

Modélisation et Spectroscopie des Vitrocéramiques Fluorées dopés par des Ions de Terres Rares pour Applications en Amplification dans l'Infrarouge

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité Physique

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Présentée et soutenue publiquement

Le 12 Juillet 2010

Par : Mohamed El Jouad

Devant le jury ci-dessous :

Mohamed Bouzaoui, *Rapporteur*, Professeur, Université des Sciences et Technologie de Lille, France

Anne-Marie Jurdyc, *Rapporteur*, Chargée de Recherche, Université de Lyon, France

Brigitte Boulard, *Examineur*, Maître de conférences, Université du Maine, Le Mans, France

Mohammed Addou, *Examineur*, Professeur, Université Ibn Tofail, Kénitra, Maroc

Directeur de thèse

Professeur André Monteil,
Université d'Angers, France

Co-encadrant

Docteur Nathalie Gaumer
Université d'Angers, France

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES UTILISEES ET SPECTROSCOPIE DES TERRES RARES	7
1. MONTAGES EXPERIMENTAUX.....	11
1.1. LUMINESCENCE VISIBLE	11
1.2. LUMINESCENCE DANS L'INFRAROUGE	12
1.3. DECLIN DE LUMINESCENCE	13
1.4. MESURES FLN (FLUORESCENCE LINE NARROWING)	14
1.4.1. Principe de l'affinement de raies	14
1.4.2. Montage expérimentale	17
2. SPECTROSCOPIE DE LUMINESCENCE DES TERRES RARES	18
2.1. LES TERRES RARES (TR).....	18
2.2. STRUCTURE ELECTRONIQUE	18
2.3. NIVEAUX D'ENERGIE DES IONS TERRES RARES	19
2.4. FORCE DU CHAMP CRISTALLIN.....	23
2.5. REGLES DE SELECTIONS.....	23
2.6. DUREE DE VIE D'UN NIVEAU	24
2.7. TRANSITIONS ELECTRONIQUES	24
2.7.1. Transitions radiatives.....	25
2.7.2. Transitions non radiatives.....	25
3. TRANSFERT D'ENERGIE	27
3.1. RELAXATION CROISEE	28
3.2. TRANSFERT D'ENERGIE ASSISTE DE PHONONS	28
3.3. TRANSFERT PAR UPCONVERSION	29
4. SIMULATION PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE	30
4.1. DEFINITION	30
4.2. HISTORIQUE DE L'UTILISATION DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE.....	31
4.3. POTENTIELS D'INTERACTION	32
4.4. DEROULEMENT D'UNE SIMULATION	32
4.5. LES ENSEMBLES THERMODYNAMIQUES	36
4.6. CONDITION AUX LIMITES PERIODIQUES ET CONFIGURATION INITIALE	37
4.7. TEMPERATURE ET ENERGIE	38
4.8. CONTROLE DE TEMPERATURE.....	39
4.9. REPRESENTATION GRAPHIQUE DES STRUCTURES SIMULEES.....	39
4.10. LOGICIEL DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE ET MOYENS DE CALCUL.....	40
BIBLIOGRAPHIE	41

CHAPITRE 3 : VERRES ET VITROCERAMIQUES 43

1. VERRE.....	47
1.1. DEFINITIONS ET HISTORIQUE	47
1.2. STRUCTURE DU VERRE	47
1.3. FORMATEURS ET MODIFICATEURS DE RESEAUX.....	48
1.4. PROPRIETES DES VERRES	49
1.4.1. <i>Optique</i>	49
1.4.2. <i>Autres propriétés</i>	50
2. VERRES FLUORES.....	51
2.1. DEFINITION ET HISTORIQUE	51
2.2. VERRES A BASE DE FLUOROZIRCONATE.....	52
2.3. QUELQUES PROBLEMES DE SYNTHESE	56
2.4. STRUCTURE ET PROPRIETES	57
2.5. TRANSPARENCE.....	57
2.6. VERRES DOPES TERRES RARES.....	59
3. VITROCERAMIQUES	60
3.1. TRANSITION VITREUSE	60
3.2. DEFINITIONS.....	61
3.3. INVENTION DES VITROCERAMIQUES	62
3.4. DEVITRIFICATION	62
3.5. DIFFUSION DE LUMIERE	65
3.6. CONCLUSION	66
3.7. PROPRIETES ET APPLICATIONS.....	66
3.8. LES VITROCERAMIQUES TRANSPARENTES	69
3.9. EVOLUTION DES VITROCERAMIQUES	69
4. SYNTHESE DE NOS ECHANTILLONS VITREUX ET VITROCERAMIQUES ZLAG ET ZELAG	73
5. CONCLUSION.....	78
BIBLIOGRAPHIE	81

**CHAPITRE 4 : CARACTERISATION DES VERRES ET VITROCERAMIQUES A
BASE DE FLUOROZIRCONATES 85**

1. INTRODUCTION.....	89
-----------------------------	-----------

2. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUES DES ECHANTILLONS ZLAG DOPE EUROPIUM.....	90
2.1. SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE DANS LE VISIBLE	90
2.2. MESURES DES DECLINS DE LUMINESCENCE	97
2.3. REMARQUE.....	101
2.4. CONCLUSION	104
2.5. ANALYSE DES SITES OCCUPES PAR Eu^{3+} PAR FLN (FLUORESCENCE LINE NARROWING) DANS LES ECHANTILLONS ZLAG DOPES EUROPIUM VITREUX.....	105
2.6. ANALYSE DES SITES OCCUPES PAR Eu^{3+} PAR FLN (FLUORESCENCE LINE NARROWING) DANS LES ECHANTILLONS ZLAG DOPES EUROPIUM VITROCERAMIQUES	111
2.7. CONCLUSION	119
3. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUES DES ECHANTILLONS ZELAG DOPES EUROPIUM	120
3.1. SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE DANS LE VISIBLE	121
3.2. MESURES DES DECLINS DE LUMINESCENCE	126
3.3. CONCLUSION	131
4. SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE EN INFRAROUGE ET VISIBLES DES ECHANTILLONS ZELAG DOPES EUROPIUM APRES EXCITATION A 972 NM	132
4.1. ETUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE EN INFRAROUGE DES ECHANTILLONS ZELAG DOPES EUROPIUM.....	133
4.2. ETUDE DE L'UPCONVERSION DE L'INFRAROUGE VERS LE VISIBLE DANS LES ECHANTILLONS ZELAG DOPES EUROPIUM.....	134
4.3. CONCLUSION	138
5. CARACTERISATION DES VERRES ET VITROCERAMIQUES ZLAG DOPES SAMARIUM.....	139
5.1. ECHANTILLONS	139
5.2. CARACTERISATION.....	139
5.2.1. <i>Spectres de photoluminescence dans le visible</i>	139
5.2.2. <i>Mesures des déclins de luminescence</i>	143
5.2.3. <i>Mesure d'EXAFS</i>	149
5.3. CONCLUSION	149
BIBLIOGRAPHIE	151
CHAPITRE 5 : SIMULATION NUMERIQUE DES VERRES A BASE DE FLUOROZIRCONATES	153
1. INTRODUCTION.....	157
2. MODELISATION DE L'ECHANTILLON VITREUX A BASE DE $\text{ZRF}_4\text{-LAF}_3$ DOPE 1% EU	157

2.1.	PROCEDURE DE SIMULATION	157
2.2.	STRUCTURE DU VERRE SIMULE	159
2.2.1.	<i>CONCLUSION</i>	163
2.3.	ENVIRONNEMENT DE L'EUROPIUM DANS LE VERRE	163
2.4.	DETERMINATION DE LA GEOMETRIE DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DE LA TERRE RARE	167
2.5.	FONCTIONS DE DISTRIBUTIONS ANGULAIRES	169
3.	SIMULATION DES ECHANTILLONS VITREUX A BASE DE ZRF₄-LAF₃ DOPES 1%, 2%, 5%, 12% ET 15% EU.....	173
3.1.	INTRODUCTION.....	173
3.2.	STRUCTURE DES VERRES SIMULES	174
3.3.	CHAMP CRISTALLIN AUTOUR DES IONS EU ³⁺	180
3.3.1.	<i>Calcul du champ cristallin</i>	180
3.3.2.	<i>Etude de l'effet de la concentration d'euporium sur la force du champ cristallin</i>	181
4.	MODELISATION DE L'ECHANTILLON VITROCERAMIQUE A BASE DE ZRF₄-LAF₃ DOPE 1% EU	183
	BIBLIOGRAPHIE	185
	 CHAPITRE 6 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	 187

CHAPITRE 1 : Introduction

CHAPITRE 1: Introduction

La science moderne et de la technologie exigent constamment de nouveaux matériaux ayant des propriétés particulières pour réaliser des innovations. Cela permet de centrer le développement sur l'amélioration des dispositifs technologiques et leurs procédures de fonctionnement. Cela signifie, les rendre plus rapides, économiquement plus rentables, et de meilleure qualité. Dans le même temps, les nouveaux matériaux sont introduits afin d'améliorer notre qualité de vie en général, et plus particulièrement en médecine et en télécommunication. Parmi tous ces nouveaux matériaux, deux catégories jouent un rôle très particulier : les matériaux en verre et en vitrocéramique à base de fluorures. Le choix de la matrice fluorée est suscité par les faibles énergies de phonons, ce qui lui permet d'être un bon candidat pour le dopage par des ions de terre rare. Au cours des dernières années, l'intérêt pour la recherche sur ces matrices fluorées dopées par des terres rares (TR) a augmenté, spécialement pour produire des lasers à upconversion, des lasers infrarouges et des amplificateurs optiques. Ces matrices avec de basses énergies de phonon sont caractérisées par un faible taux de transitions non radiatives et un taux de transitions radiatives important. Par conséquent, l'efficacité quantique est augmentée.

La première catégorie de matériaux à laquelle on va s'intéresser, est le verre. Ses applications, indénombrables, sont en évolution incessante. Le verre est probablement le matériau le plus ancien de l'humanité. Considéré autrefois comme objet artistique, actuellement le verre est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés et également utilisé en chimie, en agroalimentaire, en construction ainsi qu'en confinement de déchets nucléaires. Dans le cas des verres fluorés qui nous intéressent, la transmission optique est sans doute la caractéristique physique principale de ce type de verres. Cette propriété différencie facilement les verres fluorés parmi tous les autres types de verre. C'est en raison de leur large bande de transmission dans l'infrarouge qu'ils sont étudiés par plusieurs laboratoires de recherche pour des applications optiques dans des domaines de longueurs d'onde où les verres de silice ne sont pas opérationnels. Une deuxième caractéristique des verres fluorés est la solubilité des terres rares qui est plus importante que dans les verres de silice. Spécificité qu'on trouve dans les verres de silice où à partir de quelques parties par million de terres rares, l'émission est saturée, résultat de la formation d'agrégats d'ions de terre rare induisant des transferts d'énergie entre ces ions au sein des agrégats.

La deuxième catégorie de matériaux est les vitrocéramiques. Elles offrent la possibilité de combiner les propriétés spéciales de céramiques classiques (résistance mécanique, résistance thermique, ...) avec les caractéristiques des verres (transparence). Ceci constitue le point fort des vitrocéramiques.

Comme on le verra dans ce rapport, les vitrocéramiques sont composées d'au moins une phase amorphe et une phase cristalline. Elles sont obtenues via un contrôle de la cristallisation pendant un traitement thermique du verre. En précipitant une ou des phases cristallines dans le verre de base, de nouvelles propriétés exceptionnelles sont atteintes. En ce qui concerne les vitrocéramiques dopées par des ions de terres rares, le but est d'avoir la majeure partie des ions de terre rare au sein de la phase cristallisée. Ce phénomène a été étudié pour la première fois en 1996 par F. Auzel *et al.* dans des fluorozirconates (ZrF_4 - ErF_3 - LaF_3 - AlF_3). Dans ces derniers, la section efficace d'émission est multipliée par deux après céramisation. Quelques années plus tard, ce travail a été abordé par M. Mortier *et al.* qui ont montré que dans les vitrocéramiques ZELAG (ZrF_4 - ErF_3 - LaF_3 - AlF_3 - GaF_3) les sections efficaces d'absorption sont 20% supérieure à celles des verres. En 2007, O. Peron *et al.* ont travaillé sur les verres et vitrocéramiques ZELAG. Ils ont optimisé la composition et les conditions de synthèse du verre ZELAG en limitant la sublimation de ZrF_4 pour obtenir un verre de composition finale proche de la composition nominale. En ce qui concerne la vitrocéramisation, ils ont montré qu'un traitement thermique de 40 minutes à 470°C permet l'obtention d'une vitrocéramique transparente dont le taux de ZrF_4 influe sur la phase qui cristallise. Des échantillons codopés Ce^{3+} et Yb^{3+} ont été préparé respectivement afin de limiter le phénomène d'upconversion et d'augmenter le rendement de luminescence. L'étude spectroscopique de ces échantillons a mis en évidence une compétition entre le phénomène de quenching (extinction de fluorescence) et de trapping (piégeage radiatif) au delà de 6% d'erbium.

L'objectif majeur de ce travail de thèse consisté à étudier l'incorporation des ions de terres rares dans une matrice vitreuse ou cristalline. Ce travail est la suite des caractérisations faites par Dr. Olivier Peron en thèse sur les échantillons ZELAG (ZrF_4 - ErF_3 - LaF_3 - AlF_3 - GaF_3) et ZLAG (ZrF_4 - LaF_3 - AlF_3 - GaF_3). L'intérêt d'étudier du dopage par les ions d'erbium dans les échantillons ZELAG vient du fait qu'il est largement utilisé dans les amplificateurs optiques qui utilisent la transition d'erbium ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ émettant à 1,55 μm (Bande C). En plus de son intérêt industriel l'erbium est utilisé comme élément stabilisant de la matrice. Les échantillons ZLAG était préparés par O. Peron pour des manipulations de RMN 19F (Résonance

Magnétique Nucléaire). On ne trouve pas d'erbium dans les échantillons ZLAG parce que c'est un élément paramagnétique.

Notre étude sera réalisée via des caractérisations optiques et structurelle des verres et vitrocéramiques dopés par des ions de terres rares. Il est bien connu que les propriétés optiques des ions de terre rare dans les verres dopés sont étroitement liées à la structure et la composition du verre. Au cours des dernières décennies, l'accent a été mis sur l'effet des liaisons chimiques, la symétrie, et la coordination au sein du réseau de verre sur les propriétés optiques. Cette dépendance a été étudiée via plusieurs techniques de caractérisation telles que la photoluminescence et la technique d'affinement de raies (FLN) qui a pris place depuis l'avènement du laser accordable. Cette dernière technique, en particulier, est largement utilisée dans les tentatives d'élucider la dépendance structurelle des propriétés luminescentes des verres dopés par des ions de terres rares. Ceci a aidé à mieux comprendre l'environnement local des terres rares.

Nos échantillons ZLAG ($ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3$) et ZELAG ($ZrF_4-ErF_3-LaF_3-AlF_3-GaF_3$) dopés par les ions de terres rares Eu^{3+} et Sm^{3+} préparés par Dr. Olivier Peron au Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF – Le Mans) à l'université du Maine. L'ion Eu^{3+} est utilisé car il est connu comme étant la sonde la plus sensible pour la structure et la symétrie de l'environnement qu'il occupe. Ainsi, il permet de mieux comprendre la distribution des environnements au sein des échantillons surtout dans les vitrocéramiques. En ce qui concerne les échantillons dopés par les ions Sm^{3+} , ils sont utilisés dans le cadre des mesures par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). En effet, dans le cas des ions Eu^{3+} , le signal provenant de l'euporium s'interfère avec celui du fer parce que deux raies d'absorption de l'euporium et du fer sont très proches l'une de l'autre.

En résumé, tous ces échantillons ont été caractérisés par mesures de photoluminescence, de durées de vie, d'affinement de raies et de spectroscopie d'EXAFS. En parallèle à l'étude expérimentale, des simulations par dynamique moléculaire ont été effectuées sur des échantillons dopés euporium afin de sonder les environnements possibles dans ces échantillons et de remonter au calcul de la force du champ cristallin.

Ainsi, suite à ce premier chapitre consacré à l'introduction, ce manuscrit s'organise en six autres parties :

- Le deuxième chapitre présente le détail des techniques expérimentales et de simulation utilisées ainsi que la spectroscopie des terres rares.

- Le troisième chapitre se divise en deux parties. La première fait l'objet d'une étude bibliographique et historique des verres et vitrocéramiques à base de fluorures. La deuxième partie présente le détail de la synthèse des échantillons préparés par Dr. Olivier Peron au Mans au sein de l'équipe du Dr Brigitte Boulard du Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF - Le Mans) dont l'étude est présentée dans ce manuscrit.
- Le quatrième chapitre détaille l'ensemble des études menées sur les échantillons ZLAG dopés europium et samarium et les échantillons ZELAG dopés europium. Il est question d'étudier l'influence de la céramisation et du taux de dopage dans le cas du samarium. Cette étude repose sur les expériences de luminescence (visible et infrarouge), de mesures des déclin de luminescence, et de sélections de sites et les mesures d'EXAFS.
- Le cinquième chapitre est consacré aux simulations par dynamique moléculaire des échantillons ZLAG dopés europium. L'environnement de la terre rare est étudié dans une première partie. Dans la deuxième partie, l'influence du taux de dopage sur l'agrégation des terres rares ainsi que sur la force du champ cristallin est mise en évidence. Dans la troisième partie on va étudier la faisabilité de la simulation des vitrocéramiques.
- Le sixième chapitre sera consacré aux conclusions de ce travail et aux perspectives.

CHAPITRE 2 : Techniques Utilisées et Spectroscopie des Terres Rares

TABLES DES MATIERES

1.	MONTAGES EXPERIMENTAUX	11
1.1.	LUMINESCENCE VISIBLE.....	11
1.2.	LUMINESCENCE DANS L'INFRAROUGE	12
1.3.	DECLIN DE LUMINESCENCE.....	13
1.4.	MESURES FLN (FLUORESCENCE LINE NARROWING).....	14
1.4.1.	<i>Principe de l'affinement de raies</i>	<i>14</i>
1.4.2.	<i>Montage expérimentale.....</i>	<i>17</i>
2.	SPECTROSCOPIE DE LUMINESCENCE DES TERRES RARES	18
2.1.	LES TERRES RARES (TR)	18
2.2.	STRUCTURE ELECTRONIQUE	18
2.3.	NIVEAUX D'ENERGIE DES IONS TERRES RARES.....	19
2.4.	FORCE DU CHAMP CRISTALLIN	23
2.5.	REGLES DE SELECTIONS	23
2.6.	TRANSITIONS ET DUREE DE VIE D'UN NIVEAU	24
2.6.1.	<i>Durée de vie</i>	<i>24</i>
2.6.2.	<i>Transitions radiatives.....</i>	<i>25</i>
2.6.3.	<i>Transitions non radiatives.....</i>	<i>25</i>
3.	TRANSFERT D'ENERGIE	27
3.1.	RELAXATION CROISEE	28
3.2.	TRANSFERT D'ENERGIE ASSISTE DE PHONONS.....	28
3.3.	TRANSFERT PAR UPCONVERSION	29
4.	SIMULATION PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE	30
4.1.	DEFINITION.....	30
4.2.	HISTORIQUE DE L'UTILISATION DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE.....	31
4.3.	POTENTIELS D'INTERACTION	32
4.4.	DEROULEMENT D'UNE SIMULATION.....	32
4.5.	LES ENSEMBLES THERMODYNAMIQUES	36
4.6.	CONDITION AUX LIMITES PERIODIQUES ET CONFIGURATION INITIALE.....	37
4.7.	TEMPERATURE ET ENERGIE.....	38
4.8.	CONTROLE DE TEMPERATURE	39
4.9.	REPRESENTATION GRAPHIQUE DES STRUCTURES SIMULEES	39
4.10.	LOGICIEL DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE ET MOYENS DE CALCUL.....	40
	BIBLIOGRAPHIE.....	41

CHAPITRE 2. Techniques Utilisées et Spectroscopie des Terres Rares

1. Montages expérimentaux

1.1. Luminescence Visible

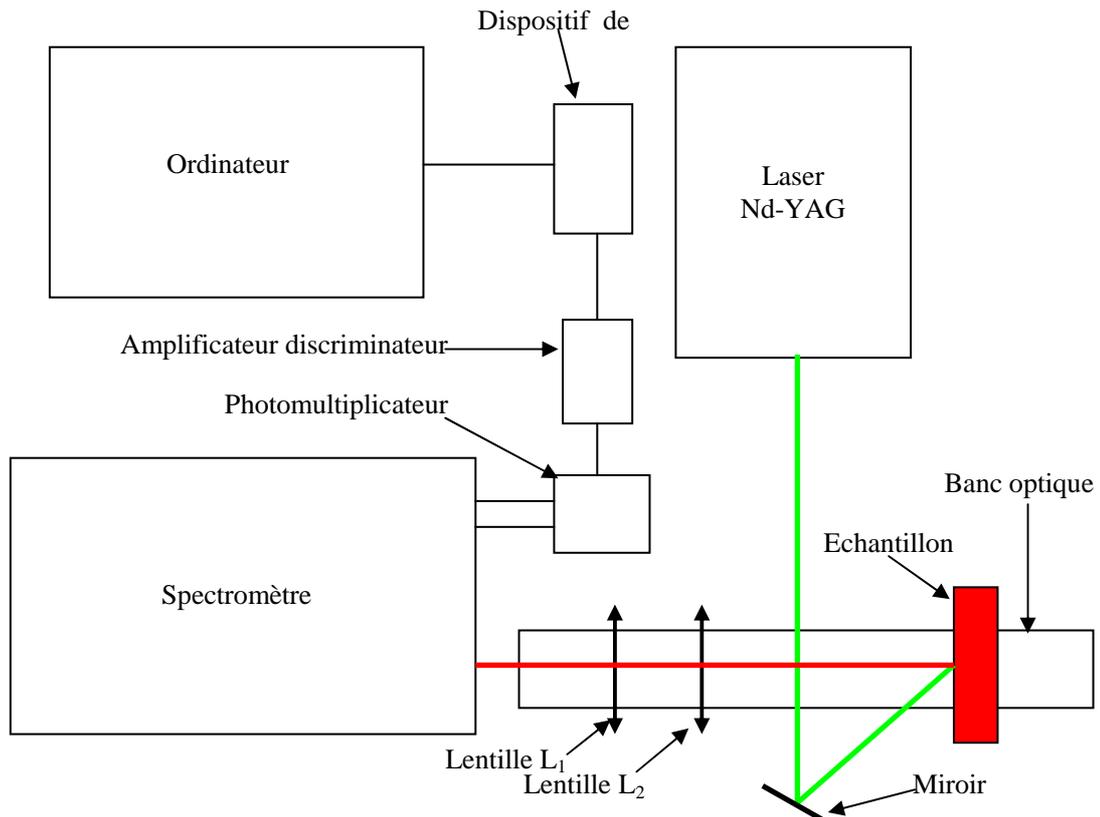


Figure 1 Schéma du dispositif expérimental de mesure de luminescence en visible

Le dispositif expérimental de spectroscopie de luminescence utilisé est représenté sur la figure 1. Ce montage contient plusieurs composants, qui seront détaillés par la suite. Les spectres de photoluminescence dans le visible ont été obtenus en excitant les échantillons à 532 nm grâce à un laser Nd-YAG pulsé, composé d'une tête laser, d'une alimentation et d'un système de synchronisation. Ce système commande le mode Q-Switch à une fréquence de 10 Hz soit 100 ms. La durée de l'impulsion produite par le mode Q-Switch est de 7 ns. La longueur d'onde fondamentale est 1064nm; on obtient alors les longueurs d'ondes 532nm et 355nm en ajoutant un cristal respectivement doublant ou triplant. La luminescence de l'échantillon est collectée par la lentille L_2 et focalisée par la lentille L_1 sur la fente d'entrée d'un spectromètre THR 1500 Jobin-Yvon qui décompose la lumière en fonction de sa

longueur d'onde, grâce à un réseau comptant 1800 traits par millimètre. Les intensités émises par luminescence et recueillies à la sortie du spectromètre sont faibles. Il est nécessaire d'utiliser un photomultiplicateur très sensible. On utilise un PM Hamamatsu R943-02. Son temps de réponse est de 3 ns et il peut délivrer un courant maximal de $1 \mu A$. Il est refroidi en permanence à $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ par un module à effet Peltier, pour diminuer le nombre d'impulsions parasites. En sortie du détecteur, le signal se présente sous la forme d'impulsions de très faibles amplitudes et de très courtes durées. L'amplificateur discriminateur amplifie et filtre le signal pour le séparer du bruit et transforme les impulsions en signaux TTL. Pour compter les impulsions transmises par l'amplificateur discriminateur et les transmettre à l'ordinateur, on utilise un dispositif constitué essentiellement par un microcontrôleur 64HC11 de chez Motorola qui gère le traitement de l'information et le transfert des données vers l'ordinateur. Le compteur ne peut dépasser la valeur maximum de 65 535. Le 68HC11 dispose d'une mémoire tampon de 8 ko que l'ordinateur consulte pour obtenir l'information de comptage. L'ordinateur rassemble la longueur d'onde et le nombre de comptages qui lui correspond. On forme ainsi les spectres de luminescence que l'on peut enregistrer. Des mesures de luminescence à basse température peuvent être faites en refroidissant l'échantillon à 77 K dans un cryostat à azote liquide.

1.2. Luminescence dans l'infrarouge

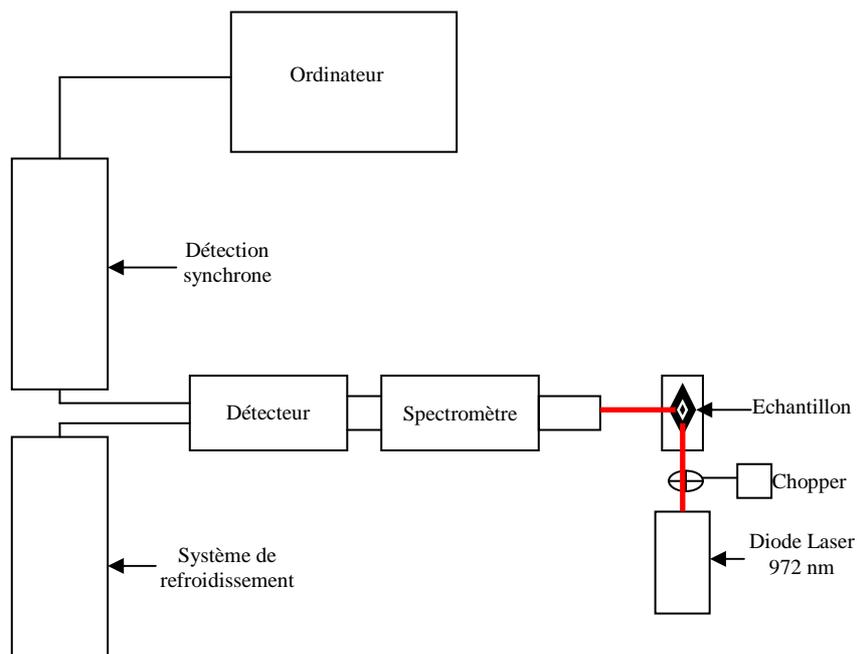


Figure 2 Schéma du dispositif expérimental de mesure de luminescence en infrarouge

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2. Les mesures de luminescence des ions Er^{3+} dans le domaine infrarouge sont réalisées en utilisant une diode laser continue à 972 nm. Le faisceau laser est focalisé sur les échantillons par une lentille tout en passant par un Chopper tournant à une fréquence de 70 Hz. La luminescence de l'échantillon est récupérée par un monochromateur Jobin Yvon H 20, équipé d'un réseau 300 traits/mm, via une fente d'entrée réglable. La lumière est détectée par une photodiode InGaAs, refroidie par effet Peltier, connectée à une détection synchrone. Un balayage en longueur d'onde permet d'enregistrer le spectre de luminescence $I(\lambda)$.

1.3. Déclin de luminescence

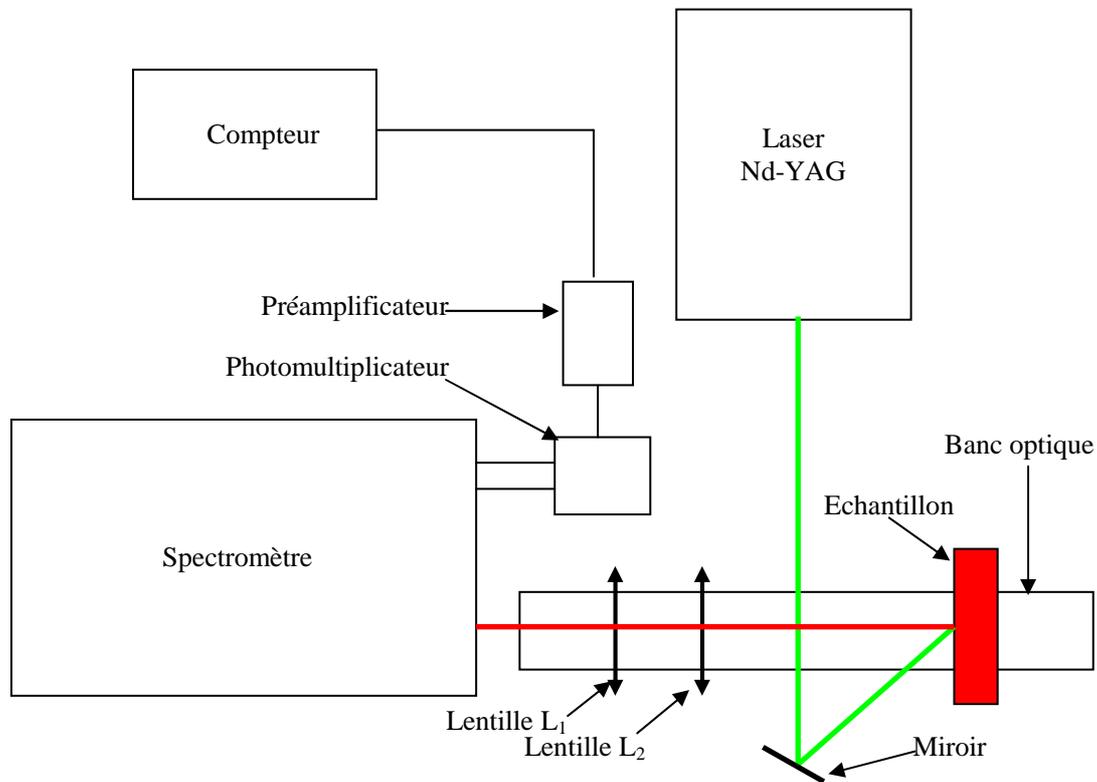


Figure 3 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour mesurer des déclin de luminescence

La mesure des déclin de luminescence fonctionne en utilisant le même montage expérimental que celui de la luminescence en remplaçant la partie de traitement électronique par des systèmes plus performants et surtout plus rapides que ceux sur la figure 2 parce que l'acquisition du déclin nécessite une résolution de 2ns (la résolution dans le cas de la

spectroscopie de luminescence est de 40ns). A la sortie du détecteur, l'amplification du signal est assurée par un préamplificateur Stanford SR445. Ce dernier comporte 4 étages d'amplification assurant chacun un gain 5 que l'on peut mettre en série pour obtenir des gains de 25 et 125. L'utilisation avec deux étages en série assure une amplification suffisante. Le compteur utilisé pour obtenir des mesures de déclin est un Stanford SR430 multi-channel. Il intègre un discriminateur permettant de séparer le signal du bruit, et un compteur multicanaux. Il peut en effet, effectuer des acquisitions sur 1000 à 16 000 fenêtres de comptage, simultanément. La taille des fenêtres est réglable et s'échelonne de 5 ns à 10,486 ms. Il effectue ses acquisitions toutes les 100 ms en se synchronisant sur les impulsions du laser Nd-YAG. Chaque fois, l'acquisition est sommée fenêtre par fenêtre, avec les précédentes, pour augmenter la dynamique. L'acquisition totale se termine, une fois atteint un nombre de sommations fixées au début de telle façon à avoir un signal de quatre décades. L'acquisition totale peut ensuite être sauvegardée sur disquette. Ce système permet donc d'enregistrer le déclin de luminescence au cours du temps, nous permettant ensuite, de remonter au temps de déclin ou durée de vie.

1.4. Mesures FLN (*Fluorescence Line Narrowing*)

1.4.1. Principe de l'affinement de raies

Les niveaux d'énergie d'un ion de terre rare incorporé dans un solide, subissent par l'action de l'environnement, un élargissement. Deux types d'élargissement peuvent être observés : un élargissement homogène et un élargissement inhomogène.

- L'élargissement homogène représenté sur la figure 5 est la largeur des transitions électroniques de chacun des centres optiques actifs dans le matériau pris isolément, sans interaction avec d'autres ions. Cet élargissement est par définition relié à la durée de vie radiative du niveau excité (principe d'incertitude d'Heisenberg). Cependant cette largeur dépend de la température, c'est-à-dire de la densité d'état de phonons dans lequel baigne l'ion et des processus phononique [1]. Toutes les interactions subies par l'ion de terre rare (interaction entre deux terres rares voisines ou interaction entre une terre rare et un autre atome voisin dans le cas où le couplage des niveaux d'énergies est possible) dans un matériau vont contribuer à élargir la transition électronique. Toutes les transitions ont le même pic en fréquence et la même largeur.



Figure 4 Élargissement homogène

- L'élargissement inhomogène représenté sur la figure 6 est dû à la variation du champ cristallin dans le solide. Dans un verre, l'environnement local de chaque ion de terre rare est sensiblement différent d'un ion à l'autre parce que la structure n'est pas périodique. Or, suivant la force du champ cristallin, les positions des niveaux d'énergie de l'atome varient. Ainsi, la transition électronique de chaque ion aura une position énergétique qui sera décalée par rapport à celle d'un autre. La somme de toutes ces transitions des ions sera la transition correspondante au matériau étudié.

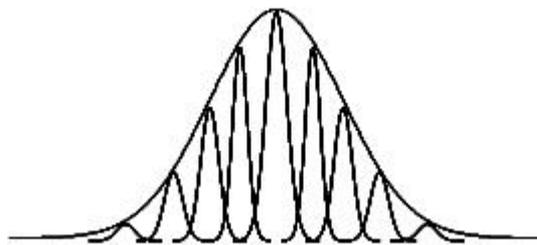


Figure 5 Élargissement inhomogène

L'affinement de raies ou FLN (Fluorescence Line Narrowing) présente l'avantage d'exciter sélectivement les sites individuels, d'atteindre leur largeur homogène et donc de s'affranchir des effets liés à l'élargissement inhomogène. Cette méthode fut d'abord utilisée dans le rubis par A. Szabo [2] puis dans les verres au néodyme par L. A. Riseberg [3, 4] au moyen d'un laser à fréquence fixe. Le problème rencontré à l'époque était de choisir un laser de fréquence

coïncidant avec l'écart séparant deux niveaux d'un ion. La méthode fut ensuite étendue par C. Delsart *et al.* [5] sur $\text{LaAlO}_3(\text{Pr}^{3+})$ en utilisant un laser accordable. Le principe de la méthode d'affinement de raies consiste à exciter avec un laser accordable de faible largeur spectrale, une bande subissant un élargissement inhomogène. De par sa faible largeur spectrale, le laser ne peut exciter que l'une des composantes homogènes de l'élargissement [6]. Il en résulte un spectre d'émission affiné comme indiqué sur la figure 6. Le laser accordable peut être continu ou pulsé. Dans ce dernier cas, il permet, en outre, la mesure du déclin de fluorescence donc le calcul de la probabilité d'émission radiative du niveau excité. Les performances dépendront de la largeur de la raie laser et de la résolution du monochromateur utilisé pour détecter la fluorescence.

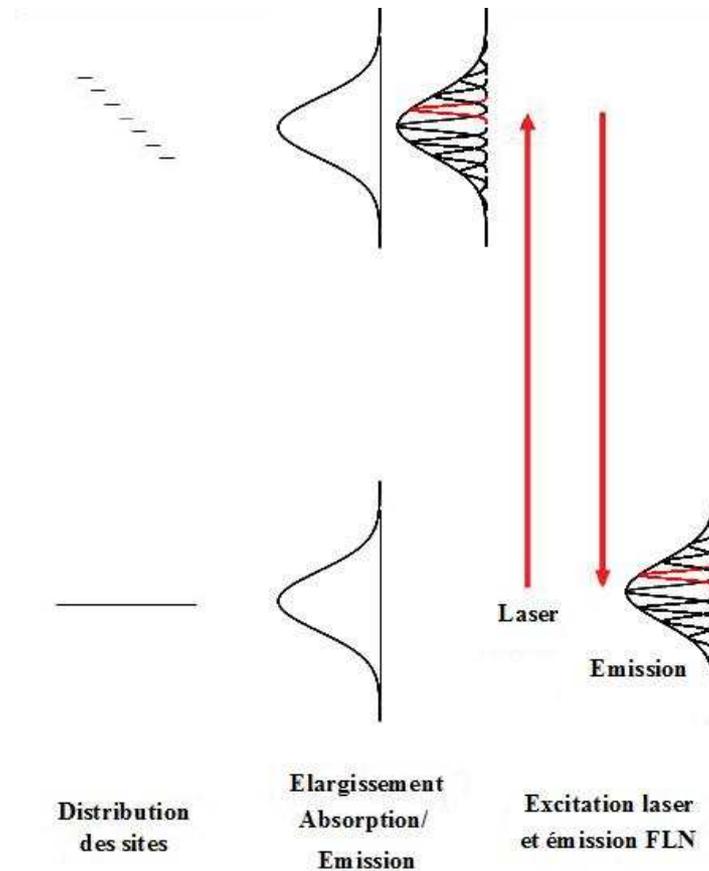


Figure 6 Spectres d'affinement des raies de fluorescence [7]

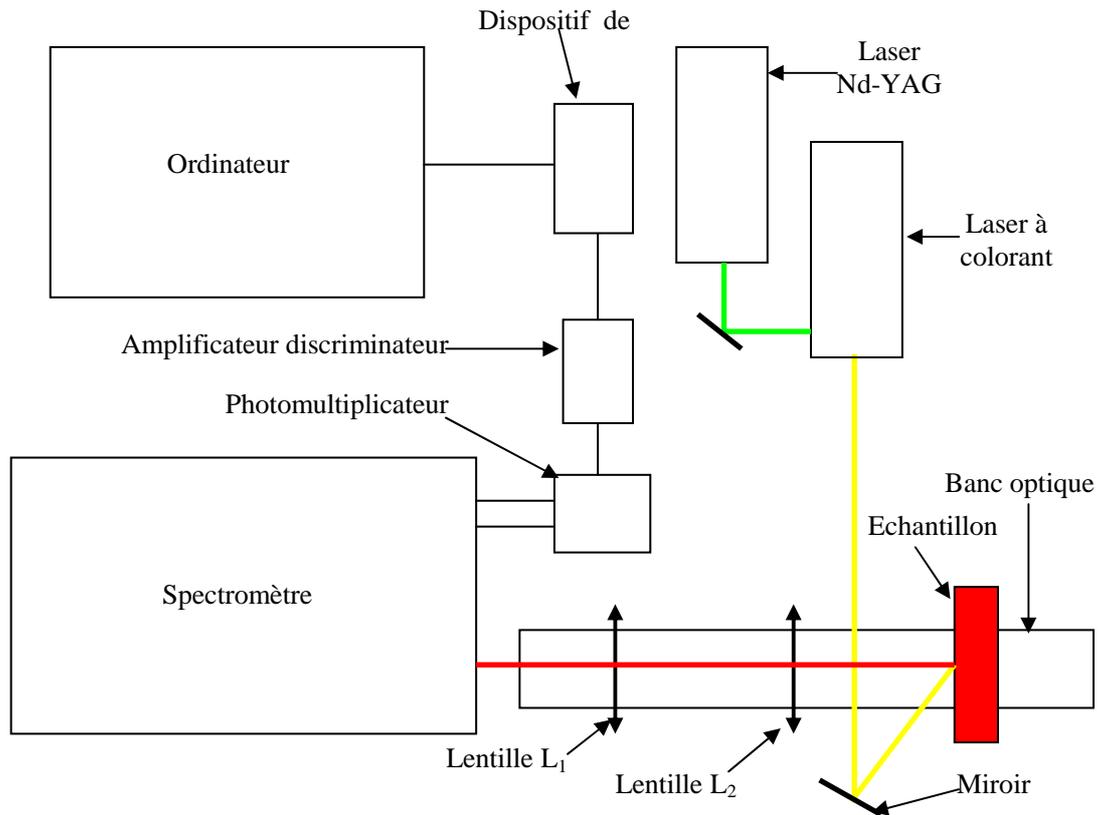
1.4.2. Montage expérimentale

Figure 7 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la sélection de site

Le montage utilisé pour la sélection de site est exactement le même que celui utilisé pour les mesures de luminescence. Il n'y a que le laser qui change. Dans ce montage l'excitation se fait par le laser à colorant, qui est un laser Spectron Laser System, SL4000 Dye Laser. Ce dernier, pompé par un laser Nd-YAG permet d'accéder à des longueurs d'ondes comprises entre 335 nm et 945 nm en fonction du colorant choisi. Dans le cas des échantillons dopés europium que nous traitons, on utilise comme colorant un mélange de rhodamine 610 (B) et 590 chlorure (6G) dont les concentrations sont ajustées empiriquement pour obtenir une émission laser accordable de 570 à 580 nm. Il est composé d'une tête laser, d'un système de circulation du colorant, et d'un système de contrôle à distance. La tête laser est constituée d'une cuve à colorant comprise dans une cavité accordée précisément par un réseau, et de deux étages d'amplifications. La cuve est pompée par un laser externe, qui dans le cas présent, est le Nd-YAG (532 nm) comme indiqué sur la figure 3. Le colorant est renouvelé en permanence dans la cuve par le système de circulation. Le réglage de la cavité par le réseau permet d'obtenir un laser accordable, d'une grande finesse spectrale, ce qui le rend adapté

pour effectuer de la sélection de sites. L'échantillon est refroidi à la température de 77 K dans un cryostat à azote liquide afin de réduire l'élargissement homogène des raies. En effet, pour observer un phénomène d'affinement, il est nécessaire que l'élargissement homogène soit inférieur à l'élargissement inhomogène.

2. Spectroscopie de Luminescence des Terres Rares

2.1. Les terres rares (TR)

Dans le tableau de classification des éléments périodiques de Mendeleïev, on distingue plusieurs familles d'éléments parmi lesquelles celle des Lanthanides à laquelle sera consacrée cette étude. Les lanthanides correspondent aux 15 éléments de la première période du bloc f qui s'étend du lanthane de masse atomique $Z = 57$ au lutécium ($Z = 71$). La configuration électronique de cette famille est donnée par la relation (1.1).

$$[\text{Xe}] 4f^n 6s^2 \quad (1.1)$$

La série des lanthanides peut être étendue et inclure le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$), de propriétés chimiques similaires aux lanthanides. Les éléments de cette série élargie sont appelées terres rares.

Les terres rares (TR) ne sont pas vraiment rares dans la nature. Le cérium est signalé comme étant plus abondant dans la croûte terrestre que le plomb et l'étain, et même des éléments plus rares, l'euporium et le lutécium sont plus abondants que les éléments du groupe platine. Leur nom provient de leur découverte au début du XIX^e siècle dans des minerais (d'où le nom de « terres », utilisé à l'époque en français, langue des échanges internationaux, pour les oxydes) peu courants à cette époque : terres rares signifiait donc « minerais rares ».

2.2. Structure électronique

Les orbitales 4f sont optiquement actives et ont une faible extension radiale et sont blindées par les couches externes $5s^2 5p^6$ qui servent d'écran et qui les protègent des perturbations extérieures. Ainsi, les ions de terres rares sont quasiment insensibles au milieu environnant et se comportent presque comme un ion à l'état libre. Les électrons de valence 4f sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par interaction covalente impliquant des électrons 4f est impossible.

Les terres rares sont des éléments très faiblement électronégatifs. Le degré d'oxydation de ces ions est généralement +3. Certains ions ont la possibilité d'être stabilisés au degré +4 comme le cérium, le praséodyme et le terbium, ou au degré +2 comme l'euporium, l'ytterbium et le samarium. La configuration électronique de l'ion terre rare trivalent au repos correspond à celle du xénon à laquelle s'ajoute de 0 à 14 électrons dans la couche 4f. Elle s'écrit comme suit :



Ces éléments Elles sont caractérisées par de nombreuses transitions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet, des bandes d'émission et d'absorption étroites et des niveaux d'énergie avec de longues durées de vie qui arrivent jusqu'à des millisecondes (*ms*) tel que l'euporium.

2.3. Niveaux d'énergie des ions terres rares

Lorsqu'un ion de terre rare est incorporé dans une matrice, il est soumis à l'influence des ions qui l'entourent. Ces derniers créent un champ électrostatique appelé champ cristallin (qu'importe le milieu dans lequel on effectue l'étude) qui vient perturber les niveaux énergétiques de l'ion libre. Ceci se traduit par l'hamiltonien H_c qui vient s'ajouter à l'hamiltonien de l'ion libre H_{libre} . Dans les calculs on considère la contribution de H_c comme perturbation de l'ion libre.

$$H = H_{libre} + H_c$$

1. H_{libre} est l'hamiltonien (l'énergie) contenant tous les termes de l'énergie de l'ion, c'est-à-dire les termes cinétiques et d'interactions. Il s'écrit comme suit :

$$H_{libre} = H_0 + H_e + H_{so}$$

- 1.4. $H_0 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right)$ est l'hamiltonien de configuration. Il décrit l'énergie potentielle de tous les électrons dans le champ du noyau ainsi que leur énergie cinétique. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques.

1.5. $H_e = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$ décrit l'interaction coulombienne électronique. Cette dernière lève la dégénérescence de niveaux 4f en sous niveaux ^{2S+1}L .

1.6. $H_{so} = \sum_i \xi(r_i) l_i \cdot s_i$ décrit l'interaction spin-orbite dans laquelle $\xi(r_i)$ est le paramètre de couplage spin-orbite. Cette interaction lève la dégénérescence des niveaux ^{2S+1}L en J niveaux avec $|L-S| \leq J \leq |L+S|$, autrement dit il décompose chaque terme en sous niveaux notés $^{2S+1}L_J$.

Une présentation schématique de ces trois perturbations est présentée sur la Figure 8 dans le cas de l'euprium.

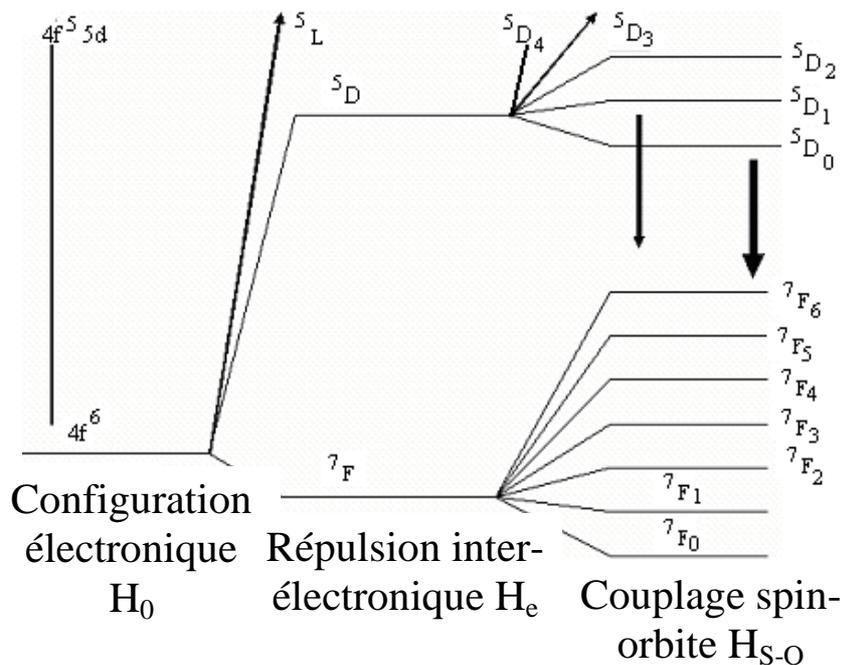


Figure 8 Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} libre [8]

$$2. H_c = \sum_{i=1}^n -e \int \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} d\vec{R} \text{ correspond au champ cristallin}$$

Où n est le nombre d'électrons de la couche 4f de l'ion.

$\rho(\vec{R})$ est la distribution de charge de l'environnement et \vec{r}_i est la position de l'électron i .

On décompose ce hamiltonien en harmoniques sphériques:

$$H_c = \sum_{n,m} A_{nm} \sum_i r_i^n C_m^n(\vec{r}_i)$$

Où A_{nm} représentent les composantes du champ cristallin. Elles s'écrivent sous la forme :

$$A_{nm} = -e \int (-1)^m \rho(\vec{R}) \frac{C_{-m}^n(\vec{R})}{R^{n+1}} d\vec{R}$$

Cette décomposition permet de séparer cet hamiltonien en une composante fonction des électrons 4f, et une autre dépendant seulement de l'environnement. Ainsi l'ion libre introduit dans une matrice hôte, subit la symétrie particulière de ce milieu au lieu de la symétrie sphérique du vide. La dégénérescence initiale est levée par l'interaction avec le champ électrostatique local au site de l'ion.

Il est possible de séparer l'hamiltonien en une partie radiale et une partie angulaire :

$$H_{cc} = \sum_{n,m} B_{n,m} \sum_i C_m^{(n)}(r_i)$$

Où $C_m^{(n)}(r_i)$ est la partie angulaire et les paramètres B_{nm} sont appelés paramètres de champ cristallin.

L'action du champ cristallin sur l'ion terre rare sera différente en fonction de sa configuration électronique propre. Ces configurations électroniques, propres à chaque terre rare, produisent des effets différents d'écrantage de l'action du champ cristallin. Ainsi, pour relier les paramètres A_{nm} et B_{nm} et tenir compte de l'effet d'écrantage propre à chaque terre rare, les paramètres ρ_n sont introduits. Les paramètres de champ cristallin s'écrivent alors :

$$B_{nm} = \rho_n A_{nm}$$

Dans le cas de l'euprium :

$$\rho_2 = 0,1666 \overset{0^2}{\text{A}} , \rho_4 = 0,4836 \overset{0^4}{\text{A}} \text{ et } \rho_6 = 1,2503 \overset{0^6}{\text{A}}$$

La figure 9 présente l'ordre de grandeurs des différentes perturbations donnant les niveaux de l'ion dans un solide.

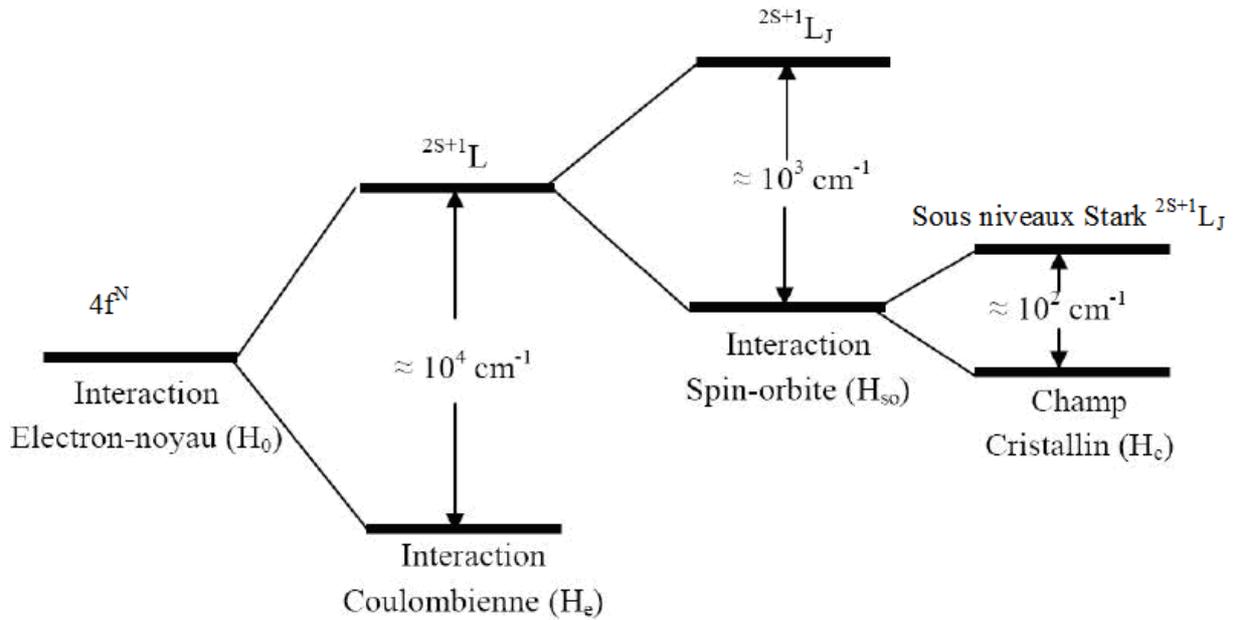


Figure 9 Ordre de grandeur des principaux hamiltoniens responsables de l'éclatement de la configuration $4f^n$ de l'ion TR^{3+} [9]

La figure 10 présente la structure électronique de l'ion Erbium incorporé dans une matrice cristalline.

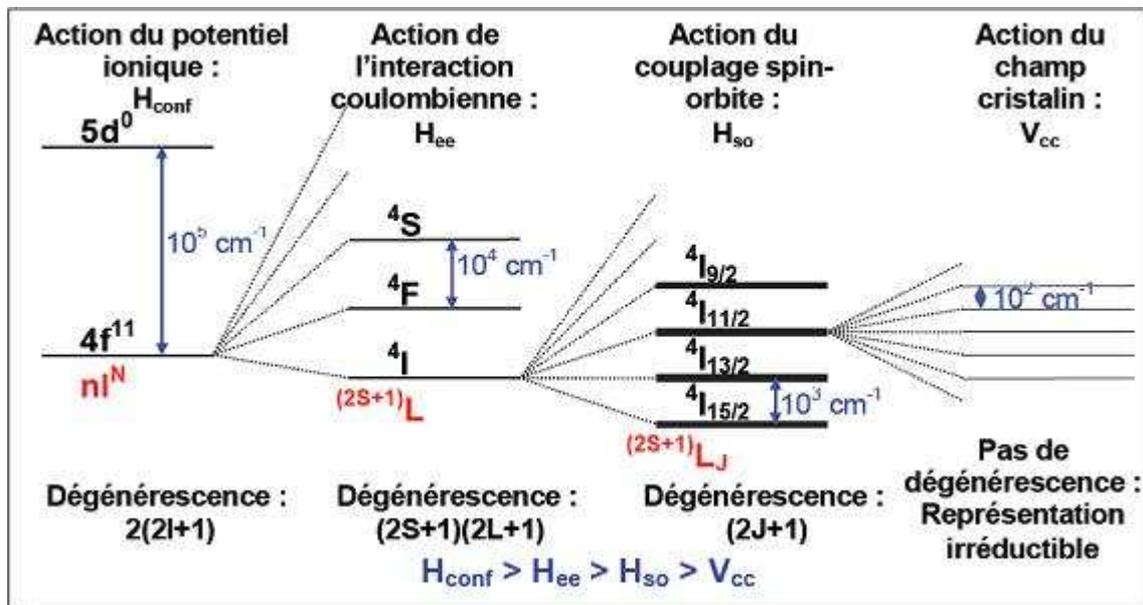


Figure 10 Structure électronique de l'ion Erbium incorporé dans une matrice cristalline [10]

2.4. Force du champ cristallin

Dans le cas de l'euprium, on s'intéresse à la transition ${}^5D_0 - {}^7F_1$ qui est très sensible à la structure de l'environnement local. Elle dépend essentiellement de deux paramètres B_{20} et $\text{Re}(B_{22})$ que l'on peut évaluer en fonction des énergies des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,0}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,-1}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,+1}$

$$B_{20} = -\frac{5}{3}(E_{+1} + E_{-1} - 2E_0)$$

$$\text{Re}(B_{22}) = \frac{5}{\sqrt{6}}(E_{-1} - E_{+1})$$

Où E_0 est l'énergie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,0}$, E_{-1} est l'énergie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,-1}$, E_{+1} est l'énergie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,+1}$.

Ces deux paramètres B_{20} et $\text{Re}(B_{22})$ sont donc responsables de l'éclatement du niveau 7F_1 en première approximation, car les autres paramètres interviennent aussi via le J-mixing. Le paramètre $\text{Re}(B_{22})$ peut s'interpréter en fonction du niveau de symétrie du site. Plus B_{22} est grand, en valeur absolue, moins le site est symétrique [7].

A partir de ces paramètres on peut en déduire le paramètre S_2 qui représente la composante du 2^{ème} ordre de la force du champ cristallin. Il permet notamment de comparer la force du champ cristallin des différentes classes de sites occupés par les ions terre rare.

$$S_2 = \sqrt{\frac{1}{5}(B_{20}^2 + 2B_{22}^2)}$$

2.5. Règles de sélections

Les transitions radiatives entre niveaux d'énergie dans la couche $4f^n$ sont soumises à des règles de sélection imposées par la symétrie dans laquelle se trouve l'ion terre rare. Ces règles se décomposent en deux sortes, les transitions permises à l'approximation dipolaire électrique et les transitions permises dipolaires magnétiques.

Les transitions dipolaires électriques sont généralement les plus intenses. Elles doivent vérifier la règle de Laporte donnée par $\Delta l = \pm 1$. Ceci impose que la transition s'accompagne d'un changement de parité. Lorsque l'ion terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de cette dernière. Les états de configuration $4f^n$ sont

mélangés avec ceux de la $4f^{n-1}5d$, de parité opposée. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelées transitions dipolaires forcées. Les règles de sélection des transitions dipolaires forcées sont définies comme suit :

$$\Delta l = \pm 1; \Delta S = 0; \Delta L \leq 6 \text{ et } |\Delta J| \leq 6$$

En ce qui concerne les transitions dipolaires magnétiques, elles vérifient les mêmes règles de sélection que l'ion libre. Elles sont définies comme suit :

$$\Delta l = 0; \Delta S = 0; \Delta L = 0, \pm 1 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1$$

Le mélange des états dû à l'action du champ cristallin, a pour conséquence le fait que toutes les transitions deviennent permises, avec des transitions plus ou moins importantes.

2.6. Transitions et durée de vie d'un niveau

2.6.1. Durée de vie

L'absorption d'un photon par un ion terre rare fait passer ses électrons d'un état fondamental (i) à un état excité (j). Ces électrons retournent à leur état fondamental, soit par transition radiative, soit par transition non radiative.

La probabilité de transition W_T d'un niveau excité i est donnée par la somme des probabilités de transitions radiatives W_{ij}^R et non radiatives W_{ij}^{NR} , vers l'ensemble des niveaux possibles.

La durée de vie effective τ_i du niveau i est inversement proportionnelle à sa probabilité de transition :

$$W_T = \sum_j (W_{ij}^R + W_{ij}^{NR}) = \frac{1}{\tau_i}$$

Cette durée de vie régule la décroissance spontanée du nombre d'atomes présents dans l'état excité selon l'équation :

$$n(t) = n_0 * e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

L'intensité de luminescence est proportionnelle aux nombres d'atomes dans l'état excité. Il est donc possible de remonter à la valeur de la durée de vie. Toutefois, des transferts d'énergie entre ions ou la présence de différents sites, peuvent rendre le déclin de l'intensité de luminescence en fonction du temps non exponentiel. Différentes méthodes sont alors utilisées pour évaluer la durée de vie, comme par exemple un ajustement avec plusieurs

exponentielles, ou juste avec une seule pour les temps longs, ou encore en relevant le temps que l'intensité de luminescence met pour perdre un facteur e après excitation.

Les transitions entre les niveaux d'énergie des terre rares peuvent être soit radiatives, c'est-à-dire avec émission de photons, soit non radiatives, c'est-à-dire sans émission de photons mais avec émission de phonons, soit encore de type vibronique avec émission partielle de photons et de phonons. Les émissions radiatives sont de type dipolaire électrique ou dipolaire magnétique.

2.6.2. Transitions radiatives

A température ambiante, les atomes sont presque tous à leur niveau fondamental E_1 . On peut faire passer les atomes à un état excité E_2 : par décharge électrique, par augmentation de la température ou par absorption d'un photon. Une fois l'atome dans son état excité, après un temps généralement très court, il revient au niveau stable E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu$ égale à la perte d'énergie de l'atome. C'est l'émission spontanée. Ce processus est celui de toutes les sources lumineuses à l'exception des lasers qui sont basés sur un second type d'émission prévue par Einstein qui est l'émission stimulée. La figure 11 représente les trois types d'interactions lumière-matière.

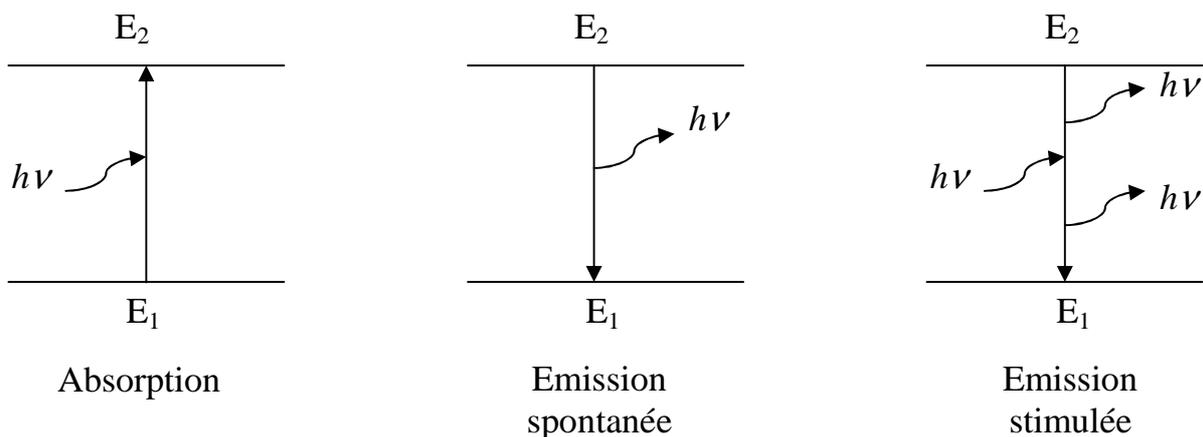


Figure 11 Trois types d'interaction de rayonnement-matière

2.6.3. Transitions non radiatives

Il arrive que l'atome retrouve son niveau d'énergie fondamentale en dissipant l'énergie vers le réseau, par création de phonons, la transition est dite non radiative. Les transitions non radiatives sont bien plus sensibles à la nature de la matrice (matrice oxyde ou fluorée par exemple) que les transitions radiatives. La probabilité de transition non radiative croît avec la température et décroît avec l'écart d'énergie entre les niveaux comme le résume l'équation (1.3). Si les états électroniques sont suffisamment rapprochés, de l'ordre de kT , (par exemple, les composantes Stark d'un niveau) les transitions vont rapidement se produire. Cela conduit au peuplement thermique des niveaux supérieurs.

$$W_{nr}^p(T) = W_{nr}^p(0) * \left(\frac{\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) - 1} \right)^p \quad (1.3)$$

Où ΔE : l'écart d'énergie entre les niveaux concernés

p : le nombre de phonons de la matrice

$W_{nr}^p(0)$: la probabilité de transition à 0 K avec $W_{nr}^p(0) = \beta_{el} \exp(-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{\max}))$

β_{el} et α sont des paramètres expérimentaux

$\hbar\omega_{\max}$: l'énergie maximale des phonons de la matrice

Lors d'une relaxation, si l'énergie excédentaire est plus importante que l'énergie de phonon maximale du matériau, plusieurs phonons seront créés simultanément, d'où l'appellation relaxation multiphonon. Si le taux de relaxation non radiatif d'un niveau est comparable à son taux de transition radiatifs, l'efficacité du processus de luminescence propre à ce niveau se dégrade. Il existe des transitions qui mettent en jeu à la fois un photon et un ou plusieurs quanta de vibration, on les appelle transitions vibroniques.

Les transitions non radiatives ont des effets positifs et d'autres qui sont négatifs, parce qu'elles permettent de peupler ou dépeupler un niveau donné. Par conséquent, elles permettent d'augmenter ou diminuer le rendement d'une transition donnée selon les besoins. Dans le cas des lasers (figure 12), il est très utile d'essayer de minimiser les transitions non

radiatives pour l'émission désirée (diminuer W_3) et éventuellement de renforcer certaines autres transitions non radiatives (augmenter W_4) utiles au peuplement rapide du niveau 2 responsable de l'émission laser noté.

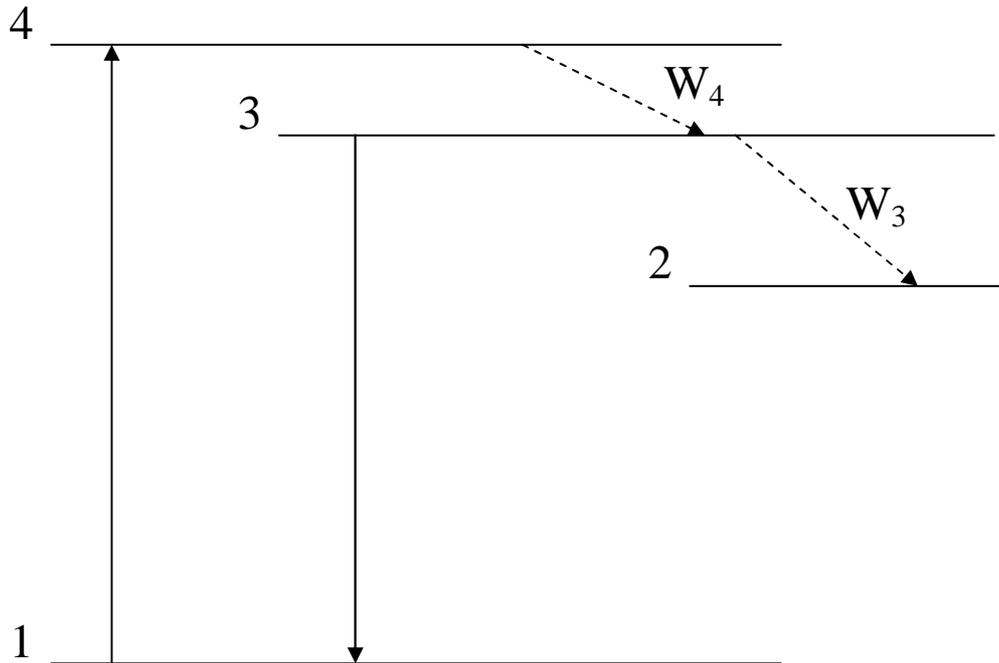


Figure 12 *Laser à trois niveaux.*

W_i probabilité de transition non radiative à partir du niveau i

3. Transfert d'énergie

Lorsque la concentration en ions terres rares est importante dans une matrice, des interactions ion-ion se produisent sous forme de transfert d'énergie. En effet, la probabilité pour que les terres rares se rapprochent augmente, et par conséquent la distance moyenne Terre-rare/Terre-rare diminue : la probabilité pour qu'ils échangent leur énergie augmente.

Les mécanismes de transfert peuvent être résonnants ou non résonnants.

- On dit que le mécanisme est résonnant, lorsque l'ion donneur va relaxer vers un niveau inférieur, l'ion accepteur absorbe toute l'énergie libérée et passe du niveau fondamental à un niveau excité.
- On dit que le mécanisme est nonrésonnant, lorsque l'échange se fait avec l'émission ou l'absorption d'un phonon pour compenser la non-résonance.

3.1. 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.

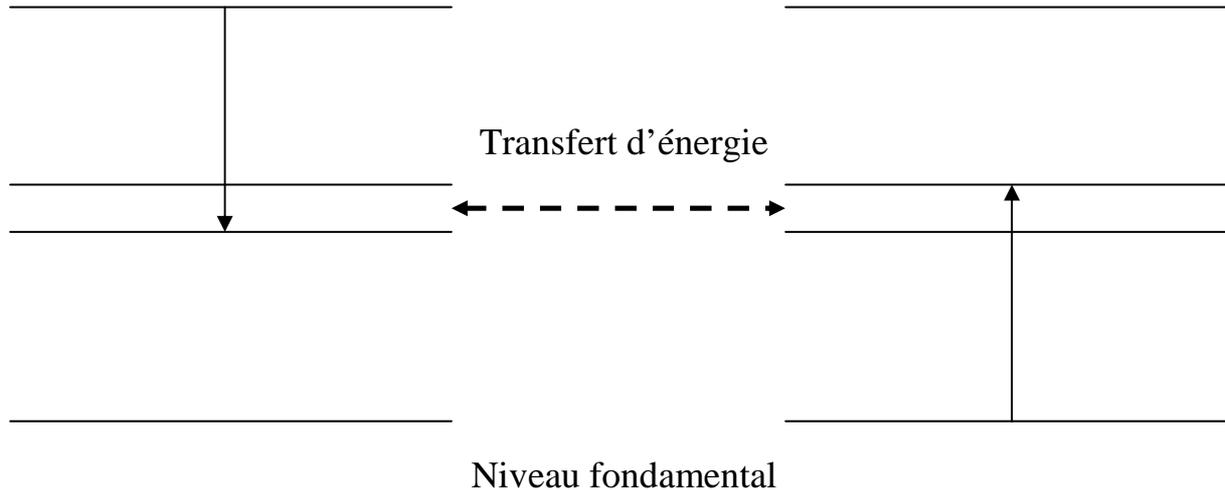


Figure 13 *Processus de relaxation croisée*

La figure 13 schématise le processus de relaxation croisée. Ce processus est la cause principale de la limitation à la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans une matrice hôte, parce qu'il dépeuple le niveau émetteur par un mécanisme non radiatif en perdant la totalité de l'énergie d'excitation. On l'appelle aussi processus d'auto extinction. Ce phénomène dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur.

3.2. Transfert d'énergie assisté de phonons

Considérons deux atomes de terres rares, un donneur (D) et un accepteur (A), dans le cas où la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas identique. Le transfert d'énergie ne fait donc pas intervenir les mêmes états excités. Pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait contribution des phonons de la matrice. Ce transfert est assisté par émission ou absorption de phonon selon que la différence d'énergie de transition du donneur ($D^* \rightarrow D$) est supérieure ou inférieure à celle de l'accepteur ($A \rightarrow A^*$) respectivement. Les figures 14 et 15 illustrent ce phénomène.

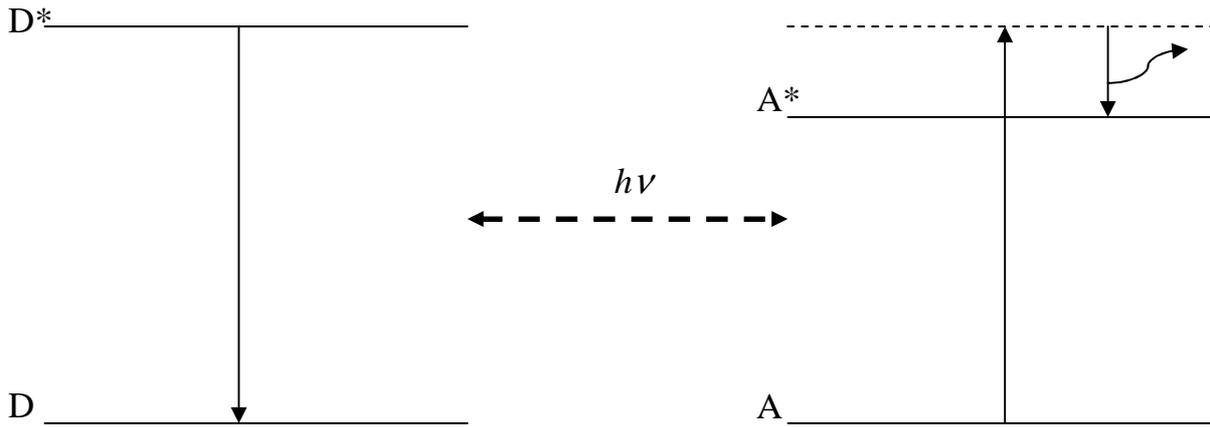


Figure 14 *Transfert assisté par émission de phonons*

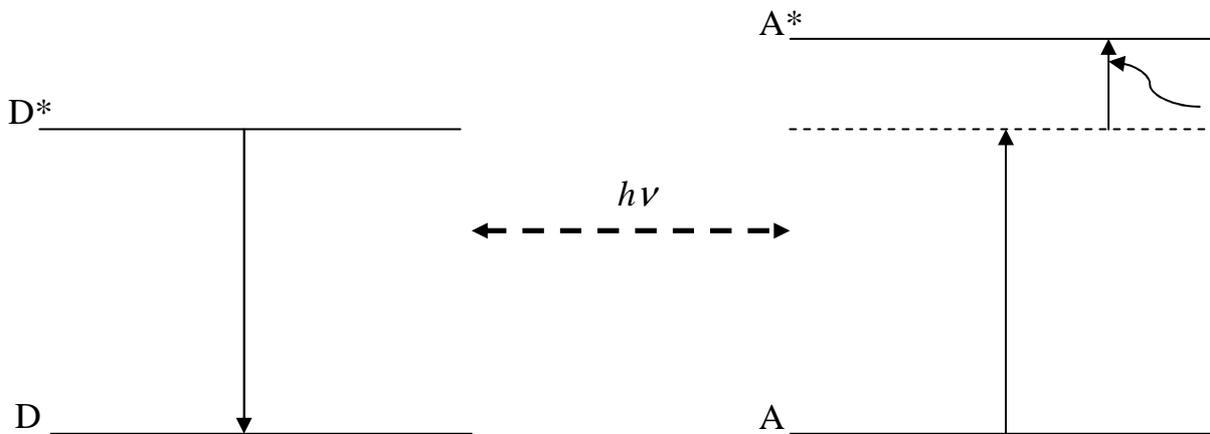


Figure 15 *Transfert assisté par absorption de phonons*

3.3. Transfert par upconversion

L'upconversion est décrite par F. Auzel [11]. C'est un processus au cours duquel le transfert d'énergie s'effectue entre un donneur et un accepteur se trouvant déjà dans un état métastable A^* et non dans son état fondamental. Deux photons interviennent dans ce mécanisme : un premier photon sert à atteindre le premier état excité A^* (par transfert d'énergie résonant, par transfert d'énergie assisté de phonons ou encore par excitation laser), puis de la même façon, un second photon fait passer l'ion de terre rare de l'état A^{*1} vers l'état A^{*2} .

¹ Premier état excité

² Deuxième état excité

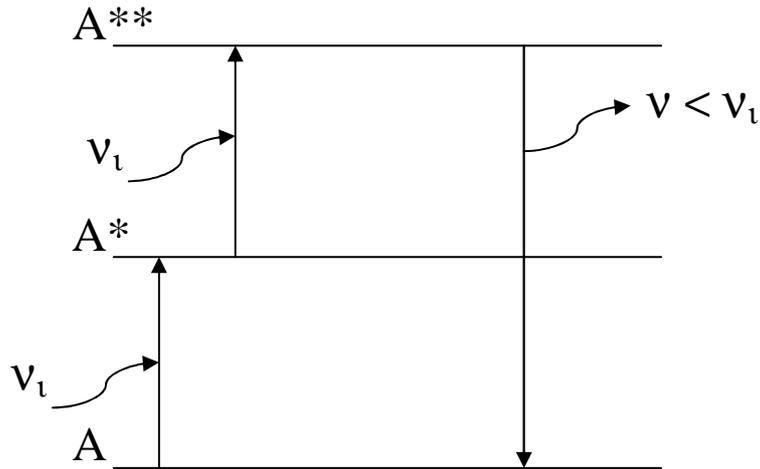


Figure 16 Processus d'upconversion à deux photons

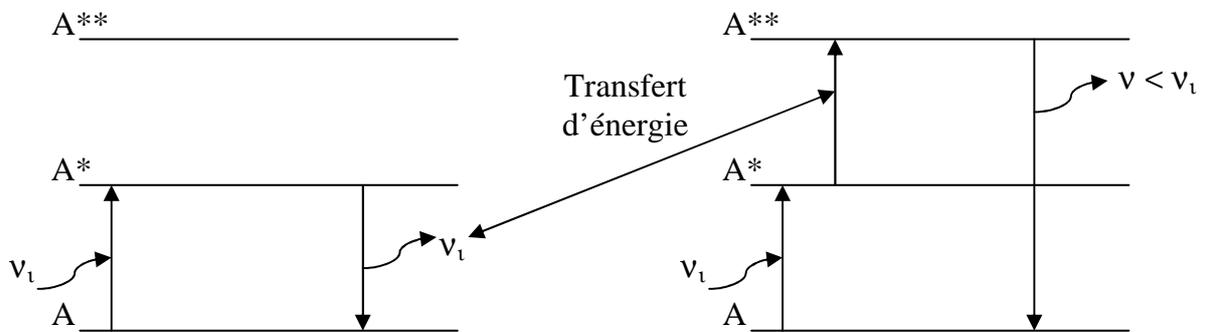


Figure 17 Processus d'upconversion à deux ions

Il existe différents mécanismes de conversion de la lumière dans les lanthanides. Tous ont pour effet de créer des photons de plus courte longueur d'onde principalement dans le visible. Le processus d'upconversion peut se produire soit lors d'une absorption de deux photons par un seul ion, on parle alors « d'absorption dans l'état excité » comme l'illustre la figure 16, soit lors d'une relaxation croisée entre deux ions excités (figure 17). Dans les deux cas, elle doit se produire pendant la durée de vie du niveau métastable excité.

4. Simulation par dynamique moléculaire

4.1. Définition

La dynamique moléculaire (DM) consiste à étudier la trajectoire d'un ensemble d'atomes en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne. Elle est basée sur le

principe suivant : à partir d'un modèle de potentiel dérivant les interactions entre les différents atomes et d'une configuration initiale, il est possible de déterminer l'état du système à tout instant en résolvant les équations de la mécanique classique newtonienne.

4.2. Historique de l'utilisation de la dynamique moléculaire

La méthode de dynamique moléculaire a été introduite pour la première fois par Alder et Wainwright [12, 13] à la fin des années 1950 afin d'étudier les interactions de sphères dures. De nombreuses informations importantes concernant le comportement des liquides simples sont issues de leurs études. En 1960, J. B. Gibson *et al.* [14] ont publié un travail qui était le premier exemple de calcul de dynamique moléculaire avec un potentiel continu basé sur les différences finies. Le calcul a été fait pour 500 atomes sur une machine IBM 704. L'avancée majeure a suivi en 1964, lorsque Rahman a effectué la première simulation en utilisant un potentiel de Lennard-Jones pour un système contenant 864 atomes [15]. Il a étudié certaines propriétés de l'argon liquide. Loup Verlet a calculé en 1967 [16] le diagramme de phase de l'argon à l'aide du potentiel de Lennard-Jones, et évalué les fonctions de corrélation pour tester les théories de l'état liquide. Il a développé sur cet article ce qu'on appelle « l'Intégration Verlet » et il a introduit la notion de « Liste Verlet » qui est une structure de donnée qui conserve une trace du voisinage de chaque molécule. La première simulation de dynamique moléculaire d'un système réaliste a été faite sur l'eau liquide en 1974 par Rahman et Stillinger [17]. Actuellement, cette technique est l'une des techniques de simulation les plus répandues dans le domaine en raison du fait qu'elle donne un accès direct à des propriétés macroscopiques d'intérêt expérimental (par exemple, l'équation d'état, les coefficients de transport, les coefficients d'ordre structurel), à partir des détails microscopiques d'un système (par exemple, la masse atomique, les interactions atomiques, la géométrie moléculaire). La dynamique moléculaire a, par exemple, été utilisée pour analyser le transport des ions dans les matériaux à l'état solide ionique [18] et étudier la croissance des cristaux [19] et les relaxations structurelles au voisinage de la transition vitreuse [20]. En 2002, Silva *et al.* [21] ont développé une simulation par dynamique moléculaire afin de reproduire les transformations cinétiques et thermodynamiques lors de la vitrification et la cristallisation ou la dévitrification d'un verre de PbF_2 . En ce qui concerne l'étude de l'environnement des terres rares dans les verres, qui nous intéresse le plus dans ce travail, il a été traité pour la première fois en 1981 par Steven A. Brawer et Marvin J. Weber [22]. Depuis plusieurs travaux en ont été faits sur ce sujet [23, 24]. Une variété d'autres substances sous forme solide, liquide et gazeux

ont été simulées par dynamique moléculaire. Quelques exemples sont C60 [25], l'interface eau /glace [26], verres fluorés [27, 28], semi-conducteurs [29] et des métaux [30].

4.3. Potentiels d'interaction

En dynamique moléculaire, les forces d'interactions dérivent d'un potentiel intermoléculaire $V_{ij}(r_{ij})$.

$$f_{ij} = -\nabla V_{ij}(r_{ij})$$

Où f_{ij} est la force d'interaction entre les atomes i et j.

Se pose alors le problème de la recherche de la fonction adéquate pour rendre compte du potentiel V.

Cette fonction, peut-elle exister ? Et si oui, quel est son rapport avec le comportement du matériau réel, que nous savons contrôler par les lois de la mécanique quantique plutôt que de la mécanique classique, et où les électrons jouent certainement un rôle majeur dans la détermination des propriétés de liaison du système ? Et peut-être la question la plus importante : comment trouver un potentiel dans la pratique ?

Il existe actuellement deux principales formes de potentiel utilisé dans la simulation de solides ioniques. Il y a le potentiel de Born-Huggins-Mayer (BHM) et le potentiel de Buckingham (BUK), la grande majorité des calculs fait sur les verres à base fluorures sont réalisés à l'aide du premier. Ces deux possibilités sont basées sur le potentiel de Born-Mayer (BM) [31].

4.4. Déroulement d'une simulation

La simulation par dynamique moléculaire est semblable aux expériences réelles concernant la préparation d'échantillon et la mesure de variables. Lorsque nous voulons effectuer une véritable expérience, on procède comme suit. Nous préparons un échantillon du matériau que nous voulons étudier. Nous l'exposons à un instrument de mesure (par exemple, un thermomètre, manomètre, viscosimètre ou un laser), et nous mesurons la propriété qui nous intéresse pendant un intervalle de temps donné. Si nos mesures sont soumises au bruit statistique (comme la plupart des mesures), nous faisons plusieurs mesures et on moyenne.

Dans une simulation de dynamique moléculaire, nous suivons exactement la même procédure. Tout d'abord, nous préparons un échantillon : nous sélectionnons un système modèle composé de N particules et on résout les équations du mouvement pour ce système jusqu'à ce que ses propriétés dynamiques stabilisent. Après cet équilibrage, nous procédons à la mesure. En fait, même certaines des erreurs qui peuvent être faites lors de la réalisation d'une expérience informatique sont très semblables aux erreurs qui peuvent être faites dans les expériences réelles (par exemple, l'échantillon n'est pas bien préparé, le temps de mesure est trop court, le système subit un changement irréversible pendant l'expérience, ou que nous ne mesurons pas ce que nous pensons). Pour mesurer une quantité observable dans une simulation de dynamique moléculaire, nous devons tout d'abord être capable d'exprimer cette observable en fonction des positions et des quantités de mouvement des particules dans le système.

Une description simplifiée de l'algorithme de simulation de dynamique moléculaire est la suivante :

1. Lire les paramètres qui précisent les conditions de simulation (par exemple, la température initiale, nombre de particules, densité, pas de temps).
2. Initialiser le système (par exemple, nous sélectionnons les positions initiales et des vitesses).
3. Calculer les forces sur toutes les particules.
4. Intégrer les équations de Newton. Cette étape et la précédente, forment le noyau de la simulation. Elles sont répétées jusqu'à équilibrage.
5. Après l'achèvement de la boucle centrale, calculer et enregistrer les moyennes des grandeurs mesurées, et arrêter.

Cette procédure est représentée sur le diagramme de la figure 18.

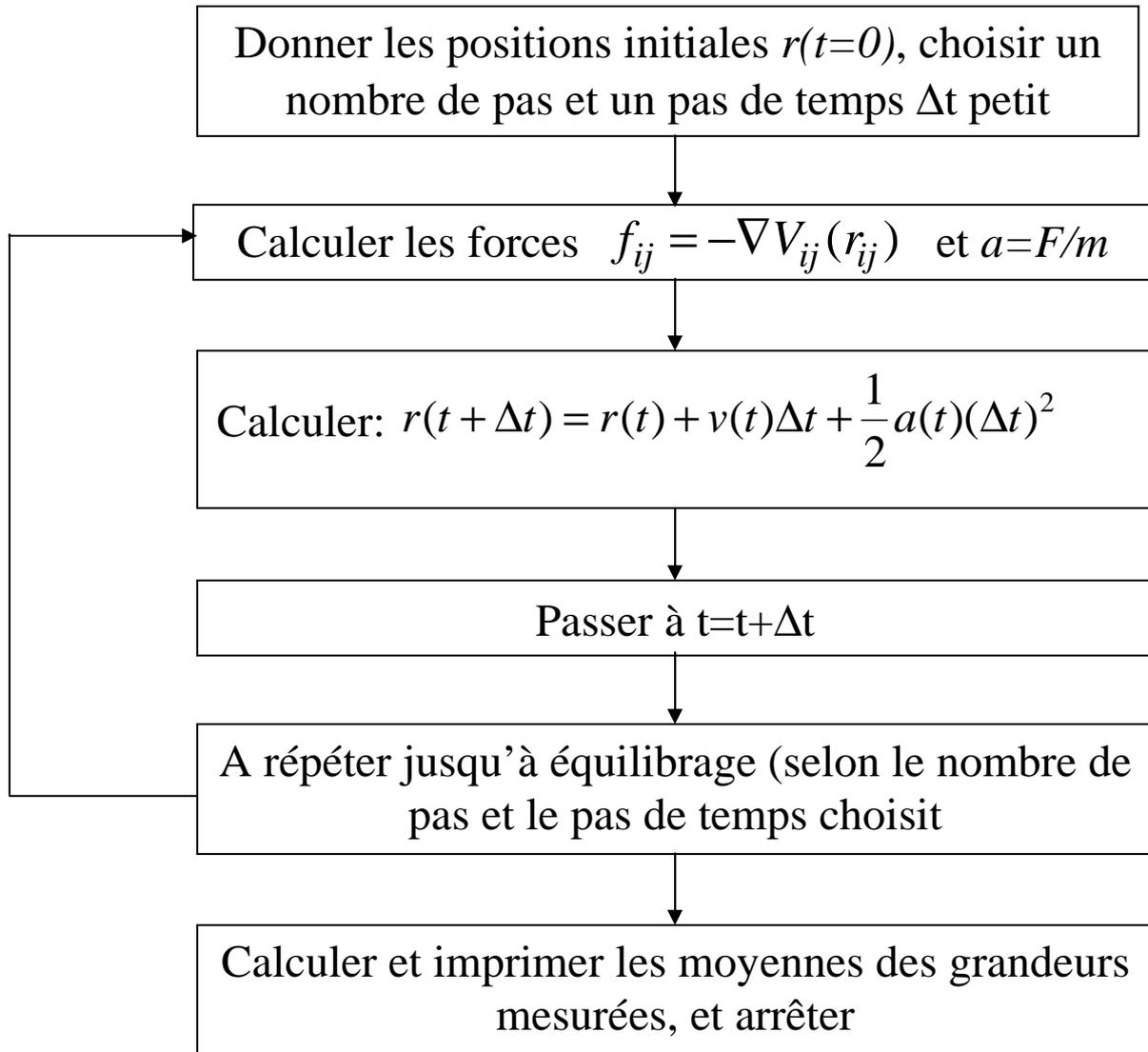


Figure 18 *Algorithme de simulation de dynamique moléculaire (Intégration des équations)*

Pour intégrer numériquement des équations différentielles, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Une grande variété de choix d'algorithmes est a priori possible, mais comme nous allons le voir par la suite, il est très important que l'énergie du système soit conservée au cours du temps (l'ensemble statistique est microcanonique).

Pour des raisons de simplicité, nous considérons un système conservatif constitué de « N » particules identiques et nous appelons « r », un vecteur à $3N$ composantes :

$r = (r_1, r_2, \dots, r_N)$, où r_i désigne le vecteur position de la particule i . L'équation d'évolution du système peut s'écrire formellement comme.

$$F_i(r_i) = m_i \ddot{r}_i \quad (1.1)$$

Où $F_i(r_i)$: la force exercée sur l'atome i par les $N-1$ autres atomes

m_i : la masse de l'atome i

Il existe différents algorithmes pour résoudre cette équation, mais les plus courants sont basés sur un développement en série de Taylor de la position dépendant du temps. Connaissant la position $r(t)$ d'un atome à un instant t , il est possible de déterminer sa position à un instant ultérieur $t + \Delta t$ en écrivant :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t \quad (1.2)$$

L'algorithme le plus simple qui est utilisé en dynamique moléculaire est l'algorithme de Verlet [32]. Cet algorithme est historiquement l'un des premiers introduit et il reste encore l'un des plus utilisés actuellement. Il est basé sur la combinaison de deux développements de Taylor de $r(t)$ à deux positions $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$.

En faisant un développement à $t + \Delta t$, on a

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\dddot{r}(t)(\Delta t)^3 + \theta((\Delta t)^4) \quad (1.3)$$

De manière similaire,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \dot{r}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}(t)(\Delta t)^2 - \frac{1}{6}\dddot{r}(t)(\Delta t)^3 + \theta((\Delta t)^4) \quad (1.4)$$

En sommant ces deux équations, on obtient :

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \ddot{r}(t)(\Delta t)^2 + \theta((\Delta t)^4) \quad (1.5)$$

Donc :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \ddot{r}(t)(\Delta t)^2 + \theta((\Delta t)^4) \quad (1.6)$$

Le calcul de la nouvelle position est donc effectué avec une précision au quatrième ordre.

L'algorithme de Verlet est basé sur le principe suivant : les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour les intervalles de temps entiers. En définissant les vitesses à $t + \frac{1}{2}\Delta t$ et $t - \frac{1}{2}\Delta t$.

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} \quad (1.7)$$

Et

$$v(t - \frac{1}{2}\Delta t) = \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (1.8)$$

On obtient (en utilisant(1.6)):

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} + \ddot{r}\Delta t \quad (1.9)$$

Et

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = v(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \ddot{r}\Delta t \quad (1.10)$$

Ainsi à partir des équations (1.6) et (1.9), les positions et les vitesses sont calculées par :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (1.11)$$

Et

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[v(t + \frac{1}{2}\Delta t) + v(t - \frac{1}{2}\Delta t) \right] \quad (1.12)$$

On remarque que les positions et les vitesses sont calculées alternativement comme si on sautait de l'une à l'autre d'où le nom « algorithme Leapfrog (algorithme saut de grenouille) ».

La figure 19 schématise ce processus.

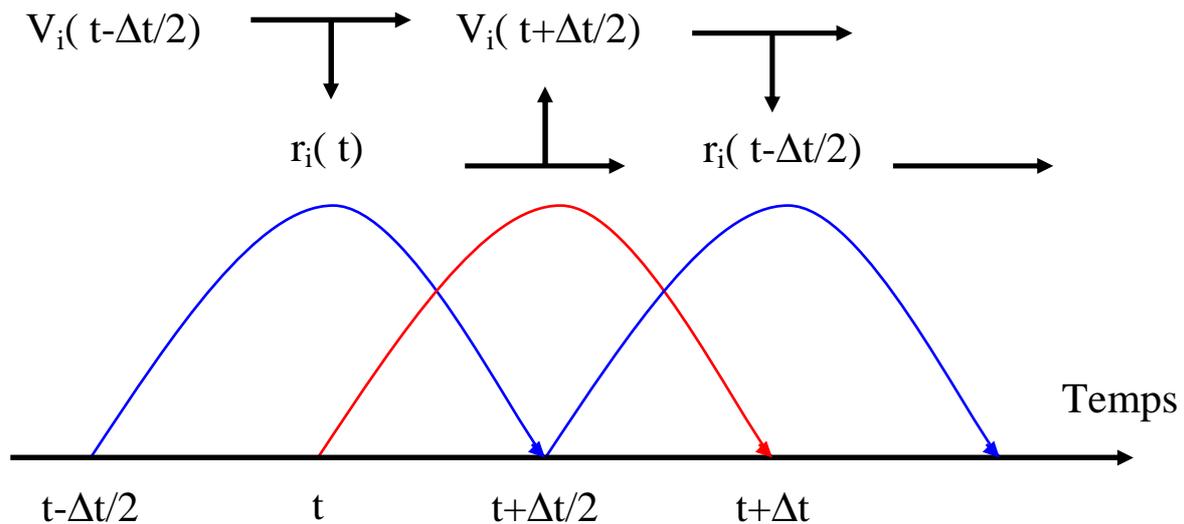


Figure 19 algorithme Leapfrog

4.5. Les ensembles thermodynamiques

Les ensembles thermodynamiques sont définis par un certain nombre de grandeurs thermodynamiques telles que : le nombre de particules N , la température T , la pression P , le volume V et l'énergie totale E . Les ensembles thermodynamiques fondamentaux sont l'ensemble isotherme isobare NPT , l'ensemble grand canonique μVT , l'ensemble microcanonique NVE et l'ensemble canonique NVT . Seulement les deux derniers ensembles

vont nous intéresser au cours de notre étude, le premier NVT sera utilisé pour stabiliser l'énergie pour une température donnée et le deuxième NVE sera utilisé afin de changer la température pendant la chauffe ou le refroidissement. L'ensemble microcanonique NVE est défini comme étant l'ensemble naturel des simulations de dynamique moléculaire puisqu'on travaille avec un système isolé. Pour ce système le nombre total de particules, l'énergie totale E et le volume V sont conservés. Dans l'ensemble canonique NVT, le système n'est plus isolé mais en contact avec un thermostat. Dans cet ensemble le nombre de particules N , le volume V et la température T sont conservés.

4.6. Condition aux limites périodiques et configuration initiale

La dynamique moléculaire est généralement appliquée à des systèmes contenant de plusieurs centaines à quelques dizaines de milliers d'atomes. Ces petits systèmes sont dominés par des effets de surface, les interactions des atomes avec les parois. Dans les simulations pour lesquelles ces effets de surface n'ont pas d'intérêt, ils sont éliminés en utilisant des conditions aux limites périodiques. Pour utiliser ces conditions, on considère une simulation de N atomes confinés dans une boîte de volume V . Ce volume V est appelé la cellule primaire, il est entouré par des répliques exactes de lui-même. Ces répliques sont appelées cellules images. Les cellules images sont chacune de la même taille et de même forme que la cellule première comme indiqué sur la Figure 20. Chaque cellule image contient N atomes, qui sont des images des atomes de la cellule primaire. Ainsi, la cellule de base est virtuellement et périodiquement reproduite dans toutes les directions pour former un échantillon.

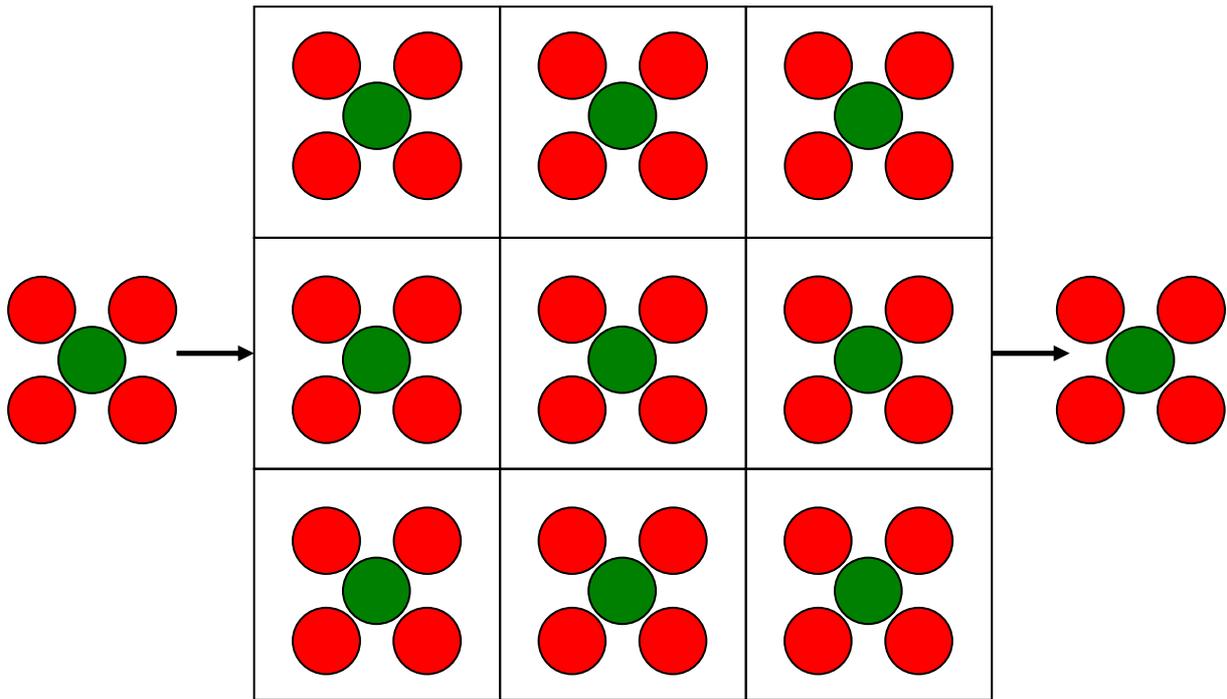


Figure 20 Condition aux limites périodiques (Cellules répliquées de la cellule étudiée)

Ainsi, si une particule est amenée au cours de son déplacement à sortir de la cellule principale, elle sera immédiatement remplacée par une de ses images provenant de la cellule image opposée, ce qui assure la conservation du nombre total de particule dans la cellule principale [33].

Pour effectuer une simulation par dynamique moléculaire, il faut une configuration initiale à partir de laquelle seront effectués les divers traitements : chauffe, refroidissement... En général, le choix d'une configuration de départ d'une telle simulation risque d'engendrer des forces d'interactions très importantes (atomes très proches), donc ce choix doit faire l'objet d'une attention particulière afin d'initialiser le processus. Dans notre cas, on commence toujours par une configuration cristalline connue.

4.7. Température et énergie

Pour produire la structure d'un verre à partir d'une configuration initiale, généralement choisie cristalline, on suit les étapes suivantes :

- On fond le matériau à haute température.
- On réalise une trempe jusqu'à la température ambiante.

Ces deux étapes passent par une succession de thermalisations (trajectoires calculées dans l'ensemble thermodynamique NVT, c'est-à-dire avec un nombre de particule N , un volume V

et une température T constants) et de relaxations (ensemble microcanonique NVE, nombre de particule N , volume V et énergie E constants).

4.8. Contrôle de température

La résolution des équations de Newton d'un système isolé vu précédemment, impose le principe de la conservation d'énergie totale du système. Dans le cas général, on s'intéresse à des systèmes non isolés en équilibre avec un thermostat. Donc il est préférable de modifier les équations du mouvement de façon à maintenir la température constante. La méthode adéquate pour cela consiste à corriger les vitesses dans le système par un facteur : $\sqrt{\frac{T_0}{T}}$ où T est la température du système et T_0 est la température de consigne. Cette normalisation permet de corriger instantanément les vitesses.

4.9. Représentation graphique des structures simulées

Partant des fichiers contenant les positions des atomes, il peut être intéressant de représenter graphiquement ces positions afin d'obtenir une vue générale ou détaillée de la structure du matériau. Cette visualisation est effectuée à l'aide du logiciel VMD [34], qui permet entre autres, d'affecter des caractéristiques différentes (taille, couleur) à chaque type d'atomes présents dans le système, ou de représenter visuellement les liaisons. Cette visualisation permet ainsi de distinguer aisément des regroupements d'atomes (agrégats de terre rare) ou des phases cristallines par exemple. Elle constitue un complément fort utile aux fonctions de distribution en donnant notamment une image concrète de la structure. La Figure 21 illustre un exemple de présentation d'une structure vitreuse simulée à base de silice dopée europium et codopée hafnium. Les atomes de silicium, d'hafnium et d'europium sont représentés respectivement en couleur jaune, grise et verte. Les atomes d'oxygène ne sont pas représentés.

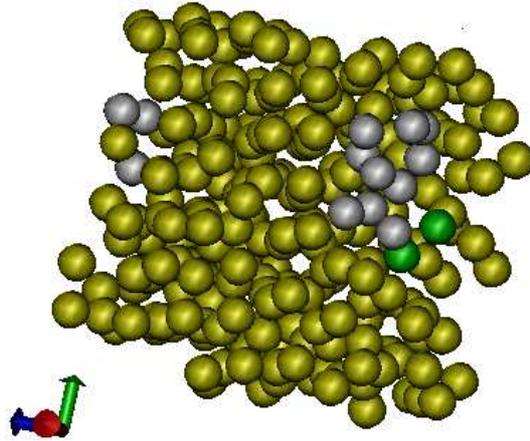


Figure 21 représentation graphique 3D d'une structure

4.10. Logiciel de dynamique moléculaire et moyens de calcul

Nous avons utilisé pour réaliser cette étude (différents calculs) le logiciel DL_POLY [35] développé par W.Smith et T.R. Forester du laboratoire Daresbury en Grand-Bretagne. Nous avons choisi ce logiciel plutôt qu'un des autres programmes existants, afin d'exploiter au mieux les capacités des machines parallèles puisque ce programme avait déjà été testé avec succès. De plus, la relative souplesse d'utilisation du logiciel nous a permis de l'adapter à nos besoins. Divers moyens ont également été employés pour effectuer les calculs de dynamique moléculaire, ce qui nous a permis de bien illustrer les phénomènes résultant. Les premiers calculs avec des petites boîtes ont été faits sur une machine Bi-processeur AMD Athlon MP 2600+, ensuite des machines en cluster à quatre processeurs core2duo 3Ghz ont été mises à notre disposition ce qui nous a permis de multiplier la taille des boîtes et de réduire le temps de calcul. Les fichiers résultats provenant des calculs ont été traités par des programmes informatiques ad-hoc développés dans le laboratoire POMA permettant de calculer et réorganiser des résultats au format adéquat (rdf, cluster, énergie, paramètres du champ cristallin ... etc).

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] Richard C. Powell, Baldassare DiBartolo, Behzad Birang and Charles S. Naiman. *Journal of Applied Physics*, Vol. 37, N° 13, 4973-4978, Decembre 1966
- [2] A. SZABO, *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970) 924 and 27 (1971) 323
- [3] L. A. RISEBERG, *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972) 786
- [4] *Solid State Commun.* 11 (1972) 469 ; *Phys. Rev. A* 7 (1973) 671
- [5] C. Delsart, N. Pelletier-allard and R. Pelletier, *Opt. Commun.* 11 (1974) 84
- [6] Naoto Motegi and Shigeo Shionoya. *Journal of Luminescence*, 8(1) :1–17, 1973
- [7] Guillaume Alombert-Goget, *Spectroscopies et modélisation de verres de silice dopés d'ions de terre rare - influence du co-dopage*; Thèse de doctorat; université d'Angers 2007
- [8] Stéphane Chaussedent. *Étude par simulation numérique de la structure et de la dynamique d'un ion luminescent en solution dans l'eau. Calcul de propriétés spectroscopique*. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 1997
- [9] M. David Nicolas, *Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- [10] Laurent BADIE, *Etude de matériaux amplificateurs à base de nanoparticules et réalisation d'un composant polymère pour les télécommunications optiques*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2008.
- [11] F. Auzel, *Proc. IEEE* 61 (1973), p. 758
- [12] Alder, B. J. and Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* 27, 1208 (1957)
- [13] Alder, B. J. and Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* 31, 459 (1959)
- [14] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. H. Vineyard, *Phys. Rev.* 120, 1229 (1960)
- [15] Rahman, A. *Phys. Rev. A* 136, 405 (1964)
- [16] L. Verlet, *Phys. Rev.* 159, 98 - 103 (1967)
- [17] Stillinger, F. H. and Rahman, A. *J. Chem. Phys.* 60, 1545 (1974)
- [18] C.R.A. Catlow, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 955
- [19] K. Tsumuraya, M.S. Watanabe and S.K. Ikeda, *Trans. ISIJ* 28 (1988) 869
- [20] G.F. Signorini, J. Barrat and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 1294
- [21] Maurício A. P. Silva, André Monteil, Younès Messaddeq and Sidney J. L. Ribeiro; *J. Chem. Phys.* 117, 5366 (2002)
- [22] Steven A. Brawer, Marvin J. Weber; *The Journal of Chemical Physics*; Volume 75, Issue 7, 1981, Pages 3522-3541

- [23] G. Cormier, T. Peres and J. A. Capobianco. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 195, Issues 1-2, 2 February 1996, Pages 125-137
- [24] S. Chaussedent, A. Monteil and M. Ferrari. *Journal of Luminescence*, Vol 72-74, June 1997, Pages 567-569
- [25] A. Cheng, M. Klein, C. Caccamo ; vol 71, N°8 *Phys Rev Lett* 1992
- [26] O.A. Karim and A.D.J. Haymet, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 6889
- [27] J. Lucas, C.A. Angell and S. Tamaddon, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 945
- [28] I. Yasui and H. Inoue, *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985) 39
- [29] U. Landman, W.D. Luedtke, M.W. Ribarsky, R.N. Barnett and C.L. Cleveland, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 4637
- [30] K. Tsumuraya, M.S. Watanabe and S.K. Ikeda, *Trans. ISIJ* 28 (1988) 869
- [31] M. Born and J.E. Mayer, *Z. Phys.* 75 (1932) 1
- [32] L. Verlet, *Phys. Rev.*, 165(1), 201 – 214, 1968.
- [33] Christoph Bernard. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2000
- [34] E. Cadding, J.Cohen, J.Gullingsrud, J.Stone, *VMD User's Guide*, Version 1.8.3, February 10, 2005
- [35] W.Smith and T.R Forester. *The DLPOLY user Manuel*

CHAPITRE 3 : Verres et vitrocéramiques

TABLES DES MATIERES

1. VERRE.....	47
1.1. DEFINITIONS ET HISTORIQUE.....	47
1.2. STRUCTURE DU VERRE.....	47
1.3. FORMATEURS ET MODIFICATEURS DE RESEAUX.....	48
1.4. PROPRIETES DES VERRES	49
1.4.1. <i>Optique</i>	49
1.4.2. <i>Autres propriétés</i>	50
2. VERRES FLUORES	51
2.1. DEFINITION ET HISTORIQUE	51
2.2. VERRES A BASE DE FLUOROZIRCONATE	52
2.3. QUELQUES PROBLEMES DE SYNTHESE	56
2.4. STRUCTURE ET PROPRIETES	57
2.5. TRANSPARENCE	57
2.6. VERRES DOPES TERRES RARES	59
3. VITROCERAMIQUES.....	60
3.1. TRANSITION VITREUSE.....	60
3.2. DEFINITIONS	61
3.3. INVENTION DES VITROCERAMIQUES.....	62
3.4. DEVITRIFICATION	62
3.5. DIFFUSION DE LUMIERE	65
3.6. CONCLUSION	66
3.7. PROPRIETES ET APPLICATIONS	66
3.8. LES VITROCERAMIQUES TRANSPARENTES	69
3.9. EVOLUTION DES VITROCERAMIQUES.....	69
4. SYNTHESE DE NOS ECHANTILLONS VITREUX ET VITROCERAMIQUES ZLAG ET ZELAG	73
5. CONCLUSION	78
BIBLIOGRAPHIE.....	81

CHAPITRE 3. Verres et Vitrocéramiques

1. Verre

1.1. Définitions et historique

Dans tous les domaines de recherche scientifique la définition de n'importe quel corps existant dans la nature exige beaucoup de réflexions et une tâche ardue pour aboutir à un sens légitime afin d'aborder le sujet et lui donner un sens exact conforme à la règle et à la vérité. Je vais toutefois essayer de définir ce corps faisant l'objet de mon introduction et de citer l'histoire de son apparition et les différentes étapes de son évolution.

Le verre, dans le langage courant, désigne un matériau dur qui offre une certaine résistance, mais il est aussi fragile (cassant) et transparent au rayonnement visible. Il est souvent issu de sable siliceux. Il a été découvert il y a près de 5000 ans dans une région asiatique entre le Tigre et l'Euphrate, dite ancienne Mésopotamie, qui était à cette époque le berceau des civilisations babylonienne et assyrienne.

La technique de fabrication du verre apparaît probablement au Proche-Orient, en Egypte et en Mésopotamie autour du 3ème millénaire av. J.C. Les objets en verre les plus anciens sont généralement des perles ou des amulettes, les véritables récipients creux en verre n'apparaissant pas avant 1500 ans J.C. environ. Des artisans d'Asie auraient établi l'industrie verrière en Egypte, où les premiers objets utilitaires en verre dateraient du règne de Thoutmosis III (1479-1424 av. J.C). Ainsi l'histoire de cette découverte qui était la plus merveilleuse et la plus utile depuis celle des métaux, nous fait voyager de Babylone à l'Egypte antique, de Venise à la France, pour se poursuivre aujourd'hui dans notre quotidien.

D'un point de vue, le verre est défini comme un matériau amorphe présentant le phénomène de transition vitreuse qui sera présentée plus loin. En dessous de la température de transition qui est très élevée, le verre se présente à l'état vitreux.

1.2. Structure du verre

Le verre présente un désordre structural important. Sa structure microscopique est telle qu'il n'existe aucun ordre à grande distance dans un verre. Dans le cas de la silice, l'ordre à courte distance (les tétraèdres SiO_4) concerne la première sphère de coordination qui est de l'ordre de 2,5 Å (la longueur de la liaison Si-O). L'ordre à moyenne distance correspond à la

structure en chaîne de la silice. Finalement, l'ordre à grande distance concerne le domaine dans lequel les distances passent à l'échelle nanométrique.

Dans un premier temps on va s'intéresser aux verres d'oxydes. Dans ces derniers, les différents éléments du verre sont sous une forme cationique, afin de former des oxydes avec l'anion oxygène O^{2-} . Les cations intervenant dans la composition de verres peuvent être classés en trois catégories selon le rôle structural qu'ils jouent lors de la vitrification (formation du verre) : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires. Les critères structuraux de cette classification prennent en compte le nombre de coordination (nombre d'atomes d'oxygène auquel est lié le cation) et les forces de liaison. Les verres d'oxydes minéraux ont une dureté supérieure aux aciers usuels. Ils peuvent surtout être facilement mis en forme par moulage, pressage ou étirage.

1.3. Formateurs et modificateurs de réseaux

Les termes formateurs et modificateurs ont été proposés par Zachariasen [1] dans les années 30.

- Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Dans le cas de la silice par exemple, ce sont des éléments fortement chargés qui forment des liaisons covalentes rigides avec les oxygènes pour donner des polyèdres de faible coordinence. Les oxydes formateurs les plus courants sont SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .
- Les modificateurs de réseau : ce sont des éléments de plus grandes tailles, avec une charge faible, formant des polyèdres de grande coordinence. Ils s'incorporent dans le réseau soit en compensateurs de charge (en s'insérant alors dans les interstices), soit en modificateurs qui brisent les liaisons entre les polyèdres. Ce sont essentiellement les alcalins, les alcalino-terreux et dans une moindre mesure certains éléments de transition et les terres rares.
- Les éléments intermédiaires : les principaux éléments intermédiaires utilisés surtout dans les verres d'oxydes sont : Al, Ti, Fe, Pb. Selon la composition du verre, quelques éléments de cette classe sont soit formateurs, soit modificateurs. Tandis que d'autres éléments n'ont ni l'un ni l'autre de ces comportements mais seulement un rôle intermédiaire.

1.4. *Propriétés des verres*

Le verre ne possède pas de propriétés réellement introuvables dans les autres matières. Son intérêt vient plutôt du fait qu'on parvient à y rassembler des caractéristiques qui se ne réunissent pas en dehors des verres. Par exemple, la transparence, qui lui assure un monopole pour les vitrages, est une propriété partagée avec les polymères mais ces derniers n'ont pas les résistances suffisantes à la rayure et à la chaleur.

1.4.1. *Optique*

Les verres présentent des propriétés intrinsèques uniques dans le domaine de l'optique. Elles leur permettent d'être retenus pour la plupart des applications optiques dans le domaine du visible. Leur meilleur atout est la transparence. Elle peut être expliquée comme suit : Lorsqu'on excite un verre par une onde électromagnétique, on rencontre deux mécanismes d'absorption : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires.

Les électrons, liés à leurs atomes, vibrent à une période propre qui correspond à des vibrations véhiculées dans un domaine correspondant au domaine ultraviolet des ondes électromagnétique, ce qui limite la transparence dans l'ultraviolet. Tandis que les atomes eux-mêmes, liés dans le réseau vitreux, vibrent beaucoup plus lentement à des fréquences correspondant à celles de l'infrarouge, d'où la transparence limitée dans l'infrarouge. Pour élargir ce domaine de transparence du côté infrarouge comme le montre la figure 12, il faut réduire la fréquence de vibration des groupes moléculaires. On peut y parvenir soit en remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds : S, Se ou Te, soit en diminuant la force de liaison anion-cation. C'est ce qu'on réalise avec les verres de fluorures, qu'on va détailler par la suite au paragraphe 2 de ce chapitre.

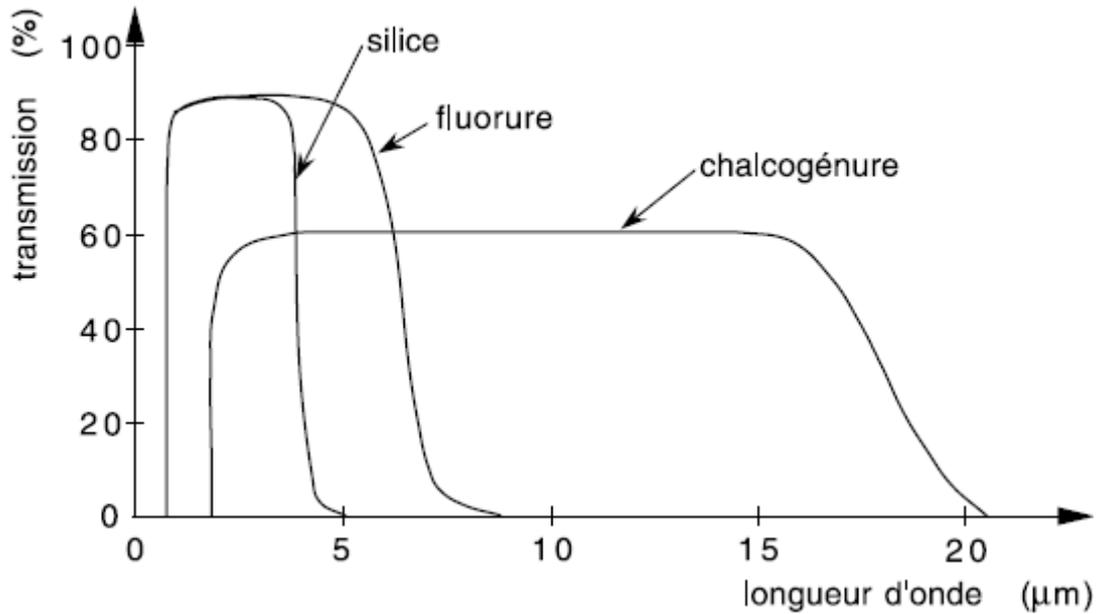


Figure 12 spectres de transmission du verre de silice, d'un verre de fluorures ($53 \text{ ZrF}_4 - 20 \text{ BaF}_2 - 4 \text{ LaF}_3 - 3 \text{ AlF}_3 - 20 \text{ NaF}$) et d'un verre de chalcogénures ($\text{Te}_2 \text{ Se}_3 \text{ I As}_4$)[2]

1.4.2. Autres propriétés

En plus de la transparence, d'autres propriétés jouent un rôle variable selon le domaine d'application : l'inertie chimique, la résistance thermique, la résistance mécanique et la résistivité électrique qui permet l'emploi du verre comme isolant. Le Tableau 1 donne une idée des domaines d'application de quelques unes de ces propriétés.

Tableau 1: propriétés des verres et leurs applications [2]

		Propriété					
		transparence	inertie chimique	thermoplasti- cité	réfractarité	résistance mécanique	isolant électrique
Application	vitrage	***	**	**	*	**	*
	emballage	**	**	***	*	**	*
	culinaire	*	**	**	***	*	*
	fibre d'isolation		**	***	*	**	
	fibre de renforcement	**	**	***	*	***	***
	éclairage	***	*	***	***	*	*
	optique et telecommunication	***	*	*	*	*	
	industrie électrique		**	**	*	**	***
	laboratoire	*	***	***	***	*	*
	vitrification des déchets		***	**	*	*	

* propriété pas trop importante

** propriété importante

*** propriété indispensable

2. Verres fluorés

2.1. Définition et historique

Les verres optiques non oxydes représentent une classe de matériaux originaux dont l'évolution au cours des trois dernières décennies a été remarquable. Il s'agit en particulier des verres de fluorures qui, dans cet intervalle de temps, sont passés de l'état de curiosité de laboratoire à celui de matériaux pour applications télécoms.

Les verres fluorés, comme leur nom l'indique, sont formés d'un mélange de fluorures. Ils sont chimiquement très différents des verres à base d'oxydes, dont fait partie la silice. Ils ne contiennent en effet aucun des vitrificateurs habituels, comme les oxydes de silicium, de bore, de germanium ou de phosphore. Ils sont le résultat de l'association de fluorures de métaux lourds. Les verres fluorés à base de métaux lourds sont des verres basés sur un ou plusieurs des fluorures suivants : ZrF_4 , HfF_4 , BaF_2 , ThF_4 , ZnF_2 , AlF_3 . Sun [3] fut le premier à étudier ces systèmes en 1949, le premier système qui a été étudié est AlF_3 - PbF_2 . Plusieurs ouvrages ont abordé ce sujet en détail tels que Almeida (1987) [4], Drexhage (1985) [5] et Lucas (1985) [6]. Les systèmes les plus utilisés actuellement sont basés sur l'association des

fluorures de zirconium, de baryum, de lanthane, d'aluminium et de sodium (ZBLAN), ces éléments sont incorporés au mélange pour éviter la cristallisation et optimiser les propriétés thermiques, mécaniques et optiques du verre [7].

2.2. Verres à base de fluorozirconate

Cette partie consacrée aux verres de fluorozirconate, d'une importance primordiale, exige une attention particulière et capitale. Ces verres à base de ZrF_4 ont été découverts, par hasard, en 1975 par Marcel et Michel Poulain [8] (voir photo figure 13), chercheurs au laboratoire de chimie minérale de Rennes 1. Michel Poulain était en train de chauffer à 950°C dans un tube de nickel, des fluorures de zirconium, baryum, sodium et lanthanides. Au lieu d'obtenir un composé cristallisé, il aboutit à un bloc transparent qui ressemble à un liquide figé et s'avère en fait être un verre. Ainsi cette nouvelle orientation de la recherche, en particulier au laboratoire de chimie minérale de l'Université de Rennes 1 a permis la découverte d'un grand nombre de nouvelles compositions vitreuses.



Figure 13 Marcel (à gauche) et Michel (à droite) Poulain, les deux frères qui ont inventé les verres fluorés [9]

Dès que cette découverte est apparue dans le domaine scientifique, les plus grands laboratoires mondiaux de recherche se sont intéressés aux verres fluorés et des contacts furent établis avec les industriels du fluor Comurhex¹, Sovirel², CNET³, Livermore Lab, Quantel⁴,

¹ Conversion Métal URanium HEXafluorure. Industrie de fluor.

² SOVIREL-CORNING-NEWELL-ARC. Industrie du verre

le-verre-fluoré⁵, etc. Actuellement, il y a une véritable compétition pour la maîtrise du développement des applications de ces nouveaux matériaux surtout en télécommunications. La figure 14 montre des échantillons de composants et fibres optiques en verre fluoré.

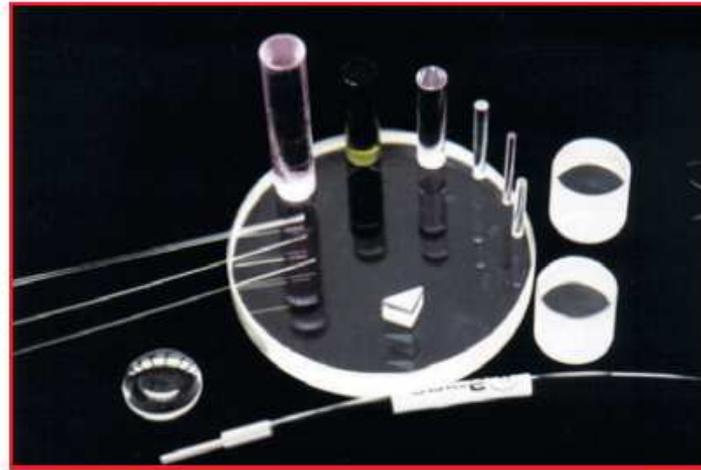


Figure 14 Echantillons de composants et fibres optiques en verre fluoré [10]

Le tableau 2 liste quelques uns des verres de fluorozirconate et leurs sigles. Ils seront parfois utilisés dans le texte pour désigner d'autres verres dans les mêmes systèmes, même si ce n'est pas exactement la même composition.

Tableau 2: compositions de plusieurs verres à bases de fluorozirconate [11]

Acronym	Glass Composition (mol %)
ZB	64 ZrF ₄ - 36 BaF ₂
HB	66 HfF ₄ - 34 BaF ₂
ZS	70 ZrF ₄ - 30 SrF ₂
HT	43 HfF ₄ - 57 ThF ₄
ZP	70 ZrF ₄ - 30 PbF ₂
ZBT	57 ZrF ₄ - 34 BaF ₂ - 9 ThF ₄
ZBL	62 ZrF ₄ - 30 BaF ₂ - 8 LaF ₃
ZBNd	60 ZrF ₄ - 34 BaF ₂ - 6 NdF ₃
ZBGd	63 ZrF ₄ - 33 BaF ₂ - 4 GdF ₃

³ Centre National d'Etudes des Télécommunications. Laboratoire de recherche français en télécommunication.

⁴ Fabrication des Laser.

⁵ Développement des fibres optiques

ZBU	55 ZrF ₄ - 30 BaF ₂ - 15 UF ₄
ZTL	60 ZrF ₄ - 33 ThF ₄ - 7 LaF ₃
ZBLA	57 ZrF ₄ - 36 BaF ₂ - 3 LaF ₃ - 4 AlF ₃
ZBLAN	57 ZrF ₄ - 18 BaF ₂ - 3 LaF ₃ - 5 AlF ₃ - 17 NaF
ZBLAK	56 ZrF ₄ - 14 BaF ₂ - 6 LaF ₃ - 4 AlF ₃ - 20 KF
ZBLANK	56 ZrF ₄ - 14 BaF ₂ - 6 LaF ₃ - 4 AlF ₃ - 10 NaF - 10 KF
AZYMgCSBN	30 AlF ₃ - 10 ZrF ₄ - 8YF ₃ - 4 MgF ₂ - 20 CaF ₂ - 13 SrF ₂ - 11 BaF ₂ - 4 NaF
CLAP	26 CdF ₂ - 10 LiF - 31 AlF ₃ - 33 PbF ₂
AC	50 AlF ₃ - 50 CaF ₂
ACBY	40 AlF ₃ - 22 CaF ₂ - 22 BaF ₂ - 16 YF ₃
ZCdB	30 ZnF ₂ - 30 CdF ₂ - 40 BaF ₂
BTYbZn	19 BaF ₂ - 27 ThF ₄ - 27 YbF ₃ - 27 ZnF ₂
BTLuZn	19 BaF ₂ - 27 ThF ₄ - 27 LuF ₃ - 27 ZnF ₂
BTYbZnI	30 BaF ₂ - 10 ThF ₄ - 10 YbF ₃ - 20 ZnF ₂ - 30 InF ₃
PGIZnL	43 PbF ₂ - 17 GaF ₃ - 17 InF ₃ - 19 ZnF ₂ - 4 LaF ₃
PMFe	50 PbF ₂ - 25 MnF ₂ - 25 FeF ₃

Plusieurs travaux ont été faits sur l'étude de la capacité de former des verres et de l'influence de la composition de verre et des dopants sur quelques propriétés physiques des verres à base de fluorozirconate. A. A. Babitsyna *et al.* [12] se sont intéressés à la capacité à former un réseau vitreux pour les systèmes suivants : ZrF₄-PbF₂-LaF₃, ZrF₄-PbF₂-BaF₂, ZrF₄-PbF₂-LaF₃-NaF et ZrF₄-PbF₂-BaF₂-NaF avec une teneur en ZrF₄ variant de 55 à 70 mol %. Les résultats peuvent être résumés comme suit. Dans les systèmes ZrF₄-PbF₂-LaF₃ et ZrF₄-PbF₂-BaF₂, il s'est avéré qu'il n'est possible de synthétiser que des échantillons cristallisés. L'ajout du fluorure de sodium conduit à l'apparition de petites régions de formation de verre. La plus grande région de formation de verre est observée à une teneur de 65mol % de ZrF₄. Dans le système ZrF₄-PbF₂-BaF₂-NaF, la formation de verre se révèle seulement à une teneur de 60 mol % ZrF₄. Ce verre est moins stable que celui du système ZrF₄-PbF₂-LaF₃-NaF. Au sujet des propriétés physiques, M. Clara *et al.* [13] ont étudié l'effet de l'ajout des composés BaF₂ et NaF à ZrF₄. Ils ont préparé des verres (ZBLAN) ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF avec plusieurs pourcentages de NaF qui augmente au détriment de BaF₂. Les deux ions Ba²⁺ et Na⁺ jouent le rôle de modificateurs de réseau, ils créent de nouvelles liaisons et affectent quelques

propriétés physiques du matériau telles que la densité, l'indice de réfraction et la température de transition vitreuse T_g . Cette dernière diminue quand la quantité de Na^+ augmente. Une autre étude a été faite dans ce même sens par M. Li *et al.* [14]. Ils ont étudié l'effet de PbF_4 , LiF , SrF_2 , HfF_4 , NaF_4 et YF_3 sur l'indice de réfraction d'un verre de fluorozirconate. Leurs résultats montrent que PbF_4 et LiF permettent d'augmenter l'indice de réfraction tandis qu'on a l'effet inverse pour SrF_2 et HfF_4 . Ils ont trouvé aussi les concentrations optimums de ces fluorures pour la formation d'un verre.

En ce qui concerne l'étude des propriétés spectroscopiques des fluorozirconates dopés terres rares en utilisant différentes techniques expérimentales, Huailiang Xu *et al.* [15] ont travaillé sur des verres ZBLAN dopé Tm^{3+} . La durée de vie des multiplets $^3\text{H}_4$, $^1\text{G}_4$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{I}_6$ de Tm^{3+} dans un verre ZBLAN a été mesurée. Un signal d'upconversion a été observé autour de 800 nm pour une excitation de 1203 nm qui entre en résonance avec l'état $^3\text{H}_5$. La dépendance de l'intensité de luminescence par rapport à la puissance de la pompe et par rapport à son profil de décroissance indique que l'absorption des états est plus dominante que le transfert d'énergie pour le processus d'upconversion. En 2000, Kohei *et al.* [16] ont travaillé sur des verres de fluorozirconate et chlorozirconate dopés europium (Zr-Ba-La-Al-F-Cl). Ils ont trouvé que les ions Eu^{3+} ont plus tendance à s'incorporer près des ions Cl^- dans les verres riches en zirconium que dans ceux riches en barium. Ils reproduisent les mêmes spectres d'émission par des simulations numériques en appliquant la méthode DV- $X\alpha$ (Discrete Variational $X\alpha$) [17] pour le calcul des états électroniques ainsi que le modèle de charges ponctuelles de champ cristallin. Plus récemment, Juan E. Muñoz-Santiuste *et al.* [18] ont fait une étude de la corrélation entre les propriétés optiques des ions Eu^{3+} dans les fluorozirconates et leur structure locale. Les ions Eu^{3+} vérifient leur neutralité électrique en moyenne avec une coordination de 8, ce qui est typique des terres rares dans les verres à métaux lourds en raison du rayon ionique qui est proche de celui du formateur du réseau. Près de 75% des ions Eu^{3+} dans le verre occupent un environnement avec un faible champ cristallin et un long déclin de luminescence. Tandis que le reste de ces ions occupent des environnements caractérisés par un champ cristallin moyen ou fort avec une forte symétrie locale et un court déclin de luminescence. La technique d'affinement de raies (FLN) donne de précieuses données expérimentales pour analyser les paramètres de champ cristallin, les niveaux d'énergie, durée de vie et les processus de transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} dans des environnements différents dans le verre. En utilisant la théorie du champ cristallin, il a été possible de simuler les niveaux d'énergie Stark de $^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) des ions Eu^{3+} dans tous les environnements locaux du verre étudié.

2.3. Quelques problèmes de synthèse

La préparation des verres fluorés est plus complexe que celle de la silice. Elle demande plus de précautions et différentes contraintes existent lors de la synthèse rarement nécessaire dans la préparation des verres d'oxyde. D'une part, il y a des problèmes caractéristiques à tous les verres fluorés tels que leur toxicité (en particulier en présence des actinides et des terres rares lourdes), l'hygroscopicité (teneur d'humidité) des matières premières [11] et des matériaux vitreux ainsi que leur réactivité avec la plupart des creusets disponibles. D'autre part, il y a des problèmes typiques aux fluorures de métaux lourds, notamment la forte cristallisation lors du refroidissement du liquide fondu, généralement liée à la faible viscosité à la fusion. La formation de verre dans ces systèmes de fluorure dépend aussi en grande partie de la pureté des réactifs de départ. Afin d'améliorer l'aptitude à la formation de verre dans de tels systèmes, il est possible de faire un traitement supplémentaire de ZrF_4 et PbF_2 par exemple avec des agents tels que le difluorure d'ammonium NH_4HF_2 et l'acide fluorhydrique [12].

Un autre problème souvent rencontré avec ce type de verres, en particulier ceux à base de fluorozirconate, est l'apparition de bulles comme le montre la figure 15.

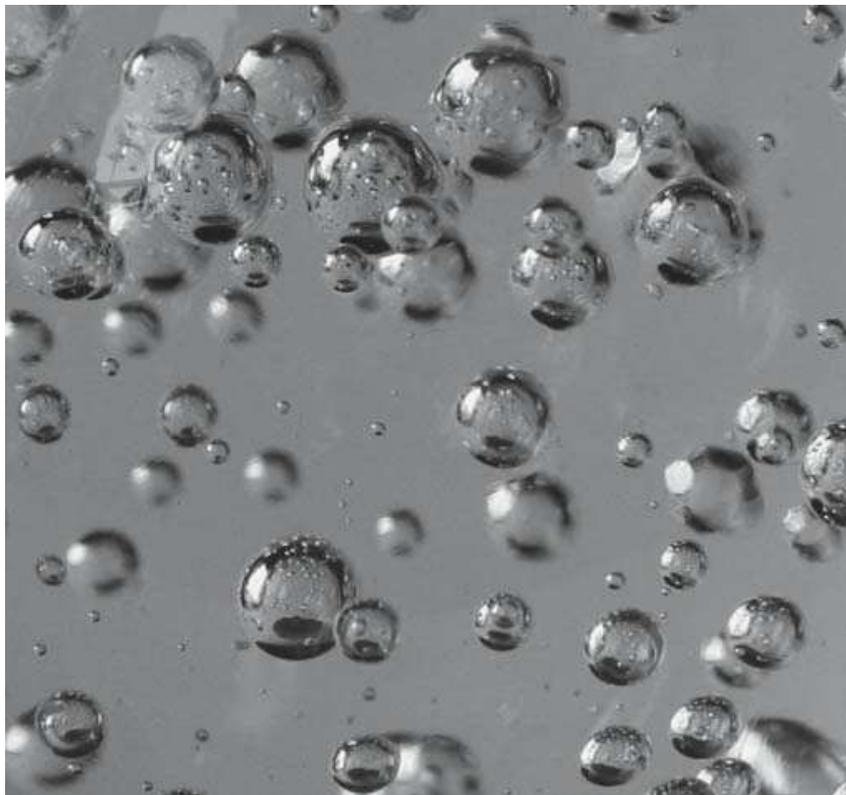


Figure 15 Exemple de bulles en verre soufflé [19]

La nature de ces bulles a été étudiée par McNamara et MacFarlane (1987) [20] dans le cas d'un verre ZBLAN, ils ont établi que ces bulles pouvaient être soit vides soit contenir des gaz, probablement avec la même composition que l'atmosphère environnante. Tick et Mitachi (1989) [21] ont trouvé que certaines bulles ne contiennent que du CO₂ et d'autres qui ne sont qu'une composition des molécules présentes dans le milieu environnant.

2.4. Structure et propriétés

Les verres fluorés constituent une classe de matériaux dont les compositions sont basées sur des fluorures tétravalents, trivalents et même divalents. Les cations forment de gros polyèdres de coordination tels que AlF₆, ZrF₈, BaF₁₀, ces polyèdres partageant leurs sommets ou leurs arêtes. Le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonné d'anions fluor au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon aperiodique. Leur structure n'obéit pas aux règles de Zachariasen [1] sauf BeF₂ qui se comporte comme un réseau de tétraèdres BeF₄ similaire à la silice avec des éléments additionnels jouant le rôle de modificateurs.

2.5. Transparence

La transmission des verres fluorés commence généralement à partir de 250 nm dans l'UV, ce qui correspond à un gap de 5 eV. À titre de comparaison, la silice pure a une meilleure transparence en UV avec un gap de 8 eV ($\lambda = 160$ nm). Par contre dans l'infrarouge, les fluorures sont transparents jusqu'aux longueurs d'onde supérieures ou égales à 5 μm . Ces verres avec des éléments grands, lourds et peu chargés possèdent des phonons moins énergétiques que les verres de silice et une transparence étendue jusqu'à l'infrarouge. C'est une propriété bien spécifique des verres de fluorures. Les courbes de transmission représentées sur la Figure 16 montrent qu'ils transmettent la lumière jusque 8-9 μm dans l'infrarouge moyen, suivant la nature des cations constituant le verre. On peut noter que cela représente un décalage vers les grandes longueurs d'onde de près de 3 μm par rapport à la silice.

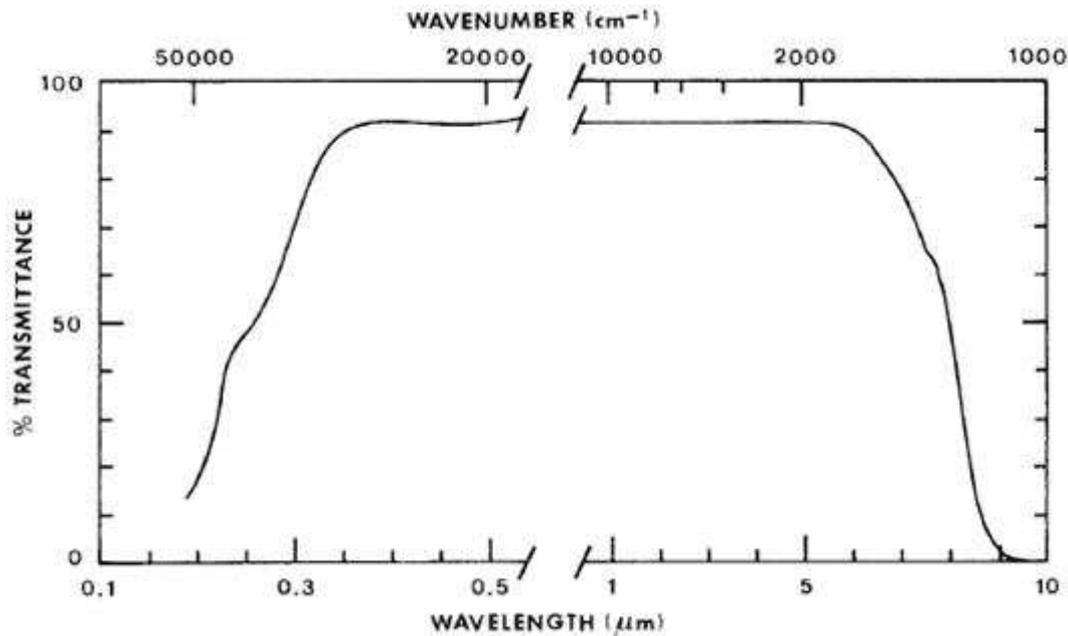


Figure 16 *spectre d'absorption du verre de dizirconate de barium (avec une épaisseur de 1.5 mm)*

La limite de transmission IR est le résultat de processus d'absorptions multiphonons liés aux fréquences fondamentales de vibrations des matériaux. Pour un verre de fluorures tel que le ZBLAN, l'absorption multiphonons est essentiellement le fait des vibrations Zr-F à 580 cm^{-1} . Dans le cas de la silice, les vibrations Si-O, de plus haute énergie (1100 cm^{-1}), sont responsables de la position de la limite IR à environ $3 \mu\text{m}$. Les verres de fluoroindates tels que BIG présentent quant à eux un décalage de plus de $1,5 \mu\text{m}$ par rapport à ZBLAN. Ceci s'explique par la présence de vibreurs de plus faible énergie comme In-F= 510 cm^{-1} . Le Tableau 3 liste un certain nombre de compositions de verre ainsi que leur limite de transparence du côté infrarouge.

Tableau 3: compositions de plusieurs verres fluorés et bord de transmission IR (le bord de transmission est calculé pour un coefficient d'absorption $\alpha=1\text{cm}^{-1}$)

Acronym	Glass Composition (mol %)	Bord de transparence IR ($\text{cm}^{-1}/\mu\text{m}$)	Ref
ZBT	57,5 ZrF ₄ - 33,75 BaF ₂ - 8,75 ThF ₄	1480 / 6,8	[22]
HBT	57,5 HfF ₄ - 33,75 BaF ₂ - 8,75 ThF ₄	1300 / 7,7	[22]
ZBLA	62 ZrF ₄ - 31 BaF ₂ - 5 LaF ₃ - 2 AlF ₃	1480 / 6,8	[23]
HBLA	57 HfF ₄ - 36 BaF ₂ - 3 LaF ₃ - 4 AlF ₃	1280 / 7,8	[24]
TBZnYb	30 ThF ₄ - 17,5 BaF ₂ - 26,5 ZnF ₂ - 26 YbF ₃	1130 / 8,8	[25]
TYbZnBA	27 ThF ₄ - 27 YbF ₃ - 27 ZnF ₂ - 15 BaF ₂ - 4 AlF ₃	1300/7,7	[25]

2.6. Verres dopés terres rares

Les verres fluorés dopés terres rares prennent leur intérêt d'une part, du fait que les terres rares ont une taille comparable aux atomes formateurs du réseau vitreux [26] ce qui fait que l'introduction de ces atomes dans le verre ne change pas la structure, contrairement aux verres de silice où les terres rares jouent le rôle de modificateurs de réseau. Par conséquent, les ions terres rares sont très solubles dans la matrice. D'autre part, l'énergie maximale des phonons dans une matrice de verre fluoré est d'environ 500 cm^{-1} , alors que dans la silice cette énergie est de 1100 cm^{-1} . Or ces phonons sont responsables du mécanisme de transitions non radiatives entre les niveaux énergétiques de la terre rare. Ceci s'explique par le fait que l'énergie maximale que peut avoir un phonon dans une matrice donnée étant fixe, l'écart d'énergie entre les niveaux supérieur et inférieur de la transition détermine le nombre de phonons émis. La probabilité d'occurrence de ce phénomène non radiatif à plusieurs corps diminue lorsque le nombre de phonons impliqués augmente. Par conséquent, plus l'écart d'énergie entre un niveau donné et le niveau inférieur est grand, plus le temps de vie non radiatif de ce niveau est élevé. Autrement dit, dans une matrice à faible énergie de phonon, un niveau donné a un temps de vie non radiatif plus grand.

3. Vitrocéramiques

3.1. Transition vitreuse

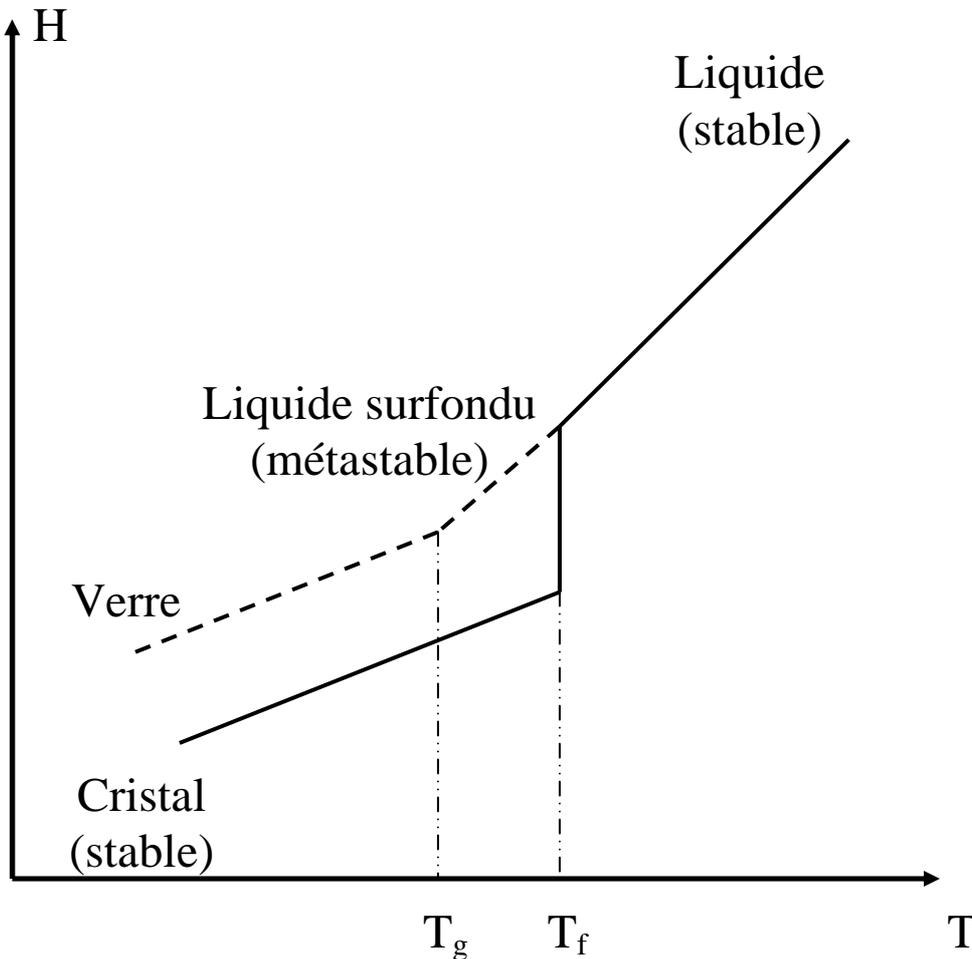


Figure 17 Variations thermiques de l'enthalpie H en fonction de la température T pour un matériau vitrifiable [27]

La transition vitreuse est mise en évidence par l'évolution des propriétés thermodynamiques (Figure 17). On s'intéresse à la variation avec la température du volume V occupé par cette phase (en maintenant la pression constante) ou à une des fonctions thermodynamiques énergétiques, comme l'enthalpie H , par exemple (on aurait aussi pu choisir l'énergie interne U).

En l'absence de cristallisation (lorsque la viscosité est trop importante ou le refroidissement est rapide), le liquide passe par un état surfondu en dessous de la température de fusion, T_f et les grandeurs du 1er ordre (V , H), montrent une rupture de pente à la température de transition vitreuse, T_g . La viscosité du liquide augmente de façon

exponentielle et le liquide surfondu devient quasiment solide. La rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et on observe un changement de pente de l'enthalpie.

Pour une température inférieure à T_g , le matériau est un solide avec le désordre structural d'un liquide : c'est un verre. Le désordre est plus élevé dans un verre que dans un cristal.

Le passage continu de l'état liquide à l'état vitreux se fait dans la zone de transition vitreuse délimitée par la température de fusion (T_f) et la température de transition vitreuse (T_g). En dessous de T_g , le temps de relaxation nécessaire pour atteindre l'équilibre de configuration (état cristallisé) est alors supérieur au temps d'expérience. Ainsi, le verre est un matériau métastable, évoluant inévitablement vers l'état cristallin mais pouvant persister à l'état vitreux sur des périodes de temps très longues.

Dans l'industrie du verre on prend toujours soin d'éviter la cristallisation ("dévitrification") accidentelle. Il existe cependant une classe de matériaux appelée vitrocéramiques qui sont obtenus par cristallisation contrôlée des verres. Ces matériaux sont relativement modernes par rapport au verre et détiennent des propriétés exceptionnelles qui peuvent être ajustées en fonction des applications souhaitées.

3.2. Définitions

La céramique, qui fut l'un des premiers arts utilitaires inventés par l'homme, est encore aujourd'hui l'une de ses activités maîtresses. Le mot "céramique" vient du grec "Keramos" signifiant "poterie". Ce mot grecque est lui même originaire d'une vieille racine sanskrite⁶ désignant "faire brûler".

La définition de la céramique dans le dictionnaire Larousse [28] est la suivante :

- Art de fabriquer les poteries, fondé sur la propriété des argiles de donner avec l'eau une pâte plastique, facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson.
- La poterie elle-même.
- Type de porcelaine utilisée comme moyen de reconstitution en prothèse dentaire conjointe (fixe) ou adjointe (mobile).

L'encyclopédie Universalis [29] définit la céramique comme étant : « l'art de façonner l'argile et d'en fixer les formes par la cuisson. Le mot céramique désigne des produits de composition et d'apparence diverses, ayant pour base l'argile ou toute terre plastique ». A travers l'histoire, l'empire des pharaons en Egypte fut l'un des premiers qui travaillaient sur

⁶ Langue indo-aryenne (indo-européenne) ancienne, qui fut la langue sacrée de la civilisation brahmanique

l'art des céramiques. Ce dernier a sillonné le monde, de la Grèce et l'Italie à l'époque des grecs et des romains aux pays conquis par les arabes après l'arrivée de l'islam : l'Inde, la Perse, la Mésopotamie, une partie de l'Asie, la Syrie, l'Afrique du nord et l'Espagne. Le développement de cet art se maintient sans discontinuité jusqu'à l'époque industrielle contemporaine tout en passant par la Chine, le Japon, l'Amérique et l'Europe.

Au départ l'objet de recherche des céramistes était l'étude des produits issus de la cuisson d'une pâte argileuse pour applications dans la construction ou la décoration. Dans notre époque, le thème « céramique » est largement étendu pour couvrir plusieurs domaines tels que ceux des prothèses dentaires, des moteurs, des outils de coupe, des hauts-fourneaux, des composants électroniques, des briques.

3.3. Invention des vitrocéramiques

Le verre a une tendance naturelle à se dévitrifier, mais la première céramisation maîtrisée a été réalisée en 1954 par S. D. Stookey⁷ chercheur chez Corning Glass. Il travaillait sur le Fotoform, un verre photosensible usinable à l'acide contenant des petites quantités d'argent, d'or ou de cuivre, et d'oxyde de cérium. Il se rendit compte qu'un traitement thermique à 600°C du verre contenant du lithium provoquait l'apparition de microscopiques cristaux de métasilicate de lithium. Un jour le four se dérégla et le traitement thermique se fit à 800°C, qui est la température à laquelle le verre de silicate de lithium est ramolli. En ouvrant le four, la grande surprise que Stookey a eue est que l'échantillon n'a pas montré de signe de ramollissement et il est devenu opaque. En extrayant cet échantillon du four, il s'échappa des mors de la pince et tomba par terre en rendant un son métallique sans se briser. Il était totalement cristallisé [30]. Ainsi fut la découverte accidentelle de la première vitrocéramique en 1954. Depuis, d'autres nucléants plus efficaces ont été découverts.

3.4. Dévitrification

La dévitrification d'un verre peut être obtenue via deux processus: la nucléation / croissance et la décomposition spinodale.

➤ Le premier processus est réalisé en deux étapes distinctes. La nucléation consiste à la formation de germes (ou nuclei), donnant ainsi naissance à une nouvelle phase différente de celle du verre. Durant ce processus, la composition de cette nouvelle phase reste inchangée. Cette phase est thermodynamiquement plus stable que la phase initiale. La nucléation dans

⁷ Stanley D. Stookey : Chercheur américain de Corning Glass Works

une matrice amorphe est liée à la diminution de l'enthalpie libre ΔG pour atteindre un état d'équilibre stable. Selon que la nucléation a eu lieu d'une manière aléatoire dans tout le matériau ou non, on pourrait dire que la nucléation est homogène ou inhomogène. Turnbull *et al.* [31] ont déterminé que l'énergie libre de la phase créée entre la phase cristallisée et le liquide surfondu s'exprime sous la forme d'une somme de deux termes, un terme volumique $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_c$ (ΔG_c est l'énergie libre de cristallisation par unité de volume) dû à la mise en ordre et un terme surfacique $4\pi r^2 \gamma$ dû à la présence d'une interface entre deux phases distinctes du système.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_c + 4\pi r^2 \gamma$$

γ : L'énergie de surface à l'interface par unité de surface

Ainsi, la diminution de l'énergie libre engendrée par l'augmentation de volume est compensée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du germe. Le rayon des germes augmente jusqu'à une valeur critique permettant à ces derniers d'être stables. Ceci donne naissance au deuxième stade de ce processus qui est la croissance. Au cours de cette étape, la taille de germes stables augmente au détriment des germes instables. Ceci est connu sous le nom : mûrissement d'Ostwald [32]. La figure 18 montre la morphologie d'une vitrocéramique provenant du processus de dévitrification nucléation/croissance.

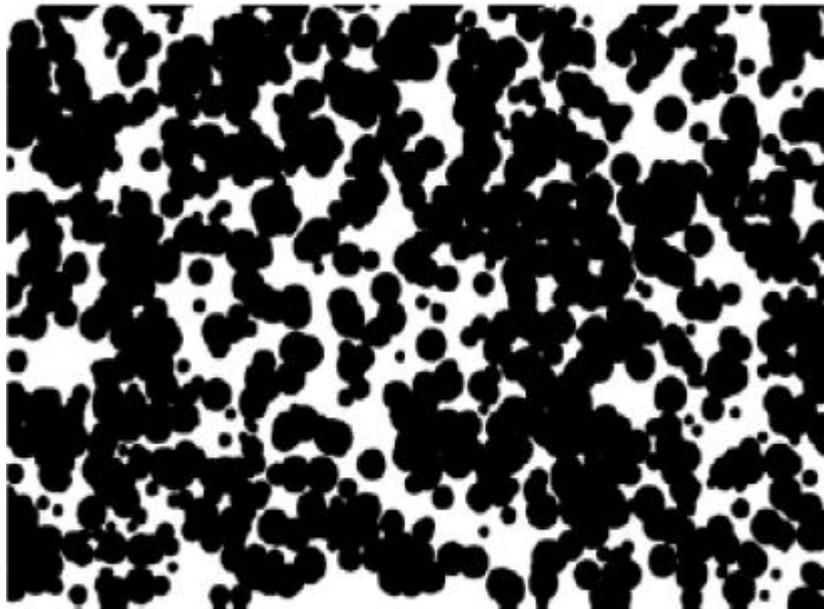


Figure 18 Morphologie d'une vitrocéramique issue d'une céramisation par nucléation-croissance [33]

La taille de cristaux est liée aux vitesses relatives de nucléation et de croissance. Donc pour synthétiser une vitrocéramique avec des cristaux homogènes, il faut absolument que les deux phases de nucléation et de croissance soient séparées, pour que la nucléation ne soit pas gênée par la croissance.

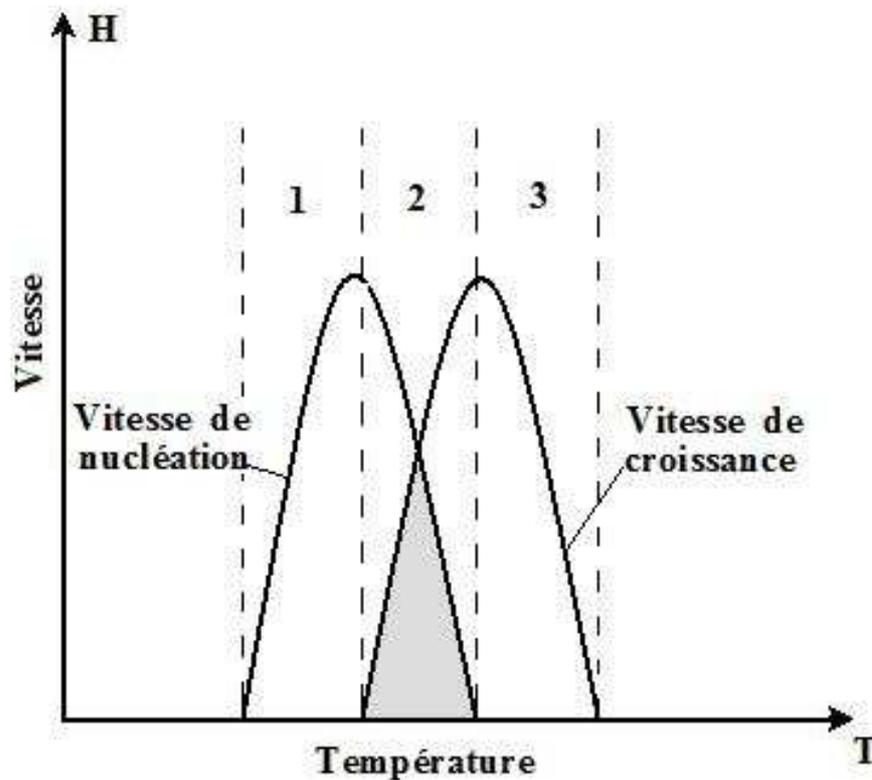


Figure 19 représente les courbes de nucléation et de croissance cristalline

On souhaite toujours réduire l'intervalle de temps où on a les deux phases à la fois. Autrement dit, minimiser la surface hachurée sur la figure 19 soit la plus petite possible, voire nulle dans le cas idéal.

➤ Le deuxième processus est défini comme suit : La décomposition spinodale [34, 35] est un mécanisme par lequel une solution de deux ou plusieurs composants peuvent se séparer en régions distinctes (ou phases) avec des compositions chimiques et des propriétés physiques très différentes, contrairement aux verres classiques nucléés où on trouve des petits cristallites sphériques incorporés dans la matrice. Ce processus, qu'on appelle aussi séparation de phases, se déroule quand on baisse rapidement la température d'un mélange de deux substances. Quand le mélange devient thermodynamiquement instable, les deux substances se séparent

localement et forment des structures complexes et entrelacées, comme on peut voir sur la figure 20. Le paramètre le plus important affectant la morphologie de la séparation de phase est la composition du liquide [36].

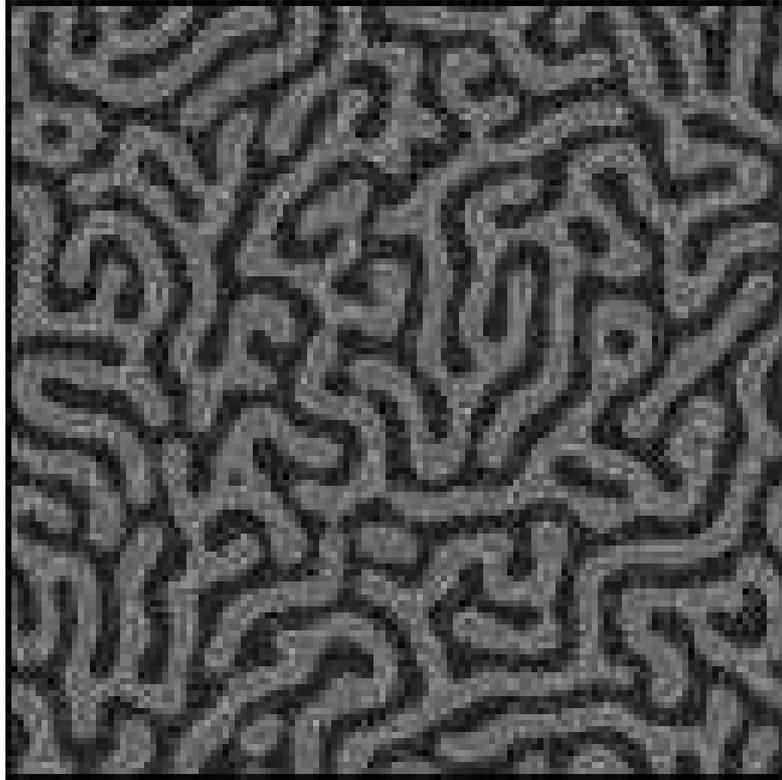


Figure 20 Morphologie d'une vitrocéramique issue d'une céramisation spinodale [33]

3.5. Diffusion de lumière

Une bonne vitrocéramique doit posséder un grand nombre de cristaux pour pouvoir modifier significativement ses propriétés, et plus particulièrement les propriétés optiques qui nous intéressent au cours de cette étude. Pour ne pas induire de pertes optiques par diffusion, on doit contrôler la taille des cristaux.

La diffusion de la lumière est une fonction intrinsèque de la taille des cristaux. On a deux cas de diffusion : la diffusion de Rayleigh et la diffusion de Mie.

- on parle de diffusion Rayleigh lorsque la taille des cristaux est très inférieure à la longueur d'onde du faisceau incident, les pertes induit dans ce cas varient en $\frac{1}{\lambda^4}$.

- on parle de diffusion de Mie lorsque la taille des particules est égale ou supérieure à la longueur d'onde du faisceau incident. Cette diffusion est fonction de $\frac{1}{\lambda^2}$. Dans ce cas, la diffusion n'est pas uniquement liée à la taille des cristaux mais également à la différence d'indice de réfraction entre les phases cristallisées et amorphes.

En résumé, nous pouvons dire que pour avoir une vitrocéramique transparente, il faut :

- soit des cristaux de petites tailles vis-à-vis de la longueur d'onde de la lumière incidente.
- soit des cristaux dont l'indice de réfraction moyen est proche de celui de la matrice vitreuse dans laquelle ils se trouvent.

3.6. Conclusion

Pour passer du verre à la vitrocéramique parfaitement cristallisée deux processus sont possibles : nucléation/croissance et la décomposition spinodale. Le premier commence par la nucléation qui correspond à la formation des germes sur lesquels vont pouvoir se développer des cristaux au cours de la croissance. Pour ne pas induire de pertes optiques par diffusion, on doit contrôler la taille des cristaux en contrôlant les vitesses relatives de nucléation et de croissance. En ce qui concerne le deuxième processus, il consiste en une modification de la composition du verre jusqu'à obtenir une séparation en deux phases distinctes. La composition du verre est lentement modifiée jusqu'à séparation en deux phases distinctes. Une des deux phases cristallise alors. Dans le cas de nos échantillons ZELAG et ZLAG, O. Peron a préparé les vitrocéramiques par décomposition spinodale avec un taux de cristallisation élevé (de l'ordre de 90%).

3.7. Propriétés et applications

D'une manière générale une vitrocéramique est obtenue par le traitement thermique d'un verre qu'on appelle « verre précurseur ». Ce verre est ainsi transformé en un corps microcristallin. La nature des cristaux dépend de la nature du verre précurseur. La naissance des cristallites permet la modification de plusieurs propriétés telles que la dureté, les propriétés thermiques, électriques ou propriétés optiques dans le cas du dopage par des terres rares. Ce qui revient à dire qu'il est possible de concevoir des vitrocéramiques aux propriétés contrôlées. Par exemple, la résistance mécanique des vitrocéramiques est fortement supérieure à celles des verres car les zones cristallines ralentissent ou arrêtent la propagation des fissures.

Les céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux : les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux par des liaisons fortes. Ils ont plusieurs spécificités telles que la température de fusion élevée, l'inertie chimique, la barrière thermique, une grande résistance mécanique à la déformation accompagnée généralement par une grande fragilité. Ceci découle du caractère ionique des liaisons. Par exemple la plupart des céramiques d'oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ...) possèdent des liaisons de type ionique. Les cations métalliques cèdent leurs électrons aux anions d'oxygène. Il n'y a pas a priori d'électrons disponibles jusqu'à des températures élevées pour la conductibilité électronique, ce qui entraîne les particularités citées ci-dessus. Les céramiques sont très demandées dans des industries diverses telles que l'industrie spatiale, automobile, électronique, militaire, médicale et celle qui nous intéresse le plus l'industrie optique. Le tableau 4 liste quelques unes de ces applications [37].

Tableau 4: Applications des différentes propriétés des céramiques

Propriété	Exemple	Application
Electrique	$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Composante conductrice dans les résistances à couches épaisses
	ZrO_2 dopé	Electrolyte dans les batteries à oxyde solide
	Indium tin oxide (ITO)	électrode transparente
	SnO_2	électrodes pour les fours électriques de fusion du verre
Diélectrique	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Isolateur des bougies d'allumage
	$\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ (PZT)	Micropompes
	SiO_2	Briques réfractaires
	$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$	Mémoires dynamiques à accès aléatoire (DRAM)
	Plomb – magnesium - niobate (PMN)	Condensateurs
Magnétique	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Bandes magnétiques
	$\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	téléphonie
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Aimants des haut-parleurs

	$Y_{2,66}Gd_{0,34}Fe_{4,22}Al_{0,68}Mn_{0,09}O_{12}$	Radar à décalage de phase
Optique	SiO_2 dopée	Fibres optiques
	$\alpha-Al_2O_3$	Enveloppes transparentes dans les lampes de la rue
	$ZrSiO_4$ dopé	Couleurs des céramiques
	(Zn, Cd)S dopé	Ecrans fluorescents pour les microscopes électroniques
	$Pb_{1-x}La_x(Zr_zTi_{1-z})_{1-x/4}O_3$ (PLZT)	commutateurs optiques en couches minces
	$Y_3Al_5O_{12}$ dopé Neodyme	Laser à état solide
Mécanique	TiN	Revêtements résistant à l'usure
	SiC	Abrasifs pour polir
	Diamond	Outils coupants
	Si_3N_4	Pièces des moteurs
	Al_2O_3	Hip implants (pièces implantées dans le corps humain en cas de fracture)
Thermique	SiO_2	Tuiles d'isolation des navettes spatiales
	Vitrocéramique à base du Lithium aluminosilicate	Supports des miroirs des télescopes
	Pyrex glass	Verrerie de laboratoire et vaisselle de cuisine

Dans le domaine de l'aviation et celui des automobiles, les systèmes de protection thermique dans les cônes d'échappement de fusée, les systèmes d'isolation thermique, les enduits qui sont encastrés dans le verre des pare-brise ainsi que quelques éléments du moteur sont tous fabriqués à base de céramiques. En ce qui concerne les applications des céramiques en électronique, elles incluent les supraconducteurs qui permettent la conduction avec peu de perte sous forme de chaleur par effet joule qui trouvent une application dans les trains à lévitation magnétique. De nombreuses autres applications existent : les capteurs, les matériaux électro-optiques, les semi-conducteurs, etc. Dans le domaine de l'optique, les vitrocéramiques constituent une catégorie bien connue de matériaux céramiques polycristallins qui, selon la matrice vitreuse et les phases cristallines, possèdent des propriétés optiques améliorées que nous allons détailler par la suite.

3.8. Les vitrocéramiques transparentes

Un intérêt particulier est donné aux vitrocéramiques transparentes et dopées en terres rares pour application photonique. Ces matériaux sont particulièrement adéquats pour les lasers et amplificateurs optiques. L'intérêt de la céramisation est d'obtenir des propriétés optiques de cristal comme dans un matériau composite, tout en ayant les propriétés macroscopiques du verre [38]. De nombreux systèmes vitrocéramiques transparents ont été obtenus en utilisant la nucléation/croissance des nano-particules dans une matrice vitreuse [39]. Une transparence élevée de ces vitrocéramiques a été atteinte en raison de la faible taille (8-30 nm) des cristallites. Dans de tels systèmes, le niveau de dopage est élevé en raison de la séparation des terres rares dans les cristallites.

3.9. Evolution des vitrocéramiques

Notre choix s'est porté sur les vitrocéramiques fluorées transparentes dopées par les ions Er^{3+} et codopées Eu^{3+} . Le verre précurseur de ces matériaux est un fluorozirconate composé de ZrF_4 , LaF_3 , AlF_3 , GaF_3 , ErF_3 et EuF_3 . L'ion Eu^{3+} est utilisé en tant que sonde, pour identifier les paramètres des différents sites.

Plusieurs équipes ont travaillé sur la dévitrification des verres dopés par des ions de terres rares. Ils ont montré que ces derniers sont de bons matériaux laser [40, 41]. En 1988, M. Ferrari *et al.* [42] ont étudié des verres ZBA. L'effet du traitement thermique sur la structure de ces verres dopés par des ions Pr^{3+} à une température proche de T_g , a été étudié par fluorescence de l'ion dopant. Les échantillons ont subi un traitement thermique de 100h à 300°C . Aucune cristallisation n'a été observée après ce traitement thermique. Par contre, il a induit une répartition inhomogène des ions Pr^{3+} . Le changement de la distribution des ions Pr^{3+} , est interprété comme une conséquence de la décomposition du verre en plusieurs régions microscopiques. Une cristallisation a été observée après une chauffe durant 24h à 330°C . par la suite, les échantillons sont devenus translucides avec des microcristaux de plus de 500\AA . Au début des années 90, il s'est avéré que la vitrocéramique à base d'oxyfluorures est un moyen efficace pour avoir de l'upconversion [43] (le phénomène d'upconversion est détaillé au chapitre 2). Ce qui a donné l'idée aux chercheurs de réfléchir à la dévitrification des verres de fluorozirconates. Ainsi, en 1996 K. E. Lipinska-Kalita *et al.* [44] ont publié pour la première fois une étude sur la cristallisation du verre composé de ZrF_4 , LaF_3 , AlF_3 et ErF_3 . Ce travail a été motivé non seulement par les applications potentielles des céramiques, qui pourraient jouer un rôle très important en tant que milieu laser [45;46], mais aussi par son intérêt pour la physique fondamentale des états excités. La composition du verre étudié était

comme suit : $73,6\text{ZrF}_4-18,4\text{LaF}_3-5,0\text{AlF}_3-3,0\text{ErF}_3$. Ce composé a été caractérisé par fluorescence de l'ion Er^{3+} et par spectroscopie Raman. Cette dernière technique a montré son efficacité pour l'étude des microstructures des verres et les premiers stades de cristallisation [47;48]. Une modification continue du réseau vitreux a été observée durant le traitement thermique dans une gamme de température inférieure à celle de cristallisation du verre. Sur les spectres de fluorescence de l'ion Er^{3+} , les transitions ${}^4\text{I}_{13/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ n'ont montré aucun changement remarquable. Les deux, spectroscopies Raman et de fluorescence ont confirmé que la structure de la phase cristalline dans les échantillons traités à une température proche de celle de la cristallisation est très similaire au cristal $\text{ErZr}_3\text{F}_{15}$. P. Santa-Cruz *et al.* ont montré, en utilisant la microscopie électronique en transmission MET et la diffraction des rayons X, que la composition de la phase cristalline est plutôt $\text{Er}_x\text{La}_{(1-x)}\text{Zr}_3\text{F}_{15}$ [49]. En ce qui concerne la stabilité, le verre étudié est moins stable que le ZBLAN, parce que l'énergie d'activation de la cristallisation vaut 87 kcal/mol tandis que celle du ZBLAN est 40 à 50 kcal/mol [44].

En 2001, M. Mortier et ses collaborateurs [50] ont réussi à synthétiser une vitrocéramique à base de fluorozirconates cristallisée à presque 90% avec une bonne transparence. Afin d'augmenter la stabilité du verre, ils ont augmenté le nombre de constituants tels que InF_3 , GaF_3 , HfF_4 a été augmenté. P. P. Fedorov [51] a montré qu'un verre stable devrait contenir entre 5 et 8 constituants. En plus de ces éléments, les fluorures de terres rares jouent un rôle très important sur la stabilité du verre [52].

Tableau 5: Compositions en mol % des différents échantillons étudiés

	ZrF_4	LaF_3	AlF_3	ErF_3	InF_3	GaF_3
I	73,6	18,4	5	3	--	--
II	[63,6 - 73,6]	18,4	5	3	[0,05 - 10]	--
III	[54 - 73,6]	18,4	5	3	0,5	[0 - 20]
IV	[67 - 80]	[10 - 22]	5	2,5	0,5	3
V	[79,5 - 81,5]	[9 - 11]	5	[0 - 4]	0,5	2,5

Les compositions étudiées sont listées sur le tableau 5 en prenant comme composition de départ celle utilisée par K. E. Lipinska-Kalita *et al.* [53]. La famille II présente une étude en fonction de la quantité de fluorure d'indium. Une meilleure stabilité est obtenue pour une

quantité de 0,5mol%. L'évolution de la stabilité en fonction de la quantité de GaF₃ (famille III), présente un maximum à 7mol%. L'effet de la stabilisation est bien mis en évidence pour cette valeur, mais la quantité de 3mol% sera étudiée car à partir de 5mol% le verre devient difficile à obtenir. Donc cette famille III présente une bonne stabilité mais une faible transparence pour la vitrocéramique, ce que M. Mortier *et al.* ont tenté d'améliorer pour la famille IV. Effectivement, en changeant la quantité du fluorure de lanthane, la vitrocéramique présente une bonne transparence et une bonne stabilité pour le verre. En ce qui concerne la dernière famille V, le but était d'optimiser le pourcentage du fluorure d'erbium en partant du meilleur échantillon de la famille IV. La composition optimale de l'échantillon est présentée sur le tableau 6.

Tableau 6: Composition optimale en mol % de l'échantillon

	ZrF ₄	LaF ₃	AlF ₃	ErF ₃	GaF ₃
Verre	80	10	5	2,5	2,5
Vitrocéramique	53	30,3	5,3	8,4	3

Les propriétés optiques de l'erbium ont été étudiées à différents stades de la dévitrification par M. Mortier [50]. Durant le traitement thermique des différentes familles de verre, la transition hypersensible ($|\Delta J| = 2$) $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ a été utilisée afin de détecter le changement d'environnement autour de l'ion d'erbium. Le spectre d'absorption est de plus en plus affiné lorsque le temps de traitement augmente signe de la transformation du verre vers la vitrocéramique. La figure 21 présente le spectre d'absorption en fonction de la durée du traitement thermique du verre V.

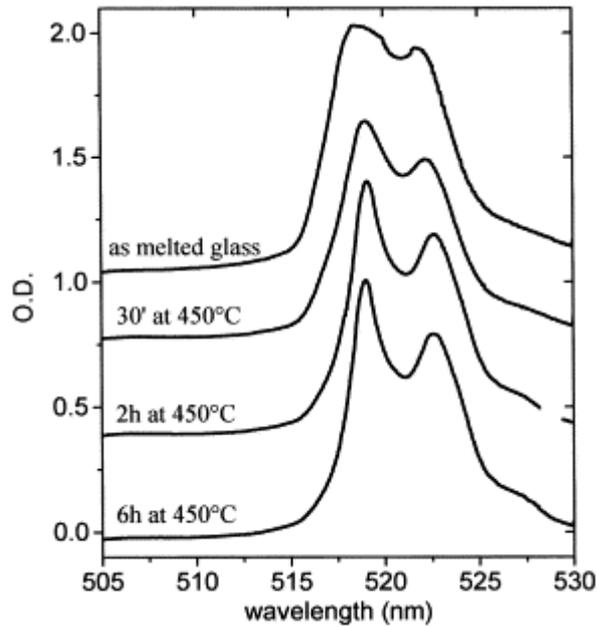


Figure 21 Spectre d'absorption de la ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ transition du verre V pour différentes durées de traitement thermique [50]

D'autres transitions d'erbium ont été étudiées telles que ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$. En ce qui concerne la première transition, on remarque que le spectre d'émission de la vitrocéramique présente des pics plus étroits et une réduction de l'élargissement inhomogène de la transition à température ambiante et à 10K comme le montre la figure 22. Cette réduction n'est pas totale parce qu'il reste toujours des ions d'erbium dans la phase vitreuse.

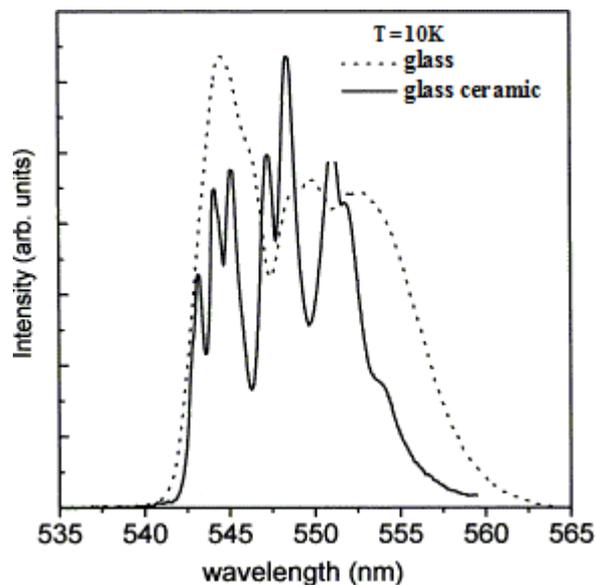


Figure 22 Spectre d'émission de la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'échantillon vitreux et vitrocéramique [50]

En ce qui concerne la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, la diminution de la largeur de raie inhomogène est partiellement dissimulée par le nombre élevé de niveaux Stark impliqués dans cette transition. Par contre, on remarque qu'il y a une augmentation nette de l'absorption maximale et de la section efficace d'émission de cette transition à 1,5 μm comme le montre la figure 23. La durée de vie des niveaux électroniques sensibles à la relaxation multiphonon est augmentée par le procédé de cristallisation induite par la modification du spectre de phonons.

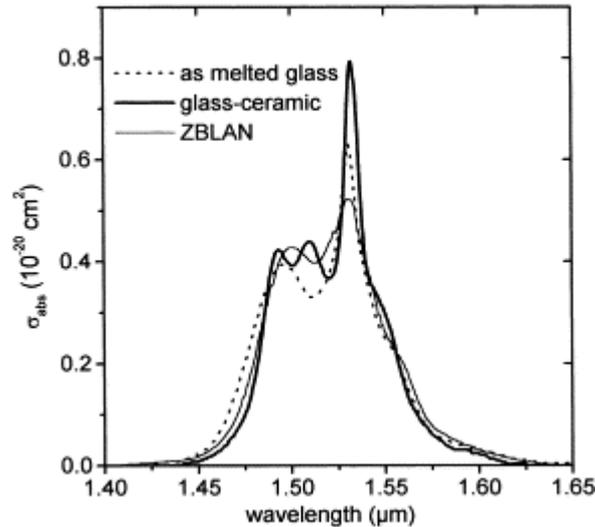


Figure 23 La section efficace d'absorption de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ du verre, de la vitrocéramique et du verre ZBLAN [50]

4. Synthèse de nos échantillons vitreux et vitrocéramiques ZLAG et ZELAG

Tous les échantillons étudiés dans cette thèse ont été préparés par Dr. Olivier Peron au Laboratoire LdOF à l'université du Maine.

O. Peron *et al.* [33] ont tenté de reproduire la synthèse des verres étudiés par M. Mortier [54; 55]. Afin d'obtenir un résultat satisfaisant, plusieurs paramètres ont été optimisés tels que la température de fusion, la quantité de ZrF_4 et celle de AlF_3 . Selon le protocole de synthèse de A. Montéville (fusion à 950°C pendant 10 à 15 min), une différence de composition a été observée entre le mélange initial et le verre final (Tableau 7). Ce phénomène est dû à la sublimation de ZrF_4 .

Tableau 7: Différence de composition entre le mélange initial et le verre coulé [56]

composition (mol%)	ZrF ₄	ErF ₃	LaF ₃	AlF ₃	GaF ₃	InF ₃
mélange initial	80,0	2,5	10,0	5,0	2,5	0,5
verre	53,0	8,4	30,3	5,3	3,0	0,5

Les verres ont été préparés selon le mode opératoire suivant : les différents constituants de départ du verre sont broyés dans un mortier et sont mélangés soigneusement en proportions stœchiométriques de façon à avoir un mélange de 6 grammes. Toutes les opérations de pesée, mélange et broyage sont effectuées en boîte à gants sèche sous atmosphère inerte (argon). Le mélange est porté à fusion pendant 10-15 minutes dans un four puis on augmente rapidement la température jusqu'à 925°C (quelques minutes) afin de diminuer la viscosité lors de la coulée ; une fois cette température atteinte, on coule directement le mélange fondu dans un moule en laiton chauffé à 220°C. Les résultats obtenus n'étaient pas satisfaisants dès les premiers essais. Une condensation de la vapeur de ZrF₄ a été observée au départ, elle s'est manifestée par un dépôt blanc sur le moule et une cristallisation en masse. Ceci est dû à l'abaissement de la température de fusion, qui a comme conséquence la diminution de la quantité de ZrF₄ évaporé, d'où la grande quantité de ZrF₄ présente dans le mélange, ce qui fait que le composé n'est plus dans le domaine vitreux. Pour limiter la condensation de la vapeur de ZrF₄, la proportion de ce dernier a été optimisée en abaissant progressivement sa quantité de telle sorte qu'on obtient un verre sans cristallisation. Le tableau 8 présente la différence de composition initiale entre celle de A. Montville et celle d'O. Peron.

Tableau 8: comparaison des compositions initiales utilisées par A. Montville et O. Peron

verre	composition mol %					
	ZrF ₄	ErF ₃	LaF ₃	AlF ₃	GaF ₃	InF ₃
A. Montville	80,0	2,5	10,0	5,0	2,5	0,5
O. Peron	56,8	5,4	21,6	10,0	5,4	0,0

D'autre part, l'effet d'AlF₃ a été étudié en faisant varier la concentration d'AlF₃ car il est généralement connu en tant qu'agent stabilisant. Plusieurs compositions ont été étudiées (Tableau 9).

Tableau 9: Pourcentage d'AlF₃ testé pour les échantillons ZELAG

verre	AlF ₃ mol %
Montville [56]	5,3
ZELAG0	10,0
ZELAG1	5,7
ZELAG2	2,9
ZELAG3	1,8
ZELAG4	0,6
ZELAG5	0,0

Le caractère stabilisant de AlF₃ [57] a été mis en évidence, bien qu'il soit également une source de cristallisation, puisqu'à partir d'une certaine quantité il s'avère que de petits cristaux de α -AlF₃ sont présents dans le verre [58]. La quantité optimale de AlF₃ qui permet de préparer un verre transparent sans cristaux de fluorure d'aluminium (celle qui a été retenue pour notre étude) est celle utilisée dans le ZELAG4.

Tableau 10: composition, conditions de synthèse et données thermiques des verres ZELAG

		composition mol %					conditions de synthèse		données thermiques	
		ZrF ₄	ErF ₃	LaF ₃	AlF ₃	GaF ₃	T _{four} (°C)	Temps (min)	T _g (°C)	ΔT (°C)
A. Montville [56]	nominale	80,0	2,5	10,0	5,0	2,5	950,0	15	389,0	69,0
	analysée	54,0	8,4	29,2	5,5	3,0				
ZELAG4	nominale	63,0	6,0	24,0	0,6	6,0	850,0	15,0	393,0	52,0
	analysée	60,7	6,3	25,6	0,8	6,6	925,0	~2,0		

Le tableau 10 présente la composition de l'échantillon ainsi que ses conditions de synthèse. On remarque qu'on a pratiquement la même composition molaire du verre et du mélange de départ. On utilise aussi le GaF₃ en tant que deuxième stabilisant qui compense la petite quantité d'AlF₃.

Le fluorure de lanthane LaF₃ est connu comme formateur de réseau. Les expériences faites au Mans par O. Peron ne reflète pas sa capacité de formateur au contraire de ZrF₄. Donc il est classé comme élément intermédiaire qui s'insère dans le réseau formé par ZrF₄ comme stabilisant.

Les ions d'erbium dans les échantillons ZELAG se substituent aux ions de lanthane ($\text{ErF}_3 \leftrightarrow \text{LaF}_3$). Les deux fluorures ErF_3 et LaF_3 jouent donc des rôles proches. Donc l'erbium d'une part il est utilisé pour son intérêt dans les amplificateurs optiques qui utilisent la transition d'erbium ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ émettant à 1,55 μm . D'autre part comme on vient de voir, l'erbium joue le rôle d'élément intermédiaire et stabilisant de la matrice.

A notre demande au Dr Brigitte Boulard du Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF - Le Mans), nous a fait parvenir des échantillons codopés par des ions Eu^{3+} et d'autres codopés Sm^{3+} .

Les ions Eu^{3+} sont connus comme étant la sonde la plus sensible parmi les terres rares pour la structure et la symétrie de l'environnement des sites occupées. Ces bandes d'émission et d'absorption sont soit dipolaire magnétique telle que ${}^5D_0 \rightleftharpoons {}^7F_1$ ou dipolaire électrique telle que ${}^5D_0 \rightleftharpoons {}^7F_2$ [59, 60] chacune propre à une des symétries. Par exemple en présence d'un centre d'inversion, l'intensité des dipolaires magnétiques est supérieure à celle des dipolaires électriques. L'inverse se produit en l'absence d'un centre d'inversion. L'évolution du nombre de raies de chacune des transitions joue un rôle important pour sonder la symétrie du site occupé par la terre rare en se basant sur la théorie des groupes. Et le degré de distorsion de l'environnement est évalué par le rapport des intensités des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. En ce qui concerne la transition ${}^5D_0 \rightleftharpoons {}^7F_0$ normalement interdite, la théorie des groupes prévoit sa présence en symétrie C_s , C_n et C_{nv} .

L'inconvénient de l'utilisation des ions Eu^{3+} est que en EXAFS, le signal provenant des ces ions se confond avec celui des impuretés de fer qu'on trouve dans les échantillons car les raies d'absorption $L - \beta 1 = 6,456 \text{ keV}$ d'euporium et $K - \alpha 1 = 6,403 \text{ keV}$ sont très proches. D'où l'idée de doper d'autres échantillons par des ions de samarium qui est l'élément le plus proche de l'euporium de rayons atomiques respectifs $R_A(\text{Eu})=247 \text{ pm}$ et $R_A(\text{Sm})=238 \text{ pm}$.

En ce qui concerne les échantillons vitrocéramiques, ils sont synthétisés sous forme de poudre, par réaction à l'état solide, à partir des fluorures ZrF_4 , LaF_3 , ErF_3 et EuF_3 (ou SmF_3). Avant le chauffage, les mélanges stœchiométriques sont introduits dans des tubes de platine et dégazés pendant une nuit sous vide secondaire à 150°C. Les tubes sont ensuite soudés sous argon avant mise au four. La pureté et la cristallinité des poudres sont contrôlées par diffraction des rayons X. On remarque que le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ se superpose avec celui de la phase synthétisée $\text{La}_x\text{Er}_{(1-x)}\text{Zr}_3\text{F}_{15}$ où $x=0,01$. Ce qui prouve que l'erbium s'incorpore très bien dans la phase cristalline. L'évolution de l'état du verre précurseur dans le four de l'ATD (Analyse de Température Différentiel), a été

suivi de près par diffraction à différentes étapes de cristallisation comme indiqué sur le Tableau 11.

Tableau 11: Température de l'analyse thermique et résultats de la diffraction RX

verre	T (°C)	Observation RX
ZELAG	460	Phase X
	500	Phase X mieux cristallisée
	550	Phase β-LaZr₂F₁₁ (haute température)
	600	Phase β-LaZr₂F₁₁ (haute température)
ZLAG	600	Phase α-LaZr₃F₁₅

On constate que le fluorure d'erbium influe sur la phase cristalline. Ceci pourrait être dû à la différence des compositions initiales des verres ZLAG et ZELAG. La phase cristalline riche en ZrF_4 correspond au verre qui contient plus de ZrF_4 , qui est le ZLAG. Deux phases cristallines sont mises en évidence α -LaZr₃F₁₅ et une phase inconnue X qui cristallise dans une maille monoclinique de paramètres de maille $a = 15,98 \text{ \AA}$, $b = 15,82 \text{ \AA}$, $c = 7,37 \text{ \AA}$ et $\beta = 64^\circ$ [33]. Ces deux phases ont été étudié par Microscopie Electronique à Transmission (MET), microanalyse EDX. La phase α -LaZr₃F₁₅ présente un aspect homogène en composition. L'erbium se trouve à la fois dans la phase amorphe et dans la matrice cristalline. On peut mettre en évidence trois types de grains en quantités équivalentes : une première partie qui est bien cristallisée, une seconde très mal cristallisée et une dernière partie amorphe. En ce qui concerne la deuxième phase nommée X, elle présente une inhomogénéité de cristallisation avec des parties amorphes. La taille de ces grains est importante. Ces derniers sont en partie bien cristallisés et en partie mal cristallisés avec parfois du désordre.

En ce qui concerne la taille des cristallites, la structure des vitrocéramiques montre que l'on n'a pas des cristallites isolées, ce qui ne permet pas d'avoir une idée sur la taille des cristallites.

Des études de caractérisation spectroscopique ont été réalisées sur ces verres et vitrocéramiques ZELAG [33]. Ils ont mis en évidence l'existence de deux phénomènes le trapping⁸ et le quenching⁹. Il faut noter aussi que l'environnement cristallin de l'ion Er^{3+} agit

⁸ Trapping ou piégeage radiatif un processus en chaîne, entre ions identiques, d'absorptions et d'émissions de la radiation résonnante

⁹ Extinction de fluorescence

sur les spectres d'émission visible, la largeur de la transition provenant du niveau $^4I_{13/2}$ vers le niveau $^4I_{15/2}$ et sur la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$. Les sites dans lesquels se trouvent les ions d'erbium d'une vitrocéramique cristallisant dans une phase inconnue : (la phase X) présentent une distribution proche de celle du verre. Des échantillons de verre ZELAG codopés Yb et Ce ont été aussi étudiés. Le dopage par les ions Yb^{3+} avait pour but d'évaluer l'augmentation de la section efficace dans ces verres. En ce qui concerne le Ce^{3+} , son ajout était surtout pour limiter l'upconversion de l'ion Er^{3+} qu'on observe dans les fluorures entre les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'erbium. On remarque que les deux codopants jouent bien leurs rôles. Plus récemment, Bernd-Ahrens *et al.* [61] ont traité les vitrocéramiques dopés néodyme à base de fluorozirconate et fluorochlorozirconate. Ces systèmes présentent des spectres d'upconversion qui sont attribués aux ions de néodyme. Les verres fluorochlorozirconate présentent une augmentation d'upconversion pour un traitement thermique optimal. Cet effet est attribué aux ions de néodyme incorporés dans les nanocristaux formés dans les vitrocéramiques du système.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a vu que différentes familles de verres et de vitrocéramiques à base de fluorures ont été largement étudiées, en particulier les composés à base de fluorozirconate. Ils sont caractérisés par leur faible énergie de phonons, leur bonne transparence dans l'infrarouge et permettent aussi une grande solubilité des terres rares.

Des verres et vitrocéramiques ZLAG et ZELAG codopés samarium ou europium (ce dernier étant utilisé comme sonde d'environnement) ont été synthétisés. Plusieurs essais ont été faits pour optimiser les conditions de synthèse des échantillons. D'une part, la quantité de ZrF_4 a été optimisée pour limiter la condensation de la vapeur de ZrF_4 . D'autre part, la quantité d' AlF_3 a été optimisée afin d'obtenir une composition finale proche de la composition nominale et pour obtenir un verre stable.

Les échantillons synthétisés par Dr. Olivier Peron qu'on va étudier sont listés sur le tableau 12. Après vitrocéramisation, deux phases cristallines ont été observées une première phase $\alpha-LaZr_3F_{15}$ et une deuxième phase inconnue X qui cristallise dans une maille monoclinique de paramètres de maille $a = 15,98 \text{ \AA}$, $b = 15,82 \text{ \AA}$, $c = 7,37 \text{ \AA}$ et $\beta = 64^\circ$.

Tableau 12: Composition des échantillons étudiés

Echantillons	Eu (mol%)	ZrF4 (mol%)	ErF3 (mol%)	LaF3 (mol%)	AlF3 (mol%)	GaF3 (mol%)
ZLAG-0,1%Eu	0,1	67,0	-	25,0	0,6	6,0
ZLAG-1%Eu	1,0	67,0	-	25,0	0,6	6,0
ZELAG-0,1%Eu	0,1	63,0	6,0	24,0	0,6	6,0
ZELAG-1%Eu	1,0	63,0	6,0	24,0	0,6	6,0
ZLAG-0,1%Sm	0,1	-	67,0	-	25,0	0,6
ZLAG-1%Sm	1,0	-	67,0	-	25,0	0,6
ZELAG	0,0	63,0	6,0	24,0	0,6	6,0
ZLAG	0,0	67,3	0,0	25,6	0,7	6,4

La caractérisation spectroscopique de l'ensemble de ces échantillons sera traitée dans les chapitres qui suivent, afin de mettre en évidence l'effet de la céramisation et du taux de dopant sur la structure environnante aux ions de terre rare. Les techniques utilisées sont la spectroscopie de luminescence (en visible et en infrarouge), déclin de luminescence et la spectroscopie de sélection de sites.

Une simulation numérique par dynamique moléculaire de l'échantillon ZLAG vitreux sera aussi traitée dans le chapitre 5.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] Zachariasen, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841-3852 (1932)
- [2] *Le verre science et technologie* ; James Barton et Claude Guillemet ; 2005
- [3] Sum, K.H., 1949, U.S. Patent 2466509
- [4] Almeida, R.M., ed., 1987a, *Halide Glasses for Infrared Fiberoptics* (Martinus Nijhoff, Dordrecht).
- [5] Drexhage, M.G., 1985, Heavy metal fluoride glasses, in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 26, Glass IV, eds M. Tomozawa and R. Dorcmus (Academic Press, New York) pp. 151-243.
- [6] heavy metal fluoride glasses. new developments
- [7] I. D. Aggarwal, G. Lu, *Fluoride Glass Fiber Optics* (Academic Press, San Diego, 1991)
- [8] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas et P. Brun : *Mat. Res. Bull.* 10, 243-246 (1975).
- [9] *Sciences Ouest*, 66, 1991
- [10] Marcel Poulain, Jacques Lucas; *La saga des verres fluorés; l'actualité chimique*, octobre - novembre 2006 - N° 301-302
- [11] Rui M. Almeida ; fluoride glasses ; Chapter 101 ; *Handbook on the Physics and chemistry of Rare Earths*, Vol. 1; edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, 1991
- [12] A. A. Babitsyna, T. A. Emel'yanova, E. G. Zhukov, and V. A. Fedorov; *Glass Physics and Chemistry*, 2007, Vol. 33, No. 6, pp. 545–549.
- [13] M. Clara Gonfalves and Rui M. Almeida; *Materials Research Bulletin*, Vol. 31, No. 5, pp. 573-580, 1996
- [14] M. Li, H. Hu, F. Lin; *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*; Volume 12, Issue 5, 1997, Page 654
- [15] Huailiang Xu, Zhankui Jiang; *Physics Letters A* 299 (2002) 85–88
- [16] Kohei Soga, Hiroyuki Inoue, Akio Makishima; *Journal of Non-Crystalline Solids* 274 (2000) 69±74
- [17] H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* 45 (1978) 875
- [18] Juan E. Muñoz-Santiuste, Ulises R. Rodriguez-Mendoza, Javier González-Platas, and Victor Lavin; *The Journal Of Chemical Physics* 130, 154501 (2009)
- [19] *Ceramic Materials Science and engineering* ; C. Barry Carter ; M. Grant Norton ; 2007

-
- [20] P. McNamara and D.R. MacFarlane; *Journal of Non-Crystalline Solids* ; Volumes 95-96, Part 2, 1 December 1987, Pages 625-632
- [21] Tick, P.A and Mitachi, S; *Journal of Materials Science Letters* ; Volume 8, Issue 4, April 1989, Pages 436-438
- [22] M.G. Drexhage, CT. Moynihan, M. Saleh, *Mater. Res. Bull. (USA)* vol.15 (1980) p.213-9
- [23] H. Poignant, *Electron. Lett. (UK)* vol. 18 (1982) p. 199-200
- [24] CT. Moynihan et al., *Mater. Res. Bull. (USA)* vol.16 (1981) p.25-30
- [25] B. Bendow et al., *J. Am. Ceram. Soc. (USA)* vol.66 (1983) p.C64-6
- [26] A. C. Tropper, "Fluoride Glass Fiber Lasers," *Material Research Society Symposium proceedings* 329 (1994) 159-165
- [27] Fabrice Celarie, Thèse de doctorat, Octobre 2004, « Dynamique de fissure à basse vitesse des matériaux vitreux », université de Montpellier II
- [28] <http://www.larousse.fr>
- [29] 1997 *Encyclopedia Universalis France S.A*
- [30] Kurkjian C.R., Prindle W.R., *Perspectives on the history of glass composition*, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (4), 795–813 (1998)
- [31] Turnbull. D., 'Rate of nucleation in condensed systems', *J. Chem. Phys.*, 17, 71-73, 1949
- [32] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* 34 (1900) 495
- [33] O. Peron, Thèse de doctorat, Université du Maine Rennes 2007
- [34] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Mazé, F. Auzel, *Opt. Mater.* 16 (2001) 255
- [35] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, *J. Non Cryst. Solids* 284 (2001) 85
- [36] D.R. Uhlman and A.G. Kolbeck. *Phys. Chem. Glasses* 17 (1976), p. 146
- [37] *Ceramic Materials Science and engineering*; C. Barry Carter, M. Grant Norton; 2007
- [38] F. Auzel, D. Pecile and D. Morin. *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975), p. 101
- [39] M. Mortier and F. Auzel. *J. Non-Cryst. Solids* 257 (1999), p. 361
- [40] C. F. Rapp and J. Chrysochoos, *J. Mater. Sci.* 7 (1972) 1090
- [41] F. Auzel, D. Pecile and D. Morin, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 101
- [42] M. Ferrari, E. Duval, A. Boyrivent, A. Boukenter and J. L. Adam; *Journal of Non-Crystalline Solids*; Volume 99, Issues 2-3, February 1988, Pages 210-221
- [43] Y. Wang and J. Ohawaki, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3268

-
- [44] Lipinska-Kalita, K.E, Auzel, F, Santa-Cruz, P, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 204, Issue 2, September 1996, Pages 188-195
- [45] C. F. Rapp and J. Chrysochoos, *J. Mater. Sci.* 7 (1972) 1090
- [46] F. Auzel, D. Pecile and D. Morin, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 101
- [47] K. E. Lipinska-Kalita and G. Mariotto, *J. Non-Cryst. Solids* 128 (1991) 285
- [48] K. E. Lipinska-Kalita and G. Mariotto, *J. Molec. Struct.* 267 (1992) 241
- [49] P. Santa-Cruz, Thèse de doctorat, Université de Paris Sud; Orsay mai 1995
- [50] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Mazé and F. Auzel; *Optical Materials*, Vol 16, Issues 1-2, February-March 2001, Pages 255-267
- [51] P. P. Fedorov, *Inorg. Mater.* 33 (1997) 1197
- [52] N.V. Gurev, A.N. Chikovskiy, V.P. Kolobkov, M.L. Leskova, G.T. Petrovskii and I.A. Zhmyreva. *J. Non-Cryst. Solids* 170 (1994), p. 155
- [53] K.E. Lipinska-Kalita, F. Auzel, P. Santa-Cruz; *Journal of Non-Crystalline Solids* 204 (1996) 188-195
- [54] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Mazé and F. Auzel; *Optical Materials*; Volume 16, Issues 1-2, February-March 2001, Pages 255-267
- [55] M. Mortier, A. Monteville and G. Patriarche; *Journal of Non-Crystalline Solids* Volume 284, Issues 1-3, May 2001, Pages 85-90
- [56] A. Montéville, Thèse de doctorat, Université de Rennes (2000)
- [57] A. Lecoq, M. Poulain, *Verres Réfract.* 34(3) (1980) 333
- [58] B. Boulard; Thèse de doctorat ; Université du Maine 1989
- [59] J. Méndez-Ramos, V. Lavín, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, V.D. Rodríguez, A. D. Lozano-Gorrín, and P. Núñez, *J. Appl. Phys.* 94, 2295 (2003)
- [60] C. Liu, Y. W. Hong, and J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* 351, 2317 (2005)
- [61] Bernd Ahrens, Christian Eisenschmidt, Jacqueline A. Johnson, Paul T. Miclea, and Stefan Schweizer; *Applied Physics Letters* 92, 061905 (2008)

**CHAPITRE 4 : CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUES DES VERRES ET
VITROCERAMIQUES A BASE DE FLUOROZIRCONATES DOPEES EUROPIUM,
SAMARIUM ET ERBIUM**

TABLES DES MATIERES

1. INTRODUCTION	89
2. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUES DES ECHANTILLONS ZLAG DOPE EUROPIUM	90
2.1. SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE DANS LE VISIBLE.....	90
2.2. MESURES DES DECLINS DE LUMINESCENCE.....	97
2.3. REMARQUE	101
2.4. CONCLUSION	104
2.5. ANALYSE DES SITES OCCUPES PAR Eu^{3+} PAR FLN (FLUORESCENCE LINE NARROWING) DANS LES ECHANTILLONS ZLAG DOPES EUROPIUM VITREUX	105
2.6. ANALYSE DES SITES OCCUPES PAR Eu^{3+} PAR FLN (FLUORESCENCE LINE NARROWING) DANS LES ECHANTILLONS ZLAG DOPES EUROPIUM VITROCERAMIQUES	111
2.7. CONCLUSION	119
3. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUES DES ECHANTILLONS ZELAG DOPES EUROPIUM	120
3.1. SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE DANS LE VISIBLE.....	121
3.2. MESURES DES DECLINS DE LUMINESCENCE.....	126
3.3. CONCLUSION	131
4. SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE EN INFRAROUGE ET VISIBLES DES ECHANTILLONS ZELAG DOPES EUROPIUM APRES EXCITATION A 972 NM	132
4.1. ETUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE EN INFRAROUGE DES ECHANTILLONS ZELAG DOPES EUROPIUM.....	133
4.2. ETUDE DE L'UPCONVERSION DE L'INFRAROUGE VERS LE VISIBLE DANS LES ECHANTILLONS ZELAG DOPES EUROPIUM	134
4.3. CONCLUSION.....	138
5. CARACTERISATION DES VERRES ET VITROCERAMIQUES ZLAG DOPES SAMARIUM	139
5.1. ECHANTILLONS.....	139
5.2. CARACTERISATION	139
5.2.1. <i>Spectres de photoluminescence dans le visible</i>	139
5.2.2. <i>Mesures des déclins de luminescence</i>	143
5.2.3. <i>Mesure d'EXAFS</i>	149
5.3. CONCLUSION.....	149
BIBLIOGRAPHIE.....	151

CHAPITRE 4 : Caractérisation Spectroscopiques des Verres et Vitrocéramiques à Base de Fluorozirconates Dopées Europium, Samarium Et Erbium

1. Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons caractériser les échantillons étudiés en utilisant des mesures de spectroscopie d'émission avec sélection de sites qui offrent la possibilité de sonder le milieu autour des ions luminescents. Les mesures de déclin de luminescence sont un complément pour bien caractériser l'influence du milieu sur les ions luminescents. Comme on a vu au chapitre 2, l'une des propriétés primordiales des matrices fluorées est leur transparence. Dans notre cas, les mesures de spectroscopie d'absorption et de transmission n'ont pas été réalisées parce que les échantillons sont trop petits par rapport à l'appareillage qu'on possède.

La connaissance des propriétés spectroscopiques de ces ions est fondamentale, d'une part pour essayer d'expliquer les mécanismes gouvernants la luminescence des échantillons ainsi que l'effet du codopage, d'autre part pour savoir comment avoir de bons rendements d'émission ainsi que des largeurs et formes de bandes adéquates pour les applications en photonique. Les échantillons étudiés sont présentés sur le tableau 13.

Tableau 13 Composition des échantillons étudiés

Echantillons	SmF ₃ (mol%)	EuF ₃ (mol%)	ZrF ₄ (mol%)	ErF ₃ (mol%)	LaF ₃ (mol%)	AlF ₃ (mol%)	GaF ₃ (mol%)
ZLAG-0,1%Eu	-	0,1	67,0	-	25,0	0,6	6,0
ZLAG-1%Eu	-	1,0	67,0	-	25,0	0,6	6,0
ZELAG-0,1%Eu	-	0,1	63,0	6,0	24,0	0,6	6,0
ZELAG-1%Eu	-	1,0	63,0	6,0	24,0	0,6	6,0
ZLAG-0,1%Sm	0,1	-	67,0	-	25,0	0,6	6,0
ZLAG-1%Sm	1,0	-	67,0	-	25,0	0,6	6,0
ZELAG	-	0,0	63,0	6,0	24,0	0,6	6,0
ZLAG	-	0,0	67,3	0,0	25,6	0,7	6,4

2. Caractérisation spectroscopiques des échantillons ZLAG dopé europium

Dans cette partie, on va mettre en évidence l'effet de céramisation et de température sur les propriétés optiques et, par la suite, sur l'environnement de la terre rare dans les verres ZLAG dopé 1% europium (*les échantillons ZLAG dopés 0,1% ne seront pas étudiés, puisqu'ils délivrent un signal très faible ce qui ne permet pas faire de conclusion*). Dans une première étape, on va caractériser ces échantillons par spectroscopie de luminescence pour avoir une idée des différentes classes de sites qui existent ainsi que leurs symétries. Ces résultats seront confirmés dans une seconde et troisième étapes par la mesure des déclin de luminescence et par sélection de sites (Resonant Fluorescence Line Narrowing).

2.1. Spectres de photoluminescence dans le visible

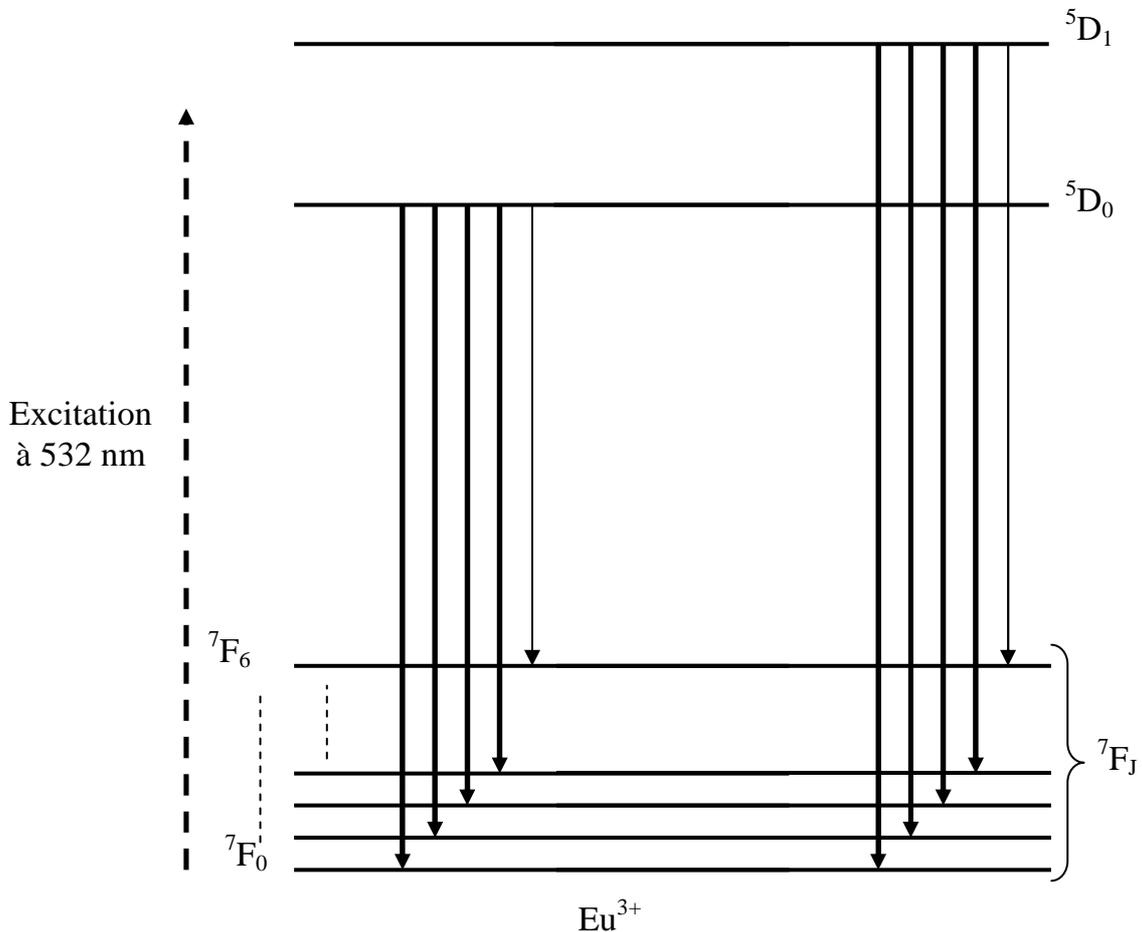


Figure 24 Diagramme des niveaux d'énergie de l'europium

La figure 24 présente un diagramme des niveaux d'énergie des ions d'europium.

Les changements d'environnement des ions Eu^{3+} , avant et après céramisation du verre, peuvent être étudiés via la spectroscopie optique. Pour cela, des spectres de photoluminescence dans le visible des échantillons vitreux et vitrocéramiques à 300K et à

77K après excitation à 532 nm sont représentés sur les figures 25 et 26. Compte tenu de la complexité de la structure des spectres et afin de pouvoir comparer ces derniers, on a normalisé les spectres sur l'intensité maximale de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ parce que l'intensité de cette transition dipolaire magnétique est peu sensible à l'environnement autour de l'ion de terre rare. Les différents spectres présentent plusieurs particularités dont :

- L'existence de plus de composantes pour les différentes transitions d'europium par rapport au cas habituel des spectres d'europium (verres d'oxydes), surtout dans le cas de la vitrocéramique.
- L'existence des transitions provenant des niveaux supérieurs au niveau 5D_0 de l'europium.
- Présence des transitions d'erbium présent en petites quantités dans les échantillons. Car le LaF_3 est obtenu par extraction du système LaF_3-ErF_3 et contient toujours des traces d'erbium
- Présence d'une transition à une longueur d'onde inférieure à la longueur d'onde d'excitation.

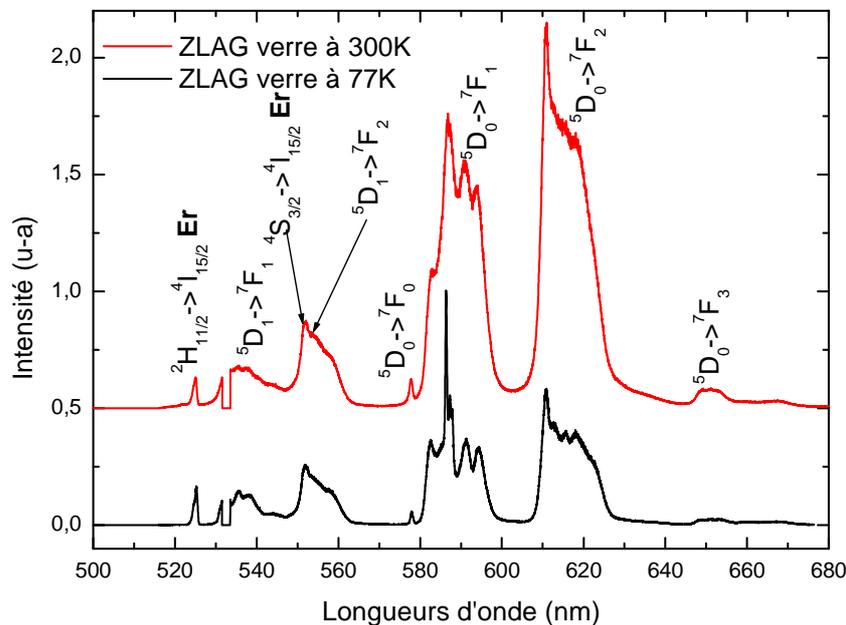


Figure 25 Spectre de luminescence de l'échantillon ZLAG ($ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3$) dopé 1% europium vitreux à 77K (en noir) et à 300K (en rouge)

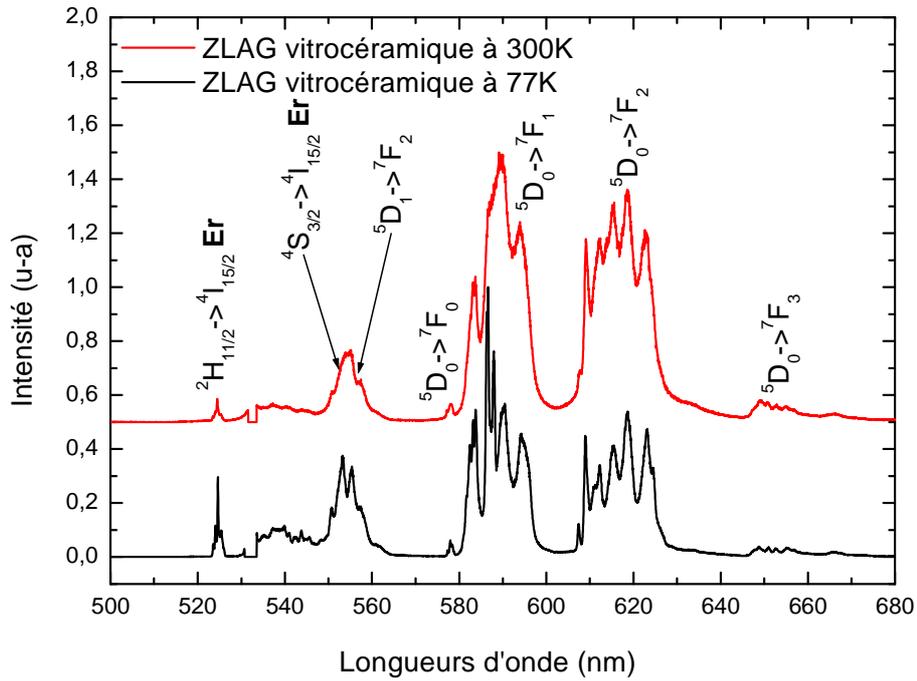


Figure 26 Spectre de luminescence de l'échantillon ZLAG ($ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3$) dopé 1% europium vitrocéramique à 77K (en noir) et à 300K (en rouge)

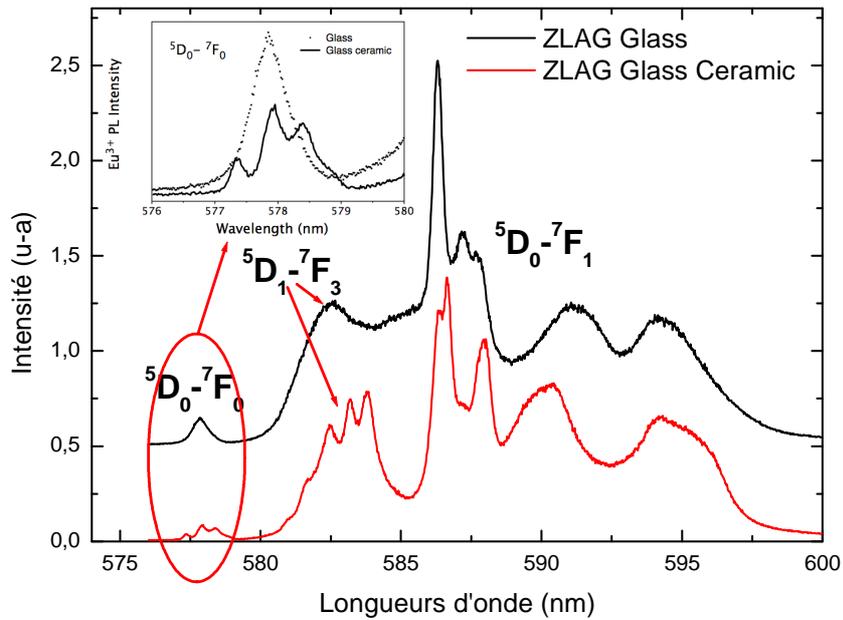


Figure 27 Transitions $5D_0-7F_0$ et $5D_0-7F_1$ des échantillons ZLAG ($ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3$) dopé europium vitreux et vitrocéramiques à 77K

On observe que dans le cas de la vitrocéramique, les bandes d'émission sont plus intenses et les composantes sont mieux résolues mais pas complètement, ce qui conduit à penser d'une part, qu'une partie des ions de terres rares est incorporée dans les nanocristaux des composés ZLAG dopé europium et d'autre part qu'une autre partie des ions Eu^{3+} est restée dans la matrice vitreuse après cristallisation. Sur la figure 27, trois pics sont observés pour la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ pour l'échantillon vitrocéramique. Tenant compte du fait que les deux niveaux ${}^5\text{D}_0$ et ${}^7\text{F}_0$ ne sont pas dégénérés, on ne peut pas observer plus d'une raie pour la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ par conséquent cela signifie que nous avons au moins trois centres émetteurs différents dans cet échantillon vitrocéramique.

Dans le cas de l'échantillon vitreux, cette même transition (${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$) ne présente qu'une seule raie tandis qu'on observe plus que trois raies pour la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ par conséquent la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ devrait être formé d'au moins deux raies différentes mais proches. En conclusion, il existe deux environnements différents dans cet échantillon vitreux qui sont notés $\text{S}_\text{V}\text{-I}$ et $\text{S}_\text{V}\text{-II}$. Après cristallisation, les ions Eu^{3+} appartiennent à au moins trois classes de sites différents simultanément excités notés $\text{S}_\text{VC}\text{-I}$, $\text{S}_\text{VC}\text{-II}$ et $\text{S}_\text{VC}\text{-III}$.

Cette conclusion sera confirmée à la fois par la mesure de la durée de vie des niveaux et les mesures de spectroscopie par sélection des sites (FLN) dans le cas des échantillons vitreux et vitrocéramiques. Nous remarquons aussi que la dispersion des énergies de la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ des différents environnements pour l'échantillon vitrocéramique est plus important que celui de l'échantillon vitreux comme le montre la figure 28. On remarque aussi sur cette dernière figure qu'on n'a pas les mêmes positions des niveaux d'énergies à basse et à température ambiante, alors que physiquement ça ne doit pas changer. Ceci vient du fait que l'élargissement change à basse température, ce qui fait que le modèle d'ajustement ne donne pas les mêmes positions à basse et à température ambiante. Pour représenter cette la figure 27, nous avons ajusté les transitions par des gaussiennes, soit une gaussienne par composante. La figure 29 représente un exemple d'ajustement par gaussiennes de la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ des échantillons ZLAG vitreux et vitrocéramique dopés 1% Eu.

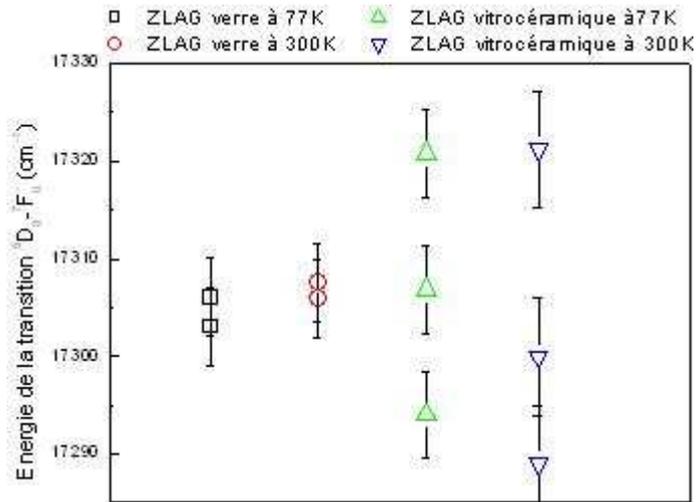


Figure 28 Energies d'émissions des transitions ${}^5D_0-{}^7F_0$ pour les échantillons ZLAG dopé europium vitreux et vitrocéramique à 77K et à 300K

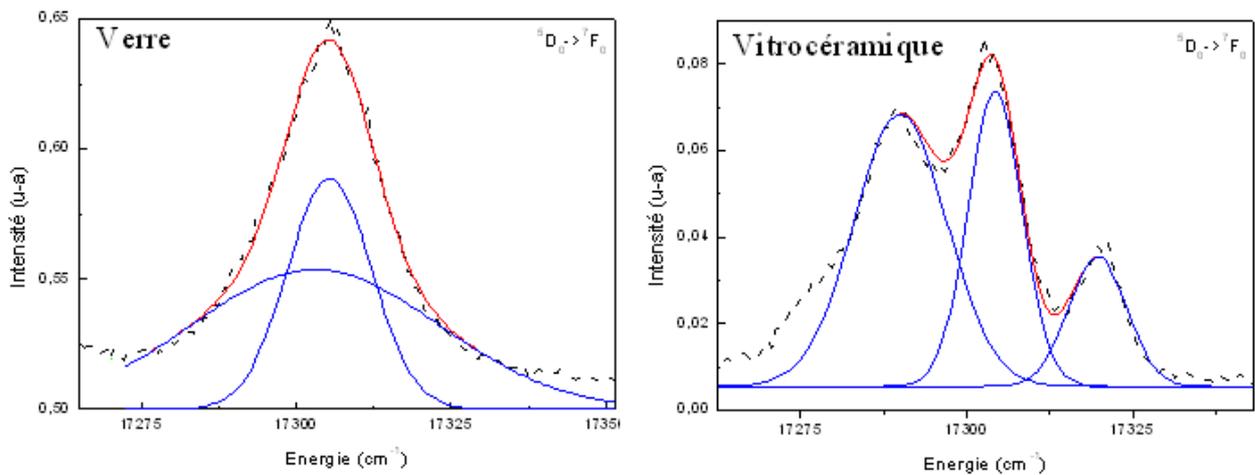


Figure 29 Ajustement de la transition ${}^5D_0-{}^7F_0$ des échantillons vitreux (à gauche) et vitrocéramique (à droite) à 77K

En comparant les spectres d'émission, nous remarquons qu'il y a des différences dans l'intensité relative des pics ${}^5D_0-{}^7F_2$. Le tableau 14 résume les intensités relatives de la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ par rapport à la transition ${}^5D_0-{}^7F_1$ pour les quatre échantillons. Les transitions hypersensibles (régies par les règles de sélection $|\Delta J| = 2, |\Delta L| \leq 2$ et $|\Delta S| = 0$) tels que la ${}^5D_0-{}^7F_2$ ont tendance à être beaucoup plus intenses dans les sites non symétriques alors que la transition ${}^5D_0-{}^7F_1$ qui est une dipolaire magnétique est d'intensité quasi-indépendante de l'environnement. C'est pourquoi le ratio d'intensité ${}^5D_0-{}^7F_2 / {}^5D_0-{}^7F_1$ est une bonne mesure de la symétrie de l'environnement de l'ion de terre rare. Le ratio des intensités

${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$ est plus élevé pour les échantillons vitreux, ce qui indique que la symétrie de l'environnement de Eu^{3+} est légèrement plus faible dans ces derniers.

Tableau 14 Amplitude relative de la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ par rapport à la transition ${}^5D_0-{}^7F_1$ pour les échantillons vitreux et vitrocéramique à 77K et à 300 K

Température	Echantillon	Intensité (u-a)
		${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$
A 300K	ZLAG-1% Eu verre	1,7
	ZLAG-1% Eu vitrocéramique	0,9
à 77K	ZLAG-1% Eu verre	0,6
	ZLAG-1% Eu vitrocéramique	0,5

Dans les échantillons ZLAG dopé europium, nous observons des émissions provenant des niveaux d'europium et d'autres provenant d'erbium présent en très petites quantités qui provient du système $\text{LaF}_3\text{-ErF}_3$ qui est difficile à purifier. En plus des émissions du niveau 5D_0 , d'autres provenant des niveaux supérieurs 5D_1 et 5D_2 de l'europium sont présentes. Ces transitions ne sont généralement pas observées dans le cas des verres d'oxydes à cause des transitions non radiatives rapides des niveaux supérieurs 5D_j vers le 5D_0 . Par contre il est possible de les observer dans les verres de fluorures [1], ce phénomène a été détaillé au chapitre 2. Ces émissions ont été observées à 536 nm (${}^5D_2-{}^7F_4$ et ${}^5D_1-{}^7F_1$), 556 nm (${}^5D_1-{}^7F_2$) et 583 nm (${}^5D_1-{}^7F_3$) ainsi que les émissions à 525 nm et 556 nm qui viennent de la transition ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ et ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ de l'erbium. La transition ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ est à plus courte longueur d'onde que la longueur d'onde d'excitation : c'est donc le phénomène d'upconversion. Il est rendu possible parce que le niveau ${}^2H_{11/2}$ est peuplé thermiquement via le niveau ${}^4S_{3/2}$, cet effet a été mis en évidence pour des verres de tellurite [2] et ZBLA [3] dopés Er^{3+} . Nous avons le même type de phénomène pour l'excitation du niveau 5D_1 . Ce dernier est peuplé via un transfert d'énergie provenant du niveau ${}^2H_{11/2}$ de l'erbium. La figure 30 présente un diagramme des niveaux d'énergies concernés, afin de mieux situer les transitions mises en jeu.

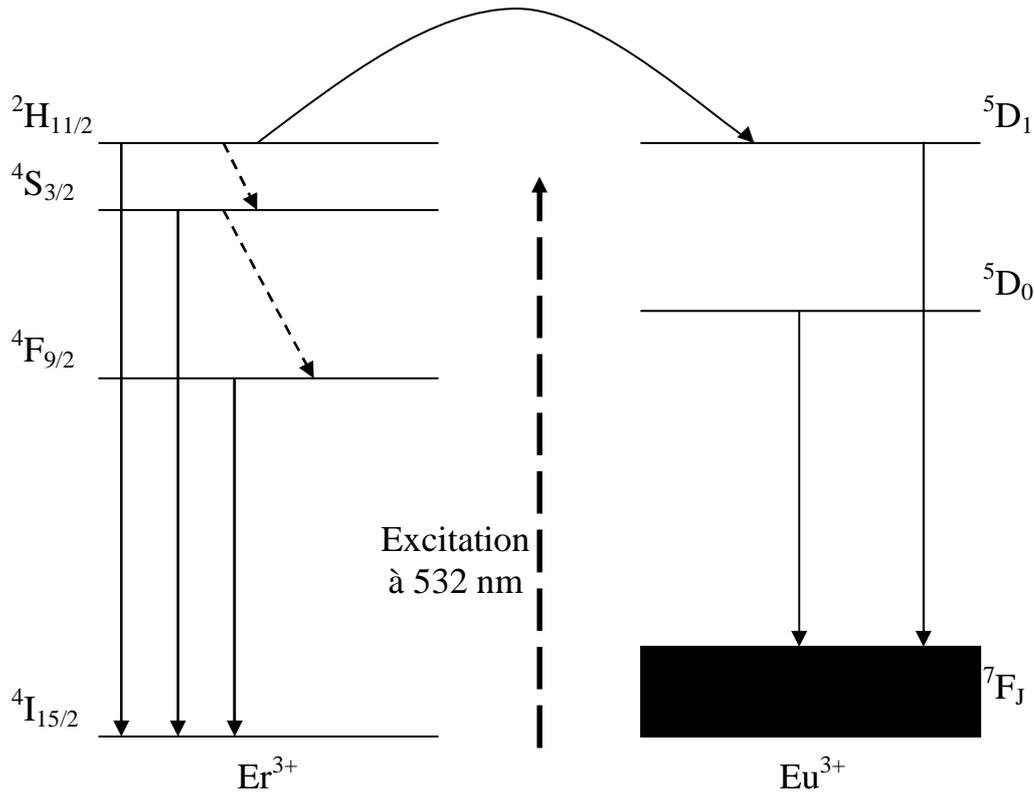


Figure 30 Diagramme énergétique de l'europium et de l'erbium et leurs transitions observées

Un effet similaire a été observé dans des verres de tellurite par Y. Dwivedi *et al.* [4]. Ces auteurs confirment la possibilité de transfert d'énergie à partir des niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'erbium vers les niveaux 5D_1 et 5D_0 de l'europium.

Le problème qui se pose pour les transitions provenant du niveau 5D_1 d'europium et les transitions provenant de l'erbium, est la difficulté d'extraire la valeur des longueurs d'onde d'émission de ces transitions pour deux raisons :

- Il y a chevauchement entre les émissions d'europium et celles de l'erbium : c'est le cas entre $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ (Er) et $^5D_1 - ^7F_2$ (Eu).
- Le chevauchement entre les émissions d'europium provenant du niveau 5D_0 et du niveau 5D_1 : c'est le cas entre $^5D_0 - ^7F_1$ et $^5D_1 - ^7F_3$.

Ces transitions peuvent être discernées par la mesure des déclin de luminescence de ces différentes transitions et/ou par mesure d'affinement de raies (FLN) dans le cas de l'europium.

2.2. Mesures des déclin de luminescence

En complément de la spectroscopie de luminescence, il est important d'étudier l'évolution temporelle des transitions pour caractériser l'effet du milieu sur les ions de terres rares. D'un côté elle permet d'identifier les transitions provenant d'erbium et celles provenant des niveaux d'euporium 5D_0 et 5D_1 , d'un autre côté elle permettra de confirmer notre hypothèse concernant la multitude de sites émetteurs. Pour cela des mesures de durée de vie des niveaux 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 de l'euporium et du $^2H_{11/2}$ de l'erbium ont été réalisées sur les échantillons vitreux et vitrocéramiques.

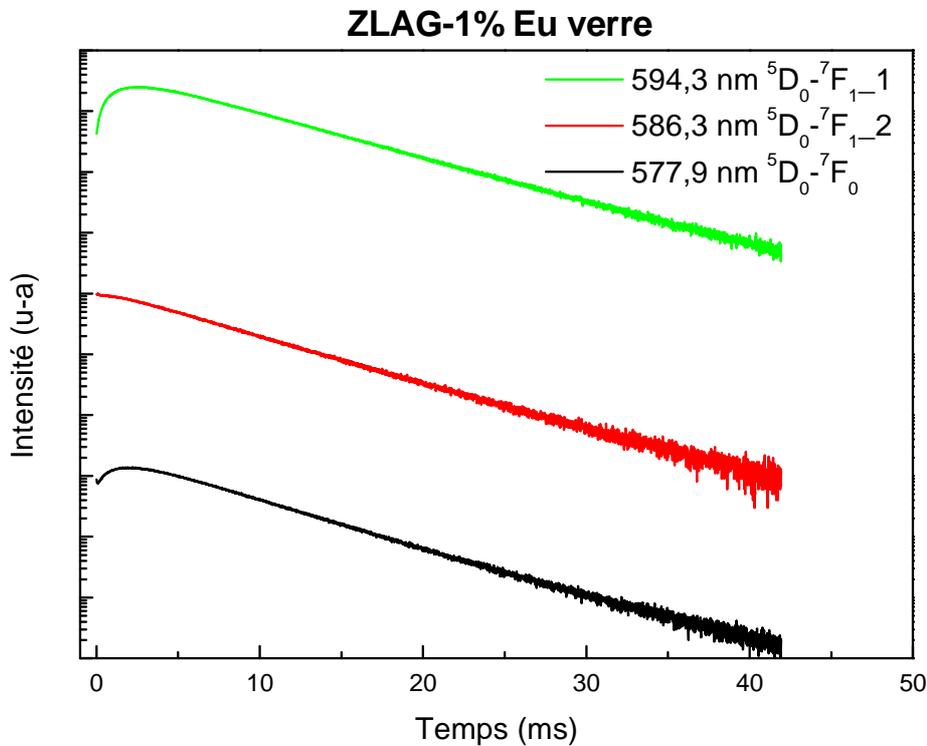


Figure 31 Courbes de déclin de luminescence à basse température de l'échantillon vitreux ZLAG-1% Eu à différentes longueurs d'ondes 594,3 nm ($^5D_0-^7F_{1-1}$), 586,3 nm ($^5D_0-^7F_{1-2}$) et 577,9 nm ($^5D_0-^7F_0$)

La figure 31 présente le déclin de luminescence du niveau 5D_0 à différentes longueurs d'ondes pour l'échantillon ZLAG-1% Eu vitreux. L'allure des trois courbes est la même aux temps longs avec une constante de temps de l'ordre de 6 ms. Tandis qu'aux temps courts, les déclin de la transition $^5D_0-^7F_1$ présente un temps de montée ce qui est le signe du peuplement du niveau 5D_0 par l'intermédiaire d'autres niveaux. La figure 32 présente le déclin de

luminescence du niveau 5D_1 à deux longueurs d'ondes, ainsi que le déclin de luminescence du niveau d'erbium $^2H_{11/2}$. Ces déclins sont de l'ordre de quelques millisecondes.

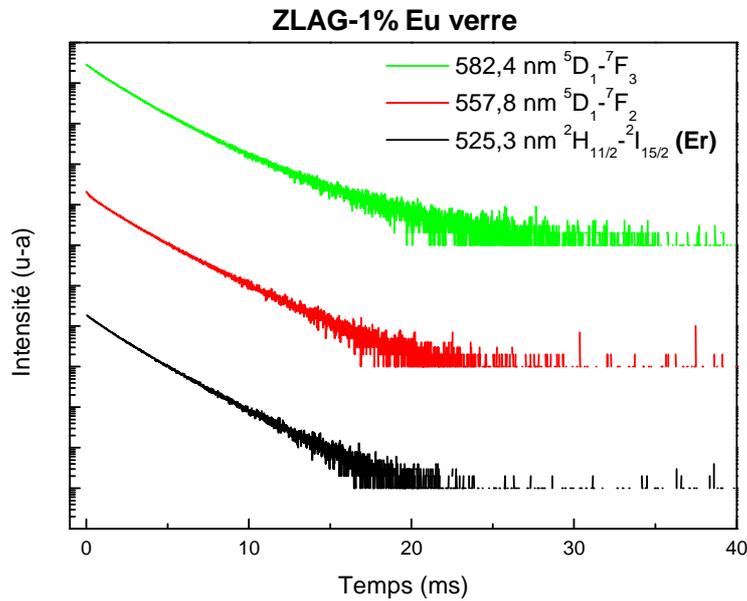


Figure 32 Courbes de déclins de luminescence à basse température de l'échantillon vitreux ZLAG-1%Eu à différentes longueurs d'ondes 582,4 nm ($^5D_1-^7F_3$), 557,8 nm ($^5D_1-^7F_2$) et 525,3 nm ($^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$ « Er »)

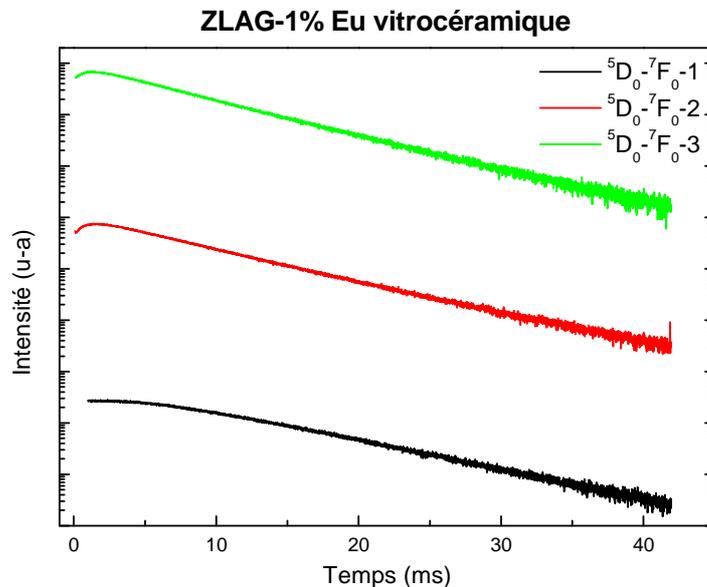


Figure 33 Courbes de déclins de luminescence à basse température de l'échantillon vitrocéramique ZLAG-1%Eu à différentes longueurs d'ondes 578,4 nm ($^5D_0-^7F_0-3$), 577,9 nm ($^5D_0-^7F_0-2$) et 577,4 nm ($^5D_0-^7F_0-1$)

La figure 33 présente le déclin de luminescence du niveau 5D_0 pour les trois différentes transitions $^5D_0-^7F_0-i$ (voir figure 27) pour l'échantillon ZLAG-1% Eu vitrocéramique. L'allure des trois courbes n'est pas la même pour les trois longueurs d'onde. Le déclin de la transition $^5D_0-^7F_0-1$ n'est pas exponentielle tandis que les deux autres déclins $^5D_0-^7F_0-2$ et $^5D_0-^7F_0-3$ sont de même allure et présente un temps de montée de l'ordre de 0,46 ms et 0,41 ms respectivement. Ces deux déclins sont ajustés par une seule exponentielle au temps longs, de constantes de temps égales à 6,94 ms et 6,44 ms. La figure 34 présente le déclin de luminescence du niveau 5D_1 ainsi que celui du niveau d'erbium $^2H_{11/2}$. Ces déclins ne sont pas exponentiels et ils sont ajustés par deux exponentielles.

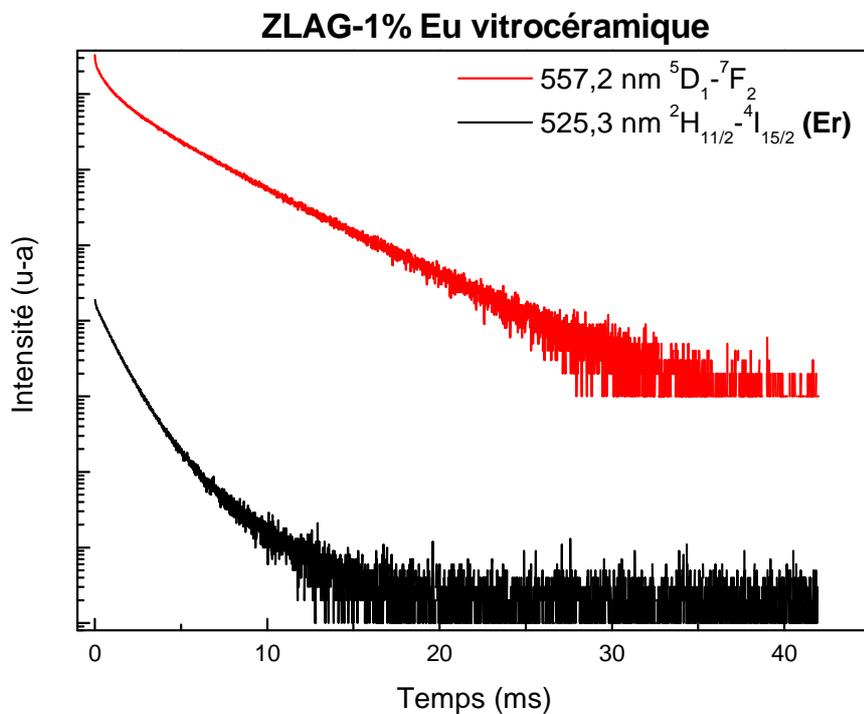


Figure 34 Courbes de déclins de luminescence à basse température de l'échantillon vitrocéramique ZLAG-1%Eu à différentes longueurs d'ondes 557,2 nm ($^5D_1-^7F_2$) et 525,3 nm ($^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$ « Er »)

Les courbes de déclins sont représentées sur les figures 31 à 34. Les courbes ne sont pas toutes de simples exponentielles. Ce caractère non exponentiel peut être lié à plusieurs facteurs tels qu'une inhomogénéité d'un site à l'autre, et aussi du fait de l'effet de l'environnement de la terre rare, ainsi la décroissance non exponentielle correspond à

l'existence de multiples sites émetteurs d'ions Eu^{3+} , chacun avec sa propre durée de vie exponentielle. Ceci a été vérifié par d'autres auteurs pour des verres ZBL et ZBLA [5]. Ce qui confirme notre hypothèse de l'existence de plusieurs sites émetteurs d'ions Eu^{3+} faite à partir du spectre de photoluminescence. Le déclin peut être approximé par deux exponentielles avec des durées de vie différentes c'est ce qui est noté par déclin 1 et déclin 2 dans le tableau 15. Dans ce dernier sont présentées les durées de vie moyennes des composantes des niveaux $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$ et $^2\text{H}_{11/2}$.

Tableau 15 Durées de vie des niveaux $^5\text{D}_0$ et $^5\text{D}_1$, de l'euporium et du niveau $^2\text{H}_{11/2}$ de l'erbium pour les échantillons ZLAG dopé euporium dans la phase vitreuse et celle vitrocéramique à 77K

Transitions	Echantillon ZLAG-1% Eu vitrocéramique				Echantillon ZLAG-1% Eu vitreux			
	Longueurs d'onde (nm)	Temps de montée (ms)	Déclin 1 (ms)	Déclin 2 (ms)	Longueurs d'onde (nm)	Temps de montée (ms)	Déclin 1 (ms)	Déclin 2 (ms)
$^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$	525,3	--	1,00	0,13	525,3	--	2,03	1,09
$^5\text{D}_1-^7\text{F}_2$	557,2	--	2,05		557,8	--	1,83	0,31
$^5\text{D}_1-^7\text{F}_3$	582,5	--	3,73	1,00	582,4	--	2,03	0,92
	583,2	--	3,78	1,15	--	--	--	--
	583,8	--	3,85	1,07	--	--	--	--
$^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$	577,4	--	--	7,30	577,9	0,63	5,76	5,83
	577,9	0,46	--	6,94	--	--	--	--
	578,4	0,41	--	6,44	--	--	--	--
$^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$					586,3	--	--	5,86
	586,4	--	--	7,62	587,2	--	--	6,32
	587,9	0,43	--	7,31	587,7	--	--	6,15
	590,4	0,65	--	8,82	591,1	0,79	--	6,28
	594,3	0,66	--	8,36	594,3	0,81	--	6,24

Le tableau 15 présente les durées de vie des niveaux 5D_0 , 5D_1 et $^2H_{11/2}$ (Er) pour différentes transitions $^5D_1-^7F_2$, $^5D_1-^7F_3$, $^5D_0-^7F_0$, $^5D_0-^7F_1$ et $^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$. On observe que la durée de vie des niveaux pour l'échantillon vitrocéramique est supérieure à celle de l'échantillon vitreux. A 77K la durée de vie du niveau 5D_0 varie de 6,12 à 6,44 et 6,95 ms après céramisation.

Dans la vitrocéramique, où nous avons une phase cristalline, le déclin le plus lent sera attribué aux sites appartenant à cette dernière et le déclin le plus rapide sera attribué aux sites appartenant à la phase vitreuse parce que la symétrie de l'environnement dans la phase cristalline est légèrement plus élevée que celui de la phase amorphe. La durée de vie du niveau 5D_1 varie de 2,03 à 3,73ms en passant du verre à la vitrocéramique. Ce qui reflète la modification de l'interaction phononique causée par la cristallisation et la haute symétrie par rapport à la phase vitreuse.

Dans le cas de la transition d'erbium $^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$, son déclin est caractérisé par une durée de vie de 2,03 ms dans l'échantillon vitreux et de 1,00 ms dans le cas de l'échantillon vitrocéramique.

En ce qui concerne la séparation des transitions $^5D_0-^7F_1$ et $^5D_1-^7F_3$, d'après les mesures des durées de vie dans le cas de l'échantillon vitrocéramique, les durées de vie aux longueurs d'ondes 582,5 nm, 583,2 nm et 583,8 nm sont respectivement 3,73 ms, 3,78 ms et 3,85 ms. A partir de ces valeurs on pourrait déduire que les longueurs d'onde 582,5 nm, 583,2 nm et 583,8 correspondent probablement à trois environnements différents. Ceci pourrait confirmer l'existence de trois classes de sites différents dans l'échantillon vitrocéramique comme on va voir dans la partie concernant la caractérisation par la spectroscopie de sélection de sites.

Dans le cas de l'échantillon vitreux, les raies provenant du niveau 5D_1 au cœur de la transition $^5D_0-^7F_1$ ne sont pas résolues, d'où la difficulté de mesurer exactement la durée de vie du niveau 5D_1 . Mais en comparant la durée de vie de la transition à 582,4 nm qui est de 2,03 ms aux valeurs de la durée de vie du 5D_0 , qui est en moyenne égale à 6 ms, et aux transitions $^5D_1-^7F_3$ dans la vitrocéramique, il semble que cette longueur d'onde correspond à la transition $^5D_1-^7F_3$.

2.3. Remarque

En comparant les durées de vie à 300K et à 77K, nous remarquons que le déclin est plus lent à basse température. Pour le niveau 5D_0 cette durée de vie varie de 5,19 et 6,04ms à 300K (respectivement pour l'échantillon vitreux et vitrocéramique) à 6,12 et 6,95ms à 77K

respectivement. Ce qu'on peut interpréter par le fait que les niveaux sont dépeuplés en partie par des transitions non radiatives. Ceci est expliqué par le fait que l'interaction phononique est plus importante à température ambiante. On observe également que les composantes présentent un temps de montée significatif avant la décroissance. Ce temps de montée est dû à la relaxation des niveaux 5D_j vers le niveau 5D_0 , ce même phénomène est observé dans d'autres systèmes de verre [6]. En comparant ce temps de montée à la durée de vie du niveau 5D_1 , on remarque qu'elle est à peu près du même ordre de grandeur. Ce qui permet de dire que le niveau 5D_0 est peuplé en partie au détriment des niveaux supérieurs par relaxation non radiative.

Afin de mettre en évidence ce temps de montée. On va proposer un modèle théorique.

Supposons qu'on a deux classes de site de l'euporium noté A et B de diagramme d'énergie comme indiqué sur la figure 35.

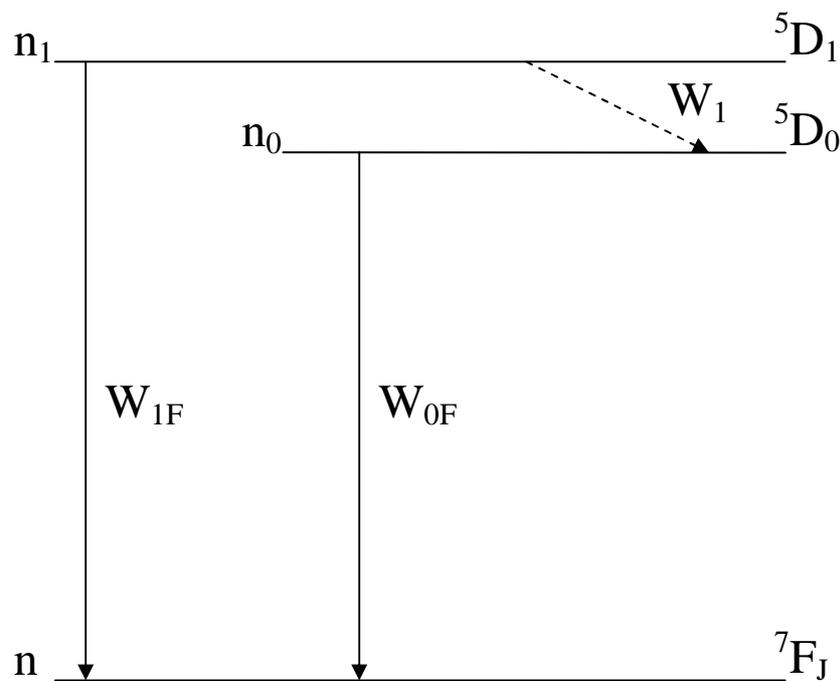


Figure 35 Diagramme d'énergie de l'euporium

Supposant qu'on a de type d'euporium qu'on notera A et B

n_{ix} : la population du niveau i de l'atome X.

W_{0F} et W_{1F} : probabilité d'émission spontanée

W_1 : probabilité de désexcitation non radiative

Les équations d'évolution des atomes d'euporium A et B.

$$\frac{dn_{1A}}{dt} = -W_{1A}n_{1A} - W_{1F}n_{1A} \quad (1.1)$$

$$\frac{dn_{1B}}{dt} = -W_{1B}n_{1B} - W_{1F}n_{1B} \quad (1.2)$$

$$\frac{dn_0}{dt} = W_{1A}n_{1A} + W_{1B}n_{1B} - W_{0F}n_0 \quad (1.3)$$

$$(1.1) \Rightarrow \frac{dn_{1A}}{dt} = -(W_{1A} - W_{1F})n_{1A}$$

Donc

$$(1.4) \quad \begin{cases} n_{1A} = n_{1A0} e^{-(W_{1A}+W_{1FA})t} \\ n_{1B} = n_{1B0} e^{-(W_{1B}+W_{1FB})t} \end{cases}$$

$$\text{On pose : } W_{1A} + W_{1B} = W_{AB} \Rightarrow (1.5) \quad \begin{cases} n_{1A} = n_{1A0} e^{-W_{AB}t} \\ n_{1B} = n_{1B0} e^{-W_{AB}t} \end{cases}$$

$$(1.3) \text{ et } (1.5) \Rightarrow \frac{dn_0}{dt} = (W_{1a}n_{1A0} + W_{1b}n_{1B0})e^{-W_{AB}t} - W_{0F}n_0$$

$$\Rightarrow \frac{dn_0}{dt} + W_{0F}n_0 = Ce^{-W_{ab}t} \text{ tel que } C = W_{1a}A_0 + W_{1b}B_0$$

La solution générale est : (1.6)

$$n_0 = e^{-W_{0F}t} \left(N_0 + \frac{C}{W_{0F} - W_{ab}} e^{(W_{0F} - W_{ab})t} \right)$$

$$\text{Tel que } \begin{cases} n_{1a0} = A_0 \\ n_{1b0} = B_0 \\ W_{1a} + W_{1b} = W_{ab} \\ C = W_{1a}A_0 + W_{1b}B_0 \end{cases}$$

Ainsi, on voit à partir de l'équation (1.6), que n_0 est la somme de deux exponentielles, une première exponentielle croissante et une deuxième exponentielle décroissante. Ceci illustre le temps de montée qu'on voit sur le déclin du niveau 5D_0 .

2.4. Conclusion

- Dans le cas de l'échantillon ZLAG dopé europium vitreux, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ contient plus de trois composantes Stark relativement bien résolues, impliquant l'existence d'au moins deux classes de sites émetteurs de Eu^{3+} $S_V\text{-I}$ et $S_V\text{-II}$.
- Dans le cas de l'échantillon ZLAG dopé europium vitrocéramique, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est caractérisée par trois composantes bien résolues ce qui est le signe de l'existence de trois classes de sites notés $S_{VC}\text{-I}$, $S_{VC}\text{-II}$ et $S_{VC}\text{-III}$. Ceci est aussi confirmé par l'existence de plus de 6 composantes pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.
- Les déclins de luminescence ne sont pas tous exponentiels, prouvant ainsi l'inhomogénéité d'un environnement de terre rare à l'autre. Les durées de vie correspondantes sont plus importantes dans l'échantillon vitrocéramique caractérisé par des environnements sensiblement plus symétriques que ceux de l'échantillon vitreux.
- La transition ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ présente trois composantes distinctes de durées de vie différentes, et qui proviennent de trois environnements différents. Ceci pourrait confirmer l'existence de trois classes de sites différents dans l'échantillon vitrocéramique.
- La relaxation du niveau 5D_1 vers le niveau 5D_0 , induit un temps de montée pour les déclins d'un des sites émetteur d'ions Eu^{3+} .

2.5. Analyse des sites occupés par Eu^{3+} par FLN (Fluorescence Line Narrowing) dans les échantillons ZLAG dopés europium vitreux

Pour sonder tous ces sites on utilise un laser spectralement fin, accordable autour de la raie d'absorption de ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$. A chaque longueur d'onde d'excitation correspond la réponse d'une classe de sites.

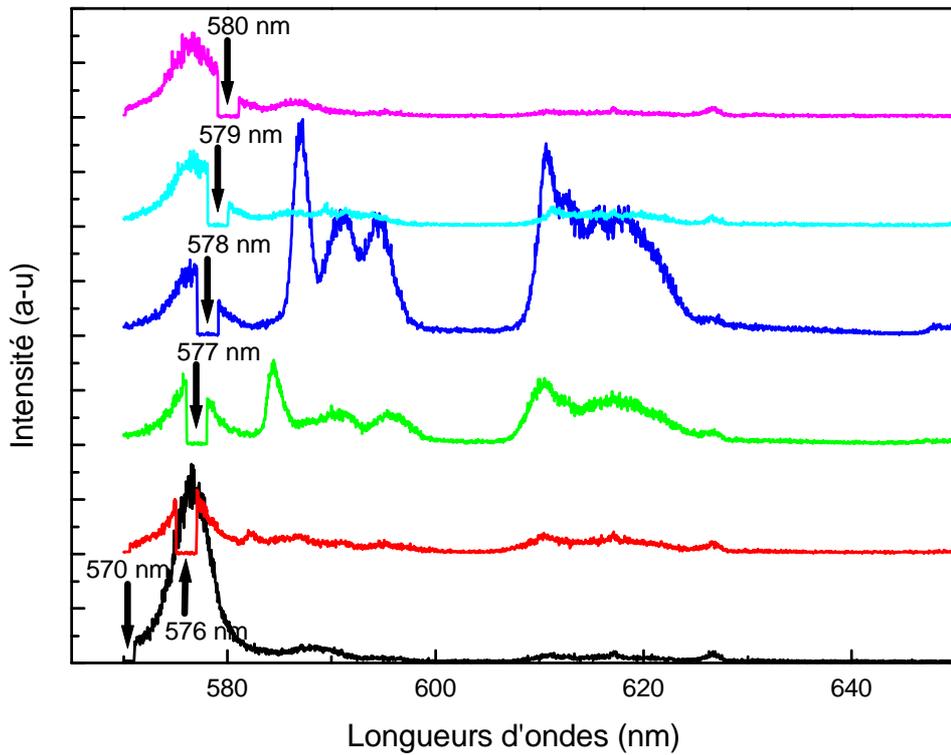


Figure 36 *spectre d'affinement de raies de luminescence de l'échantillon ZLAG dopé europium vitreux excité dans la bande d'absorption de la ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_0$ à 77K*

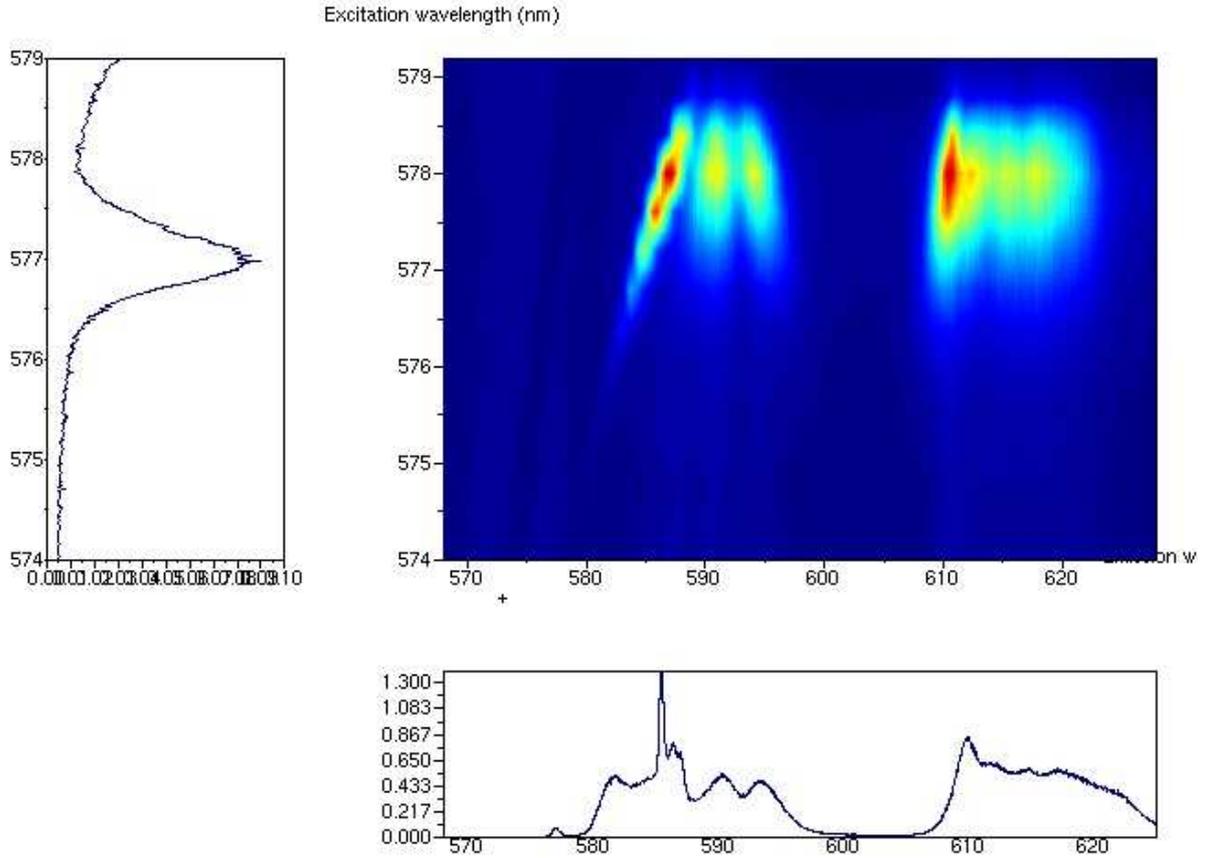


Figure 37 Spectre d'affinement de raies de luminescence de l'échantillon ZLAG dopé europium vitreux en fonction des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission à 77K

Les spectres FLN des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ à 77K, de l'échantillon vitreux du ZLAG dopé europium sont représentés en figure 36. La figure 37 est une représentation de l'intensité émise par la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en fonction de la longueur d'onde d'émission en abscisse et celle d'excitation en ordonnée. La courbe à gauche de la figure est l'émission de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. L'émission étant résonnante, le spectre d'émission de cette dernière est équivalent à son spectre d'excitation. L'effet d'affinement de raie est bien évident, surtout pour le domaine 576,0 à 578,8 nm de longueur d'onde d'excitation comme le montre la figure 38. En dehors de ce domaine de longueur d'onde, nous observons des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sur lesquelles les trois composantes Stark du niveau ne sont pas bien discernables. Sur ces spectres, on n'observe pas de transitions à 582,5 nm, 583,2 nm et 583,8 qu'on a attribué à la transition $^5D_1 - ^7F_3$. Ceci confirme cette attribution parce qu'en FLN on excite seulement le niveau 5D_0 (bande d'excitation = bande d'absorption $^5D_0 - ^7F_0$).

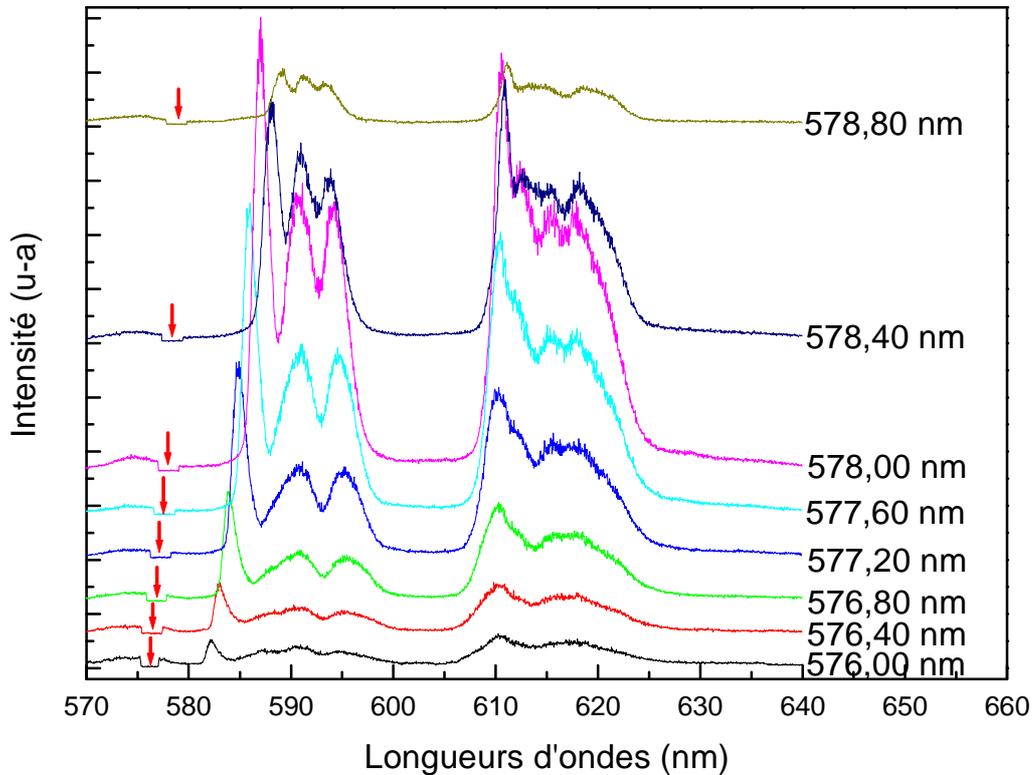


Figure 38 spectre d'affinement de raies de luminescence de l'échantillon ZLAG dopé europium vitreux excité dans la bande d'excitation 576,0-578,8 nm à 77K

Pour déterminer les positions des différentes composantes de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, la méthode généralement employée est l'ajustement, sur le spectre de la transition, d'une somme de gaussiennes (une gaussienne par composante), par exemple la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est ajustée par trois gaussiennes. La présence de deux sites impose un ajustement sur la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ d'une somme de six gaussiennes. Toutefois, la mise en œuvre de cette méthode s'avère délicate. En effet, la multiplication du nombre de gaussiennes augmente le nombre de variables d'ajustement, ce qui réduit aussi la validité de l'approximation de composantes par des gaussiennes. Ainsi, pour remédier à ces inconvénients et déterminer les positions des différentes composantes de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, nous nous sommes inspirés de la méthode proposée par V. Lavin *et al.* [7] et G. Alombert-Goget *et al.* [8]. Nous avons soustrait aux spectres des échantillons, aux différentes longueurs d'onde, le spectre correspondant à l'excitation 570 nm, car la contribution de l'euporium qui apparaît sur ce spectre (figure 36) se manifeste aussi pour tous les spectres aux différentes longueurs d'onde d'excitations. Pour

chaque longueur d'onde d'excitation, la partie du spectre correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a été ajustée d'une somme de trois gaussiennes. La figure 39 présente un exemple d'ajustement du spectre à la longueur d'onde d'excitation 580,00 nm.

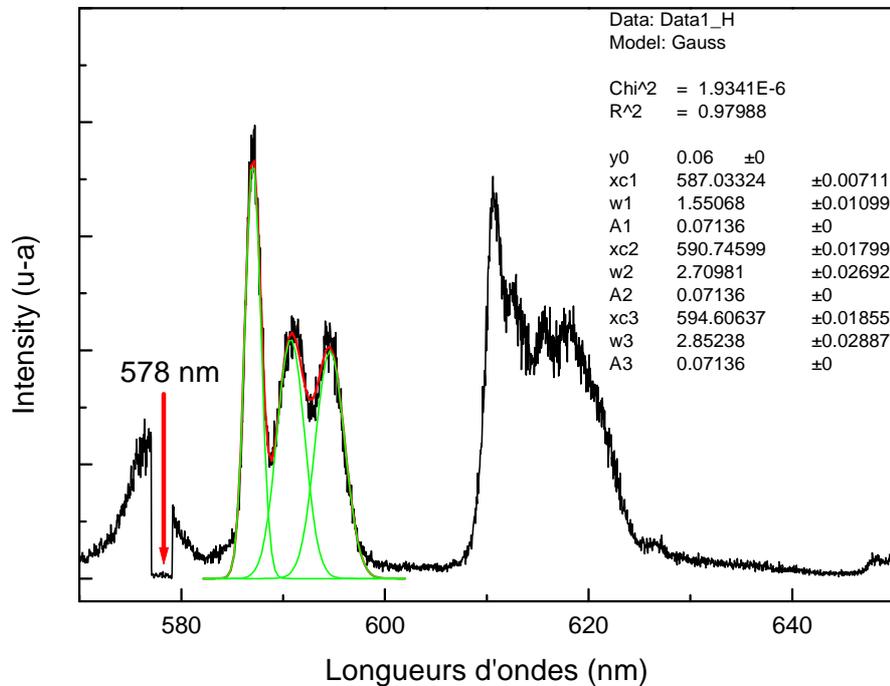


Figure 39 Ajustement de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de l'échantillon vitreux excité à 578,00 nm à 77K

La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est une transition dipolaire électrique, dont l'intensité est sensible au champ cristallin. Mise à part son intensité plus ou moins importante, en particulier dans la bande d'excitation entre 576 et 579 nm, elle présente quatre composantes résolues dont l'éclatement diminue quand la longueur d'onde d'excitation augmente.

La figure 40 montre que l'écart entre les composantes Stark du niveau 7F_1 augmente à basse longueur d'onde dans la tranche intermédiaire 576,0 à 578,8 nm, ce qui reflète aussi l'évolution de la force du champ cristallin (figure 41). En conclusion, dans cette bande intermédiaire de longueurs d'onde, nous excitons plus les sites où la force du champ cristallin est plus importante. On conclut en confirmant qu'il y a deux sites émetteurs, le premier noté S_V -I est excité par la bande de longueurs d'onde entre 576,0 nm et 578,8 nm, et le deuxième noté S_V -II répond à toute la bande d'absorption de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

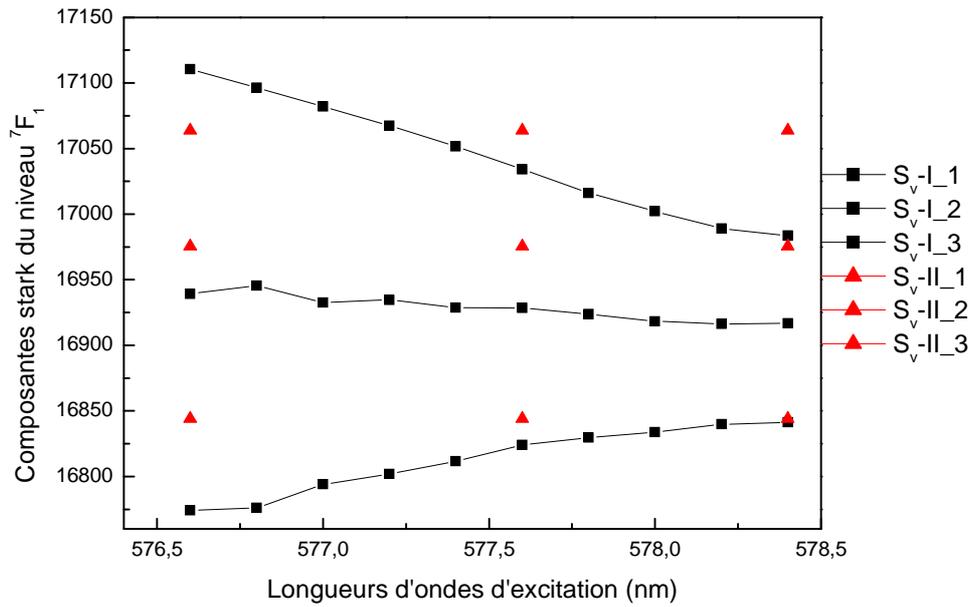


Figure 40 *Energie des composantes Stark en fonction de la longueur d'onde d'excitation*

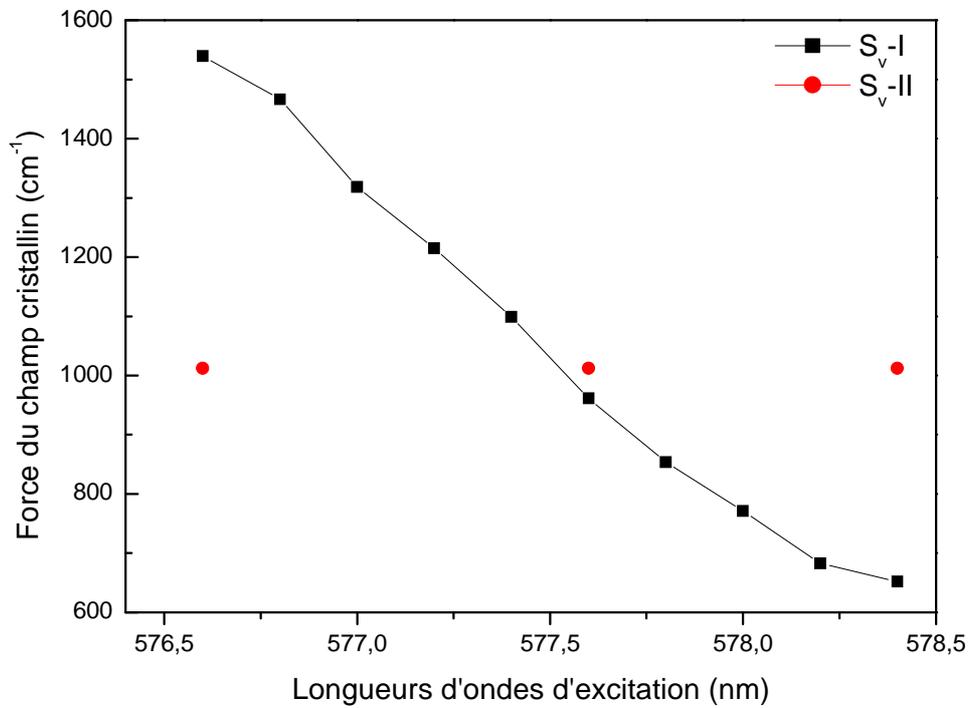


Figure 41 *La force du champ cristallin en fonction de la longueur d'onde d'excitation*

Des comportements similaires sont obtenus pour d'autres familles de verres [6, 9, 10, 11, 12, 13] comme représenté sur la figure 42. Les courbes de cette figure mettent en évidence la différence dans la distribution des environnements et du paramètre du champ cristallin en fonction de l'énergie d'excitation indiquant que la structure locale des terres rares dans le verre est influencée par la composition du verre. Les verres fluorés présentent un champ cristallin plus faible que les verres d'oxydes. Dans ce type de verres, les ions terre rares agissent comme un modificateur de réseau, et entrent en concurrence avec le formateur du réseau pour satisfaire sa neutralité électrique vue la grande différence de taille entre l'atome de silicium et l'atome de terre rare. Cette fonction donne lieu à une plus grande variation du champ cristallin et une plus large distribution des environnements. Par contre, dans les fluorures, les terres rares jouent le rôle d'élément intermédiaire dans le réseau vitreux parce que les tailles des formateurs de réseau fluorés sont comparables aux tailles des atomes de terre rare.

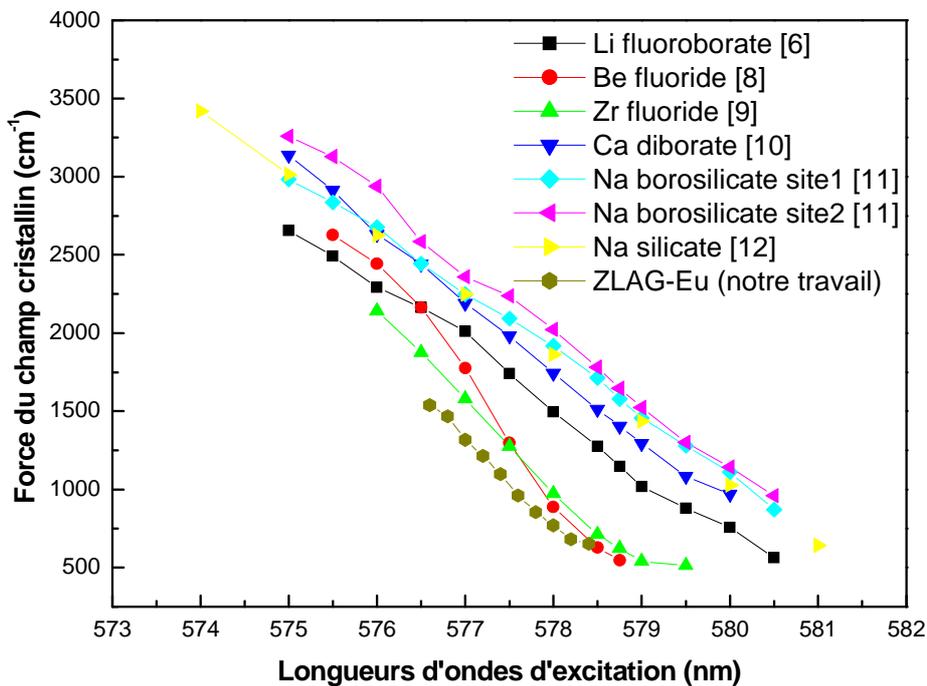


Figure 42 La force du champ cristallin en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour d'autres travaux

Nous rappellerons simplement que lorsqu'un ion est introduit en substitution dans un réseau cristallin sa symétrie n'est plus sphérique comme pour l'ion libre, mais est celle du site ponctuel cristallographique occupé. L'ensemble des ions voisins définit la symétrie du site et du champ cristallin. La théorie des groupes permet de définir les propriétés de symétrie des fonctions d'onde de l'ion dans la matrice et chaque niveau peut être étiqueté par un symbole. Le tableau 16 représente la corrélation entre les transitions et les groupes de symétrie [12]. Dans le cas des deux sites S_V -I et S_V -II (la nomenclature des sites est rappelée au tableau 17) les transitions 5D_0 - 7F_1 et 5D_0 - 7F_2 présentent trois et quatre composantes respectivement. Aussi d'après le tableau 16, la symétrie la plus appropriée est la symétrie orthorhombique : C_{2v} .

Tableau 16 *Corrélation entre les transitions et les groupes de symétrie*

Transitions	Représentations irréductibles		
	D_{4d}	C_{4v}	C_{2v}
0-0	Pas de composantes	Une composante	Une composante
0-1	Deux composantes	Deux composantes	Trois composantes
0-2	Pas de composantes	Deux composantes	Quatre composantes

Tableau 17 *Nomenclature des deux classes de sites pour l'échantillon vitreux*

Sites	Bandes d'excitation
S_V -I	576,0 nm - 578,8 nm
S_V -II	Bande d'absorption 7F_0 - 5D_0

2.6. Analyse des sites occupés par Eu^{3+} par FLN (Fluorescence Line Narrowing) dans les échantillons ZLAG dopés europium vitrocéramiques

En suivant la même procédure expérimentale que dans le cas des l'échantillon vitreux, on enregistre les spectres d'affinement de raie de luminescence de l'échantillon ZLAG dopé europium vitrocéramique.

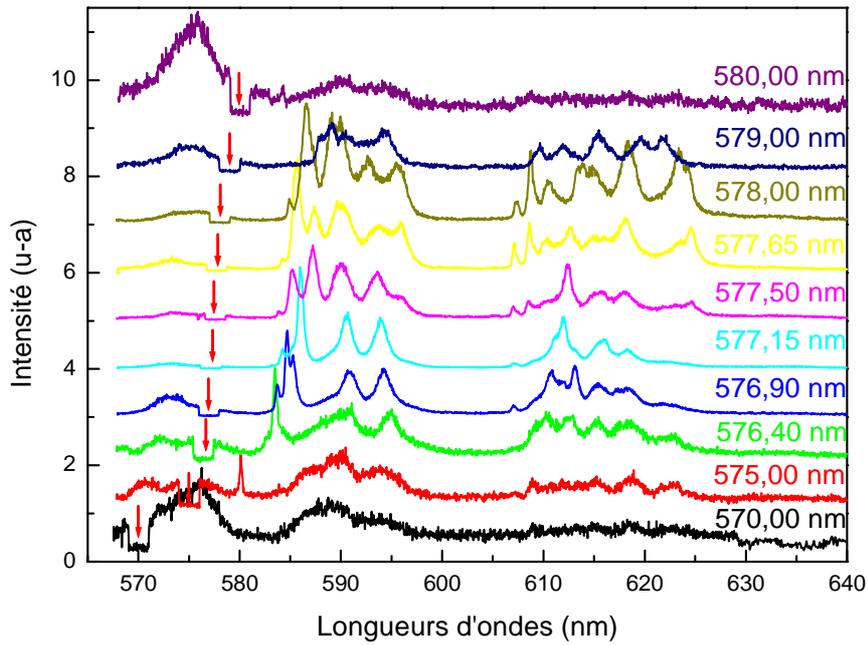


Figure 43 Spectre d'affinement de raies de luminescence de l'échantillon ZLAG dopé europium vitrocéramique excité dans la bande d'absorption de la $^5D_0-^7F_0$ à 77K

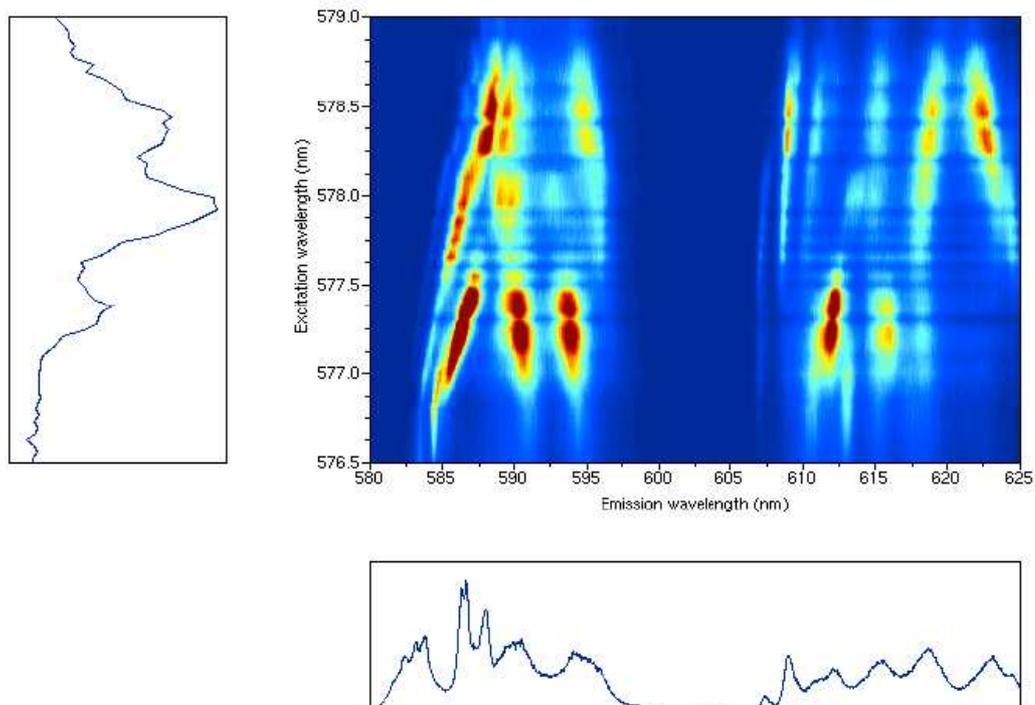


Figure 44 Spectre d'affinement de raies de luminescence de l'échantillon ZLAG dopé europium vitreux en fonction des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission à 77K

Les spectres FLN de l'échantillon vitrocéramique du ZLAG : 1% Eu obtenu à 77K en utilisant différentes longueurs d'onde dans la bande d'absorption de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ sont représentés sur la figure 43. Les spectres d'émission présentent diverses caractéristiques en fonction de la longueur d'onde d'excitation en particulier le nombre de transitions observées pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, comme on peut l'observer aussi sur la figure 44 pour les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$. La figure 44 présente l'intensité des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ en fonction de la d'onde longueur d'excitation en ordonnée et en fonction de celle d'émission en abscisse. En bas de cette figure, le spectre d'émission après excitation à 532 nm est utilisé comme référence pour repérer l'émission, et à gauche de cette figure, le spectre d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est utilisé sert de référence pour l'excitation.

L'effet de l'affinement est bien évident, en particulier pour les grandes longueurs d'ondes. Ceci implique que le transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} est négligeable dans ce cas, ce qui suggère une dilution des ions Eu^{3+} dans les nanocristaux après la céramisation, sans la formation de clusters pour cette concentration. Comme nous pouvons l'observer, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ présente au moins six raies résolues. Tenant compte du fait que le champ cristallin ne peut pas fragmenter le niveau non dégénéré 5D_0 et peut fragmenter le niveau 7F_1 au plus en trois sous niveaux Stark, alors nous pouvons conclure que les ions Eu^{3+} existent sous trois différentes classes de sites notés S_{VC-I} , S_{VC-II} et S_{VC-III} et qui présentent des émissions différentes après excitation de 570 nm à 580 nm. En effet, les spectres de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ obtenus en excitant à 570, 576 et 579 nm respectivement, correspondent aux émissions des trois différents sites Eu^{3+} . Tandis que pour les autres longueurs d'onde les spectres sont composés de chevauchement de séries de raies correspondants aux trois classes de sites mentionnés ci-dessus. Ce chevauchement des émissions rend difficile l'identification des trois sites émetteurs. D'autre part, La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ présente de 5 à plus 10 composantes plus ou moins résolues selon l'énergie d'excitation. Ce qui signifie qu'il existe différentes classes de sites d'euporium. Donc la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ confirme ce qu'on a déduit de l'analyse de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. L'identification des sites est délicate en raison du chevauchement des émissions des différentes catégories de site. Afin d'étudier les différents environnements de l'ion Eu^{3+} dans la vitrocéramique et de les comparer aux environnements de l'échantillon vitreux, nous nous sommes inspirés de la méthode que V. Lavin *et al.* [14] ont utilisée dans un verre oxyfluoré pour déterminer si les ions euporium se mettent préférentiellement dans un environnement fluoré ou un environnement d'oxyde. La procédure que nous avons utilisée est la suivante : la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est ajustée par six gaussiennes de mêmes surfaces afin de trouver les positions des sous-niveaux Stark. A partir de ces positions, nous sommes capables

d'identifier la nature des trois environnements de l'ion Eu^{3+} , d'une part en comparant ces résultats à ceux obtenus pour l'échantillon vitreux ZLAG dopé europium et d'autre part, en calculant les différents paramètres de champ de cristallin, puis en comparant aussi ces valeurs avec celles de la matrice amorphe ZLAG dopé europium. Les figures 45 et 46 présentent les énergies des composantes Stark du niveau ${}^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} dans les échantillons vitreux et vitrocéramiques.

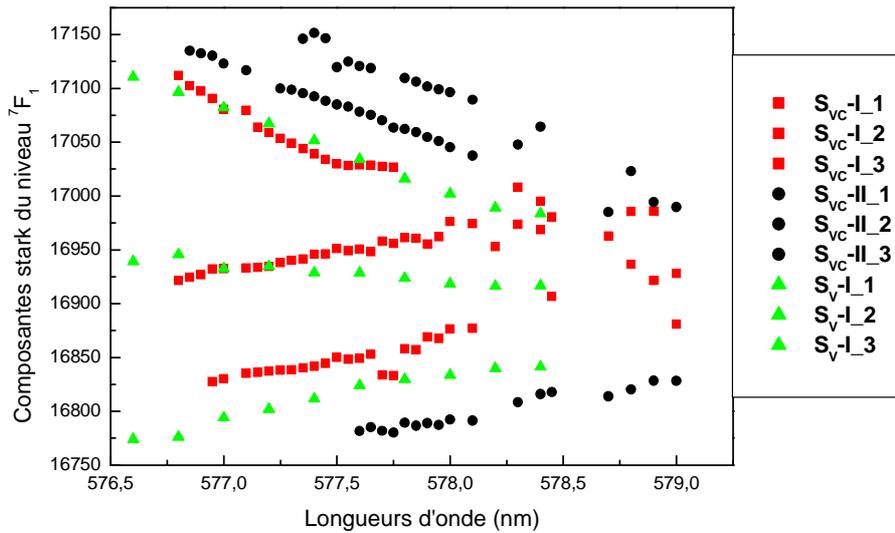


Figure 45 *Energie des composantes Stark des sites Sv-I, Svc-I et Svc-II en fonction de la longueur d'onde d'excitation*

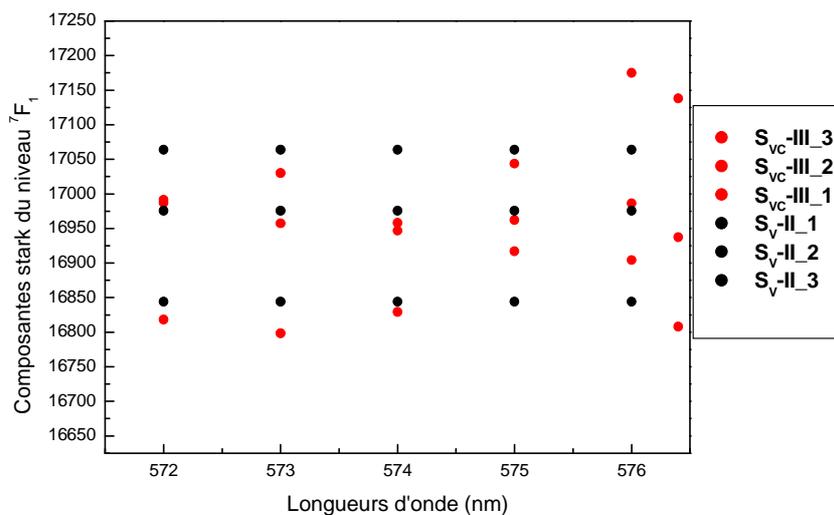


Figure 46 *Energie des composantes Stark des sites Sv-II et Svc-III en fonction de la longueur d'onde d'excitation*

En comparant les composantes Stark des deux classes de sites de l'échantillon vitreux à celles de l'échantillon vitrocéramique, on constate que dans la bande 576-579 nm trois des six composantes de la vitrocéramique évoluent de manière identique à celles des trois composantes de l'échantillon vitreux ce qui correspond au site S_V-I (figure 45). Dans la 570-576 nm les composantes Stark du site S_V-II sont similaires à celles de l'échantillon vitrocéramique (figure 46). En résumé, dans la bande d'excitation 576-579 nm le site I noté S_{VC-I} est attribué à l'environnement amorphe du site S_V-I de l'ion Eu^{3+} dans l'échantillon ZLAG dopé europium. Le site S_{VC-II} est attribué à un environnement cristallin. Dans la bande d'excitation 570-576 nm, le site S_{VC-III} est attribué au site S_V-II de l'ion Eu^{3+} dans l'échantillon ZLAG dopé europium. Le diagramme sur la figure 47 schématise cette attribution des sites de l'échantillon vitrocéramique.

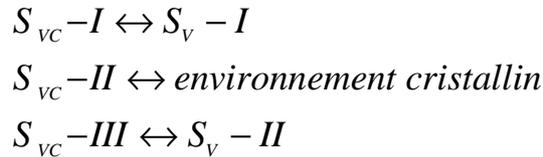


Figure 47 Attribution des sites de l'échantillon vitrocéramique

Les figures 48 et 49 représentent l'évolution de la force du champ cristallin S_2 de l'ion Eu^{3+} dans les trois catégories de sites de l'échantillon vitrocéramique et des deux catégories de sites dans l'échantillon amorphe. On remarque que l'évolution de la force du champ cristallin de la classe des sites notés S_{VC-I} et S_{VC-III} de la vitrocéramique est similaire à l'évolution de ce paramètre dans le cas des classes des sites notés S_V-I et S_V-II respectivement. Par conséquent, les correspondances faites sur la figure 47 sont rendues visibles sur ces courbes : les valeurs du paramètre S_2 sont du même ordre de grandeur pour les couples de site (S_{VC-I} et S_V-I) et (S_{VC-III} et S_V-II). En ce qui concerne la classe de site de caractère cristallin noté S_{VC-II} , elle présente un champ cristallin plus important que les autres classes de site. La valeur plus importante de ce paramètre, peut être expliquée par le fait que l'environnement du site S_{VC-II} présente une distorsion impliquant un champ cristallin plus important.

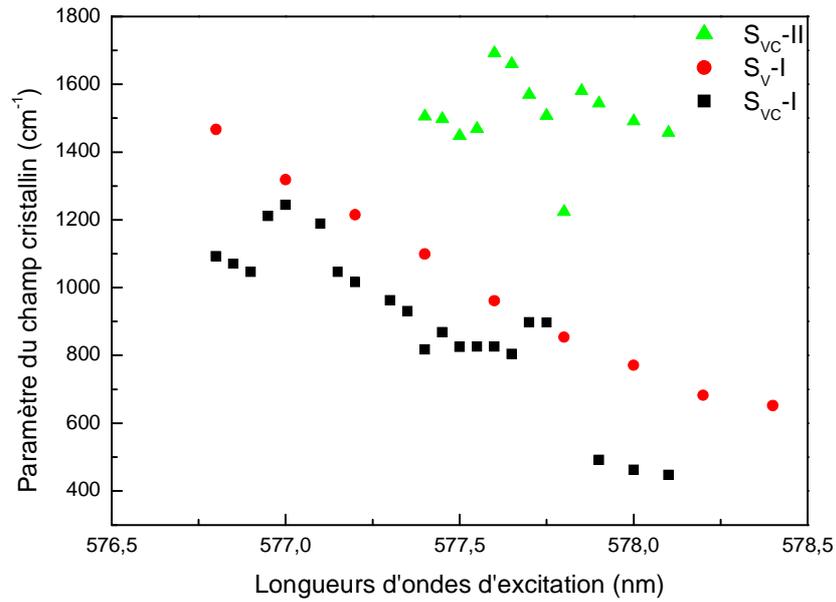


Figure 48 La force du champ cristallin des sites Sv-I, Svc-I et Svc-II en fonction de la longueur d'onde d'excitation

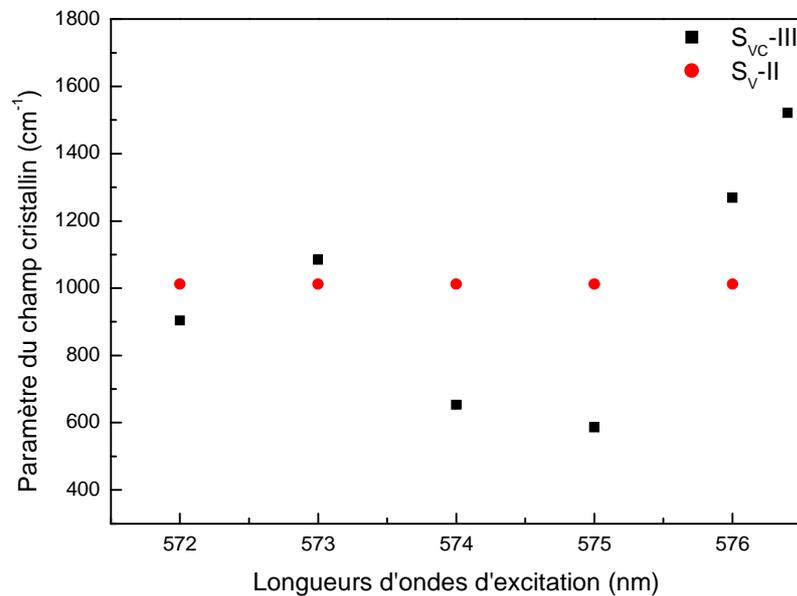


Figure 49 La force du champ cristallin des sites Sv-II et Svc-III en fonction de la longueur d'onde d'excitation

Pour essayer de résoudre le problème de chevauchement des émissions des différentes classes de sites, nous avons essayé de discerner les trois sites en mesurant les durées de vie du niveau 5D_0 pour la bande de longueur d'onde d'excitation de 576,4 nm à 578,8 nm. La figure 50 est une représentation de la variation de la durée de vie du niveau 5D_0 en fonction de la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde d'émission. Les durées de vie de même grandeur sont représentées par des cercles de même diamètre et de même couleur. Sur cette courbe nous voyons l'évolution de six composantes pour la bande des basses énergies et des énergies intermédiaires d'excitation. Les valeurs des durées de vie sont données dans le tableau 18. Normalement les déclin de luminescence des composantes Stark d'un même niveau sont les mêmes, cependant ce n'est pas ce qui est observé dans notre cas car il y a interférence entre les différents sites ce qui empêche l'association d'un déclin à une transition spécifique, d'où la difficulté de discerner les sites différents émetteurs, autrement dit, cette méthode ne permet pas de rassembler les trois composantes Stark du niveau 5D_0 pour les différents types d'ions Eu^{3+} .

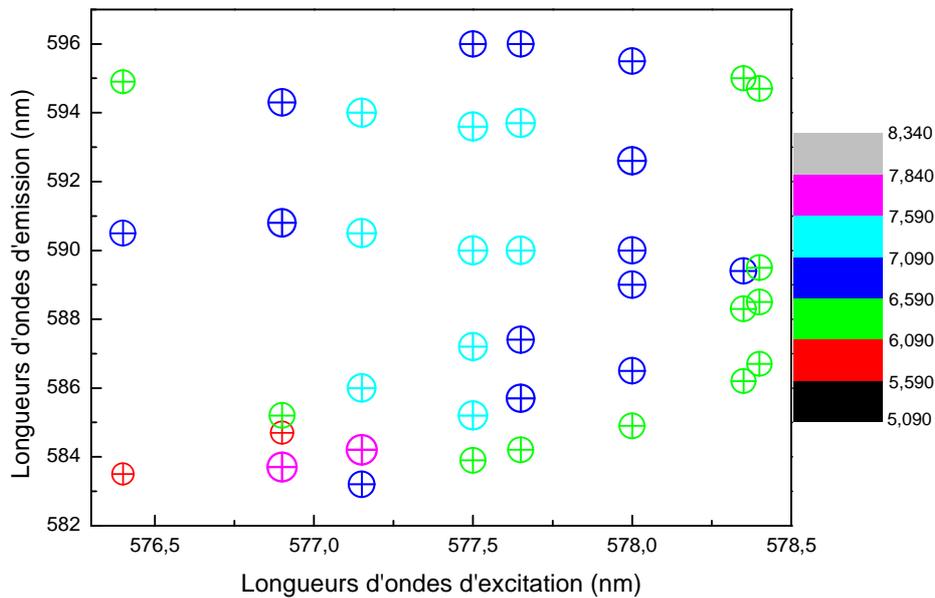


Figure 50 *Durée de vie du niveau 5D_0 pour l'échantillon vitrocéramique ZLAG : 1% en fonction des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission*

Tableau 18 Durées de vie des niveaux 5D_0 de l'euporium pour les échantillons ZLAG dopé euporium vitrocéramique en fonction de la longueur d'onde d'excitation

λ_{exc} (nm)	λ_{obs} (nm)	τ (ms)	$\lambda_{abs} \in ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$			584,2	6,44				
576,4	583,5	5,59				577,7	585,7	7,03	577,7	587,4	6,91
	590,5	6,59					590,0	7,15			
	594,9	6,19					593,7	7,32			
576,9	583,7	7,60				578,0	596,0	6,73	578,0	584,9	6,41
	584,7	5,83					586,5	6,67			
	585,2	6,51					589,0	6,96			
	590,8	7,07					590,0	7,02			
577,2	583,2	6,81				578,35	592,6	7,05	578,35	595,5	6,61
	584,2	7,84					578,35	586,2		6,32	
	586,0	7,09						588,3		6,49	
	590,5	7,36						589,4		6,68	
	594,0	7,31					595,0	6,40			
577,5	583,9	6,47				578,40	586,7	6,40	578,40	586,7	6,40
	585,2	7,38					578,40	588,5		6,50	
	587,2	7,15						589,5		6,58	
	590,0	7,23	594,7	6,55							
	593,6	7,42									
	596,0	6,78									

Afin d'identifier les symétries des catégories de sites, on va procéder de la même manière qu'avec l'échantillon vitreux en utilisant la corrélation entre les transitions et les groupes de symétrie (tableau 19). D'après les résultats précédents, on sait que deux sites parmi les trois sont ceux de la phase amorphe. Ces deux classes de site S_{VC-I} et S_{VC-III} sont de symétrie C_{2v} . Il reste à déterminer le groupe de symétrie du site S_{VC-II} . La transition $^5D_0-^7F_2$ présente de 5 à plus de 10 composantes. En éliminant les composantes relatives aux sites S_{VC-I} et S_{VC-III} qui sont 8, il reste 2 composantes ou plus. Donc le groupe de symétrie le plus convenable pour cette catégorie de site est C_{4v} ou C_{2v} . contrairement à ce qu'on pourrait s'attendre concernant la symétrie de la vitrocéramique, on trouve une symétrie pas trop élevée.

Tableau 19 *Corrélation entre les transitions et les groupes de symétrie*

Transitions	Représentations irréductibles		
	D_{4d}	C_{4v}	C_{2v}
0-0	Pas de composantes	Une composante	Une composante
0-1	Deux composantes	Deux composantes	Trois composantes
0-2	Pas de composantes	Deux composantes	Quatre composantes

2.7. Conclusion

Les expériences d'affinement de raie de fluorescence sur les échantillons ZLAG-1% Eu vitreux et vitrocéramique ont été faites à 77K.

Dans le cas de l'échantillon vitreux :

- L'effet de l'affinement est évident dans tout le domaine d'excitation. Les spectres montrent des composantes discernables pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dans la bande d'excitation 576,0-578,8 nm. En dehors de cet intervalle les composantes ne sont plus discernables. L'existence de deux modes de réponse à l'excitation reflète l'existence de deux géométries autour de la terre rare dans le verre. Ces deux géométries correspondent à deux classes de sites notées S_V-I et S_V-II . Le premier est excité par la bande de longueurs d'onde entre 576,0 nm et 578,8 nm. Le deuxième répond à toute la bande d'absorption $^7F_0-^5D_0$, et est caractérisé par une force du champ cristallin moins important. La détermination des composantes Stark de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ a été faite en s'inspirant de la méthode de V. Lavin [6].

Des résultats similaires concernant la variation de la force du champ cristallin en fonction de l'énergie d'excitation sont obtenus dans d'autres familles de verres (Li fluoroborate, Be fluoride, Ca fluoride, Na borosilicate, Na silicate et Zr fluoride) dans lesquels le comportement du champ cristallin est proche de celui trouvé dans le verre ZLAG-1% Eu.

- Afin de mieux caractériser la structure de ces classes de sites, leurs symétries ont été déterminées en se basant sur la théorie des groupes. La symétrie la plus appropriée des deux sites (S_V-I , S_V-II) est la symétrie orthorhombique: C_{2v} .

Dans le cas de l'échantillon ZLAG-1% Eu vitrocéramique :

- l'effet de l'affinement a été mis en évidence. La transition $^5D_0-^7F_1$ présente plus de sept raies résolues impliquant ainsi l'existence de trois classes différentes de sites.
- L'identification de ces trois classes de sites a été faite en comparant les énergies des composantes Stark obtenues pour l'échantillon vitreux ZLAG dopé europium à celles de la vitrocéramique en se basant sur le travail de V. Lavin [13].

L'attribution a été faite est comme suit : dans la bande d'excitation 576-579 nm le site noté S_{VC-I} est attribué à l'environnement amorphe semblable à celui du site S_V-I de l'ion Eu^{3+} dans l'échantillon ZLAG dopé europium. Le site S_{VC-II} est attribué à un environnement cristallin. Dans la bande d'excitation 570-576 nm, le site S_{VC-III} est attribué au site S_V-II l'ion Eu^{3+} dans l'échantillon ZLAG dopé europium. Cette attribution est résumée sur le schéma ci-dessous

$$\begin{aligned}
 S_{VC-I} &\leftrightarrow S_V - I \\
 S_{VC-II} &\leftrightarrow \textit{environnement cristallin} \\
 S_{VC-III} &\leftrightarrow S_V - II
 \end{aligned}$$

- Le calcul de la force du champ cristallin pour ces trois classes de sites confirme cette identification.
- En se basant sur la théorie des groupes, les symétries des différents environnements sont comme suit : les deux sites amorphe S_{VC-I} et S_{VC-III} sont de symétrie C_{2v} et le site S_{VC-II} est de symétrie C_{4v} ou C_{2v} . on remarque que la symétrie de l'environnement vitrocéramique est de même ordre que celle de l'environnement vitreux.

L'absence des transitions à 582,5 nm, 583,2 nm et 583,8 nm dans les spectres d'affinement de raies dans le cas vitreux et vitrocéramique implique que ces longueurs d'ondes correspondent à la transition $^5D_1-^7F_3$, parce qu'on n'excite pas le niveau 5D_1 en FLN.

3. Caractérisation spectroscopiques des échantillons ZELAG dopés europium

Dans cette partie, nous allons étudier dans une première étape la spectroscopie (luminescence + déclin) de l'europium et ensuite celle de l'erbium dans l'échantillon ZELAG dopé europium vitreux et vitrocéramique afin de caractériser l'environnement de ces terres rares.

3.1. Spectres de photoluminescence dans le visible

Les spectres de photoluminescences des échantillons ZELAG-1%Eu sont représentés sur les figures 51 et 51 ont été enregistrés après excitation à 532 nm.

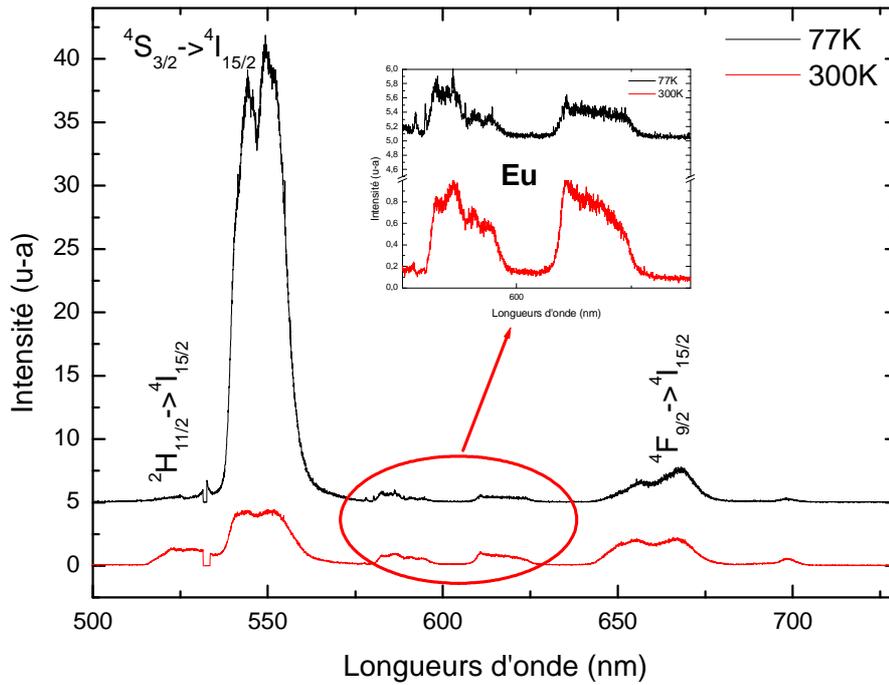


Figure 51 Spectre de luminescence de l'échantillon ZELAG : 1%Eu vitreux à 300K et à 77K

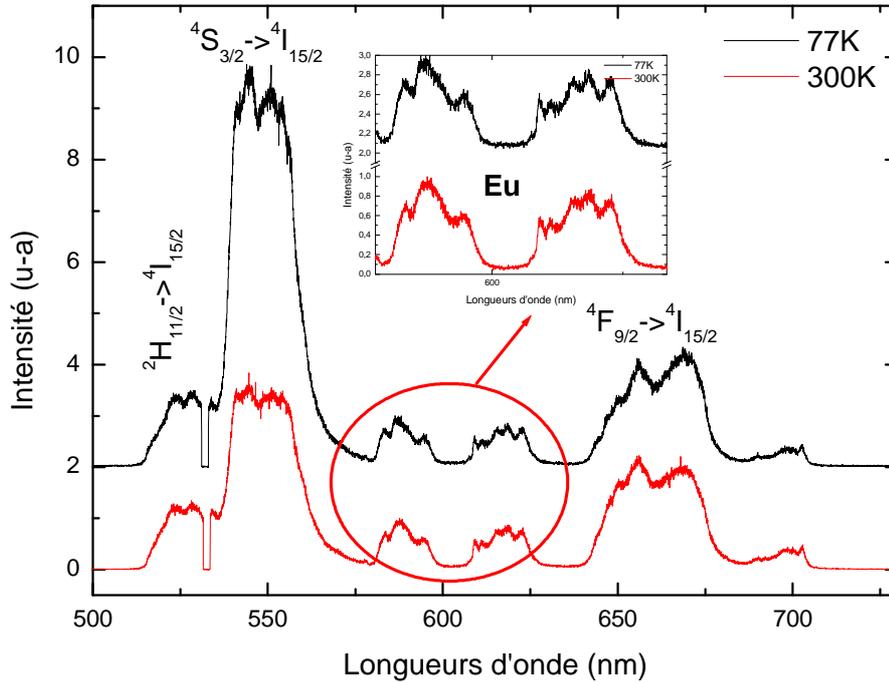


Figure 52 Spectre de luminescence de l'échantillon ZELAG : 1%Eu vitrocéramique à 300K et à 77K

Le tableau 20 résume les intensités relatives de la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ pour les quatre échantillons. Le ratio des intensités ${}^5D_0-{}^7F_2 / {}^5D_0-{}^7F_1$ est plus élevé pour les échantillons vitreux, impliquant ainsi que la symétrie autour des ions Eu^{3+} est légèrement plus élevée dans l'échantillon vitrocéramique.

Tableau 20 Intensité relative de la ${}^5D_0-{}^7F_2$ par rapport à la ${}^5D_0-{}^7F_1$

Température	Echantillon	Intensité (a-u)
		${}^7F_2/{}^7F_1$
à 300K	ZELAG verre	1,028
	ZELAG vitrocéramique	0,577
à 77K	ZELAG verre	0,614
	ZELAG vitrocéramique	0,613

Contrairement à l'échantillon ZLAG dopé europium, on observe une contribution presque négligeable de l'europium dans l'échantillon ZELAG vitreux et vitrocéramique devant celle de l'erbium parce que la quantité d'erbium (6%) est supérieure à celle de l'europium (1%). Une autre raison pourrait expliquer ce phénomène, qui est probablement l'existence d'un transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} et Er^{3+} .

Un diagramme des niveaux d'énergie d'erbium et d'europium représentant les niveaux impliqués dans les transitions qu'on observe sur les spectres de luminescence est représenté sur la figure 53.

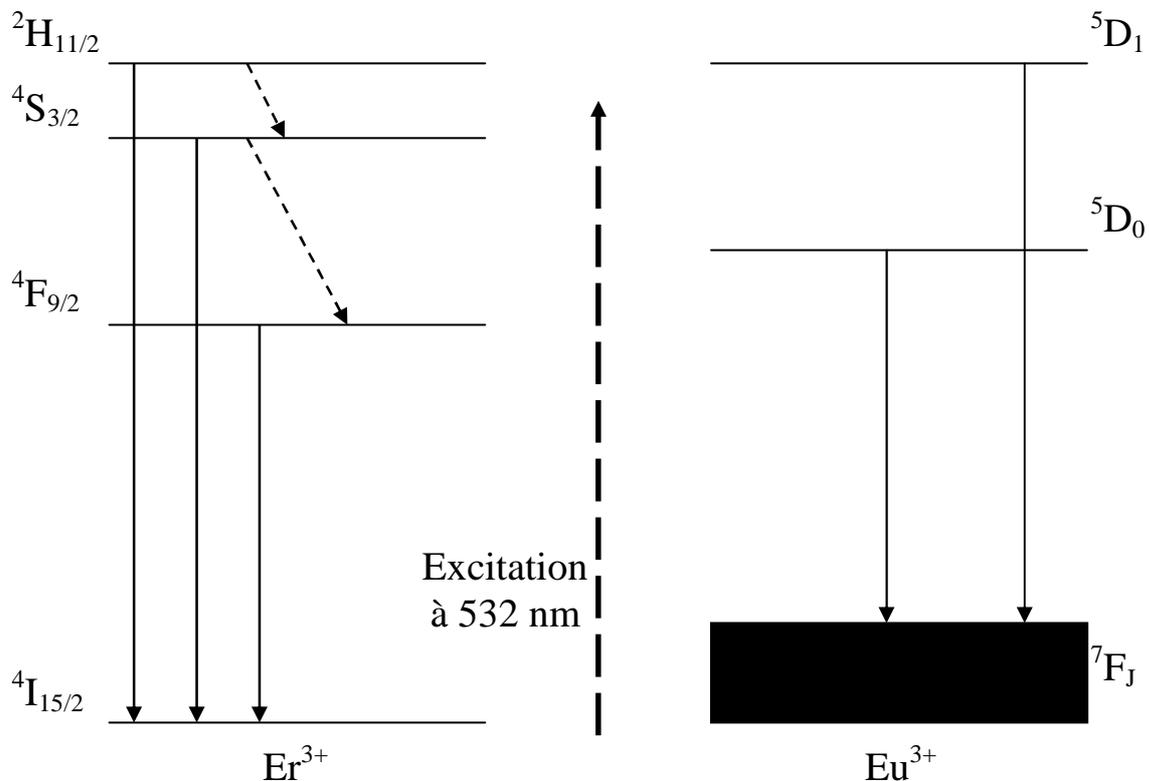


Figure 53 Diagrammes d'énergies de l'erbium et de l'europium

En ce qui concerne la spectroscopie de l'erbium, les émissions à 525, 550 et 660 nm correspondent aux transitions provenant respectivement des niveaux $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$ vers le niveau $^4I_{15/2}$. En ce qui concerne le niveau $^4F_{9/2}$, c'est un des états supérieurs potentiels pour l'utilisation dans les milieux laser à base de verres fluorés. La transition partant de ce niveau vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) qui est à 660 nm, l'emporte généralement sur les transitions vers les autres niveaux intermédiaires, comme le montre le tableau 21, le facteur de branchement dépasse 90% pour tous les verres traités [2, 15, 16, 17].

Tableau 21 durée de vie du niveau $^4F_{9/2}$ et facteur de branchement de la transition $^4F_{9/2}$ - $^4I_{15/2}$ pour quelques compositions de verre

Verre	durée de vie du niveau $^4F_{9/2}$ (μ s)	facteur de branchement $^4F_{9/2}$ - $^4I_{15/2}$ 660 nm
ZBLA [2]	145	0,92
ZBLA [13]	169	0,91
BZYTZ [14]	180	--
PZGL [15]	358	0,90

Dans le cas de l'échantillon vitreux, on observe les mêmes transitions à basse température et à température ambiante avec des intensités différentes surtout pour la transition $^4S_{3/2}$ - $^4I_{15/2}$ qui augmente à basse température avec un rapport de presque 7. Ceci vient du fait que le niveau $^4S_{3/2}$ est dépeuplé thermiquement à température ambiante. En ce qui concerne la transition $^2H_{11/2}$ - $^4I_{15/2}$, elle diminue à basse température car le niveau $^2H_{11/2}$ est peuplé par effet thermique.

Dans le cas de l'échantillon vitrocéramique, on observe des transitions légèrement plus structurées que dans le cas vitreux. L'effet de la température est peu visible sur l'ensemble du spectre excepté pour l'intensité de la transition $^4S_{3/2}$ - $^4I_{15/2}$ qui, comme dans le cas vitreux, augmente à basse température parce que le niveau $^4S_{3/2}$ est dépeuplé thermiquement à température ambiante.

En ce qui concerne la spectroscopie de l'euporium,

Dans le cas de l'échantillon vitreux, des spectres inhomogènes élargis sont observés avec des intensités plus importantes à température ambiante, le niveau responsable des émissions est peuplé par effet thermique.

Dans le cas de l'échantillon vitrocéramique, l'affinement induit par le processus de céramisation est remarquable, les raies deviennent plus discernables que dans la phase vitreuse mais elles ne sont pas entièrement résolues, ce qui implique l'incorporation partielle des ions de terres rares dans la matrice vitreuse après cristallisation du composés ZELAG. On constate que les intensités des transitions 5D_0 - 7F_1 et 5D_0 - 7F_2 dans l'échantillon vitrocéramique ont augmenté par rapport à l'échantillon vitreux, par conséquent dans la vitrocéramique, l'euporium se situe dans un environnement où il y a moins d'erbium donc moins de transfert d'énergie. Contrairement aux échantillons ZLAG dopé euporium vus en première partie, où

nous avons mis en évidence l'existence des transitions provenant des niveaux 5D_1 et 5D_2 , dans les échantillons ZELAG nous ne distinguons plus d'émission provenant de ces niveaux. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : soit ces émissions existent toujours mais on ne les voit plus à cause du recouvrement avec l'émission des ions d'erbium, soit les niveaux 5D_1 et 5D_2 sont dépeuplés au détriment des niveaux d'erbium expliquant la disparition de ces transitions, ce qui conforte l'idée d'un transfert d'énergie entre les ions d'erbium et d'euporium. Les figures 54 et 55 montrent une comparaison pour les transitions $^5D_0-^7F_0$ et $^5D_0-^7F_1$ avec et sans erbium pour l'échantillon vitreux et vitrocéramique à 77K. Nous observons pour les échantillons vitreux que les deux spectres ont à peu près la même allure au facteur d'échelle près, et ils sont caractérisés par le même nombre de composantes. Quant aux spectres des échantillons vitrocéramiques, nous observons que la résolution des différentes composantes est nettement meilleure dans le cas de l'échantillon ZLAG dopé europium, mais si nous raisonnons sur la base du nombre de raies nous remarquons que les deux spectres peuvent être déconvolués par le même nombre de gaussiennes (neuf). Le plus intéressant, c'est que la transition $^5D_0-^7F_0$ est constituée de trois composantes comme dans le cas du ZLAG dopé europium et avec un léger décalage vers les petites longueurs d'ondes. Ceci suggère par analogie au cas ZLAG dopé europium, l'existence de trois classes de sites d'émissions pour les ions Eu^{3+} dans l'échantillon vitrocéramique et de deux classes de sites dans l'échantillon vitreux.

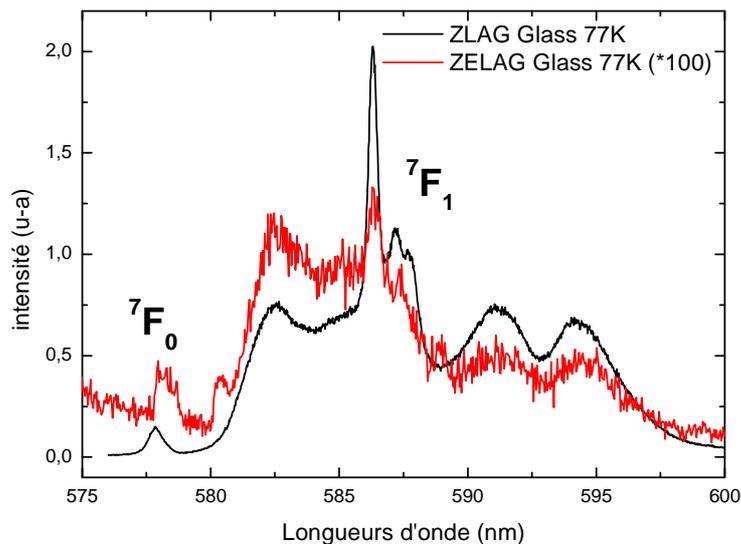


Figure 54 Transitions $^5D_0-^7F_0$ et $^5D_0-^7F_1$ pour les échantillons ZLAG dopé europium et ZELAG dopé europium vitreux à 77K

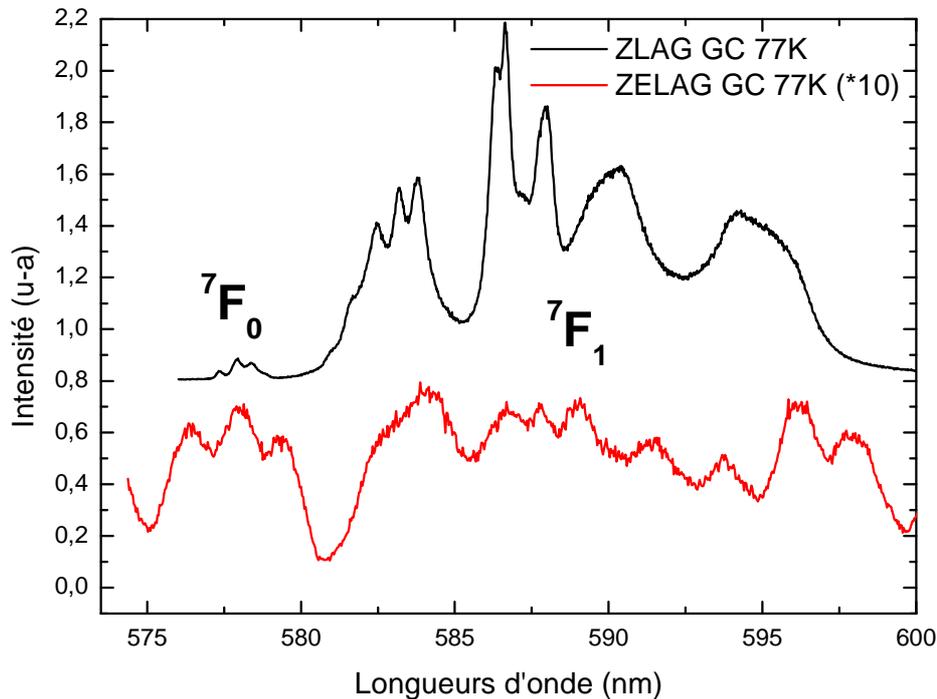


Figure 55 Transitions ${}^5D_0-{}^7F_0$ et ${}^5D_0-{}^7F_1$ pour les échantillons ZLAG dopé europium et ZELAG dopé europium vitrocéramiques à 77K

Afin de déterminer la symétrie de l'environnement d'europium dans le verre et la vitrocéramique, on applique la théorie des groupes comme fait précédemment dans le cas des échantillons ZLAG dopé europium (paragraphe 2.5 et 2.6). Sur le spectre de luminescence de l'échantillon vitreux la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ présente quatre composantes. En ce qui concerne l'échantillon vitrocéramique la transition ${}^5D_0-{}^7F_1$ présente 3 composantes. Donc, la symétrie la plus convenable pour les échantillons ZELAG-1% Eu vitreux et vitrocéramiques est la symétrie C_{2v} . Par conséquent, les environnements des ions Eu^{3+} ont la même symétrie dans la matrice avec ou sans erbium sauf pour le cas de la classe de site cristallin où la symétrie est soit C_{2v} ou C_{4v} .

3.2. Mesures des déclin de luminescence

En complément des spectres de photoluminescence, nous avons mesuré la durée de vie du niveau 5D_0 de l'europium des niveaux ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$ et ${}^2H_{11/2}$ de l'erbium.

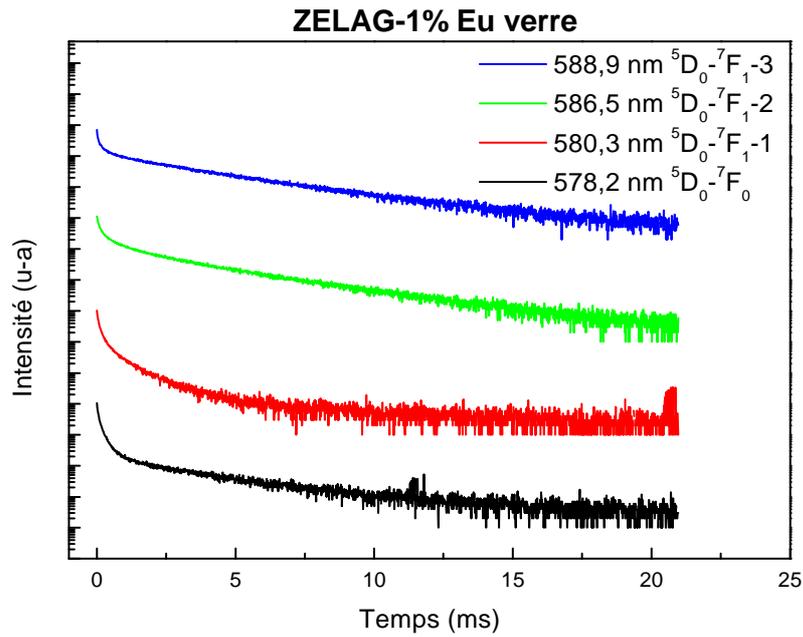


Figure 56 Courbes de déclin de luminescence à basses température de l'échantillon vitreux ZELAG-1%Eu à différentes longueurs d'ondes 588,9 nm ($^5D_0-^7F_{1-3}$), 586,5 nm ($^5D_0-^7F_{1-2}$), 580,3 nm ($^5D_0-^7F_{1-1}$) et 578,2 nm ($^5D_0-^7F_0$) à 77K

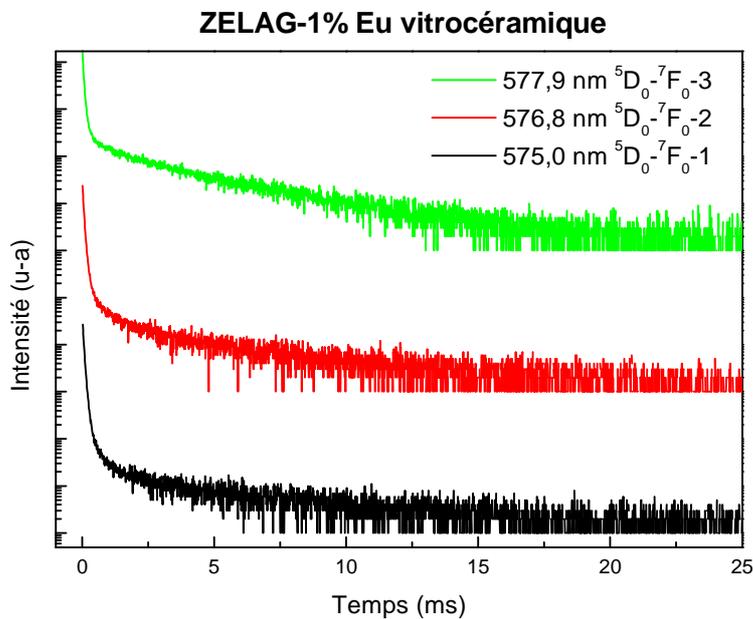


Figure 57 Courbes de déclin de luminescence à basses température de l'échantillon vitrocéramique ZELAG-1%Eu à différentes longueurs d'ondes 577,9 nm ($^5D_0-^7F_{0-3}$), 576,8 nm ($^5D_0-^7F_{0-2}$) et 575,0 nm ($^5D_0-^7F_{0-1}$) à 77K

La figure 56 présente le déclin de luminescence du niveau 5D_0 à différentes transitions d'ondes pour l'échantillon ZELAG-1% Eu vitreux. L'allure des courbes aux longueurs d'ondes 578,2 et 580,3 nm est la même (de même que pour le couple 586,5 et 588,9 nm).

Dans la vitrocéramique, la figure 57 présente les déclins de luminescence du niveau 5D_0 aux longueurs d'ondes 575,0, 576,8 et 577,9 nm. Les différents déclins ne sont pas compatibles avec un modèle d'exponentielle simple. Ceci vient probablement d'une part du fait que les positions des composantes prises ne sont pas les positions exactes de chacune des trois composantes, et d'autre part, ça pourrait provenir de l'inhomogénéité de chacune des trois classes selon que les ions d'europium sont présent dans un milieu gêné par des ions d'erbium, et/ou d'europium europium ou un environnement où on n'a ni l'un ni l'autre.

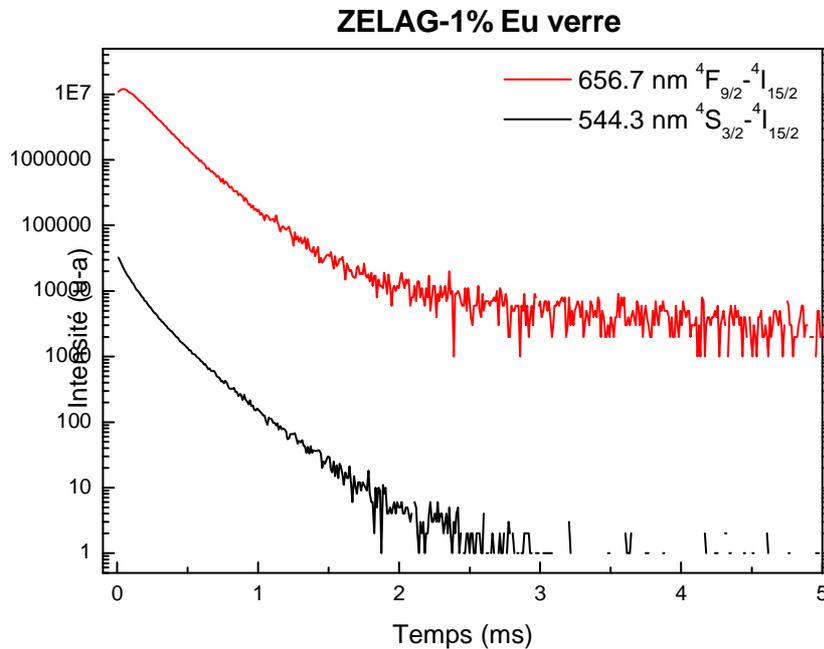


Figure 58 Courbes de déclins de luminescence à basses température de l'échantillon vitreux ZLAG-1%Eu à différentes longueurs d'ondes 656,7 nm ($^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ «Er») et 544,3 nm ($^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ «Er») à 77K

La figure 58 présente les déclins de luminescence des niveaux $^4F_{9/2}$ et $^4S_{3/2}$ pour les transitions $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ dans l'échantillon ZELAG-1%Eu vitreux.

La figure 59 présente les déclins de luminescence des niveaux $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$ pour les transitions $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ et $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ dans l'échantillon ZELAG-1%Eu vitrocéramique. Ces déclins sont ajustés par deux exponentielles dont les constantes sont plus

importantes que dans le cas vitreux. Ces constantes de temps sont résumées dans le tableau 10. On constate que les durées de vie des niveaux d'erbium se sont raccourcies en passant du verre à la vitrocéramique. Cette constatation semble contradictoire avec le cas général où l'environnement dans les vitrocéramiques est plus symétrique impliquant logiquement une durée de vie plus importante. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les ions d'erbium appartiennent à une phase qui présente une distorsion conduisant à une symétrie plus basse que celle du verre. Ce point sera traité en détail au chapitre 6 «Mesures De Luminescence Infrarouge Et Upconversion».

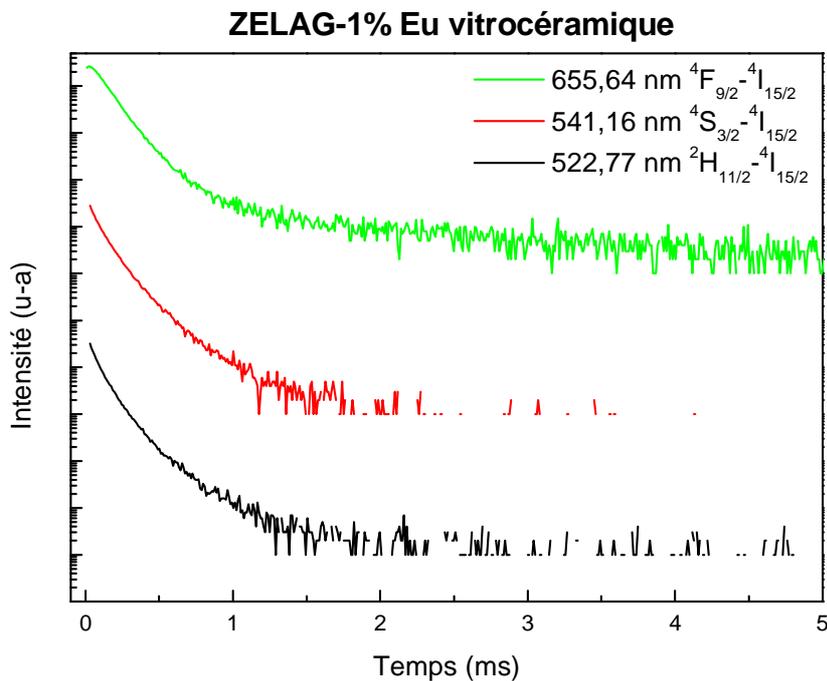


Figure 59 Courbes de déclin de luminescence à basse température de l'échantillon vitrocéramique ZLAG-1%Eu à différentes longueurs d'ondes 656,70 nm ($^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ «Er»), 544,30 nm ($^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ «Er») et 522,77 nm ($^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ «Er») à 77K

Les figures 56 à 59 représentent les déclin de luminescence de la transition $^5D_0 - ^7F_1$ de l'euporium et des transitions $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ de l'erbium. Les durées de vie déduites de ces courbes sont présentées dans le tableau 22. L'effet du codopage avec l'erbium est bien évident sur les durées de vie des niveaux. En comparant les durées de vie des niveaux de l'euporium dans les échantillons ZELAG dopé euporium avec celles des échantillons ZLAG dopé euporium, on observe qu'après avoir introduit l'erbium, ces durées de vie sont

plus allongées dans le cas des échantillons ZLAG dopé europium. L'abaissement de la durée de vie du niveau 5D_0 est le résultat d'un mécanisme de transfert par relaxation ($^5D_0 - ^4F_{9/2}$).

Dans le cas du codopage, contrairement aux échantillons ZLAG dopé europium, où on avait le niveau 5D_1 peuplé par un transfert d'énergie provenant du $^2H_{11/2}$, le transfert d'énergie Er→Er est plus favorisé que celui Er→Eu. Ceci est possible parce que la distance moyenne entre les paires (Er^{3+}, Er^{3+}) est réduite après augmentation de la concentration des Er^{3+} . La figure 60 illustre le transfert d'énergie d'ions europium comme donneurs en interaction avec les ions d'erbium dans le ZELAG dopé europium. La même conclusion est obtenue à partir des deux constats suivants : premièrement la disparition des temps de montée des déclin du niveau 5D_0 provenant de la relaxation des niveaux supérieurs vers ce dernier ; deuxièmement l'apparition d'un temps de montée pour le niveau $^4F_{9/2}$ de l'erbium qui est peuplé par la relaxation du niveau 5D_0 de l'europium.

Tableau 22 Durées de vie des niveaux 5D_0 de l'europium et $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$ de l'erbium pour les échantillons ZLAG dopé europium et ZELAG dopé europium dans la phase vitreuse et celle vitrocéramique à 77K

Transitions	Echantillon ZELAG-1% Eu vitrocéramique			Echantillon ZELAG-1% Eu vitreux		
	Longueurs d'onde (nm)	Déclin 1 (ms)	Déclin 2 (ms)	Longueurs d'onde (nm)	Déclin 1 (ms)	Déclin 2 (ms)
$^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$	522,8	0,040	0,100	--	--	--
$^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$	541,2	0,040	0,105	541,3	0,190	0,050
$^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$	655,6	0,110	--	656,6	0,216	--
$^5D_0 - ^7F_0$	575,0	0,038	0,094	--	--	--
	576,8	0,041	0,169	--	--	--
	577,9	0,044	1,427	578,2	0,039	0,289
$^5D_0 - ^7F_1$	582,7	0,056	0,511	580,3	0,048	0,413
	585,3	0,067	0,892	586,5	0,109	1,830
	587,7	0,056	2,426	588,9	0,076	2,577

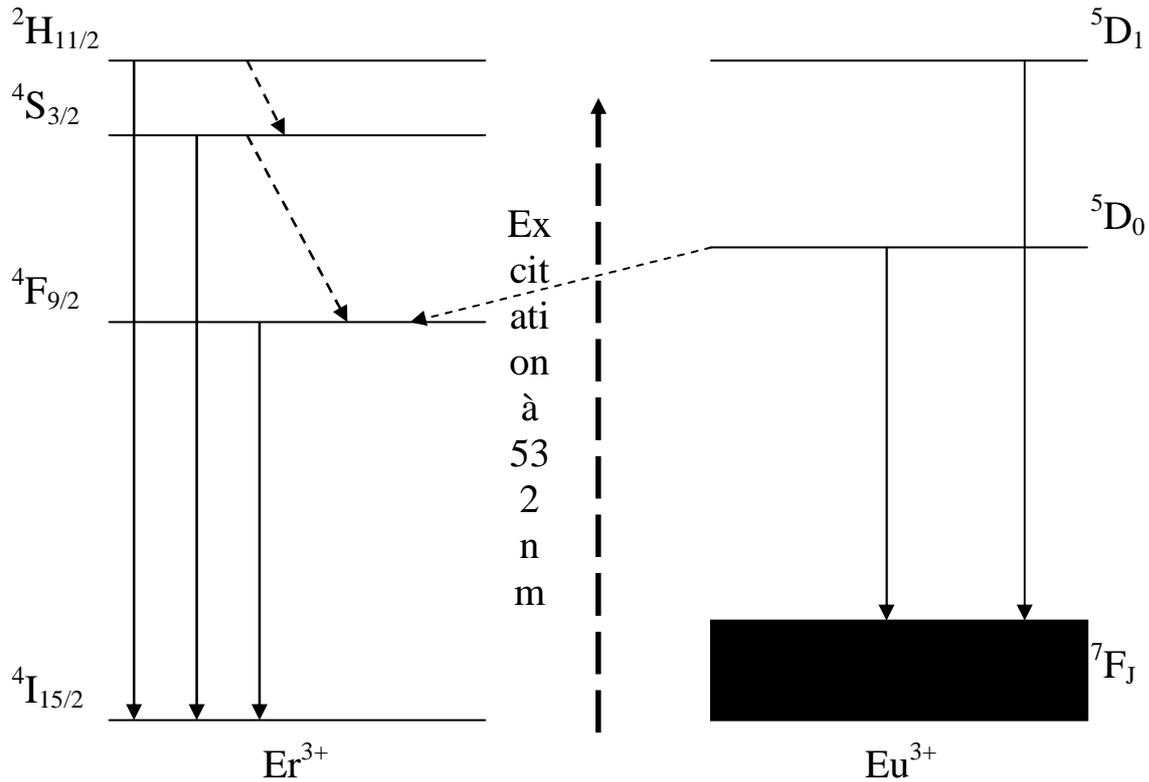


Figure 60 Transfert d'énergie de l'ion Eu^{3+} vers l'ion Er^{3+}

3.3. Conclusion

La contribution De l'euprium est moins visible dans l'échantillon ZELAG que dans l'échantillon ZLAG dopé europium. Ce phénomène est dû au transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} et Er^{3+} ce qui représente dans ce cas un effet négatif, puisque il masque la contribution d'euprium. Ceci rend difficile de sonder l'environnement dans le cas des échantillons ZELAG dopés europium.

On observe sur les spectres de luminescence, des transitions provenant de l'euprium (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$) et de l'erbium (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$).

Dans le cas de l'échantillon vitreux :

- Une intensité plus importante de la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ a été enregistrée à basse température du fait du dépeuplement thermique du niveau ${}^4\text{S}_{3/2}$.
- Une intensité moins importante de la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ a été observée à basse température ; ceci est expliqué par le peuplement thermique du niveau ${}^2\text{H}_{11/2}$.

Dans le cas de l'échantillon vitrocéramique :

- L'effet de la céramisation est observé : les raies sont mieux structurées. La contribution de l'euporium est plus visible dans le cas de l'échantillon vitrocéramique mettant ainsi en évidence le fait que la terre rare est en partie incorporée dans une matrice cristalline.
- L'intensité de la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ augmente à basse température car le niveau $^4S_{3/2}$ est dépeuplé thermiquement à température ambiante.

En ce qui concerne les déclins de luminescence des niveaux 5D_0 , $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$.

- Les durées de vie de ces niveaux sont plus longues dans l'échantillon vitreux, impliquant que la symétrie dans le verre est plus importante que dans la vitrocéramique (plus de détail sont donnés au paragraphe 4 de ce chapitre).
- Les déclins de luminescence sont plus rapides dans le cas des échantillons ZELAG que dans les échantillons ZLAG. Cette diminution de durées de vie des niveaux provient de transfert d'énergie entre les ions d'erbium et d'euporium, ce qui est un effet néfaste dans le cas de notre étude.

En se appliquant la théorie des groupes, la symétrie des environnements de la terre rare dans les échantillons ZELAG-1%Eu vitreux et vitrocéramique est C_{2v} , donc la même que dans le cas des échantillons ZLAG dopé euporium.

4. Spectres de photoluminescence en infrarouge et visibles des échantillons ZELAG dopés euporium après excitation à 972 nm

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet de la céramisation sur les propriétés optiques en infrarouge et en visible, après excitation à 972 nm, des échantillons cristallins et amorphes à base de ZELAG dopés 0% et 1% d'euporium. Nous allons mettre en évidence le phénomène d'upconversion qu'on a défini au paragraphe 3.3 du chapitre 1 et les mécanismes responsables de ce dernier. La découverte du phénomène de l'upconversion a stimulé l'intérêt pour le développement de dispositifs optiques tels que les sources lasers visibles pompés par une excitation infrarouge [18 ; 19], les fibres optiques [20 ; 21] et les capteurs de température [22 ;23].

4.1. Etude de la photoluminescence en infrarouge des échantillons ZELAG dopés europium

Les verres et vitrocéramiques ont été caractérisés dans l'infrarouge afin de déterminer les spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} entre 1400 nm et 1700 nm. Ces spectres de luminescence sont présentés sur la figure 61, ils sont normalisés sur leurs maximums se trouvant au voisinage de 1540 nm (la composante Stark à 1532 nm est sensible à l'environnement de l'erbium). Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante.

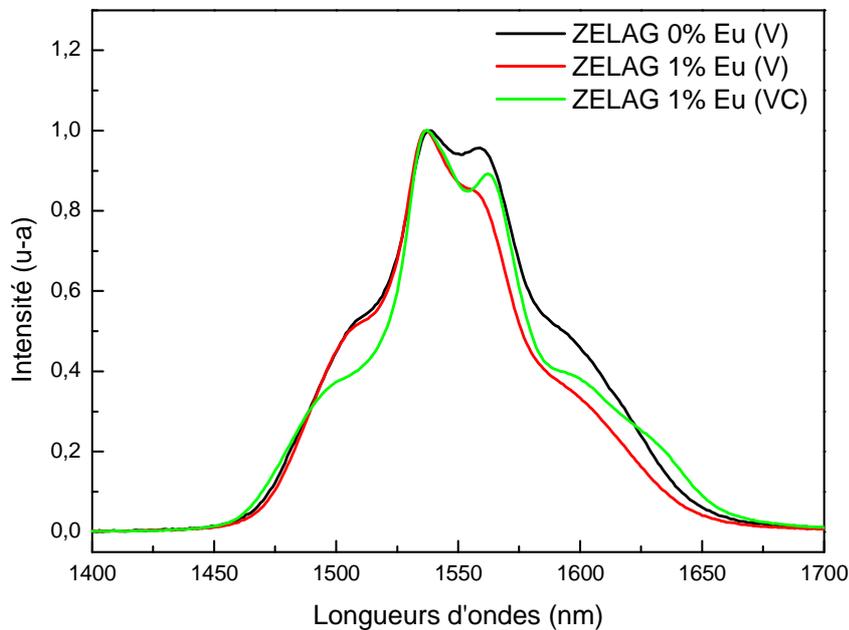


Figure 61 Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ pour les échantillons ZELAG vitreux et vitrocéramique dopés 1% Eu à 300K

Tableau 23 La largeur à mi-hauteur de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

	FWMH (cm-1)
	${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
ZELAG 0% Eu (V)	367,06
ZELAG 1% Eu (V)	299,40
ZELAG 1% Eu (VC)	249,84

On remarque que le maximum des deux spectres est autour de 1540 nm aussi bien pour le verre ou que la vitrocéramique. On observe aussi que la largeur à mi-hauteur est réduite dans la vitrocéramique comme le montre le tableau 23 ; ceci est principalement le résultat de la diminution de l'intensité de la composante Stark à 1532 nm. On trouve $331,25 \text{ cm}^{-1}$ et $276,26 \text{ cm}^{-1}$ dans le verre et la vitrocéramique respectivement. Cette évolution provient du fait de la ségrégation des ions de l'erbium, après céramisation, s'incorporent dans un environnement plus ordonné limitant ainsi l'élargissement inhomogène qui est caractéristique des matrices amorphes. Par conséquent, on relève un champ cristallin plus faible que dans le cas du verre [24 ; 25 ; 26].

Les raies d'émission de l'échantillon vitrocéramique ZELAG-1%Eu, ne sont pas très distinctes l'une de l'autre parce que on est limité par la résolution du spectromètre.

4.2. Etude de l'upconversion de l'infrarouge vers le visible dans les échantillons ZELAG dopés europium

Il existe différents mécanismes de conversion de la lumière dans les terres rares, tous ont pour effet de créer des photons de plus courte longueur d'onde principalement dans le visible. La conversion d'énergie peut se faire selon différents mécanismes comme indiqué au paragraphe 3.3 du chapitre 1. L'étude expérimentale du processus d'upconversion dans les échantillons ZELAG vitreux et vitrocéramiques a été réalisée après excitation à 972 nm. Les électrons excités sur le niveau $^4I_{11/2}$ absorbent de nouveau un photon pour atteindre le niveau $^4F_{7/2}$ comme indique sur le diagramme des niveaux d'énergie représenté sur la figure 62. Les niveaux $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$ sont peuplés via une relaxation non-radiative du niveau $^4F_{7/2}$. À partir de ces trois niveaux, une relaxation radiative vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ donne des émissions à 525 nm, 560 nm et 660 nm respectivement.

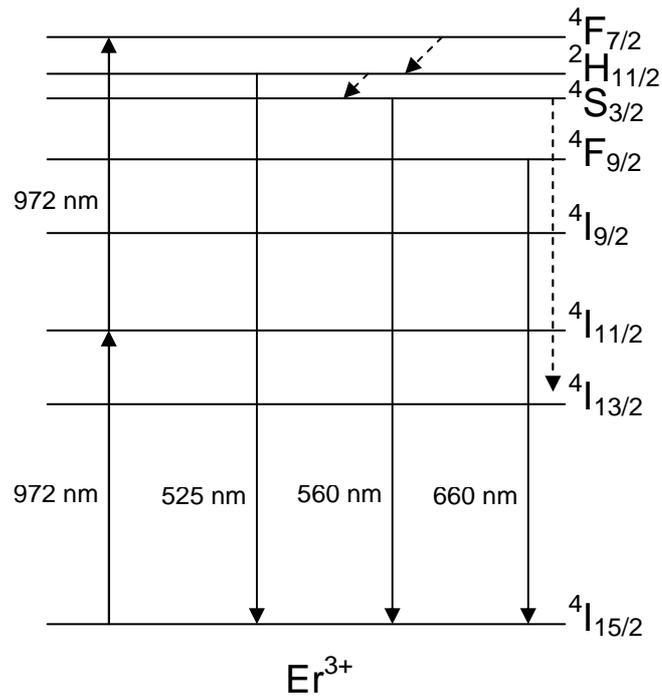


Figure 62 Diagramme des niveaux d'énergie de l'erbium et transitions observées dans le visible

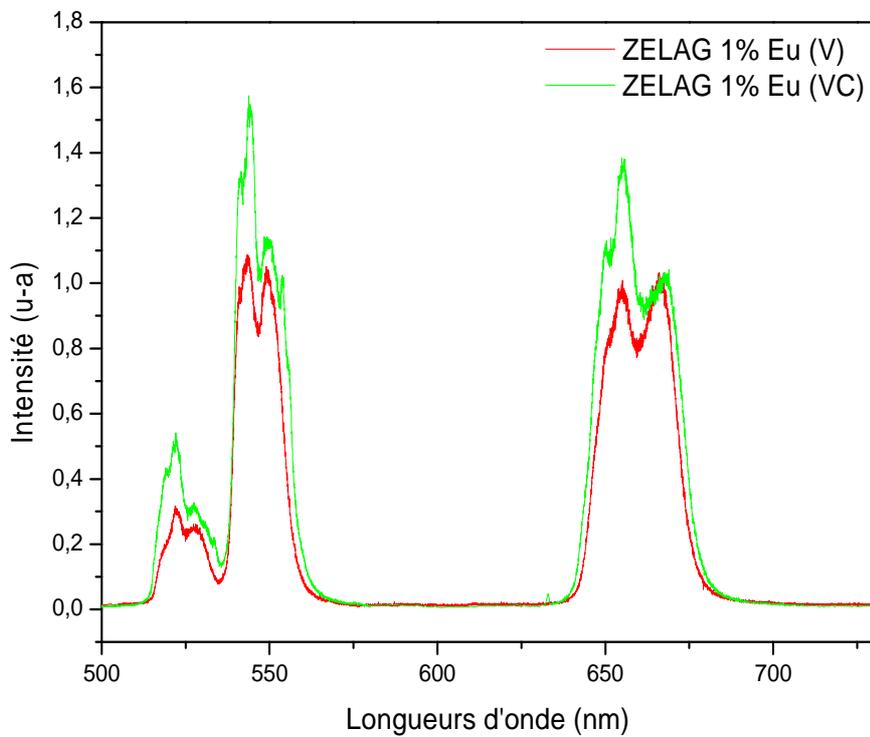


Figure 63 Spectre de luminescence dans le visible des échantillons ZELAG vitreux et vitrocéramique dopés à 1% Eu après excitation à 972 nm

Les deux spectres représentés sur la figure 63 présentent les mêmes bandes distinctes de fluorescence upconversion centrée autour de 525, 550 et 660 nm qui sont attribuées respectivement aux transitions : $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. L'allure des différentes transitions change de forme et d'intensité selon que l'ion erbium est dans un environnement amorphe ou cristallin. Le tableau 24 présente la largeur à mi-hauteur des trois transitions étudiées. Nous remarquons que la largeur de bande à mi-hauteur des deux transitions $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'échantillon vitrocéramique est plus importante que celle du verre, alors qu'on pourrait s'attendre à l'inverse. Ces bandes varient après céramisation pour les deux transitions $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de 501,15; 522,42 cm^{-1} à 575,10; 605,01 cm^{-1} respectivement. Le tableau 25 présente les résultats obtenus par d'autres auteurs. On constate que notre résultat a été déjà observé par O. Peron [27] dans un verre et des vitrocéramiques à base de ZELAG. Contrairement à cela, M. Mortier [28] *et al.* ont obtenu pour la vitrocéramique une largeur de bande à mi-hauteur plus étroite que celle du le verre (respectivement 435 cm^{-1} et 567 cm^{-1}).

Tableau 24 La largeur à mi-hauteur des transitions $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

	FWMH (cm^{-1})		
	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
ZELAG 1% Eu (V)	516,643	501,15	575,097
ZELAG 1% Eu (VC)	470,68	522,417	605,012

Tableau 25 La largeur à mi-hauteur de la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

	FWMH (cm^{-1})	
	Verre	Vitrocéramique
Notre travail (ZELAG-Eu)	575,1	605,0
O. Peron <i>et al.</i>	490,0	554,0
M. Mortier <i>et al.</i>	567,0	435,0

L'élargissement de bande dans le cas de la vitrocéramique peut être expliqué soit par le fait qu'il y a peu d'ions d'erbium incorporés dans la phase cristalline, soit par le fait que la phase occupée par l'erbium présente une distorsion ce qui fait que la photoluminescence est proche de celle en environnement vitreux.

O. Peron *et al.* [27] ont étudié par diffraction RX l'évolution d'un éclat de verre traité dans le four de l'ATD à différentes étapes de la cristallisation, après chaque pic de cristallisation pour le verre ZELAG ($T_{c1} = 472^{\circ}\text{C}$ et $T_{c2} = 564^{\circ}\text{C}$). Le tableau 26 résume les résultats des différents traitements.

Tableau 26 *Températures de l'analyse thermique et résultats de la diffraction RX*

Verre	T(°C)	Observation RX
ZELAG	460	phase X (voir chapitre 3)
	500	phase X mieux cristallisée
	550	phase β -LaZr ₂ F ₁₁ (haute température)
	600	phase β -LaZr ₂ F ₁₁ (haute température)

On constate que deux phases sont possibles selon la température de traitement (plusieurs traitements ont été faits). On remarque que pour le verre ZELAG, un traitement thermique à 470°C permet d'obtenir une vitrocéramique transparente. Au-delà de 500°C , la vitrocéramique devient moins transparente. Donc, en résumé, les vitrocéramiques à base de ZELAG cristallisent préférentiellement dans la phase X. Une étude par Microscopie Electronique à Transmission (MET) a été faite sur une vitrocéramique ZELAG dopée 6% d'erbium analysée à 500°C . Cette étude a été menée à travers une collaboration entre O. Peron et Dr Stéphanie Kodjikian. La manipulation a été effectuée sur un MET JEOL 2010 sous une tension d'accélération de 200 kV. L'échantillon est broyé dans un mortier en agate contenant de l'éthanol absolu. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe. Quatre zones ont été analysées. La diffraction électronique montre qu'il y a une inhomogénéité de cristallisation avec des parties amorphes présentant des anneaux de diffusion, des grains mal cristallisés avec parfois du désordre et des grains bien cristallisés. Ces inhomogénéités justifient l'élargissement des bandes d'émissions dans l'échantillon vitrocéramique par rapport à celles du verre, parce que l'émission de la vitrocéramique est la contribution des différents environnements en émission visible.

Cet élargissement des bandes dans les vitrocéramiques a été expliqué par B. Boulard *et al.* [29] d'une part, par l'incorporation d'une partie des ions erbium dans les nanocristaux de LaF₃. La bande d'émission provenant de ces ions dans les nanocristaux est plus large que celle du verre précurseur. D'autre part, l'émission dans la vitrocéramique est la combinaison linéaire de l'émission de la phase vitreuse et celle de la phase cristalline.

En ce qui concerne l'amplitude des transitions, on observe que dans le cas de la vitrocéramique, les composantes sont mieux résolues et les bandes d'émission sont plus intenses, comme le montre le tableau 27. Cette amélioration est attribuée au fait que dans l'échantillon vitrocéramique les ions d'erbium sont incorporés dans une phase cristallisée. Ça peut être dû des ions erbium situés près de l'interface entre la phase amorphe et cristalline qui présente des distorsions [30] et une symétrie plus basse que celle de la vitrocéramique provoquant ainsi une augmentation des probabilités de transition et de transfert résonant entre les ions erbium favorisant ainsi le phénomène d'upconversion.

Tableau 27 Aires relatives des transitions d'erbium ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ par rapport à la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

	${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
ZELAG 1% Eu (V)	0,153	0,657	1,000
ZELAG 1% Eu (VC)	0,219	0,688	1,000

4.3. CONCLUSION

Au cours de cette partie, la photoluminescence en infrarouge et en visible a été étudiée pour les échantillons vitreux et vitrocéramiques ZELAG dopés 0%, 0,1% et 1% Eu après excitation à 972nm. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'effet de la céramisation.

- Dans la première partie nous nous sommes intéressés à la réponse de luminescence en infrarouge. Le maximum des deux spectres est situé autour de 1540 nm aussi bien dans le verre que dans la vitrocéramique. Après céramisation, les ions de l'erbium se sont incorporés dans une phase cristalline où le champ cristallin est plus faible que dans le verre.
- Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés au phénomène d'upconversion infrarouge-visible. Les échantillons présentent les mêmes bandes de fluorescence centrées autour de 525, 550 et 660 nm qui sont respectivement attribuées aux transitions : ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Dans le cas de la vitrocéramique, l'élargissement est supérieur au cas vitreux. Ceci est expliqué par le fait que la phase occupée par l'erbium présente une distorsion, conduisant à une photoluminescence

proche de celle obtenue en environnement vitreux. L'augmentation d'amplitude des transitions dans le cas de la vitrocéramique a été expliquée comme suit :

- Soit par le fait que l'erbium s'incorpore dans une phase cristalline.
- Soit par les ions erbium présent dans l'interface verre vitrocéramique qui avec une symétrie plus basse que la vitrocéramique donnant lieu à une augmentation de la probabilité de transition et de transferts résonants entre les ions d'erbium.

5. Caractérisation des verres et vitrocéramiques ZLAG dopés samarium

5.1. Echantillons

Deux séries d'échantillons de verres et de vitrocéramiques ZLAG dopé samarium, ont été réalisées, avec un pourcentage de samarium de 0,1 % Sm pour l'une, et 1 % Sm pour l'autre. Les quantités d'europium et d'aluminium introduites dans les différents échantillons sont reportées dans le tableau 28. Les échantillons ont été préparés selon le mode opératoire décrit au chapitre 3.

Tableau 28 *Composition des échantillons étudiés*

Echantillons	SmF ₃ (mol%)	ZrF ₄ (mol%)	LaF ₃ (mol%)	AlF ₃ (mol%)	GaF ₃ (mol%)
ZLAG 0,1% Sm	0,1	67	25	0,6	6
ZLAG 1% Sm	1	67	25	0,6	6

5.2. Caractérisation

5.2.1. Spectres de photoluminescence dans le visible

Les spectres de photoluminescence des échantillons vitreux et vitrocéramiques dopés par 0,1% et 1% de samarium sont représentés sur les figures 64 et 65. Les échantillons sont excités par la raie verte à 532nm d'un Laser Nd-YAG doublé, pulsé à 10Hz. Ces spectres sont réalisés à la température de l'azote liquide 77K.

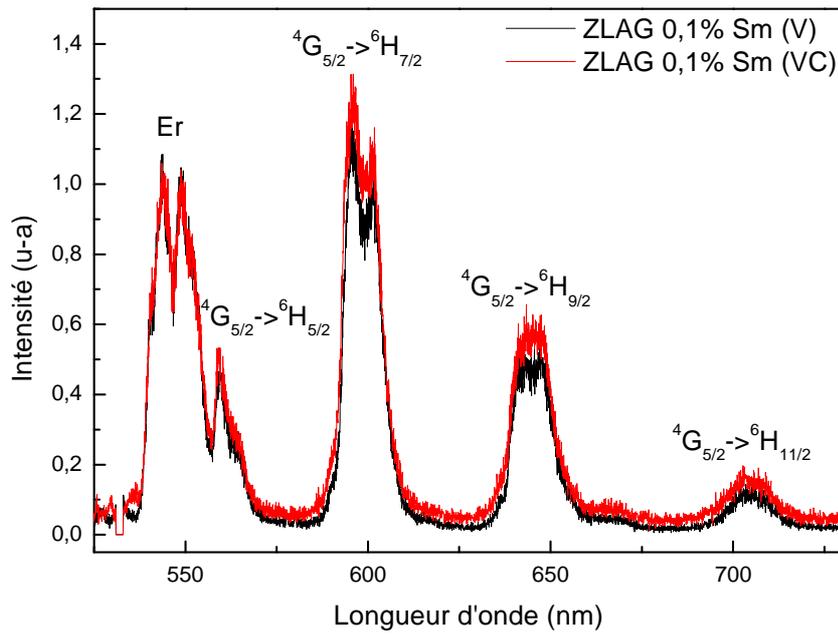


Figure 64 Spectres de photoluminescence après excitation à 532 nm des échantillons ZLAG vitreux et vitrocéramique dopés 0,1% Sm à 77K

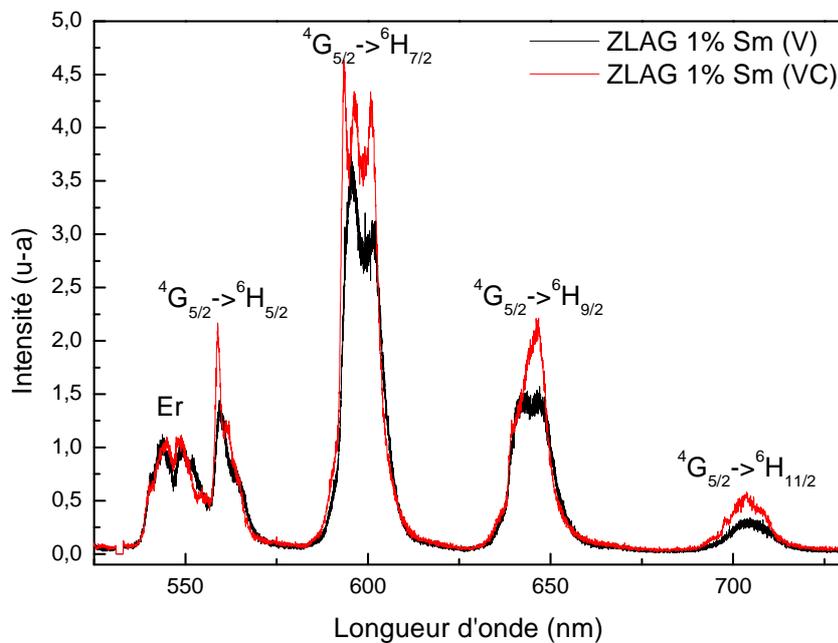


Figure 65 Spectres de photoluminescence après excitation à 532 nm des échantillons ZLAG vitreux et vitrocéramique dopés 1% Sm à 77K

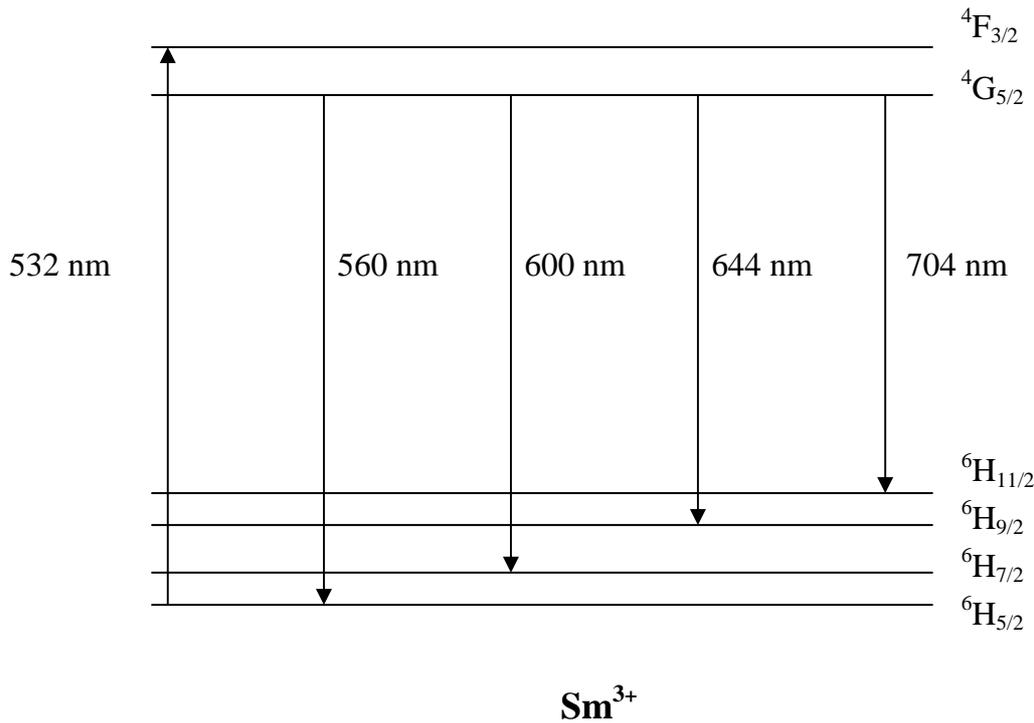


Figure 66 Diagramme des niveaux d'énergie du samarium et transitions observées

Les spectres présentent plusieurs émissions provenant des transitions du samarium et de l'erbium qui est présent en petites quantités dans les échantillons. Les émissions à 560, 600, 644 et 704 nm correspondent aux transitions du samarium provenant du niveau ${}^4G_{5/2}$ vers les niveaux ${}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{9/2}$ et ${}^6H_{11/2}$ respectivement comme indiqué sur le diagramme des niveaux d'énergie du samarium sur la figure 66.

L'émission à 544 nm correspond à la transition de l'erbium ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Dans le cas des échantillons dopés 0,1% Sm, les spectres de luminescence sont pratiquement les mêmes dans les deux cas vitreux et vitrocéramique. Les émissions ne sont pas très intenses et sont presque du même ordre de grandeur que l'émission de la petite quantité d'erbium existante dans les échantillons. On conclut que la terre rare reste en milieu amorphe à faible concentrations.

Contrairement au premier cas de dopage à 0,1% Sm, on voit mieux la contribution du samarium dans les émissions des échantillons dopés 1% Sm. Les raies des émissions de l'échantillon vitrocéramique dopé 1% Sm sont mieux résolues et plus intenses que celles de l'échantillon vitreux. Nous pouvons dire aussi que les ions de samarium dans ce cas de dopage à 1% sont situés majoritairement dans la phase cristalline car les émissions des niveaux Stark ne sont pas complètement résolues.

Tableau 29 Aires relatives des transitions du samarium $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ par rapport à la transition $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ et la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'erbium

	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er)
ZLAG 0% Sm (V)	--	--		--	13,637
ZLAG 0.1% Sm (V)	1,883	7,565	4,163	1,000	13,506
ZLAG 0.1% Sm (VC)	1,673	7,817	3,843	1,000	11,812
ZLAG 1% Sm (V)	2,768	10,028	5,026	1,000	14,774
ZLAG 1% Sm (VC)	2,055	8,179	3,815	1,000	13,367

Le tableau 29 présente les valeurs des aires relatives des transitions de samarium $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ et $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ pour les différents échantillons. Les amplitudes relatives des émissions sont plus importantes dans le cas du dopage à 1% Sm que dans celui à 0,1% Sm. La figure 67 montre l'effet du dopage en samarium. L'amélioration de la luminescence en augmentant le taux de dopage confirme la bonne solubilité des ions de terres rares dans les matrices vitreuse et vitrocéramique, ce phénomène est une caractéristique des matrices fluorées. Par conséquent, on peut dire qu'on n'a pas de transfert significatif d'énergie non radiatif entre les ions de samarium. Parce que dans le cas où les terres rares ne sont pas solubles dans la matrice vitreuse il y a formation d'agrégats [31], avec des tailles plus ou moins grandes selon le taux de dopage. Cet agrégation provoque à son tour une saturation de l'émission induite par la désexcitation par transfert d'énergie entre les ions formant l'agrégat [32].

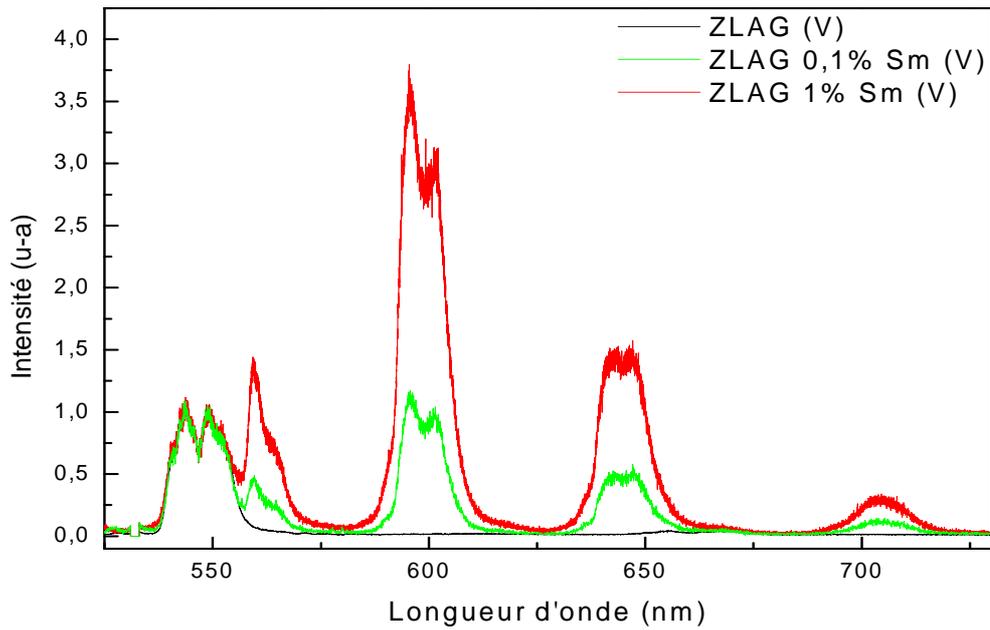


Figure 67 Spectres de photoluminescence des échantillons ZLAG vitreux dopés 0%, 0,1% et 1% Sm à 77K

5.2.2. Mesures des déclin de luminescence

Il est important d'étudier l'évolution temporelle des transitions pour caractériser l'effet de la céramisation sur les ions de samarium. Pour cela, en complément de la photoluminescence, des mesures de déclin de luminescence du niveau $^4G_{5/2}$ ont été effectuées. L'expérience de mesure de durée de vie est détaillée au chapitre 2. Les figures 68 à 71 représentent les courbes de déclin des échantillons verres et vitrocéramique dopés 0,1 et 1% samarium.

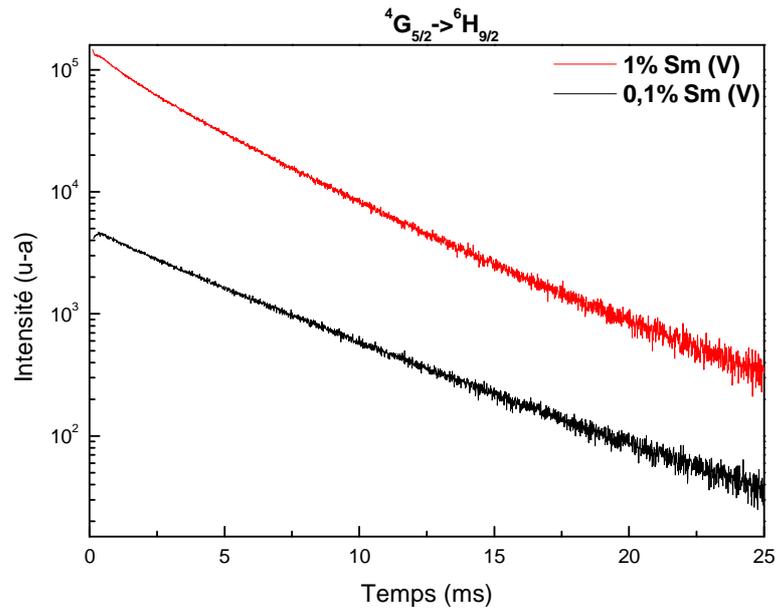


Figure 68 Déclins de photoluminescence du niveau ${}^4G_{5/2}$ après excitation à 532 nm, mesurées sur la transition ${}^4G_{5/2}$ - ${}^6H_{9/2}$ dans les verres ZLAG dopés 0,1 et 1% Sm à 77K

La figure 68 présente le déclin de luminescence du niveau ${}^4G_{5/2}$ pour les échantillons ZLAG dopé à 0,1 et 1% Sm vitreux. Les courbes ne sont pas de simples exponentielles et leurs constantes de temps aux temps longs sont respectivement 5,117 ms et 4,095 ms. Dans le cas du déclin de l'échantillon vitrocéramique représenté sur la figure 69, les constantes de temps sont plus importantes.

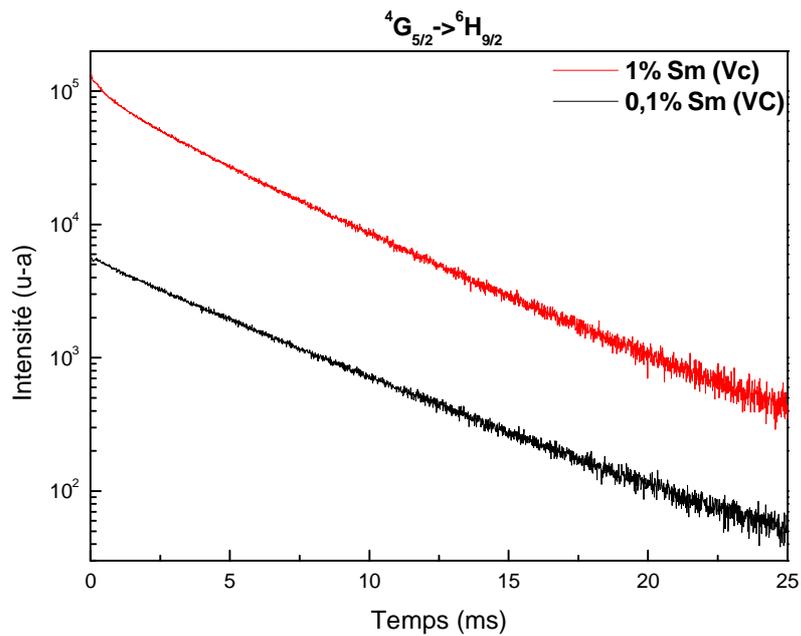


Figure 69 Déclins de photoluminescence du niveau $^4G_{5/2}$ après excitation à 532 nm, mesurées sur la transition $^4G_{5/2}-^6H_{9/2}$ dans les vitrocéramiques ZLAG dopés 0,1 et 1% Sm à 77K

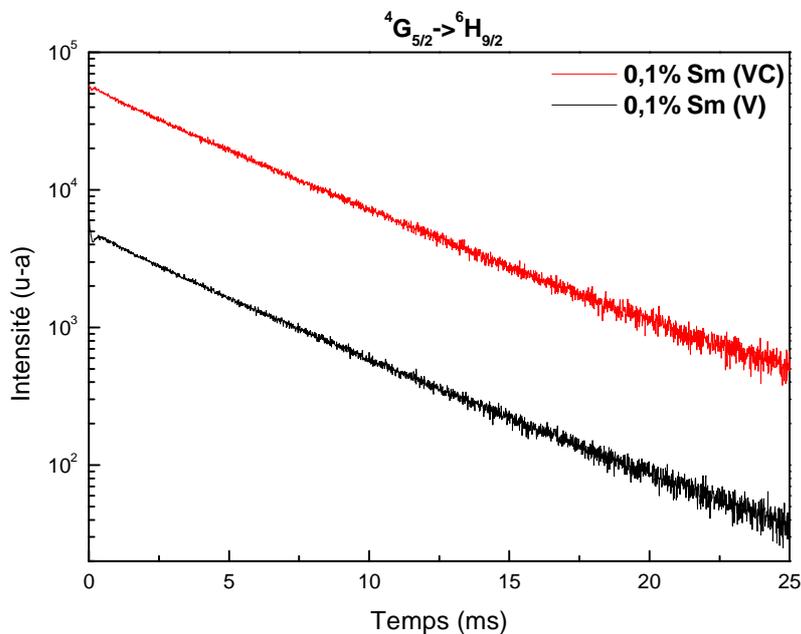


Figure 70 Déclins de photoluminescence du niveau $^4G_{5/2}$ après excitation à 532 nm, mesurées sur la transition $^4G_{5/2}-^6H_{9/2}$ dans les verres et vitrocéramiques ZLAG dopés 0,1% Sm à 77K

La figure 70 présente le déclin de luminescence du niveau ${}^4G_{5/2}$ pour les échantillons ZLAG dopé à 0,1% Sm vitreux et vitrocéramique. Les courbes ne sont pas des exponentielles simples, avec des constantes de temps aux temps longs 5,117 ms et 5,186 ms respectivement. En ce qui concerne le dopage à 1% Sm pour les échantillons vitreux et vitrocéramique, les déclins représentés sur la figure 71 sont de nature semblable au cas précédent avec des constantes de temps 4,095 ms et 4,228 ms.

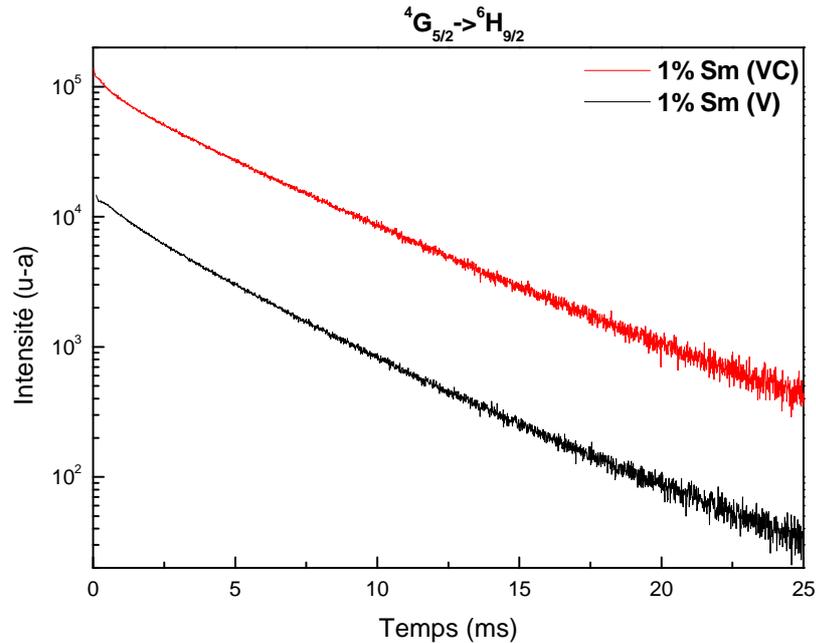


Figure 71 Déclins de photoluminescence du niveau ${}^4G_{5/2}$ après excitation à 532 nm, mesurées sur la transition ${}^4G_{5/2}$ - ${}^6H_{9/2}$ dans les verres et vitrocéramiques ZLAG dopés 1% Sm à 77K

Tableau 30 *Durée de vie aux temps courts du niveau $^4G_{5/2}$ des échantillons vitreux et vitrocéramique dopés à 0,1% Sm et 1% Sm. τ_1 est la durée de vie plus longue, A_1 l'amplitude associée, τ_2 est la durée de vie plus courte et A_2 l'amplitude associée*

	τ_1 (ms)	A_1	τ_2 (ms)	A_2	$\tau_1 * A_1$	$\tau_2 * A_2$	$(\tau_1 * A_1)/(\tau_2 * A_2)$
ZLAG 0.1% Sm (V)	5,1	4136,3	2,0	889,6	21167,2	1786,3	11,9
ZLAG 0.1% Sm (VC)	5,2	4979,2	1,6	736,2	25822,5	1200,4	21,5
ZLAG 1% Sm (V)	4,1	9614,6	1,4	5254,9	39375,8	7561,7	5,2
ZLAG 1% Sm (VC)	4,2	8975,3	0,6	4037,7	37946,3	2529,5	15,0

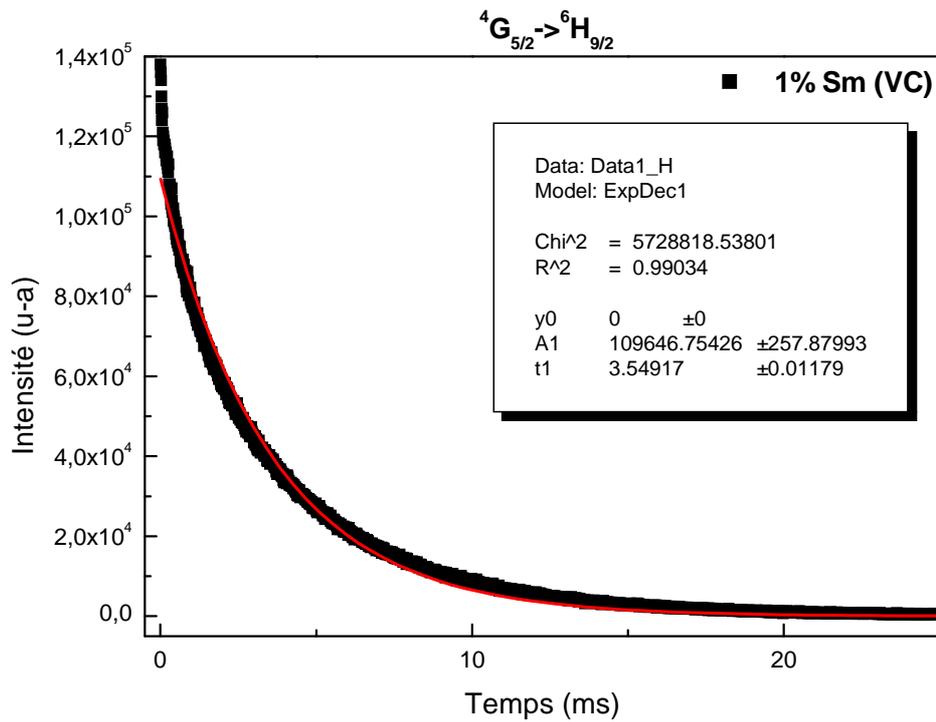


Figure 72 *Ajustement par une seule exponentielle du déclin de luminescence de la transition $^4G_{6/2} \rightarrow ^8H_{9/2}$ pour l'échantillon vitrocéramique ZLAG-1% Sm*

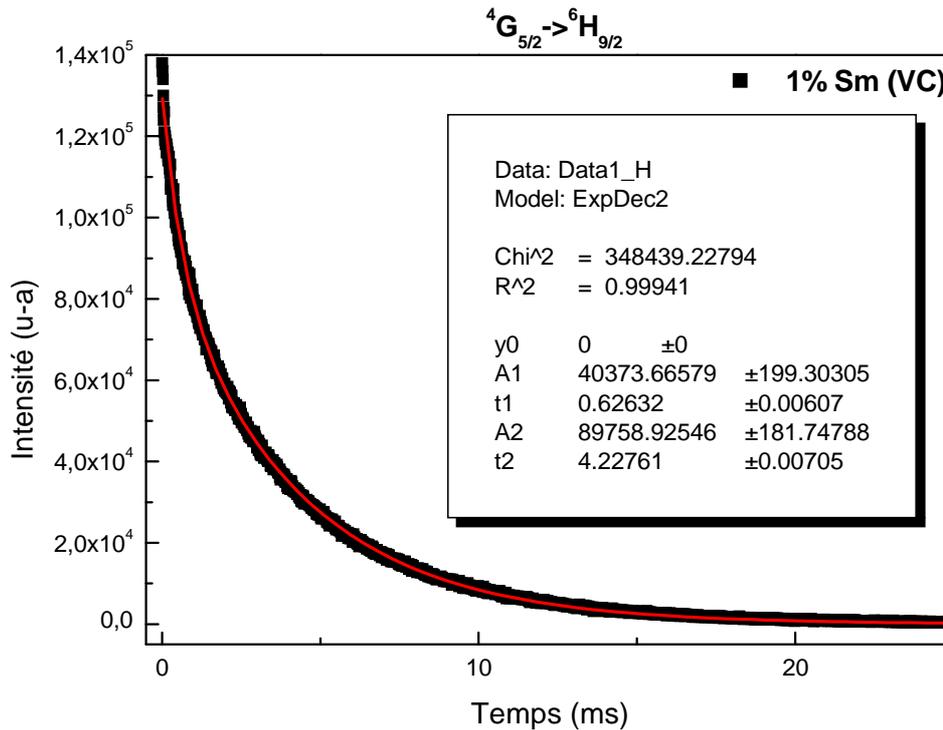


Figure 73 Ajustement par deux exponentielles du déclin de luminescence de la transition ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ pour l'échantillon vitrocéramique ZLAG-1% Sm

Les figures 72 et 73 présentent un exemple d'ajustement par une et par deux exponentielles. On constate que l'ajustement du déclin par deux exponentielles décrit mieux le déclin représenté. Le caractère non exponentiel est le signe d'une inhomogénéité des sites. Les déclins sont approximés par deux exponentielles. Chacune des exponentielles correspond au déclin d'une classe de sites. Le tableau 30 présente les durées de vie τ_i aux temps courts et aux temps longs des différents échantillons ainsi que leurs amplitudes associées A_i . En évaluant le rapport de l'amplitude intégrée ($\tau_i * A_i$) de la première composante du déclin sur l'amplitude intégrée de la seconde, on obtient d'une part, des valeurs qui varient en fonction de la concentration en samarium et d'autre part, des valeurs qui varient d'une manière plus significative avant et après céramisation. Ceci rend compte de l'existence de divers environnements dans les échantillons. Les durées de vie du niveau ${}^4G_{5/2}$ des échantillons dopés 0,1 % Sm et 1% Sm varient de 5,1 et 4,1 ms à 5,2 et 4,2 ms respectivement après céramisation. On constate que le déclin est plus lent dans les vitrocéramiques, ceci reflète la diminution des relaxations non-radiatives après céramisation et la haute symétrie de la phase

vitrocéramique par rapport à celle du verre, indiquant ainsi que les ions de samarium se mettent en environnement cristallin. On remarque aussi que dans le cas du verre et de la vitrocéramique, la durée de vie du niveau $^4G_{5/2}$ diminue lorsque la quantité de samarium augmente. Ceci peut être expliqué par l'augmentation des transferts non radiatifs entre les ions de terres rares, jouant un rôle de plus en plus important lorsque la distance entre ces ions diminue.

D'autres auteurs tels que G. Alombert-Goget *et al.* [7] et G. Lakshminarayana *et al.* [33] ont travaillé sur des matrices d'oxyde de verres et vitrocéramiques dopés samarium. Ils ont trouvé des durées de vie moins importantes par rapport à celle qu'on a trouvé reflétant ainsi la diminution des transitions non radiatives dans le cas des matrices fluorées.

5.2.3. Mesure d'EXAFS

Les échantillons ZLAG dopés samarium ont été préparé dans le but de faire des mesures d'EXAFS, et les combinés aux données des simulations par dynamique moléculaire afin d'avoir une description complète de l'ordre locale. Toutes les mesures sont faites, mais les traitements numériques sont en cours de dépouillement.

5.3. CONCLUSION

- Les échantillons dopés 0,1% Sm ne présentent pas de gros changement avant et après céramisation : il est difficile de conclure sur l'environnement des terres rares dans ce cas.
- Dans les échantillons dopés 1% Sm, la vitrocéramique présente un spectre de luminescence avec des raies mieux résolues que dans l'échantillon vitreux. L'augmentation du taux de dopage améliore la luminescence, ceci est un signe de la bonne solubilité du samarium dans la matrice.
- Les déclins de luminescence présentent un caractère non exponentiel, ce qui révèle l'inhomogénéité des sites. Ces déclins ont été ajustés par deux exponentielles ce qui révèle l'existence de deux types d'environnements distincts dans les échantillons.
- Les durées de vie sont plus importantes dans le cas du dopage à 0,1% que celui à 1%. Cette augmentation traduit les transferts qui ont eu lieu en augmentant la quantité de samarium dans l'échantillon.

- Le dopage par le samarium ne donne pas une idée précise sur la structure du verre comme dans le cas du dopage par l'euporium. Tout ce qu'on peut dire c'est que le samarium se met préférentiellement dans la phase cristalline.
- Des mesures d'EXAFS ont été faites, il reste à les dépouiller

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] M. Dejneka, E. Snitzer and R.E. Riman, *J. Lumin.* 65 (1995) 227
- [2] Reisfeld, R., Y. Eckstein. *J. Non-Cryst. Solids* 15: 125–140, 1974
- [3] Shinn, M. D., W. A. Sibley, M. G. Drexhage, R. N. Brown. *Phys. Rev. B* 27:6635–6648, 1983
- [4] Y. Dwivedi, Anita Rai, S.B.Rai. *Journal of Luminescence* 129 (2009) 629–633
- [5] J.L. Adam, V. Poncon, J. Lucas and G. Boulon, *J. Non-Cryst. Solids* 91 (1987) 191
- [6] M.J. Weber, in: *Optical Properties of Ions in Crystals*, ed. H.M. Crosswhite and H.W. Moos (Wiley-Interscience, New York, 1967)
- [7] V. Lavin, P. Babu, C.K. Jayasankar, I.R. Martin, and V.D. Rodriguez. *Journal of Chemical Physics*, 115(23) :10935–10944, 2001
- [8] Guillaume Alombert-Goget. *Spectroscopies et modélisation de verres de silice dopés d'ions de terre rare - influence du co-dopage*. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2007.
- [9] C. Brecher and L. a. Riseberg, *Phys. Rev. B* 21, 2607 (1980)
- [10] V. D. Rodriguez, V. Lavin, U.R. Rodriguez, and I. R. Martin, *Opt. Mater.* 13, 1 (1999)
- [11] V. Lavin, P. Babu, C. K. Jayansankar, I. R. Martin, V. D. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* 115, 23 (2001)
- [12] G. Pucker, K; Gatterer, H; P. Fritzer, M. Bettinelli, and M. Ferrari, *Phys. Rev. B* 53, 6225 (1996)
- [13] C. Brecher and L. A. Riseberg, *Phys; Rev. B* 13, 81 (1976)
- [14] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin and P. Nùnez. *Journal of Applied Physics*, Vol 94, Number 4 15 August 2003
- [15] Reisfeld, R., *et al.*. *J. Solid State Chem.* 48:323–332, 1983
- [16] Eyal, M., R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, B. Bendow. *Chem. Phys. Lett.* 139:395–400, 1987
- [17] Reisfeld, R., *et al.*. *J. Solid State Chem.* 41:253–261, 1982
- [18] S. Tanabe, S. Yoshii, K. Hirao and N. Soga ; *Phys Rev B* 45 4620 (1992)
- [19] F. Auzel, D. Meichenin, H. Poignat ; *electron, Lett.* 24 (1988) 1463
- [20] M. C. Brierley, P. W. France, *Electron. Lett.* 23 (1987) 851
- [21] M. C. Brierley, P. W. France, *Electron. Lett.* 24 (1988) 935
- [22] H. Berthon, C. K. Jorgensen, *Opt. Lett.* 15 (1990) 1100

- [23] G.S. Maciel, L. de S. Menezes, A.S.L. Gomes. Cid, B. de Araujo, Y. Messaddeq, A. Florez, M. A. Aegerter ; IEEE Phot. Techni. Lett. 7 (1995) 1474
- [24] Yuhu Wang, Junichi Ohwaki; Appl. Phys. Lett. 63, 3268 (1993)
- [25] Kazuyuki Hirao, Katsuhisa Tanaka, Masaya Makita, and Naohiro Soga; J. Appl. Phys. 78, 3445 (1995)
- [26] Matthew J. Dejneka, Journal of Non-Crystalline Solids; Volume 239, Issues 1-3, 1 October 1998, Pages 149-155
- [27] O. Peron, Thèse de doctorat, Université du Maine Rennes 2007
- [28] A. Montéville, Thèse de doctorat, Université de Rennes, (2000)
- [29] B. Boulard, O. Péron, Y. Jestin, M. Ferrari, C. Duverger-Arfulso; Journal of Luminescence 129 (2009) 1637–1640
- [30] Xiao-jun Wang, S. H. Huang, R. Reeves, W. Wells, M. J. Dejneka, R. S. Meltzer and W. M. Yen. Journal of Luminescence Volumes 94-95, December 2001, Pages 229-233
- [31] N. D. Afify and G. Mountjoy, Physical Review B 79, 024202 (2009)
- [32] F. Auzel and P. Goldner, Optical Materials, Vol 16, Issues 1-2, February-March 2001, Pages 93-103
- [33] G. Lakshminarayana, Hucheng Yang, Yu Teng and Jianrong Qiu, Journal of Luminescence 129 (2009) 59–68

CHAPITRE 5 : Simulation Numérique des Verres à base de Fluorozirconates

TABLES DES MATIERES

1.	INTRODUCTION	157
2.	MODELISATION DE L'ECHANTILLON VITREUX A BASE DE ZRF₄-LAF₃ DOPE 1% EU... 157	
2.1.	PROCEDURE DE SIMULATION	157
2.2.	STRUCTURE DU VERRE SIMULE	159
2.2.1.	<i>CONCLUSION</i>	163
2.3.	ENVIRONNEMENT DE L'EUROPIUM DANS LE VERRE	163
2.4.	DETERMINATION DE LA GEOMETRIE DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DE LA TERRE RARE	167
2.5.	FONCTIONS DE DISTRIBUTIONS ANGULAIRES	169
3.	SIMULATION DES ECHANTILLONS VITREUX A BASE DE ZRF₄-LAF₃ DOPES 1%, 2%, 5%, 12% ET 15% EU..... 173	
3.1.	INTRODUCTION	173
3.2.	STRUCTURE DES VERRES SIMULES	174
3.3.	CHAMP CRISTALLIN AUTOUR DES IONS EU ³⁺	180
3.3.1.	<i>Calcul du champ cristallin</i>	180
3.3.2.	<i>Etude de l'effet de la concentration d'europium sur la force du champ cristallin</i>	181
4.	MODELISATION DE L'ECHANTILLON VITROCERAMIQUE A BASE DE ZRF₄-LAF₃ DOPE 1% EU	183
	BIBLIOGRAPHIE.....	185

CHAPITRE 5. Simulation Numérique des Verres à base de Fluorozirconates

1. Introduction

Dans cette partie consacrée à la simulation par dynamique moléculaire (MD) [1, 2], nous allons présenter des calculs qui ont pour but de permettre de mieux comprendre la structure autour de la terre rare et de remonter au calcul de la force du champ cristallin. L'intérêt de la méthode employée est d'introduire dans la structure vitreuse des ions luminescents, et d'en déterminer l'environnement. A partir de cet environnement, il est possible de calculer le champ cristallin éprouvé par l'ion luminescent et de remonter à sa spectroscopie. L'ion europium est utilisé comme sonde de façon à mettre en évidence d'une part, la formation éventuelle d'agrégats suivant la concentration en terre rare, autrement dit de vérifier la solubilité des terres rare dans les verres fluorés ce qui est un des points forts des verres fluorés, et d'autre part, pour estimer les paramètres de champ cristallin en fonction de la coordinence de la terre rare.

2. Modélisation de l'échantillon vitreux à base de ZrF_4-LaF_3 dopé 1% Eu

2.1. Procédure de simulation

Notre but est de simuler les échantillons ZLAG et ZELAG qu'on a caractérisés par différentes expériences. Le problème qui se pose est que nous avons 6 à 7 constituants ce qui complique un peu la tâche de simulation par rapport aux verres de silices où on travaille avec deux ou trois constituants. C'est pour cela que nous allons simuler un verre qui comporte seulement les constituants principaux des verres (les formateurs de réseau + le dopant) ZLAG qui sont : Zr, La, F et Eu. Donc le premier calcul sera effectué sur le verre ZLF (ZrF_4 et LaF_3) dopé par 1% d'europium afin d'étudier l'influence de la structure sur les propriétés optiques des ions Eu^{3+} . Pour ce calcul, nous avons simulé un échantillon de 19333 atomes dans une boîte cubique d'arête 68,64 Å et de compositions:

41 Eu, 2949 Zr, 1106 La et 15237 F

Au cours du calcul, l'algorithme de Verlet est utilisé pour intégrer les équations classiques de Newton décrivant le mouvement des 19333 atomes dans la boîte de simulation. Le potentiel interatomique choisi dans le calcul est celui de Born-Huggins-Meyer (BHM). Ce

dernier est composé de deux parties en plus du terme coulombien : un terme qui décrit la répulsion entre les atomes et un deuxième terme qui décrit les effets attractifs, et qui s'écrit comme suit :

$$V_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{(\sigma_{ij} - r_{ij})}{\rho_{ij}}\right) + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Tableau 31: Paramètres du potentiel BHM

	Eu-Eu	Eu-Zr	Eu-La	Eu-F	Zr-Zr	Zr-La	Zr-F	La-La	La-F	F-F
$A_{ij}(10^{-3} \text{ eV})$	6,50	6,40	0,00	7,20	6,30	222,70	7,00	207,80	148,40	7,80
$\sigma_{ij} (\text{Å})$	3,02	2,89	0,00	3,01	2,76	3,31	2,88	3,50	2,99	3,00
$\rho_{ij} (\text{eV Å}^6)$	6,67	6,80	0,00	6,06	6,94	3,33	6,17	3,33	3,33	5,56

Le tableau 31 présente les paramètres du potentiel [3, 4] utilisés pour la simulation. La procédure de simulation est comme suit : nous équilibrons le système à une température dans l'ensemble canonique (NVT) sur une échelle de 5000 pas, avec un temps de pas fixé à 0,001 picoseconde suivi d'une relaxation avec le même nombre de pas à énergie constante dans l'ensemble microcanonique (NVE), afin de permettre à la structure de relaxer vers une configuration stable à cette énergie. Le verre est produit selon la procédure suivante : l'échantillon est porté à partir de 300K à une température de 10000K. Ensuite il est refroidi à 300K en passant par plusieurs étapes comme le montre figure 74. Pendant la dernière étape, à 300K, on enregistre les données statistiques qui permettront de calculer les fonctions de distribution statistiques.

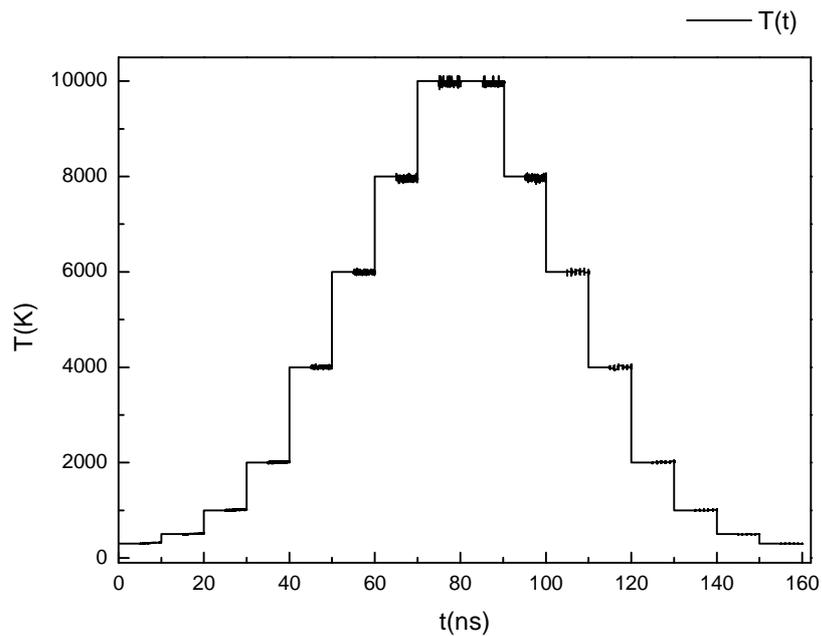


Figure 74 Evolution de la température lors du chauffage et du refroidissement

2.2. Structure du verre simulé

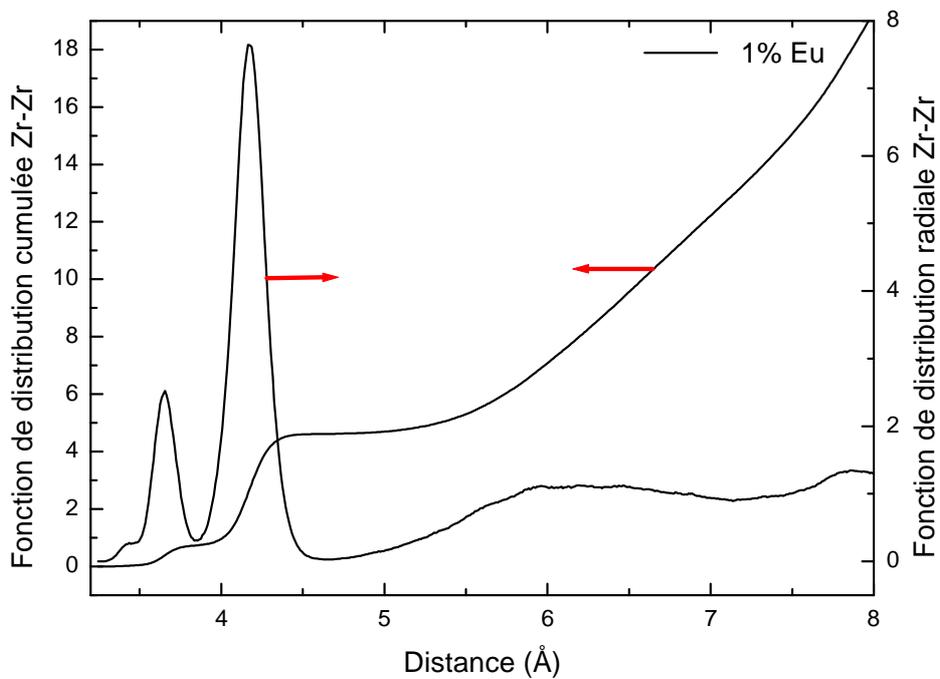


Figure 75 les fonctions de distribution radiale et cumulée Zr-Zr

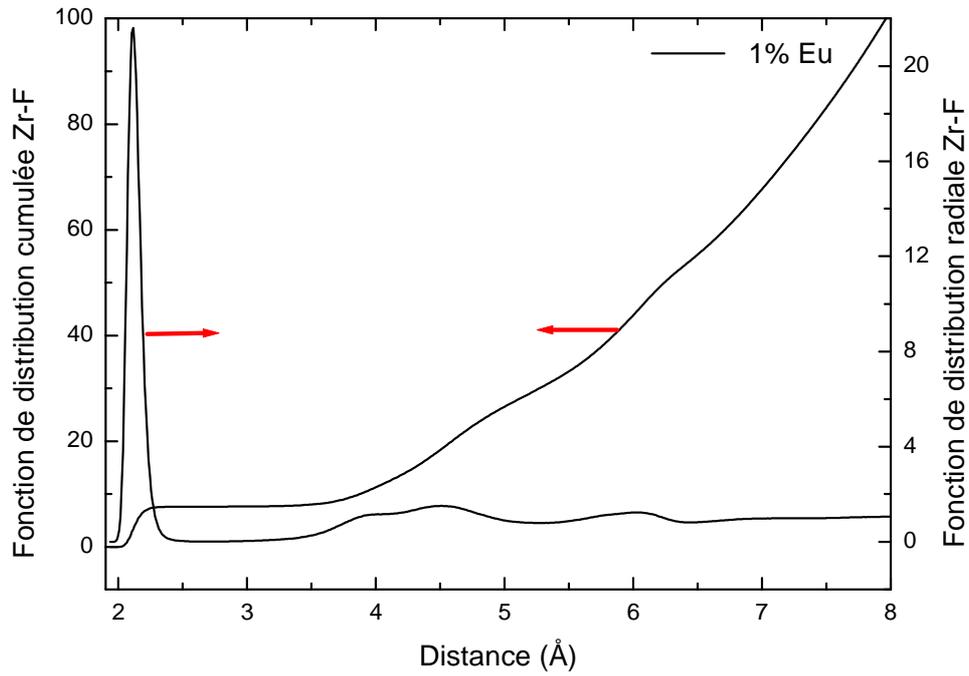


Figure 76 les fonctions de distribution radiale et cumulée Zr-F

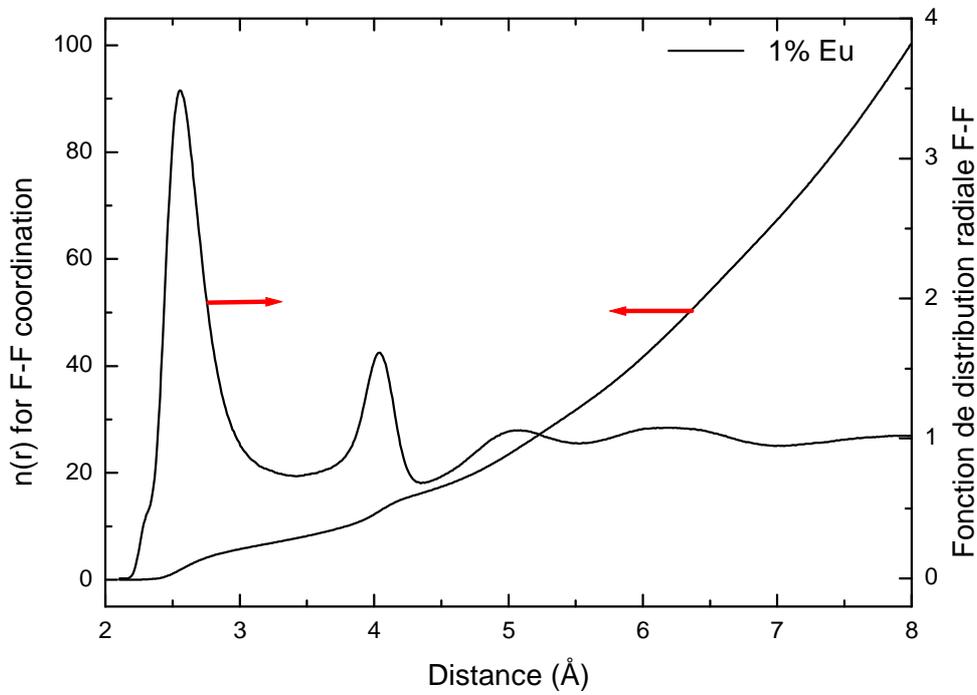


Figure 77 les fonctions de distribution radiale et cumulée F-F

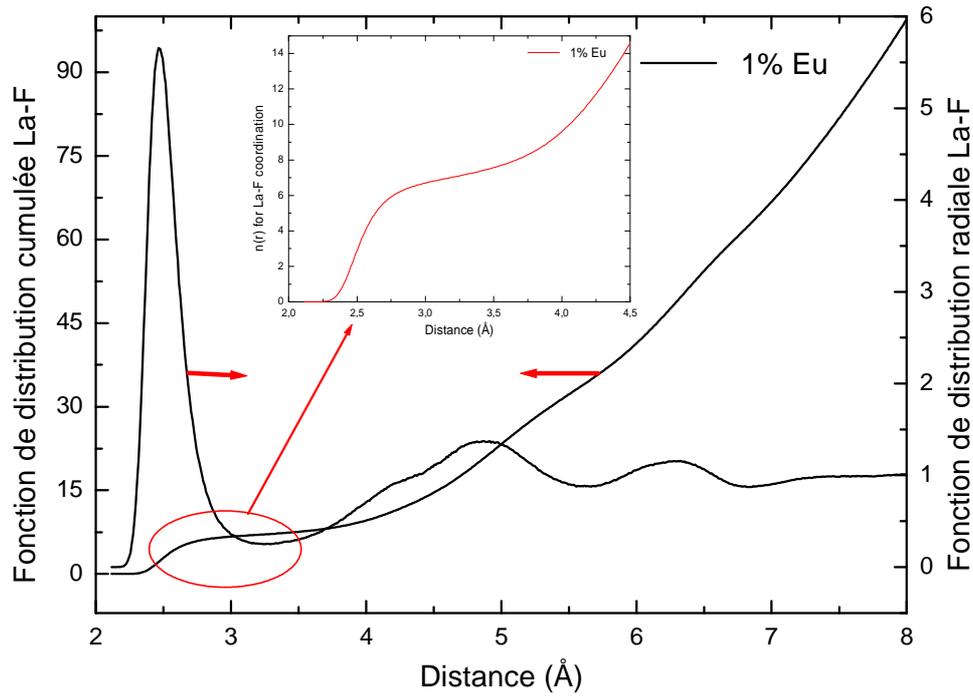


Figure 78 les fonctions de distribution radiale et cumulée La-F

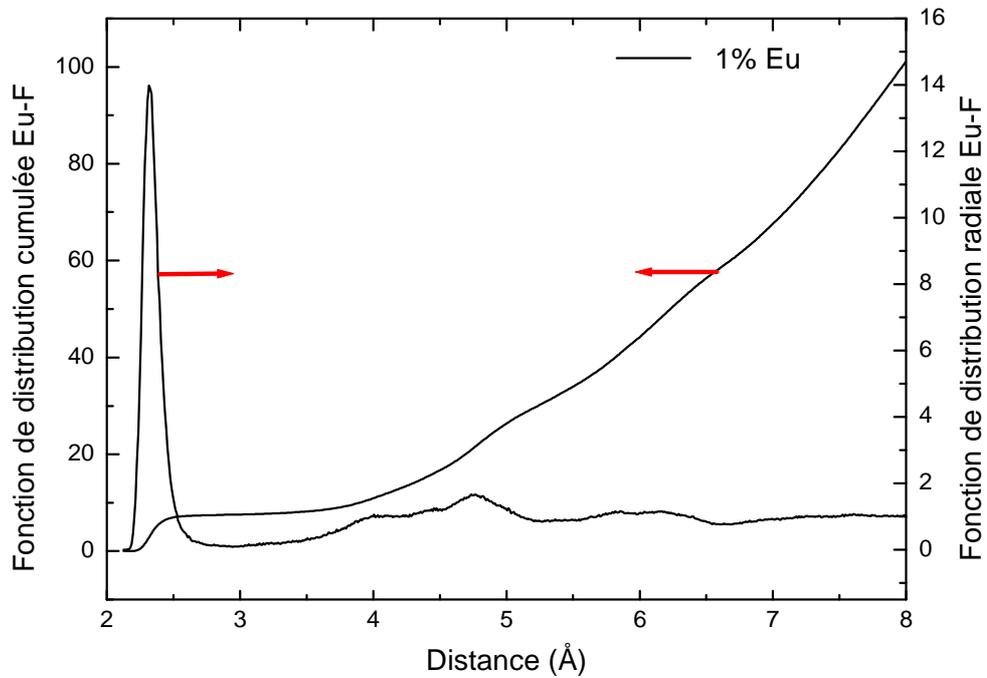


Figure 79 les fonctions de distribution radiale et cumulée Eu-F

Les fonctions de distribution radiale et cumulée respectivement $g(r)$ et $n(r)$, pour Zr-Zr, Zr-F, F-F, La-F et Eu-F dans le verre simulé ZLF : 1% Eu à 300 K sont présentées dans sur les figures 75 à 79. Le premier pic de $g(r)$ est bien marqué pour toutes les paires d'ions dans le verre à 300 K à part la paire Zr-Zr (figure 75) qui présente un pic moins marqué à 3,66 Å et qui est précédé par un épaulement à 3,44 Å qui traduit l'existence de plus d'une géométrie de zirconium. Les fonctions de distribution de la paire MF, pour M = Zr, La et Eu, sont également assez bien définies au-delà du premier pic, en indiquant l'existence d'une structure à moyenne distance, en particulier pour Zr-F. Le tableau 32 résume les positions des pics à 300K. Les valeurs entre parenthèses dans le tableau représente la position de l'épaulement précédant le 1^{er} pic de la paire.

Tableau 32: Positions des pics des paires Zr-Zr, Zr-F, La-F, Eu-F et F-F et leurs coordinations

Pair d'ion	1 ^{er} pic	2 ^{eme} pic	Coordination moyenne
Zr-Zr	(3,44) 3,66	4,17	4,62
Zr-F	2,12	-	7,65
La-F	2,47	(4,28) 4,87	7,16
Eu-F	2,32	-	7,53
F-F	(2,29) 2,56	4,04	7,75

Les fonctions de distributions cumulées des paires Zr-F, La-F, Eu-F, Zr-Zr et F-F présentent des plateaux à 7.65, 7.16, 7.53, 4.62 et 7.75 respectivement comme indiqué dans le tableau 32. La valeur non-entière de la coordination des ces éléments est due à la présence de deux types d'ions, l'un de coordination 7 et l'autre de coordination 8 comme on verra plus loin sur les tableaux de statistiques. Les valeurs de coordination et positions des pics de l'euporium sont similaires à celles de d'autres familles de verre tels que les verres ZBN, et les verres ZBLAN. S. Gruenhut et al [5] ont simulé la structure du verre à base de Zr/Ba/Na. Ils ont montré que le zirconium joue le rôle principal dans la détermination de la structure et que les ions de baryum et de sodium sont irrégulièrement distribués à travers la structure vitreuse. La coordination moyenne du zirconium en fluor est alors égale à 7,21. Et la structure que forment les ions de fluor autour du zirconium est une structure octaédrique déformée. Un

travail similaire a été fait par M. T. Harrison et al [6] sur un verre ZBLANP dopé europium. Les fonctions de distribution radiales de paire M-F (M=Zr, Ba et Na) sont assez bien définies au delà du premier pic en particulier pour Zr-F. le tableau 33 présente les positions des pics. Les fonctions de distribution cumulées présentent des plateaux à 7.6, 8.5, 6.0 et 7.5 pour Zr, La, Al et Eu avec l'atome de fluor.

Tableau 33: Positions des pics des Zr-Zr, Zr-F, F-F, Ba-F, Na-F et Eu-F [6]

Paire d'ion	1 ^{er} pic (Å)	2 ^{eme} pic (Å)	3 ^{eme} pic (Å)	Coordination moyenne M-F
Zr-Zr	(3,65) 4,05	(7,75)	--	--
Zr-F	2,05	4,15	5,85	7,60
F-F	2,50	2,85	--	--
Ba-F	2,65	4,85	8,25	9,00
Na-F	2,30	4,65	--	7,00
Eu-F	2,25	4,35	--	7,50

2.2.1. CONCLUSION

- La boîte de simulation est un cube de 19333 atomes d'arrête 68,64 Å. Le verre simulé ZLF-1% Eu simulé est de composition : 41 Eu, 2949 Zr, 1106 La et 15237 F.
- Le potentiel utilisé est le potentiel Born-Huggins-Meyer en plus du terme coulombien.
- Les valeurs de coordination des paires M-F (M=Zr, La, Eu) présentent des valeurs non entières. Ceci est signe de la présence d'au moins deux types d'environnement présentant des coordinations différentes.

2.3. Environnement de l'europium dans le verre

Les figures 80 à 82 présentent les fonctions de distributions radiales et cumulées Eu-Eu, Eu-Zr et Eu-La des échantillons.

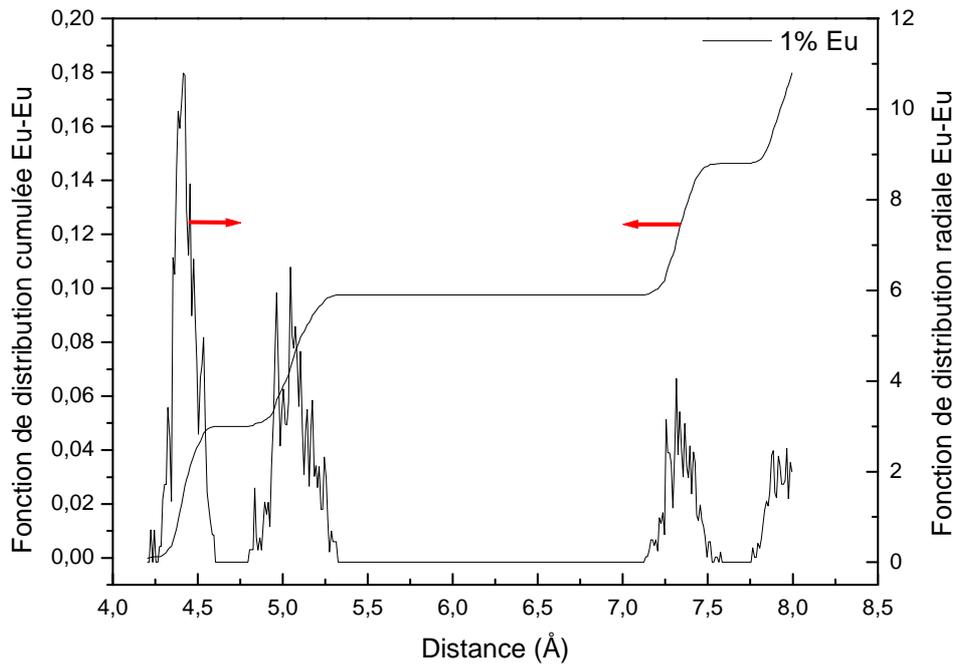


Figure 80 les fonctions de distribution radiale et cumulée Eu-Eu

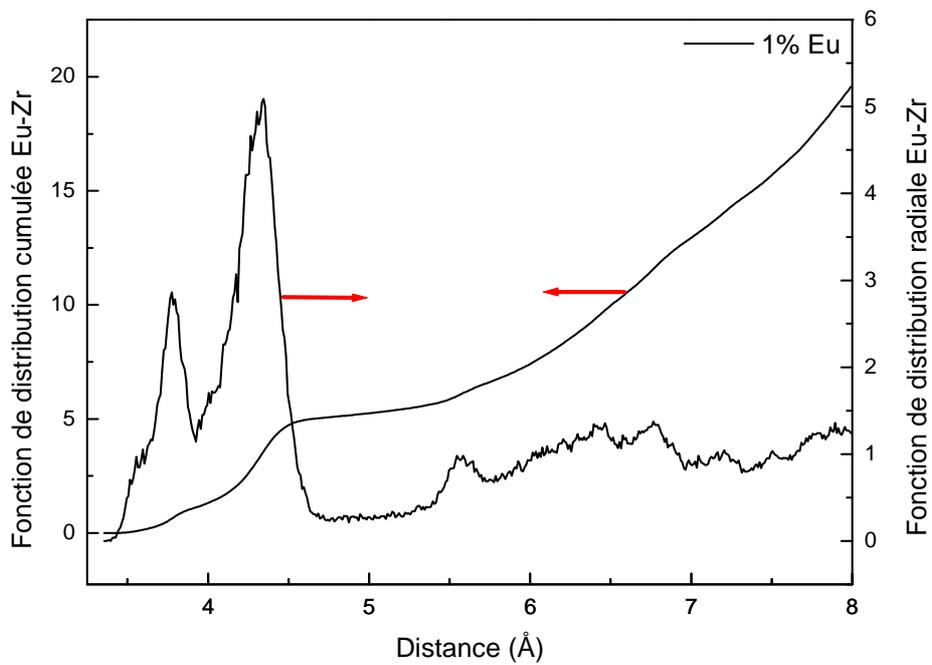


Figure 81 les fonctions de distribution radiale et cumulée Eu-Zr

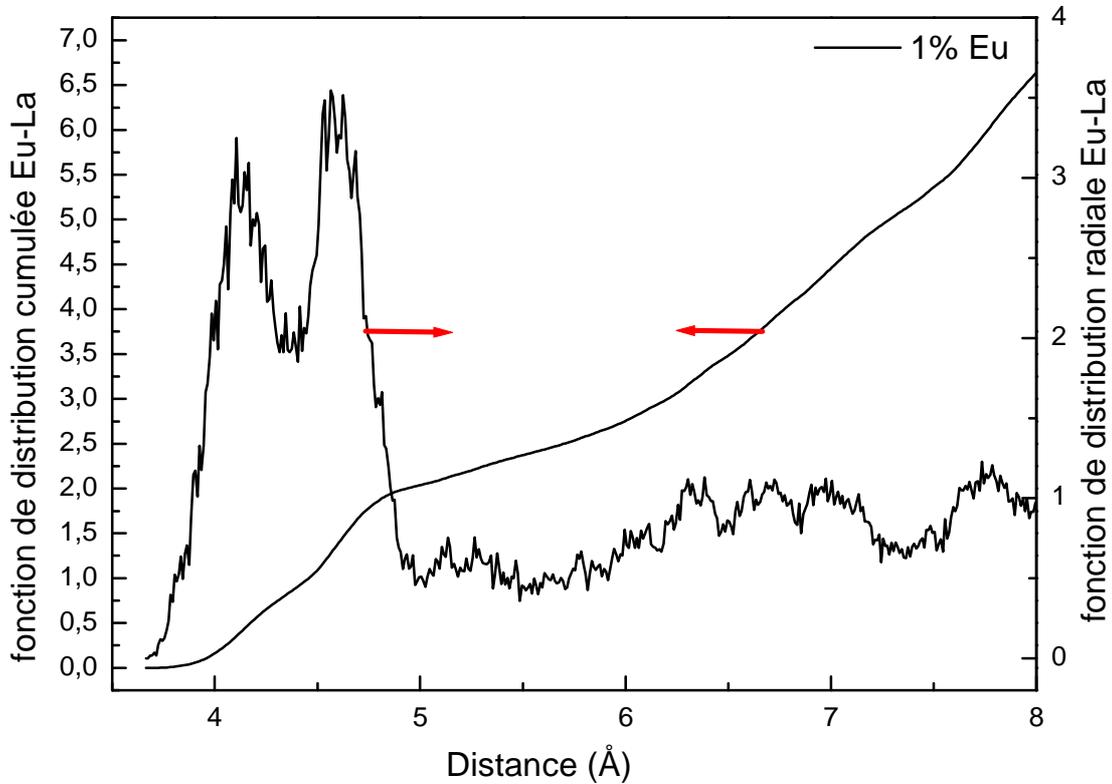


Figure 82 les fonctions de distribution radiale et cumulée Eu-La

On remarque que la fonction de distribution radiale Eu-Eu est extrêmement bruitée du fait de la faiblesse de l'événement statistique. Les distances interatomiques moyennes Eu-Eu, Eu-Zr et Eu-La sont respectivement d'environ 4,43 Å, (3,78 Å) 4,35 Å et (4,11 Å) 4,57 Å avec des coordinences de 0, (1) 5 et (0) 2 respectivement, comme indiqué sur le tableau 34. Les valeurs entre parenthèses présentées ci-dessus et sur le tableau 34, présentent respectivement la position de l'épaule précédent le pic maximum de la fonction de distribution et la coordination correspondante à cet épaule. Ceci montre que les atomes d'euporium sont éloignés les uns des autres dans une phase (La, Zr). Autrement dit, nous pouvons dire qu'il n'y a pas de cluster d'euporium dans le verre simulé.

Tableau 34: Positions des pics des Eu-Eu, Eu-Zr et Eu-La et leurs coordinations

Paire d'ion	1 ^{er} pic	2 ^{eme} pic	Coordination moyenne
Eu-Eu	4,43	-	0
Eu-Zr	(3,53) 3,78	4,35	(1,12) 5,16
Eu-La	4,11	4,57	(0) 2,16

Pour vérifier ce résultat on peut faire une statistique sur l'environnement entourant chaque atome. Le tableau 35 présente ces statistiques en nombre de cas et en pourcentage concernant les coordinations les atomes d'euporium, de zirconium et de lanthane avec le fluor ainsi que leurs deuxièmes voisins. Ces résultats sont obtenus en utilisant les rayons de coupure suivants : $r_c(\text{Eu-F})=3,00 \text{ \AA}$, $r_c(\text{Zr-F})=2,70 \text{ \AA}$ et $r_c(\text{La-F})=3,25 \text{ \AA}$. Ces valeurs correspondent au premier minimum de la fonction de distribution radiale des différentes paire M-F (M=Eu, Zr et La).

Tableau 35: Statistiques des coordinations des atomes d'Euporium, de zirconium et de Lanthane. La 1^{ere} colonne : coordination de l'espèce. La 2^{eme} colonne : nombre de cas rencontré (en pourcentage). La 4^{eme} colonne : pourcentage des atomes de l'espèce étudié qui ont l'euporium comme deuxième voisin. La 5^{eme} colonne : pourcentage des atomes de l'espèce étudié qui ont le zirconium comme deuxième voisin. La 6^{eme} colonne : pourcentage des atomes de l'espèce étudié qui ont le lanthane comme deuxième voisin

ZLF 1% Eu					ZLF 1% Eu				
Eu					Zr				
Coordinations en fluor	nombre de cas (%)	deuxième voisin			Coordinations en fluor	nombre de cas (%)	deuxième voisin		
		Eu en %	Zr en %	La en %			Eu en %	Zr en %	La en %
5	0	0,0	0,0	0,0	5	0	0,0	0,0	0,0
6	4,9	0,0	16,9	0,0	6	0,2	0,0	13,0	5,1
7	41,5	0,2	13,2	6,3	7	36,1	0,2	13,0	6,1
8	46,3	0,3	13,6	5,2	8	62,7	0,2	13,4	5,3
9	7,3	0,8	11,7	6,7	9	1,0	0,4	14,1	3,8
10	0,0	0,0	0,0	0,0	10	0,0	0,0	0,0	0,0

ZLF 1% Eu				
La				
Coordinations en fluor	nombre de cas (%)	deuxième voisin		
		Eu en %	Zr en %	La en %
5	1,7	0,2	13,4	4,4
6	22,5	0,2	14,1	3,9
7	46,0	0,2	14,0	4,1
8	25,8	0,3	13,9	4,3
9	3,6	0,5	13,5	4,6
10	0,4	0,0	11,6	6,9

On remarque que pour les ions d'euporium, les coordinations de 7 et 8 sont dominantes : ces derniers prennent comme deuxième voisin le zirconium et le lanthane en majorité après l'environnement fluoré. Les europiums deuxièmes voisins sont d'une très faible quantité. Ce qui permet de dire que ces derniers sont bien dispersés dans la matrice vitreuse sans formation de clusters. La statistique de cluster montre qu'on n'a que deux paires d'ions d'euporium (Eu, Eu) tandis que les 37 ions d'euporium se trouvent séparés les uns des autres. Autrement dit, le dopage à 1% d'euporium est bien soluble dans le mélange. L'étude de l'évolution de la structure autour de la terre rare en fonction de la fraction du dopant dans le mélange sera traitée dans le paragraphe 3.

2.4. Détermination de la géométrie de l'environnement local de la terre rare

L'ion Eu^{3+} semble adopter les coordinations 7 et 8 qui sont parmi les configurations possibles d'une terre rare dans un environnement fluoré. La coordination 7 par exemple se trouve dans K_2GdF_5 [7] où la sphère de coordination est décrite par un octaèdre monochapeau. Cette coordination caractérise aussi le $\beta\text{-KYb}_2\text{F}_7$ qui est décrite par une bipyramide à base pentagonale [8]. En ce qui concerne la coordination 8, on la trouve dans les systèmes suivant : $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$ [9], LiEuF_4 [10] et EuZrF_7 [11], ces géométries sont caractérisées respectivement par l'anti-prisme à base carrée, le dodécaèdre triangulaire et le

biprisme à base triangulaire. Afin d'avoir une idée approximative des différentes géométries, nous allons comparer ces distances Eu-F expérimentales et celles que nous avons trouvées en simulation. Le tableau 36 résume cette comparaison.

Dans le cas des coordinations 7 et 8, en simulation on a trouvé que la distance Eu-F est égale à 2,25 Å. Par conséquent, la coordination 7, la valeur la plus proche est celle trouvée dans le cas de KYb_2F_7 qui est égale à 2,262 Å. Concernant la coordination 8 la valeur la plus proche est celle trouvée dans le cas de $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$ qui est égale à 2,331 Å.

Tableau 36: Géométrie autour de l'euprium en fonction de la coordination

Coordination de Eu-F	Géométrie possible	Distance Eu-F expérimentale	Référence	Distance Eu-F (notre travail)
7	Bipyramide à base pentagonale " KYb_2F_7 "	2,262 Å	[Y. Le Fur]	2,250 Å
8	Anti prisme à base carré " $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$ "	2,331 Å	[A. Arbus]	

En résumé, les deux géométries correspondantes à notre étude : la bipyramide pentagonale (figure 83 (a)) et l'anti-prisme à base carré (figure 83 (b)). L'étude des fonctions de distributions angulaires vont nous permettre d'aller plus loin dans notre analyse.

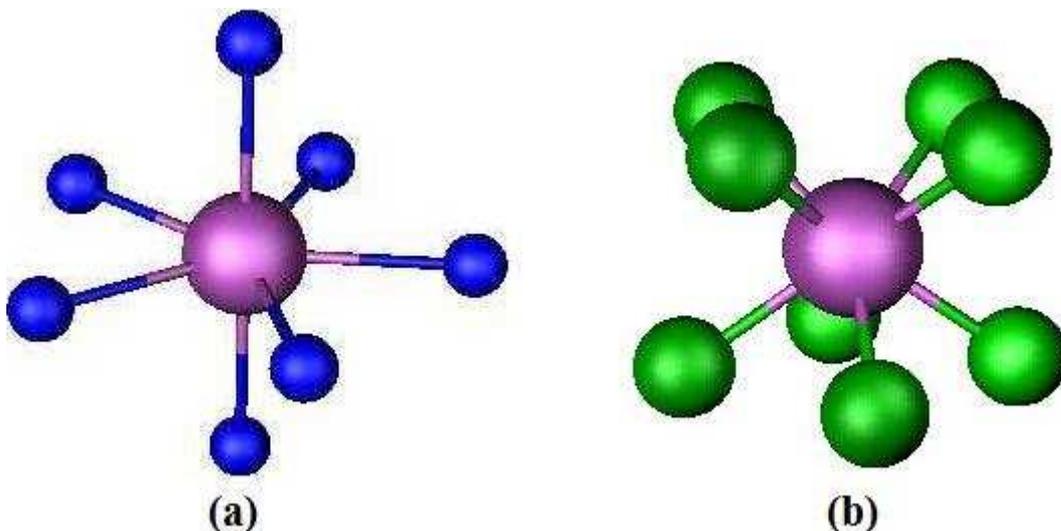


Figure 83 Schéma de la structure de la bipyramide pentagonale (a) et de l'anti-prisme à base carré (b)

2.5. Fonctions de distributions angulaires

Les fonctions de distributions angulaires des triplets F-Eu-F, F-Zr-F et F-La-F sont représentées sur les figures 84 à 86. Ces distributions angulaires correspondent à la sommation de tous les angles pour le triplet d'ions sélectionnés pour un rayon de coupure correspondant au premier minimum de la fonction de distribution radiale.

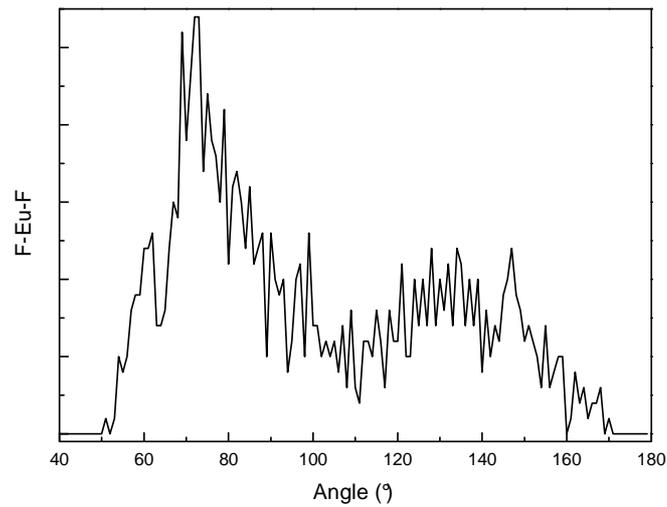


Figure 84 fonction de distribution angulaire *F-Eu-F*

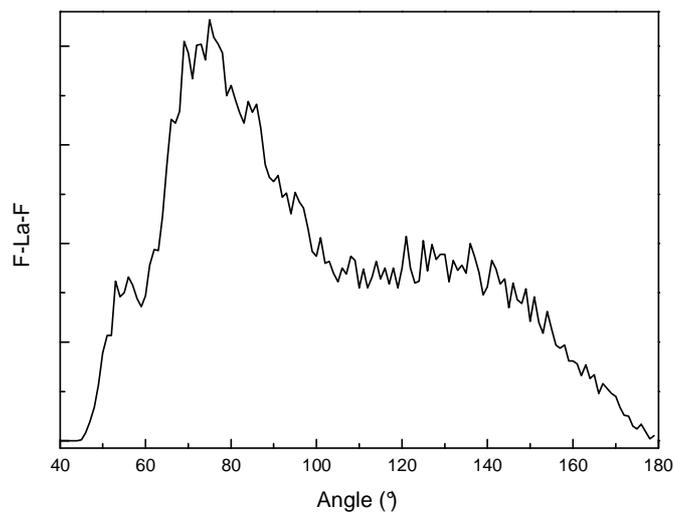


Figure 85 fonction de distribution angulaire *F-La-F*

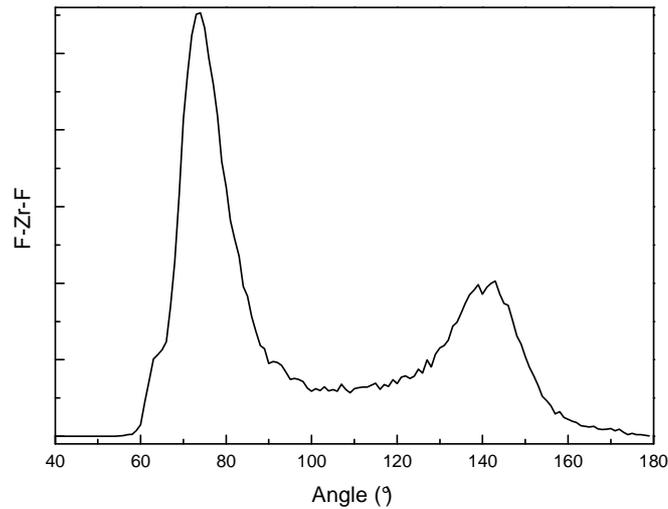


Figure 86 *fonction de distribution angulaire F-Zr-F*

Comme précédemment, la distribution du nombre de coordination de la paire X-F (X= Eu, La, Zr) montre diverses valeurs de coordinations impliquant l'existence de divers modes de distribution du fluor autour de Eu, La et Zr. Ceci est confirmé par les fonctions angulaires calculées pour chacune de coordinations 7 et 8 qui sont représentées sur les figures 87-88-89. Ceci donne une meilleure compréhension des différentes géométries existante dans le verre. Les figures 87 à 89 présentent les fonctions de distributions angulaires pour les coordinations 7 et 8 avec les positions des angles caractéristiques de l'antiprisme à base carrée (barres bleues) [12] et de la bipyramide pentagonale (barres orange).

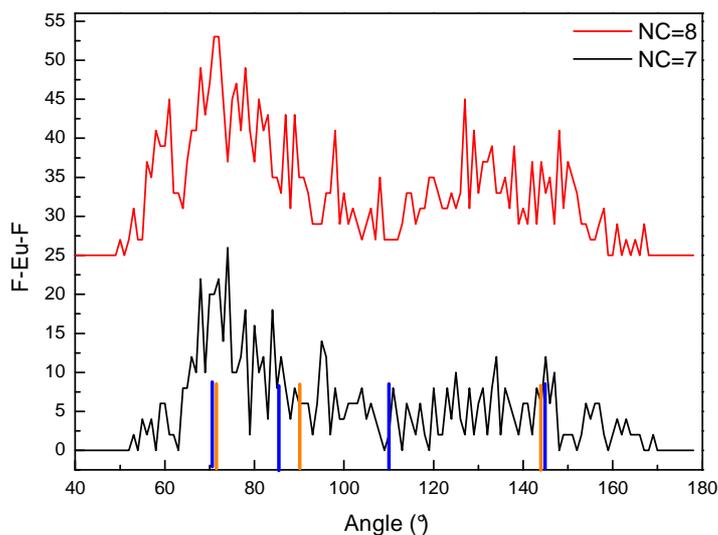


Figure 87 fonction de distribution angulaire *F-Eu-F* pour les coordinations 7 et 8 (l'antiprisme à base carrée (barres bleues), la bipyramide pentagonale (barres orange))

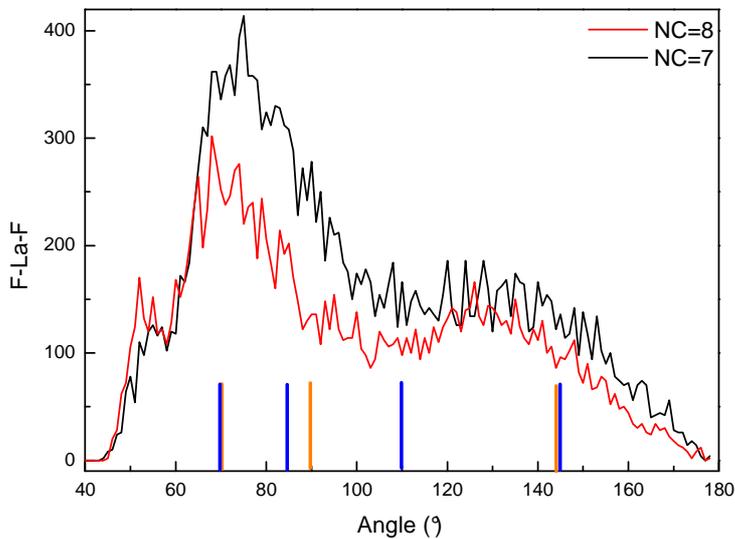


Figure 88 fonction de distribution angulaire *F-La-F* pour les coordinations 7 et 8 (l'antiprisme à base carrée (barres bleues), la bipyramide pentagonale (barres orange))

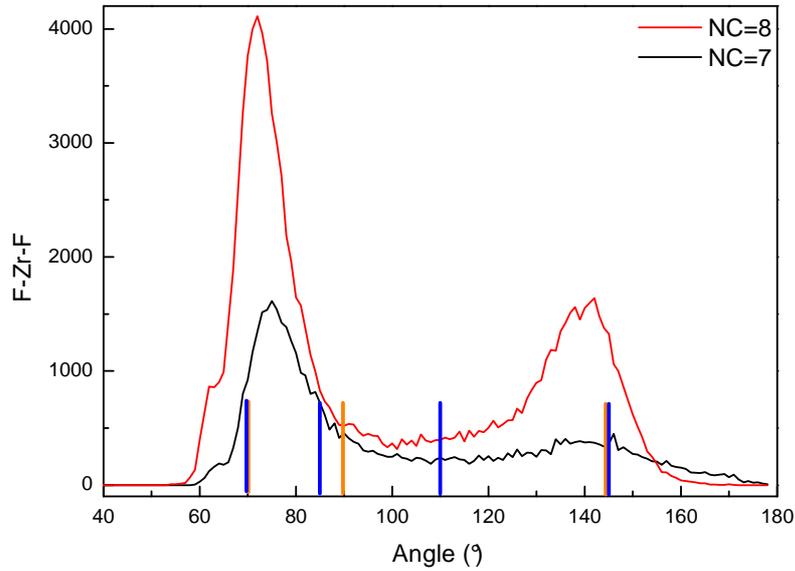


Figure 89 fonction de distribution angulaire F-Zr-F pour les coordinations 7 et 8 (l'antiprisme à base carrée (barres bleues), la bipyramide pentagonale (barres orange))

Dans le cas du F-Zr-F pour une coordination 7, la fonction angulaire présente deux pics différents bien distincts prouvant que la géométrie autour de Zr est bien structurée. Un pic primaire à 70° et un pic secondaire à 140°. Quand la coordination augmente les pics se déplacent légèrement vers les petits angles. En ce qui concerne les triplets F-Eu-F et F-La-F, les distributions angulaires sont bruitées et présentent les mêmes pics que pour F-Zr-F sauf que ces pics ne sont pas bien distincts indiquant que la géométrie autour de La et Eu est moins structurée que celle autour de Zr. Dans le cas de l'euporium, ceci s'explique par le bruit statistique venant du fait qu'on a un faible pourcentage d'euporium.

A partir des positions angulaires trouvées, et en les coïncidant avec les positions angulaires de l'antiprisme à base carrée et le bipyramidale pentagonale, on remarque qu'il est difficile de trancher et dire que telle géométrie correspondent à telle coordination. Mais ceci ne contredit pas la correspondance qu'on a fait entre l'antiprisme à base carrée et la bipyramide pentagonale respectivement avec la coordination 8 et 7.

CONCLUSION

- Les ions europium sont en coordination 7 et 8, et entourés en majorité par des atomes de zirconium et de lanthane.
- La coordination de la paire Eu-Eu est très faible, indiquant ainsi que les ions d'europium se sont bien solubilisés dans la matrice vitreuse. Ceci a été confirmé par des statistiques des clusters d'europium.
- Les environnements de l'europium pourraient être sous la forme de géométries de bipyramide à base pentagonale pour la coordination 7 et de géométrie anti prisme à base carrée pour la coordination 8.

3. Simulation des échantillons vitreux à base de ZrF_4-LaF_3 dopés 1%, 2%, 5%, 12% et 15% Eu

3.1. *Introduction*

Nous avons ensuite étendu le cadre de cette étude à une gamme de matériaux dont la teneur en europium variait entre 1 et 15% en mole (1%, 2%, 5%, 12% et 15%) afin d'étudier le comportement du modèle théorique vis-à-vis de la bonne solubilité de l'europium dans ce verre. Les microstructures de ces matériaux ont été comparées après refroidissement comme indiqué sur la figure 74.

3.2. Structure des verres simulés

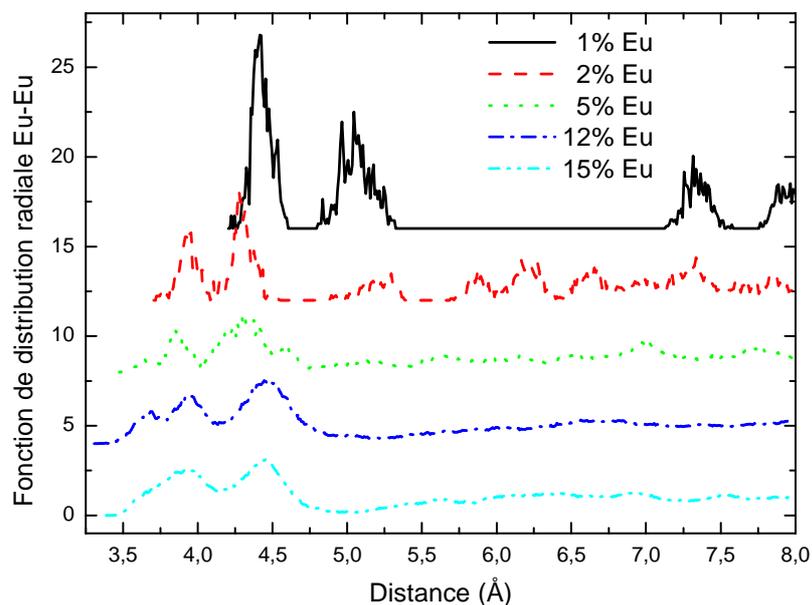


Figure 90 les fonctions de distribution radiale Eu-Eu des échantillons contenant 1%, 2%, 5%, 12% et 15% d'euporium

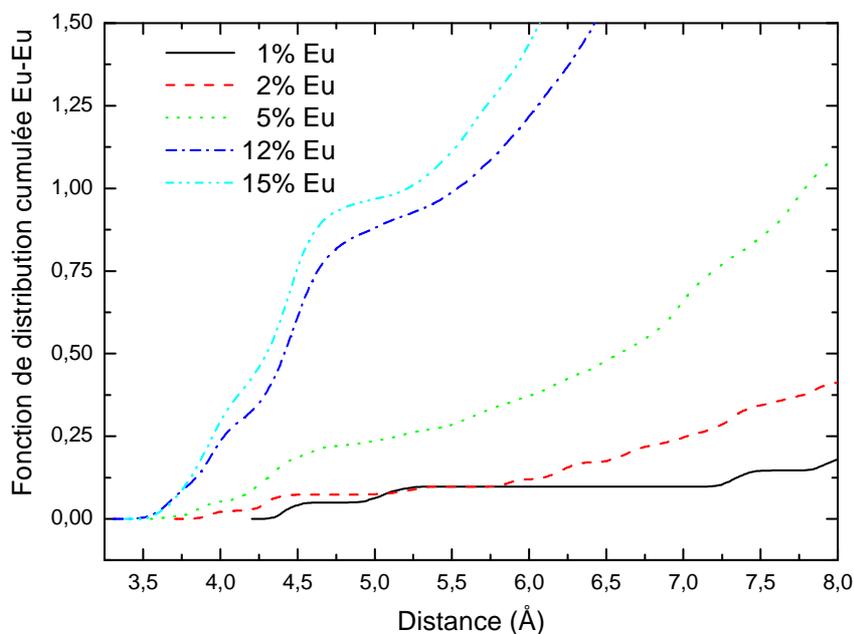


Figure 91 les fonctions de distribution cumulée Eu-Eu des échantillons contenant 1%, 2%, 5%, 12% et 15% d'euporium

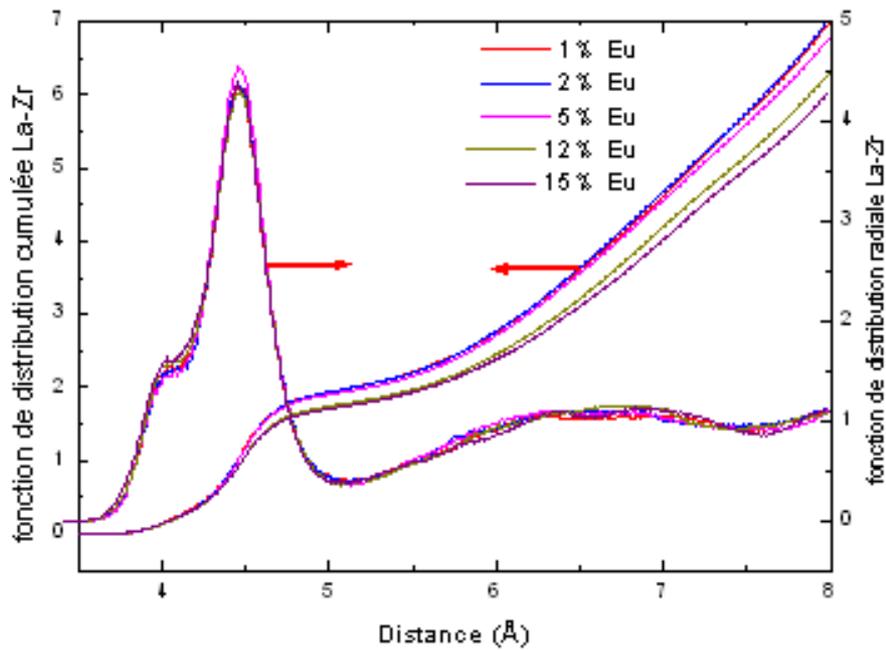


Figure 92 les fonctions de distribution radiale et cumulée Zr-La des échantillons contenant 1%, 2%, 5%, 12% et 15% d'euporium

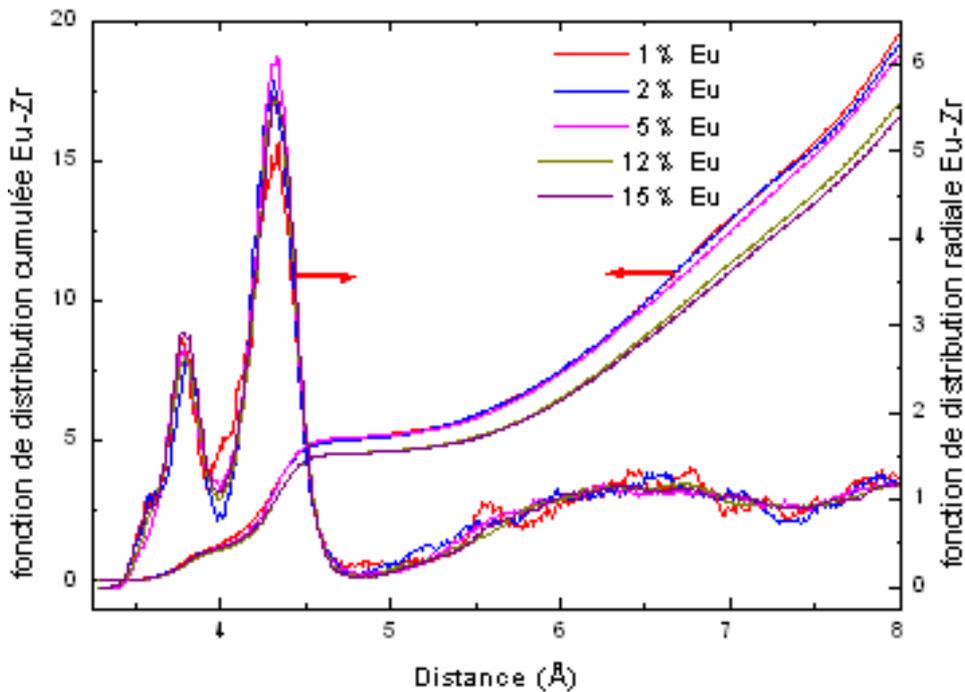


Figure 93 les fonctions de distribution radiale et cumulée Eu-Zr des échantillons contenant 1%, 2%, 5%, 12% et 15% d'euporium

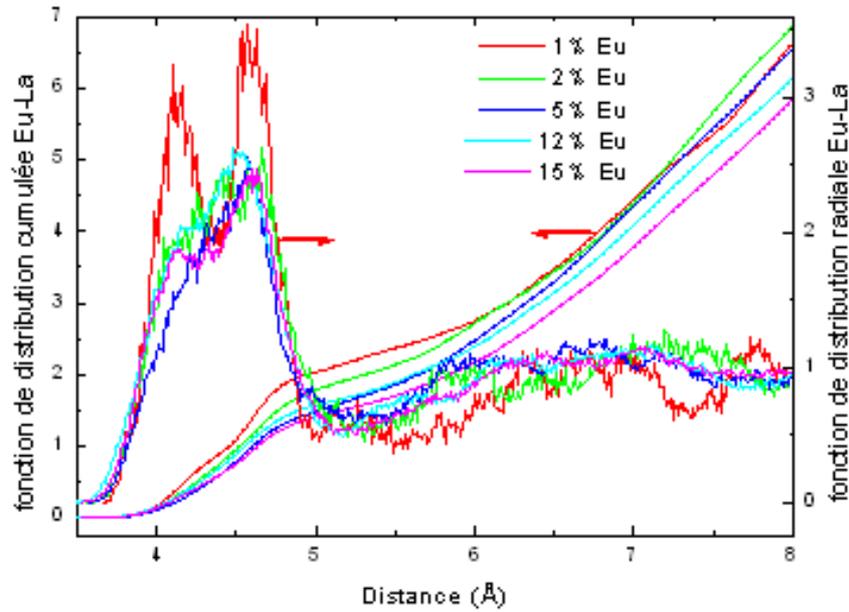


Figure 94 les fonctions de distribution radiale et cumulée Eu-La des échantillons contenant 1%, 2%, 5%, 12% et 15% d'europium

Les Figures 90 à 94 montrent les fonctions de distribution cumulée des paires Eu-Eu, Zr-La, Eu-Zr et Eu-La. Les figures 95 et 96 représentent l'évolution des coordinations et de la position du premier pic de l'europium par rapport aux différents constituants du verre.

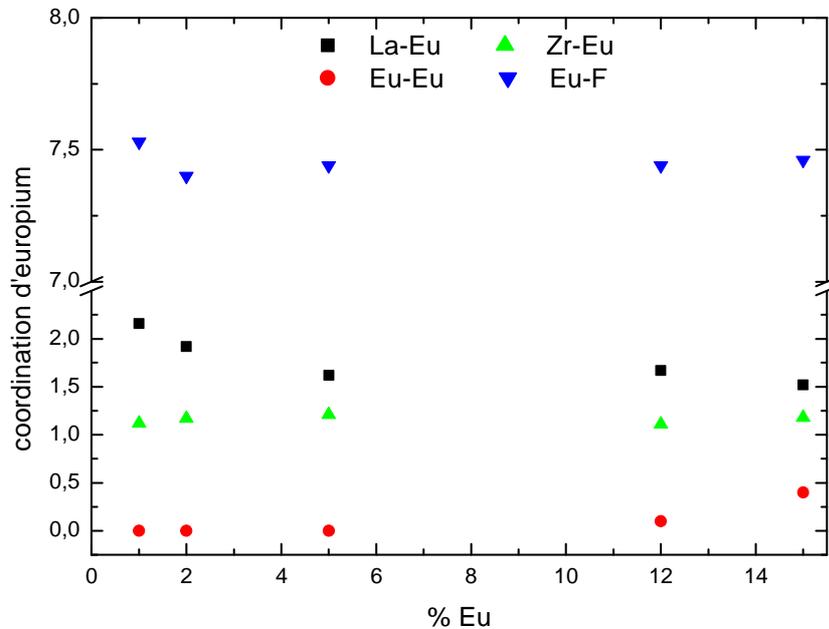


Figure 95 l'évolution de la coordination d'Eu par rapport à Eu, Zr, La et F en fonction du pourcentage d'europium

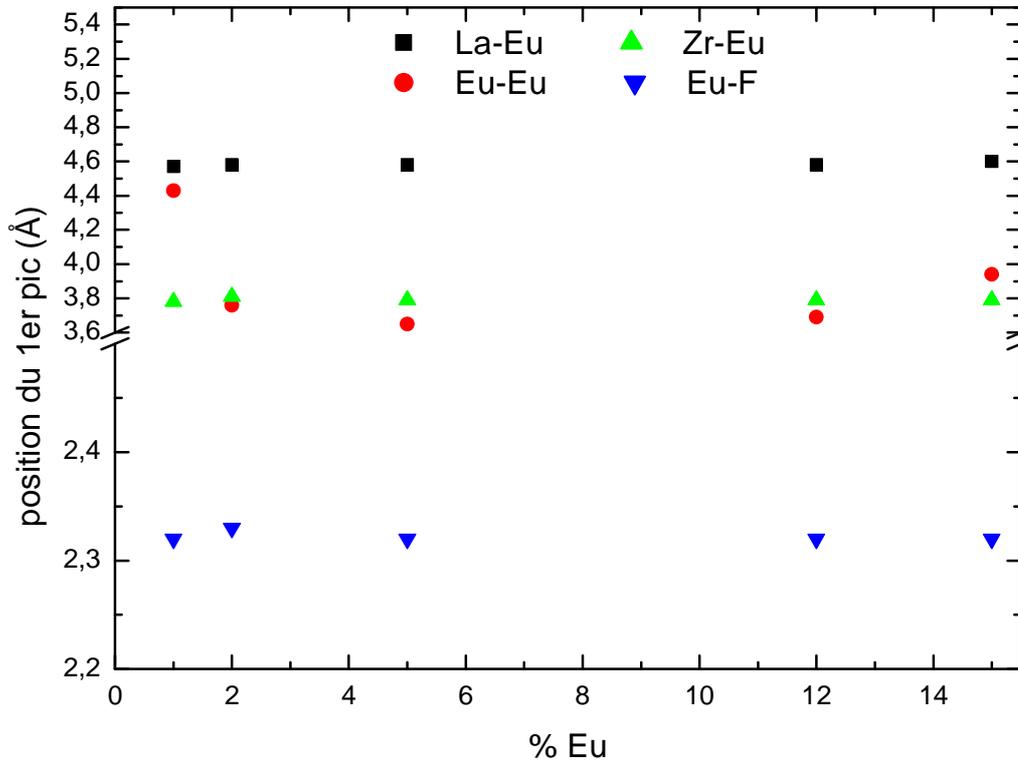


Figure 96 *l'évolution de la position du 1^{er} pic des paires Eu-Eu, Eu-Zr, eu-La et Eu-F en fonction du pourcentage d'euporium*

On remarque que la coordination entre les atomes d'euporium et de zirconium croit légèrement au détriment de la coordination de celle entre l'euporium et le lanthane en augmentant le taux d'euporium dans le mélange. Tandis que la distance atomique pour les paires Zr-Eu, La-Eu et Eu-F reste inchangée. On constate aussi que la structure autour de l'ion d'euporium change. Ce changement se traduit d'une part par la coordination qui change légèrement autour de l'euporium, et d'autre part par le changement de la distance Eu-Eu qui diminue en augmentant le pourcentage d'euporium, pour les faibles pourcentages, et qui remonte à partir de 12% Eu. Afin d'avoir une idée plus claire sur la distribution des ions d'euporiums, on a réalisé des statistiques sur les clusters formés, qu'on trouve à partir des fichiers de positions des atomes du verre. Le tableau 37 et la figure 97 représentent l'évolution de la taille des clusters en fonction du pourcentage d'euporium dans le verre. On constate d'une part, que plus on augmente le pourcentage d'euporium plus la taille des clusters augmentent. D'autre part, la plupart des atomes d'euporium se trouvent isolés ou en

doublet avec l'apparition de tailles supérieures à partir de la teneur de 12 % Eu, ce qui restent très minoritaires.

Tableau 37: Pourcentages que occupent les clusters en fonction de leurs tailles pour 1%, 2%, 5%, 12% et 15% Eu

	1% Eu		2% Eu		5% Eu		12% Eu		15% Eu	
	nombre de cas	%								
Cluster de taille 1	37	90,2	76	92,7	166	81	213	43,3	211	34,4
Cluster de taille 2	2	9,8	3	7,3	13	12,7	42	17,1	69	22,5
Cluster de taille 3					3	4,4	25	15,2	22	10,7
Cluster de taille 4					1	2	11	8,9	19	12,4
Cluster de taille 5							6	6,1	12	9,8
Cluster de taille 6							2	2,4	4	3,9
Cluster de taille 7							1	1,4	2	2,3
Cluster de taille 8							2	3,3	2	2,6
Cluster de taille 9							--	--	1	1,5
Cluster de taille 11							1	2,2		

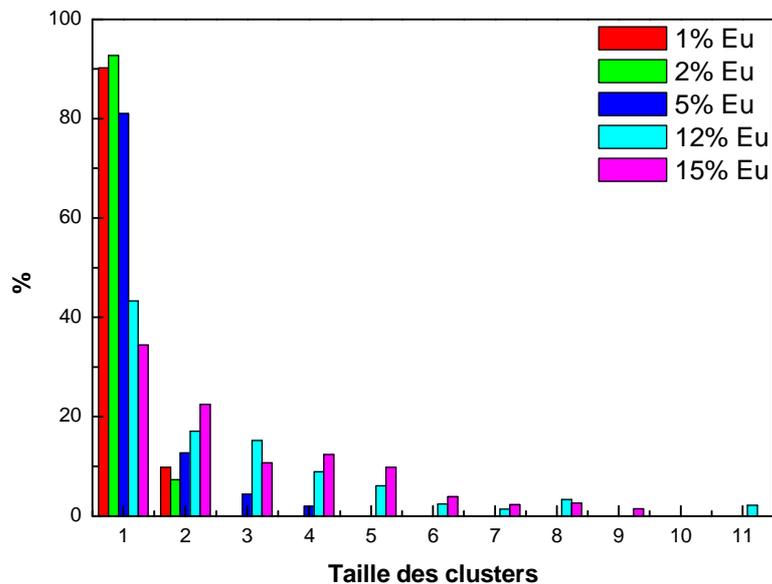


Figure 97 Evolution des pourcentages que occupent les clusters en fonction de leurs tailles pour 1%, 2%, 5%, 12% et 15% Eu (la taille d'un cluster représente le nombre d'euprium qui forment ce cluster)

Par conséquent, on retrouve une caractéristique des verres fluorés qui est la solubilité des terres rares dans ce type de verres. Le taux de dopage par des terre rares dans ces verres peut arriver jusqu'à 10% [13] et plus. Cette solubilité importante permet d'obtenir des matériaux fortement dopées manifestant relativement peu de phénomènes de transfert non radiatif d'énergie entre les ions. Dans le cas des verres de silice, les oxydes de terre rare sont peu solubles et forment des agrégats. La solubilité dans ce type de verre est limitée à quelques parties par million (ppm) [14, 15]. L'ajout de quelques éléments tels que l'aluminium et l'hafnium permet d'augmenter leur solubilité. Sur cet axe, une étude a été faite par G. Alombert-Goget et al [16] sur la silice dopée europium et codopée par des atomes d'aluminium ou d'hafnium. Les résultats des simulations par dynamique moléculaire montrent que le codopage par l'aluminium permet une meilleure incorporation des terres rares parce qu'elles se lient préférentiellement avec des atomes d'aluminium en formant des liaisons Al-O-Eu au lieu de Eu-O-Eu. Par contre, il ne permet pas de réduire les agrégats d'europium. Tandis que dans le cas du codopage par l'hafnium, un effet dispersif a été mis en évidence sur les atomes de terres rares qui se mettent préférentiellement dans les régions riches en hafnium.

Une étude récente sur l'évolution des agrégats de terres rares dans la silice a été faite par N. D. Afify et al [17]. Ces derniers ont simulé par dynamique moléculaire l'agrégation des ions Eu^{3+} incorporé dans le système vitreux $x\text{Eu}_2\text{O}_3-(100-x)\text{SiO}_2$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$ et 5 mol %). Dans le cas du dopage à 1%, la plupart des agrégats d'europium sont présents sous forme de paires. En augmentant le taux de Eu_2O_3 dans le verre, le nombre d'ions d'europium qui s'agrègent ainsi que la taille des agrégats augmentent. Ce qui mène à la saturation de l'émission induite par la désexcitation par transfert d'énergie entre les ions formant les agrégats.

CONCLUSION

- Une étude en fonction du pourcentage de dopage a été faite. Les cas de dopage étudiés sont 1, 2, 5, 12 et 15%.
- Lorsque le pourcentage d'europium augmente, la coordination de la paire Eu-Zr augmente au détriment de celle de la paire Eu-La.
- Les géométries autour du zirconium et du lanthane ne subissent pas de changement remarquable.

- L'environnement de l'euporium change légèrement (changement de coordination et de la distance interatomique Eu-Eu) lorsque le taux d'euporium augmente.
- La coordination de la paire Eu-Eu croît légèrement mais elle reste faible. Signe d'une bonne solubilité des terres rares dans la matrice vitreuse comme prévu par les expériences et dans la littérature.
- Des statistiques de cluster montrent que la plupart des atomes d'euporium se trouvent isolés ou en doublet. A partir de 12 % d'euporium des tailles supérieures apparaissent mais elles restent en faibles quantités.

3.3. Champ cristallin autour des ions Eu^{3+}

3.3.1. Calcul du champ cristallin

Le champ cristallin est décrit par l'hamiltonien $H_c = \sum_{i=1}^n -e \int \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} d\vec{R}$

Où « n » est le nombre d'électrons de la couche 4f de l'ion et $\rho(\vec{R})$ est la distribution de charge de l'environnement et \vec{r}_i est la position de l'électron i .

Ce hamiltonien peut être décomposé en harmoniques sphériques :

$$H_c = \sum_{n,m} A_{nm} \sum_i r_i^n C_m^n(r_i)$$

Où A_{nm} représentent les composantes du champ cristallin. Elles s'écrivent sous la forme :

$$A_{nm} = -e \int (-1)^m \rho(\vec{R}) \frac{C_{-m}^n(\vec{R})}{R^{n+1}} d\vec{R}$$

En appliquant le modèle des charges ponctuelles aux composantes A_{nm} , l'intégrale volumique de l'équation peut être remplacée par une somme discrète. Une charge effective étant affectée à chacun des atomes constituant l'environnement. Ainsi l'expression des composantes A_{nm} devient [18] :

$$A_{nm} = -e^2 \sum_j (-1)^m \frac{q_j}{R_j^{n+1}} C_{-m}^n(R_j)$$

Où j représente les différents sites environnants, de charge effective q_j et situés à la distance R_j de la terre rare.

Les paramètres de champ cristallin s'écrivent :

$$B_{nm} = \rho_n A_{nm}$$

Dans le cas de l'euprium :

$$\rho_2 = 0,1666 \text{ A}^{02}, \rho_4 = 0,4836 \text{ A}^{04} \text{ et } \rho_6 = 1,2503 \text{ A}^{06}$$

Les paramètres B_{nm} sont alors calculés pour chacun des sites occupés par les terres rares en utilisant un programme développé par Stéphane Chaussedent [12] durant sa thèse.

Comme on a vu au chapitre 2, dans le cas de l'euprium, on s'intéresse à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dont le splitting est très sensible à la structure de l'environnement local. Elle dépend de deux paramètres B_{20} et B_{22} que l'on peut évaluer en fonction des énergies des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,0}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,-1}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,+1}$

$$B_{20} = -\frac{5}{3}(E_{+1} + E_{-1} - 2E_0)$$

$$B_{22} = \frac{5}{\sqrt{6}}(E_{-1} - E_{+1})$$

Où E_0 est l'énergie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,0}$, E_{-1} est l'énergie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,-1}$, E_{+1} est l'énergie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,+1}$.

A partir de ces paramètres on peut en déduire le paramètre S_2 qui représente la force du champ cristallin du second ordre.

$$S_2 = \sqrt{\frac{1}{5}(B_{20}^2 + 2B_{22}^2)}$$

3.3.2. Etude de l'effet de la concentration d'euprium sur la force du champ cristallin

A partir des fichiers de positions, on a calculé la force du champ cristallin pour chaque pourcentage d'euprium.

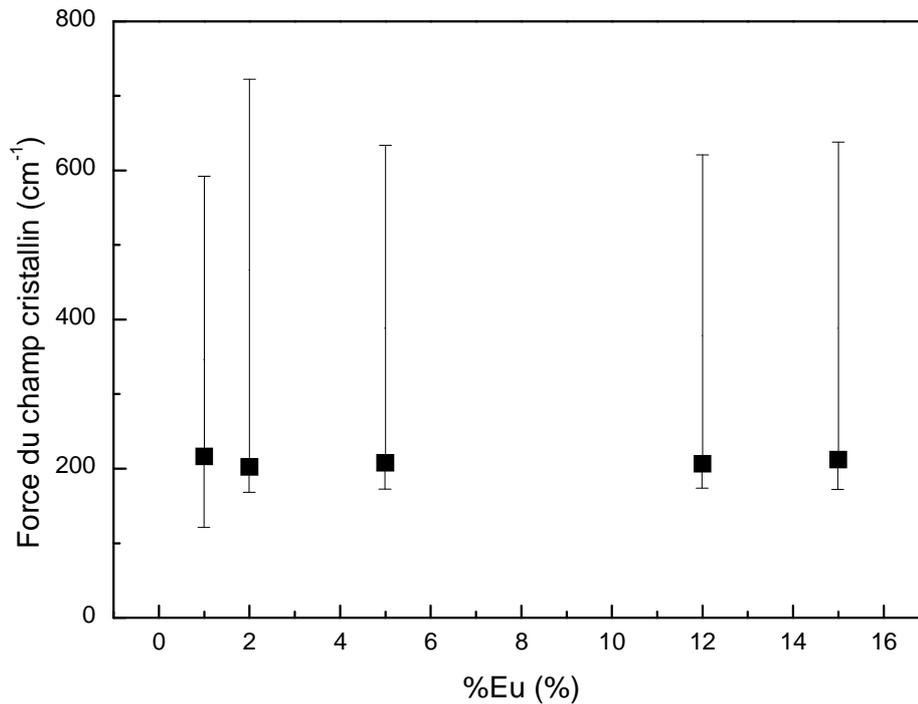


Figure 98 Evolution de la valeur moyenne de la force du champ cristallin en fonction du pourcentage d'euprium (les barres d'erreur représentent l'écart entre les valeurs maximale et minimale)

La figure 98 représente l'évolution de la force du champ cristallin en fonction du pourcentage d'euprium dans notre verre. Chaque valeur donnée, est la moyenne obtenue pour tous les atomes d'euprium qui sont dans le mélange pour chaque pourcentage. On remarque que la force du champ cristallin autour de l'euprium reste constante, ceci peut être expliqué comme suit. Les ions de terres rares sont de tailles comparables à celle des atomes de zirconium formant le réseau vitreux. Lorsque ceux-ci sont dissous dans le verre, ils prennent la place d'un atome de lanthane sans trop modifier la géométrie du réseau [19]. Par conséquent, comme la position des ions est mieux définie dans la matrice, la variation du champ local d'un site à l'autre est faible. Cette caractéristique justifie la solubilité de ions terres rares dans les verres fluorés. Ces propriétés que nous ne retrouvons pas dans les verres de silice où ces mêmes ions, beaucoup plus gros que les atomes de silicium, s'introduisent dans le verre matrice en modifiant la structure de la matrice vitreuse.

Les valeurs de la force du champ cristallin dans le cas de la simulation qui sont autour de 200 cm^{-1} , ne sont pas comparables à celles trouvées via l'expérience de FLN. Ceci provient

du fait que dans le cas de la simulation, la valeur de la force du champ cristallin dépend d'un paramètre d'ajustement qui est la charge effective auquel on ne s'est pas intéressé lors des calculs.

4. Modélisation de l'échantillon vitrocéramique à base de ZrF_4-LaF_3 dopé 1% Eu

Comme pour le cas de la boîte de simulation de l'échantillon vitreux, nous simulons dans ce cas de vitrocéramique une boîte cubique de 19333 atomes d'arête 68,64 Å et de compositions: 41 Eu, 2949 Zr, 1106 La et 15237 F. nous utilisons aussi les mêmes paramètres de potentiel.

Afin d'arriver à l'état final après refroidissement à un échantillon cristallin, on devrait faire appel au phénomène de transition vitreuse (figure 99).

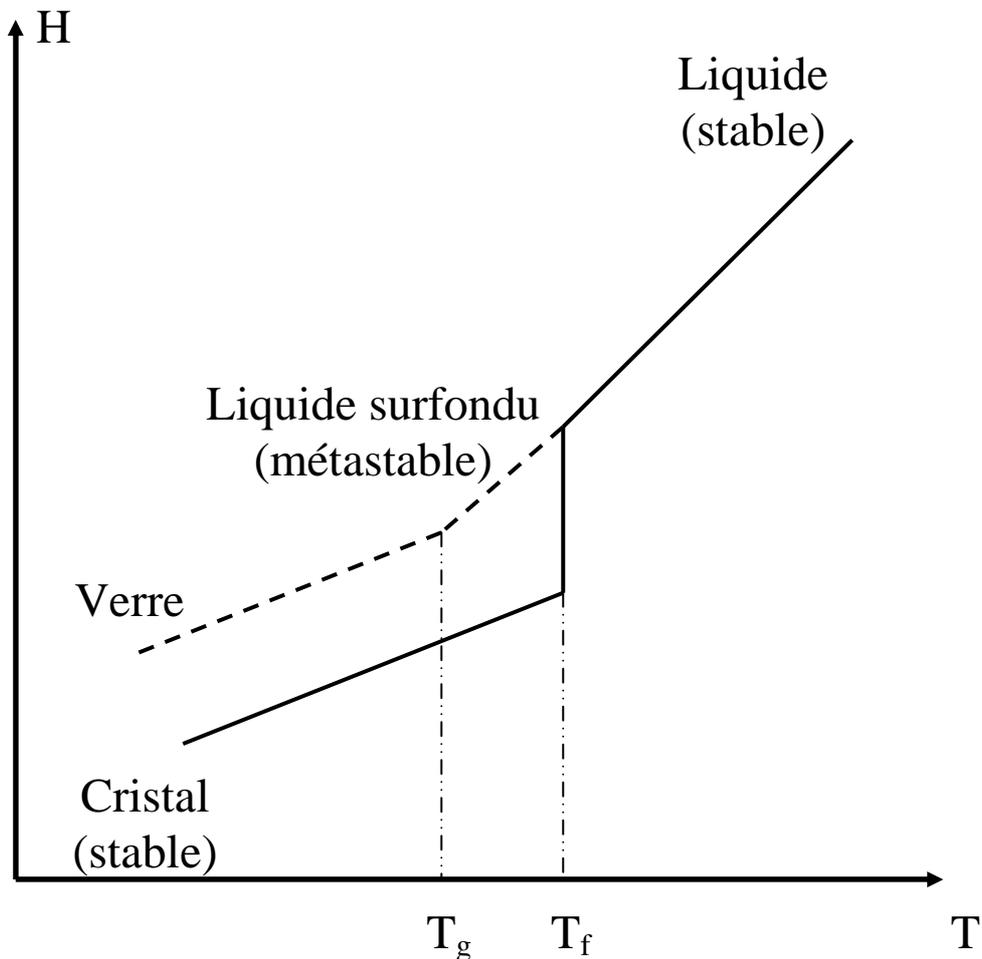


Figure 99 Variations thermiques de l'enthalpie H en fonction de la température T pour un matériau vitrifiable

Pour une composition donnée, on s'intéresse par exemple à la variation de l'enthalpie H en fonction de la température (figure ci-dessus).

Intéressons-nous au refroidissement d'un liquide. En refroidissant le liquide, lorsqu'on arrive à la température T_f , il y aura deux choix, soit passer à l'état métastable « Liquide surfondu » ou à l'état stable « Cristal ». Le paramètre qui intervient à cette étape est la vitesse de refroidissement.

➤ Si on refroidit le système rapidement ($\frac{\Delta T}{\Delta t}$ grand), le liquide va passer à l'état « liquide surfondu » et va passer à l'état vitreux à la température de transition vitreuse T_g .

➤ Si on refroidit le système lentement ($\frac{\Delta T}{\Delta t}$ petit), le liquide va passer d'une manière naturelle à l'état cristallin puisque c'est l'état le plus stable thermodynamiquement.

Donc, en résumé, pour arriver à un échantillon cristallin, on a intérêt à refroidir lentement le système de 10000 K à 300 K.

Après plusieurs essais faits avec différentes vitesses de refroidissement, on retrouve toujours à l'état final à 300 K un système bien mélangé sans aucune trace de cristallinité. Ceci est dû probablement aux paramètres du potentiel qui ne sont pas bien adaptés à la simulation des échantillons cristallins. La résolution de ce problème est l'une des perspectives de ce travail de thèse qui sera résolu par la suite en ajustant les paramètres du potentiel via le logiciel « GULP » qui à partir des quelques constantes physiques du matériau, il pourrait définir le potentiel le mieux adapter pour la simulation.

Cette transition de phase a déjà été simulée au laboratoire dans le cas du fluorure de plomb [20, 21].

Bibliographie

-
- [1] M.P. Allen and D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids (Oxford University Press, Oxford, 1987).
- [2] J.M. Haile, Molecular Dynamics Simulation - Elementary Methods (Wiley, New York, 1992).
- [3] Gabriele Balducci, M. Saiful Islam, Jan Kaspar, Paolo Fornasiero, and Mauro Graziani, « Bulk Reduction and Oxygen Migration in the Ceria-Based Oxides ». Chem. Mater. 2000, 12, 677-681
- [4] Yoshinori Tamai, Yoji Kawamoto, Phys, Rev B, 62, 2 1 July 2000-II
- [5] S. Gruenhut, M. Amini, D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Non-Cryst Solids 213&214 (1997) 398-403
- [6] M.T. Harrison, R.G. Denning, Journal of Luminescence 69 (1996) 265 285
- [7] K. Giide and C. Hebecken, Z. Naturforsch. B 40 (1985) 864
- [8] Y. Le Fur, S. Alionard, M.F. Gorius and M.T. Roux, J. Solid State Chem. 35 (1980) 29
- [9] A. Arbus, M.T. Fournier, B. Picaud, B. Boulon and A. Vedrine. J. Solid State Chem. 31 (1980) 11
- [10] R.E. Thoma, G.D. Brunton, R.A. Penneman and T.K. Keenan, Inorg. Chem., 9 (1970) 1096
- [11] M. Poulain, M. Poulain, and J. Lucas, J. Solid State Chem. 8 (1973) 132
- [12] Stéphane Chaussédent. Étude par simulation numérique de la structure et de la dynamique d'un ion luminescent en solution dans l'eau. Calcul de propriétés spectroscopique. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 1997
- [13] François Brunet, Lasers a fibre de verre fluore pompes par transitions multiples, Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.), Faculté des études supérieures de l'université Laval, Mai 2000
- [14] J. L. Adam, F. Smektala and J. Lucas, Optical Materials 4 (1994) 85-90
- [15] M. J. F. Digonnet, Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers (Marcel Dekker Inc.), V. 37, New York, 1993
- [16] Guillaume Alombert-Goget. Spectroscopies et modélisation de verres de silice dopés d'ions de terre rare - influence du co-dopage. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2007
- [17] N. D. Afify and G. Mountjoy, Physical Review B 79, 024202 (2009)

- [18] Jean Margerie. Champ cristallin et spectre optique des ions dans les cristaux. *Le journal de physique*, 26 :268–288, 1965
- [19] A. C. Tropper, "Fluoride Glass Fiber Lasers," *Material Research Society Symposium proceedings* 329 (1994) 159-165
- [20] Maurício A. P. Silva, André Monteil, Younès Messaddeq and Sidney J. L. Ribeiro; *J. Chem. Phys.* 117, 5366 (2002)
- [21] M.A.P. Silva, J.P. Rino, A. Monteil, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq. *J. Chem. Phys* vol 121, Issue 15, 15 October 2004, Pages 7413-7420

CHAPITRE 6 : Conclusions et Perspectives

CHAPITRE 6 : Conclusion

L'objectif de cette thèse était d'étudier des verres et des vitrocéramiques à base de fluorozirconates qui sont caractérisés par leur faible énergie de phonons, leur bonne transparence dans l'infrarouge et permettent aussi une grande solubilité des terres rares. Ces verres et vitrocéramiques sont composés de $(\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-GaF}_3)$ ZLAG et $(\text{ZrF}_4\text{-ErF}_3\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-GaF}_3)$ ZELAG dopées par Er^{3+} , Eu^{3+} et Sm^{3+} . Nous avons caractérisé ces matériaux pour comprendre les modifications des propriétés fondamentales dans une première étape. Dans la deuxième étape nous avons obtenu des informations sur les environnements entourant les ions de terre rare. Nous avons notamment utilisé par les ions europium, considéré comme la sonde d'environnement la plus sensible parmi les terres rares.

Divers techniques ont été utilisées afin de caractériser ces matériaux : telle la spectroscopie de luminescence, la spectroscopie d'affinement de raies de luminescence, la spectroscopie EXAFS. Des simulations par dynamique moléculaire ont été effectuées, en parallèle avec les investigations expérimentales, pour appréhender les différents environnements possibles pour les ions de terre rare dans des conditions semblables à celles rencontrées dans les échantillons synthétisés expérimentalement.

Ces échantillons de verres et vitrocéramiques ont été synthétisés au sein de l'équipe du Dr. Brigitte Boulard. La synthèse des échantillons de verre a été précédée par une étape où ont été ajustés plusieurs paramètres tels les conditions de synthèse et les quantités de ZrF_4 et AlF_3 . La composition en ZrF_4 et AlF_3 a été optimisée afin de limiter la condensation de ZrF_4 pour obtenir une composition finale proche de la composition nominale et un verre stable. Les échantillons synthétisés sont référencés ZLAG-1%Eu, ZELAG-1%Eu, ZLAG-0,1%Sm et ZLAG-1%Sm. Après céramisation, deux phases cristallines ont été observées une première phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ et une deuxième phase inconnue X qui cristallise dans une maille monoclinique de paramètres de maille $a = 15,98 \text{ \AA}$, $b = 15,82 \text{ \AA}$, $c = 7,37 \text{ \AA}$ et $\beta = 64^\circ$. En ce qui concerne les résultats des caractérisations faites sur tous les échantillons, il est possible de les résumer en les présentant dans l'ordre suivant : ZLAG-1% Eu puis ZLAG dopé 0,1 et 1% Sm et enfin ZELAG-1% Eu.

Les mesures de photoluminescence des verres et vitrocéramiques des échantillons ZALG dopés 1% Eu ont montré l'existence d'émissions provenant de niveaux supérieurs au niveau 5D_0 de l'euporium, phénomène qu'on ne trouve pas dans les matrices des oxydes. L'effet de céramisation a été bien visible à partir des bandes d'émission et des durées de vie des niveaux indiquant ainsi l'incorporation des terres rares dans des phases cristallines. Dans l'échantillon vitreux on a mis en évidence l'existence d'au moins deux environnements différents que nous avons référencé S_V -I et S_V -II. Dans le cas de l'échantillon vitrocéramique, au moins trois environnements différents ont été mis en évidence. Ces derniers sont notés S_{VC} -I, S_{VC} -II et S_{VC} -III. Ces résultats ont été confirmés par les mesures d'affinement de raies de luminescence. Dans l'échantillon vitreux, la classe de site S_V -I répond à la bande d'excitation 576,0 nm – 587,8 nm. Tandis que la classe de site S_V -II répond à toute la bande d'excitation 570 nm – 580 nm. Les deux environnements sont de symétrie C_{2v} . Dans l'échantillon vitrocéramique, les trois environnements sont distribués comme suit : les deux environnements S_{VC} -I et S_{VC} -III sont amorphes et correspondent respectivement au environnement vitreux S_V -I et S_V -II. Le troisième environnement S_{VC} -II est cristallin.

On constate que les symétries des environnements dans la vitrocéramique est de même ordre que celle dans le verre, contrairement à ce qu'on pourrait s'attendre.

Dans le cas des échantillons ZLAG- 0,1% et 1% Sm, à partir des mesures de photoluminescence et de déclin, on constate que contrairement au dopage par l'euporium, le dopage par les ions de samarium ne donne pas une idée précise sur les environnements possibles dans la matrice vitreuse ou vitrocéramique. On constate aussi que dans la vitrocéramique, qu'à faible taux de dopage les ions de samarium se mettent dans un milieu amorphe tandis qu'à 1% Sm, ces ions se mettent préférentiellement dans la phase cristalline.

Ces échantillons dopés samarium ont été préparés pour faire des mesures d'EXAFS, et les combinés aux données des simulations par dynamique moléculaire afin d'avoir une description complète de l'ordre local. Toutes les mesures sont faites, mais les traitements numériques sont en cours de dépouillement.

En ce qui concerne les échantillons ZELAG dopés 1% Eu, il est plus difficile d'extraire les mêmes informations que dans le cas des échantillons ZLAG dopés 1% Eu. Ceci est dû au phénomène de transfert d'énergie $Eu \leftrightarrow Er$ qui est un effet néfaste dans notre cas. Une comparaison des bandes d'émission des échantillons ZLAG-%Eu à celles des échantillons ZELAG-1%Eu à un facteur d'échelle près, montre qu'il y a pratiquement le même nombre d'environnement dans les deux échantillons ZLAG-1%Eu et ZELAG-1%Eu.

Des mesures de luminescence en infrarouge (autour de 1540 nm) ont montré que les ions d'erbium s'incorporent dans une phase cristalline qui présente une distorsion. Les ions d'erbium présents dans cette phase donnent une émission en visible proche de celle du verre (après excitation à 972 nm).

La dernière partie de ce travail s'est intéressé à la simulation par dynamique moléculaire. Au cours de cette partie on a simulé des boîtes de verres à base ZrF_4 , LaF_3 et EuF_3 . L'analyse des fonctions de distribution radiales et cumulées des paires M-F (M=Zr, La, Eu) ainsi que les statistiques des deuxièmes voisins de l'euporium, montrent que les ions euporium sont entourés en majorité par des atomes de zirconium et de lanthane avec des coordinations 7 et 8. Indiquant ainsi l'existence d'au moins deux environnements différents. Ceci confirme le résultat qu'on a trouvé par spectroscopie de luminescent et par affinement de raies. ce qui confirme la validité du modèle utilisé en simulation.

Une deuxième étude en simulation avait pour objet d'étudier l'effet du taux de dopage en euporium. Les taux de dopage étudiés étaient 1, 2, 5, 12 et 15%. Confirmé par les expériences relevées dans la littérature, les ions de terre rare sont solubles dans la matrice vitreuse. Quelques clusters apparaissent à partir de 12% mais ils restent en faible quantité.

En ce qui concerne l'effet du dopage sur la force du champ cristallin, on remarque que celle-ci reste en moyenne constante quelque soit le taux d'euporium. Ceci montre que les terres rares prennent leurs places sans trop modifier la géométrie du réseau, parce que la taille de la terre rare est comparable à celle des modificateurs de réseau Zr et La.

Ainsi, l'objectif de ce travail, qui était d'étudier l'incorporation des terres rares dans les verres et vitrocéramiques et de mettre en évidence les environnements entourant la terre rares, est en grande partie validé en utilisant trois techniques différentes (luminescence, sélection de sites et dynamique moléculaire), dans l'attente de valider la quatrième technique qui est l'EXAFS. Cette dernière est l'une des perspectives de ce travail.

Perspectives

Certaines études de ce mémoire mériteraient d'être poursuivies. C'est, par exemple, le cas de la dynamique moléculaire, dont les premiers résultats sur les verres sont particulièrement intéressants. Il reste à simuler le ZLAG dopé europium avec tous les constituants que ce qui a été synthétisé par O. Peron et essayer d'optimiser au maximum tout les paramètres possibles (température, densité, compositions,...) afin d'avoir une matrice vitreuse le plus stable possible. La deuxième étude qui reste à compléter est la simulation des vitrocéramiques. Ceci revient d'abord à choisir le bon potentiel pour ce type de matériaux. Ce qui pourrait être fait en utilisant le logiciel « GULP ».

En ce qui concerne la partie expérimentale, il reste à dépouiller les mesures d'EXAFS et de le confronter aux expériences faites et aux résultats de la simulation par dynamique moléculaire. Ceci pourrait nous ramener vers d'autres perspectives.

Résumé

Modélisation et Spectroscopie des Vitrocéramiques Fluorées dopés par des Ions de Terres Rares pour Applications en Amplification dans l'Infrarouge

Cette thèse s'insère dans un projet de caractérisation de verres et de vitrocéramiques fluorés dopés par des ions de terre rare. L'intérêt de tels matériaux et de pouvoir réaliser des systèmes ultra transparents avec de faibles pertes et également avec des fréquences de phonon faibles évitant les processus habituels qui limitent le rendement d'émission laser. L'étude s'articule sur deux aspects : spectroscopie expérimentale et modélisation.

Les mesures en spectroscopie d'émission avec sélection de site offrent la possibilité de sonder le milieu autour des ions luminescents. Des mesures de déclin de luminescence sont un complément pour bien caractériser l'influence du milieu sur les ions luminescents. La connaissance des propriétés spectroscopiques de ces ions est fondamentale pour savoir comment avoir de bons rendements d'émission et des largeurs et formes de bandes adéquates pour les applications. L'environnement de la terre rare dans le verre de départ et dans la vitrocéramique est étudié par dynamique moléculaire, suivies de la simulation des spectres de luminescence, L'originalité de la méthode employée est d'introduire dans la structure des ions luminescents, d'en déterminer l'environnement et de calculer à partir de cet environnement le champ cristallin éprouvé par l'ion luminescent et de remonter à sa spectroscopie

Mots-clés : Verres et Vitrocéramiques Fluorés, Terre Rare, Luminescence, Dynamique Moléculaire

Abstract

Modeling and Spectroscopy of rare earth doped fluoride glass ceramics for Applications in Infrared Amplification

This thesis concerns the characterization of rare earth doped fluoride glasses and glass ceramics. The interest of such materials and systems to achieve ultra-transparent with low losses and also with low phonon frequency avoiding the normal processes that limit the performance of laser emission. The study is based on two aspects: modeling and experimental spectroscopy.

The emission spectroscopy measurements with site selection have the potential to probe the environment around the luminescent ion. Measurements of luminescence decay are a complement to characterize the influence of environment on luminescent ions. Knowledge of the spectroscopic properties of these ions is fundamental to know how to have good yields and emission band widths and shapes suitable for applications. The environment of the rare earth in the starting glass and the glass ceramic is studied by molecular dynamics simulation followed by luminescence spectra, the originality of the method is to introduce into the structure of the luminescent ions, the determination of the environment and calculate from this environment the crystal field experienced by the ion luminescent and tracing its spectroscopic

Keywords : Fluoride Glass and Glass Ceramics, Rare Earth, Luminescence, Molecular Dynamics