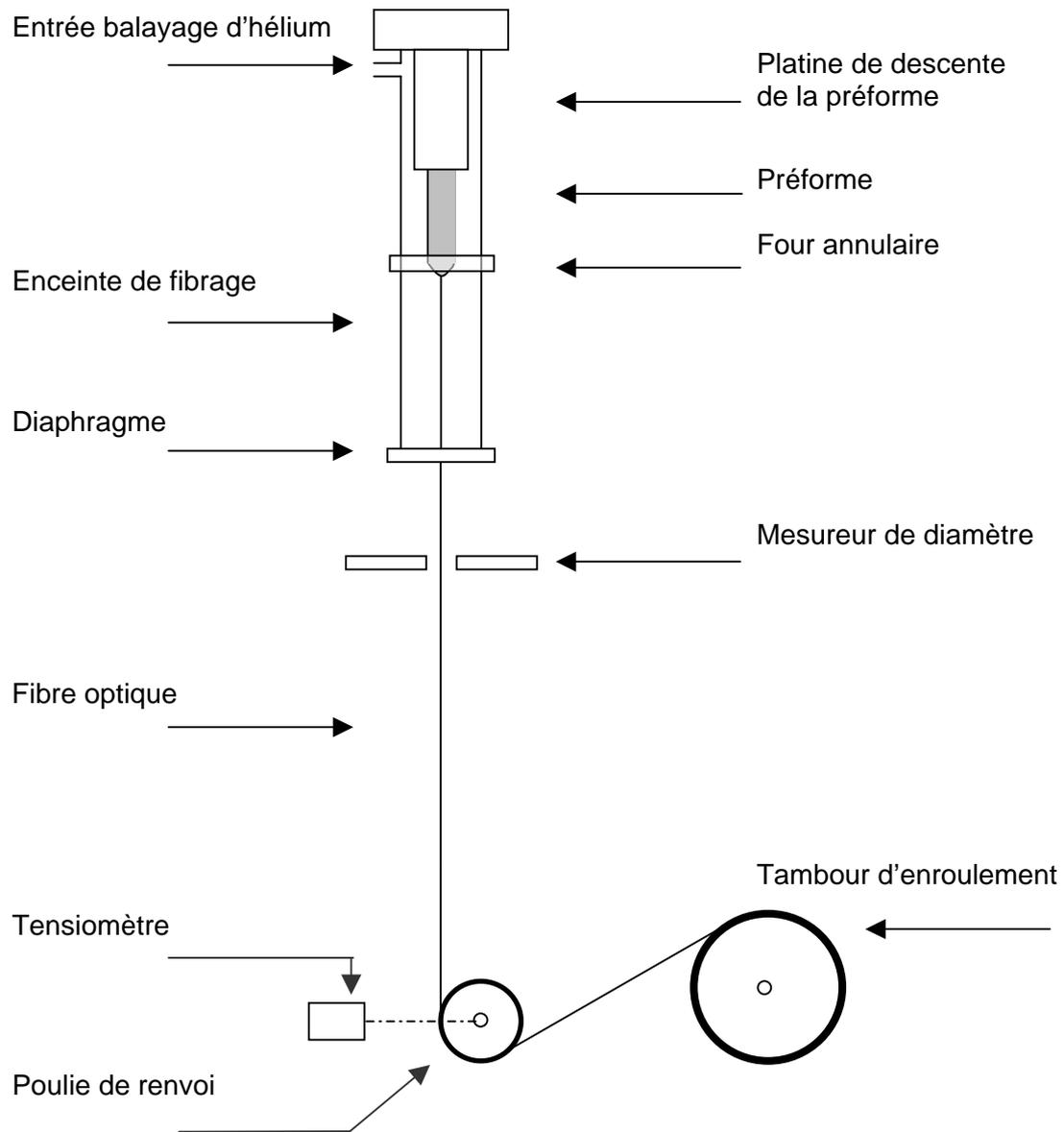


Figure 5.1 : Représentation schématique de la tour de fibrage.

6. Fibre de sulfure monoindice

6.1. Fibrage

Avant de réaliser le fibrage, il est important de déterminer les paramètres qui vont conduire le fibrage. Les paramètres de fibrage sont déterminés à l'aide des dimensions de la préforme et de la future fibre. Durant le fibrage, les volumes de verre sont conservés. Le volume de préforme consommé V_p est égal au volume de fibre réalisée V_f . D'où la relation 6.1 :

$$V = \pi r_p^2 \cdot l_p = \pi r_f^2 \cdot l_f \quad (6.1)$$

Avec r_p , rayon de la préforme et r_f rayon de la fibre.

Avec l_p représente la longueur de préforme consommée à la vitesse de descente préforme v_p en une minute tandis que l_f représente la longueur de fibre formée à la vitesse d'enroulement du tambour v_f en une minute. On obtient alors la relation 6.2 qui lie les diamètres de préforme et de fibre ϕ_p et ϕ_f aux paramètres du fibrage :

$$\phi_p^2 \cdot v_p = \phi_f^2 \cdot v_f \quad (6.2)$$

Le contrôle du diamètre de la fibre se fait grâce à ces paramètres. Ainsi, à v_p constante, la descente rapide de la préforme dans la zone de chauffe, apportant plus de matière, augmente le diamètre de la fibre, tout comme l'abaissement de la vitesse d'enroulement du tambour à v_f constante. En modifiant l'un ou plusieurs de ces paramètres pendant le fibrage, il est possible de modifier le diamètre de la fibre.

La préforme est maintenue verticalement dans l'enceinte de fibrage à l'aide d'une pince reliée à la platine de descente de la préforme. La position verticale de la préforme est ajustée de manière à faire coïncider son extrémité inférieure avec le four annulaire. Quelques heures avant le début du fibrage, l'enceinte est balayée par un flux d'hélium très sec (débit 1l/min, $H_2O < 0,5$ ppm). Ce balayage, en créant un atmosphère neutre et sèche, débarrasse le barreau de verre de la présence d'impuretés ou d'eau adsorbées à sa surface pouvant générer des cristallisations pendant le fibrage ou altérer la qualité optique de la future fibre. Ce flux

d'hélium est maintenu pendant le fibrage en raison de la conductivité thermique de ce gaz, permettant une bonne homogénéisation et une bonne circulation du flux de chaleur autour de la préforme.

Le tableau 6.1 regroupe les paramètres de fibrage d'une fibre monoindice de verre 2S2G. Le four annulaire est porté à une température de 520 °C environ. La température réelle de fibrage du verre n'est pas connue directement mais est estimée à au moins 50 °C en-dessous de la température de consigne en raison du gradient de température du four. L'évolution de la viscosité avec la température nous renseigne sur la température réelle de fibrage [13]. Le fibrage se produit à une viscosité de 10^5 poises. Il est possible d'extrapoler la courbe viscosité-température de la figure 6.1 pour des viscosités situées sous la température de ramollissement ($\eta = 10^{7,6}$ poises). La température de fibrage réelle est alors de 446 °C, ce qui constitue un gradient de température durant le fibrage de 74 °C.

Tableau 6.1 : Paramètres de fibrage d'une fibre monoindice de verre 2S2G.

Diamètre préforme (mm)	10
Diamètre fibre (μm)	400
Température (°C)	520
Tension de la fibre (g)	< 20
Vitesse de descente préforme (mm/min)	3
Vitesse d'enroulement du tambour (m/min)	1,82

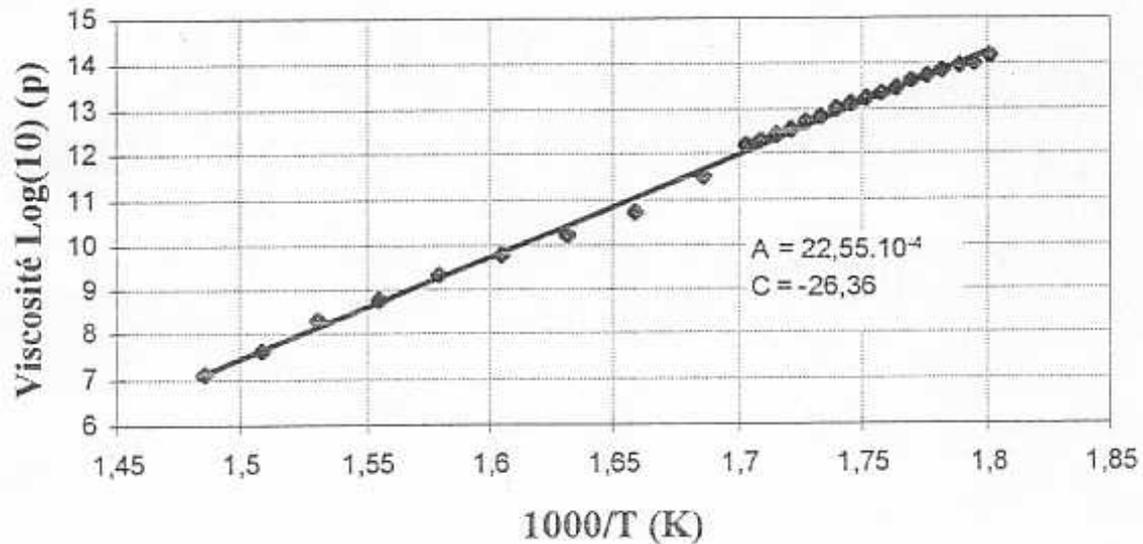


Figure 6.1 : Courbe de viscosité en fonction de la température du verre $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ [13].

Après quelques minutes à cette température, une goutte se forme progressivement et tombe, entraînée par son poids, en formant une fibre. Après séparation de la goutte de la fibre, la fibre est étirée manuellement jusqu'au tambour en rotation, puis fixée. Les paramètres de fibrage sont alors appliqués à la fibre pour obtenir le diamètre voulu. Pendant le fibrage, le mesureur de diamètre donne une indication en temps réel de l'évolution du diamètre de la fibre. Tout l'art réside dans le meilleur compromis entre ces paramètres pour aboutir à un diamètre le plus régulier possible sans risquer de rompre la fibre. Le tensiomètre permet de surveiller la tension exercée par la fibre sur la poulie et ainsi prévenir les risques de rupture de la fibre.

6.2. Mesure d'atténuation

6.2.1. Principe

Les fibres appartenant à la famille des verres 2S2G sont caractérisées en terme d'atténuation sur leur domaine de transparence qui s'étend entre 2 et 7 μm . Les mesures d'atténuation sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Brucker V22 couplé à un détecteur infrarouge Hg-Cd-Te (Mercure-cadmium-tellure). Le détecteur est refroidi par de l'azote liquide pour augmenter le rapport signal sur bruit.

L'atténuation des fibres optiques est mesurée selon la méthode du « cut-back » [18]. Une fibre d'une longueur L_1 , clivée à ses deux extrémités, est analysée en réglant à l'entrée et à la sortie une intensité maximale I_1 . La fibre est ensuite raccourcie jusqu'à une longueur L_2 du côté détecteur pour ne pas avoir à modifier les conditions de l'injection de la lumière. L'intensité maximale I_2 est obtenue en réglant la sortie de la fibre. L'atténuation de la fibre exprimée en dB/m sur la longueur $\Delta L = L_1 - L_2$ est donnée par la relation 6.3 [19] :

$$\alpha(\text{dB/m}) = \frac{10}{\Delta L} \log_{10}\left(\frac{I_2}{I_1}\right) \quad (6.3)$$

6.2.2. Atténuation d'une fibre 2S2G monoindice

La figure 6.2 représente le spectre d'atténuation d'une fibre mono-indice en verre de gaine $\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$. L'atténuation de cette fibre de diamètre de 400 μm a été réalisée sur une différence de longueur de $\Delta L = 1,04$ m. L'atténuation provient des absorptions électroniques et multiphonon, de l'absorption et de la diffusion dues aux impuretés. Les fibres doivent donc être issues de barreaux de verres de très bonne pureté chimique car les répercussions d'une impureté sur une fibre sont beaucoup plus dévastatrices que sur un verre massif.

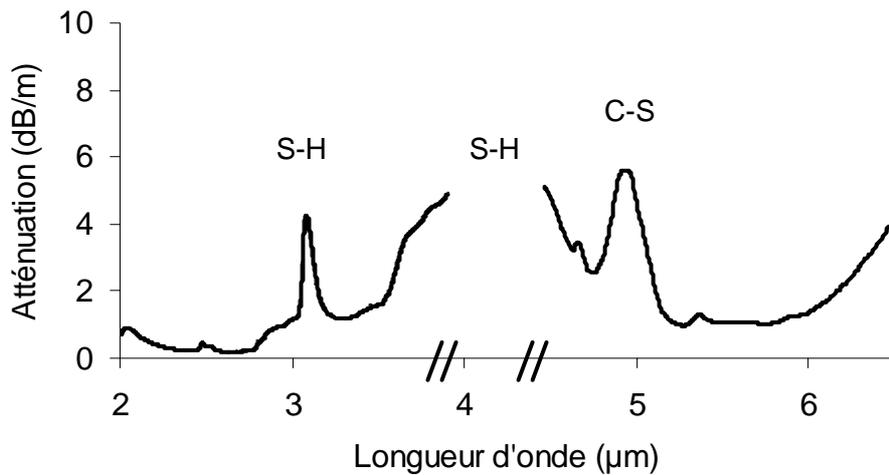


Figure 6.2 : Spectre d'atténuation d'une fibre monoindice de composition $\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$.

Le spectre de transparence de la fibre s'étend entre 2 et 7 μm . On observe un minimum de pertes (≤ 1 dB/m) dans la région 2-3 μm (de 0,9 dB/m à 0,14 dB/m) et dans la région 5-6 μm (1dB/m). Malgré les précautions prises durant la synthèse, plusieurs bandes d'absorptions sont présentes. Le pic d'absorption à 3,08 μm est dû à la vibration S-H [20]. Une autre de ces bandes figure sous la forme d'une rupture de transmission entre 3,9 et 4,3 μm et correspond à la bande de vibration du même groupement S-H. Cette rupture de transmission est due à la faiblesse du signal dans cette région de forte absorption. La bande à 4,94 μm est liée à la présence de carbone dans la fibre sous la forme de groupements C-S. Le carbone est une impureté présente dans le soufre de départ dont la purification et la distillation ne permettent pas de s'en affranchir totalement.

6.3. Fluorescence du Dy³⁺ et Tm³⁺ sur fibre

6.3.1. Choix des terres rares

Les ions thulium et dysprosium présentent une potentialité pour l'amplification vers 1,3 et 1,45 μm dans les verres à faible énergie de phonons comme les verres du système GeGaSbS.

Les spectres d'absorption des ions Tm³⁺ et Dy³⁺ ont été enregistrés au préalable, à l'aide d'un spectrophotomètre Cary de chez Varian, à double faisceaux. Ces spectres d'absorption permettent d'établir pour chaque transition la position des niveaux d'énergie excités de l'ion terre-rare considéré depuis le niveau fondamental. Les longueurs d'onde des transitions sont prises au maximum de l'intensité de la bande tandis que les largeurs de bandes sont déterminées en utilisant la largeur à mi-hauteur. Les tableaux 6.2 et 6.3 répertorient ces énergies et ces largeurs de bandes associées pour le thulium et le dysprosium dans la matrice 2S2G.

Tableau 6.2 : Transitions d'absorption de Tm³⁺ dans la matrice 2S2G.

Transitions	2S2G Tm ³⁺			
	Pics		Largeurs	
³ H ₆ ↓	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	$\Delta\lambda$ (nm)	ΔE (cm ⁻¹)
³ F ₄	1716	5828	146	476
³ H ₅	1220	8197	9	61
³ H ₄	800	12500	25	393
³ F _{2,3}	695	14388	15	309

Tableau 6.3: Transitions d'absorption de Dy³⁺ dans la matrice 2S2G.

Transitions	2S2G Dy ³⁺			
	Pics		Largeurs	
⁶ H _{15/2} ↓	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	$\Delta\lambda$ (nm)	ΔE (cm ⁻¹)
⁶ H _{13/2}	2868	3487	/	/
⁶ H _{11/2}	1719	5817	67	226
⁶ F _{11/2} + ⁶ H _{9/2}	1302	7681	68	401
⁶ F _{9/2} + ⁶ H _{7/2}	1112	8993	40	324
⁶ F _{7/2}	918	10893	26	309
⁶ F _{5/2}	814	12285	18	272
⁶ F _{3/2}	761	13141	10	173

6.3.2. Fluorescence sur fibre monoindice

Des fibres 2S2G monoindices dopées 0,1% en dysprosium et en thulium ont été fibrées et étudiées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon. Le montage de mesure de fluorescence sur fibre est de même nature que celui utilisé sur massif, décrit dans le chapitre III.A. Un échantillon de fibre d'environ un mètre est coupé à l'aide d'un diamant (entaille au diamant puis coupe franche), les faces d'entrée et de sortie sont ensuite contrôlées au microscope. La fibre est placée « coudée » dans le montage pour éviter la transmission du signal de pompe.

Une fibre en verre de cœur dopé Dy^{3+} (Dy_2S_3 Cérac) a été pompée à 815 nm dans le niveau ${}^6F_{5/2}$. Une émission à 1425 nm a été mesurée en bout de fibre comme indiquée à la figure 6.3.

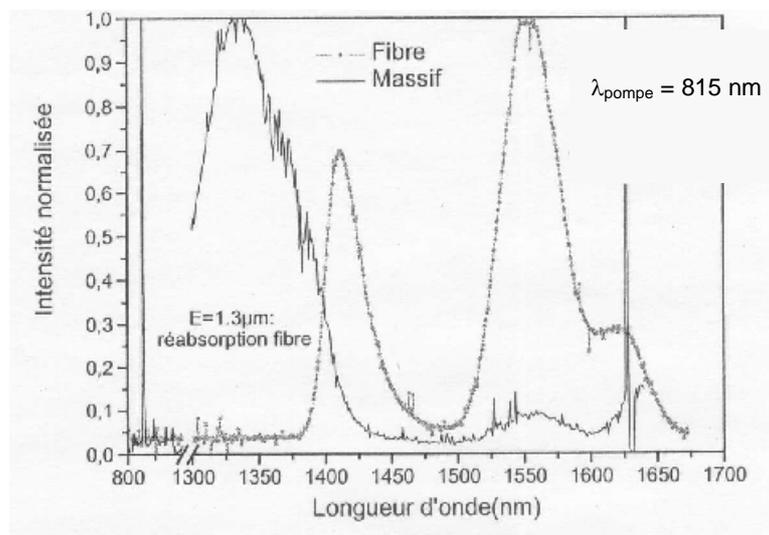


Figure 6.3 : Fluorescence du dysprosium sur massif et sur fibre.

L'émission à 1425 nm est attribuée à la partie « grande longueur d'onde » du très large pic d'émission, à 1,3 µm du dysprosium (${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$). L'essentiel de cette émission est réabsorbée le long de la fibre, ce qui est cohérent avec la valeur élevée de la section efficace d'absorption de la transition (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$) [13]. L'émission observée à 1,55 µm est attribuée quant à elle à la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} , qui serait présent en tant qu'impureté dans le sulfure de dysprosium de départ.

Une fibre en verre de cœur dopé Tm^{3+} (Thulium métallique STREM) a été excitée à 800 nm. Aucun signal transmis à 800 nm n'était mesurable en sortie de fibre, toute la pompe est absorbée sur moins d'un mètre. Une fluorescence a été enregistrée aux environs de 1460 nm, ce qui correspond à la transition intense ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$. Aucune émission issue de ${}^3\text{H}_5$, comme par exemple ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ à 1200 nm, ou de ${}^3\text{F}_4$ (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ à 1800 nm) n'a été détectée. Cette absence peut s'expliquer par la réabsorption de ces deux longueurs d'onde à partir du fondamental ${}^3\text{H}_6$, le long de la fibre.

7. Elaboration de préformes double-indice

7.1. Méthode « barreau dans tube »

Les verres de chalcogénures nécessitent une préparation sous vide du fait de la pression de vapeur élevée des constituants du verre pendant la fusion et pour éviter l'oxydation et l'hydrolyse du mélange fondu à l'air. Les différents procédés utilisés, comme la technique C.V.D (Chemical Vapor Deposition) pour réaliser des préformes en verre de silice ne sont donc pas applicables aux matrices non-oxydes tels que les verres de chalcogénures.

La majorité des méthodes est basée sur le moulage et le manchonnage mais il en existe d'autres. Parmi ces méthodes, citons les techniques du « build-in casting »[21], du « rotational casting »[22], de la « core injection technique » [23], de la « suction method » [24-25], l'extrusion[26] et la méthode du double-creuset [27-28].

La méthode choisie pour réaliser des fibres en verre 2S2G est basée sur la méthode « barreau dans tube » décrite à la figure 7.1, qui semble la plus adaptée et la plus facile à mettre en œuvre. Cette méthode exige la préparation préalable d'une baguette en verre de cœur et d'un tube de verre de gaine. Le barreau de cœur est inséré dans le tube de gaine, puis collé à une des extrémités qui ne sera pas fibrée. Le fibrage de cette préforme donnera une fibre double-indice en raison de sa structure cœur-gaine. Pour obtenir une préforme à structure cœur-gaine, il est nécessaire de maîtriser le fibrage de baguette de verre et l'obtention de tube de verre.

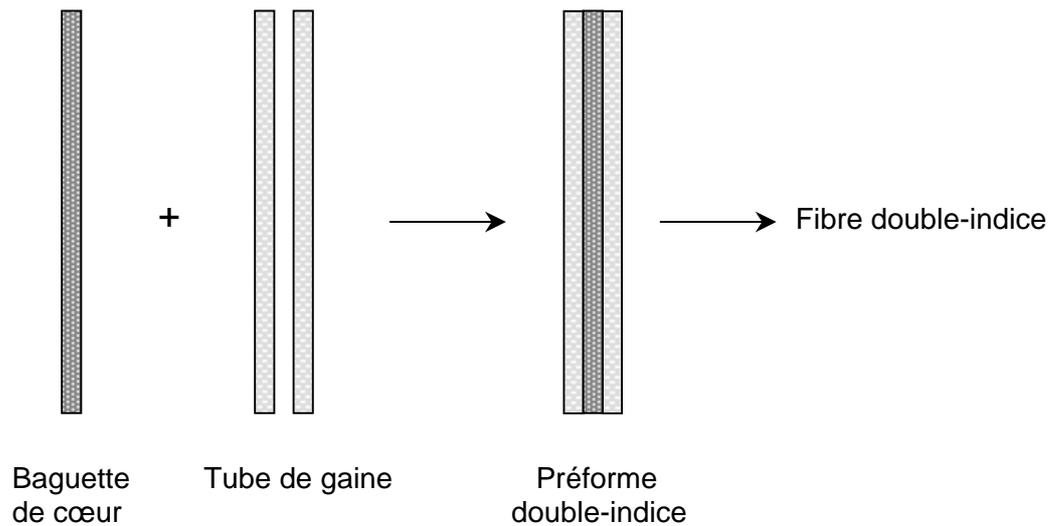


Figure 7.1 : Préparation de la préforme par la méthode barreau dans tube.

7.2. Préparation d'un tube de verre

Le tube de gaine est réalisé par la technique de « rotational casting ». La technique du rotational casting consiste à centrifuger le verre de gaine en fusion dans un moule cylindrique pour obtenir un tube de verre. Un morceau de verre de gaine de masse prédéfinie est placé dans une ampoule de silice scellée sous vide. L'ampoule, placée dans un moule en Inconel résistant à l'oxydation à haute température, est ensuite amenée avec une rampe de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à la température de 710°C , température à laquelle le verre peut être mis en forme. L'ensemble, fixé sur le dispositif visible sur la figure 7.1, est mis en rotation très rapide, environ $3000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, pendant 10 minutes à température ambiante.

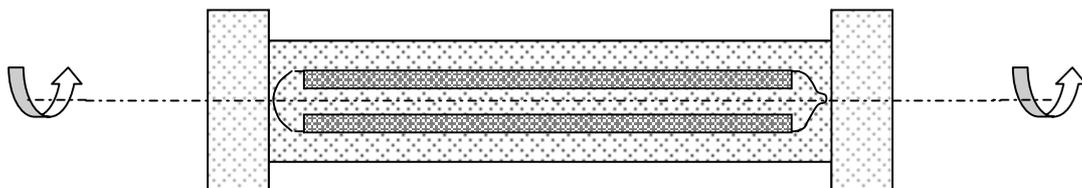


Figure 7.2 : Principe du « rotational casting ».

Le verre se refroidit progressivement et se fige sur les parois de la silice en formant un tube qui sera recuit pour dissiper les contraintes. Le tube de verre, visible sur la figure 7.3 (b), présente un diamètre intérieur qui est fonction de la masse placée dans l'ampoule. Cette masse de verre de gaine dépend du diamètre intérieur désiré du futur tube, ou plus précisément du volume intérieur vacant désiré.

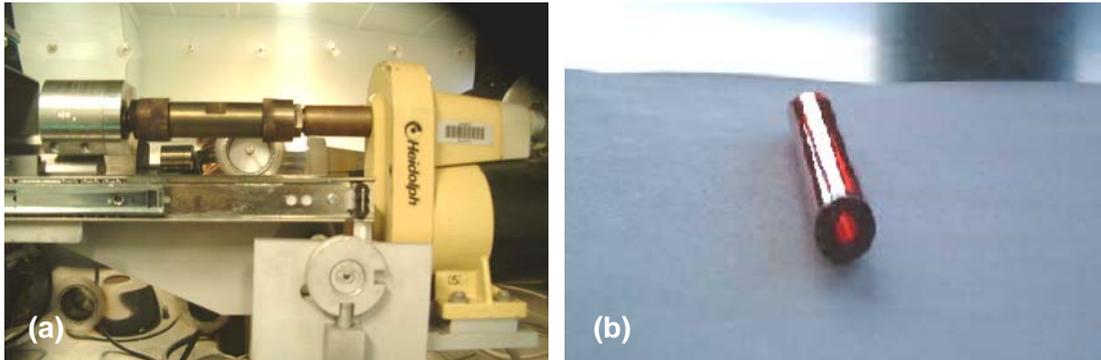


Figure 7.3 : (a) Dispositif « rotational casting » et (b) tube de verre 2S2G.

Le verre de gaine de composition $\text{Ge}_{21.2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65.8}$ ayant une densité de $3,20 \text{ g.cm}^{-3}$, on peut calculer la masse de verre nécessaire par la formule 7.1 :

$$m_{\text{verre}} = \pi \cdot \rho \cdot l \cdot \left[\left(\frac{\phi_{\text{ext}}}{2} \right)^2 - \left(\frac{\phi_{\text{int}}}{2} \right)^2 \right] \quad (7.1)$$

Avec ρ masse volumique en g.cm^{-3}

l longueur du tube en cm

ϕ_{ext} diamètre extérieur du tube en cm

ϕ_{int} diamètre intérieur voulu en cm

Tous les diamètres intérieurs ne sont pas réalisables en raison de la pression de vapeur existant dans l'ampoule de silice à $710 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi les masses de verres prévues pour des tubes de faibles diamètres intérieurs ($< 2,8 \text{ mm}$) font exploser l'ampoule de silice. Les tubes ont traditionnellement un diamètre intérieur de 3 mm environ, un diamètre extérieur variant de 10 mm à 12 mm suivant la taille du moule en Inconel, pour une longueur de 90 mm environ.

7.3. Fibrage d'une baguette

Le barreau de verre de cœur doit être étiré sous la forme d'une baguette de diamètre légèrement inférieur au diamètre intérieur du tube de verre de gaine. Cette étape, réalisée sur la tour de fibrage, nécessite des paramètres de fibrage différents de ceux pratiqués pour une fibre de quelques centaines de μm .

Le barreau de verre est placé dans l'enceinte de fibrage. L'extrémité du barreau est chauffée afin de former une goutte de fibrage, initiatrice de la fibre. Dans un premier temps il est nécessaire d'étirer une fibre jusqu'au tambour d'enroulement où elle est fixée. Les paramètres de fibrage (température de consigne du fibrage, vitesse de descente préforme et vitesse d'enroulement du tambour) sont ensuite ajustés de manière à obtenir une fibre d'un diamètre supérieur à 200 μm , sur quelques mètres.

Après stabilisation du diamètre de la fibre, les paramètres de fibrage sont modifiés de manière à amener une quantité importante de matière au niveau du four pour former la baguette. La vitesse de descente préforme est augmentée tandis que la vitesse d'enroulement du tambour est diminuée. Les paramètres de vitesse ont été calculés préalablement au fibrage en fonction du diamètre de baguette désiré. Sans modification de la température de fibrage la viscosité augmente fortement, étant donné la grande quantité de matière arrivant en zone de chauffe à chaque instant, ce qui augmente la tension de la fibre. Ces changements doivent donc être accompagnés d'une augmentation de la température de fibrage pour diminuer la tension mécanique (< 30 grammes) afin de ne pas rompre la fibre. Le tableau 7.1 regroupe les paramètres de fibrage pour une fibre et une baguette de verre de cœur.

Pour former une baguette, il est important d'avoir un barreau de volume suffisant sachant que la quantité de matière consommée est importante. De plus, le temps de réponse de la préforme à la stabilisation des paramètres n'est pas instantané : la baguette formée traverse une phase transitoire où le diamètre oscille autour de la valeur désirée.

Tableau 7.1 : Paramètres de fibrage d'obtention d'une fibre de 300 μm et d'une baguette de 3 mm à partir d'un barreau de verre $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,9}\text{Dy}_{0,1}$ de dimension $\phi = 10$ mm et $l = 85$ mm.

Paramètres de Fibrage	Fibre	Baguette
Diamètre (mm)	0,3	3
Température de fibrage ($^{\circ}\text{C}$)	510	550
Tension (g)	4	24
Vitesse de descente préforme (mm/min)	1	7,1
Vitesse d'enroulement du tambour (m/min)	1	0,07

7.4. Fibres à structure cœur-gaine

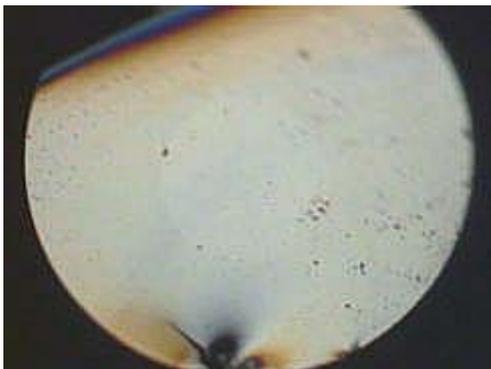
7.4.1. Interface cœur-gaine

Après obtention de la baguette de verre de cœur et du tube de gaine, l'assemblage des deux forme une préforme fibrable. Un segment de baguette d'une dizaine de centimètres présentant un diamètre constant est nettoyé au propanol et inséré dans le tube de gaine. La baguette est maintenue dans le tube au moyen d'un point de résine durcissable, pour permettre à l'hélium de circuler à l'interface cœur-gaine et de s'évacuer. Le fibrage de cette préforme est réalisée dans des conditions similaires à celle d'un fibrage d'une fibre monoindice. La fibre obtenue est une fibre double-indice à structure cœur-gaine.

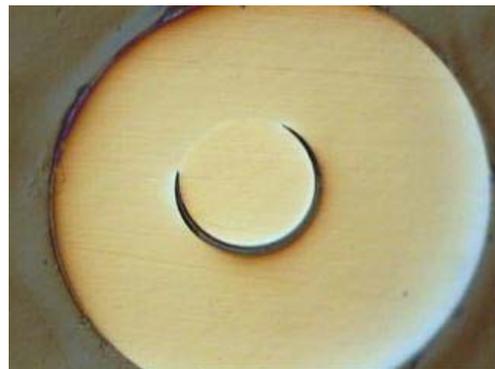
Le fibrage reproduit la géométrie de la préforme à l'échelle de la fibre. Des diamètres de baguette et de tube inadéquats se répercuteront indéniablement sur la géométrie de la fibre. Il doit donc exister un bon accord entre le diamètre de baguette et le diamètre intérieur du tube avec une tolérance de 0,15 mm ($(\phi_{\text{tube}} - 0,15) < \phi_{\text{baguette}} < \phi_{\text{tube}}$). Si l'écart est trop important, le rétreint de la gaine sur le cœur est imparfait. Malgré ces précautions, des rétreints imparfaits ont été observés, cela étant dû à l'irrégularité du diamètre intérieur du tube.

Ces irrégularités ont deux origines : i) l'utilisation de tubes de silice non-calibrés en diamètre intérieur ($\Delta = \pm 0,1$ mm sur 10 cm) entraînant une variation du diamètre extérieur qui se répercute sur le diamètre intérieur du tube, ii) une rotation désaxée qui entraîne une forme légèrement voilée ou désaxée de l'orifice. La baguette n'épouse pas le corps de la gaine sur toute la longueur.

La figure 7.4 présente la coupe transversale de fibres à structures cœur-gaine obtenues par la méthode « barreau dans tube ». La photographie b) de la figure 7.4 montre une fibre, notée B, de diamètre 380 μm avec une différence de diamètre entre la baguette et l'intérieur du tube de 0,19 mm ce qui a entraîné un défaut de rétreint visible. Un rétreint parfait est obtenu pour la fibre A de diamètre 370 μm visible sur la photographie a). Parfois il est impossible de distinguer le cœur au microscope optique tant le rétreint est parfait.



a) fibre A



b) fibre B

Figure 7.4 : Photographies au microscope optique de coupes transversales de fibres à structure cœur-gaine.

7.4.2. Analyse au microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB permet de visualiser plus aisément l'interface cœur-gaine par effet de contraste. En effet, le rendement d'émission des électrons rétrodiffusés est proportionnels à la racine du numéro atomique des éléments. On peut ainsi obtenir des images en contraste de composition sur échantillon polis. On distingue sur la figure 7.5 (présentant la baguette de même origine que la fibre de la figure 7.4 photo (a)) une zone centrale plus pâle qui correspond au cœur, plus riche en antimoine qui est un élément lourd. Le verre de cœur $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ présente des taux en antimoine et germanium différents de ceux du verre de gaine $\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$. On peut contrôler la qualité de l'interface cœur-gaine de chaque fibre à l'aide du microscope optique et du MEB pour mettre en évidence la qualité du rétreint et les défauts à l'interface.

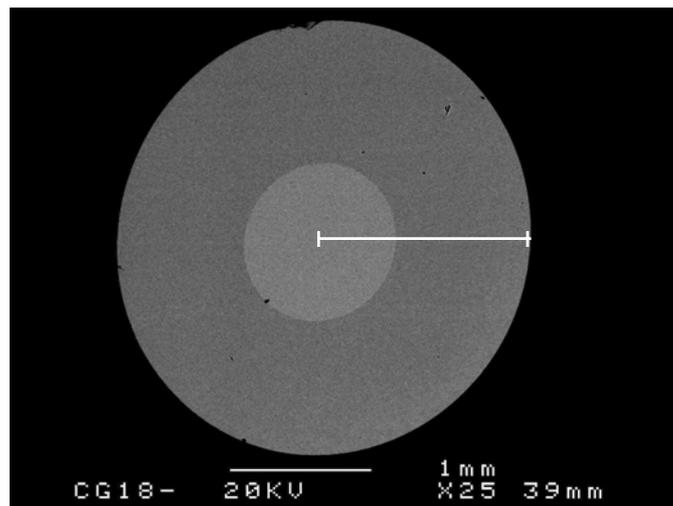


Figure 7.5: Photographie de coupe de la baguette cœur-gaine A de diamètre 3,1 mm obtenue au MEB

Les compositions relatives des verres de gaine et de cœur sont déterminées par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplée au microscope électronique à balayage. Le profil de composition présenté sur la figure 7.6 a été réalisé le long du rayon de la fibre, isolé sur la figure 7.5. Seuls les variations des taux d'antimoine et de germanium sont présentés, les autres éléments variant très peu. Les différences de composition entre le cœur et la gaine sont en accord avec les compositions nominales. L'écart des taux en germanium entre la gaine et le cœur est de 1,4 % (contre 1,2 % théorique) et de 1,8 % pour l'antimoine (contre

2 % théorique). La concentration en germanium augmente tandis que celle de l'antimoine diminue lors du passage du cœur à la gaine.

Cette analyse quantitative permet de mettre en évidence l'interface cœur-gaine par rupture dans les compositions et ainsi pouvoir mesurer ou confirmer les dimensions d'un cœur parfois peu visible au microscope optique. On peut ainsi caractériser la fibre par son rapport des diamètres $\phi_{\text{gaine}} / \phi_{\text{cœur}}$. De plus, les profils de composition sont aussi une indication du profil d'indice de la fibre. La fibre A décrite ci-contre présente un rapport $\phi_{\text{gaine}} / \phi_{\text{cœur}}$ de $R = 2,76$ tandis que pour la fibre B le rapport est de $R = 3,25$.

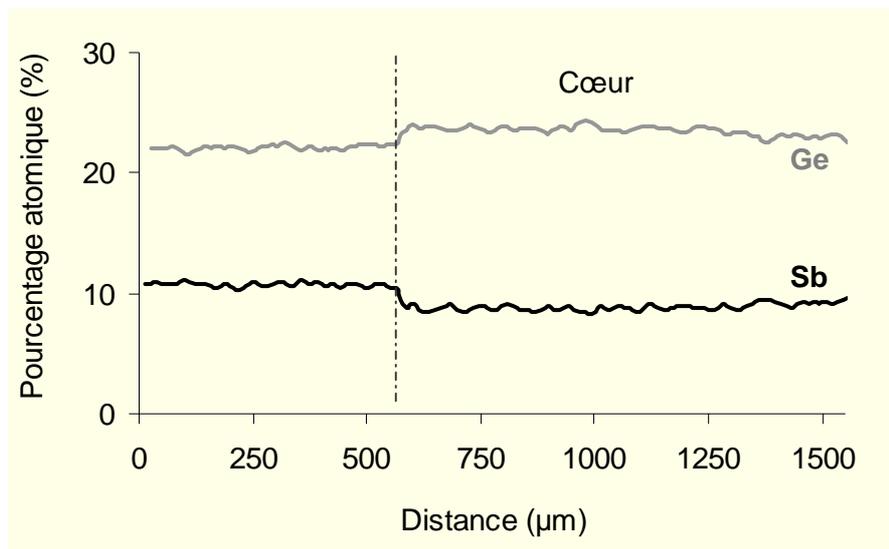


Figure 7.6 : Profil de composition chimique suivant le rayon de la baguette A avec $r_{\text{cœur}} = 563,6 \mu\text{m}$

7.5. Fluorescence sur fibre

Les spectres de fluorescence de fibres 2S2G à structure cœur-gaine dopées 0,1 % Tm^{3+} ont été enregistrés dans une direction perpendiculaire à l'axe de la fibre. Deux fibres ont été étudiées, l'une ayant un diamètre de cœur de 100 μm , l'autre de 30 μm . Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon 1.

La figure 7.7 montre les spectres de fluorescence obtenus avec les deux types de fibres, entre 1000 et 2000 nm, suite à une excitation à 810 nm à l'aide d'un laser Ti-Saphir. Aucun signal à 810 nm n'a été détecté en sortie de fibre indiquant que toute l'énergie de la pompe est absorbée par la fibre, d'un mètre de longueur. Pour comparaison, un spectre sur poudre a également été enregistré. Une première observation est que les spectres sont similaires quel que soit le diamètre de la fibre, indiquant que l'effet de confinement est faible pour un diamètre de 30 μm . Des pics apparaissent à 1155, 1228, 1458, 1650 et 1800 nm. Trois d'entre-eux correspondent à des transitions attendues de Tm^{3+} : ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ à 1228 nm, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ à 1458 nm, ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ à 1800 nm, tel que présentées à la figure 7.8. Le pic à 1155 nm est attribué au laser Ti-Saphir lui-même, dont l'émission dans cette zone n'est pas filtrée par le dispositif expérimental. Il apparaît en revanche une bande supplémentaire réelle à 1650 nm dans les fibres. Compte tenu de sa position, elle ne peut être due à la contamination par une autre terre-rare.

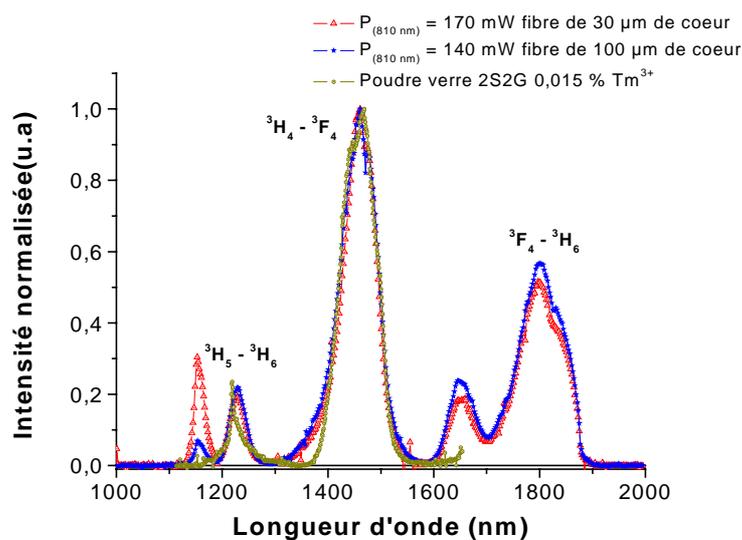


Figure 7.7 : Spectre de fluorescence de Tm^{3+} dans une fibre 2S2G cœur/gaine pompée à 810 nm.

L'examen du diagramme des niveaux d'énergie montre que cette transition correspond à la désexcitation ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_5$. Cependant, le niveau 3F_3 situé à $14\,400\text{ cm}^{-1}$ ne peut être excité par un seul photon de 810 nm , ce qui implique l'existence d'un mécanisme à deux photons, proposé à la figure 7.8. Ainsi après excitation du niveau 3H_4 et relaxation par voies radiatives et non-radiatives vers 3H_5 et 3F_4 , un second photon de pompe serait absorbé vers un pseudo-niveau qui se situe vers 18200 cm^{-1} . Cette énergie correspond à la largeur de bande interdite du matériau. Pour expliquer l'existence de la transition à 1650 nm , on est donc amené à formuler l'hypothèse selon laquelle une partie de l'énergie d'excitation serait absorbée par le matériau puis transférée vers les niveaux de plus haute énergie de Tm^{3+} , soit 3F_2 et 3F_3 dans le cas des verres 2S2G.

L'excitation du système via des pièges proches de la bande interdite n'est pas non plus à exclure [29].

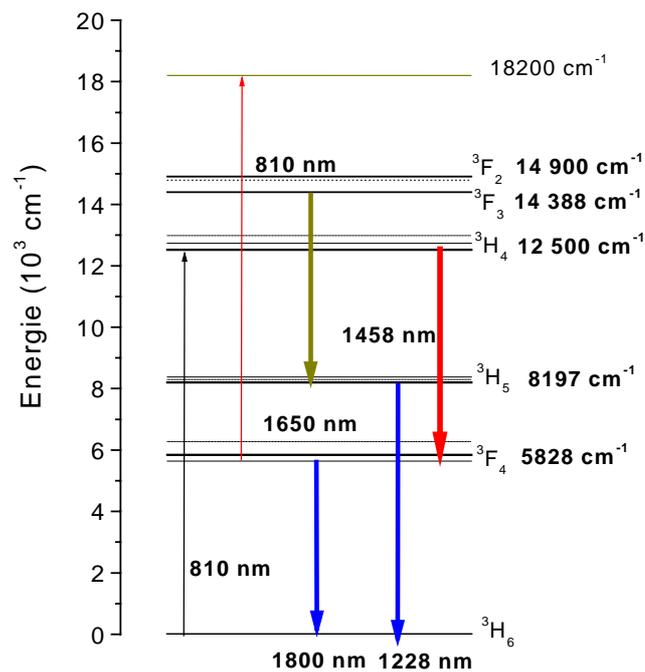


Figure 7.8 : Schéma de pompage du thulium dans la fibre 2S2G à 810 nm .

7.6. Elaboration de fibres monomodes

L'intérêt des fibres monomodes est leur faible dispersion. La dispersion modale est nulle dans ce type de fibre puisque seul un mode circule dans le cœur. En conséquence, la bande passante des fibres monomodes est de l'ordre de 10 à 100 GHz. km⁻¹.

7.6.1. Cas d'une fibre monomode

Pour obtenir un seul et unique mode à se propager dans la fibre à une longueur d'onde donnée, le diamètre de cœur $2a$ (a rayon du cœur) doit être supérieur à la valeur de la longueur d'onde incidente. Le diamètre de cœur $2a$ est également limité par la valeur maximale du diamètre de cœur $2a_{\max}$, a_{\max} étant défini par la relation 2.13. On peut alors déterminer par la relation 7.2 les limites du diamètre de cœur $2a$ pour qu'une fibre en verre 2S2G, d'ouverture numérique 0,44, soit monomode à une longueur d'onde donnée:

$$\lambda < 2a < 1,74\lambda \quad \text{avec } \lambda > \lambda_c \quad (7.2)$$

Ces fibres vont être testées essentiellement à 1,3 et 1,55 μm . Pour être monomode à la longueur d'onde de 1,55 μm , la fibre doit présenter un diamètre maximal de cœur de 2,70 μm tandis qu'à 1,3 μm , le diamètre maximal tombe à 2,26 μm . Pour réaliser une telle fibre, il faut multiplier les étapes d'étirage-manchonnage afin de diminuer la taille du cœur.

7.6.2. Etapes d'étirage-manchonnage

Le diamètre intérieur des tubes de gaine est limité en pratique à 2,8 mm pour un diamètre extérieur de 10 mm. En une étape de la méthode « barreau dans tube », le rapport maximal potentiel entre le cœur et sa gaine est de $R = \phi_{\text{gaine}} / \phi_{\text{cœur}} = 3,57$. Par exemple, cela donnerait lieu, pour une fibre de diamètre 100 μm , à un cœur de 28 μm , trop grand pour donner des caractéristiques monomodes à cette fibre. Il faut donc passer par plusieurs étapes de manchonnages successives pour réduire suffisamment la taille du cœur.

En moyenne, le diamètre intérieur de tube le plus souvent obtenu est de 3 mm pour un diamètre extérieur de 10 mm. Lors d'un manchonnage, le rapport entre le cœur et la gaine est de $R = 3$. Le tableau 7.2 présente pour des préformes de diamètre extérieur 10 mm, les diamètres de cœur qui seraient obtenus pour des manchonnages successifs de rapport $R = 3$. Après 4 manchonnages, on obtiendrait une préforme quadruple-gaine/cœur de dimension $\phi_{\text{ext}} = 10$ mm et $\phi_{\text{int}} = 81$ μm . Le fibrage de cette préforme sous un diamètre de 200 μm et 300 μm permettrait d'obtenir des fibres de diamètre de cœur inférieur à 2,7 μm et supérieur à 1,55 μm . L'utilisation de la méthode « barreau dans tube » décomposée en 4 étapes de manchonnage et de fibrage permet d'obtenir des fibres monomodes. La figure 7.9 retrace les différentes étapes nécessaires à l'obtention de ces fibres.

Tableau 7.2 : Diamètres théoriques de cœur pour différentes préformes et de fibres à structure quadruple-gaine/cœur pour des manchonnages successifs de rapport $R = 3$.

Préforme	$\phi_{\text{cœur}}$ (mm)
Cœur/gaine	3
Double-gaine/coeur	0,9
Triple-gaine/coeur	0,27
Quadruple-gaine/coeur	0,081
Fibrage	$\phi_{\text{cœur}}$ (μm)
200 μm	1,62
300 μm	2,43

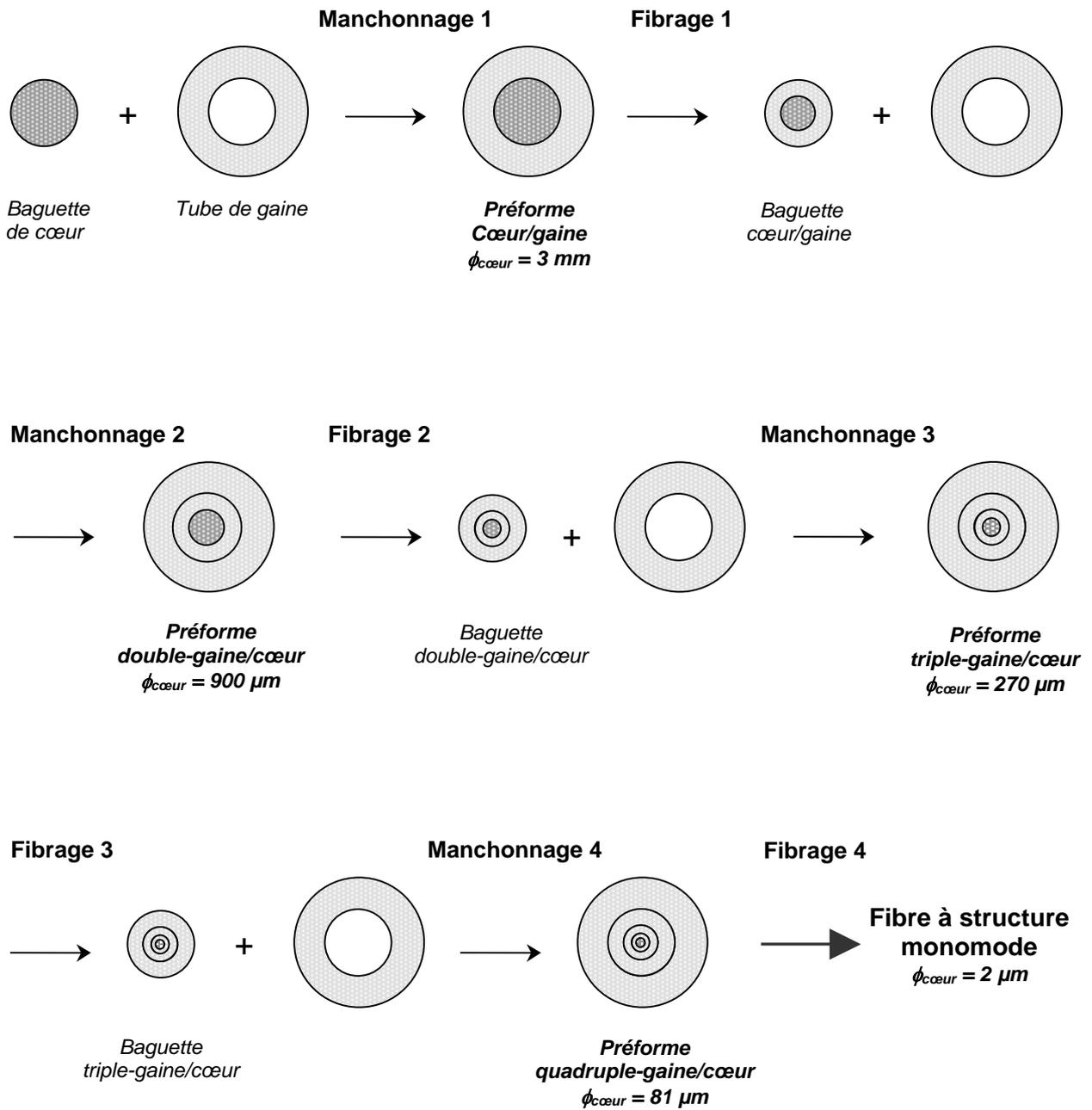


Figure 7.9 : Etapes de la méthode étirage/manchonnage jusqu'à l'obtention d'une fibre à structure monomode.

7.6.3. Fibres à structure monomode

Dans la réalité, tous les tubes ne sont pas rigoureusement identiques dans leurs dimensions intérieures et extérieures, ce qui se traduit par des rapports $R = \phi_{\text{gaine}} / \phi_{\text{cœur}}$ qui varient au cours des manchonnages. Les manchonnages et les fibrages qui ont été réalisés ont été répertoriés dans le tableau 7.3 regroupant les rapports théoriques et réels des 4 étapes de manchonnage/fibrage ainsi que les diamètres de cœur en découlant, dans le cas de fibrages de 200 et 300 μm de diamètre. Les rapports théoriques $R_{\text{théorique}}$ ont pu être établis à partir des dimensions des tubes et des baguettes durant les 4 étapes de la méthode “barreau dans tube” et comparés aux rapport réels $R_{\text{réel}}$, déterminés par mesure sur fibre de la taille du cœur et des gaines périphériques.

Tableau 7.3 : Rapports théoriques et réels des 4 étapes de manchonnage/fibrage, diamètres de cœur dans le cas d’un fibrage de 200 et 300 μm de diamètre.

	$R_{\text{théorique}}$	$R_{\text{réel}}$	$\phi_{\text{cœur}} (\mu\text{m})$ ($\phi_{\text{fibre}} = 200 \mu\text{m}$)	$\phi_{\text{cœur}} (\mu\text{m})$ ($\phi_{\text{fibre}} = 300 \mu\text{m}$)
Cœur/gaine	3,3	3,3	60	90
Double-gaine/cœur	10,4	10,2	20	30
Triple-gaine/cœur	35,6	34,1	6	9
Quadruple-gaine/cœur	115,6	109,2	1,8	2,7

Les dimensions du cœur et des gaines sont mesurées sur fibre par mesure directe au microscope optique et par profils de composition grâce à l’EDS et au MEB. Les profils de concentration visible sur la figure 7.10 montrent l’évolution des concentrations en germanium et antimoine lors du passage de l’interface cœur-gaine. La mention SEI, exprimée en unités arbitraires, concerne les électrons secondaires de plus faibles énergies, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés. Le profil obtenu est représentatif de la surface de l’échantillon. Cette analyse topographique permet d’affiner la détermination de l’interface cœur-gaine. La figure 7.10 (a) représentant le profil de concentration d’une fibre double-gaine/cœur de diamètre 336 μm , indique un diamètre de cœur de 33 μm ce qui correspond à un rapport $R = 10,2$. Dans le cas de la fibre triple-gaine/cœur de diamètre 290 μm visible sur la figure 7.10 (b), le cœur a un diamètre d’environ 8,5 μm .

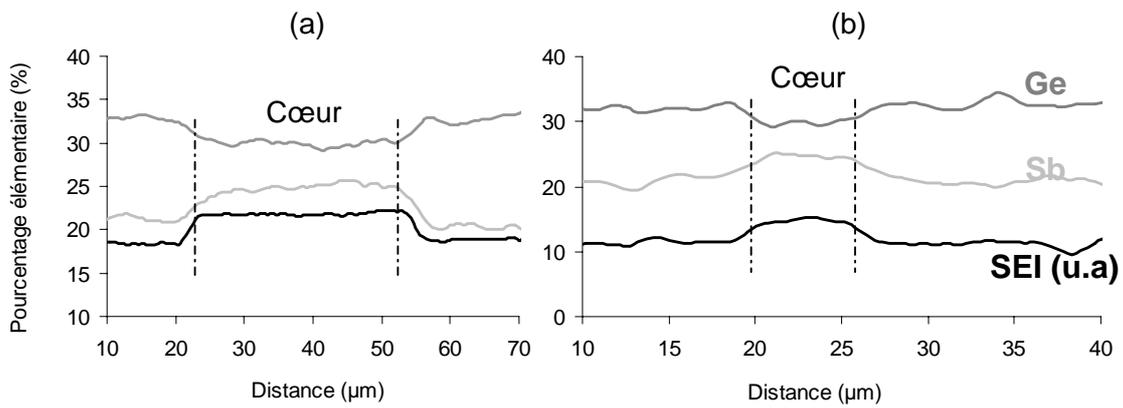


Figure 7.10 : Profil de concentration d'une fibre 2S2G double-gaine/cœur de diamètre 336 μm .

Le quatrième et dernier fibrage permet d'obtenir une fibre à structure monomode, c'est à dire une fibre de diamètre de cœur compris entre 2,7 et 1,55 μm . Des fibres de diamètres extérieurs de 200 μm et 300 μm ont été fibrées, assurant des diamètres de cœur compris entre 2,7 et 1,7 μm . Les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir une image en contraste de composition. La figure 7.11 montre le contraste existant entre le cœur central et les trois premières gaines pour cette fibre de diamètre 300 μm . Les zones sombres correspondent à des trous d'air dûs à des rétreints incomplets. Le point central blanc localise le cœur. Les interfaces coeur-gaine et gaine-gaine sont également visibles par contraste en raison de contraintes locales. A cause du faible contraste existant dans les conditions de l'analyse EDS, la taille du cœur n'a pu être mesurée.

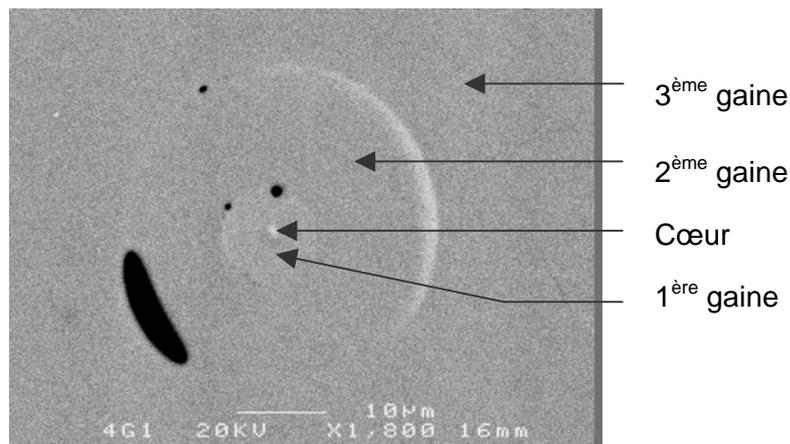


Figure 7.11: Image en contraste de composition (MEB) d'une section de fibre 2S2G à structure monomode.

7.6.4. Caractérisation optique

Cette caractérisation est effectuée à la longueur d'onde des télécommunications de 1,55 μm . La spectroscopie en champ proche est basée sur le couplage d'un faisceau incident dans une fibre optique à analyser. Une onde lumineuse monochromatique ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) est injectée en entrée d'une fibre en verre de sulfures. Le profil du signal transmis est visualisé en sortie de fibre grâce à une caméra infrarouge. On peut ainsi mettre en évidence le guidage dans le cœur d'une fibre ainsi que les profils de modes y circulant.

Deux types de bancs optiques ont été utilisés pour ces caractérisations. Un premier banc très simple, décrit sur la figure 7.12, comprenant une diode laser de puissance 3 mW à 1,55 μm , une lentille de focalisation en entrée, un objectif de microscope en sortie pour collecter l'image sur la caméra infrarouge. L'injection dans la fibre se fait grâce à un micropositionnement dans les trois directions de l'espace. Les mesures effectuées sont en champ proche car la sortie de fibre est placée au foyer de l'objectif. L'image observée sur la caméra infrarouge est l'image de la sortie de fibre.

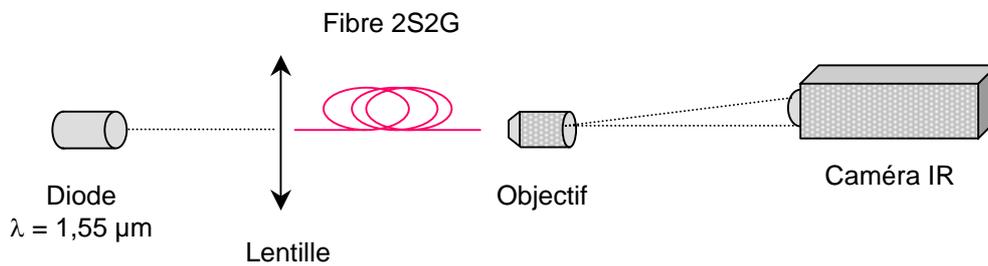


Figure 7.12 : Banc de caractérisation optique en champ proche.

Une mesure en champ proche sur 15 cm de fibre 2S2G à structure monomode a été réalisée avec ce banc de caractérisation. Il permet de réaliser des mesures qualitatives : le ou les modes guidés dans le cœur ont pu être mis en évidence comme le montre la figure 7.13. D'autres parties guidantes sont visibles et correspondent a priori à des modes de contraintes.

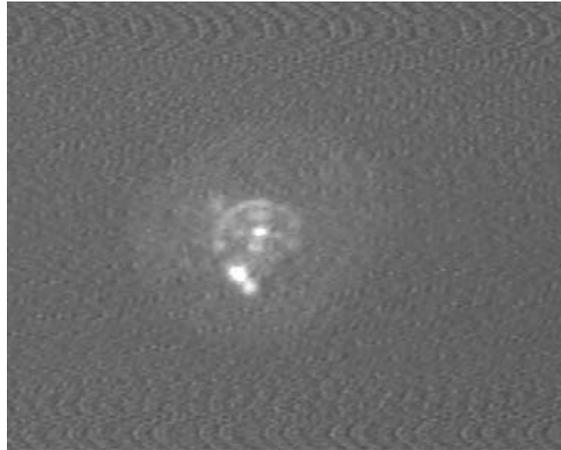


Figure 7.13 : Visualisation en champ proche de modes guidés dans le cœur de la fibre.

Un deuxième banc, plus complexe, a été utilisé pour caractériser les profils d'intensité des modes. Ces mesures quantitatives ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire d'Optronique de l'ENSSAT à Lannion au CCLO (Centre Commun Lannionais d'Optique). La figure 7.14 schématise l'ensemble des éléments formant le banc optique.

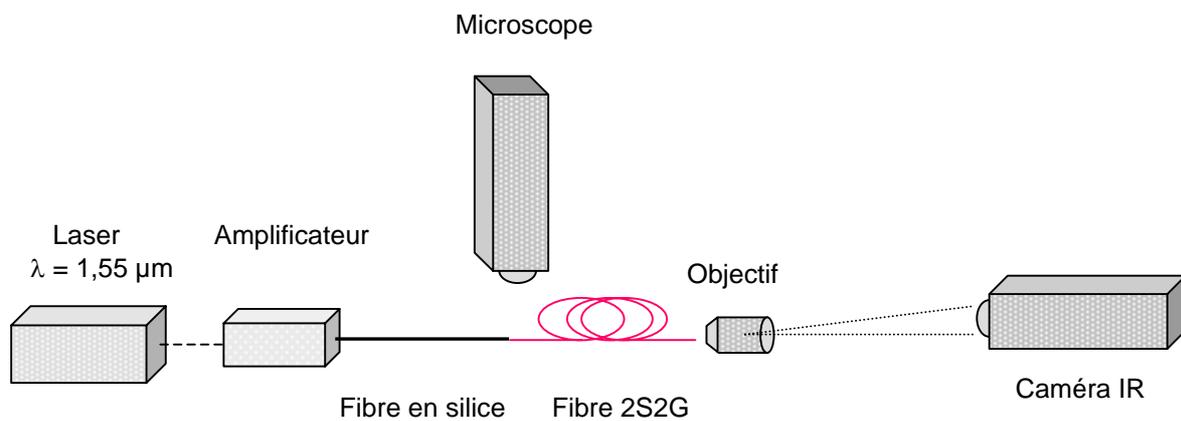


Figure 7.14 : Banc de caractérisation en champ proche.

La lumière monochromatique émise par un laser ($\lambda = 1540$ nm) est amplifiée (27 dB/m) puis guidée par une fibre optique monomode en silice vers la fibre à analyser. Pour parfaire l'injection, un microscope optique permet de contrôler l'alignement des deux fibres en x et y. Le couplage des deux fibres est optimisé par micropositionnement dans les trois directions de l'espace. La sortie de fibre est placée au foyer de l'objectif grossissant pour permettre de focaliser l'image sur la caméra infrarouge. Un traitement informatique analyse les profils d'intensité en trois dimensions des modes guidés dans le cœur. Le mode fondamental LP_{01} peut être approximé par une forme gaussienne. Les profils de mode peuvent donc être déterminés par extrapolation gaussienne de l'intensité.

Pour optimiser le couplage entre l'injection et la fibre de chalcogénure de diamètre de cœur de $2\ \mu\text{m}$, la fibre d'injection est une fibre de silice de diamètre de mode de $2\ \mu\text{m}$. En raison de la petite taille du cœur, un objectif $\times 80$ a été utilisé. Afin de limiter la présence de modes parasites circulant dans la gaine, les fibres sont recouvertes de gallium fondu ($T_f = 29\ ^\circ\text{C}$) sur quelques centimètres. Le gallium d'indice 2,4 à 870 nm absorbe fortement les modes de la gaine toute proche et les réfléchit très peu. Après avoir affiné les réglages de l'injection, seuls les modes de cœur sont visibles.

La figure 7.15 montre l'intensité lumineuse détectée en sortie de fibre et les profils de l'intensité détectée dans deux directions radiales du mode. Le mode fondamental est le seul guidé dans le cœur et est visible par la présence d'une tache lumineuse circulaire qui correspond à la géométrie de la fibre. La distribution de l'intensité dans la direction radiale est assimilée à une gaussienne caractéristique du mode fondamental. On retrouve sur cette figure le halo lumineux, visible également sur la figure 7.13, qui correspond à des modes résiduels de gaine lié au guidage par contrainte de la première gaine entourant le cœur. La tache lumineuse en haut de l'image est due à un artefact lors de la manipulation.

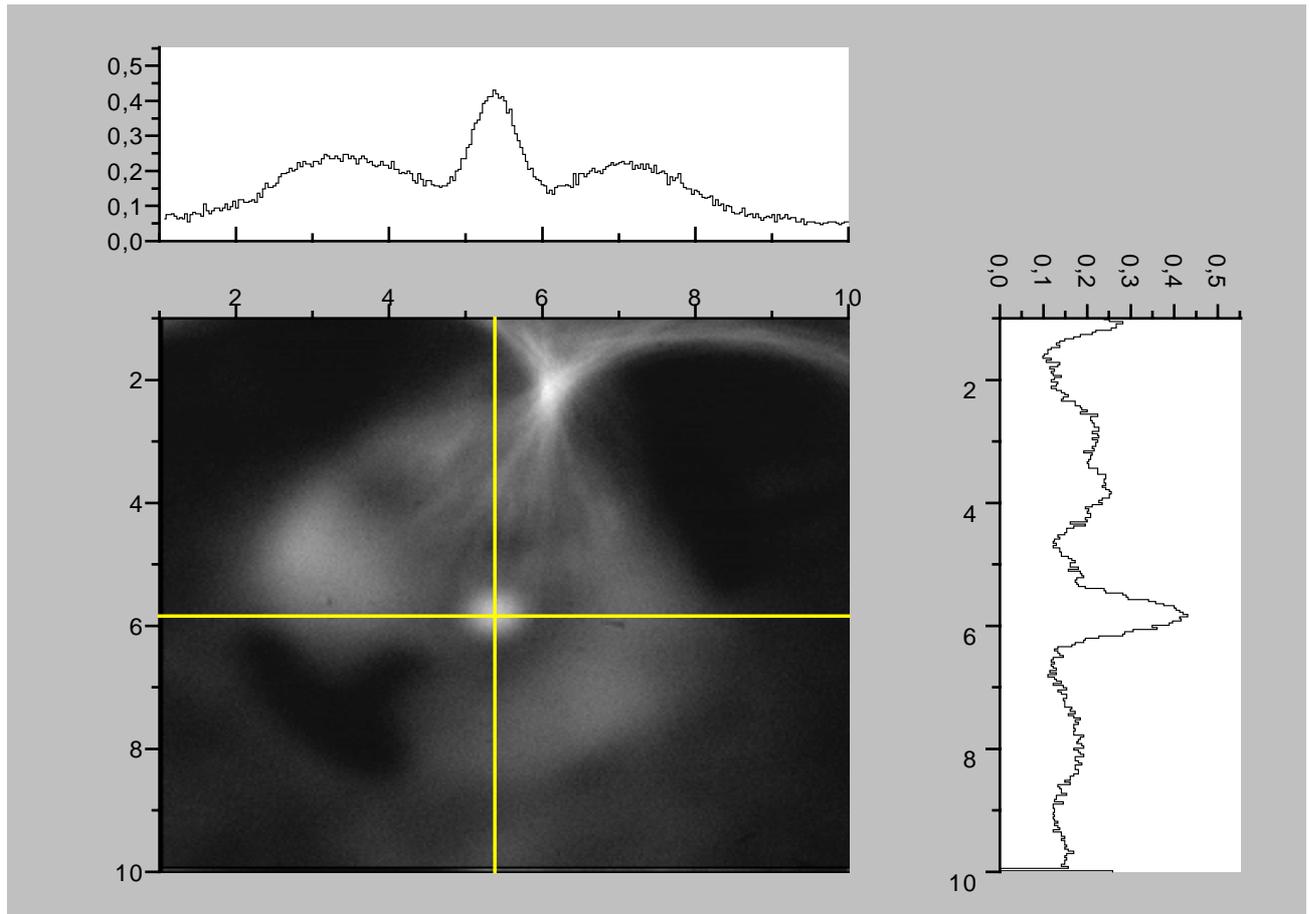


Figure 7.15 : Image en champ proche et profil d'intensité du mode guidé dans le cœur de la fibre.

Tableau 7.4 : Bilan des caractéristiques de la fibre monomode en verre 2S2G.

Indice du verre de cœur	2,36
Indice du verre de gaine	2,32
Ouverture numérique	0,44
Diamètre du cœur	1,7 μm
λ_c	977 nm
Diamètre de mode	2 μm

Par extrapolation gaussienne des profils du mode et par comparaison avec le champ proche de la fibre référence, le diamètre du mode fondamental, déterminé à mi-hauteur de la gaussienne, mesure $2\ \mu\text{m}$ à $1,55\ \mu\text{m}$. Le tableau 7.4 récapitule les caractéristiques à $1,55\ \mu\text{m}$ obtenues pour la fibre 2S2G dopé 0,1 % Tm^{3+} . En raison des difficultés d'injection, des caractérisations telles que l'atténuation, la dispersion et non-linéarité ne pourront être effectuées dans cette fibre.

8. Conclusion

La mise en forme des verres constitue une part importante de l'étude des verres à basse énergie de phonons pour l'amplification optique. La fibrabilité des verres et la possibilité d'élaborer des préformes monomodes représentent une condition *sine qua non* à leur utilisation.

Au cours de cette étude, les paramètres de fibrage ont été optimisés. Le fibrage du verre 2S2G est à présent bien contrôlé. Il est également apparu possible d'obtenir des préformes double-indices par utilisation de la méthode barreau-dans-tube. Ainsi des fibres multimodes ont été obtenues et étudiées en terme de spectroscopie des ions Tm^{3+} et Dy^{3+} . Cet effort pour obtenir des fibres double-indices a abouti sur l'élaboration d'une fibre monomode en verre 2S2G de diamètre de cœur de $2\ \mu\text{m}$. Le diamètre du mode fondamental est de $2\ \mu\text{m}$ à $1,55\ \mu\text{m}$.

La mise en forme de fibres monomodes nécessite d'être optimisée afin de limiter les défauts aux interfaces cœur-gaine qui peuvent générer des pertes. Il est envisagé d'utiliser une méthode de fibrage par aspiration, ne faisant appel qu'à une seule étape d'étirage-manchonnage. On peut ainsi faire colmater un tube de verre de gaine autour d'une fibre de verre de cœur entraînant immédiatement l'étirage de fibres à structure cœur-gaine à petit cœur.

Bibliographie

- [1] M. Yamada, M. Shimizu, Y. Ohishi, J. Temmyo, M. Wada, T. Kanamori, M. Horiguchi, S. Takahashi, IEEE, Photon. Technol. Lett., 9 (1992), 994.
- [2] R. Mossadegh, J.S. Sanghera, D. Schaafsma, B.J. Cole, V.Q. Nguyen, R.E. Miklos, I.D. Aggarwal, J. Lightwave Technol., 161, (1998) 214.
- [3] A. Mori, Y. Ohishi, T. Kanamori, S. Sudo, Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 1230.
- [4] H. Tawarayama, E. Ishikawa, K. Itoh, H. Aoki, H. Yanagita, K. Okada, K. Yamanaka, Y. Matsuoka, H. Toratani, Optical Fiber Conference, Victoria, Canada, PD1-1, published by the Optical Society of America, Washington, DC, 1997.
- [5] J. Heo, Y.B. Shin, J. Non-Cryst. Solids, 196 (1996) 162.
- [6] K. Abe, H. Takebe, K. Morinaga, J. Non-Cryst. Solids, 212 (1997) 143.
- [7] E. Snitzer, K. Wei, US Patent N° 5379 (1995) 149.
- [8] D.W. Hewak, R.C. Moore, T. Schweizer, J. Wang, B. Samson, W.S. Brocklesby, D.N. Payne, E.J. Tarbox, Electron. Lett. 32 (1996) 384.
- [9] D.W. Hewak, R.S. Deol, J. Wang, G. Wylangowski, J.A.M. Neto, B.N. Samson, R.I. Laming, W.S. Brocklesby, D.N. Payne, A. Jha, M. Poulain, S. Otero, S. Surinach, M. D. Baro, Electron Lett., 1993, 29, 237.
- [10] A.B. Seddon, M.A. Hemingway, Phys. Chem. Glasses 35 (1994) 210.
- [11] V. Krasteva, A. Yurkina, D. Marchewirth, G. Sigel Jr., J. Non-Cryst. Solids, 213/214 (1997) 304.
- [12] K. Itoh, H. Yanagita, J. Non-Cryst. Solids, 256/257 (1999) 1-5.
- [13] Yann Guimond, Thèse de l'université de Rennes I, 1998.
- [14] C. Yeh, Handbook of fiber optics, Academic Press, Inc. San Diego, (1990).
- [15] H.C. Van de Hulst, Light scattering by small particles, Wiley, New York, (1957).
- [16] Irène et Michel Joindot, Les télécommunications par fibres optiques, Ed. Dunod, 1996.
- [17] Gabriel Rault, Thèse de l'université de Rennes I, 2001.
- [18] R.D. Driver, G.M. Leskowitz, LE. Curtiss, D.E. Moynihan, L.B. Vacha, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol 172, 1990, 169.
- [19] Z.U. Borisova, Glassy semiconductors, Ed. Plenum Press, New York, (1981) 193.
- [20] Valentina. F. Kokorina, Glasses for Infrared Optics, CRC Press, 1996.
- [21] S. Sakaguchi, Y. Hibino, Y. Ohishi, S. Takahashi, J. Mat. Sci. Lett., vol 6, (1987), 1040.

- [22] D.C. Tran, C.F. Fisher, G.H. Sigel, *Electron Lett.*, vol 18, (1982) 657.
- [23] S. Sakaguchi, Y. Terunuma, Y. Ohishi, S. Takahashi, *J. Mat. Sci. Lett.*, vol 6, (1987) 1063.
- [24] Y. Ohishi, S. Sakaguchi, S. Takahashi, *Electron. Lett.*, vol 22, (1986) 1034.
- [25] H.W. Schneider, A. Staudt, *Mat. Sci. Forum*, vol 67-68 (1991) 303.
- [26] D. Furniss, A.B. Seddon, *J. Non-Cryst. Solids*, 256/257, (1999) 232.
- [27] A. Bornstein, N. Croitoru, E. Marom, *Proc. SPIE, Advances in infrared fibers II*, vol 320, (1982) 102.
- [28] K.J. Beales, J.E. Midwinter, G.R. Newns, C.R. Ray, *Post. Off. Elect. Eng. J*, vol 67, (1974) 80.
- [29] S.Q. Gu, D.A. Turnbull, S.G. Bishop, *IEEE, Photon. Technol. Lett*, vol 8, n°2, 1996, 260-262.

PARTIE B

FIBRES MICROSTRUCTURÉES

1. Introduction

Les fibres microstructurées sont une nouvelle classe de fibre optique qui a émergé récemment [1-4]. Ces fibres proposent des propriétés optiques uniques et une grande liberté dans leur géométrie qui ne sont pas accessibles avec les fibres conventionnelles. Cette nouvelle génération de fibres ouvre diverses applications potentielles dans le domaine des télécommunications avec la régénération 2R, de la métrologie et de la médecine avec les capteurs.

Les fibres microstructurées sont constituées d'un arrangement de trous (généralement d'air) sur la section transverse de la fibre [1]. Cette structure est invariante le long de l'axe de la fibre. Les paramètres qui caractérisent cet arrangement et déterminent leurs propriétés optiques sont définis à la figure 1.1. Les deux paramètres principaux sont l'écartement Λ et le diamètre du trou d qui permettent de définir le rapport d/Λ correspondant à la fraction d'air présente dans la fibre. Le nombre de rangées de trous utilisé pour former la gaine est également un critère important pour réduire les pertes de guidage.

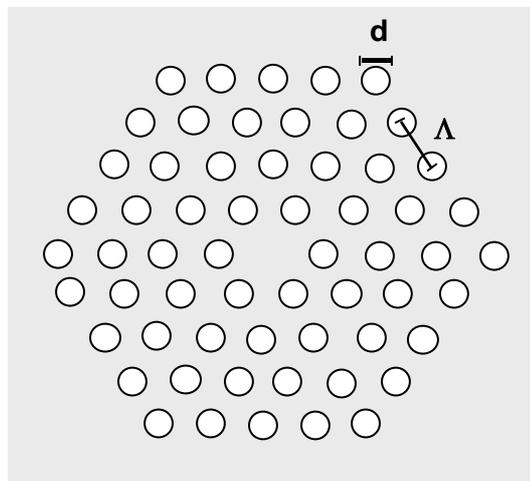


Figure 1.1 : Représentation schématique de la microstructure d'une section de fibre faisant apparaître les paramètres d et Λ .

Il existe deux types de fibres microstructurées dont les mécanismes de guidage diffèrent suivant la nature du cœur. Les fibres à bande interdite photonique (*PBGF*, *Photonic Band Gap Fiber*), constituées d'un cœur vide, présentent un mécanisme de guidage par bande interdite photonique. Pour les fibres à trous (*holey fiber HF*), le cœur est solide et le guidage se fait par réflexion totale interne. Un exemple de ces fibres est présenté à la figure 1.2.

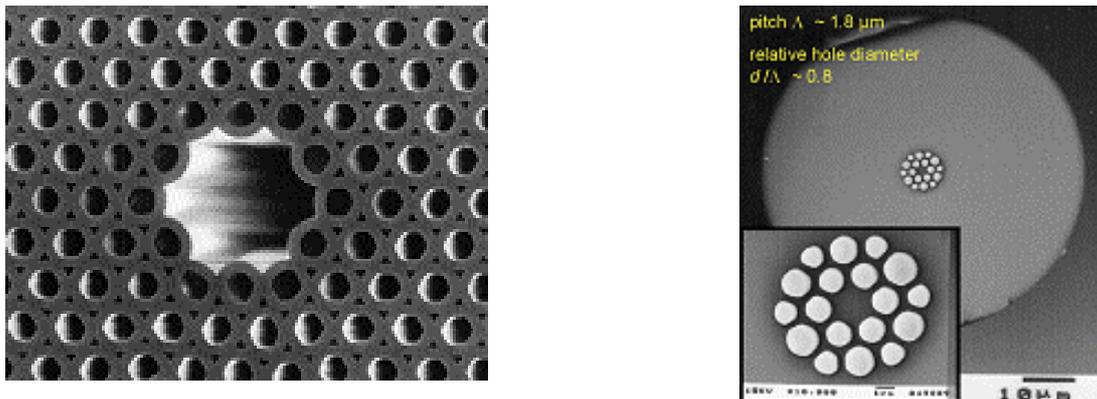


Figure 1.2 : Sections de fibres microstructurées en silice. (a) fibre à bandgap photonique (PBGF, Photonic Band Gap Fiber). (b) fibre à trous (holey fiber HF).

Dans les deux cas, le guidage est lié à la microstructure des fibres plutôt qu'à la différence de composition chimique entre la gaine et le cœur. Ces fibres microstructurées diffèrent des fibres conventionnelles non seulement par leur mécanisme de guidage particulier mais aussi par leur grande flexibilité structurelle et leur fort contraste d'indice. L'indice effectif de la gaine varie très fortement en fonction de la longueur d'onde, ce qui génère des propriétés spectrales uniques. Suivant l'arrangement des trous, il est possible de modifier « à la carte » leurs propriétés de dispersion chromatique et de non-linéarité.

La grande majorité des fibres réalisées jusqu'à présent sont des fibres microstructurées air/silice [1-4]. A ce jour, les pertes sur silice en structure à bande interdite photonique sont encore très élevées, soit 13 dB/km à 1,55 μm sur 100 m, record obtenu par Corning, ce qui retarde la possibilité de transmission de ces fibres sur longue distance. Les pertes sur fibre silice à trous ont été fortement abaissées récemment, 0,28 dB/km à 1,55 μm sur 2 km de fibre par NTT Group. Ainsi, plusieurs applications pouvant intéresser les opérateurs de télécommunication deviennent réalisables d'ici 2015, comme l'amplificateur à fibre silice HF et le déploiement de fibres à trous en silice dans le réseau.

Le développement de fibres microstructurées en matériaux non-silice (plomb-silice, tellurite, bismuth-oxyde) a été tenté récemment en raison des propriétés non-linéaires de ces matériaux [5-9]. Des fibres ont également été réalisées en polymère[10].

Afin de démontrer la faisabilité de fibres en matériau autres que la silice, une fibre à trous en verre de chalcogénure de type GaLaS a été réalisée en 2000 [11]. Les propriétés optiques de ce type de fibre ont été modélisées. L'intérêt des fibres microstructurées en verre de sulfures réside dans la non-linéarité intrinsèque du matériau exacerbée par la microstructure ainsi que le fort indice de ces matériaux. Dans ce contexte nous avons étudié la mise en forme des deux types de fibres microstructurées et les propriétés de ces fibres dans le cas de verres de chalcogénures du système GeGaSbS (2S2G) de compositions $\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ [12].

Dans ce chapitre, une première partie est consacrée aux fibres à bande interdite photonique. La particularité du guidage est abordée ainsi que les applications principales et/ou potentielles de ces matériaux. Enfin, la réalisation et le fibrage de préformes microstructurées en verre 2S2G sont décrits et les fibres obtenues commentées en terme de caractéristiques géométriques.

Dans une deuxième partie, les fibre à trous ou *holey fibers* sont décrites en terme de guidage et de propriétés de dispersion et de non-linéarité. Après présentation de l'intérêt des fibres à trous en verre de sulfures, la fabrication de fibres à trous en verre 2S2G, et leurs caractérisations d'un point de vue modal, sont présentées.

2. Fibres de type bande interdite photonique (PBGF) en verre GeGaSbS

2.1. Principe du cristal photonique

Pour dépasser les limites des circuits électroniques, les physiciens ont cherché à remplacer l'électron, porteur de l'information par le photon, dont la vitesse de déplacement est très supérieure. En 1987, Eli Yablonovitch a l'idée d'utiliser l'analogie entre photon et électron pour créer des bandes interdites de fréquence présentes dans les semi-conducteurs. La périodicité atomique des semi-conducteurs cristallins interdit la propagation des électrons dont l'énergie appartient à des bandes interdites électroniques. Eli Yablonovitch proposa d'obtenir de façon similaire des bandes interdites pour les photons. Ces nouveaux matériaux à bandes interdites photoniques (BIPs) sont appelés cristaux photoniques [13].

Les électrons d'un cristal semi-conducteur ne peuvent pas prendre n'importe quelle énergie: la périodicité du potentiel d'interaction entre les électrons et les atomes conduit à l'existence de bandes d'énergies interdites. De la même façon, un matériau dont l'indice de réfraction varie périodiquement suivant les différentes directions de l'espace pourra présenter des bandes d'énergie interdites pour les photons. Dans certains domaines de longueur d'onde de l'ordre de grandeur de la période du matériau, la lumière ne pourra s'y propager et sera donc réfléchi quelle que soit son incidence. Les propriétés d'un matériau ainsi structuré (spectre de transmission et de réflexion, dispersion) se trouvent complètement modifiées par rapport à celles du matériau massif.

Le BIP le plus simple que l'on peut concevoir est le miroir de Bragg, obtenu par alternance périodique de couches planes diélectriques d'épaisseur optique λ . Ces miroirs réfléchissent la lumière grâce à un phénomène d'interférence constructive entre les différentes couches. Pour certaines longueurs d'onde et certains angles d'incidence, la structure multicouche se comporte alors comme un miroir. Cependant, la pénétration d'une onde électromagnétique dans cette structure multicouche est toujours possible. Pour avoir une bande interdite complète, il est donc nécessaire de fabriquer une structure dont l'indice de réfraction s'étend sur les 3 dimensions. C'est le cas des cristaux photoniques qui sont des miroirs de Bragg à trois dimensions.

Les propriétés optiques des cristaux photoniques deviennent encore plus intéressantes lorsque l'on brise localement la symétrie de la structure. L'insertion intentionnelle de défauts ou de cavités dans la maille cristalline (tout comme l'insertion d'impuretés au sein d'un cristal solide) provoque l'apparition de phénomènes physiques. La micro-cavité laisse passer la lumière pour une longueur d'onde donnée dans la bande interdite du cristal. Pour cette longueur d'onde résonante, l'onde qui se propage dans le cristal se localise à l'intérieur de la micro-cavité. Le développement des BIP ouvre alors des perspectives nouvelles pour les sources optiques en créant les conditions de confinement de la lumière.

2.2. Guidage dans les fibres à bande interdite photonique - Applications

En 1991, Philip Russel proposa le concept de fibres optiques à bande interdite photonique (BIP) mais ce n'est qu'en 1995 que la première fibre à BIP voit le jour [14]. Le concept est basé sur la répartition homogène de trous dans une structure fibrable. Les fibres à BIP sont constituées d'un arrangement régulier de trous d'air qui courent le long de la fibre. On obtient alors un miroir de Bragg à deux dimensions ou fibre à cristal photonique. La taille et la répartition des trous permettent de déterminer les longueur d'ondes et les angles d'incidence pour lesquels la lumière est réfléchi, ce qui définit la bande interdite photonique.

Le principe est le même que dans le cas des cristaux photoniques à trois dimensions. La structure périodique à deux dimensions de la fibre peut présenter des bandes interdites photoniques. Ces fibres requièrent alors un certain degré de régularité dans l'arrangement des trous. En effet, la bande interdite photonique n'existera qu'avec la présence de plusieurs rangées régulières autour du cœur, formant le miroir à deux dimensions.

En rompant la périodicité de la gaine, par exemple par l'insertion d'un trou formant un défaut de faible indice, il est possible d'introduire un mode localisé dans ce défaut, qui constitue le cœur. L'indice de ce mode est alors inférieur à celui de la gaine. Le cœur peut être constitué d'air, d'un autre gaz ou de vide. Sachant que l'air possède des propriétés de transmission supérieures à celles du verre, les pertes seraient alors infimes par rapport à une fibre classique.

L'onde lumineuse est fortement confinée à l'intérieur de ce défaut du fait de la bande interdite photonique, sans se disperser dans la gaine. Plus précisément, les fréquences

appartenant à la bande interdite sont piégées dans le cœur vide et ne peuvent se propager dans la gaine. La gaine réfléchit les longueurs d'onde appartenant à la bande interdite. Illuminons entièrement une fibre à BIP de lumière blanche. Si une longueur d'onde du bleu appartient à la bande interdite, elle est réfléchi par la gaine et propagée dans le cœur vide. Cette fibre apparaîtra illuminée en bleue au niveau du cœur et en jaune dans la gaine.

Dans la perspective d'applications en télécommunication, les fibres à BIP se caractérisent par un guidage quasiment sans perte optique. Elles ouvrent également la possibilité de privilégier une fenêtre de transmission centrée sur le proche IR et sont d'un intérêt particulier dans le cadre de l'interaction entre des gaz et la lumière (capteurs) [15,16]. Parmi les autres applications envisagées par les fibres à BIP, citons l'usinage des matériaux, ces fibres pouvant transporter de fortes puissances (guidage de laser de puissance type CO₂) [4].

2.3. Fibres type bande interdite photonique en verre GeGaSbS

2.3.1. Intérêt des fibres à bande interdite photonique en verre de chalcogénures

Un nombre important de travaux ont déjà été consacrés à la modélisation et à la fabrication de fibres à bande interdite photonique [17,18]. La grande majorité de ces fibres a été réalisée en verre de silice (indice de réfraction $> 1,46$). L'intérêt est considérable pour le développement des fibres à BIP pour la transmission dans le moyen infrarouge ($\lambda > 2 \mu\text{m}$), situé en dehors de la fenêtre de transparence de la silice. Les verres de chalcogénures et les tellurites transmettent dans le moyen et le lointain infrarouge et présentent un indice de réfraction élevé ($n > 2$). Or, dans une fibre à BIP conventionnelle (fraction d'air $> 80 \%$), un indice trop élevé provoque une fermeture du bandgap. Il est donc impossible d'avoir des fibres à BIP transmettant dans l'infrarouge moyen et lointain basées sur ce type de bande interdite.

Depuis peu, un nouveau type de bande interdite, appelée type II, a été observé par le biais de simulations numériques des propriétés d'une fibre à BIP en verre de chalcogénure [19]. Cette bande interdite de type II se produit essentiellement dans des fibres à arrangements

triangulaires, présentant un indice élevé ($n > 2$) et une fraction d'air d'environ 60 %, plus faible qu'à l'accoutumée. Le guidage à faible perte dans l'infrarouge moyen et lointain sur fibres à BIP est donc réalisable, ce qui rend possible, par exemple, des applications supplémentaires telles que la spectroscopie dans le moyen infrarouge, les LIDAR et le guidage de faisceau laser CO₂. Les verres 2S2G présentent un indice de réfraction de 2,36 et pourrait avoir une application dans ces domaines.

2.3.2. Préparation de fibres à bande interdite photonique GeGaSbS

La majorité des fibres microstructurées de silice produites à ce jour a été fabriquée en utilisant la technique de l'empilement. Celle-ci consiste à tirer une fibre à partir d'une préforme constituée de tubes capillaires empilés dans une configuration le plus fréquemment triangulaire.

La préforme peut également être obtenue par extrusion d'un lingot de verre. Cette technique offre la possibilité de réaliser des microstructures à arrangement complexe, inenvisageables par empilement.

Dans le cas des verres 2S2G, la technique de l'empilement a été utilisée. Avant de pouvoir mettre en forme des préformes microstructurées, il est nécessaire de passer par la mise en forme de capillaires en verre 2S2G ce qui n'avait jamais été réalisé auparavant.

Fibrage d'un capillaire 2S2G

Un capillaire est une baguette creuse de faible dimension (< 2 mm). Le fibrage d'un capillaire se déroule dans les mêmes conditions que l'obtention d'une baguette de verre (cf chapitre IV.A § 7.3). Le barreau de verre massif est ici remplacé par un tube de verre de gaine 2S2G de composition Ge_{21,2}Ga₅Sb₈S_{65,8}, obtenu par « rotational casting » (cf chapitre IV.A § 7.2).

L'extrémité du barreau est chauffée jusqu'à obtention d'une goutte de fibrage. La fibre creuse est étirée jusqu'au tambour d'enroulement où elle est fixée. Les paramètres de fibrage (température de consigne du fibrage, vitesse de descente préforme et vitesse d'enroulement du tambour) sont ensuite ajustés de manière à obtenir une fibre d'un diamètre supérieur 200 μ m, sur quelques mètres. Après stabilisation du diamètre de la fibre, les paramètres de fibrage sont modifiés de manière à former un capillaire de diamètre plus élevé dont la longueur peut

atteindre la hauteur de la tour de fibrage, soit 4 mètres. On obtient un capillaire en verre de gaine. Le tableau 2.1 donne les paramètres de fibrage pour l'obtention d'un capillaire de diamètre 700 μm .

Ces paramètres ont été établis de façon à empêcher le colmatage du capillaire pendant le fibrage et à conserver la proportionnalité entre les dimensions du tube de verre et du capillaire. Ces deux points constituaient les verrous technologiques qu'il convenait de lever pour obtenir des fibres microstructurées.

Tableau 2.1 : Paramètres de fibrage pour l'obtention d'un capillaire 2S2G de diamètre 700 μm .

Diamètre préforme (mm)	10,5
Température ($^{\circ}\text{C}$)	520
Tension de la fibre (g)	< 20
Diamètre fibre (μm)	Diamètre capillaire (μm)
250	700
Vitesse de descente préforme (mm/min)	
1	5
Vitesse d'enroulement du tambour (m/min)	
1,78	1,14

Préforme microstructurée

L'empilement classique des fibres microstructurées est la configuration triangulaire. Cette configuration a également été choisie pour les fibres en verre 2S2G. L'empilement peut être constitué de plusieurs rangées de capillaires, sachant que la première rangée autour du cœur doit contenir un nombre de capillaires multiple de six pour être dans une configuration triangulaire. Après fibrage, le capillaire est sectionné en segments de même longueur. La longueur des segments correspond à la longueur du tube en verre de gaine qui viendra entourer l'empilement de capillaires.

Les capillaires sont empilés à l'intérieur du tube de gaine, autour d'un cœur vide correspondant à l'absence d'un ou plusieurs capillaires. Les capillaires sont collés un à un, à une des extrémités du tube. La figure 2.1 présente la coupe schématique d'une préforme microstructurée pour l'obtention de fibres à bande interdite photonique .

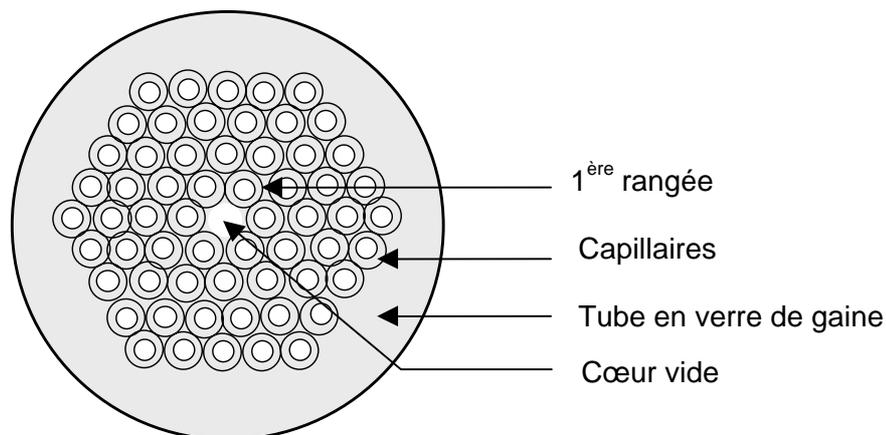


Figure 2.1 : Coupe schématique d'une préforme microstructurée ($\phi = 10$ mm).

Il est important d'utiliser un tube pour maintenir l'ensemble des capillaires. En effet, lors d'un essai préliminaire avec un barreau comprenant uniquement un empilement de sept capillaires (un central et six périphériques), le fibrage a généré sept fibres indépendantes les une des autres correspondant à autant de capillaires. L'utilisation d'un tube enveloppant l'ensemble permet un fibrage solidaire des capillaires ainsi qu'une meilleure répartition de la chaleur pendant le fibrage.

Préforme type bande interdite photonique

La préforme a été réalisée en empilant en configuration triangulaire 6 capillaires de composition $\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$ autour d'un capillaire central, l'ensemble étant maintenu dans un tube-enveloppe de même composition. Le tableau 2.2 indique les dimensions des différents éléments constituant la préforme microstructurée.

Le fibrage d'une préforme microstructurée se déroule avec les mêmes paramètres et dans les mêmes conditions qu'un fibrage d'une fibre conventionnelle en verre 2S2G. Le tableau 2.3 concentre les paramètres du fibrage d'une fibre type bande interdite photonique de 500 μm de diamètre.

Tableau 2.2 : Dimensions des éléments assemblés constituant la préforme microstructurée.

Dimensions préforme	ϕ_{ext} (mm)	ϕ_{int} (mm)	d/Λ théorique
Tube	9,9	4,4	
Capillaire central	1,2	0,47	0,37
Faisceau de capillaires	1,6	0,59	

Tableau 2.3 : Paramètres de fibrage d'une fibre type bande interdite photonique de 500 μm de diamètre.

Température (°C)	555
Tension de la fibre (g)	20
Diamètre fibre (μm)	500
Vitesse de descente préforme (mm/min)	4
Vitesse d'enroulement du tambour (m/min)	1,57

La section de la fibre obtenue est montrée à la figure 2.2. Certains capillaires se sont comblés, le capillaire central n'occupe pas parfaitement l'espace central. La régularité de l'empilement d'origine n'est pas conservée ce qui interdit tout effet de confinement par bande interdite photonique. Ce premier essai démontre cependant qu'il est possible d'étirer ensemble plusieurs capillaires, solidarisés par un tube extérieur.

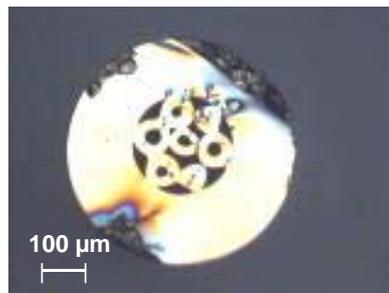


Figure 2.2 : Section au microscope optique d'une fibre en verre 2S2G, type bande interdite photonique.

D'autres fibres de ce type ont été réalisées en verre 2S2G mais n'ont pas été caractérisées. Ces différents fibrages ont permis de mieux maîtriser ces étapes délicates d'étirage. On a ainsi pu observer dans les premiers mètres suivant la goutte une modification importante, voire une disparition du motif de la microstructure. La figure 2.3 présente les étapes chronologiques des premiers mètres de fibrage d'une autre fibre de type BIP. Dans un premier temps, les capillaires, qui ne sont pas tous présents, se sont comblés. Progressivement, la microstructure se met en place ce qui correspond au passage de la phase transitoire du fibrage vers la phase dynamique. Il est à noter l'organisation quasi-parfaite des cinq premiers trous autour du cœur dans la fibre finale.



Figure 2.3 : Etapes chronologiques des premiers mètres de fibrage d'une fibre microstructurée.

3. Fibres à trous (HF) en verre GeGaSbS

Ce type de fibre, connu sous l'appellation de fibre à trous ("*holey fiber*" *HF*s) ou encore de fibres microstructurées à guidage d'indice (*index-guiding fibres*), guide la lumière grâce au principe de la réflexion totale interne.

La présence de trous, ordonnés ou pas [20], diminue l'indice de réfraction effectif de la gaine, confinant plus ou moins fortement la lumière dans le cœur solide. Ces fibres sont monomodes sur une large bande et présentent des caractéristiques de dispersion chromatique et de non-linéarité façonnables "sur-mesure". Les fibres photoniques ouvrent ainsi la voie à une ingénierie de la dispersion et de la non-linéarité.

Les fibres à trous en verre de chalcogénures sont des composants potentiels fortement non-linéaires, permettant la régénération tout-optique par exemple. Les fibres à trous à faible aire effective présentent, par leur géométrie, une forte non-linéarité tandis que les fibres en verre de chalcogénures présentent intrinsèquement des indices non-linéaires 100 fois plus élevés que la matrice silice [21].

La régénération tout-optique permet de minimiser l'accumulation de bruit sur les lignes haut débit, responsable de la limitation de la distance de propagation. Une vue possible pour mettre en œuvre cette régénération est l'automodulation de phase dans une fibre fortement non-linéaire [22]. Un brevet concernant les fibres microstructurées à fortes non-linéarités, notamment des fibres en verre de sulfures (Ge-As-S, Ge-Ga-Ba-S), a été déposé [23].

3.1. Propriétés des fibres à trous : généralités

3.1.1. Mécanisme de guidage

Par opposition aux fibres à bande interdite photonique, les fibres à trous se caractérisent par un cœur solide. Le cœur, d'indice n_c , est donc de même composition que le reste du matériau. Il peut cependant être modifié par addition d'un dopant par exemple. La répartition ordonnée de trous d'air autour du cœur confère à la gaine un indice effectif de gaine n_{g_eff} , qui correspond à un indice moyen. Le guidage dans les fibres à trous est réalisé par réflexion totale interne car $n_c > n_{g_eff}$, comme dans le cas des fibres conventionnelles.

Dans une fibre conventionnelle d'indice de gaine n_g et d'indice de cœur n_c , la fréquence normalisée V détermine la longueur d'onde de coupure du deuxième mode, traduisant la frontière entre le guidage monomode et multimode. Une fibre standard est monomode pour une valeur de fréquence normalisée V inférieure à 2,405 et définie par la relation 3.1:

$$V = \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right) \cdot n_c < 2,405 \quad (3.1)$$

Le même concept a été appliqué aux fibres à trous. Ainsi, la fréquence normalisée effective V_{eff} est fonction de Λ et n_{g_eff} comme le propose la formule 3.2 [24]. Des calculs numériques ont montré que le second mode se propage à partir de la valeur $V^* = \pi$.

$$V_{eff} = \left(\frac{2\pi\Lambda}{\lambda}\right) \sqrt{n_c^2 - n_{g_eff}^2} < \pi \quad (3.2)$$

Cette relation signifie que l'on peut ajuster les paramètres de la microstructure pour être dans des conditions monomodales. Les combinaisons de ces paramètres, et donc les conditions de monomodicité, sont multiples. Les paramètres de la microstructure peuvent être fixés de telle manière que la fibre soit monomode sur un large domaine spectral.

3.1.2. Domaine monomode

Les fibres à trous présentent une forte dépendance en longueur d'onde de l'indice effectif de gaine [1]. Quand la longueur d'onde diminue, le champ modal est fortement

confiné dans le cœur et s'étend peu vers les trous, ce qui augmente l'indice effectif de la gaine. La structure peut ainsi devenir monomode aux courtes longueurs d'onde car Δn diminue. De même, aux longueurs d'onde plus élevées, le champ s'étend beaucoup plus dans la gaine réduisant la valeur de l'indice effectif n_{g_eff} . Cette variation importante de n_{g_eff} avec la longueur d'onde contrecarre la dépendance classique de V avec la longueur d'onde.

Le domaine monomodal est ainsi étendu aux courtes longueurs d'onde. Il est possible de former des structures guidantes avec une gamme étendue voire infinie de conformation monomode même si le diamètre de cœur est grand. Différents modèles de calculs ont démontré un domaine monomode infini (quelle que soit la longueur d'onde et quel que soit le rayon de cœur) pour un rapport $d/\Lambda < 0,406$ dans la silice [1,25-29]. La figure 3.1 montre le domaine monomode d'une fibre à trous [27]. Pour $d/\Lambda > 0,4$, la fibre subit les mêmes conditions de monomodicité qu'une fibre conventionnelle, à savoir la dépendance en longueur d'onde. Il existe alors un écartement Λ maximum à ne pas dépasser pour rester monomode à une longueur d'onde donnée. Ces valeurs sont issues de modélisations pour des fibres en silice. Aucune modélisation n'a été réalisée pour des verres d'indices plus élevés.

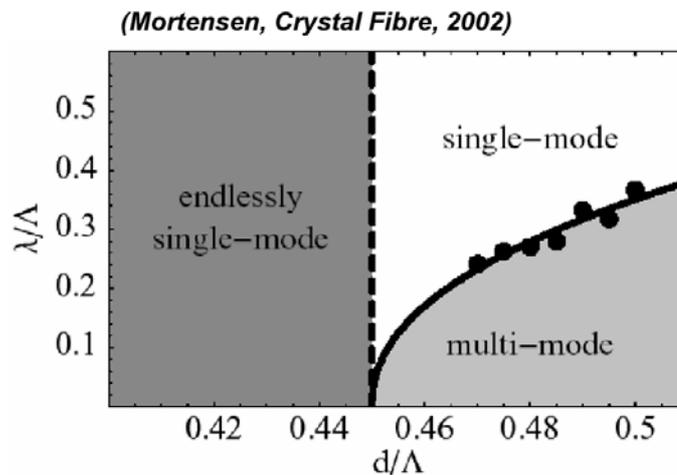


Figure 3.1 : Condition de monomodicité $d/\Lambda < 0,406-0,45$ [27].

Dans des fibres à trous, le nombre de modes guidés est fonction de la taille des trous relatifs à leur espacement, le type de réseau choisi pour la gaine (triangulaire), la longueur d'onde et la taille du cœur relatif au réseau. La relation entre le nombre de modes et la structure peut être comprise qualitativement en admettant que la lumière se propageant dans la

gaine est modulée par la périodicité spatiale du réseau. La gaine joue le rôle d'une passoire à modes [30].

La figure 3.2 illustre la répartition des champs des modes guidés dans une fibre à trous dans le cas du régime monomode [4]. Si les lobes des modes d'ordres supérieurs sont suffisamment fins pour fuir par les ponts de matière existant entre les trous à la périphérie du cœur, ces modes se propagent dans la gaine [31]. Le mode fondamental reste alors confiné dans le cœur en raison de sa morphologie (de type gaussien). C'est le cas du régime monomode. Dans le cas multimodal, les lobes des modes de cœur guidés sont spatialement plus larges que les ponts de matière, ces modes sont incapables de se propager dans la gaine et sont alors piégés dans le cœur.

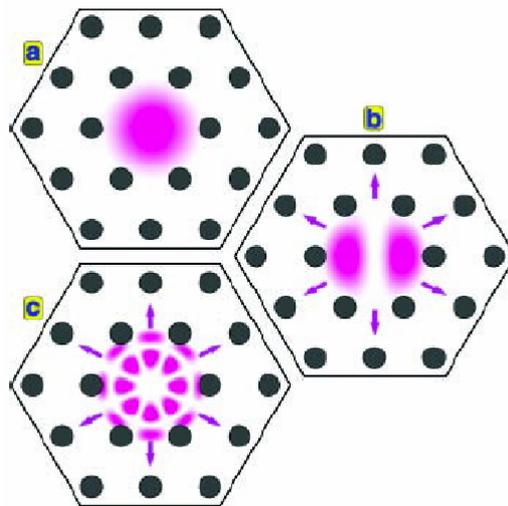


Figure 3.2 : Répartition des champs des modes guidés dans une fibre à trous dans le cas du régime monomode: le mode fondamental (a) ne fuit pas contrairement aux modes de cœur d'ordres plus élevés (b) et (c) [4].

3.1.3. Aire effective de mode

L'aire effective du mode est ajustable grâce à la géométrie. En faisant varier simplement les dimensions des motifs, les fibres peuvent présenter des largeurs de mode s'échelonnant sur 3 ordres [32]. Les fibres à petite aire modale peuvent être utilisées comme base de composants à effet non-linéaire, tandis que les fibres à large mode permettent des utilisations à haute énergie. Des aires effectives de modes de 1 à 1000 μm^2 peuvent être atteintes. Pour les fibres conventionnelles, l'aire effective de mode s'échelonne entre 10 et 200 μm^2 .

Fibre à large aire modale

Les fibres à grande aire modale sont intéressantes notamment pour le transport de faisceaux laser de forte puissance. Des fibres conventionnelles monomodes à large aire modale peuvent être réalisées en réduisant l'ouverture numérique et en augmentant le diamètre du cœur. Les fibres à trous proposent une alternative intéressante, notamment par rapport à la différence d'indice entre le cœur et la gaine [33]. Des fibres à trous à large aire modale peuvent être réalisées en jouant sur les paramètres de la microstructure : un fort Λ ($\Lambda > 5 \mu\text{m}$) et/ou un rapport air/matière d/Λ faible ($d/\Lambda < 0,3$) [2].

Fibres non-linéaires

Une des applications prometteuses de la technologie des fibres à trous est le développement de composants fibrés basés sur des effets non-linéaires [34]. En modifiant légèrement les paramètres de la microstructure, l'aire modale effective peut couvrir 3 ordres de magnitude ce qui se répercute les propriétés non-linéaires [32]. Les effets non-linéaires sont d'un grand intérêt dans une large gamme d'applications, à savoir la régénération optique, la conversion de longueur d'onde, le démultiplexage optique et l'amplification Raman.

La non-linéarité effective γ [35] d'une fibre est définie par la relation 3. 3:

$$\gamma = \frac{2\pi n_2}{\lambda \cdot A_{\text{eff}}} \quad (3.3)$$

avec n_2 indice non-linéaire du matériau, λ longueur d'onde et A_{eff} aire effective du mode. Pour augmenter γ , il faut réduire A_{eff} .

Dans le cas des fibres conventionnelles, il est nécessaire de réaliser des fibres à faible diamètre de cœur. La non-linéarité effective d'une fibre de silice standard est de $\gamma \approx 1 \text{ W}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$ à 1550 nm et peut être multipliée par 20 en utilisant des fibres de silice conventionnelles à petits cœurs [36].

Les fibres à trous présentent des ouvertures numériques beaucoup plus fortes que les fibres conventionnelles. De plus, la lumière est fortement confinée dans le cœur, surtout si la taille des trous est importante [37]. Une fibre à trous possédant un d/Λ élevé va présenter une aire effective de mode faible et donc une forte non-linéarité. Dans le cas des fibres à trous à petit cœur, la non-linéarité effective est de l'ordre de $\gamma \approx 60 \text{ W}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$ à 1550 nm [38].

3.1.4. Dispersion chromatique

Les propriétés de dispersion de ce type de fibre peuvent être modifiées sur une très large gamme de longueur d'onde par la configuration de la gaine.

La dispersion chromatique est liée à la dispersion du matériau et à celle inhérente à la géométrie de la fibre. Un fort contraste d'indice de réfraction peut être obtenu dans les fibres à trous, notamment en augmentant la taille des trous. Par ajustement de la microstructure (rapport d/Λ), une large gamme de caractéristiques de dispersion peut être atteinte [31].

En fixant la taille des trous et l'écartement Λ , une fibre de silice à dispersion ultra-plate ($D = 0 \pm 0,4 \text{ ps/nm/km}$) sur une large bande (entre 1230 et 1720 nm) a été modélisée [39]. Dans la pratique, Reeves et al [40] ont conçu ce type de fibre ($D = 0,5 \pm 0,07 \text{ ps/nm/km}$ entre 1420 et 1620 nm). Cette dispersion aplatie large bande permet d'envisager la génération de super continuum [41], qui sont très attractifs pour la transmission DWDM et la compression d'impulsions ultra courtes.

3.1. 5. Origines des pertes

Comme dans toute fibre, une part de l'absorption du rayonnement est due à l'absorption naturelle du matériau dans l'ultraviolet et l'infrarouge, dissipée sous forme de chaleur et une autre part est due à la présence d'impuretés absorbantes (groupements OH, SH). L'absorption des OH et autres impuretés est comparable dans les fibres à trous à cette même absorption dans les fibres standard. L'utilisation d'un seul matériau dans les fibres microstructurées diminue les pertes qui peuvent être élevées dans les fibres conventionnelles, en raison de la différence de viscosité entre le cœur et la gaine [42].

Les pertes par confinement sont spécifiques aux fibres microstructurées. Les fibres microstructurées présentent, du fait de leur grande ouverture numérique, de forts confinements, qui génèrent de fortes pertes surtout les fibres à petite aire modale [43]. Les pertes de confinement décroissent quand le nombre d'anneaux augmente [2]. Ces pertes diminuent aussi avec l'augmentation de la fraction d'air d/Λ dans la structure et de Λ , et en opérant à faible longueur d'onde.

La diffusion Rayleigh est importante dans les fibres microstructurées en raison des irrégularités des interfaces air/matière. L'onde lumineuse interagit beaucoup plus avec ces interfaces proches du cœur, dont la rugosité devient alors un paramètre important [44]. On peut limiter cette diffusion en augmentant l'écartement Λ et le rapport air/matière d/Λ .

Les pertes par macro-courbures sont comparables aux fibres conventionnelles. Les fibres à large aire modale y sont beaucoup plus sensibles [26,33,45-46]. Les fibres à petite aire modale, en raison du fort confinement, présentent peu ce type de pertes. Les fibres à trous sont par contre moins sensibles aux micro-courbures que les fibres conventionnelles.

3.1.6. Régularité de la structure

Les fibres à trous requièrent un certain degré de régularité dans l'arrangement des trous. Un certain hasard est cependant admissible, dans la mesure où il ne génère pas des zones guidantes dans la gaine. Par exemple, des irrégularités dans la taille des trous créent dans la gaine des zones ponctuelles plus ou moins riches en matière et formeront inévitablement un cœur guidant.

Dans le cas d'une fibre à réflexion totale interne, la régularité des trous n'est pas une condition indispensable puisque seul le mode guidé du cœur est concerné. Deux ou trois rangées de trous sont suffisantes pour réduire les pertes par confinement. Monro et al [37] ont montré qu'une distribution aléatoire de trous autour de la région du cœur suffit pour guider la lumière dans une fibre à trous. Le nombre, la forme et la distribution des trous d'air influent sur l'aire effective du mode et la dispersion mais pas sur le caractère monomode.

3.2. Fibres à trous en verre 2S2G

3.2.1. Préparation de la préforme

Les techniques de fabrication, empilement, moulage sol-gel et extrusion, sont les mêmes employées dans le cas des fibres à bande interdite photonique. L'empilement est de loin la technique la plus utilisée pour l'obtention de fibres à trous.

Dans le cas des verres 2S2G, la technique de l'empilement a été utilisée (cf § 2.3.2). La préforme microstructurée est constituée d'un tube-manchon pour maintenir l'ensemble de capillaires formant la microstructure et permettre un fibrage solidaire ainsi qu'une meilleure répartition de la chaleur pendant le fibrage. Des tubes capillaires sont empilés dans une configuration triangulaire, le capillaire central étant une fine baguette solide de verre 2S2G qui formera le cœur de la fibre.

3.2.2. Fibrage d'une préforme microstructurée

La préforme a été réalisée en empilant en configuration triangulaire 18 capillaires (soit 2 rangées) de composition $\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$ autour d'un cœur central dopé de composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,9}\text{TM}_{0,1}$, dans un tube-enveloppe de composition $\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$. Ces compositions sont les mêmes que celles développées au chapitre IV.A § 5.1. Cette préforme permet donc d'obtenir des fibres à trous. Le tableau 3.1 indique les dimensions des différents éléments constituant la préforme microstructurée.

Tableau 3.1 : Dimensions des éléments constituant la préforme microstructurée pour l'élaboration de fibres à trous en verre 2S2G.

Dimensions préforme	ϕ_{ext} (mm)	ϕ_{int} (mm)	d/Λ théorique
Tube	10,9	6,7	
Cœur	1,3	/	0,57
Capillaires	1,3	0,73	

La figure 3.3 montre la photographie prise au microscope optique de la section de la fibre microstructurée. De diamètre extérieur 500 μm , elle présente un cœur d'environ 60 μm en conformité avec le rapport coeur-gaine de la préforme d'origine. Il faut remarquer l'excellente symétrie de la première rangée de capillaires, démontrant la faisabilité de cette technique. De plus, bien que le diamètre intérieur des capillaires dans la fibre ne soit plus que d'une trentaine de microns, aucun colmatage des capillaires n'a été observé. Ce résultat permet d'envisager de réaliser des microstructures plus fines en terme de diamètre des trous. La seconde couronne de capillaires est cependant irrégulière, avec des zones non occupées. Ces défauts ne sont pas préjudiciables à la poursuite de l'étude puisque le paramètre déterminant ici est le rapport matière/air et non la stricte symétrie de l'empilement.

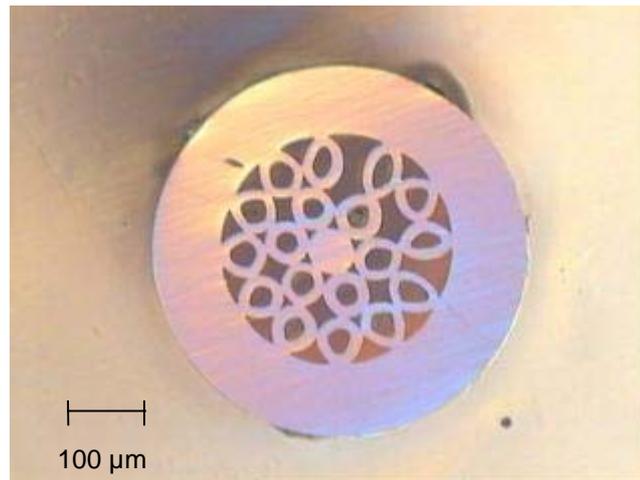


Figure 3.3 : Section vue au microscope optique d'une fibre à trous en verre 2S2G, de diamètre extérieur 500 μm et de diamètre de cœur d'environ 60 μm.

Comme pour les fibres à bande interdite photonique, le fibrage de cette fibre à montré une stabilisation assez lente du motif de la fibre (2-3 mètres). Sur cette longueur de stabilisation, la microstructure est très différente voire inexistante. Au fur et à mesure que la chaleur diffuse, le fibrage passe de sa phase transitoire où tous les éléments de la structure ne sont pas mis en place, à la phase dynamique, qui correspond à une réduction conforme de la préforme.

D'après le tableau 3.1, le rapport théorique d/Λ de cette fibre est de 0,57. Un rapport d/Λ de 0,46 est mesuré en pratique. Cette différence est liée aux diamètres des capillaires qui sont légèrement différents de la valeur théorique et à la déformation qu'ils peuvent subir lors du fibrage. Plus le diamètre de la fibre est petit, plus l'écart par rapport aux dimensions théoriques est grand.

La figure 3.4 présente une section de la fibre microstructurée en verre 2S2G visualisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La profondeur de champ du MEB permet de voir les capillaires en trois dimensions.

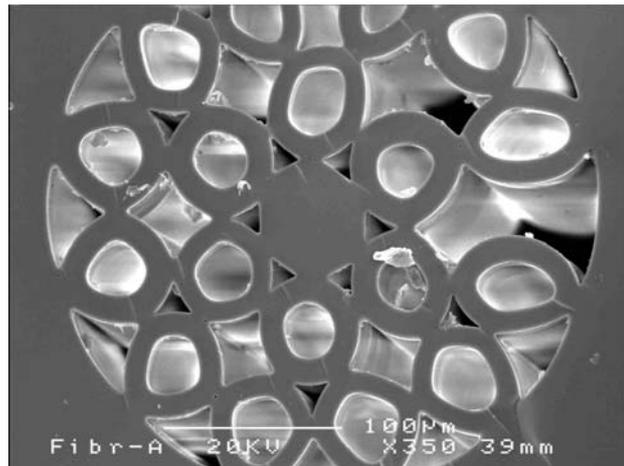


Figure 3.4 : Section vue au MEB de la fibre à trous en verre 2S2G.

La microscopie électronique à balayage MEB permet également de visualiser l'interface cœur-gaine par effet de contraste grâce aux électrons rétrodiffusés. La figure 3.5 (a) montre la région centrale de la fibre microstructurée, où l'on distingue le cœur et les 6 capillaires l'entourant. Le cœur ressort plus pâle que l'ensemble des capillaires en raison de sa richesse en antimoine qui est un élément lourd. En effet, le verre de cœur de composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ présente des taux en antimoine et germanium différents de ceux du verre formant les capillaires, de composition $\text{Ge}_{21,2}\text{Ga}_5\text{Sb}_8\text{S}_{65,8}$. Le profil de concentration, enregistré par EDS, visible sur la figure 3.5 (b), montre l'évolution des concentrations molaires en germanium et antimoine lors du passage de l'interface cœur-gaine. La taille du cœur, déterminée par mesure directe au microscope optique, est confirmée par profil de composition. On observe ici un cœur de $65\ \mu\text{m}$ de diamètre.

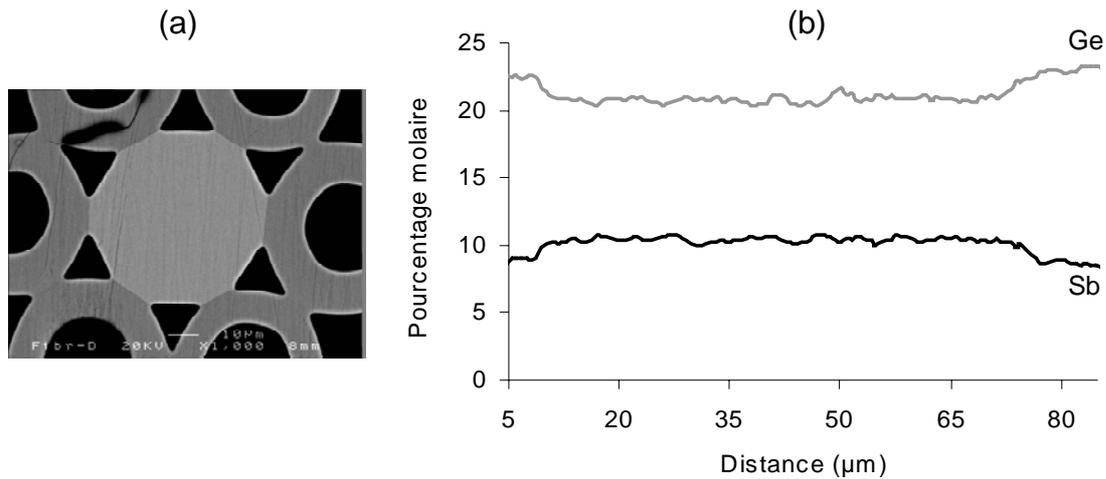


Figure 3.5 : (a) Visualisation par effet de contraste de l'interface cœur-gaine au MEB. (b) Profils des concentrations molaires en germanium et antimoine à l'interface cœur-gaine.

3.2.3. Modélisation-Simulation

Le comportement modal de cette fibre microstructurée de chalcogénure a pu être simulée par la méthode des éléments finis, effectuée en collaboration avec le laboratoire PHLAM de Lille. Après définition de l'indice de réfraction des matériaux, la géométrie de la fibre est générée puis maillée par des triangles élémentaires. Dans chaque triangle élémentaire, la résolution de l'équation aux valeurs propres de Helmholtz donne les valeurs propres (les indices effectifs des modes) et les vecteurs propres (les champs E et H).

La modélisation est généralement limitée à la première rangée de capillaires. Les trous et les interstices présents entre les capillaires doivent être pris en compte dans la modélisation comme étant remplis d'air.

Dans le cas de cette fibre microstructurée, l'indice de réfraction du cœur peut être pris à 2,36 à 1,55 μm et celui de la gaine à 2,31 à 1,55 μm (cf. chapitre IV.A § 5.1). Après modélisation, cette fibre ne présente pas a priori de caractère monomode à 1,55 μm.

3.2.4. Champ proche

Les bancs optiques de mesures en champ proche sont décrits dans le chapitre IV.A § 7.7.4. Un premier banc, situé au laboratoire Verres et Céramiques de Rennes, permet de caractériser qualitativement le guidage dans les fibres. Un deuxième banc, plus complexe, a été utilisé pour caractériser les profils d'intensité des modes. Ces mesures quantitatives ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire d'Optronique de l'ENSSAT à Lannion au CCLO (Centre Commun Lannionais d'Optique). Cette caractérisation est effectuée à la longueur d'onde $1,55 \mu\text{m}$. L'image de la sortie de fibre microstructurée est visualisée sur une caméra infrarouge par le biais d'un objectif de microscope. Le guidage dans le cœur et les profils de modes y circulant peuvent ainsi être mis en évidence.

Pour limiter la présence de modes parasites circulant dans la gaine, les fibres sont recouvertes de gallium fondu. Seuls les modes de cœur sont alors visibles. La figure 3.6 montre les photographies en champ proche de la fibre microstructurée avant vidage et après vidage de la gaine. Avant le vidage de la gaine, la microstructure caractérisant cette fibre est très visible, le cœur apparaît plus sombre. Toute les parties de la gaine semblent guider de la même manière. Après le vidage au gallium, la tendance s'inverse. Une part importante de l'énergie lumineuse est concentrée dans le cœur, très peu semblant circuler dans la gaine.

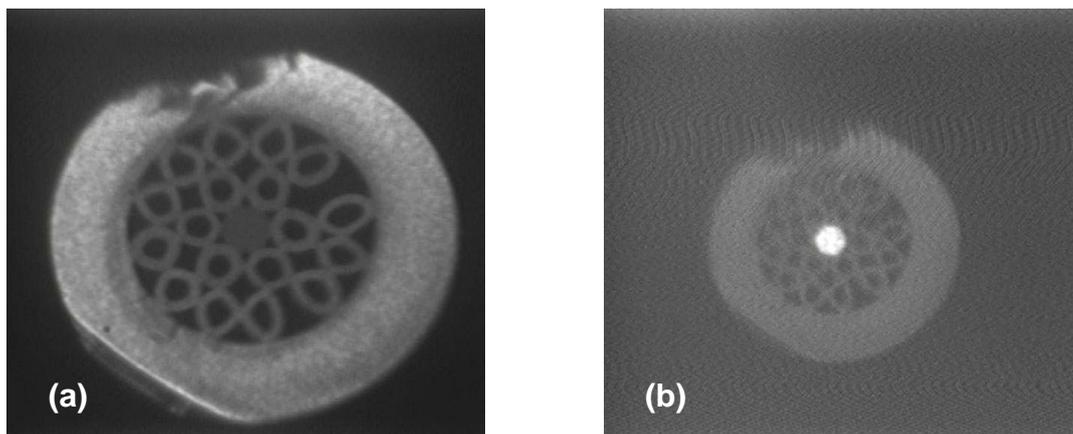


Figure 3.6 : Images en champ proche de la fibre microstructurée avant vidage (a) et après vidage de la gaine (b), permettant la visualisation du guidage dans le cœur.

Le guidage dans le cœur de cette fibre a été mis en évidence. Des mesures portant sur la nature des modes circulant dans le cœur vont permettre de déterminer de manière sûre le caractère monomode ou non de cette fibre.

Pour caractériser les profils d'intensité des modes circulant dans le cœur, le banc de champ proche du CCLO a été utilisé. L'injection est réalisée par une fibre optique monomode en silice, l'alignement des deux fibres étant contrôlé en x et y par un microscope optique. Le couplage des deux fibres est alors optimisé par micropositionnement dans les trois directions de l'espace.

Ce type de banc optique permet de voir le caractère monomode d'une fibre et déterminer la taille du ou des modes. En effet, le mode fondamental peut être approximé par une forme gaussienne. Un profil de mode purement gaussien nous met en présence du mode fondamental.

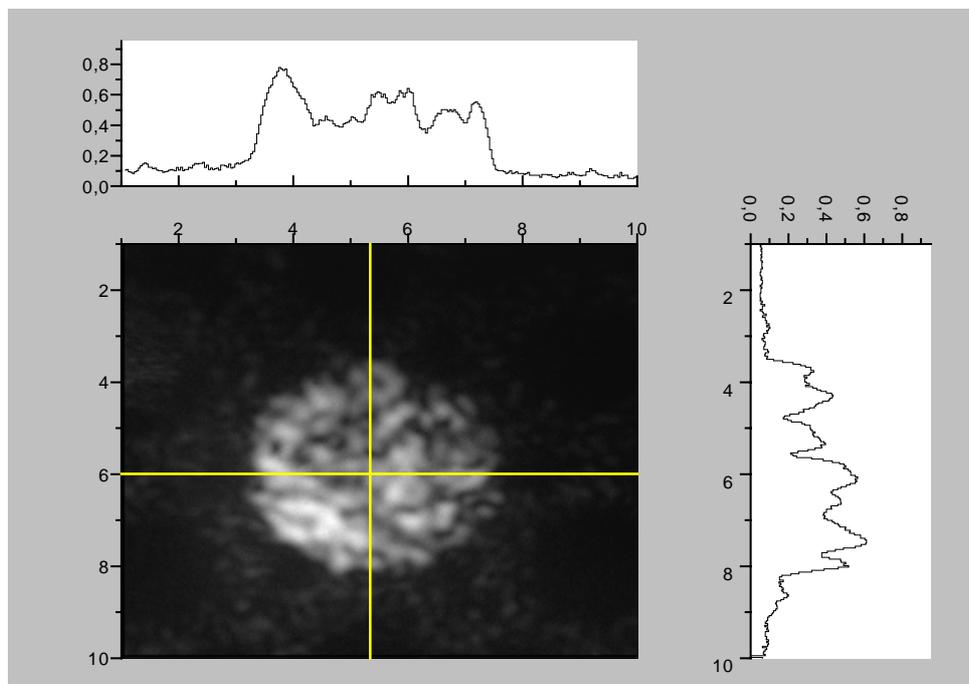


Figure 3.7 : Intensité lumineuse détectée en sortie de fibre et profils d'intensité radiale des modes circulant dans le cœur ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$).

L'intensité lumineuse détectée en sortie de fibre et les profils d'intensité radiale des modes circulant dans le cœur sont visibles sur la figure 5.7. Plusieurs modes sont détectés, ce qui confirme le caractère multimode de cette fibre microstructurée que la simulation avait anticipé.

3.2.5. Méthode « barreau dans tube »

Pour avoir une fibre monomode, il est nécessaire de réduire les échelles de la microstructure. Pour cela, il faut soit tirer des fibres de diamètre plus petit (100 μm), soit passer par une étape de « barreau dans tube ». Pour des raisons de couplage à l'injection, les fibres de faibles diamètres sont plus difficiles à manipuler. L'étude s'est donc orientée vers la méthode « barreau dans tube ».

La mise en œuvre de cette méthode passe par la préparation préalable d'une préforme « mère » microstructurée. Cette préforme mère subira ensuite un fibrage pour la mise en forme d'une baguette microstructurée. La préforme fille à microstructure réduite sera obtenue par manchonnage de la baguette issue de la préforme mère.

Préforme « mère »

La préforme mère a été réalisée en empilant en configuration hexagonale 36 capillaires (3 rangées) en verre de gaine autour d'un cœur central dopé, de composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,9}\text{Tm}_{0,1}$, dans un tube-enveloppe en verre de gaine. Le nombre de capillaires a été augmenté, premièrement pour diminuer la taille initiale des capillaires et du cœur et deuxièmement, en raison de l'influence positive du nombre de rangées de capillaires sur les pertes de la fibre. Le tableau 5.2 indique les dimensions des différents éléments constituant la préforme microstructurée ainsi que le rapport d/Λ .

Tableau 5.2 : Dimensions des éléments constituant la préforme microstructurée.

Dimensions préforme	ϕ_{ext} (mm)	ϕ_{int} (mm)	d/Λ théorique
Tube	10,65	5,5	
Cœur	0,8	/	0,35
Capillaires	0,75	0,26	

Fibre « mère »

De cette préforme, une baguette a été fibrée dans les conditions habituelles. Il est important d'être en régime dynamique, c'est-à-dire d'étirer plusieurs mètres de fibres avant de passer au fibrage de la baguette : (i) pour avoir une fibre solide pouvant supporter la formation de la baguette, (ii) pour stabiliser le motif de la microstructure. Le tableau 5.3 récapitule les paramètres de fibrage utilisés pour l'obtention d'une baguette microstructurée de 3,2 mm et de quelques mètres de fibres. Les températures de fibrage légèrement plus élevées qu'à l'accoutumée sont dues à la position du thermocouple qui n'est pas rigoureusement identique à chaque fibrage. La baguette obtenue est visible sur la figure 5.8. La baguette présente quelques défauts d'alignement des capillaires et pas de défauts de comblement des tubes.

Tableau 5.3 : Paramètres de fibrage pour l'obtention d'une baguette microstructurée de 3,2 mm et de quelques mètres de fibres de diamètre 300 μm .

Paramètres de fibrage	Fibre	Baguette
Température ($^{\circ}\text{C}$)	540	585
Tension de la fibre (g)	10	25
Diamètre fibre (μm)	300	3200
Vitesse de descente préforme (mm/min)	1	6,3
Vitesse d'enroulement du tambour (m/min)	1,26	0,07

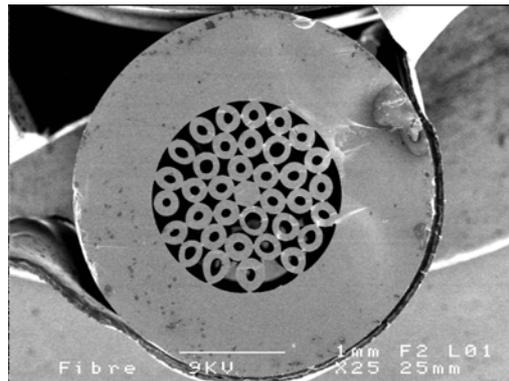


Figure 5.8 : Section vue au MEB de la baguette microstructurée en verre 2S2G.

La figure 5.9 montre deux coupes de la fibre microstructurée issue de cette préforme mère. Sur la deuxième coupe, le cœur, visible par contraste, a pris une forme légèrement hexagonale au fibrage. La fibre garde cependant un rapport réel $R = \phi_{\text{gaine}}/\phi_{\text{cœur}}$ proche du rapport théorique ($R = 13,3$). On constate également que les frontières entre les capillaires ne sont plus visibles. Certains trous se sont comblés, d'autres se sont agrandis. Le fibrage semble avoir un impact plus grand sur la microstructure des fibres que sur celle des baguettes. Certains segments de fibres laissaient apparaître la présence de bulles de gaz formées durant le fibrage.

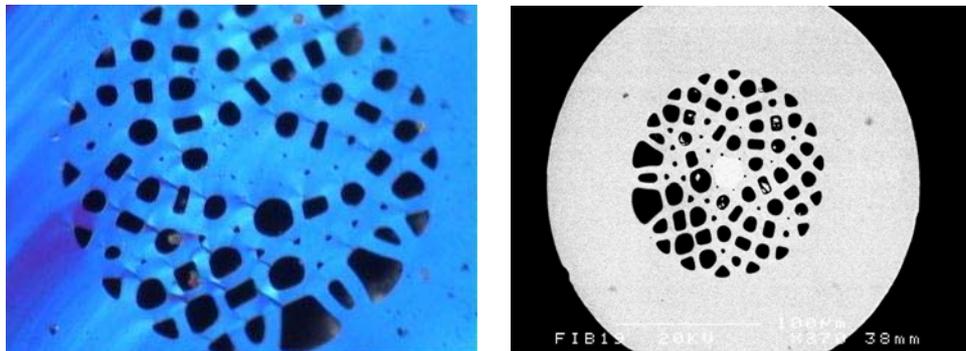


Figure 5.9: Coupe au microscope optique (a) et MEB (b) de fibre microstructurée issue de la préforme mère. Fibres de 270 μm de diamètre extérieur et de 22 μm de diamètre de cœur.

La préforme mère possède un rapport théorique d/Λ de 0,35. Si l'on considère la première rangée de capillaires de cette fibre, le rapport moyen d/Λ expérimental est de 0,44. Ce rapport, inférieur à 0,45, confère théoriquement aux fibres de silice la propriété d'être infiniment monomodes.

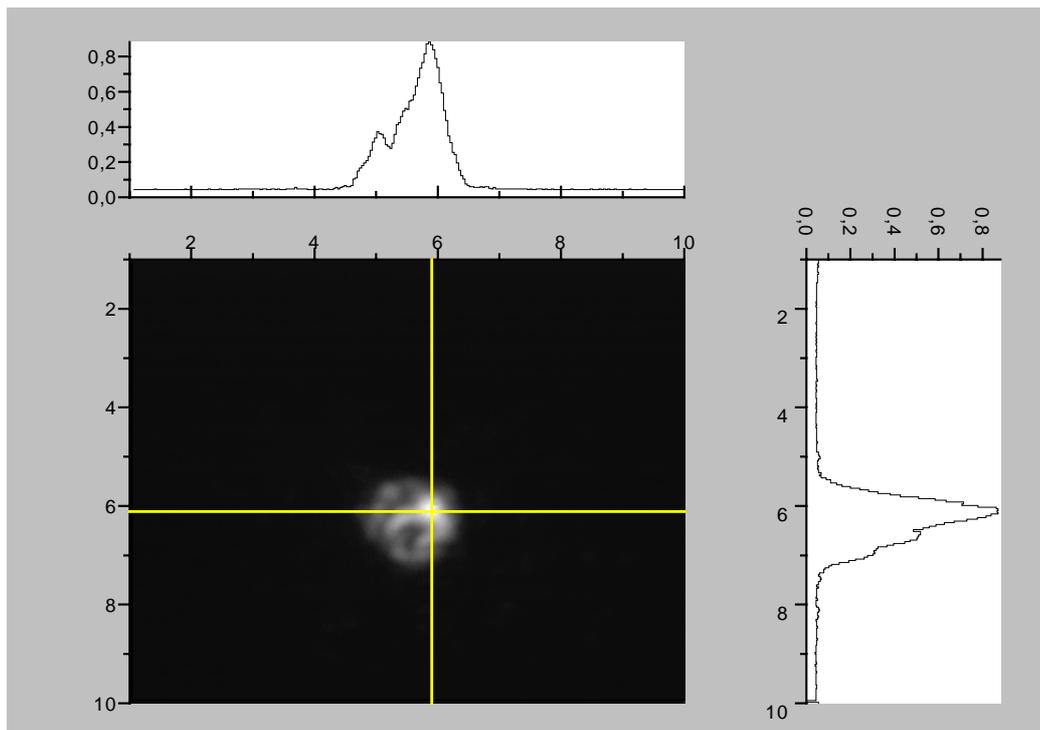


Figure 5.10 : Intensité lumineuse détectée en sortie de fibre et profils d'intensité radiale des modes circulant dans le cœur ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$).

Le caractère monomode ou multimode de la fibre mère a été recherché par des mesures en champ proche. L'intensité lumineuse détectée en sortie de fibre et les profils d'intensité radiale des modes circulant dans le cœur sont visibles sur la figure 5.10. Un ou deux modes sont visibles, ce qui laisse penser que cette fibre est soit monomode, soit faiblement multimode. La taille du ou des modes est de $11,7 \mu\text{m}$ (à $1/e^2$) pour une fibre de diamètre de cœur d'une vingtaine de microns ce qui montre que le confinement est fort.

Fibre « fille »

Après obtention de la baguette, celle-ci est insérée et collée dans un tube aux dimensions adéquates. Cet assemblage forme une nouvelle préforme microstructurée fibrable appelée préforme « fille ». Le fibrage de cette préforme a été réalisé dans des conditions similaires à celle d'un fibrage d'une fibre conventionnelle. La température de fibrage est de 520 °C. La figure 5.11 présente les coupes d'une fibre « fille » de diamètre 185 μm . La taille de la microstructure est de 36 μm environ pour un cœur de 4 μm de diamètre.

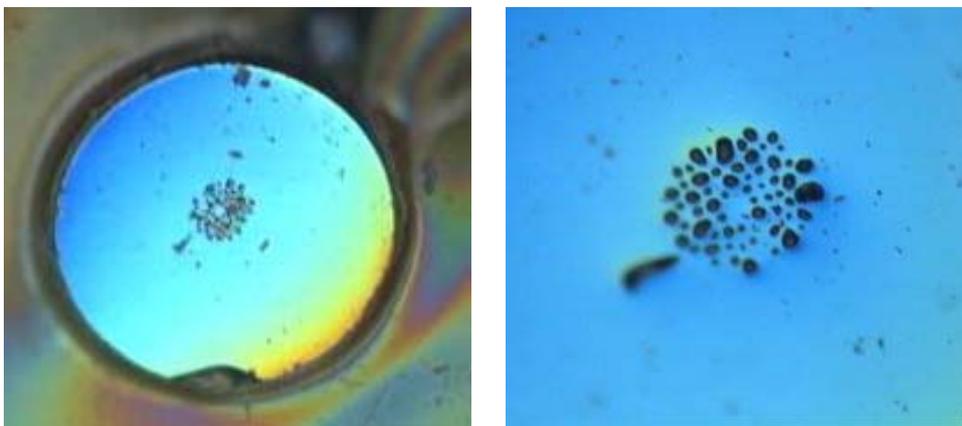


Figure 5.11 : Coupes de la fibre « fille » de diamètre extérieur 185 μm et de diamètre de cœur 4 μm .

Un profil de composition a été réalisé par EDS au MEB sur une fibre de 200 μm . La zone analysée comprend deux capillaires séparés par le cœur. Les profils de concentration, visibles sur la figure 5.12, montrent l'évolution des concentrations en germanium et antimoine lors du passage de l'interface cœur-gaine. La mention SEI, exprimée en unités arbitraires, concerne les électrons rétrodiffusés qui permettent de visualiser le relief de l'échantillon. Le passage par un trou se manifeste par un taux nul d'électrons rétrodiffusés. La zone centrale riche en matière comprend le cœur de diamètre 5 μm environ. La taille du cœur est bien proportionnelle au diamètre initial dans la préforme mère, compte-tenu des différentes opérations de fibrage-manchonnage.

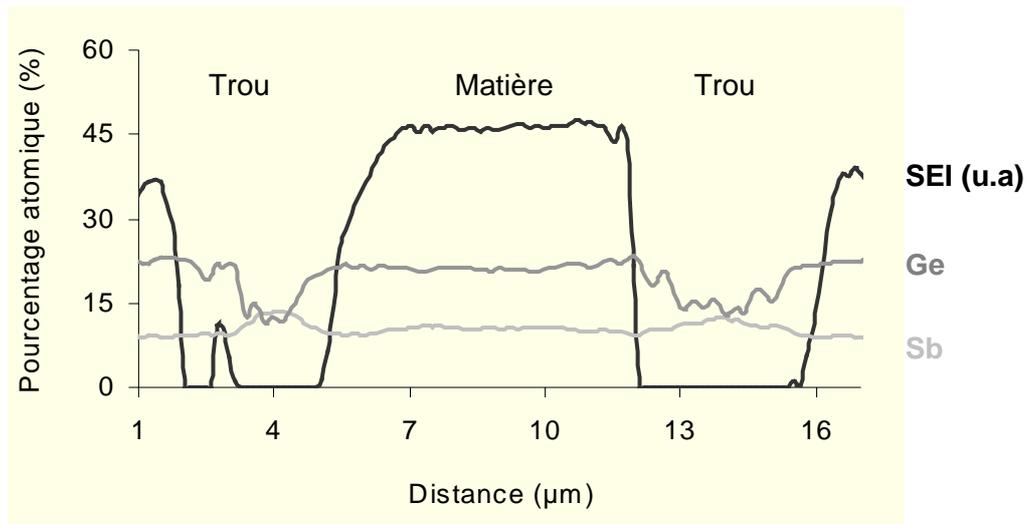


Figure 5.12 : Profils de concentration en germanium et antimoine et topographie SEI lors du passage de l'interface cœur-gaine.

Au niveau de la microstructure, le motif s'est modifié notablement au cours du fibrage. Le motif est beaucoup plus « fondu » dans la matière. En considérant la première rangée de capillaires pour calculer le rapport moyen d/Λ de cette fibre, le rapport réel obtenu sur cette fibre « fille » est de 0,75. Par rapport à la préforme « mère », le rapport d/Λ sur fibre est passé de 0,44 à 0,75 et par contre n'avait pas varié entre la préforme mère et la baguette. Il apparaît que la géométrie des capillaires est d'autant plus difficile à contrôler que la microstructure finale est de dimension réduite. Parmi les paramètres susceptibles d'apporter une amélioration, on peut citer :

- la température de fibrage : une température plus basse permettrait de travailler à viscosité plus élevée.
- le débit d'hélium qui pourrait avoir une influence sur l'apparition des bulles observées dans certaines structures.

Aucun signal n'a pu être détecté en champ proche par cette fibre, à cause des difficultés d'injection dans le cœur de faible diamètre et, vraisemblablement, de la déformation trop importante de la microstructure après les différents fibrages.

6. Conclusion

Les fibres microstructurées montrent des propriétés optiques peu communes par rapport aux fibres conventionnelles et sont aujourd'hui le sujet d'intenses activités de recherche. Les fibres microstructurées en verre de chalcogénures ont fait l'objet de peu d'études [11] en raison de leur réputation d'être des matériaux « difficiles » en comparaison avec la silice [47].

Au cours de cette étude, des prototypes de fibres types à bande interdite photonique ont été développés en verre du système GeGaSbS. Cette démarche a nécessité de développer le fibrage de capillaires. Ce type de fibres demande une grande régularité dans la géométrie, critère très difficile à maîtriser lors d'un fibrage.

Des fibres à trous en verre de chalcogénures ont également été développées et étudiées. Ainsi une fibre à trous guidante à caractère monomode (ou faiblement multimode) a été réalisée. La taille du mode mesurée à $1/e^2$ dans cette structure est de $11,7 \mu\text{m}$ à la longueur d'onde de $1,55 \mu\text{m}$. Ces fibres ne nécessitent pas une régularité parfaite contrairement aux fibres à bande interdite photonique, rendant plus accessible l'observation de leur propriétés optiques hors du commun.

L'étirage de fibres microstructurées en verre de chalcogénure doit être optimisé en affinant les paramètres de fibrage (débit d'hélium notamment) et la température de fibrage pour préserver la microstructure. Enfin, le développement de telles fibres nécessite de travailler en collaboration avec des modélisateurs afin de réaliser des fibres microstructurées « sur-mesure ».

Bibliographie

- [1] J.C Knight, T.A Birks, P.S.J Russell, D.M. Atkin, *Opt. Lett.* 21, pp 484-485 (1996), errata 22 (1997) p 484.
- [2] T.M. Monro, D.J. Richardson, C.R. Phys.4, pp175-186, 2003.
- [3] J.C. Knight, « Photonic crystal fibres », *Nature* 424, pp 847-851, 2003.
- [4] P. Russell, « Photonic crystal fibres », *Science* 299, pp 358-362, 2003.
- [5] V.V.R.K. Kumar, A.K. George, W.H. Reeves, J.C. Knight, P.S.J. Russell, *Opt. Express* 10, pp1520-1525, 2002.
- [6] V.V.R.K. Kumar, A.K. George, J.C. Knight, P.S.J. Russell, *Opt. Express* 11, pp2641-2645, 2003.
- [7] K.M. Kiang, K. Frampton, T.M. Monro, R. Moore, J. Trucknott, D.W. Hewak, D.J Richardson, *Electron Lett.* 38, pp 546-547, 2002.
- [8] P. Petropoulos, H. Ebendorff-Heidepriem, V. Finazzi, R.C. Moore, K. Frampton, D.J Richardson, T.M. Monro, *Opt Express* 11, pp 3568-3573, 2003.
- [9] H. Ebendorff-Heidepriem, P. Petropoulos, V. Finazzi, K. Frampton, R.C. Moore, D.J Richardson, T.M. Monro, *Proc, Optical Fiber Communications Conference (OFC 2004)*, Los Angeles, California 2004, paper ThA4.
- [10] M. Van Eijkelenborg, M. Large, A. Argyros, J. Zagari, S. Manos, N.A. Issa, I.M. Bassett, S.C. Fleming, R.C. McPhedran, C.M. DeSterke, N.A.C. Nicorovici, *Opt. Express* 9, pp 319-327, 2001.
- [11] T.M. Monro, Y.D. West, D.W. Hewak, N.G.R. Broderick, D.J Richardson, *Electron Lett.* 36, pp1998-2000, 2000.
- [12] Yann Guimond, Thèse de l'université de Rennes I, 22 janvier 1998.
- [13] E. Yablonovitch, *J. Opt. Soc. Am B*10, 283, 1993.
- [14] T.A. Birks, P.J. Roberts, P.S.J. Russell, D.M. Atkin, T.J. Shepherd, *Electron Lett.* 31 (1995) p 1941.
- [15] J. Broeng, D. Mogilevstev, S.E. Barkou, A. Bjarklev, *Opt. Fiber Tech* 5 pp 305-330, 1999.
- [16] J.B. Jensen, P.E. Hoiby, L.H. Pedersen, A. Carlsen, L.B. Nielsen, A. Bjarklev, T.P. Hansen, *Photonics West : Clinical technologies and systems*, SPIE 2004, 5317-18 session 4.
- [17] R.D. Meade, A.M Rappe, K.D. Brommer, J.D. Joannopoulos, O.L. Alerhand, *Phys. Rev. B*, 48, 11 (1993) pp 8434-8437.

- [18] T.D. Engeness, M. Ibanescu, S.G. Johnson, O. Weisberg, M. Skorobogatiy, S. Jacobs, Y. Fink, *Opt. Express* 11 (10), 1175-1198, 2003.
- [19] J.M. Pottage, D.M. Bird, T.D. Hedley, T.A. Birks, J.C. Knight, P.S.J. Russell, P.J. Roberts, *Opt. Express*, 11, 2854-2861, 2003.
- [20] T.M. Monro, P.J. Bennett, N.G.R Broderick, D.J. Richardson, *Opt. Lett.* 25 (2000) 206-208.
- [21] C. Quémard et al, *J. Phys. Chem. Solids*, vol 62, p 1435-1440, (2001).
- [22] G.P. Agrawal, 3rd ed.(Academic Press, Boston 2001).
- [23] B. Aitken et al, Patent Application Publication, US 2003, 0215199 A1, Nov. 20, 2003.
- [24] N.A. Mortensen, J.R. Folkenberg, M.D. Nielsen, K.P. Hansen, *Opt. Lett* 28, 1879-1881, 2003.
- [25] J. Broeng, D. Mogilevstev, S.E. Barkou, A. Bjarklev, *Opt. Fiber Tech* 5 pp 305-330, 1999.
- [26] M.D. Nielsen, N.A. Mortensen, *Opt. Express* 11, pp 2762-2768, 2003.
- [27] N.A. Mortensen, *Opt. Express* 10, pp 341-348, 2002.
- [28] T.A. Birks, J.C. Knight, P.S.J. Russell, *Opt. Lett.*, 961-963, 1997.
- [29] B.T. Kuhlmeiy, R.C. McPhedran, C.M. DeSterke, P.A. Robinson, G. Renversez, D. Maestre, *Opt. Express*, 10, 1285-1290, 2002.
- [30] F. Favre, Les fibres microstructurées, état de l'art et perspectives, France Télécom R&D, Séminaire de l'ENSSAT, décembre 2003, Lannion.
- [31] J.C. Knight, T.A. Birks, B.J. Mangan, P.S.J. Russell, *MRS Bulletin*, 08/2001.
- [32] T.M. Monro, D.J. Richardson, N.G.R. Broderick, P.J. Bennett, *IEEE, J. Lightwave Technol.* 17 (1999) 1093-1101.
- [33] J.C. Knight, T.A. Birks, R.F. Cregan, P.S.J. Russell, J.P. de Sandro, *Electron Lett.* 34 (1998) 1347-1348.
- [34] N.G.R. Broderick, T.M. Monro, P.J. Bennett, D. J. Richardson, *Opt. Let.* 24 (1999) 1395-1397.
- [35] G.P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, New York, 1989.
- [36] T. Okuno, M. Onishi, T. Kashiwada, S.I. Shikawa, M. Nishimura, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* 5 (1999) 1385-1391.
- [37] T.M. Monro, D.J. Richardson, N.G.R. Broderick, P.J. Bennett, *J. Lightwave Technol.* 18, pp 50-56, 2000.
- [38] J.H. Lee, P.C. Teh, W. Belardi, M. Ibsen, T .M. Monro, D.J. Richardson, *IEEE Photon Technol. Lett.* 15, pp 437-439, 2003.

- [39] A. Ferrando, E. Silvestre, J.J. Miret, P. Andres, *Opt. Lett.* 25 (2000) p 790.
- [40] W.H. Reeves, J.C. Knight, P.S.J. Russell, P.J. Roberts, *Opt. Express* 10, 609-613, 2002.
- [41] J.K. Ranka, R.S. Windeler, A.J. Stentz, *Opt. Lett.* 25, 2000, pp 25-27.
- [42] M. Ohashi, M. Tateda, K. Shiraki, K. Tajima, *IEEE Photon Technol. Lett.* 5, pp 812-814, 1993.
- [43] V. Finazzi, T.M. Monro, D.J. Richardson, *J. Opt. Soc. Amer. B* 20 pp 1427-1536, 2003.
- [44] L. Farr, J.C. Knight, B.J. Mangan, P.J. Roberts in *Proc. European Conference on Optical communications, ECOC'02, Copenhagen Denmark, 2002*, paper PD1.3.
- [45] J.C. Baggett, T.M. Monro, K. Furusawa, V. Finazzi, D.J. Richardson, *Opt. Commun.* 227, pp 317-385, 2003.
- [46] T. Sorensen, J. Broeng, A. Bjarklev, E. Knudsen, S.E. Barkou Libori, *Electron Lett.*, 37, pp 287-289, 2001.
- [47] P. Russell, Holey fiber concept spawns optical-fiber renaissance, *Laser Focus World*, 2002, 77.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Les verres de sulfures du système GeGaSbS sont des matrices transparentes dans l'infrarouge dont les propriétés de forts indices de réfraction et de faibles énergies de phonons augurent des applications potentielles en optique active. Pour préserver les propriétés des terres-rares dans la matrice GeGaSbS ainsi que la qualité de transmission de fibres potentielles, une synthèse optimisée a été mise en place.

Des nouvelles compositions vitreuses ont été mises en évidence dans les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MCl}_2$ (M= Ba, Cd), dérivant du système binaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, et ont abouti notamment sur un domaine vitreux conséquent, contenant du chlorure de cadmium. Les propriétés physiques et optiques ont été étudiées et reliées aux changements structuraux opérés par l'ajout de chlore. Ces compositions présentent ainsi une transparence accrue dans le domaine des courtes longueurs d'onde.

Les propriétés spectroscopiques des ions terre-rare dans les verres de sulfures ont été étudiées. La loi empirique du gap reliant la probabilité de relaxation multiphonon W_{MP} au gap en énergie entre deux niveaux excités consécutifs, a été démontrée dans les verres du système GeGaSbS grâce à l'étude des niveaux d'énergie des terres-rares Ho^{3+} , Dy^{3+} et Er^{3+} . Les paramètres $C = 3,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ sont proches de ceux établis par Quimby dans une autre matrice sulfure. La comparaison de cette étude avec les études réalisées par Reisfeld montre que les relaxations multiphonons coexistent avec d'autres phénomènes non-radiatifs non négligeables pour des écarts énergétiques supérieurs à 2500 cm^{-1} .

Des matrices sulfures et d'halogéno-sulfures ont été étudiées et sélectionnées pour leur capacité à accueillir l'ytterbium en concentration supérieure à 0,5 % mol. Leurs compositions sont les suivantes :

- $50 \text{ GeS}_2 - 20 \text{ In}_2\text{S}_3 - 30 \text{ CsI} - 0,5\text{Yb}^{3+}$
- $40 \text{ GeS}_2 - 25 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ CsCl} - 0,5\text{Yb}^{3+}$
- $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{64,3}\text{Yb}_{0,7}$

L'étude des propriétés spectroscopiques de l'ytterbium dans les verres de sulfures et d'halogéno-sulfures a permis d'établir le diagramme en énergie des niveaux Stark de l'ytterbium dans ces matrices.

Les verres du système GeGaSbS ont pu être élaborés sous la forme d'une fibre monomode de diamètre de cœur de 2 μm et de diamètre de mode fondamental 2 μm à 1,55 μm . Des fibres multimodes ont été obtenues et étudiées en terme de spectroscopie des ions Tm^{3+} et Dy^{3+} . Les fibres en verres du système GeGaSbS présentent encore une atténuation trop forte liées notamment aux impuretés SH issues du soufre. La mise en forme de fibres monomodes peut être améliorée en terme d'interfaces en ayant recours à un fibrage par aspiration.

Des fibres microstructurées en verres du système GeGaSbS ont été élaborées démontrant par là-même la faisabilité de telles structures dans des matériaux non-silice. Des fibres types à bande interdite photonique et des fibres à trous ont été développées à partir du verre GeGaSbS. Des fibres à trous en verre de sulfures ont été caractérisées en termes de propagation mono/multimode. Une fibre quasi-monomode a été obtenue avec une largeur de mode de 11,7 μm à $1/e^2$ pour un diamètre de cœur 20 μm .

A l'instar des fibres conventionnelles, les étapes de mise en forme et de fibrage nécessitent d'être optimisées pour les fibres microstructurées notamment en termes de température de fibrage.