



HAL
open science

Guides d'onde en verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare élaborés par PVD pour l'émission dans le visible et la conversion de fréquence

Belto Dieudonné

► **To cite this version:**

Belto Dieudonné. Guides d'onde en verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare élaborés par PVD pour l'émission dans le visible et la conversion de fréquence. Autre. Le Mans Université, 2012. Français. NNT : 2012LEMA1023 . tel-00808593

HAL Id: tel-00808593

<https://theses.hal.science/tel-00808593>

Submitted on 5 Apr 2013

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

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

Présentée à

L'Université du Maine

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU MAINE
Mention Chimie de l'État Solide

Par

Belto DIEUDONNÉ

**Guides d'onde en verres et vitrocéramiques fluorés dopés
terre rare élaborés par PVD pour l'émission dans le visible et
la conversion de fréquence.**

Soutenue publiquement le 13 novembre 2012 devant la commission d'examen :

<i>Rapporteur</i>	R. MAHIOU	Directeur de recherche CNRS, Université Blaise Pascal
<i>Rapporteur</i>	V. NAZABAL	Chargée de recherche CNRS, Université de Rennes 1
<i>Directeur de thèse</i>	B. BOULARD	Maître de Conférences, Université du Maine
<i>Encadrant</i>	Y. GAO	Maître de Conférences, Université du Maine
<i>Examineur</i>	A. MONTEIL	Professeur, Université d'Angers
<i>Examineur</i>	M. FERRARI	Directeur de recherche, UOS CNR-IFN Trento, Italie
<i>Examineur</i>	X. ZHANG	Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1

Remerciements

Ce travail de recherche sur les guides d'onde en matériaux fluorés a été réalisé au département des Oxydes et Fluorures (OF) de l'Institut des Molécules et matériaux du Mans sous la direction de **Brigitte Boulard**. Il a été très agréable pour moi de travailler au côté de madame Boulard durant ces trois années de thèse. Sa disponibilité, ses conseils, son soutien, son côté humain, sa bonne humeur et surtout son courage ont été pour moi de solides repères qui m'ont permis d'avoir confiance en moi pour mener à bien ce projet. Je souhaite aussi remercier mon encadrant **Youping Gao** pour ses interventions et ses conseils avec toujours de la bonne humeur.

Je tiens à remercier le directeur de l'IMMM **Jean-Marc Greneche** et le directeur du département **Phillipe Lacorre** de m'avoir accueilli dans le laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à **André Monteil** d'avoir accepté de présider le jury, à **Rachid Mahiou** et à **Virginie Nazabal** qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail de thèse. J'exprime ma gratitude à l'égard de **Maurizio Ferrari** pour sa collaboration, le temps passé pour les caractérisations optique et spectroscopique. Je remercie également **Xianghua Zhang** pour sa participation au jury de thèse.

Ce travail a été le fruit de la participation de près ou de loin de nombreuses personnes auxquels je suis très reconnaissant. Tout d'abord, je souhaite remercier **Jean-Yves Botquelen** et **Veyis Gunes** pour l'aide technique concernant la mise en place des balances à quartz. Je remercie **Stéphanie Kodjikian**, **Marie-Pierre Crosnier Lopez** pour la caractérisation des guides d'onde et des matériaux massifs par Microscopie Électronique à Transmission (MET). Toute ma reconnaissance envers les deux personnes clef du laboratoire, **Anne-Marie Mercier** et **Cyrille Galven** pour leur disponibilité et leur conseil au quotidien. Un grand remerciement à **Christophe Legein** et à **Monique Body** pour les études RMN et les nombreuses discussions. J'ai été très touché par l'aide inattendue, spontanée et très importante des doctorantes de Rennes, **Melinda Olivier** et **Céline Point**. Je remercie les collègues de Clermont-Ferrand, **Marc Dubois** et **Daniel Avignant** pour la purification de GaF₃.

Un remerciement particulier pour mon ami et collègue du matin **Jérôme Lhoste** pour tous les bons moments, sa gentillesse, sa sympathie et sa bonne humeur « *força Barça, une petite pensée pour les girondins de Bordeaux quand même, je te dois bien ça* ». Un grand merci à mes Bretons préférés, **Yvon Calage** et à **Armel le Bail** pour les conseils et les nombreux cadeaux.

Durant ces trois ans au département des Oxydes et Fluorures j'ai côtoyé aussi d'autres personnes dont les interventions et les conseils ont été très précieux; je veux parler de **Vincent Maisonneuve**, du professeur émérite **Marc Leblanc**, d'**Annie Ribaud**, de **Karim Adil** et de **Maud Barré**.

Une pensée spéciale pour les non-permanents du département OF : les stagiaires et particulièrement **Tan-Vu Huynh**, les doctorants (**Mamy Harisoa**, **Stéphanie Lorant**, **Alla Abramova**, **Mamata Biswal**, **Vanessa Pimenta**, **Housseem Sellemi**, **Gaétan Buvat**, **Olfa Maalej**), les ingénieurs d'étude (**Sandrine Livet**, **Thibault Garin**...). Je remercie tous les autres membres du laboratoire pour leur bonne humeur, l'ambiance et leur disponibilité.

À mes anciens collègues d'Haïti avec qui j'ai partagé plein de bonnes choses: **Steeve Symithe**, **Wikenson Simond**, **Pierre-William Blanc**, **Yvens Cheremond** et **Denis Dieumet**, je voudrais leur dire « *wout la long ampil, n'ap fèl kan mèn, kembé rèd pa moli* ».

Pour finir, je dédie ce travail de thèse à ma mère **Marie-Ange Cius**, mon père **Bénito Dieudonné**, ma fiancée **Daoulati Charaf**, mes deux sœurs **Suzelie** et **Jouseline Dieudonné** et les autres membres de ma famille. Ils tous été présents pour moi et m'ont toujours soutenu pour atteindre mes objectifs. Je les remercie

Belto Dieudonné

SOMMAIRE

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Présentation du sujet	
1 - Introduction et définition.....	3
1.1 - Historique du LASER.....	3
1.2 - Les lasers à solide pompés par diode	4
1.3 - Les matrices cristallines et vitreuses.....	5
1.3.1 - La matrice cristalline.....	5
1.3.2 - La matrice vitreuse.....	5
1.4 - La matrice vitrocéramique	6
1.4.1 - La transparence des vitrocéramiques	6
1.4.2 - Les méthodes d'élaboration des vitrocéramiques	8
2 - Les objectifs du travail sur les verres massifs.....	9
2.1 - Première motivation.....	9
2.2 - Deuxième motivation.....	10
3 - Les matrices fluorées	12
4 - La miniaturisation des systèmes.....	16
4.1 - Introduction	16
4.2 - Le guidage de la lumière	17
4.2.1 - L'optique géométrique avec la loi de Snell-Descartes.....	17
4.2.2 - La théorie électromagnétique et les équations de Maxwell.....	19
4.3 - Les techniques de fabrication des guides d'onde.....	21
4.3.1 - Les guides d'onde canaux.....	22
5 - Conclusion	25
Chapitre 2 : Synthèse et propriétés des verres massifs	
1 - Introduction	32
2 - Les verres ZLAG non dopés.....	33
2.1 - Conditions de synthèse.....	34
2.2 - Propriétés thermiques du verre ZLAG.....	35
3 - Les verres dopés Pr³⁺ et co-dopés Pr³⁺-Yb³⁺	37
3.1 - Les verres ZLAG dopés Pr ³⁺	37
3.2 - Les verres co-dopés Pr ³⁺ -Yb ³⁺	38

3.2.1 - Les verres ZLAG co-dopés $0,5 \text{ Pr}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$	38
3.2.2 - Les verres ZLAG co-dopés $x\text{Pr}^{3+} - 1\text{Yb}^{3+}$	39
3.2.3 - Les verres à fort dopage en Yb^{3+}	40
3.3 - Les verres ZBLA $0,5\text{Pr}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$	44
4 - Les verres ZLAG dopés Tm^{3+} et co-dopés $\text{Tm}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$	45
4.1 - Les verres dopés Tm^{3+}	45
4.2 - Les verres ZLAG co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$	46
5 - Les verres ZLAG multi-dopés (Pr^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+})	47
6 - Les verres ZLAG avec ajout de modificateur (CaF_2, PbF_2).....	48
6.1 - Propriétés thermiques	48
6.2 - Propriétés optiques	50
7 - Conclusion	51

Chapitre 3 : Synthèse des vitrocéramiques à l'état massif

1 - Les phases cristallisées	54
2 - Synthèse des vitrocéramiques.....	56
2.1 - Les vitrocéramiques ZLAG non dopées	56
2.1.1 - Traitement en une étape	56
2.1.2 - Traitement en deux étapes.....	61
2.1.3 - Indices de réfraction.....	63
2.2 - Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées	64
2.2.1 - Les vitrocéramiques co-dopées $0,5\text{Pr}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$	64
2.2.2 - Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$	66
2.3 - Les vitrocéramiques ZLAG avec modificateur.....	67
2.3.1 - Les traitements thermiques	67
2.3.2 - Indices de réfraction.....	70
3 - Etude par Microscopie Électronique à Transmission (MET).....	71
3.1 - Les vitrocéramiques ZLAG	72
3.2 - Les vitrocéramiques avec modificateur de réseau.....	73
3.2.1 - Conclusion	76
4 - Etudes par Résonance Magnétique Nucléaire du ^{19}F	77
4.1 - Etude des phases cristallisés	78
4.1.1 - RMN de ^{19}F de LaZrF_7	78
4.1.2 - RMN de ^{19}F de $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$	80
4.1.3 - Bilan.....	81

4.2 - RMN de ^{19}F des verres et vitrocéramiques ZLAG	82
5 - Conclusions.....	84
Chapitre 4 : Fabrication des guides d'onde planaires	
1 - La technique PVD.....	87
1.1 - Généralités	87
1.2 - La thermodynamique et loi des pressions de vapeur	88
1.3 - Etat de l'art	89
2 - Le dispositif PVD du laboratoire et les innovations.....	89
3 - Mise en place de l'évaporation	92
3.1 - Évaporation du verre ZBNA	92
3.2 - Évaporation des fluorures de terres rares.....	95
3.2.1 - Étude du ternaire $\text{LaF}_3\text{-YbF}_3\text{-PrF}_3$	96
3.2.2 - Étude du ternaire $\text{LaF}_3\text{-YbF}_3\text{-TmF}_3$	101
4 - La fabrication des couches minces ZLA codopées	104
4.1 - Les paramètres.....	105
4.1.1 - Choix des substrats	105
4.1.2 - Température du substrat.....	105
4.1.3 - Les traitements thermiques	106
4.2 - La co-évaporation.....	106
4.2.1 - Les guides d'onde co-dopés $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	107
4.2.1 - Les guides d'onde codopés $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	109
5 - La caractérisation des guides d'onde ZLA co-dopés	110
5.1 - L'étude par diffraction des rayons X.....	110
5.1.1 - La diffraction RX à température ambiante.....	110
5.1.2 - La diffraction des RX en température	112
5.2 - La microscopie électronique à transmission	114
5.3 - Les caractérisations optiques.....	119
6 - Conclusions.....	122
Chapitre 5 : Caractérisations spectroscopiques	
1 - Généralités.....	124
1.1 - Les ions de terre rare	124
1.2 - Les niveaux d'énergie.....	125
1.2.1 - Les termes spectroscopiques.....	125

1.2.2 - L'effet du champ cristallin.....	126
1.3 - Les transitions électroniques	126
1.3.1 - L'absorption.....	127
1.3.2 - L'émission	128
2 - Les différentes caractérisations spectroscopiques.....	135
2.1 - Les verres ZLAG massifs dopés Pr³⁺	137
2.1.1 - Spectre d'absorption de Pr ³⁺	137
2.1.2 - Spectres d'émission et durée de vie	138
2.2 - Les verres ZLAG codopés Pr³⁺-Yb³⁺	140
2.2.1 - Les spectres d'absorption.....	140
2.2.2 - Luminescence par up-conversion et durée de vie	142
2.3 - Les vitrocéramiques ZLAG co-dopés 0,5Pr³⁺-xYb³⁺	147
2.3.1 - Les spectres d'absorption.....	148
2.3.2 - Luminescence par excitation directe dans le bleu	149
2.3.3 - Luminescence par up conversion.....	151
2.4 - Les verres ZLAG dopés xTm³⁺	155
2.4.1 - Spectre d'absorption de Tm ³⁺	155
2.5 - Les verres ZLAG co-dopés 0,75Tm³⁺-xYb³⁺	156
2.5.1 - Les spectres d'absorption.....	156
2.5.2 - La luminescence par up-conversion.....	157
2.6 - Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées 0,75Tm³⁺-xYb³⁺	160
2.6.1 - Luminescence par up-conversion.....	160
2.7 - Les verres ZLAG multi-dopés.....	164
2.7.1 - Co-dopage Er ³⁺ -Tm ³⁺	164
2.7.2 - Multi-dopage Er ³⁺ -Tm ³⁺ -Yb ³⁺	165
2.7.3 - Codopage Pr ³⁺ -Er ³⁺ -Tm ³⁺ -Yb ³⁺	166
2.8 - Conclusion sur les massifs.....	167
2.9 - Les Guides d'onde ZLA co-dopés Pr³⁺-Yb³⁺	168
2.9.1 - Luminescence par excitation directe.....	169
2.9.2 - Luminescence par up-conversion.....	170
2.10 - Les guides d'onde ZLA co-dopés Tm³⁺-Yb³⁺	172
2.11 - Conclusions sur les guides d'onde.....	173
2.12 - Down conversion dans les massifs.....	173
2.12.1 - Les verres ZLAG 0,5Pr ³⁺ -xYb ³⁺	173
2.12.2 - Les verres ZBLA-0,5Pr ³⁺ -xYb ³⁺	178
3 - Conclusion	181
Conclusions générales et perspectives.....	188

Introduction

INTRODUCTION

L'objectif de ce travail de thèse consiste à élaborer des guides d'onde en verre fluoré dopés terre rare pour l'émission de lumière dans le visible et la conversion de fréquence du spectre solaire. Ce projet s'appuie sur les compétences du département Oxydes et Fluorures de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans pour la fabrication de couches minces fluorées et s'effectue en collaboration avec l'Institut de Photonique et Nanotechnologie de Trente en Italie.

Les lasers sont utilisés dans plusieurs domaines tels que l'amplification optique, l'affichage et la vidéoprojection. Ces dernières applications demandent des sources laser visibles RGB (pour Red-Green-Blue) compactes. La solution idéale consisterait à utiliser des diodes lasers, mais il n'existe pas pour le moment de semi-conducteurs émettant de manière efficace dans le rouge et le vert. Grâce à la bonne qualité du faisceau laser et leur coût relativement faible, les lasers à solide pompés par diode laser sont une alternative dans le domaine spectral de 500 à 650 nm. Les ions de terre rare sont généralement utilisés comme espèce active car ils offrent dans un large domaine de longueurs d'onde d'émission (UV-visible-IR), avec des raies intenses et relativement fines. Les matrices fluorées, grâce à leur faible énergie de phonons et la possibilité de forts dopages en ions de terre rare, s'avèrent très intéressantes comme matrice hôte pour l'effet laser. La luminescence par up-conversion sera le mécanisme d'émission étudié.

Dans ce contexte, les guides d'onde canaux en verre de fluorure dopés terre rare sont à considérer pour la miniaturisation des systèmes optiques. Parmi les différentes matrices vitreuses, le choix s'est porté sur le verre ZLAG, à base de fluorozirconate. Il peut être obtenu en couche mince par dépôt en phase vapeur (PVD) et conduit, par des traitements thermiques appropriés, à des vitrocéramiques transparentes qui allient les propriétés optiques d'un verre et spectroscopiques d'un environnement cristallin pour la terre rare.

Les matériaux fluorés dopés par les ions de terre rare sont également utilisés pour la conversion de fréquence du spectre UV-visible en infrarouge (~1000 nm) pour l'augmentation de l'efficacité des cellules solaires. C'est ainsi que des recherches se sont orientées sur le processus de down-conversion qui permet de produire deux photons infrarouge (d'énergie proche de celle du band gap du silicium), à partir d'un photon UV-visible. L'ion ytterbium (Yb^{3+}) est généralement utilisé pour sa bande d'émission dans le proche IR, associé au praséodyme (Pr^{3+}) ou au thulium (Tm^{3+}) pour leur bande d'absorption dans le bleu.

Pour présenter ce travail, nous avons reparti les différents travaux effectués en cinq chapitres.

Le **premier chapitre** concerne la présentation du sujet dans lequel on donne les objectifs, un état de l'art sur les lasers, la matrice ZLAG, le choix des espèces actives et l'élaboration de guides d'onde planaires et canaux.

Les **deuxième et troisième chapitres** traitent de la synthèse et des caractérisations physicochimiques et structurales des verres et vitrocéramiques ZLAG sous forme massive. La morphologie des vitrocéramiques est étudiée par microscopie électronique à transmission. Une étude structurale par RMN du ^{19}F permet de mettre en évidence les différents types de fluor dans les vitrocéramiques et dans les verres dont ils sont issus.

Le **quatrième chapitre** décrit en détail la fabrication des guides d'onde planaires ZLA dopés terre rare par la technique de co-évaporation physique en phase vapeur (CPVD) et leur vitrocéramisation in-situ par un traitement thermique approprié. Les caractérisations optiques des guides d'onde sont évoquées.

Enfin le **cinquième chapitre** est dédié à la luminescence des ions de terre rare dans les matrices ZLAG, débute par un bref rappel sur la spectroscopie des terres rares. Les caractérisations spectroscopiques sur les matériaux massifs et sur les guides d'onde seront présentées, ainsi que les mécanismes de transfert d'énergie entre les ions de la matrice.

Chapitre 1

Présentation du sujet

1 -Introduction et définition

Durant ces trente dernières années, des recherches importantes ont été menées sur les propriétés optiques des matériaux solides. Elles se sont surtout orientées suivant quatre grands axes: la luminescence par up-conversion (UC) et down conversion (DC), les matériaux scintillateurs, les structures à bande interdite photonique (PBG; photonic band-gap) et les cristaux phoniques (PC; photonics crystals) [1]. Le but principal de ces recherches est d'améliorer l'efficacité des dispositifs existants ou d'en créer de nouveaux. L'amélioration des systèmes peut se faire i) avec une meilleure compréhension des processus mis en jeu dans les matériaux afin d'optimiser les conditions de fabrication ii) avec la recherche de nouveaux matériaux ayant des propriétés plus intéressantes iii) en réduisant la taille du dispositif. La tendance actuelle est la miniaturisation des composants tout en augmentant leur efficacité. Bénéficiant des résultats de ces recherches, le développement de l'émission stimulée de la lumière a été spectaculaire. Ce processus est utilisé dans de nombreux domaines tels que l'imagerie, le traitement des matériaux, la télécommunication, le stockage d'énergie, l'impression, la lithographie ou encore le marquage.

1.1 -Historique du LASER

C'est en 1917 que le physicien Albert Einstein réalise qu'il existe trois types d'interaction entre la lumière et la matière: les deux premiers étant déjà connus, à savoir l'absorption de la lumière et l'émission spontanée, il démontre un troisième processus suivant lequel l'absorption est inversée pour devenir un second type d'émission de photons cohérents dite émission stimulée. C'est ce processus qui est à la base du fonctionnement du LASER (**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiations).

En 1950, Alfred Kastler élabore la technique du « pompage optique », qui permet, par illumination d'un gaz ou d'un matériau par un faisceau très intense de lumière polarisée, de "stimuler" les atomes pour les placer dans un état quantique dit de haute énergie.

Le mot LASER vient du mot MASER (**M**icro-wave **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation) qui est utilisé pour la première fois en 1955 à l'Université de Columbia par J. P. Gordon et ses collaborateurs [2]. C'est quelques années plus tard, en 1958, que la conception et la réalisation d'un MASER optique sera suggérée par Charles Townes et Arthur Schawlow [3]. Le premier matériau laser, le rubis dopé Cr^{3+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}^{3+}$), a été découvert par T. H. Maiman en 1960. Il émet à 694,3nm après excitation à 550nm [4]. Depuis, des effets laser ont été obtenus avec différents types de matériaux : des cristaux $\text{CaF}_2\text{-U}^{3+}$ [5], des verres de silice dopés Nd^{3+} [6] et dans des mélanges de gaz (He-Ne) [7], des fibres de verre dopé Nd^{3+} [8], de la céramique CaF_2 et SrF_2

dopée Dy^{2+} [9], le grenat d'yttrium et d'aluminium dopé Nd^{3+} (YAG- Nd^{3+}) [10].

Il existe donc plusieurs types de lasers, suivant la nature du milieu amplificateur. Les principaux lasers sont les diodes lasers à base de semi-conducteur (InGaAs, AlGaAs, GaN), les lasers à gaz (CO_2 , He-Ne, Ar, Xe), les lasers à colorants organiques (Rhodamine B, Pyrrométhène 597, Pérylène Red) et les lasers à solide (Rubis, YAG- Nd^{3+} , CaF_2-U^{3+}). Des nos jours, les lasers les plus utilisés sont les diodes lasers à semi-conducteurs. Ils représentent plus de 65% du marché mondial. Les lasers à solide pompés par diode représentent un peu plus de 16% mais ils connaissent l'essor le plus important [11]. L'engouement pour les lasers à solide pompés par diode vient du fait qu'ils présentent de nombreux avantages par rapport aux autres lasers.

1.2 -Les lasers à solide pompés par diode

Les lasers à solide sont constitués d'une matrice vitreuse ou cristallisée, dopée par des ions appelés «activateurs» ou «espèces actives». Ces espèces actives sont des ions de terres rares (rare earth, RE) ou des ions de métaux de transition. Les avantages de ces lasers sont leur compacité, la bonne qualité du faisceau laser, le coût relativement faible lié à la simplicité de mise en œuvre et surtout le fait d'avoir des faisceaux cohérents avec des puissances de sortie de l'ordre du kilowatt en fonctionnement continu [12]. Dans les années quatre-vingt, les diodes lasers (AlGaAs) efficaces émettant à température ambiante dans l'infrarouge (vers 800nm) font leur apparition [13]. Ils ont remplacé les lampes flash traditionnelles utilisées pour le pompage des lasers à solide. Ce système a révolutionné le domaine des lasers à solide en augmentant considérablement leur performance. Le remplacement de la lampe flash par les diodes lasers augmente leur efficacité d'un facteur cinq. Ceci provient de la réduction significative de la chaleur perdue avec la diode de pompe [14], de la haute puissance de conversion électrique-optique et de l'excitation sélective de l'espèce active du laser à solide, sans oublier la compacité, la fiabilité et la longue durée de vie des diodes laser [15]. Depuis, de nombreux cristaux ont été utilisés en tant que laser à solide pompé par diode (**Diode Pumped Solid State Laser, DPSSL**); les plus efficaces ($LiYF_4-Nd^{3+}$, YVO_4-Nd^{3+}) ont été commercialisés dans les années 1990. Plus récemment, le développement de la fibre optique en silice dopée erbium pour l'amplification optique à 1550nm a beaucoup contribué à l'augmentation de l'efficacité des diodes lasers pompant à 980nm. Dans un souci d'économie et de simplicité, diverses matrices (cristaux, verres, céramiques...) sont testées afin de déterminer le système le plus efficace pour des émissions lasers à différentes longueurs d'onde, notamment dans le visible.

Le choix de la matrice est crucial non seulement vis-à-vis de l'optimisation de l'émission stimulée mais aussi pour la possibilité de fabriquer des couches minces du même matériau afin de miniaturiser les composants.

1.3 -Les matrices cristallines et vitreuses

1.3.1 -La matrice cristalline

La matrice cristalline (monocristal) est obtenue par croissance à l'aide des méthodes de tirage Czochralski ou Bridgman [16]; l'incorporation des ions activateurs peut être assez délicate. Ces deux techniques sont longues, coûteuses et difficiles à mettre en œuvre. De plus, on est souvent limité par la taille des cristaux et aussi par le taux de dopage qui pour des valeurs élevées peut provoquer un changement de symétrie qui modifie les propriétés optiques du matériau. Généralement, la répartition du dopant dans les cristaux n'est pas homogène (cas du tirage Czochralski). Par contre, les espèces actives occupent un nombre limité de sites dans la matrice cristalline, induisant un faible élargissement inhomogène des raies d'absorption et d'émission, ce qui est favorable à l'émission stimulée [12]. D'autres techniques de croissance cristalline, ayant pour but d'améliorer la qualité du laser en jouant sur une meilleure répartition de l'espèce active dans la matrice ont été exploitées: Top Nucleated Floating Crystal (TNFC) [17-18], Micro-Pulling-Down-Method (μ -PD) [19], Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) [19], et plus récemment Edge Defined Film fed growth (EFD) [20]. Les résultats restent comparables à la méthode Czochralski.

1.3.2 -La matrice vitreuse

L'incorporation de l'espèce active dans les verres est beaucoup plus simple que dans les monocristallins; elle se fait sans ségrégation et on n'est pas limité par la taille du matériau. Par contre, les propriétés optiques et thermomécaniques des verres sont moins performantes que celles des cristaux, principalement à cause de l'absence d'ordre à grande distance. Le fait que les ions activateurs se trouvent placés de manière aléatoire et dans des environnements variés induit une diminution des sections efficaces d'absorption et d'émission du fait de l'élargissement inhomogène des raies [12].

Après la découverte en 1961 du premier effet laser dans le verre de silice, diverses matrices vitreuses (à base d'oxydes, phosphates, borates, germanates, oxy-fluorures, fluorozirconates, fluorindates, fluoroaluminates, ...) sous différentes formes (massif, fibre optique, couche mince) ont été étudiées, mais les matrices cristallines restent les plus efficaces.

Depuis quelques années, on assiste à l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux; les vitrocéramiques. Ce sont des matériaux plus ou moins cristallisés qu'on obtient généralement par traitement thermique d'un verre. Si le dopant rentre dans la phase cristallisée, on peut en théorie avoir des propriétés spectroscopiques identiques à celles des monocristaux tout en gardant les propriétés optiques macroscopiques du verre.

Dans ce travail de thèse sur les matrices vitrocéramiques pour lasers à solide, la démarche suivie sera de synthétiser les verres dopés pour ensuite faire les tests de céramisation. Ceci nous permettra, non seulement de comparer les matrices entre elles, mais aussi de suivre l'effet de l'environnement de la terre rare sur les propriétés optiques. La seconde partie du travail sera de reproduire ces résultats dans les mêmes matériaux dopés en couche mince.

1.4 -La matrice vitrocéramique

Les vitrocéramiques ont été découvertes par hasard en 1954 par S.D. Stookey de la compagnie Corning Glass Works, qui travaillait sur des verres photosensibles appartenant au système $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ et contenant des particules d'or, d'argent ou de cuivre en faible quantité. Il a observé la première vitrocéramique opaque en chauffant le verre à 900°C contre 700°C habituellement. La vitrocéramique obtenue avait des propriétés thermomécaniques très supérieures à celle du verre de départ.

Au moment de leur découverte, le terme vitrocéramique était réservé aux matériaux ayant plus de 50% de phase cristallisée, mais de nos jours on appelle vitrocéramique tout matériau ayant à la fois une phase amorphe et une phase cristallisée [21]; la fraction volumique cristallisée peut varier de quelques pourcents à plus de 90% du volume total du matériau. Les vitrocéramiques s'obtiennent par traitement thermique du verre; ils se différencient des céramiques parce qu'ils proviennent d'une phase amorphe et aussi parce que ce sont des matériaux non poreux, contrairement aux céramiques issues du frittage. Les vitrocéramiques ont tout d'abord été étudiées du fait de ce mélange inhabituel de deux phases et aussi du fait des propriétés thermomécaniques telle que le faible coefficient d'expansion thermique pour les applications optiques (miroir pour télescope) [22]. Les vitrocéramiques peuvent être transparentes ou opaques à cause de la formation de centres diffusants, ce qui est un problème pour les applications en optique. Il est donc nécessaire de comprendre le mécanisme de céramisation afin de se placer dans les meilleures conditions pour contrôler la cristallisation [23].

1.4.1 -La transparence des vitrocéramiques

On distingue deux types de diffusion de la lumière suivant la taille des particules. On parle de diffusion Rayleigh pour des particules dont le diamètre est inférieur au dixième de la longueur d'onde minimale du rayonnement incident. Au-delà de cette limite, on parle de diffusion Mie.

D'après le modèle de Rayleigh, l'intensité diffusée s'écrit sous la forme [24-25]:

$$I = \frac{(1 + \cos^2\theta)}{L^2} \times \frac{8\pi^4}{\lambda^4} r^6 \left[\frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right]^2 \times I_0 \quad \text{Équation 1}$$

- avec :
- I: intensité de la lumière diffusée
 - I_0 : intensité de la lumière incidente
 - θ : angle de diffusion
 - L : distance entre deux particules diffusantes (de rayon r)
 - M : rapport d'indice de réfraction entre les particules et la matrice vitreuse.

Suivant cette loi, on obtient des spectres de transmission variant en $1/\lambda^4$. Pour la diffusion Mie, on a une variation en $1/\lambda^2$. Pour avoir une vitrocéramique transparente il faut, soit des particules cristallisées de petite taille vis-à-vis de la lumière incidente (diamètre $d < \lambda_{\min}/10$, $d < \sim 40\text{nm}$), soit des cristaux dont l'indice de réfraction est proche de celui de la matrice vitreuse dans laquelle ils se trouvent ($M \sim 1$) [26].

En considérant les vitrocéramiques comme une structure à deux phases, on peut faire intervenir le modèle de turbidité τ (m^{-1}) pour quantifier la transparence dans les vitrocéramiques. C'est Hopper qui a en premier proposé ce modèle [27] qui a été amélioré plus tard par Hendy [28]. L'équation décrivant la turbidité est la suivante :

$$\tau = \frac{14}{15\pi} \varphi(1 - \varphi) k^8 r^7 \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}} \right)^2 \quad \text{Équation 2}$$

- avec:
- φ : fraction volumique des particules
 - k : vecteur d'onde de la lumière incidente ($k = 2\pi/\lambda$)
 - r : rayon des cristallites
 - Δn : différence d'indice entre les deux phases
 - \bar{n} : indice de réfraction du milieu

Suivant cette équation et pour une longueur d'onde donnée, le rayon des cristallites est le facteur important qui influence la turbidité.

1.4.2 -Les méthodes d'élaboration des vitrocéramiques

Il existe principalement deux méthodes de synthèse des vitrocéramiques : par chimie douce (sol-gel) et par dévitrification des verres.

La synthèse par sol-gel consiste premièrement à la préparation d'un gel en mélangeant les composés dans un solvant organique, suivi d'un traitement thermique du gel pour permettre la répartition des cristaux dans la matrice. Cette technique est généralement utilisée pour les oxydes ($\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [29]) et les oxy-fluorures ($\text{SiO}_2\text{-LaF}_3$ [30], $\text{SiO}_2\text{-YF}_3$ [31]). A cause des groupements organiques (O-H, C-H) présents principalement dans le solvant, cette technique est proscrite pour des applications en optique.

La dévitrification d'un verre consiste en une cristallisation partielle du verre. Ce processus peut se faire par traitement thermique, irradiation laser ou par les deux techniques combinées. La dévitrification par traitement thermique est la méthode la plus courante et sera utilisée pour la synthèse de nos vitrocéramiques.

Au cours de la dévitrification d'un verre, deux processus conduisent à la séparation de phases dans le matériau vitreux: la nucléation-croissance ou la décomposition spinodale.

1.4.2.1 -La nucléation-croissance

La nucléation-croissance, comme son nom l'indique, se fait en deux étapes. La nucléation ou germination correspond à la formation des germes (nuclei). Les germes vont croître progressivement jusqu'à atteindre un rayon critique minimum leur permettant d'être stable thermodynamiquement et donc de ne pas se redissoudre dans la partie vitreuse. La nucléation peut être homogène – c'est-à-dire qu'elle intervient de façon aléatoire dans tout le matériau – ou hétérogène – ce qui veut dire qu'elle provient des centres nucléants, de la surface ou d'impuretés et aussi de la paroi du creuset—. Durant ce processus, on observe une grande variation de composition sur de très petites distances jusqu'à une certaine stabilité (**Figure 1a**). De là intervient le processus de croissance où les germes stables grossissent afin de former la phase cristalline. Cette croissance des germes dépend de la vitesse de diffusion des atomes dans le verre et de la façon dont ils traversent l'interface verre/cristallite. Il est possible de contrôler le processus de nucléation-croissance en maîtrisant la composition du verre, la température et le temps de recuit (processus souvent à deux étapes). On obtient des particules cristallisées sphériques avec une faible connectivité (**Figure 2a**).

1.4.2.2 -La décomposition spinodale

Au cours du processus de décomposition spinodale, le verre modifie continûment sa composition par des fluctuations sur de grandes distances, donnant ainsi naissance à deux phases distinctes (**Figure 1b**). Une des deux phases cristallise spontanément donnant lieu à des cristallites interconnectées comme dans une éponge, l'interface entre les deux phases est très diffuse au départ.

On obtient des particules cristallisées non sphériques avec une forte connectivité (**Figure 2b**). La fraction volumique des cristallites peut être importante (90% ou plus) [32].

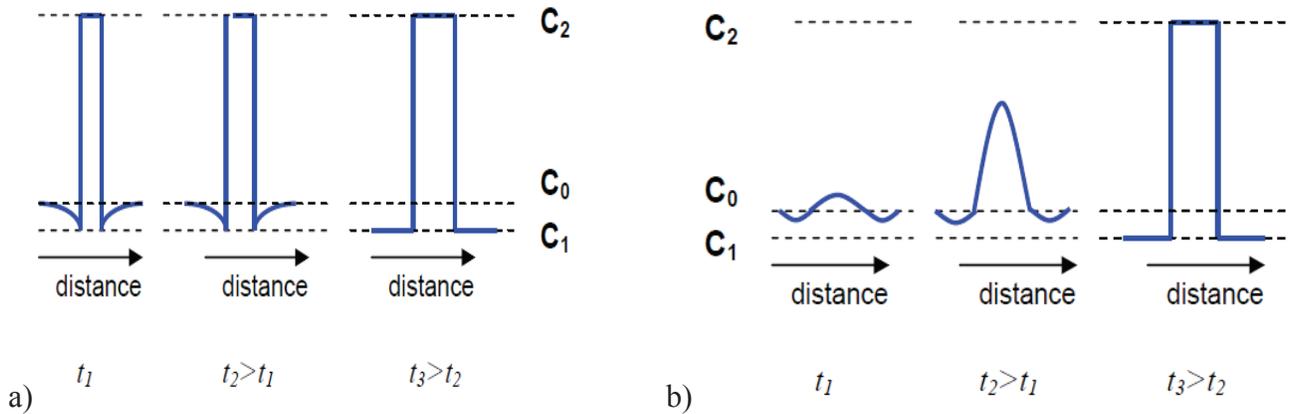


Figure 1 : Evolution de la composition de la phase cristallisée en fonction du temps pour les deux types de vitrocéramiques a) nucléation-croissance b) décomposition spinodale. C_0 représente la composition du verre initial, C_1 à celle de la phase vitreuse après dévitrification et C_2 celle des cristallites [12.]

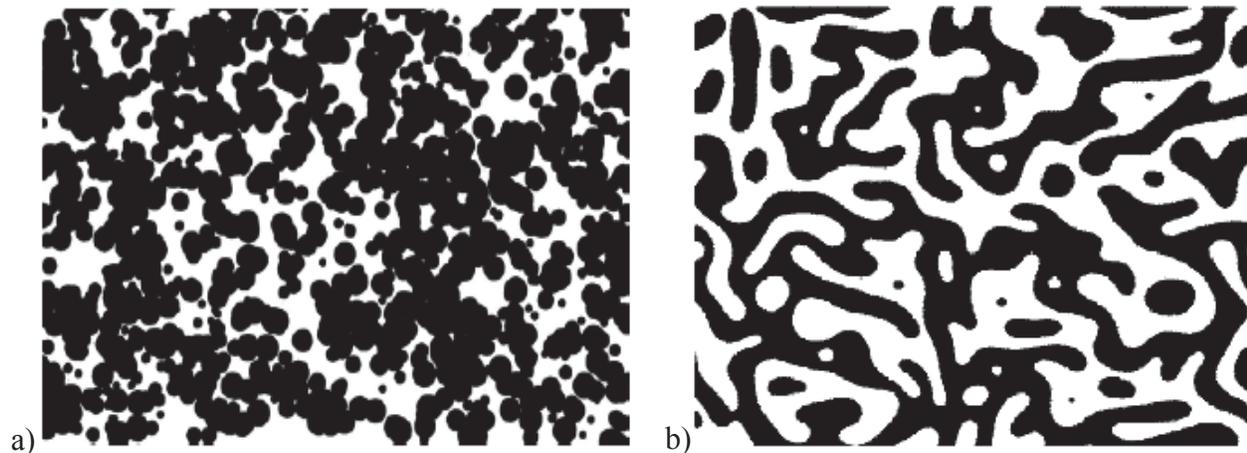


Figure 2 : Morphologie d'une vitrocéramique obtenue après a) nucléation croissance b) une décomposition spinodale.

2 -Les objectifs du travail sur les verres massifs

2.1 -Première motivation

L'un des objectifs de la thèse consiste à fabriquer des matériaux fluorés dopés pour la réalisation de sources lasers à solide efficaces émettant dans le visible (rouge, orange, vert et bleu), en utilisant un pompage dans l'infrarouge à l'aide d'une diode laser. Ce système, économique en termes d'énergie fournie par pompage, pourrait diminuer le coût de la fabrication d'un laser visible.

Cette partie du travail est divisée en deux étapes; la première consiste à trouver la matrice, les espèces actives et les conditions de synthèse des verres massifs dopés, la seconde consiste à trouver les conditions d'obtention des vitrocéramiques transparentes par un traitement thermique.

Pour l'émission de lumière, on se base sur le processus «d'up-conversion». Ce processus est un phénomène de transfert d'énergie, qui intervient entre deux ions, dont l'un se trouve dans un état excité et l'autre à l'état fondamental. Le phénomène d'addition de photon par transfert d'énergie (APTE), mis en évidence par F. Auzel [33], montre qu'il est possible par absorption de deux photons de basse énergie (IR par exemple) et d'émettre un photon de haute énergie (UV-visible) par un processus de transfert d'énergie. L'effet laser par « up-conversion » a été observé à température ambiante sur des monocristaux dopés par les ions de terre rare ($\text{LaP}_5\text{O}_{14}\text{-Pr}^{3+}$ [34-35], YAG-Tm^{3+} , YAG-Yb^{3+} et YLF-Tm^{3+} , YLF-Yb^{3+} , $\text{LiYF}_4\text{-Er}^{3+}$ [36]). A noter que ce processus peut intervenir plusieurs fois et ainsi faire «grimper» l'ion accepteur dans un état hautement excité.

Le processus inverse est aussi possible, c'est-à-dire que l'ion peut absorber un photon de haute énergie (UV-visible) et produire deux photons (ou plus) de basse énergie (IR). Dans ce cas, on parle de « down-conversion » (DC), de coupage quantique (quantum cutting ; QC), d'émission multi-phonon (MPE) ou encore d'émission de photons en cascade (Photon Cascade Emission ; PCE). Ce processus est très intéressant pour augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques à base de silicium par conversion de fréquence du bleu vers l'infrarouge (IR) [37]. D'où la deuxième motivation du travail.

2.2 -Deuxième motivation

Les cellules photovoltaïques absorbent des photons dans l'infrarouge ($\sim 1\mu\text{m}$) pour produire de l'électricité. Dans le cadre du débat public actuel sur les questions énergétiques, le processus de DC semble être un moyen efficace et économique pour augmenter le rendement des cellules solaires et les rendre ainsi compétitives afin de les imposer sur le marché [38].

Les besoins énergétiques de la planète augmentent ce qui entraîne une pollution croissante pour les satisfaire. L'énergie nucléaire, le pétrole et le charbon sont les principales sources d'énergie et aussi de pollution: production importante de gaz carbonique (gaz à effet de serre) altérant de façon importante la qualité et la pureté de l'air, accumulation des déchets nucléaires, fuites radioactives qui sont aussi des sources d'effet toxique et écotoxique. Récemment il y a eu un fort intérêt pour la protection de l'environnement, et surtout la production d'énergie durable pour réduire l'impact négatif de la consommation d'énergie sur l'environnement. Ceci a remis au goût du jour l'utilisation de ce système pour améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques.

Le marché des cellules photovoltaïques est dominé par les semi-conducteurs à base de silicium, élément de forte abondance naturelle (environ 25% de la croûte terrestre). Le prix de fabrication des cellules photovoltaïques à base de silicium, bien qu'important, est le plus bas à l'échelle industrielle et surtout aucun effet toxique n'est détecté jusqu'à nos jours [39]. Malheureusement, les cellules photovoltaïques ont un rendement médiocre et un coup de production assez important ; le kilowattheure photovoltaïque coûte actuellement 5 fois plus cher que celui produit par un réacteur nucléaire [40]. Du fait de nombreuses pertes, le rendement des cellules solaires est limité à environ 30% (Shockley-Queisser limit) [41]. Ces pertes proviennent principalement de l'inadéquation entre le spectre du rayonnement solaire incident et le spectre d'absorption de la cellule (**Figure 3**). Elles sont essentiellement de trois types; le premier et le plus important est un effet thermique dû aux photons de haute énergie ($E > 1,12\text{eV}$, le band gap du silicium), le second est lié à la transmission à cause des photons de basse énergie et le troisième est dû à un faible taux de conversion à la surface des cellules photovoltaïques [38].

Le taux de conversion peut être optimisé par un traitement de surface approprié à l'acide pour diminuer la réflexion [39-42]. Le plus souvent, une couche anti-reflet à base d'oxydes ou de nitrure de silicium ou d'oxydes métalliques est déposée également sur la face avant. Elle sert aussi à passiver la surface en limitant les recombinaisons entre charges afin de conserver la conductivité du matériau. La transmission peut être résolue en ajoutant une couche d'« up-converter » sur la face arrière de la cellule [43]. Les pertes par thermalisation peuvent être limitées en utilisant une couche de « down-converter » pour produire des photons de basse énergie pouvant être absorbés par la cellule. Quand on parle de down- et d'up-converter, on considère généralement des matériaux dopés par les ions de terre rare.

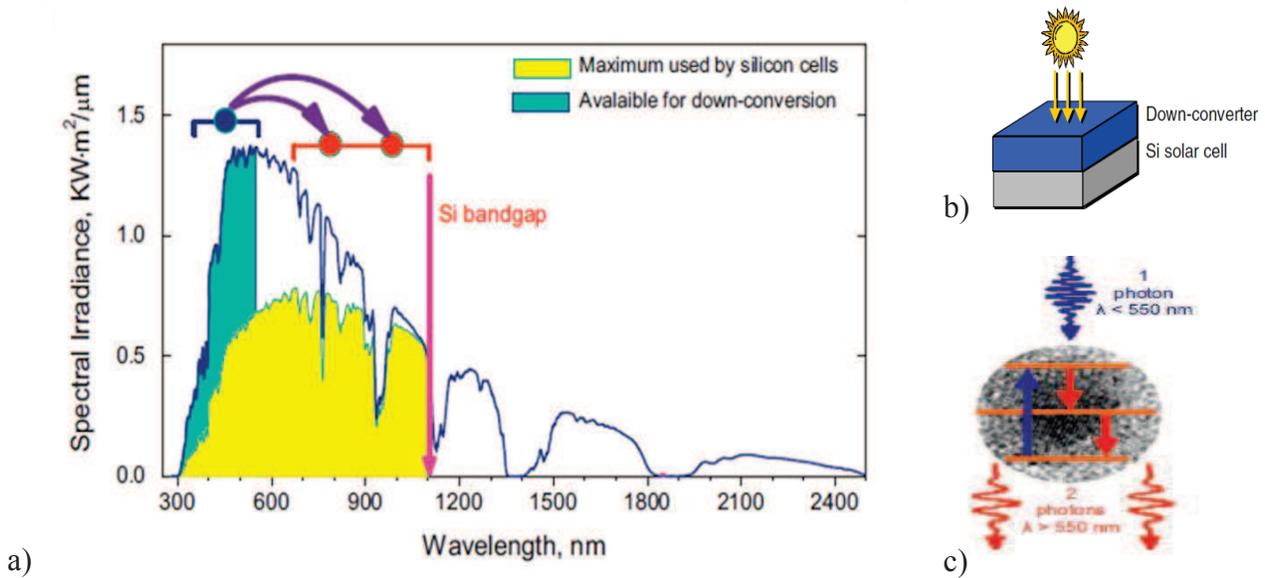


Figure 3 : a) Spectre solaire et partie utilisée par la cellule photovoltaïque (d'après [44]) ;
 b) dispositif utilisant le processus de down-conversion (d'après [45]) ;
 c) illustration du processus de down-conversion avec l'émission de deux photons IR [44].

Le système utilisant le mécanisme de down-conversion a été proposé pour la première fois en 1957 par D.L. Dexter [46]. Expérimentalement ce processus a été observé en 1974 sur une matrice YF_3 dopée Pr^{3+} [47]. D'autres matrices fluorées ou oxy-fluorées et espèces actives (Eu^{3+} , paires $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$) ont été testées dans le but d'optimiser ce processus [48]. En 2002, T. Trupke et al. ont proposé un système permettant d'atteindre un rendement de 39,6% en jouant sur la structure, la géométrie et le positionnement du down-converter par rapport à la cellule [49].

3 -Les matrices fluorées

Les processus d'up et down-conversion requièrent des matrices à faible énergie de phonons afin de minimiser les transitions non radiatives des ions de terre rare. De ce point de vue, les matrices fluorées sont beaucoup plus intéressantes que les matrices habituelles à base de silice. Elles possèdent une faible énergie de phonons (580cm^{-1} pour la liaison Zr-F, 510cm^{-1} pour In-F, 350cm^{-1} pour La-F contre 1120cm^{-1} pour la liaison Si-O [50]), ce qui conduit à une large grande fenêtre de transparence, de $0,2\ \mu\text{m}$ dans l'UV à $7\text{-}8\ \mu\text{m}$ dans l'IR (**Figure 4**) et à des probabilités élevées de transition radiative et de d'absorption par addition de photon (APTE).

Les verres fluorés sont plus appropriés que les monocristaux pour les applications pratiques, du fait de leur méthode de synthèse plus aisée. Les verres à base de fluorozirconate, comme par exemple le ZBLA (ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3), ont été découverts fortuitement en 1975 par Marcel et

Michel Poulain, chercheurs au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Rennes [51]. L'amélioration des compositions a conduit à des verres relativement stables, utilisables pour les applications en optique.

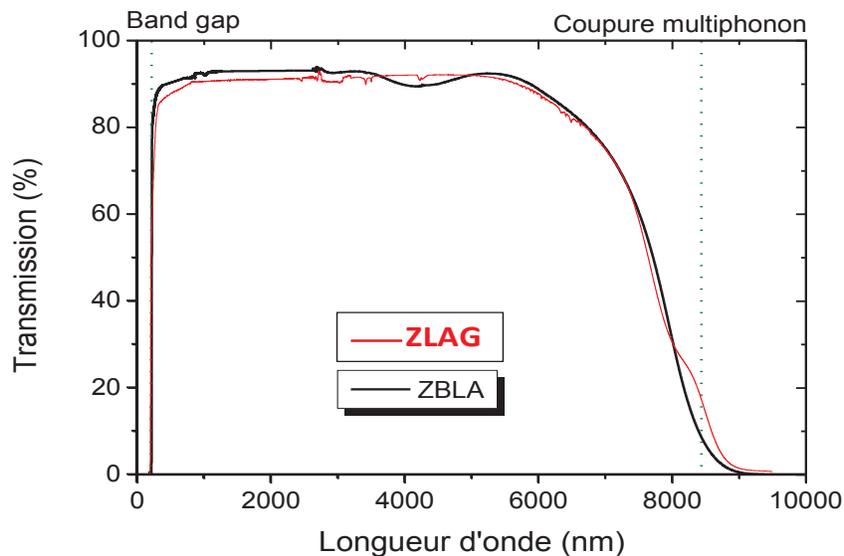


Figure 4 : Fenêtre de transparence des verres fluorés ZLAG et ZBLA [52].

Dans les verres de fluorozirconate, ZrF_4 est le fluorure formateur qui donne un réseau tridimensionnel à base de polyèdres ZrF_n (6, 7 ou 8 majoritairement) partageant des sommets et/ou des arêtes. Les modificateurs de réseau (BaF_2 , NaF ...) ont pour rôle de rompre les liaisons pontantes $Zr-F-Zr$; BaF_2 est le plus souvent utilisé à cause de la similitude des rayons ioniques de F^- et Ba^{2+} ($\sim 1,5 \text{ \AA}$) [26]. On peut alors décrire le verre du système ZrF_4 - BaF_2 comme un empilement compact désordonné d'ions F^- et Ba^{2+} , les cations Zr^{4+} s'insérant dans les lacunes. Les verres ZBLAN et ZBNA sont parmi les verres fluorés les plus stables vis-à-vis de la cristallisation. Le fluorure LaF_3 est considéré comme un intermédiaire, au vu des énergies de liaison (**Tableau 1**). Les autres fluorures présents dans la composition des verres (AlF_3 , GaF_3 ...) ont pour rôle de stabiliser le réseau vitreux en élargissant la distribution des angles entre les polyèdres.

MF_n	ZrF_4	LaF_3	AlF_3	BaF_2	NaF
E(M-F) (kJ/mol)	348	263	346	155	95
coordinance	7,5	9	6	10	8

Tableau 1 : Valeurs d'énergie de liaison M-F pour les fluorures dans les verres

Le dopage par les ions de terre rare est plus facile dans les verres fluorés que dans les verres de silice du fait que les terres rares ont une taille comparable aux atomes formateurs du réseau

vitreux [53]. Les verres de fluorozirconate possèdent une coordinence élevée contrairement au verre de silice à base de tétraèdres ; l'introduction de ces atomes change donc peu la structure du verre. De plus, le fluorure de lanthane LaF_3 , qui est souvent l'un des constituants de ces matrices, permet une grande solubilité des ions de terre rare. Compte tenu des propriétés similaires des ions de terres rares, on peut espérer substituer tout le lanthane par d'autres terres rares actives, notamment si les rayons des cations sont proches.

Les critères de stabilité d'un verre sont définis à partir de l'analyse thermique du matériau. On distingue généralement :

- la température de transition vitreuse (T_g) ;
- la température de début de cristallisation (T_x) ;
- la température au maximum du pic de cristallisation (T_c) ;
- La température de fusion du verre (T_f).

L'un des critères de stabilité d'un verre prend en compte la différence entre la température de début de cristallisation et la température de transition vitreuse :

$$\Delta T = T_x - T_g$$

Le second critère appelé facteur de Saad et Poulain (S) prend lui en compte l'allure du pic de cristallisation; plus le pic est large, c'est-à-dire ($T_c - T_x$) grand, plus le verre est stable vis-à-vis de la dévitrification.

$$S = \frac{(T_c - T_x) \times (T_x - T_g)}{T_g} \quad (\text{avec } T \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad \text{Équation 3}$$

Le troisième critère est le facteur de Hruby; un faible ($T_f - T_x$) est un signe de stabilité. Ce dernier facteur ne sera pas utilisé car il nécessite de connaître la température de fusion que l'on ne peut mesurer si $T_f > 500^\circ\text{C}$.

$$Hr = \frac{(T_x - T_g)}{(T_f - T_x)} \quad \text{Équation 4}$$

Acronyme	Composition (mol%)	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc (°C)	Tf (°C)	ΔT (°C)	S (°C)
ZBLAN	53ZrF ₄ 20BaF ₂ 4LaF ₃ 3AlF ₃ 20NaF	276	374	402	472	98	9,9
ZBLA	57ZrF ₄ 34BaF ₂ 5LaF ₃ 4AlF ₃	316	390	410	548	85	4,7
ZBNA	52ZrF ₄ 24BaF ₂ 20NaF 4AlF ₃	260	340	352	450	80	3,7
ZLAG	70ZrF ₄ 23,5LaF ₃ 0,5AlF ₃ 6GaF ₃	404	473	480	-	69	1,2

Tableau 2: Les principaux verres à base de fluorozirconate et leurs caractéristiques thermiques [54]

La cristallisation du verre met en jeu les mécanismes de nucléation et de croissance. Le **Figure 5** montre les vitesses de ces deux processus en fonction de la température. La position des deux courbes varie suivant la nature du verre ; plus la zone de recouvrement (zone 2) entre les courbes est petite, plus le verre sera stable. Le but de la trempe est de limiter le temps de séjour dans la zone de recouvrement.

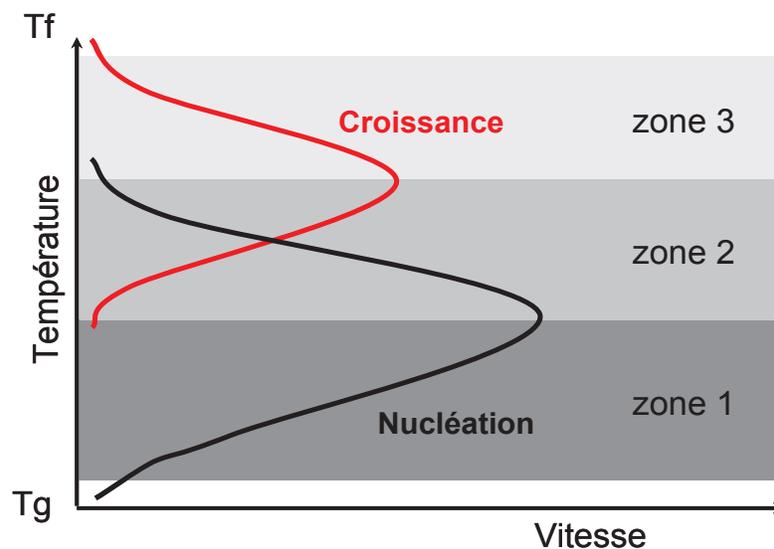


Figure 5 : Vitesse de germination et de croissance d'un verre en fonction de la température.

En règle générale, on cherche à éviter la cristallisation du verre. C'est l'inverse pour les vitrocéramiques ; on contrôle la nucléation et la croissance en optimisant les traitements thermiques. La synthèse des vitrocéramiques peut se faire par un traitement thermique en une ou deux étapes. Le processus à une étape consiste en un palier isotherme dans la zone de recouvrement donc proche de Tc. Dans le processus à deux étapes, on se place dans la zone 1 pour favoriser la formation du plus grand nombre possible de germes. On effectue ensuite la croissance à une température en fin de zone 2 et en début de zone 3. Le processus à deux étapes est en général réalisable et peut conduire à des vitrocéramiques transparentes si le recouvrement des courbes de nucléation et de

croissance est faible, voire nul.

Selon le type de verre (composition, stabilité...), les conditions d'obtention de vitrocéramiques transparentes seront plus ou moins délicates. Dans les systèmes vitreux stables à base d'oxyde, il est connu que l'introduction d'agent nucléant (TiO_2 , ZrO_2 ,...) permet de contrôler la cristallisation et donne des vitrocéramiques transparentes de façon reproductible [55-56].

L'obtention de vitrocéramiques à partir des verres de fluorure est plus difficile du fait de la faible viscosité de ces verres qui induit des vitesses de cristallisation élevées. Dans les verres à base de fluorozirconate, les premières études de cristallisation ont montré la présence de la phase cristallisée très stable $\beta\text{-BaZrF}_6$ dans un verre ZBA dopé Pr^{3+} après un traitement thermique prolongé (400h à 310°C) [57]. Un traitement thermique à plus haute température (330°C) a conduit à un échantillon opaque avec une distribution non homogène en praséodyme. Dès lors, il a semblé intéressant de contrôler la phase formée et donc la composition du verre d'origine. Dans cette optique, F. Auzel et P. Santa Cruz ont travaillé sur les compositions vitreuses à base de fluorozirconate dopé Er^{3+} afin de maîtriser le processus de cristallisation, dans le but d'obtenir des vitrocéramiques transparentes [58]. Le fluorure modificateur BaF_2 étant toujours présent dans les verres fluorés, ils ont pensé que la présence de l'ion Ba^{2+} dans le verre favorisait la formation de phases stables et diverses dans le système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ [59] et donc exempt d'ions de terre rare. Le remplacement de BaF_2 par le fluorure intermédiaire LaF_3 donne la possibilité d'une précipitation monophasée du système $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$; l'ion La^{3+} (inactif) peut être substitué par un ion de terre rare active qui sera alors dans la phase cristallisée. La substitution et la présence de stabilisant AlF_3 dans la matrice a permis d'avoir des vitrocéramiques transparentes dopées Er^{3+} [60]. Depuis, des vitrocéramiques transparentes présentant des taux de cristallisation importants (>80%) ont été obtenues en optimisant la composition du verre et en modifiant les stabilisants comme par exemple CdF_2 ou encore GaF_3 [32-59]. J. M. Jewell et al. ont obtenu des vitrocéramiques à partir d'un verre $\text{CdF}_2\text{-LiF-AlF}_3\text{-PbF}_2$ (CLAP) dopé avec ZrF_4 , traité en une étape (1h à 850°C) [61].

Les travaux ont été poursuivis avec les thèses d'A. Montéville et O. Péron sur les conditions d'obtention de vitrocéramiques dopées Er^{3+} à partir du verre ZELAG [62-26].

4 -La miniaturisation des systèmes

4.1 -Introduction

Les exigences actuelles des composants optiques imposent la fabrication de systèmes miniaturés tout en optimisant leur efficacité par rapport aux systèmes classiques. Des lasers à fibre

émettant dans le visible ont été obtenus en particulier avec des verres ZBLAN dopés Pr^{3+} [63] mais ils sont difficilement intégrables dans des microcomposants. L'objectif est donc de réaliser des systèmes plus compacts, notamment en utilisant l'optique intégrée planaire.

La préparation de ces composants exige un contrôle strict tout au long du processus de fabrication, le but étant d'atteindre les limites théoriques intrinsèques des matériaux, notamment en termes de pertes optiques et de rendement de luminescence. Les systèmes compacts sont constitués d'un matériau en couche mince produisant un guide d'onde. L'utilisation des guides d'onde pour l'optique intégrée a été proposée pour la première fois en 1969 par S.E. Muller du Laboratoire Bell [64]. Les guides d'onde permettent non seulement des effets optiques efficaces tels que l'émission laser dans les solides pompés par diode mais donnent également la possibilité de recombinaison ou de diviser le signal, de coupler des effets acousto-optiques, thermo-optiques dans un même dispositif [65].

Notre objectif sera de fabriquer des guides d'onde plans vitreux dopés terre rare pour la réalisation de sources laser compactes émettant dans le visible, en se basant sur les résultats obtenus sur les verres massifs. Les guides d'onde vitreux subiront comme les verres massifs un traitement thermique approprié afin de former des vitrocéramiques. Les mesures de luminescence sur les différents guides d'onde (vitreux et cristallisés) seront effectuées afin de comparer l'environnement des ions terre rare.

4.2 -Le guidage de la lumière

La fabrication des guides d'onde et l'optimisation de leur efficacité nécessitent la compréhension du processus de propagation de la lumière. Deux approches permettent de décrire la propagation de la lumière:

- l'optique géométrique avec la loi de Snell-Descartes sur la réfraction et la réflexion de la lumière ;
- la théorie électromagnétique et les équations de Maxwell qui permettent en particulier d'accéder à la répartition du champ électromagnétique dans la structure guidante.

4.2.1 -L'optique géométrique avec la loi de Snell-Descartes

On considère un faisceau de rayon lumineux passant d'un milieu d'indice de réfraction n_1 à un milieu d'indice de réfraction n_2 , et θ_1 , θ_2 les angles d'incidence et de réfraction par rapport à la normale au plan d'interface.

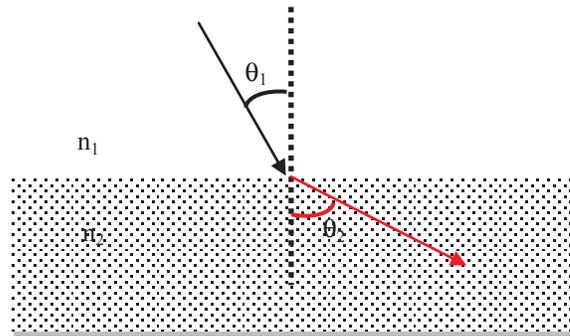


Figure 6: Schéma de la réflexion d'un faisceau à l'interface entre deux milieux

Selon la loi de Snell-Descartes pour la réfraction :

- le rayon réfracté est dans le plan d'incidence ;
- pour un rayon lumineux monochromatique, les angles d'incidence et de réfraction sont de même signe et sont liés par la relation $n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$.

Quand θ_2 atteint la valeur de $\pi/2$, on parle alors de réflexion totale de la lumière.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux guides d'onde planaires à saut d'indice. Il s'agit d'une couche mince d'un matériau (cœur) déposé sur un substrat plan d'indice de réfraction légèrement inférieur (gaine). La partie supérieure du guide d'onde est en contact avec l'air (**Figure 7**) et l'indice de réfraction est constant sur toute l'épaisseur de la couche. La propagation s'effectue par réflexion à l'interface cœur-gaine.

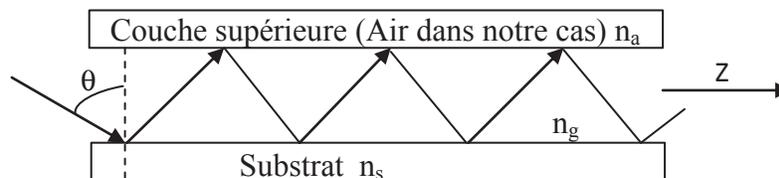


Figure 7: Un mode guidé dans un guide d'onde planaire à saut d'indice avec n_g , n_a et n_s respectivement les indices du guide d'onde, de l'air et du substrat

Chaque réflexion aux différentes interfaces induit des déphasages qui font que seul un nombre limité de rayons (appelés modes) peuvent se propager. Le nombre de modes est d'autant plus important que la longueur d'onde est courte, que la couche guidante possède une épaisseur importante et que la différence d'indice de réfraction entre le guide d'onde et le substrat est grande. Dans un guide d'onde planaire où le vecteur d'onde se propage suivant une direction donnée, d'autres paramètres doivent être pris en compte, entre autre la vitesse de propagation du rayon lumineux et l'épaisseur de coupure.

Soit \vec{z} le vecteur d'onde de propagation, on a alors :

$$Z = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \times n_g = z_0 \times n_g = \frac{w}{V_g} \quad \text{Équation 5}$$

avec : - λ et λ_0 : les longueurs d'onde dans le guide et dans le vide

- \vec{z} et \vec{z}_0 : les vecteurs d'onde dans le guide et le vide

- V_g : la vitesse de propagation dans le guide

- w : la pulsation de propagation du signal

Par rapport à l'angle de propagation θ on peut définir le nombre de valeurs discrètes de la constante de propagation β_m :

$$\beta_m = \frac{w}{V_\varphi} = z_0 \times n_g \times \sin \theta \quad \text{Équation 6}$$

avec : θ : l'angle de propagation du mode

V_φ : la vitesse de la phase du mode

L'indice effectif du mode est donné par :

$$n_{eff} = \frac{\beta_m}{z_0} = n_g \times \sin \theta \quad \text{Équation 7}$$

On définit l'épaisseur de coupure comme l'épaisseur minimale pour avoir la propagation de (m+1) modes :

$$d_{min} > \frac{(2m+1)\lambda}{4\sqrt{n_g^2 - n_s^2}} \quad \text{Équation 8}$$

(si $n_g \gg n_s$)

4.2.2 -La théorie électromagnétique et les équations de Maxwell

Les équations de Maxwell permettent de définir le profil des modes dans un guide d'onde. Pour définir ces modes, il est nécessaire de considérer la lumière comme une onde électromagnétique ayant un composant de champ électrique (E) et un composant de champ magnétique (H). Ces deux champs, qui sont orthogonaux à la direction de propagation de l'onde lumineuse, sont régis par les équations fondamentales de Maxwell. Les modes guidés (m) ou

communément modes de propagation du champ électromagnétique proviennent de la résolution de quatre équations. Les solutions générales de ces équations sont les combinaisons linéaires de ces deux types de composantes.

Les quatre équations de Maxwell sont:

$$\text{rot}(\vec{E}) = -\mu_0 \times \frac{\partial(\vec{H})}{\partial t} \quad \text{div}(\vec{E}) = 0$$

$$\text{rot}(\vec{H}) = \varepsilon \times \frac{\partial(\vec{E})}{\partial t} \quad \text{div}(\vec{H}) = 0$$

avec : \vec{E} et \vec{H} : les composant de champ électrique et magnétique

μ_0 : la permittivité du vide

ε : la permittivité diélectrique du milieu

En considérant:

- les modes transverses électriques TE
- les modes transverses magnétiques TM

Pour le mode TE:

$$m = \frac{2d}{\lambda} (n_g^2 - n_{eff}^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \text{arctg} \left(\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_a^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \text{arctg} \left(\frac{n_{eff}^2 - n_a^2}{n_g^2 - n_{eff}^2} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 9}$$

Pour le mode TM:

$$m = \frac{2d}{\lambda} (n_g^2 - n_{eff}^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \text{arctg} \left[\frac{n_g^2 \left(\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_a^2} \right)^{1/2}}{n_s^2} \right] - \frac{1}{\pi} \text{arctg} \left[\frac{n_g^2 \left(\frac{n_{eff}^2 - n_a^2}{n_g^2 - n_{eff}^2} \right)^{1/2}}{n_a^2} \right] \quad \text{Équation 10}$$

avec d : l'épaisseur du guide d'onde.

En simplifiant les solutions et en connaissant les indices de réfraction, on peut s'apercevoir que les modes guidés sont fonction de l'épaisseur et de la longueur d'onde.

4.3 -Les techniques de fabrication des guides d'onde

De nombreux procédés ont été développés pour la fabrication des guides d'onde. Le choix de la méthode dépend évidemment de la nature chimique du matériau, de son utilisation, du coût de fabrication et aussi de l'impact sur l'environnement.

Dans notre cas, il nous faut une technique permettant de fabriquer des couches minces de fluorure par voie sèche sans intervention de solvant aqueux ou contenant des groupements OH.

Les techniques de dépôt qui ont été utilisées pour la fabrication de couches minces ou de structures guidantes planaires en verre de fluorure sont:

- le Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilisé par K. Fujiura et al. pour des couches minces ZBLA [66].
- le Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) développée au département Oxydes et Fluorures de L'IMMM (Institut des Molécules et Matériaux du Mans) sur des couches minces PZG ($\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_3$) [67] et plus récemment pour la fabrication des couches minces ZLA ($\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$) [68].
- l'Echange Ionique (IE pour ionic exchange) F^-/OD^- ou F^-/Cl^- développé par l'équipe Verres et Céramiques à l'Université de Rennes pour la fabrication de guides d'onde ZBLA et BIG ($\text{BaF}_2\text{-InF}_3\text{-GaF}_3$) [69-70-71]. L'échange cationique Na^+/Li^+ ou Na^+/K^+ a aussi été testé, avec des résultats moins intéressants [72].
- la méthode Sol-Gel proposée par J Ballato et al. à partir de précurseurs métal-organiques, pour des couches minces de verres ZBLA [73]. Un traitement par HF gazeux est nécessaire pour convertir les hydroxydes en fluorures.
- la Pulvérisation Cathodique par radio-fréquence (RF-Sputtering) utilisée par U. Kaiser et al. pour des couches mince de MgF_2 , LaF_3 [74].
- l'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) utilisée par D. Ganser et al. pour des couches minces ZBLAN [75].
- L'enduction centrifuge (Spin coating). La surface du substrat est enduite par le verre fondu à déposer. La rotation à grande vitesse du substrat permet d'éliminer l'excès de liquide et le film est ensuite trempé. Des guides d'onde ont été obtenus pour des verres de fluoroaluminate [76]

- L'épitanaxie par jet moléculaire (MBE pour Molecular Beam Epitaxy). La surface du substrat est bombardée par les atomes sous forme d'un flux de gaz à grande vitesse qui vont se fixer pour constituer la couche. [77-78]. Des guides d'onde planaires CaF_2 dopés Pr^{3+} et Er^{3+} ont été réalisés [79].

Toutefois, la bonne qualité optique des guides d'onde reste primordiale sans oublier les problèmes de coût de fabrication.

Les premières études d'évaporation sous vide de verres de fluorure utilisant la technique PVD ont été effectuées par H. Poignant [80] sur des systèmes ZBLA et ZBLAN. Compte tenu de la différence importante de pression de vapeur entre ZrF_4 et BaF_2 , il n'a pas été possible d'obtenir un dépôt de composition proche de celle du verre évaporé. D'autres systèmes vitreux ont alors été étudiés par C. Jacoboni et B. Boulard qui ont obtenu des dépôts vitreux et uniformes de composition PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3 (PZG). Les premiers guides d'onde planaires en verre PZG dopé Er^{3+} [67] et co-dopé $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ [81] ont été fabriqués avec des pertes par propagation de l'ordre de 0,5 dB/cm. Plus récemment, les travaux de thèse d'O. Péron ont montré qu'il était possible de fabriquer des guides d'onde planaires à base de fluorozirconate ZLA (ZrF_4 - LaF_3 - AlF_3) dopé Er^{3+} [68] et co-dopé $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ [82] pour l'amplification optique. Les pertes optiques sont inférieures à 2dB/cm [68-83].

D'autre part, la technique d'échange ionique F^-/Cl^- sur verre ZBLA donne également des guides d'onde avec une bonne qualité optique; les pertes sont de l'ordre de 0,5dB/cm [84].

4.3.1 -Les Guides d'onde canaux

La réalisation d'un laser compact dans un guide d'onde nécessite un confinement maximum de l'énergie pour la pompe et le signal. Il faut donc un bon recouvrement des faisceaux dans la région active de la structure. Les guides d'ondes planaires ne sont pas appropriés pour ce type de dispositif. La lumière doit est confinée dans deux directions de l'espace, ce qui correspond à des guides d'onde canaux. Il peut y avoir des guides d'onde canaux en surface (**Figure 8a**) ou des guides d'onde enterrés (**Figure 8b**).

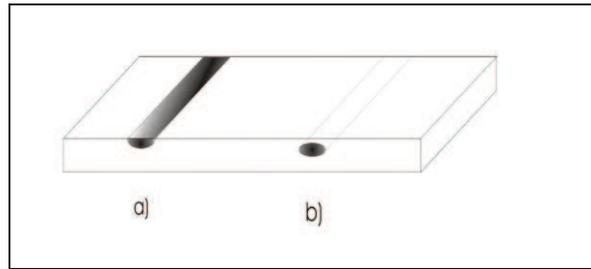


Figure 8 : Illustration des guides d'onde canaux a) de surface b) enterré.

La plupart des techniques développées pour l'élaboration de guides d'onde canaux utilise la photolithographie. C'est une étape qui consiste à reproduire les motifs d'un masque mère sur le substrat. Pour ce faire, une couche de résine photo-sensible est déposée sur le substrat pour être ensuite insolée avec une lampe UV à travers le masque mère. Pour supprimer les étapes de lithographie habituelles, la photo-inscription de structures confinées soit sur guide d'onde planaire ou à la surface d'un verre massif est possible.

Les techniques les plus connues sont :

- l'échange ionique à travers un masque déposé à la surface du verre [71] ;
- la gravure chimique avec notamment des solutions aqueuses de $ZrOCl_2$ [85] ;
- la technique lift-off suivi de la photolithographie [85-86] ;
- la photo-inscription à l'aide d'un laser UV [87].

Les différentes étapes du procédé par échange ionique mis au point par l'équipe Verres et Céramiques de l'Université Rennes sont présentées sur la **Figure 9**.

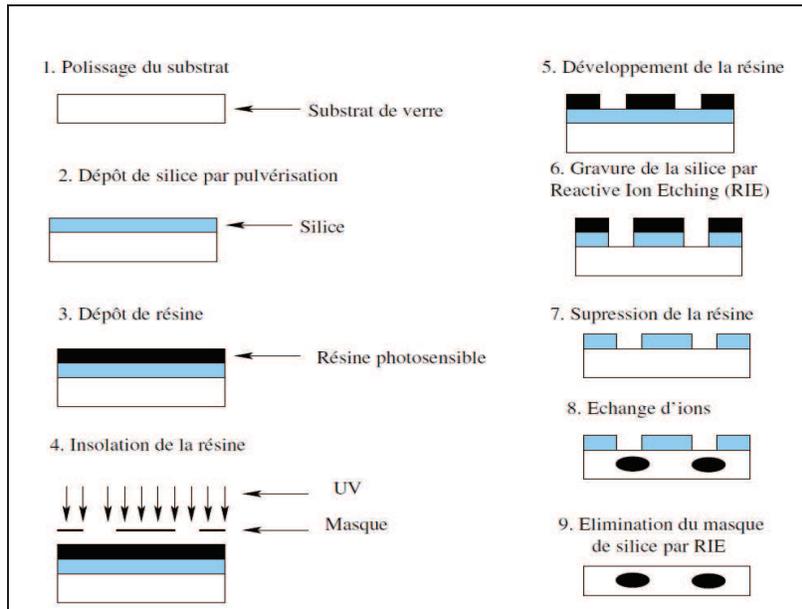


Figure 9 : Processus de fabrication par échange ionique des guides d'onde canaux sur substrat en verre ZLAN [82].

La gravure du substrat (chimique s'il s'agit d'un verre type ZBLA ou par RIE pour un substrat SiO_2/Si , suivi du dépôt d'une couche mince par PVD a déjà été utilisée au département Oxydes et fluorures du Mans. Les différentes étapes du procédé sont décrites sur la **Figure 10**.

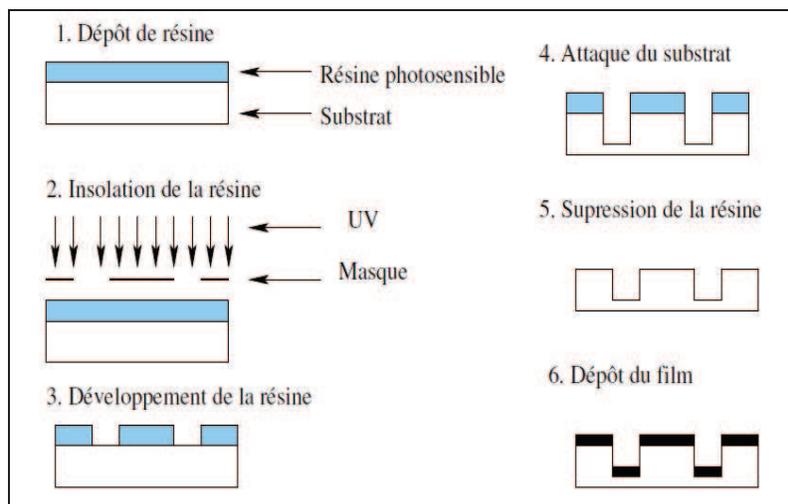


Figure 10: Processus de fabrication de guide d'onde canaux par dépôt PVD d'une couche mince sur un substrat en verre ZBLA gravé [82].

5 -Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le projet et décrit les moyens à notre disposition pour y parvenir. Nous avons fait un petit rappel sur l'historique des lasers, le principe de fonctionnement, les avantages et les différents lasers à solide existant de nos jours. Une brève présentation des avantages des différents matériaux comme source laser à solide suivie du choix de la matrice et des espèces actives a été faite. La structure, les avantages et les différents procédés de synthèse des verres et des cristaux ont été discutés afin de situer la problématique. Nous avons détaillé les différents procédés d'obtention d'une vitrocéramique, les paramètres qui influent sur la transparence. La structure et les avantages des vitrocéramiques par rapport aux autres matrices (vitreuses et cristallisées) ont été décrits. Ensuite les guides d'onde ont été présentés, ainsi qu'un résumé du principe de guidage et des différentes méthodes de fabrication dans le cadre des fluorures. Le système PVD utilisé au département Oxydes et fluorures du Mans a été décrit avec un résumé des récents travaux accompagnés des résultats. Enfin, nous avons parlé des guides canaux qui sont nécessaires à la fabrication de sources laser compactes, les différentes méthodes de fabrication ont été présentées et illustrées par des figures.

REFERENCES

- [1] Mackay Salley, G., Wenger, O.S., Krämer, K.W., Güdel, H.U., 2002. Inorganic solid state optical materials: Major recent advances. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6, 487–493.
- [2] Gordon, J.P., Zeiger, H.J., Townes, C.H., 1955. The Maser -New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer. *Physical Review* 99, 1264–1274.
- [3] Schawlow, A.L., Townes, C.H., 1958. Infrared and Optical Masers. *Phys. Rev.* 112, 1940–1949.
- [4] Maiman, T.H., 1960. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* 187, 493–494.
- [5] Sorokin, P.P., Stevenson, M.J., 1960. Stimulated Infrared Emission from Trivalent Uranium. *Physical Review Letters* 5, 557–559.
- [6] Snitzer, E., 1961. Optical Maser Action of Nd^{3+} in a Barium Crown Glass. *Physical Review Letters* 7, 444–446.
- [7] Javan, A., Bennett, W.R., Herriott, D.R., 1961. Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture. *Physical Review Letters* 6, 106–110.
- [8] Koester, C.J., Snitzer, E., 1964. Amplification in a Fiber Laser. *Applied Optics* 3, 1182–1186.
- [9] Hatch, S.E., Parsons, W.F., Weagley, R.J., 1964. Hot-pressed polycrystalline $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ laser. *Applied Physics Letters* 5, 153–154.
- [10] Geusic, J.E., Marcos, H.M., Van Uitert, L.G., 1964. Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminium, yttrium gallium and gadolinium garnets. *Applied Physics Letters* 4, 182–184.
- [11] Vivien, D., 2003. Recent advances in solid-state laser materials: an introduction. *Annales de Chimie Science des Matériaux* 28, 1–3.
- [12] Géraldine Dantelle, 2006, Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides, thèse Université Pierre et Marie Curie.
- [13] W. Streifer, D.R. Scifres, G.L. Harnagel, D.F. Welch, J. Berger, M. Sakamoto, 1988, Advances in diode laser pumps, *IEEE. J Quantum Electronics*, 24, 883–894.
- [14] Krukpe, W.F., 1999. New laser materials for diode pumped solid state lasers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, 197–201.
- [15] Hügel, H., 2000. New solid-state lasers and their application potentials. *Optics and Lasers in Engineering* 34, 213–229.
- [16] Moncorgé, R., 2003. Laser crystals with low phonon frequencies. *Annales de Chimie Science des Matériaux* 28, 5- 20.
- [17] Métrat, G., Muhlstein, N., Brenier, A., Boulon, G., 1997. Growth by the induced nucleated floating crystal (INFC) method and spectroscopic properties of $\text{KY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ laser materials. *Optical Materials* 8, 75–82.
- [18] Wang, G., Luo, Z., 1990. Nd^{3+} : $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystal growth and X-ray diffraction. *Journal of Crystal Growth* 102, 765–768.
- [19] Boulon, G., 2012. Fifty years of advances in solid-state laser materials. *Optical Materials* 34, 499–512.

-
- [20] Nicolov, M., 2000. Shaped single crystals of CaF_2 . *Journal of Crystal Growth* 218, 62–66.
- [21] Tick, P., Borrelli, N., Reaney, I., 2000. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials. *Optical Materials* 15, 81–91.
- [22] Petzoldt, J., Pannhorst, W., 1991. Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 129, 191–198.
- [23] Ray, C.S., Day, D.E., 1996. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. *Thermochimica Acta* 280–281, 163–174.
- [24] Beall, G.H., Duke, D.A., 1969. Transparent glass-ceramics. *Journal of Materials Science* 4, 340–352.
- [25] Yannick Ledemi, 2008, Verres et vitrocéramiques à base de chalcogenures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible, Thèse Université de Rennes 1.
- [26] Olivier Péron, 2007, Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés: élaboration par PVD et spectroscopie d'ions de terres rares, thèse Université du Maine.
- [27] Hopper, R.W., 1985. Stochastic theory of scattering from idealized spinodal structures: II. Scattering in general and for the basic late stage model. *Journal of Non-Crystalline Solids* 70, 111–142.
- [28] Hendy, S., 2002. Light scattering in transparent glass ceramics. *Applied Physics Letters* 81, 1171–1173.
- [29] Ranganathan, V., Klein, L.C., 2008. Sol-gel synthesis of erbium-doped yttrium silicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 3567–3571.
- [30] Biswas, A., Maciel, G.S., Friend, C.S., Prasad, P.N., 2003. Upconversion properties of a transparent Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped LaF_3 - SiO_2 glass-ceramics prepared by sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids* 316, 393–397.
- [31] Santana-Alonso, A., Yanes, A.C., Méndez-Ramos, J., del-Castillo, J., Rodríguez, V.D., 2011. Down-shifting by energy transfer in Dy^{3+} - Tb^{3+} co-doped YF_3 -based sol-gel nano-glass-ceramics for photovoltaic applications. *Optical Materials* 33, 587–591.
- [32] Mortier, M., Montéville, A., Patriarche, G., Mazé, G., Auzel, F., 2001. New progresses in transparent rare-earth doped glass-ceramics. *Optical Materials* 16, 255–267.
- [33] F.Auzel, Comptes rendus hebdomadaire des séances de l'académie des sciences, 1966. Académie des Sciences Paris, 262, 1016.
- [34] Borkowski, B., Grzesiak, E., Kaczmarek, F., Kałuski, Z., Karolczak, J., Szymański, M., 1978. Chemical synthesis and crystal growth of laser quality praseodymium pentaphosphate. *J. Cryst. Growth* 44, 320–324.
- [35] Szymański, M., 1983. Spectroscopic and laser properties of $(\text{Pr}, \text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}$ and $(\text{Pr}, \text{Y})\text{P}_5\text{O}_{14}$ crystals. *Journal of Luminescence* 28, 87–110.
- [36] Huber, G., Heumann, E., Sandrock, T., Petermann, K., 1997. Up-conversion processes in laser crystals. *Journal of Luminescence* 72–74, 1–3.
- [37] Richards, B.S., 2006, Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 1189–1207.
- [38] Strümpel, C., McCann, M., Beaucarne, et al., 2007, Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 238–249.

-
- [39] Cheng, Y.-T., Ho, J.-J., Tsai, S.-Y., Ye, Z.-Z., Lee, W., Hwang, D.-S., Chang, S.-H., Chang, C.-C., Wang, K.L., 2011. Efficiency improved by acid texturization for multi-crystalline silicon solar cells. *Solar Energy* 85, 87–94.
- [40] Moine, B. 2011, *Les matériaux luminescents, manager de photons*; Ecole Galerne. Couleur et matériaux pour l'optique.
- [41] Queisser, Hans J., Shockley, William, 1961, Some theoretical aspects of the physics of solar cells: *Solar Energy* 5, 34.
- [42] Marques, F., Urdanivia, J., Chambouleyron, I., 1998. A simple technology to improve crystalline-silicon solar cell efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52, 285–292.
- [43] Tikhomirov, V.K., Rodríguez, V.D., Méndez-Ramos, J., del-Castillo, J., Kirilenko, D., Van Tendeloo, G., Moshchalkov, V.V., 2012. Optimizing Er/Yb ratio and content in Er–Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up- and down-conversion luminescence. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100, 209–215.
- [44] Rodríguez, V.D., Tikhomirov, V.K., Méndez-Ramos, J., Yanes, A.C., Moshchalkov, V.V., 2010. Towards broad range and highly efficient down-conversion of solar spectrum by Er^{3+} – Yb^{3+} co-doped nano-structured glass-ceramics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 1612–1617.
- [45] Richards, B.S., 2006. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 2329–2337.
- [46] Dexter, D.L., 1957. Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity. *Physical Review* 108, 630–633.
- [47] Piper, W.W., DeLuca, J.A., Ham, F.S., 1974. Cascade fluorescent decay in Pr^{3+} -doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. *J. Lum.* 8, 344–348.
- [48] Terra, I.A.A., Borrero-González, L.J., Figueredo, T.R., Almeida, J.M.P., Hernandez, A.C., Nunes, L.A.O., Malta, O.L., 2012. Down-conversion process in Tb^{3+} – Yb^{3+} co-doped Calibo glasses. *Journal of Luminescence* 132, 1678–1682.
- [49] Trupke, T., Green, M.A., Würfel, P., 2002. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *Journal of Applied Physics* 92, 1668–1674.
- [50] Akella, A., Downing, E.A., Hesselink, L., 1997. New fluorindate glass compositions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 213–214, 1–5.
- [51] Poulain, M., Poulain, M., Lucas, J., 1975. Verres fluorés au tétrafluorure de zirconium : propriétés optiques d'un verre dopé au Nd^{3+} . *Materials Research Bulletin* 10, 243–246.
- [52] Mélinna olivier, 2012, *Guides d'onde ZBLA dopés praséodyme réalisés par échange ionique pour émission dans le visible*, Thèse Université Rennes 1
- [53] Tropper, A. C., 1994. Fluoride Glass Fiber Lasers. *Material Research Society Symposium proceedings* 329, 159-165.
- [54] Lebullenger, R., Benjaballah, S., Le Deit, C., Poulain, M., 1993. Systematic substitutions in ZBLA and ZBLAN glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 161, 217–221.
-

-
- [55] Petzoldt, J., Pannhorst, W., 1991. Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 129, 191–198.
- [56] Salama, S.N., Salman, S.M., 1993. Crystallization characteristics of iron-containing spodumene-diopside glasses. *Journal of the European Ceramic Society* 12, 61–69.
- [57] Rousset, J.L., Ferrari, M., Duval, E., Boukenter, A., Mai, C., Etienne, S., Adam, J.L., 1989. First stages of the crystallization in fluorozirconate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 111, 238–244.
- [58] Petrus D'amorim Santa-Cruz, 1995, Développement, étude structurale et spectroscopie de vitrocéramiques transparentes à dopage localisé en vue d'application laser, Thèse Université Paris-Sud.
- [59] Weinberg, M.C., Neilson, G.F., Smith, G.L., 1983. Crystallization of barium fluorozirconate based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 56, 45–50.
- [60] Santa-Cruz, P., Auzel, F., Sadoc, A., Dexpert-Ghys, J., Henoc, P., Morin, D., Hubert, S., Grannec, J., 1993. Synthesis and microstructural studies of Er^{3+} -doped fluorozirconate devitrified glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 161, 70–76.
- [61] Jewell, J.M., Joseph Friebele, E., Aggarwal, I.D., 1995. Transparent heavy metal fluoride glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids* 188, 285–288.
- [62] Achille Montéville, 2000, Matériaux vitrocéramique fluorés transparents dopés erbium. Thèse Université de Rennes 1.
- [63] Okamoto, H., Kasuga, K., Hara, I., and Kutoba, Y., 2009. Visible–NIR tunable Pr^{3+} -doped fiber laser pumped by a GaN laser diode. *Optical Express* 17, 20227-20232.
- [64] S. E. Miller, 1969, Integrated Optics : An introduction, *The Bell System Technical Journal*, 48, 2059
- [65] Grivas, C., 2011, Optically pumped planar waveguide lasers, Part I: Fundamentals and fabrication techniques, *progress in Quantum Electronics* 35, 159–239.
- [66] Fujiura, K., Ohishi, Y., Takahashi, S., 1991. Chemical Vapor Deposition of ZrF_4 -Based Fluoride Glasses. *Materials Science Forum* 67-68, 45–50.
- [67] Jacoboni, C., Perrot, O., Boulard, B., 1995. Vapour-phase deposition of rare-earth-doped PZG glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 184, 184–189.
- [68] Péron, O., Boulard, B., Jestin, Y., Ferrari, M., Duverger-Arfulo, C., Kodjikian, S., Gao, Y. 2008. Erbium doped fluoride glass ceramics waveguides fabricated by PVD. *J. Non-Cryst.-solids* 354, 3586–3591.
- [69] Fogret, E., Fonteneau, G., Lucas, J., Rimet, R., 1996. Fluoride glass planar optical waveguides by anionic exchange. *Optical Materials* 5, 87–95.
- [70] Fogret, E., Fonteneau, G., Lucas, J., Rimet, R., 1996. Fluoride glass planar optical waveguides by cationic exchange. *Optical Materials* 5, 79–86.
- [71] Josse, E., Broquin, J.E., Fonteneau, G., Rimet, R., Lucas, J., 1997. Planar and channel waveguides on fluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 213–214, 152–157.
- [72] Charron, C., Fogret, E., Fonteneau, G., Rimet, R., Lucas, J., 1995, Fluoride glass planar optical waveguides *Journal of Non-Crystalline Solids* 184, 222-224.
- [73] Ballato, J., Riman, R.E., Snitzer, E., 1997. Sol–gel synthesis of fluoride optical materials for planar

integrated photonic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 213–214, 126–136.

[74] Kaiser, U., Kaiser, N., Weißbrodt, P., Mademann, U., Hacker, E., Müller, H., 1992. Structure of thin fluoride films deposited on amorphous substrates. *Thin Solid Films* 217, 7–16.

[75] Ganser, D., Gottmann, J., Mackens, U., Weichmann, U., 2010. Pulsed laser deposition of fluoride glass thin films. *Applied Surface Science* 257, 954–959.

[76] Harwood, D.W., Taylor, E.R., Moore, R., Payne, D., 2003. Fabrication of fluoride glass planar waveguides by hot dip spin coating. *Journal of Non-Crystalline Solids* 332, 190–198.

[77] Guo, X.X., Sata, N., Maier, J., 2004. Effects of orientation and substrate on ion transport in fluoride heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Electrochimica Acta* 49, 1091–1096.

[78] Daran, E., Bausá, L.E., Legros, R., Fontaine, C., García Solé, J., 1995. Infrared to green up conversion in $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ layers grown by molecular beam epitaxy. *Solid State Communications* 94, 379–383.

[79] Balaji, T., Lifante, G., Daran, E., Legros, R., Lacoste, G., 1999. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of $\text{CaF}_2:\text{Pr}^{3+}$ planar waveguides. *Thin Solid Films* 339, 187–193.

[80] Poignant, H., Monerie, M., Baniel, P., Mercier, A., Jacoboni, C., 1987. Vacuum deposition of fluoride glass films. *Materials Research Bulletin* 22, 53–59.

[81] Gao, Y., Boulard, B., Couchaud, M., Vasilief, I., Guy, S., Duverger, C., Jacquier, B., 2006. Preparation by PVD of Er/Ce-doped PZG fluoride glass channel waveguide for integrated optical amplifiers at 1.5 μm . *Optical Materials* 28, 195–199.

[82] Boulard, B., Alombert-Goget, G., Savelii, I., Duverger-Arfulso, C., Gao, Y., Ferrari, M., Prudenzano, F., 2010. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped fluoride glass ceramics waveguides for application in the 1.5 μm telecommunication window. *Advances in Science and Technology* 71, 16-21.

[83] Gao, Y., Perrot, O., Boulard, B., Broquin, J., Rimet, R., Jacoboni, C., 1997. Preparation of PZG fluoride glass channel waveguides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 213–214, 137–140.

[84] Vasilief, I., Guy, S., Jacquier, B., Boulard, B., Gao, Y., Duverger, C., Adam, J.-L., Haquin, H., Couchaud, M., Fulbert, L., Cassagnettes, C., Room, F., Barbier, D., 2005, Propagation losses and gain measurements in erbium doped fluoride glass channel waveguides by use of a double-pass technique, *Applied Optics*, 44(22), 4678-4683.

[85] Gao, Y., Boulard, B., Lemiti, M., Rimet, R., Loeffler, P., Poignant, H., 1999. Design and fabrication of lead-based fluoride glass channel waveguides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 256–257, 183–188.

[86] Gao, Y., Perrot, O., Boulard, B., Broquin, J.E., Rimet, R., Jacoboni, C., 1997. Preparation of PZG fluoride glass channel waveguides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 213–214, 137–140.

[87] Boulard, B., Brilland, L., Poignant, H., 1998. UV writing of channel waveguides in erbium doped fluoride glass thin films. *Electronic letters* 34(3), 267.

Chapitre 2

Synthèse et propriétés des verres massifs

1 -Introduction

La matrice vitreuse est généralement obtenue par fusion-coulée. Cette technique consiste à porter le mélange de départ à fusion, le liquide formé est refroidi à une vitesse suffisamment grande pour éviter la cristallisation. En diminuant la température du liquide, on augmente de façon continue la viscosité pour un figeage progressif du liquide jusqu'à la solidification. Le liquide passe par un état surfondu, se contracte puis, à partir d'une certaine température (température de transition vitreuse, T_g) où on observe une variation rapide du coefficient de dilatation, le liquide surfondu devient un verre (**Figure 1**).

Cette méthode de synthèse, rapide et peu coûteuse, aboutit généralement à des matériaux de grande taille avec une répartition homogène de l'espèce active.

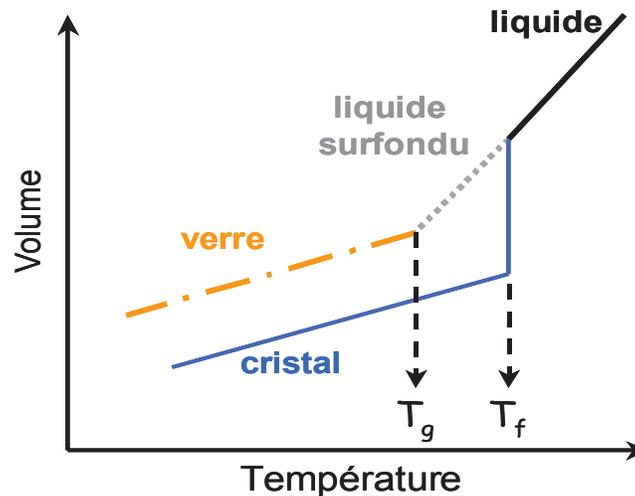


Figure 1: Variation du volume spécifique en fonction de la température d'un verre par rapport au cristal.

La synthèse des verres massifs ZLAG s'effectue en boîte à gants sous atmosphère inerte (argon). Un mélange d'environ 4g de fluorures de départ est placé dans un creuset de platine couvert. Le tout est porté à fusion pour être coulé rapidement dans un moule en laiton préchauffé. Afin d'éviter la réduction de Zr^{4+} en Zr^{3+} qui donne des verres noirs, on ajoute de petites quantités d'oxygène. Les fluorures de départ sont achetés dans le commerce avec une pureté de 99,9 % (3N). La vérification se fait qualitativement au département des Oxydes et Fluorures par diffraction des rayons X pour détecter d'éventuelles traces d'oxydes, oxy-fluorures ou d'hydrates. Ils sont ensuite stockés en boîte à gants.

Les compositions des verres ZELAG (contenant ~ 6mol% d'erbium) ont été optimisées par O. Péron afin de limiter les pertes de ZrF₄ lors de la fusion pour avoir des compositions nominale et réelle proches (la perte de masse est passée de 78% à 9%) [1]. Il a initié la synthèse du verre sans erbium (ZLAG) en substituant la totalité de ErF₃ par LaF₃. Il a constaté une cristallisation en masse ce qui a montré la nécessité d'adapter la composition du verre en fonction du dopant. Par contre, le verre pour lequel ErF₃ n'a pas été remplacé par LaF₃ a pu être obtenu (**Tableau 1**). Un traitement thermique au pic de cristallisation a permis d'obtenir des vitrocéramiques transparentes contenant la terre rare active dans la phase cristalline. Ces résultats seront utilisés et éventuellement optimisés, pour la synthèse de nos verres dopés dans le but d'obtenir des vitrocéramiques transparentes. Le dopage sera fait en substituant les ions La³⁺ par les ions de terres rares actives.

Verre	composition	ZrF ₄	LaF ₃	ErF ₃	AlF ₃	GaF ₃	Tg	Tx	Tc	ΔT
		(mol%)					(°C)			
ZELAG réf. [2]	nominale	80	10	2,5	5	2,5	392	461	476	69
	analysée	54	29,2	8,4	5,5	3				
ZELAG réf. [1]	nominale	63,2	24,2	6	0,6	6	393	445	457	52
	analysée	60,7	25,6	6,3	0,8	6,6				
ZLAG1 réf. [1]	nominale	63,2	30,2	0	0,6	6	Cristallisation			
ZLAG2 réf. [1]	nominale	67,3	25,6	0	0,7	6,4	395	468	477	73
	analysée	66,6	27,4		1	6				
ZLAG ce travail	nominale	70,2	23,4	0	0,6	5,8	404	473	480	69
	analysée	68,2	24,1		1,6	6,1				

Tableau 1 : Compositions des verres ZELAG et ZLAG d'après les travaux d'A. Montéville [2], O. Péron [1] et ce travail.

2 -Les verres ZLAG non dopés

Le verre ZLAG est difficile à préparer à cause de l'absence du modificateur BaF₂ qui joue le rôle de fondant. Il est important de trouver les conditions optimales afin de garantir une bonne reproductibilité des échantillons.

2.1 -Conditions de synthèse

Dans un premier temps, les conditions définies par Olivier Péron pendant sa thèse sont utilisées. Le mélange est porté à fusion à 850°C pendant 10 min, suivi d'une montée rapide à 920°C pendant 5 min pour diminuer sa viscosité. Le mélange est ensuite coulé dans un moule préchauffé à 220°C (**Figure 2**).

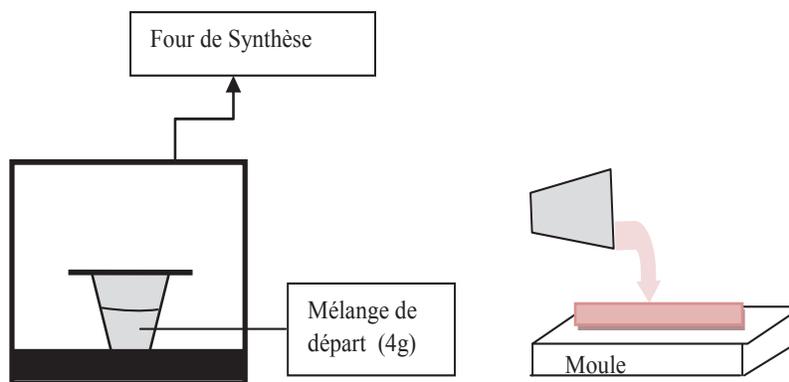


Figure 2 : Illustration de la synthèse des verres fluorés en boîte à gants.

Après plusieurs essais, les résultats sont peu satisfaisants (**Figure 3a**). On observe une cristallisation en masse des échantillons et surtout la présence d'une vapeur blanche à l'ouverture du creuset qui correspond à la sublimation de ZrF_4 ($T_{\text{sublimation}} = 900^\circ\text{C}$). Pour limiter ce phénomène tout en diminuant la viscosité pour faciliter la coulée, nous avons procédé à une deuxième série de synthèses suivant d'autres conditions. Le mélange est chauffé à 875°C pendant 10 min suivi d'une rapide montée à 900°C pendant 5 min, tout en gardant la température du moule à 220°C. Ces conditions permettent d'avoir des verres massifs transparents de 2 à 3 mm d'épaisseur. Ces verres subissent des contraintes mécaniques très fortes générées lors de la trempe et éclatent en petits morceaux pendant le refroidissement (**Figure 3b**). Même en diminuant l'épaisseur des échantillons, on observe toujours ce phénomène.

Afin de relaxer ces contraintes, la température du moule est augmentée, ce qui ne pose pas de problème, la T_g du verre étant proche de 400 °C. En augmentant la température du moule à 250°C, des échantillons ayant des dimensions assez importantes ($25 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$) sont obtenus (**Figure 3c**). Il faut noter qu'après chaque coulée, le verre est recouvert d'une fine couche de ZrO_2 qui provient de la condensation après hydrolyse de la vapeur de ZrF_4 . Les échantillons subissent un polissage optique pour éliminer cette couche, avoir la même épaisseur et des surfaces planes parallèles pour les mesures de luminescence ou d'indice de réfraction.

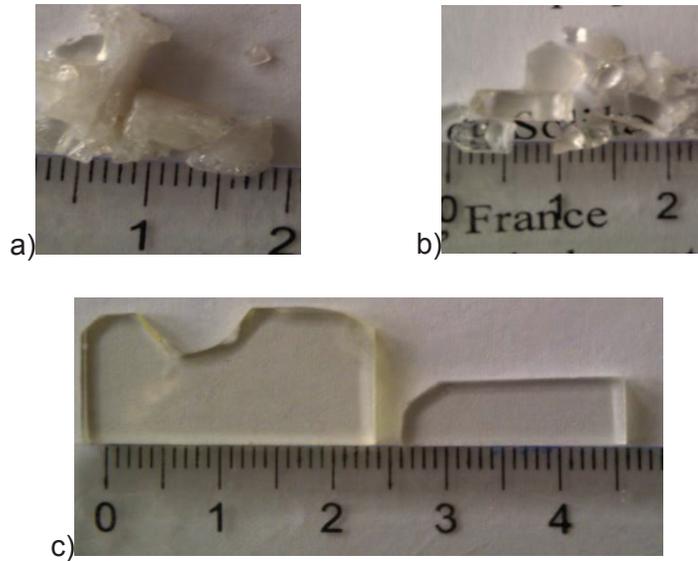


Figure 3: Images des différents verres ZLAG obtenus : a) 850°C -10min puis 925°C -5 min $T_{\text{moule}}=220^{\circ}\text{C}$
 b) 875°C -10min puis 900°C -5 min $T_{\text{moule}}=220^{\circ}\text{C}$, c) 875°C -10min puis 900°C -5 min $T_{\text{moule}}=250^{\circ}\text{C}$.

2.2 -Propriétés thermiques du verre ZLAG.

L'analyse thermique différentielle (ou ATD) permet d'enregistrer les variations de température entre un échantillon étudié et un matériau de référence. Pour les verres, cette variation de température permet de déterminer les températures de transition vitreuse (T_g), de début et du pic de cristallisation (T_x , T_c) et de fusion (T_f) et éventuellement les températures de transition de phase (**Figure 4**). L'appareil utilisé est une ATG-ATD Setaram SDT SQ600. L'échantillon à analyser est placé dans un creuset en platine porté à 600°C . L'échantillon de référence est de l'alumine calcinée qui ne subit pas de transformation dans la gamme de température étudiée (30 - 600°C).

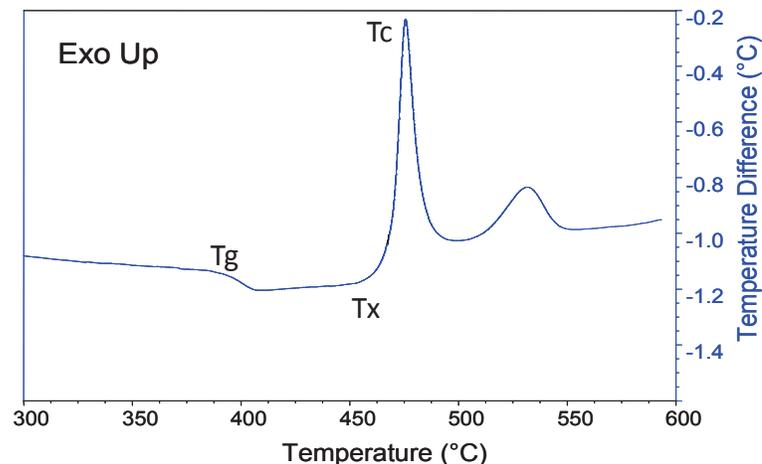


Figure 4 : Courbe d'analyse thermique par ATD du verre ZLAG.

L'analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer une différence de flux de chaleur entre une référence et un échantillon. En plus des valeurs obtenues avec l'ATD, elle permet de déterminer de manière quantitative la variation de capacité calorifique entre le verre et le liquide surfondu (ΔC_p) et les enthalpies de fusion ou de cristallisation (**Figure 5**). L'appareil utilisé est une DSC SETARAM 92.

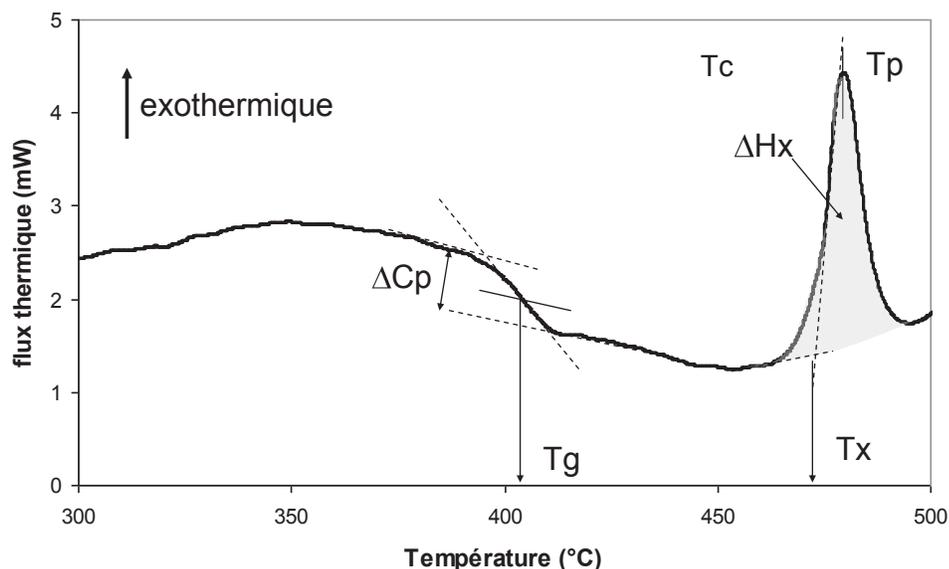


Figure 5 : Courbe d'analyse thermique par DSC du verre ZLAG.

L'analyse thermique du verre ZLAG se fait sur un échantillon massif (non broyé) d'environ 20 mg sous atmosphère inerte (N_2) afin de limiter la cristallisation de surface. En effet, des grains peuvent favoriser une nucléation qui se fait à partir de la surface, cela provoquera un déplacement thermique des pics de cristallisation [3]. La vitesse de chauffe est de $10^\circ C/min$. On observe sur la courbe d'analyse thermique de la **Figure 4** la présence de deux pics exothermiques. Le premier pic correspond à la cristallisation du verre en une phase non identifiée de symétrie monoclinique (qui sera étudiée plus loin) appelée « phase X » et le second correspond à une transition structurale de la phase X vers la phase plus stable $\alpha-LaZr_3F_{15}$.

Les conditions de synthèse du verre ZLAG ayant été optimisées, les verres dopés terre rare peuvent être fabriqués. La synthèse s'effectue par substitution de LaF_3 par les fluorures de terre rare active, ce qui a priori, ne devrait pas poser de problème car les terres rares ont des propriétés similaires.

Pour l'émission dans le visible, nous avons choisi le praséodyme pour ses bandes d'émission dans le bleu, le vert, l'orange et le rouge. D'autres terres rares émettant dans le visible (le thulium et

l'erbium) seront étudiées. Le codopage avec l'ytterbium permet d'atteindre les mêmes émissions par up-conversion. Les mêmes codopages ($\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$) et ($\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$) servent également pour les tests de conversion de fréquence par down conversion.

3 -Les verres dopés Pr^{3+} et co-dopés $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

3.1 -Les verres ZLAG dopés Pr^{3+}

Des verres ZLAG mono-dopés Pr^{3+} ont tout d'abord été synthétisés (**Tableau 2**), afin d'optimiser la concentration en dopant et de les comparer à d'autres matrices telles que le verre ZBLA [4]. Une concentration en Pr^{3+} jusqu'à 3mol% n'affecte pas la stabilité des verres. On obtient des verres avec une qualité optique similaire à celle du verre ZLAG sans dopage.

Des courbes d'analyse thermique sont analogues à celle du verre ZLAG sans dopage (**Tableau 2 - Figure 6**). Comme attendu, on n'observe pas d'évolution de la T_g . On constate une faible augmentation des critères de stabilité ΔT et S pour $x = 1$ et 3 mol%. Par contre, le second pic exothermique se déplace vers des températures plus basses avec l'ajout de praséodyme. Le premier pic de cristallisation ne semble pas suivre de déplacement bien défini.

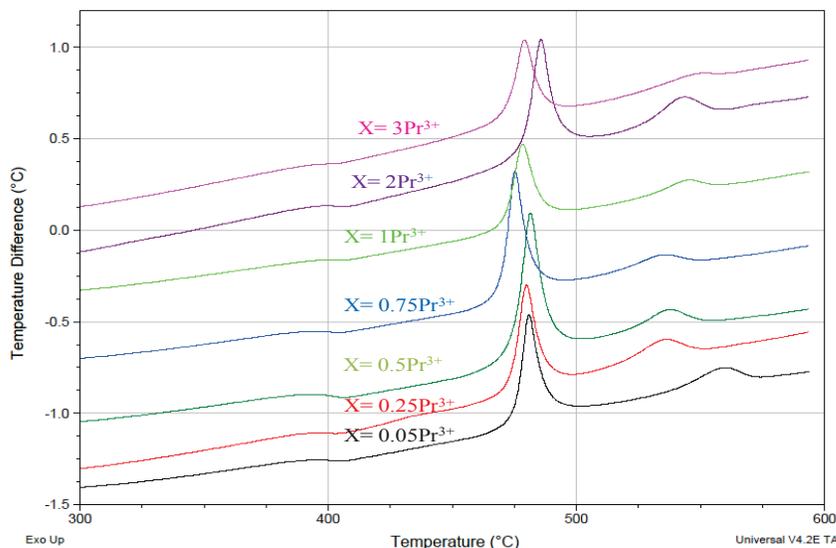


Figure 6 : Courbes ATD des verres ZLAG- $x\text{Pr}^{3+}$.

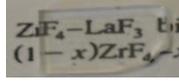
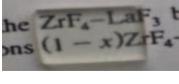
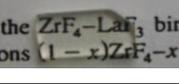
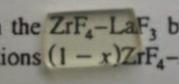
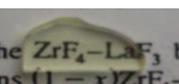
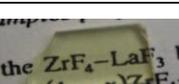
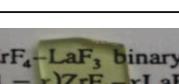
x Pr ³⁺ (mol%)	Verre ZLAG 70,2 ZrF ₄ (23,4-x)LaF ₃ 0,6AlF ₃ 5,8GaF ₃ xPrF ₃						
	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	Aspect	Epaisseur (mm)
0	404	473	480	69	1,20		2,5
0,05	404	475	480	71	0,88		1,9
0,25	400	474	480	74	1,11		1,9
0,5	404	475	481	71	1,05		1,9
0,75	404	470	475	66	0,82		1,9
1	390	471	478	81	1,45		1,9
2	404	479	485	75	1,11		1,9
3	396	472	480	76	1,54		1,9

Tableau 2 : Verres ZLAG mono-dopés Pr³⁺ et leurs propriétés thermiques.

3.2 -Les verres co-dopés Pr³⁺-Yb³⁺

3.2.1 -Les verres ZLAG co-dopés 0,5 Pr³⁺-xYb³⁺

La première série de verres ZLAG co-dopés Pr³⁺-xYb³⁺ (avec x = 1. 2. 3. 5) est préparée avec une concentration égale à 0,5 mol% en Pr³⁺ afin de limiter le phénomène de quenching (~1 mol % en Pr³⁺ [4], voir chapitre 5). Elle permettra aussi de comparer la matrice ZLAG à d'autres matrices de la littérature utilisées pour la down-conversion telle que KY₃F₁₀ [5]. Le co-dopage se fait toujours en substituant LaF₃ par PrF₃ et YbF₃.

La viscosité du verre avec 5% YbF₃ est plus importante que pour les autres verres mais est suffisante pour avoir des échantillons avec une bonne qualité optique. Afin de confirmer l'état amorphe de ces échantillons, une analyse rapide par Diffraction des Rayons X est effectuée après la coulée suivis d'une analyse thermique par DSC pour déterminer les propriétés thermiques. Les

résultats de l'analyse thermique sont présentés dans le **Tableau 3**. De part les valeurs de ΔT et de S , on peut dire que l'ajout de l'ytterbium modifie peu la stabilité des verres. Tous les paramètres obtenus pour les différents dopages sont proches.

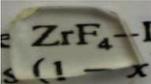
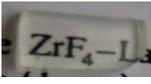
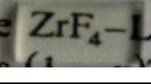
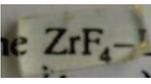
$x \text{ Yb}^{3+}$ (mol%)	Verre ZLAG 70,2 ZrF_4 (22,9-x) LaF_3 0,6 AlF_3 5,8 GaF_3 0,5 PrF_3 $x\text{YbF}_3$						
	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	Aspect	Epaisseur (mm)
1	407	473	482	66	1,46		1,9
2	407	475	482	68	1,17		1,9
3	403	477	484	74	1,29		1,9
5	407	477	485	70	1,38		1,9

Tableau 3 : Verres ZLAG co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ et leurs caractéristiques thermiques.

3.2.2 -Les verres ZLAG co-dopés $x\text{Pr}^{3+}-1\text{Yb}^{3+}$

Dans le but est d'optimiser le transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ pour le processus de down-conversion, nous avons préparé des échantillons en faisant varier la concentration en Pr^{3+} de 0,25 à 3% (la durée de vie du niveau $^3\text{P}_0$ diminue fortement avec la concentration à cause du phénomène de quenching), la concentration en Yb^{3+} étant maintenue à 1% (**Tableau 4**). Comme on l'a constaté pour les verres mono-dopés, l'ajout de praséodyme jusqu'à 3mol% ne modifie pas la stabilité du verre. Les conditions de synthèse établies précédemment restent valables pour tous ces échantillons. Les températures de transition vitreuse et de début de cristallisation ne varient pas avec l'ajout du praséodyme.

xPr^{3+} (mol%)	Verres ZLAG 70,2 ZrF ₄ (22,4-x)LaF ₃ 0,6AlF ₃ 5,8GaF ₃ xPrF ₃ -1YbF ₃						
	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	Aspect	Epaisseur (mm)
0,25	403	477	486	74	1,65	ZLAG-1Yb-0.25Pr	1,9
0,75	406	482	488	76	1,12	ZLAG-1Yb-0.75Pr	1,9
1	407	482	489	75	1,29	ZLAG-1Yb-1Pr	1,9
1,5	408	484	490	76	1,12	ZLAG-1Yb-1.5Pr	1,9
2	399	482	488	83	1,25	ZLAG-1Yb-2Pr	1,9
3	407	484	490	77	1,14	ZLAG-1Yb-3Pr	1,9

Tableau 4 : Les principaux verres ZLAG- xPr^{3+} -1Yb $^{3+}$ avec leurs propriétés thermiques.

3.2.3 -Les verres à fort dopage en Yb $^{3+}$

Pour le processus de down conversion, il semble intéressant d'augmenter la concentration en ytterbium, au regard des résultats obtenus avec KY₃F₁₀. Nous avons donc tenté de synthétiser un verre ZLAG 0,5Pr $^{3+}$ -10Yb $^{3+}$.

Les premières coulées, effectuées dans les conditions identiques à celles décrites précédemment, sont un échec; le mélange à peine fondu reste au fond du creuset et cristallise. Une première solution est d'augmenter la température de fusion pour diminuer cette viscosité. Mais ceci se fait au détriment de la composition du verre qui peut varier fortement à cause de la sublimation de ZrF₄. On risque alors de sortir du domaine vitreux, sans oublier les problèmes de reproductivité du fait des fluctuations de composition. Une deuxième solution est d'ajouter en faible quantité un modificateur de réseau tel que BaF₂ (le plus connu dans les verres de fluorozirconates) afin de diminuer la température de fusion.

3.2.3.1 -Les verres ZLAG avec ajout de BaF₂

L'ajout de modificateur permet de diminuer la viscosité du liquide surfondu mais sa proportion doit être faible ; sinon on s'approche de la composition du verre ZBLA, ce qui empêche d'obtenir des vitrocéramiques transparentes [6]. Pour ajouter le modificateur BaF₂, nous avons

choisi de mélanger les verres ZLAG et ZBLA. Ce dernier est l'un des verres fluorés les plus stables ; sa composition est $57\text{ZrF}_4\text{-}34\text{BaF}_2\text{-}5\text{LaF}_3\text{-}4\text{AlF}_3$ (mol%). On peut en effet considérer que le mélange de deux verres de fluorozirconate donnera un verre stable. On note ZLAG-xB les verres correspondant aux mélanges $(100-x)\text{ZLAG-xZBLA}$.

Nous avons tout d'abord suivi l'évolution des données thermiques du verre en fonction de % de ZBLA. On constate que la T_g du verre diminue considérablement (**Figure 7a**) car les liaisons Ba-F sont moins énergétiques que les liaisons Zr-F et La-F. L'ajout de modificateur casse les liaisons Zr-F-Zr ce qui rend le réseau moins rigide et diminue la viscosité. En analysant les courbes DSC de la **Figure 7b**, on voit que les verres avec $x = 50$ et 75% en ZBLA présentent deux pics de cristallisation Tc1 et Tc2. Les deux pics diminuent avec le % de ZBLA de manière analogue à la T_g . On peut penser que le premier pic (Tc1) qui apparaît à partir de ZLAG-50B correspond à la cristallisation d'une phase analogue au verre ZBLA. Le second pic (Tc2) qui disparaît à partir de $x = 75\%$ correspond à la cristallisation d'une phase analogue au verre ZLAG. Pour le verre ZLAG-10B, on remarque un pic étalé et peu intense, signe d'une meilleure stabilité par rapport au verre ZLAG. Ce verre sera utilisé ainsi que le verre ZLAG-5B pour le co-dopage avec une forte concentration en ytterbium.

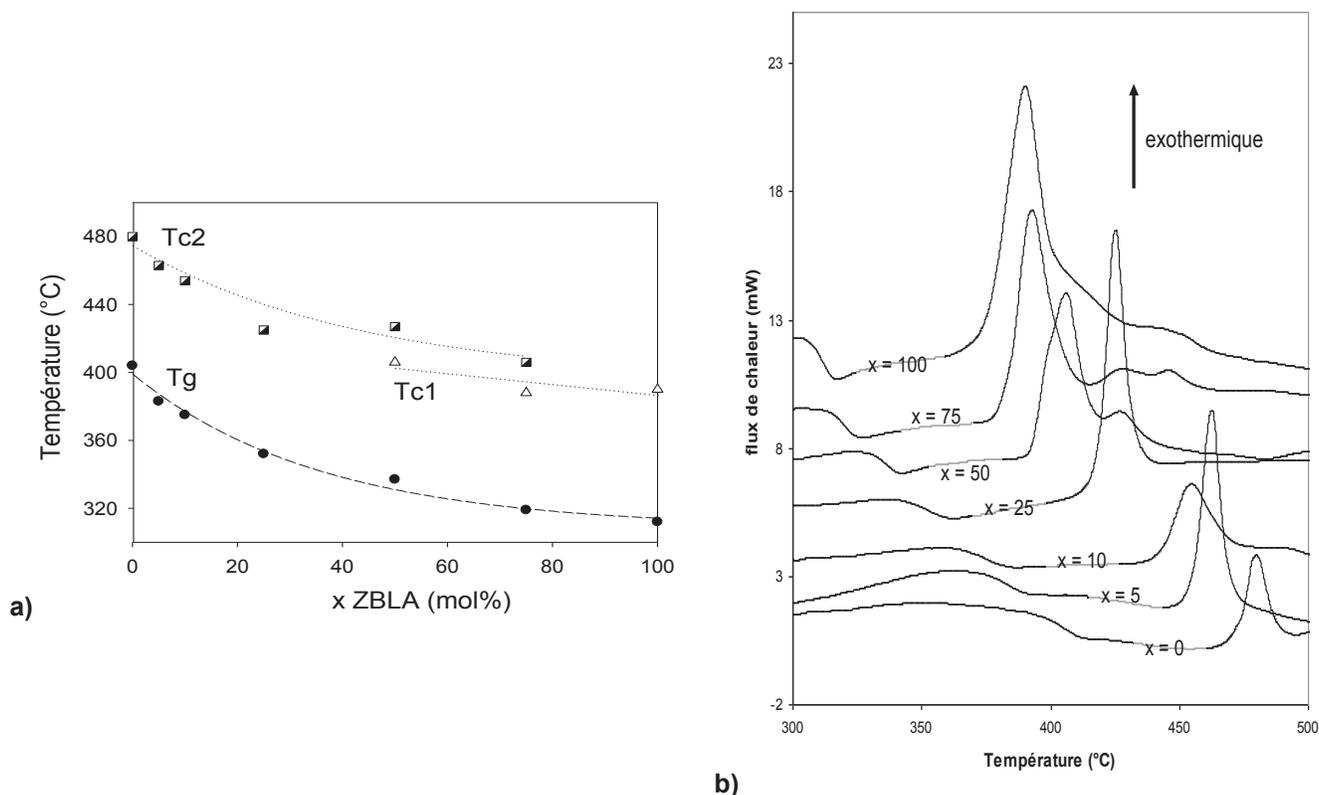


Figure 7 : a) Variation de la T_g et des températures de cristallisation Tc en fonction du pourcentage de ZBLA dans les verres ZLAG-xB b) Evolution des courbes DSC.

x (mol%)	Verre (100-x)ZLAG xZBLA = ZLAG-xB					
	Tg (°C)	Tx (°C)	ΔT (°C)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)	S (°C)
0	404	472	69	-	480	1,35
5	383	455	72	-	463	1,50
10	375	443	68	-	454	1,99
25	352	418	66	-	425	1,31
50	337	392	56	406	427	2,28
75	319	371	52	388	406	2,77
100	312	375	63	390	-	3,03

Tableau 5: Les principaux verres (100-x)ZLAG-xZBLA avec leurs propriétés thermiques.

Les verres ZLAG-5B et ZLAG-10B co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}-10\text{Yb}^{3+}$ sont préparés dans des conditions identiques aux verres ZLAG non dopés. Des échantillons massifs de dimensions similaires aux autres verres ZLAG sont obtenus (**Figure 8**). Comme attendu, le verre ZLAG-10B se coule mieux que le verre ZLAG-5B. Cependant, la qualité optique de ces deux verres est inférieure à celle du verre non dopé. La transparence diminue en partant du bord vers le centre de l'échantillon jusqu'à devenir opalescent pour certains échantillons. Sur les bords, la trempe du verre est plus efficace qu'au centre où la vitesse de refroidissement est plus lente ce qui explique cette différence de transparence.

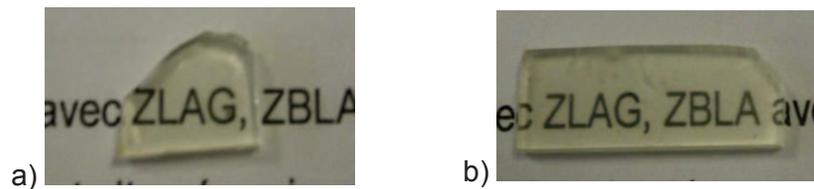


Figure 8: Photos des verres co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}-10\text{Yb}^{3+}$ a) ZLAG-5B b) ZLAG-10B.

La diffraction des rayons X montre que les deux échantillons sont partiellement cristallisés. Les résultats sont identiques pour les zones situées au bord et au centre de l'échantillon ; il y a cristallisation de la même phase cubique isotype de $\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$ (**Figure 9**). On obtient donc directement une vitrocéramique au moment de la coulée, ce qui empêche de contrôler le processus de cristallisation. D'autres échantillons ZLAG-10B co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}-10\text{Yb}^{3+}$ ont été obtenus par

ajout de YbF_3 et non par substitution de LaF_3 . Les résultats sont identiques ; on obtient un échantillon cristallisé dans la même phase cubique.

Afin d'obtenir un verre totalement transparent et vitreux, nous avons coulé le verre ZLAG-10B $0,5\text{Pr}^{3+}-10\text{Yb}^{3+}$ obtenu par ajout de terre rares et non par substitution à l'aide d'un rouleau pour avoir un échantillon de plus faible épaisseur (lamelle de verre). Les diagrammes des rayons X montrent que l'échantillon en lamelle est totalement vitreux, au contraire de l'échantillon massif (**Figure 9**).

La présence de la phase cubique et non monoclinique comme dans le verre ZLAG s'explique par le fait que les systèmes $\text{ZrF}_4\text{-MF}_3$ ($M = \text{Ln}$) peuvent avoir des phases structurellement différentes. Le système $\text{ZrF}_4\text{-YbF}_3$ donne des phases cubiques $\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{4-2,5x}$ pour $0,08 < x < 0,25$ [7] et $x = 0,5$ [8], qui sont obtenues par trempe après chauffage au dessus de 800°C ; la phase cubique ZrYbF_5 ($x=0,5$) se transforme lentement en phase monoclinique vers 400°C [7]. Dans le système $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$, LaZrF_7 et la phase X vue précédemment sont monocliniques. Les résultats obtenus sur les verres montrent qu'une substitution partielle de La par Yb ($\text{La}/\text{Yb} = 2,2$) fait passer d'une symétrie monoclinique à cubique. Ce résultat peut être intéressant pour les vitrocéramiques car une phase plus isotrope conduit en général à l'amélioration de la transparence.

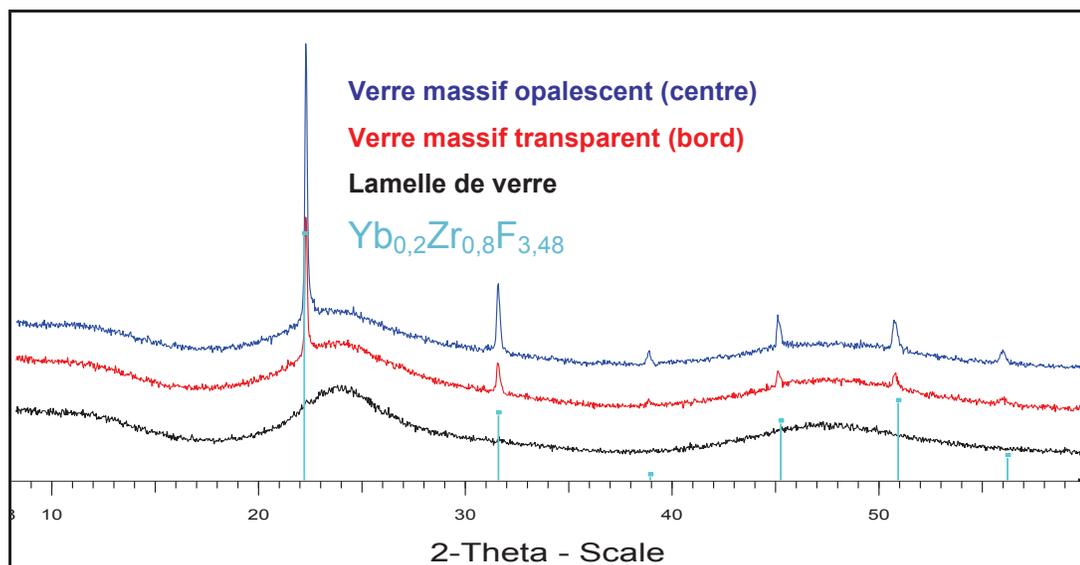


Figure 9: Diagramme de diffraction RX du verre ZLAG-10B co-dopé $0,5\text{Pr}^{3+}-10\text{Yb}^{3+}$.

3.2.3.2 -Les verres ZLAG- 0,5Pr³⁺ xYb³⁺ (avec x > 5 %)

Pour la synthèse des verres avec un fort dopage en ytterbium, nous avons aussi exploré la solution d'augmenter la température de fusion. Le mélange est chauffé à 900°C (au lieu de 850°C) pendant 10 min, suivi d'une rapide montée à 920°C pendant 5 min ; la température du moule reste à 250°C. Le verre présente une meilleure qualité optique (transparence) que le verre ZLAG-10B mais il reste très fragile; il suffit d'un petit choc pour qu'il éclate en morceaux. L'analyse par diffraction RX révèle la présence de la phase cubique Yb_{0,2}Zr_{0,8}F_{3,48} (**Figure 10**).

Ce résultat confirme qu'il est impossible d'obtenir un verre ZLAG à fort dopage en ytterbium exempt de cristallisation, dans les conditions de synthèse décrites précédemment. La composition et les conditions de synthèse devront donc être optimisées. Il se peut que le domaine vitreux se déplace avec la substitution LaF₃-YbF₃ vers des compositions plus riches en terre rare.

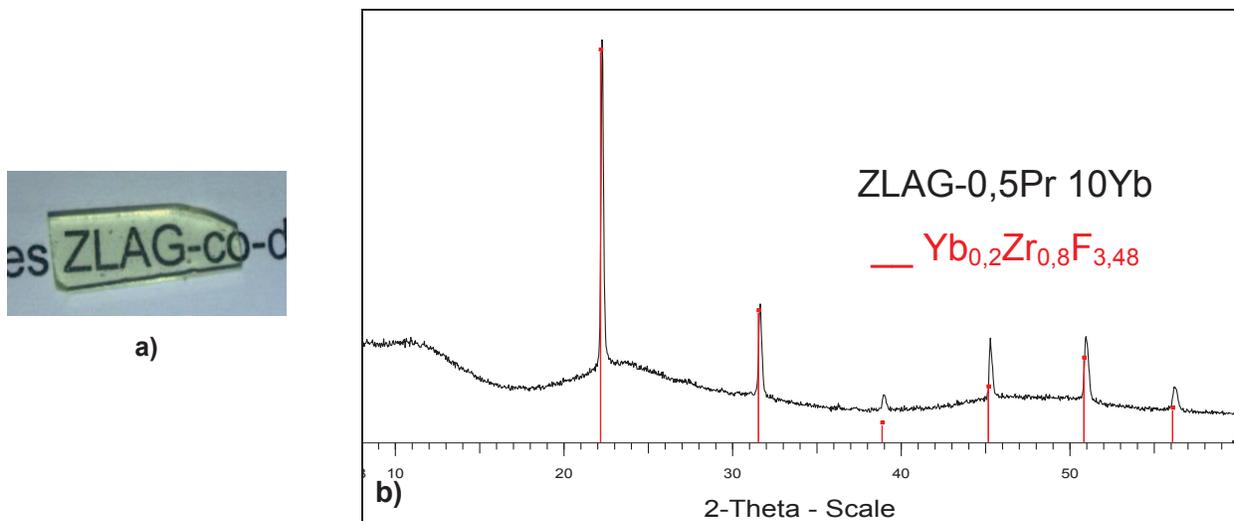


Figure 10 : a) Photo de l'échantillon ZLAG-0,5Pr³⁺ 10Yb³⁺ b) Diagramme de diffraction RX.

3.3 -Les verres ZBLA 0,5Pr³⁺-xYb³⁺

Afin de comparer les matrices ZLAG et ZBLA pour le processus de down-conversion, nous avons préparé des verres ZBLA co-dopés Pr³⁺-Yb³⁺. La concentration du praséodyme est maintenue à 0,5 mol % et on fait varier la concentration en ytterbium de 0 à 10%. Pour les verres jusqu'à 4,5 % en Yb³⁺, le dopage se fait par substitution de LaF₃. Au-delà, le dopage s'effectue par ajout de YbF₃ à la composition du verre.

Les conditions de synthèse sont les suivantes; le mélange de fluorures est chauffé à 875°C pendant 15 min pour être ensuite coulé dans le moule préchauffé à 220°C. Contrairement au verre ZLAG, le fort dopage en Yb^{3+} ne pose pas de problème.

Le **Tableau 6** rassemble les propriétés thermiques des verres. On constate que la T_g augmente avec la concentration en ytterbium, tandis que de la stabilité du verre ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ aux regards des valeurs de ΔT et S .

x (mol%)	Verre ZBLA $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$				
	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)	S (°C)
0	319	397	407	78	2,45
0,5	316	397	407	81	2,56
1	320	394	403	74	2,08
2	321	390	402	69	2,58
3	321	382	396	61	2,66
4,5	320	392	406	72	3,15
6	321	388	406	67	3,76
8	335	399	405	64	1,15
10	331	394	405	63	2,09

Tableau 6: Les principaux verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ avec leurs propriétés thermiques.

4 -Les verres ZLAG dopés Tm^{3+} et co-dopés $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$

Nous avons testé d'autres ions de terres rares émettant dans le visible par up-conversion ; c'est le cas de l'ion Tm^{3+} qui donne des bandes d'émission dans le bleu et le rouge [9-10].

4.1 -Les verres dopés Tm^{3+}

Les verres dopés thulium sont préparés dans les mêmes conditions que ceux dopés praséodyme. On obtient des verres avec une bonne qualité optique (**Tableau 7**).

Les verres se coulent aussi bien que les verres dopés au praséodyme. On constate que la température de transition vitreuse augmente globalement avec la concentration en thulium. La stabilité du verre diminue avec la concentration en ytterbium aux regards des valeurs de S et ΔT .

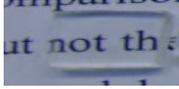
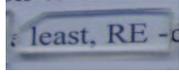
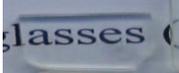
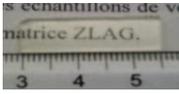
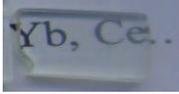
$x \text{ Tm}^{3+}$ (mol%)	Verre ZLAG 70,2 ZrF ₄ (23,4-x)LaF ₃ 0,6AlF ₃ 5,8GaF ₃ xTm ³⁺						
	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	Aspect	Epaisseur (mm)
0,25	398	480	488	82	1,65		1,9
0,5	407	477	485	70	1,38		1,9
0,75	406	480	487	74	1,28		1,9
1	400	465	472	65	1,14		1,9
2	403	472	479	69	1,20		1,9
3	407	481	486	74	0,91		1,9
5	410	476	482	66	0,97		1,9

Tableau 7 : Les verres ZLAG dopés Tm^{3+} et leurs propriétés thermiques.

4.2 -Les verres ZLAG co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$

Les verres co-dopés $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ sont préparés avec une concentration en Tm^{3+} égale à 0,75%. Le choix du dopage fait suite aux travaux de I. R. Martin sur les verres à base de fluoroindate dopés thulium [11]. Le dopage par l'ytterbium varie de $x = 1$ à 5% et se fait par substitution sur le lanthane. Les verres sont préparés suivant les mêmes conditions que pour le verre non dopé. Les différents verres et leurs propriétés thermiques sont présentés dans le Tableau 8. D'après les valeurs de ΔT et S, on peut dire que les verres sont plus stables par rapport aux verres co-dopés $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. Le pic de cristallisation se déplace vers des températures plus élevées.

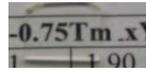
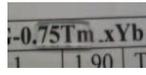
xYb^{3+} (mol%)	Verre ZLAG 70,2ZrF ₄ (22,65-x)LaF ₃ 0,6AlF ₃ 5,8GaF ₃ 0,75Tm ³⁺ xYb ³⁺						
	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	Aspect	Epaisseur (mm)
1	404	482	490	78	1,54		1,9
2	404	483	500	79	1.96		1,9
2,25	404	484	495	80	2,18		1,9
3	404	482	492	78	1,93		1,9
5	403	478	485	75	1,30		1,9

Tableau 8: Les verres ZLAG co-dopés 0,75Tm³⁺-xYb³⁺ et leurs données thermiques.

5 -Les verres ZLAG multi-dopés (Pr³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺, Er³⁺)

Une série de verres ZLAG multi-dopés a été fabriquée pour des mesures de luminescence dans le visible, toujours par up-conversion. Le but de l'étude, basée sur les résultats de Santa Cruz et al sur des verres à base de fluoroaluminate co-dopés Er³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺ [12], est d'obtenir de la lumière blanche (émission dans le Rouge, le Vert et le Bleu) ; le dopage en Yb³⁺ est de 5% et 10%. L'ajout du praséodyme au système tri-dopé a pour but d'obtenir une forte luminescence dans le bleu. La synthèse des ces nouveaux verres se fait toujours par substitution du lanthane par les ions de terre rare.

Le **Tableau 9** rassemble les données thermiques des verres multi-dopés. Les échantillons qui contiennent 10 mol% d'ytterbium ont des valeurs de ΔT et S largement inférieures à celles des autres échantillons. Ceci confirme les difficultés rencontrées pour la synthèse des échantillons à fort dopage en ytterbium, leur problème de transparence et de stabilité.

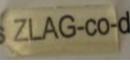
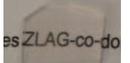
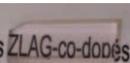
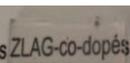
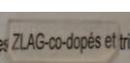
Verre ZLAG dopé	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	État	Aspect
$1Er^{3+}-1Tm^{3+}-0,5Pr^{3+}-5Yb^{3+}$	397	482	488	85	1,3	vitreux transparent	
$1Er^{3+}-1Tm^{3+}-1Pr^{3+}-5Yb^{3+}$	396	474	483	78	1,8	vitreux transparent	
$0,5Er^{3+}-0,5Tm^{3+}-10Yb^{3+}$	392	435	442	43	0,8	cristallisé transparent	
$0,75Er^{3+}-0,5Tm^{3+}-10Yb^{3+}$	400	438	446	38	0,8	cristallisé transparent	
$0,5Er^{3+}-0,75Tm^{3+}-10Yb^{3+}$	398	435	444	37	0,8	cristallisé transparent	
$0,75Er^{3+}-0,5Tm^{3+}$	395	482	489	87	1,5	vitreux transparent	
$1Er^{3+}-1Tm^{3+}$	396	468	475	72	1,3	vitreux transparent	

Tableau 9: Les principaux verres ZLAG multi-dopés avec leurs propriétés thermiques.

6 -Les verres ZLAG avec ajout de modificateur (CaF₂, PbF₂)

Suite aux résultats obtenus avec le mélange vitreux ZLAG-ZBLA, nous avons initié une autre étude afin de voir l'influence sur les vitrocéramiques des différents modificateurs lourds et légers tels que PbF₂ et CaF₂. Nous allons suivre leur effet sur l'indice de réfraction, la qualité optique des verres et aussi le comportement des verres durant le processus de céramisation.

6.1 -Propriétés thermiques

On trouve dans la littérature des études sur des verres de fluorozirconate contenant PbF₂ [13] et CaF₂ [14]. Dans les mélanges ZLAG-ZBLA, BaF₂ est remplacé par CaF₂ ou PbF₂; les verres correspondants sont notés respectivement ZLAG-xC et ZLAG-xP. Le **Tableau 10** compare les données thermiques et les indices de réfraction de ces différents verres.

Comme attendu, le verre ZLAG-5C se coule moins facilement que le verre ZLAG-5B. En effet, le verre ZCLA n'est pas connu comme un verre stable sans doute à cause de la différence de rayon ionique entre les ions Ba²⁺ (~1,5Å) et Ca²⁺ (~0,99Å). L'ajout de CaF₂ fait diminuer la Tg.

Le verre ZLAG-5P se coule aussi facilement que le verre ZLAG-5B qui est le verre le plus stable parmi nos échantillons. On constate aussi une diminution de la Tg (**Tableau 10**).

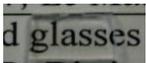
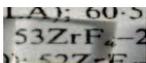
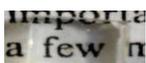
Verre	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc (°C)	ΔT(°C)	S (°C)	Aspect	n à 633nm	densité
ZLAG	404	473	480	69	1,2		1,5126	4,238±0,011
ZLAG-5B	383	455	463	72	1,5		1,5115	4,223±0,003
ZLAG-5C	377	437	442	60	0,8		1,5046	4,203±0,003
ZLAG-5P	383	452	457	69	1,1		1,5136	4,368±0,007

Tableau 10: Propriétés thermiques et optiques des verres ZLAG, ZLAG-5B, ZLAG-5C et ZLAG-5P.

Les courbes d’analyse thermique de la **Figure 11** font apparaître un seul pic de cristallisation pour les verres ZLAG-xM (avec M = B, C ou P), contrairement au verre ZLAG. La présence d’un modificateur favorise la formation de la phase α -LaZr₃F₁₅ orthorhombique, au détriment de la « phase X » monoclinique. L’étude du processus de vitrocéramisation va permettre d’expliquer ce phénomène (**voir chapitre 3 § 2.1.1**).

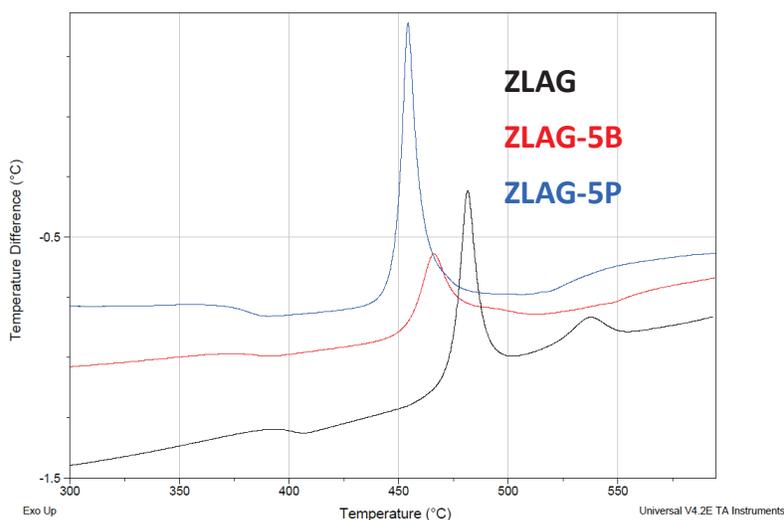


Figure 11 : Comparaison des courbes d’analyse thermique ATD des verres ZLAG, ZLAG-5B et ZLAG-5P.

6.2 -Propriétés optiques

L'indice de réfraction d'un matériau n est par définition le rapport entre la vitesse (c) de la lumière dans le vide et la vitesse (v) de la lumière dans le milieu considéré:

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Équation 1}$$

Dans certains milieux, on constate le phénomène de dispersion de la lumière c'est-à-dire la variation de la vitesse de celle-ci en fonction de sa longueur d'onde. La variation de l'indice de réfraction d'un milieu transparent suit la loi de Cauchy:

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4} \quad \text{Équation 2}$$

Pour des mesures avec une longueur d'onde comprise de 0,1 μm à 5 μm , la loi de Cauchy peut être utilisée sous sa forme simplifiée, le paramètre b étant négligeable.

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{a}{\lambda^2} \quad \text{Équation 3}$$

Les indices de réfraction ont été mesurés avec un appareil METRICON 2010 à trois longueurs d'onde : dans le visible à 633 nm, dans l'infrarouge à 1304 nm et 1540 nm. La précision des mesures sur les échantillons massifs est de $\pm 0,0005$. On obtient alors la courbe de dispersion suivant la loi de Cauchy : $n(\lambda) = A + B/\lambda^2$ (**Figure 12**).

On constate que l'ajout de modificateur contribue à faire diminuer l'indice de réfraction du verre ZLAG sauf pour le verre ZLAG-5P où l'indice de réfraction augmente sensiblement. Pour le ZLAG-5C, l'indice de réfraction a fortement diminué. Suivent à titre indicatif les indices de réfraction de fluorures modificateurs à 633 nm: 1,433 pour CaF_2 - 1,473 pour BaF_2 - 1,761 pour PbF_2 . Le fluorure PbF_2 , outre ses problèmes de toxicité, peut être un bon candidat pour augmenter l'indice de réfraction des verres ZLAG.

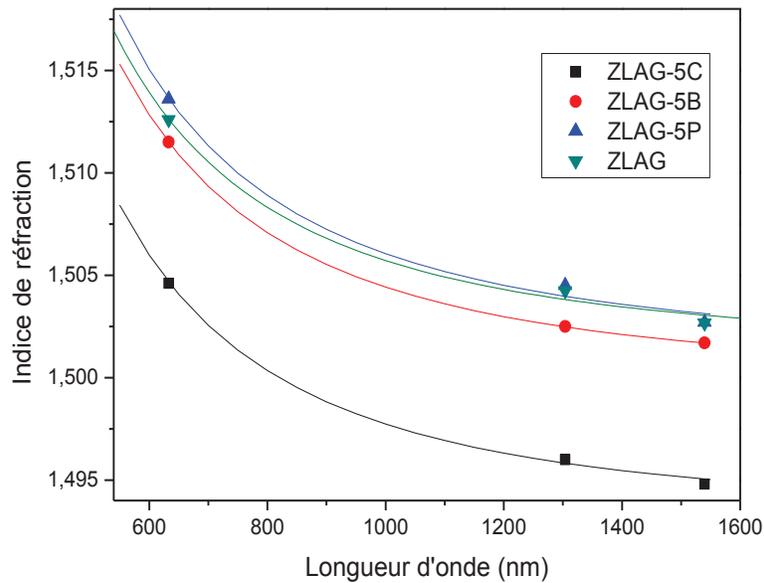


Figure 12 : Courbes de dispersion des verres ZLAG et Z et LAG-5M ($M = Ca, Ba, Pb$).

7 -Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté les conditions de synthèse des différents verres ZLAG précurseurs des vitrocéramiques, et les difficultés rencontrées dans le cadre de cette thèse. Une optimisation des conditions de synthèse a permis d'obtenir des échantillons avec de bonne qualité optique. Les caractéristiques thermiques ont été obtenues et la stabilité des verres évaluée. Plusieurs échantillons ZLAG dopés et multi-dopés avec différents terres rares (Pr^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+}) ont été préparés avec succès. Des problèmes ont été rencontrés lors de la synthèse des verres à fort dopage en ytterbium ($> 5\%$) et quelques solutions ont été proposées. Des verres ZLAG contenant différents modificateurs de réseaux (BaF_2 , CaF_2 et PbF_2) en faible proportion ont été obtenus ; leur synthèse est plus facile que celle du verre ZLAG et ils donnent également des vitrocéramiques (à voir par la suite). Enfin les indices de réfraction des verres ZLAG avec et sans modificateur ont été mesurées.

REFERENCES

- [1] Olivier Péron, 2007, Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés : Élaboration par PVD et spectroscopie d'ions de terres rares, Thèse Université du Maine.
- [2] Mortier, M., Monteville, A., Patriarche, G., 2001. Devitrification of fluorozirconate glasses: from nucleation to spinodal decomposition. *Journal of Non-Crystalline Solids* 284, 85–90.
- [3] Mortier, M., 2003. Nucleation and anionic environment of Er^{3+} in a germanate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 318, 56–62.
- [4] Olivier, M., Pirasteh, P., Doualan, J.-L., Camy, P., Lhermite, H., Adam, J.-L., Nazabal, V., 2011. Pr^{3+} -doped ZBLA fluoride glasses for visible laser emission. *Optical Materials* 33, 980–984.
- [5] Serrano, D., Braud, A., Doualan, J.-L., Camy, P., Benayad, A., Ménard, V., Moncorgé, R., 2011. Ytterbium sensitization in KY_3F_{10} : Pr^{3+} , Yb^{3+} for silicon solar cells efficiency enhancement. *Optical Materials* 33, 1028–1031.
- [6] Petrus D'amorim Santa-Cruz, 1995, Développement, étude structurale et spectroscopie de vitrocéramiques transparentes à dopage localisé en vue d'application laser, Thèse Université Paris-Sud.
- [7] Poulain M. and Tofield B. C., 1981, The structure of YbZrF_7 , *Journal of Solid State Chemistry* 39, 314–328.
- [8] Tofield B. C., Poulain M. and Lucas J., 1979, Non-Stoichiometry in anion-excess ReO_3 phases; the structure of $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_{3.2}\text{O}_{0.3}$ (MX_3) by powder neutron diffraction, *Journal of Solid State Chemistry* 27, 163–178.
- [9] Beuzamy, L., Moine, B., Meltzer, R.S., Zhou, Y., Gredin, P., Jouini, A., Kim, K.J., 2008. Quantum cutting effect in $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Tm}^{3+}$. *Physical Review. B* 78, 184302.
- [10] Praveena, R., Jang, K.H., Jayasankar, C.K., Seo, H.J., 2010. Optical absorption and fluorescence properties of Tm^{3+} -doped K–Mg–Al phosphate glasses for laser applications. *Journal of Alloys and Compounds* 496, 335–340.
- [11] Martin, I.R, Rodriguez, V. D, Lavin, V, Rodriguez-Mendoza, U.R., 1999. Infrared, blue and ultraviolet upconversion emissions in Yb^{3+} – Tm^{3+} -doped fluorindate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 55, 941–945.
- [12] Da Silva, J.E., de Sá, G., Santa-Cruz, P., 2002. White light simulation by up-conversion in fluoride glass host. *Journal of Alloys and Compounds* 344, 260–263.
- [13] Lebullenger, R., Benjaballah, S., Le Deit, C., Poulain, M., 1993. Systematic substitutions in ZBLA and ZBLAN glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 161, 2, 217–221.
- [14] Santa-Cruz, P., Auzel, F., Sadoc, A., Dexpert-Ghys, J., Henoc, P., Morin, D., Hubert, S., Grannec, J., 1993. Synthesis and microstructural studies of Er^{3+} -doped fluorozirconate devitrified glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 161, 70–76.

Chapitre 3

Synthèse des vitrocéramiques à l'état massif

1 -Les phases cristallisées

Afin de présenter et de mieux comprendre l'origine des phases obtenues dans les vitrocéramiques ZLAG, il est important de faire un bref résumé des phases cristallisées connues du système ZrF_4 - LaF_3 qui sont les composants majeurs du verre.

Le **Tableau 1** rassemble les caractéristiques des phases connues. Le diagramme d'équilibre solide-liquide du système binaire ZrF_4 - LaF_3 présente trois composés : $LaZrF_7$, $LaZr_2F_{11}$ et $LaZr_3F_{15}$ [1]. Une phase cubique $La_3Zr_4F_{25}$ obtenue uniquement par recristallisation d'un verre binaire de composition $20LaF_3$ - $80ZrF_4$ a été mise en évidence. La **Figure 1** présente les diagrammes de diffraction des phases synthétisées au laboratoire.

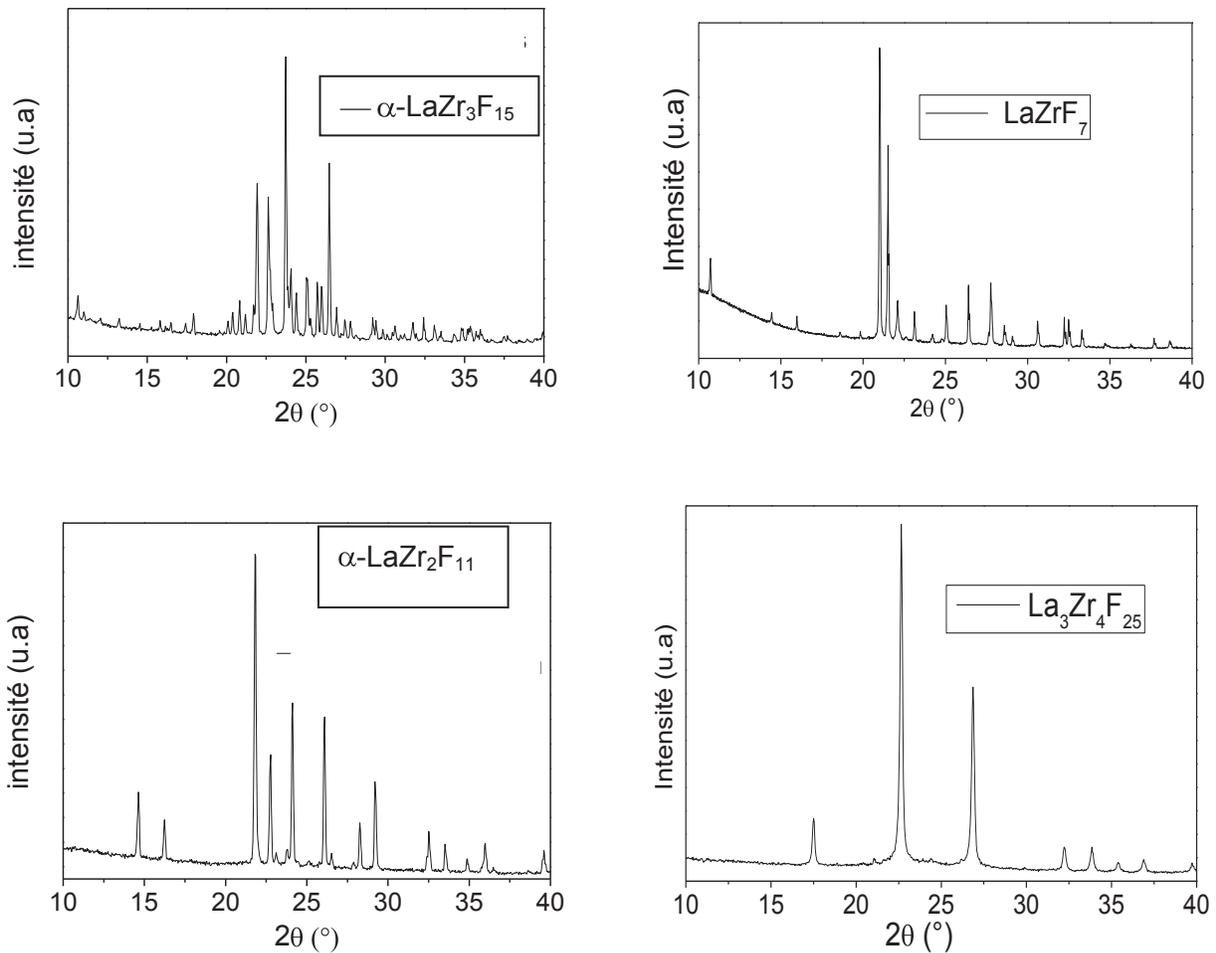


Figure 1 : Diagrammes RX des phases $\alpha-LaZr_3F_{15}$, $\alpha-LaZr_2F_{11}$, $LaZrF_7$ et $La_3Zr_4F_{25}$

phase	type de maille	paramètres de maille
α -LaZr ₃ F ₁₅ (basse température)	orthorhombique [2]	a = 15,721Å b = 16,299Å c = 8,438Å
β -LaZr ₃ F ₁₅ (haute température)	hexagonal isotype de YZr ₃ F ₁₅	
α -LaZr ₂ F ₁₁ (haute température)	orthorhombique [3]	a = 7,716Å b = 10,006Å c = 10,897Å
La ₃ Zr ₄ F _{24,08}	cubique [4]	a = 12,384Å
LaZrF ₇	monoclinique [5]	a = 6,2989Å b = 5,8421Å c = 8,4838Å $\beta = 102,7^\circ$

Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques des phases du système LaF₃-ZrF₄.

Afin de compléter l'étude RMN effectuée par d'Olivier Péron [1], les phases LaZrF₇ et La₃Zr₄F₂₅ ont été synthétisées. La synthèse de LaZrF₇ s'effectue par réaction entre ZrF₄ et LaF₃ en tube platine scellé, en présence d'un léger excès de LaF₃ (5 jours à 800°C suivi d'une trempe à l'eau). La phase La₃Zr₄F₂₅ a été obtenue après coulée du verre 62,5ZrF₄-35LaF₃-2,5AlF₃, suivi d'un traitement thermique de 2h à 450°C.

La phase LaZrF₇ est isotype de SmZrF₇ [5] mais sa structure exacte n'est pas connue. Afin de la déterminer, nous avons enregistré le spectre de diffraction RX sous poudre sur une plage angulaire de 8° à 100° en 2 θ avec un pas de 0,017° en utilisant la raie K $_{\alpha 1,2}$ du cuivre. La présence de l'impureté LaF₃ en faible quantité (~ 5%) a été prise en compte dans l'affinement structural de LaZrF₇. Les positions atomiques de SmZrF₇ ont été utilisées comme données initiales lors des affinements de Rietveld en utilisant le logiciel Fullprof. De nouveau produit sont en cours de synthèse afin d'obtenir la phase LaZrF₇ pure et d'améliorer la qualité de l'affinement (**Figure 2**).

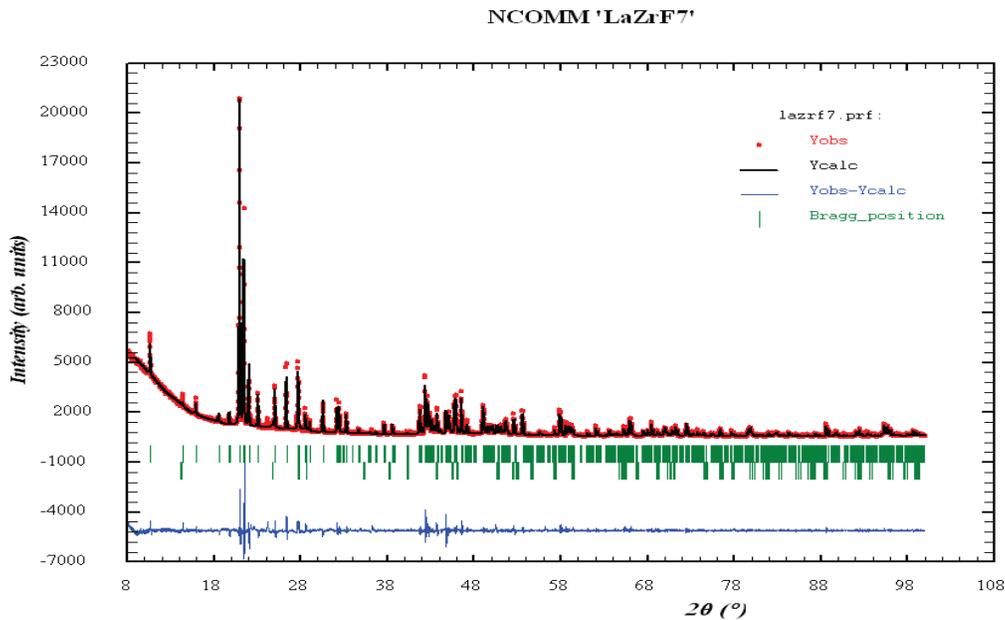


Figure 2 : Diagramme de diffraction expérimental, calculé et différence de la phase LaZrF₇ avec des impuretés de LaF₃.

2 -Synthèse des vitrocéramiques

2.1 -Les vitrocéramiques ZLAG non dopées

Généralement, les vitrocéramiques issues d'une décomposition spinodale sont obtenues par traitement thermique en une seule étape. Par contre, pour la nucléation-croissance, on utilise deux étapes pour dans un premier temps générer un grand nombre de nuclei et dans un deuxième temps les faire croître. Le procédé à deux étapes sera appliqué au verre ZLAG afin de voir si l'on initie une séparation de phase et son influence éventuelle sur la transparence de la vitrocéramique.

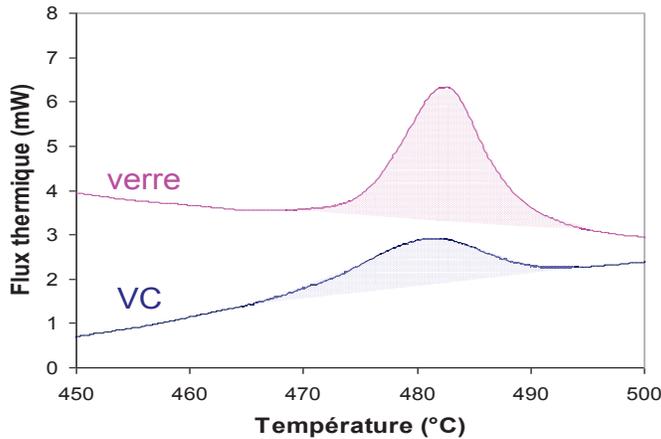
Les traitements thermiques sont réalisés dans un creuset en platine couvert placé dans un four en boîte à gants.

2.1.1 - Traitement en une étape

Le traitement thermique en une étape se fait à la température du sommet du pic de cristallisation (Tc1), définie après analyse thermique sur un éclat de verre. L'une des conditions d'obtention d'une vitrocéramique transparente est le contrôle de la croissance (et donc de la taille) des cristaux et de l'indice de réfraction de la phase qui cristallise.

Les premiers traitements sont réalisés sur un verre ZLAG non dopé afin de trouver les conditions optimales (température, temps) d'obtention de vitrocéramiques transparentes. Le verre

est traité à 480°C pendant 30 min avec une montée en température de 10°C/min, identique à la rampe utilisée pour l'analyse thermique. A la sortie du four, les échantillons sont recouverts d'une fine couche de ZrO₂ que l'on élimine par polissage; on observe alors une vitrocéramique transparente ou translucide. Une partie de l'échantillon est analysée par Diffraction des Rayons X. Une autre partie subit une analyse thermique (DSC) afin d'estimer le pourcentage de cristallisation, en comparant les surfaces des pics de cristallisation du verre et de la vitrocéramique (**Figure 3**).



$$\%X_{tal} = \frac{\Delta H_{verre} - \Delta H_{VC}}{\Delta H_{verre}} \times 100$$

Figure 3 : Comparaison des pics de cristallisation du verre et de la vitrocéramique et formule donnant le pourcentage de cristallisation d'après les courbes DSC.

La phase cristalline majoritaire obtenue dans les vitrocéramiques ZLAG traitées à Tc1 est une phase non répertoriée appelée « phase X » (**Figure 5a**); on observe parfois de petits pics correspondant à α -LaZr₃F₁₅ qui peuvent être confondus avec le bruit de fond. La phase X se transforme par chauffage (voir le pic exothermique vers 540°C, **figure 4-chapitre 2**) en phase orthorhombique α -LaZr₃F₁₅ (**Figure 5b**). Il faut noter que le traitement thermique après le second pic exothermique (~540°C) donne un échantillon opaque.

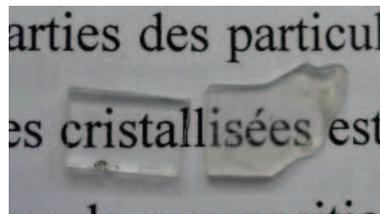


Figure 4 : Aspect du verre ZLAG (à gauche) et de la vitrocéramique ZLAG traitée 1h à 485°C (à droite) ; le taux de cristallisation déduit des courbes DSC est proche de 100%.

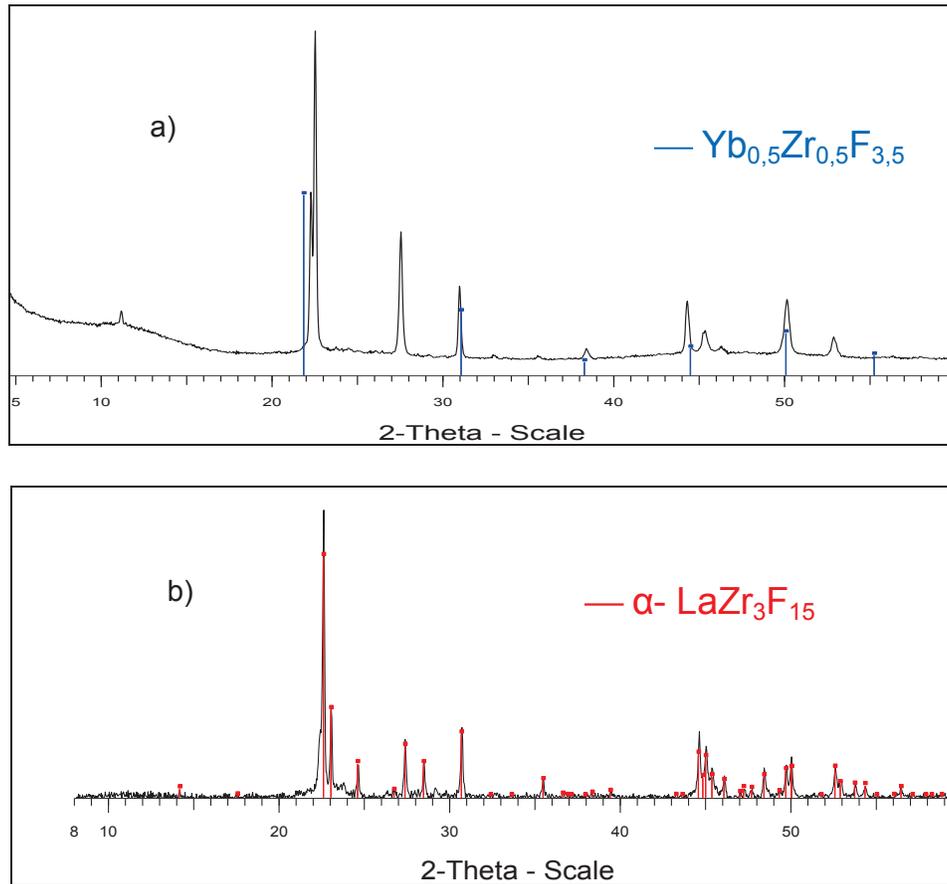


Figure 5: Diagramme RX d'une vitrocéramique ZLAG traitée a) à la température du premier pic exothermique b) à la température du second pic exothermique.

La composition de la phase X est inconnue mais on peut penser qu'elle est proche de celle du verre (où La/Zr \sim 3) et donc de $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$. Les synthèses en phase solide en tube de platine scellé dans le système $\text{LaF}_3\text{-ZrF}_4$ n'ont jamais permis d'obtenir cette phase. Il semble donc qu'il s'agit d'une phase métastable.

Il y a une explication concernant la présence de la phase X. Selon les travaux de Poulain et al. [6], il existe en effet un large domaine de non-stœchiométrie dans le système $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4$ quand le rapport $\text{Zr/Ln} > 1$. La structure de ces phases dérive de la structure type ReO_3 cubique. Ce domaine de non-stœchiométrie peu fréquent est causé par un excès d'ions fluorure qui viennent s'insérer à l'intérieur des cages du réseau MX_3 rigide en augmentant la coordination du zirconium et/ou du lanthanide; on note ces phases MX_{3+x} (avec $\text{M} = \text{Ln}, \text{Zr}$). L'insertion des anions perturbe très peu l'agencement régulier des octaèdres MX_6 mais donne lieu en général à une symétrie beaucoup plus basse. Cependant, les phases cubiques $\text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,5}$ ($a_0 = 4,011 \text{ \AA}$) et $\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,8}$ ($a_0 = 4,07 \text{ \AA}$) ont été observées dans le système $\text{YbF}_3\text{-ZrF}_4$ [7-8]. Elles ont également été obtenues pour les quatre derniers lanthanides ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) [9] à haute température, à 950°C pour Er et 750°C pour

Lu. En dessous de ces températures, les phases $\text{Ln}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,5}$ (soit LnZrF_7) sont des phases présentant une faible distorsion monoclinique [5]. L'abaissement de symétrie est dû à un ordre entre Ln et Zr et à une localisation des atomes de fluor. Les atomes Ln et Zr sont désordonnés si le rayon de Ln^{3+} est proche de celui de Zr^{4+} (0,72 Å en coordinence octaédrique), ce qui est le cas pour les derniers lanthanides.

La **Figure 5a** compare les diagrammes de diffraction de la phase X et de la phase cubique $\text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,5}$. Les spectres sont similaires mais on constate la présence de pics supplémentaires pour la phase X (notamment à 11° et 28° en 2θ) qui obligent à doubler le paramètre de maille. L'affinement conduit à un paramètre de maille $a = 8,20(14)$ Å (facteur de réliabilité $R = 0,019$). Le résultat n'étant pas satisfaisant, l'affinement s'est poursuivi avec une maille monoclinique, isotype de celle de SmZrF_7 . Les nouveaux paramètres de maille sont :

$$a = 5,802(1) \text{ \AA}, b = 5,800(1) \text{ \AA}, c = 8,549(2) \text{ \AA}, \beta = 109,73^\circ \text{ (R = 0,0002)}$$

Les conditions d'extinction sur les indices hkl ($h + k = 2n$) impliquent un réseau C. La **Figure 6** montre la relation structurale existante entre la structure ReO_3 et la phase X.

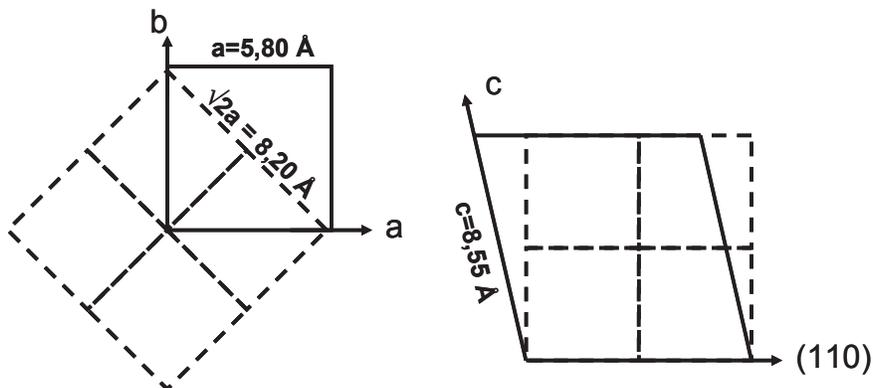


Figure 6: Relations géométriques entre la maille double type ReO_3 et la maille monoclinique correspondant à la phase X.

La phase X métastable se transforme ensuite pour donner la maille orthorhombique $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$. A noter que selon J. P Laval [10], la structure orthorhombique $\text{LnZr}_3\text{F}_{15}$ provient aussi d'une déformation du plan cationique de la maille cubique de type ReO_3 (**Figure 7**). Le rapport des volumes de maille entre $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ ($V = 2162,12 \text{ \AA}^3$) et la phase X ($V = 270,82 \text{ \AA}^3$) vaut $7,98 \sim 8$, ce qui semble confirmer que la composition de la phase X est proche, voire identique, à celle de la phase $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$.

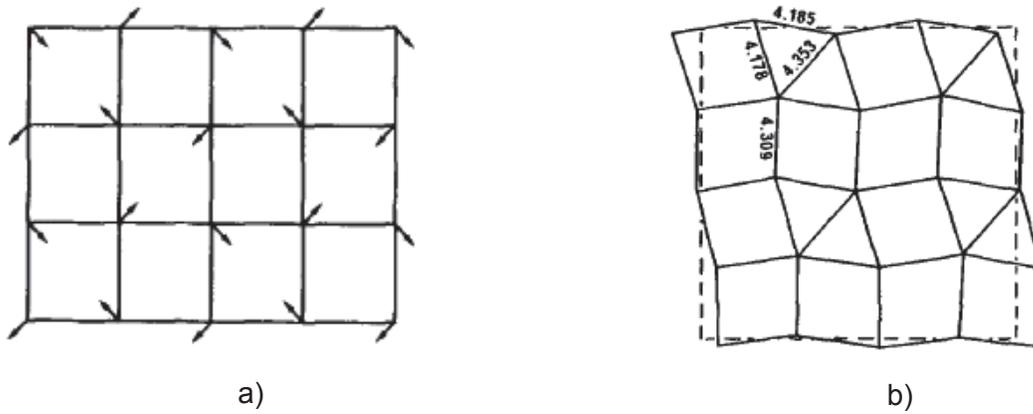


Figure 7 : Relation structurale entre a) le plan cationique de la phase cubique ReO_3 b) le plan cationique de la phase orthorhombique $LnZr_3F_{15}$ (d'après J.P. Laval [10]).

L'influence de la température de traitement sur l'apparition de la phase $LaZr_3F_{15}$ a été étudiée. A $500^\circ C$ et 30min, la phase $LaZr_3F_{15}$ est absente. A l'inverse, sa proportion dans la partie cristallisée augmente quand on diminue la température de 485 à $468^\circ C$ (**Figure 8**).

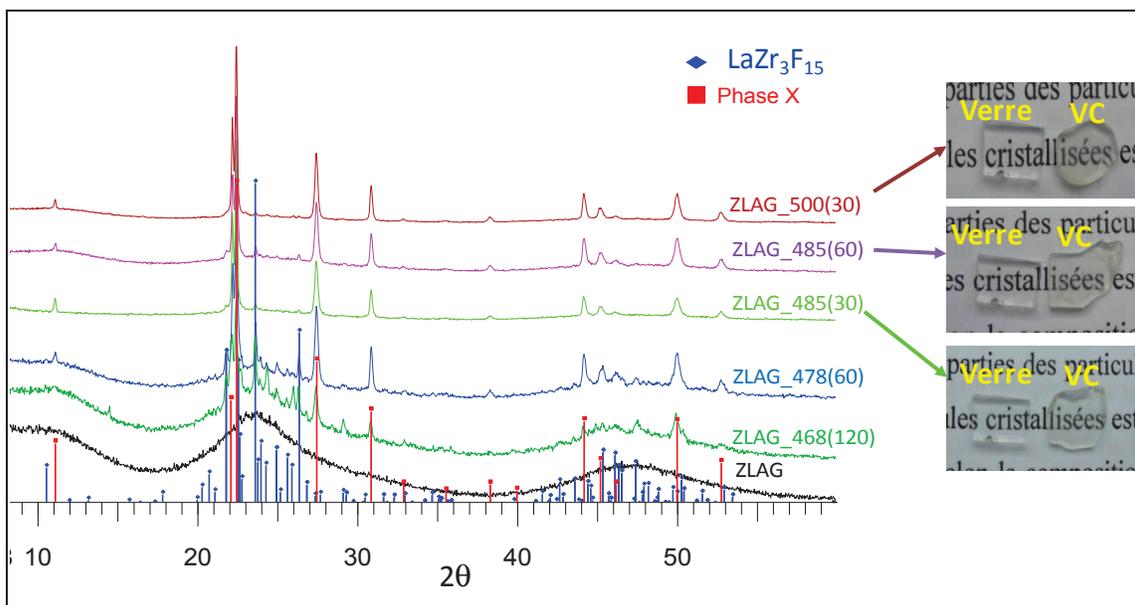


Figure 8 : Diagrammes RX du verre ZLAG avant et après traitement thermique. La notation $ZLAG_{468}(120)$ correspond à un traitement à $468^\circ C$ pendant 120 min.

La comparaison des courbes DSC du verre et des vitrocéramiques (**Figure 9**) montre que le pic de cristallisation se déplace vers les basses températures après le traitement thermique; le maximum passe de $485^\circ C$ à $471^\circ C$. Ceci peut signifier que la composition du verre a changé ou que le pic de cristallisation est en fait la superposition de deux pics associés à la cristallisation de chacune des deux phases. Dans cette deuxième hypothèse, on aurait tendance à attribuer le second

pic de cristallisation à la phase X, le traitement à haute température favorisant son apparition.

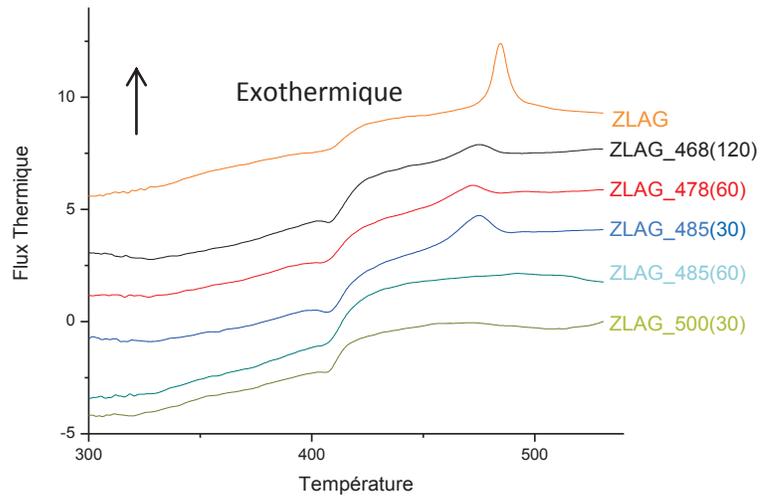


Figure 9 : Courbes DSC du verre ZLAG avant et après traitement.

2.1.2 - Traitement en deux étapes

La première étape du traitement thermique correspond classiquement à la nucléation. Ray et collaborateurs ont démontré que la hauteur (h) du pic de cristallisation obtenu par DSC permet de comparer le nombre de germes formés en fonction du traitement thermique [11].

Il faut tout d'abord trouver les conditions optimales du traitement. Pour cela on fixe le temps (t_1) à 60 min et on fait varier la température ($410^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 440^\circ\text{C}$) par pas de 10°C au-dessus de T_g . La **Figure 10a** présente l'évolution de la hauteur du pic de cristallisation par unité de masse d'échantillon (h/m) en fonction de la température. Le sommet de la courbe correspond à la température optimale, soit 415°C . Cette température est utilisée pour la seconde étape qui consiste à trouver le temps de traitement optimal en faisant varier celui-ci. La forme de la courbe donne une durée de traitement de 75 min (**Figure 10b**).

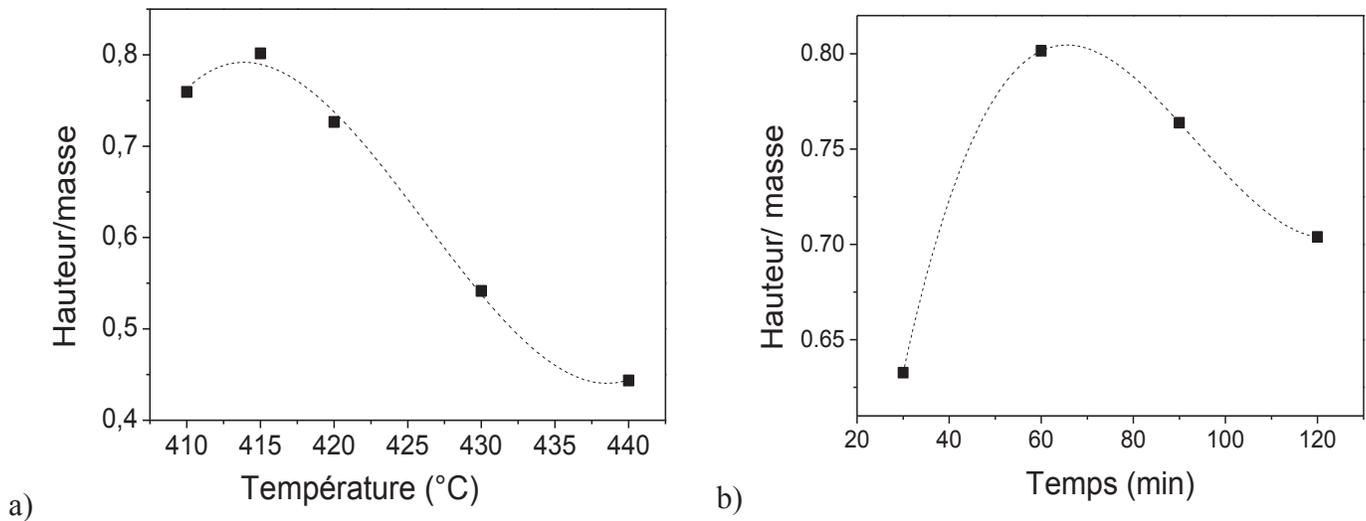


Figure 10 : Hauteur du pic de cristallisation a) en fonction de la température ($t_1 = 60$ min) et b) en fonction de la durée du traitement ($T_1 = 415^\circ\text{C}$).

Différents essais de vitrocéramisation ont été effectués avec un traitement à 415°C pendant 75 min suivant d'un traitement à 485°C puis 500°C . Les différentes vitrocéramiques obtenues, les conditions de traitement et les phases cristallisées identifiées sont présentées dans le **Tableau 2**.

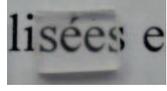
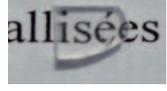
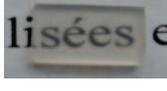
	T (°C)	t (min)	Phases identifiées par RX	Aspect	Transparence
ZLAG	-	-	vitreuse		+++
ZLAG_415_485(30)	415 485	75 30	phase X + $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$		++-
ZLAG_415_485(60)	415 485	75 60	phase X + $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$		++-
ZLAG_415_500(30)	415 500	75 30	phase X + $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$		+-

Tableau 2 : Caractéristiques des vitrocéramiques ZLAG après un traitement thermique en 2 étapes.

Les vitrocéramiques traitées en deux étapes restent transparentes, comme dans le cas du traitement en une étape. On observe deux phases cristallisées, la phase X et $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ (**Figure 11 – Tableau 2**), alors que les vitrocéramiques traitées en une seule étape à 485°C n'ont

quasiment qu'une seule phase, la phase X. Il semble donc qu'une séparation de phase est initiée à 415°C qui conduit à la cristallisation de la phase stable α -LaZr₃F₁₅. A plus haute température, la phase X apparaît ; les deux phases sont alors en compétition. Une vitesse de croissance plus élevée de la phase X par rapport à α -LaZr₃F₁₅ permet d'expliquer qu'elle devienne majoritaire à mesure que l'on augmente la température de traitement.

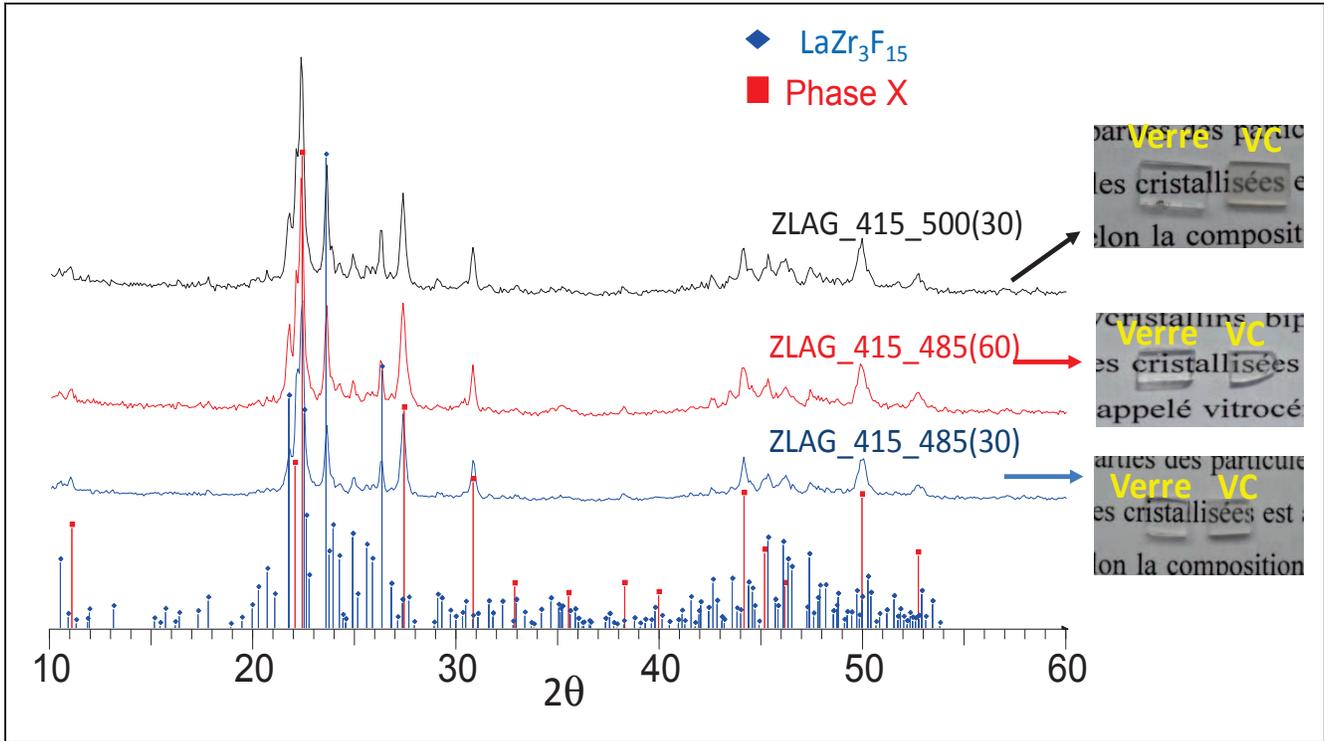


Figure 11: Diagrammes RX des vitrocéramiques ZLAG avant et après traitement en deux étapes. La notation ZLAG_415_485(30) correspond à un traitement thermique à 415°C-75 min suivi d'une seconde étape à 485°C-30 min.

2.1.3 -Indices de réfraction

Nous avons réalisé les mesures d'indice de réfraction pour les verres et les vitrocéramiques à 633nm (**Tableau 3**). On constate que l'indice de réfraction diminue quand on passe du verre à la vitrocéramique, en accord avec les résultats antérieurs [1,12]. La faible variation observée pour un taux de cristallisation proche de 100%, est cohérente avec la bonne qualité optique des vitrocéramiques.

	Traitement thermique	%Xtal (DSC)	Δn à 633nm
ZLAG_480(20)	480°C/20min	59	$-1,3 \times 10^{-3}$
ZLAG_485(60)	485°C/60min	100	$-5,7 \times 10^{-3}$
ZLAG_415_485(30)	415°C/75 min- 485°C/30min	-	$-4,3 \times 10^{-3}$
ZLAG_415_485(60)	415°C/75 min- 485°C/60min	-	$-4,7 \times 10^{-3}$
ZLAG_415_500(30)	415°C/75 min- 500°C/30min	-	$-5,5 \times 10^{-3}$

Tableau 3 : Résultat des mesures d'indice de réfraction des verres et des vitrocéramiques.

On constate qu'on garde une certaine transparence et que les variations d'indice de réfraction sont un peu plus importantes pour les vitrocéramiques en deux étapes par rapport aux vitrocéramiques avec une seule étape. De plus, il est préférable d'avoir une vitrocéramique contenant une seule phase pour de meilleures propriétés optiques et spectroscopiques. Pour ces raisons, toutes nos vitrocéramiques ZLAG co-dopés pour les mesures spectroscopiques seront synthétisées suivant un processus à une seule étape.

2.2 -Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées

2.2.1 -Les vitrocéramiques co-dopées $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$

La préparation des vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3$ et 5) s'effectue avec un traitement en une étape à 480°C pendant 30 min. Une petite partie des vitrocéramiques est analysée par diffraction des RX, une autre partie par DSC et enfin la plus grande partie est polie optiquement pour vérifier sa transparence et effectuer les mesures optiques et spectroscopiques.

Les caractéristiques des vitrocéramiques et leur condition d'obtention sont rassemblées dans le **Tableau 4**. Pour toutes les vitrocéramiques, le taux de cristallisation est proche de 100% (d'après les courbes DSC).

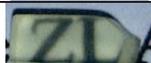
x Yb ³⁺ (mol%)	vitrocéramique ZLAG 0,5Pr ³⁺ -xYb ³⁺						
	Traitement		Phase obtenue	Transparenc e	%Xtal (DSC)	Aspect des VC	Epaisseu r (mm)
	T (°C)	t (min)					
1	480	30	phase X	++-	~100		1,9
2	480	30	phase X	++-	~100		1,9
3	480	30	phase X	+--	82		1,9
5	480	30	phase X + ε LaZr ₃ F ₁₅	---	~100		1,9

Tableau 4: Conditions de préparation et aspect des vitrocéramiques co-dopées Pr³⁺-Yb³⁺

On constate une faible diminution de la transparence pour la vitrocéramique contenant 3 % de YbF₃ alors que la vitrocéramique à 5 % est presque opaque. A noter que la différence d'indice de réfraction, $\Delta n = -1,0 \cdot 10^{-3}$ à 633 nm entre le verre (1,5084) et la vitrocéramique (1,5094), ne permet pas d'expliquer cette opacité. Toutefois, en regardant de plus près les diagrammes RX Figure 12), on constate l'apparition de la phase α -LaZr₃F₁₅ mais ceci n'explique toujours pas cette opacité car des vitrocéramiques transparentes ont été obtenues avec les deux phases présentes.

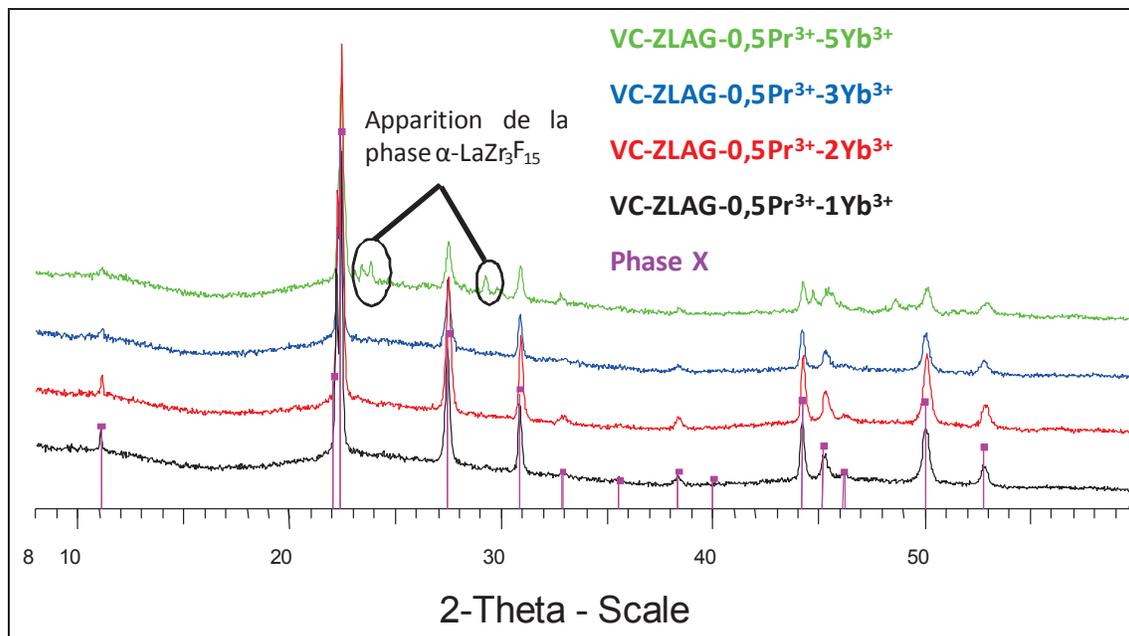
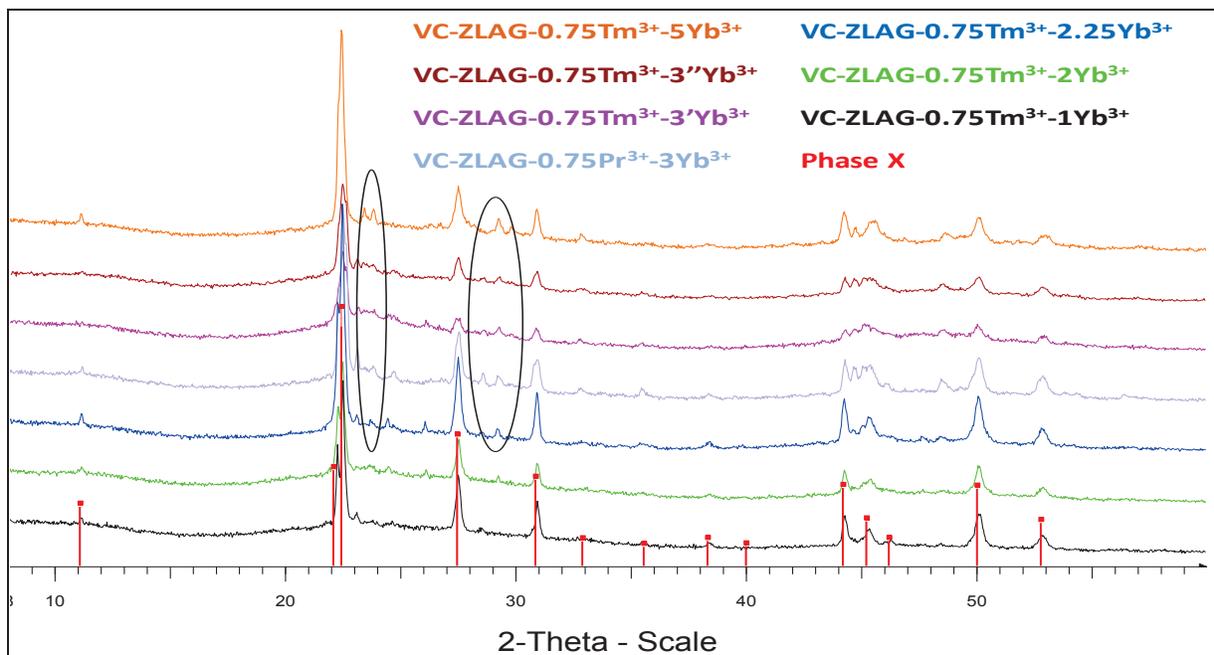


Figure 12 : Diagrammes de diffraction RX des vitrocéramiques ZLAG-0,5Pr³⁺-xYb³⁺.

2.2.2 -Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$

Le traitement se fait d'abord au sommet du pic de cristallisation et peut être ajusté (température, temps) en fonction de la qualité optique de la vitrocéramique obtenue. Le même problème de transparence est observé sur les vitrocéramiques contenant 5% YbF_3 .

Les résultats sont présentés dans le **Tableau 5**. On constate qu'à 495°C on favorise la formation de la phase X tandis qu'à 500°C on observe l'apparition de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$, ce qui confirme notre hypothèse sur la compétition entre les deux phases.



La **Figure 13** présente les diagrammes de diffraction RX des vitrocéramiques ZLAG- $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$. On retrouve majoritairement la phase X et on note l'apparition en très petite quantité de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$. On peut dire encore une fois avec ces vitrocéramiques ZLAG- $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ que l'apparition de la phase $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ fait diminuer la transparence.

Figure 13 : Diagrammes de diffraction des rayons X des vitrocéramiques ZLAG- $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$.

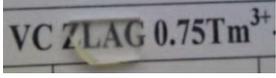
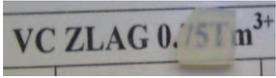
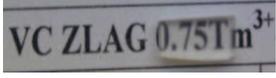
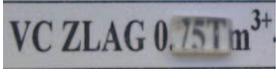
x (mol%)	vitrocéramique ZLAG 0,75Tm ³⁺ -xYb ³⁺						
	Traitement		Phase obtenue	Transparence	%Xtal (DSC)	aspect des VC	Epaisseur (mm)
	T (°C)	t (min)					
1	495	40	phase X	++-	100		1,9
2	495	40	phase X	++-	75		~1,9
2,25	500	25	phase X+ εLaZr ₃ F ₁₅	++-	90		1,8
3	500	40	phase X+ εLaZr ₃ F ₁₅	---	100		1,9
3'	500	20	phase X+ εLaZr ₃ F ₁₅	+--	40		1,9
3''	500	25	phase X+ LaZr ₃ F ₁₅	+--	60		1,9
5	490	40	phase X+ εLaZr ₃ F ₁₅	---	100		1,9

Tableau 5 : Conditions de préparation et aspect des vitrocéramiques co-dopées Tm³⁺-Yb³⁺.

2.3 -Les vitrocéramiques ZLAG avec modificateur

2.3.1 -Les traitements thermiques

Le traitement thermique du verre ZLAG-5B au maximum du pic de cristallisation T_c conduit à un matériau opaque; par contre on obtient des vitrocéramiques translucides pour ZLAG-5C et transparentes pour ZLAG-5P. Un traitement thermique à (T_c-15°C) pendant 60 min du verre ZLAG-5B permet d'obtenir une vitrocéramique transparente (**Figure 14**). La phase cristalline majoritaire obtenue pour ces vitrocéramiques est α- LaZr₃F₁₅ (**Figure 15**). On a aussi la présence de α -LaZr₂F₁₁ en petite quantité.

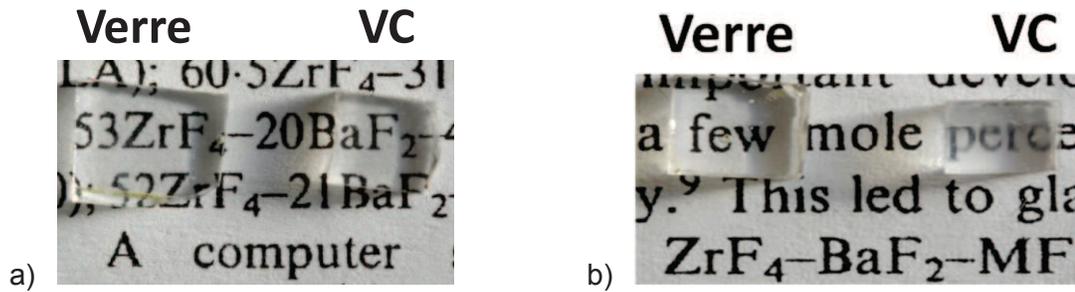


Figure 14 : Photo des verres et vitrocéramiques a) ZLAG-5B et b) ZLAG-5C

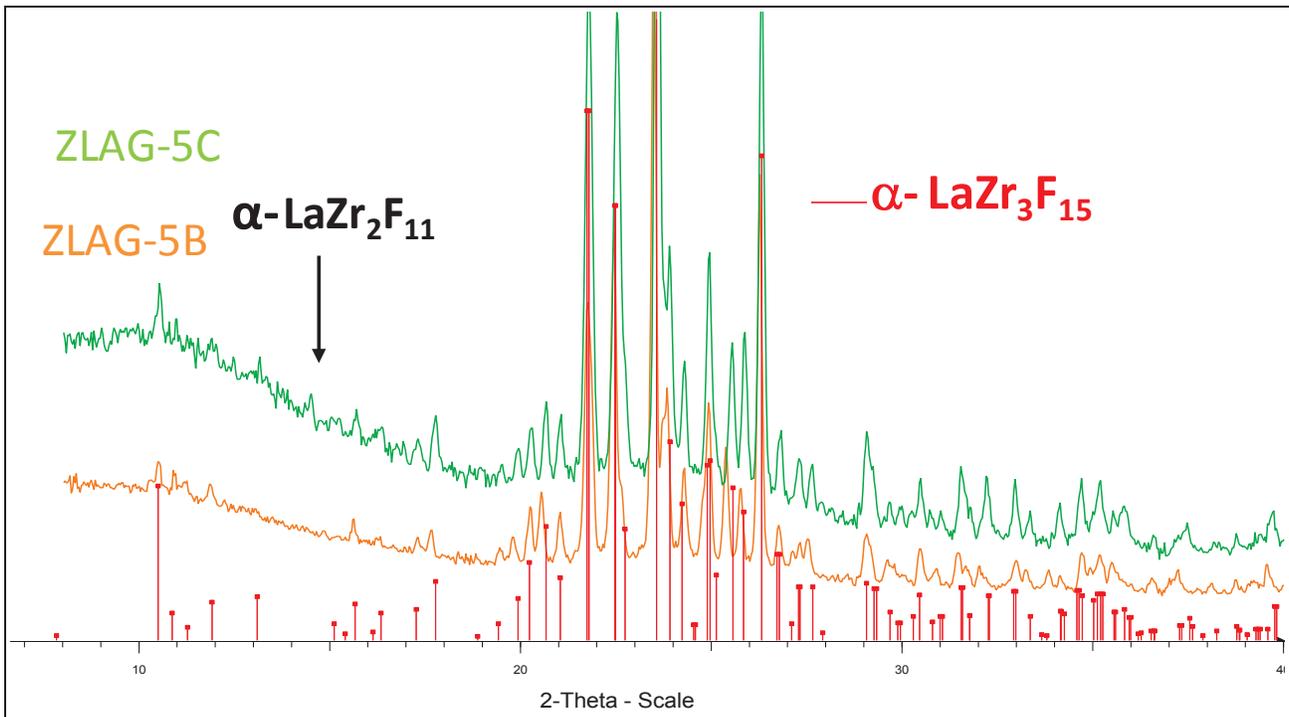


Figure 15: Diagrammes de diffraction des RX des vitrocéramiques ZLAG-5B et ZLAG-5C.

La présence de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ est cohérente avec la courbe de l'analyse thermique sur laquelle on observe un seul pic exothermique et donc aucune transition de phase. L'ajout d'un modificateur de réseau abaisse la température de transition vitreuse. Cet abaissement de température peut profiter à la formation de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ qui apparaît à plus basse température (cf. 2.1.2. - traitement en deux étapes).

Les résultats des traitements thermiques sont présentés dans le Tableau 6. Pour la vitrocéramique ZLAG-5P, on obtient un mélange de la phase X et de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$. Ceci est cohérent car le traitement thermique se fait à plus haute température que pour les verres ZLAG-5B et ZLAG-5C. L'augmentation de la température de traitement favorise la formation de la phase X.

Echantillon	Vitrocéramiques ZLAG-xM (M = BaF ₂ , CaF ₂ , PbF ₂)				
	Traitement		Transparence	%Xtal (DSC)	Phases obtenues
	T (°C)	T (min)			
ZLAG	480	20	+++	42	phase X
ZLAG-5B	448	60	++-	10	α -LaZr ₃ F ₁₅ + ϵ -LaZr ₂ F ₁₁
ZLAG-5C	442	20	+--	14	α -LaZr ₃ F ₁₅
ZLAG-5P	457	30	++-	15	phase X+ α -LaZr ₃ F ₁₅
ZLAG-5P	457	45	++-	58	phase X + α -LaZr ₃ F ₁₅
ZLAG-5P	457	60	++-	100	phase X + α -LaZr ₃ F ₁₅

Tableau 6 : Résultats du traitement thermique sur les verres ZLAG avec ajout de modificateur.

Le traitement thermique du verre ZLAG-5P nous a permis d'obtenir une vitrocéramique transparente avec une bonne qualité optique et avec un taux de cristallisation proche de 100%. La **Figure 16** présente les diagrammes de diffraction des RX des différentes vitrocéramiques ZLAG-5P avec l'apparition en fonction du temps de traitement.

Nous avons suivi l'évolution du taux de cristallisation (obtenu par DSC) en fonction du temps de traitement, pour une température donnée (457°C). On voit sur la **Figure 17** que le taux de cristallisation croît avec le temps de façon apparemment exponentielle; il est donc possible de le contrôler à l'inverse des résultats de A. Montéville sur les verres ZELAG [12].

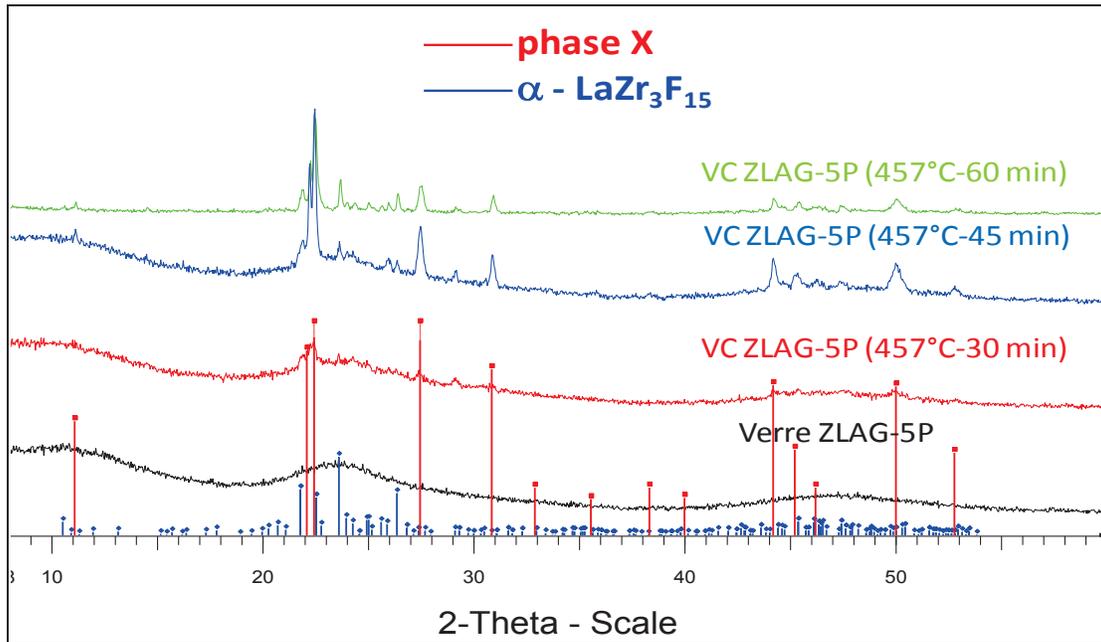


Figure 16 : Evolution des diagrammes de diffraction RX du verre ZLAG-5P en fonction de la durée du traitement à 457°C.

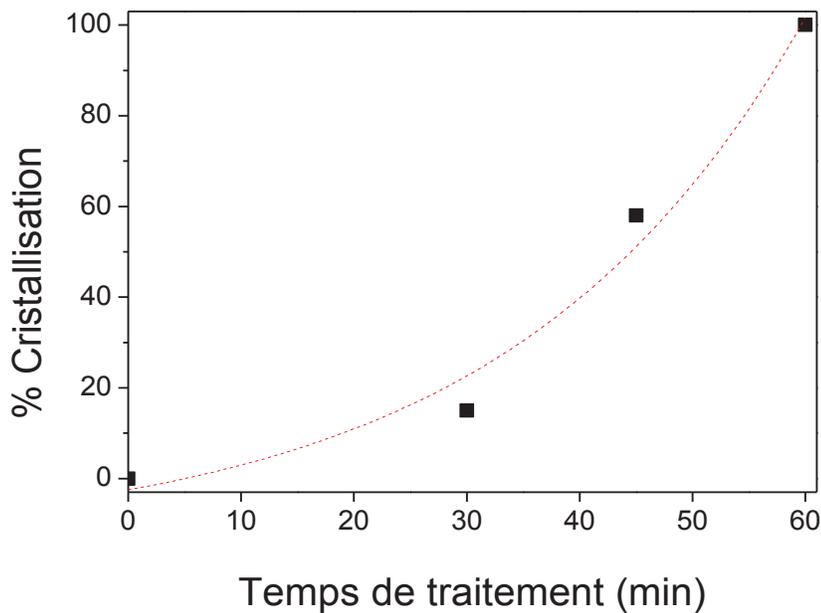


Figure 17 : Taux de cristallisation du verre ZLAG-5P en fonction du temps de traitement à 457°C.

2.3.2 -Indices de réfraction

Les mesures d'indice de réfraction sont données dans le **Tableau 7**. On constate à nouveau que l'indice de réfraction diminue en passant du verre à la vitrocéramique et on observe une plus grande variation des indices de réfraction pour le verre ZLAG-5C. Ceci confirme la qualité optique moindre des vitrocéramiques ZLAG-5C (**Figure 14b**).

	ZLAG-5B			ZLAG-5P			ZLAG-5C		
	verre	VC	$-\Delta n$	verre	VC	$-\Delta n$	verre	VC	$-\Delta n$
%Xtal (DSC)	0	10		0	100		0	14	
n	1,5115	1,5107	0,0008	1,5136	1,5071	0,0065	1,5046	1,4969	0,0077

Tableau 7 : indices de réfraction à 633 nm des verres et vitrocéramiques ZLAG-5B, ZLAG-5C et ZLAG-5P.

3 -Etude par Microscopie Électronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique permettant l'observation et la caractérisation à l'échelle nanométrique des matériaux inorganiques en utilisant un faisceau d'électrons accélérés sous haute tension. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Elle donne accès à différents types d'information. L'imagerie conventionnelle (basse et haute résolution) permet de visualiser la morphologie des échantillons, des grains (forme, distribution de taille...) et de différencier les zones amorphes et cristallisées. Le mode diffraction (clichés de diffraction) permet d'évaluer la qualité de cristallisation et d'étudier le réseau réciproque en accédant aux paramètres de mailles, à la symétrie et au symbole d'extinction.

Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate contenant de l'éthanol absolu. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe. La membrane de carbone favorise l'évacuation des charges donc limite la dégradation éventuelle du composé. Les appareils utilisés sont successivement un microscope JEOL 2010 puis un microscope JEOL 2100, installé en Janvier 2012. La tension d'accélération est de 200 kV.

Les études ont été effectuées au département des Oxydes et Fluorures de l'IMMM par le Dr Stéphanie Kodjikian et le Dr Marie-Pierre Crosnier Lopez chargée de recherche CNRS.

3.1 -Les vitrocéramiques ZLAG

La plupart des vitrocéramiques obtenues montrent un taux de cristallisation proche de 100 % d'après l'analyse thermique par DSC. Afin de vérifier l'absence de partie amorphe et de confirmer le processus de décomposition spinodale, les vitrocéramiques sont analysées par MET.

Nous avons commencé par caractériser une vitrocéramique ZLAG présentant un taux de d'environ 40% (**Figure 18**). On voit la même orientation de franges dans les différentes zones cristallisées ce

qui est caractéristique d'une décomposition spinodale.

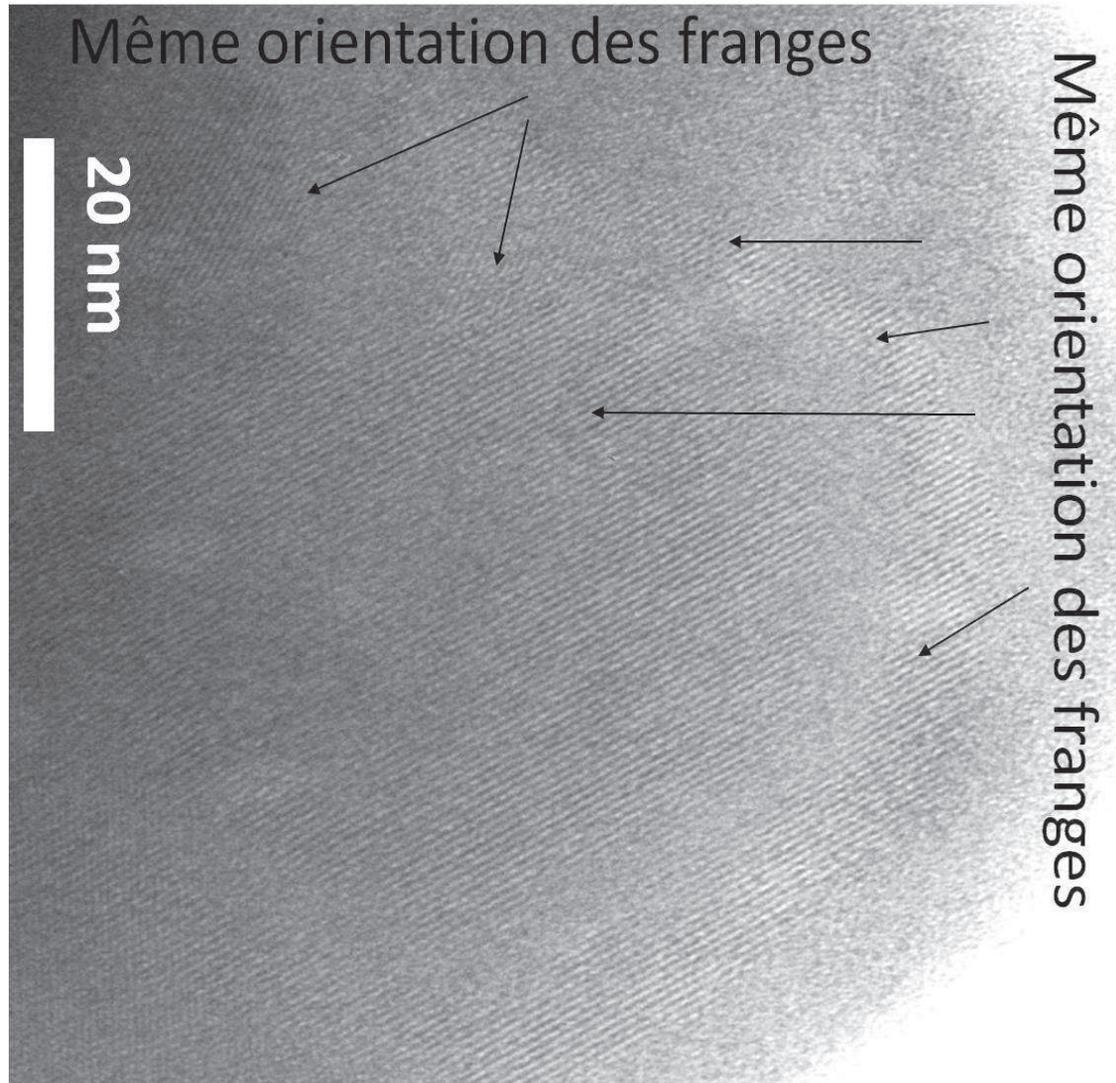


Figure 18 : Image haute résolution MET d'une vitrocéramique ZLAG (taux de cristallisation ~ 40%) microscope JEOL 2010.

Nous avons ensuite décidé de comparer la morphologie des vitrocéramiques ZLAG obtenues en une étape ou en deux étapes présentant un même taux de cristallisation (~100%). Sur les deux échantillons, on voit clairement une forte proportion de zones amorphes (**Figure 19**). La vitrocéramique obtenue en deux étapes (**Figure 19b**) semble être plus cristallisée que celle obtenue en une seule étape (**Figure 19a**). Les deux échantillons présentent la même morphologie avec des parties cristallisées interconnectées; ceci est également caractéristique d'une décomposition spinodale. L'analyse MET montre que malgré les mesures DSC, ces échantillons ne sont pas complètement cristallisés. La fraction restée amorphe est indétectable par analyse thermique.

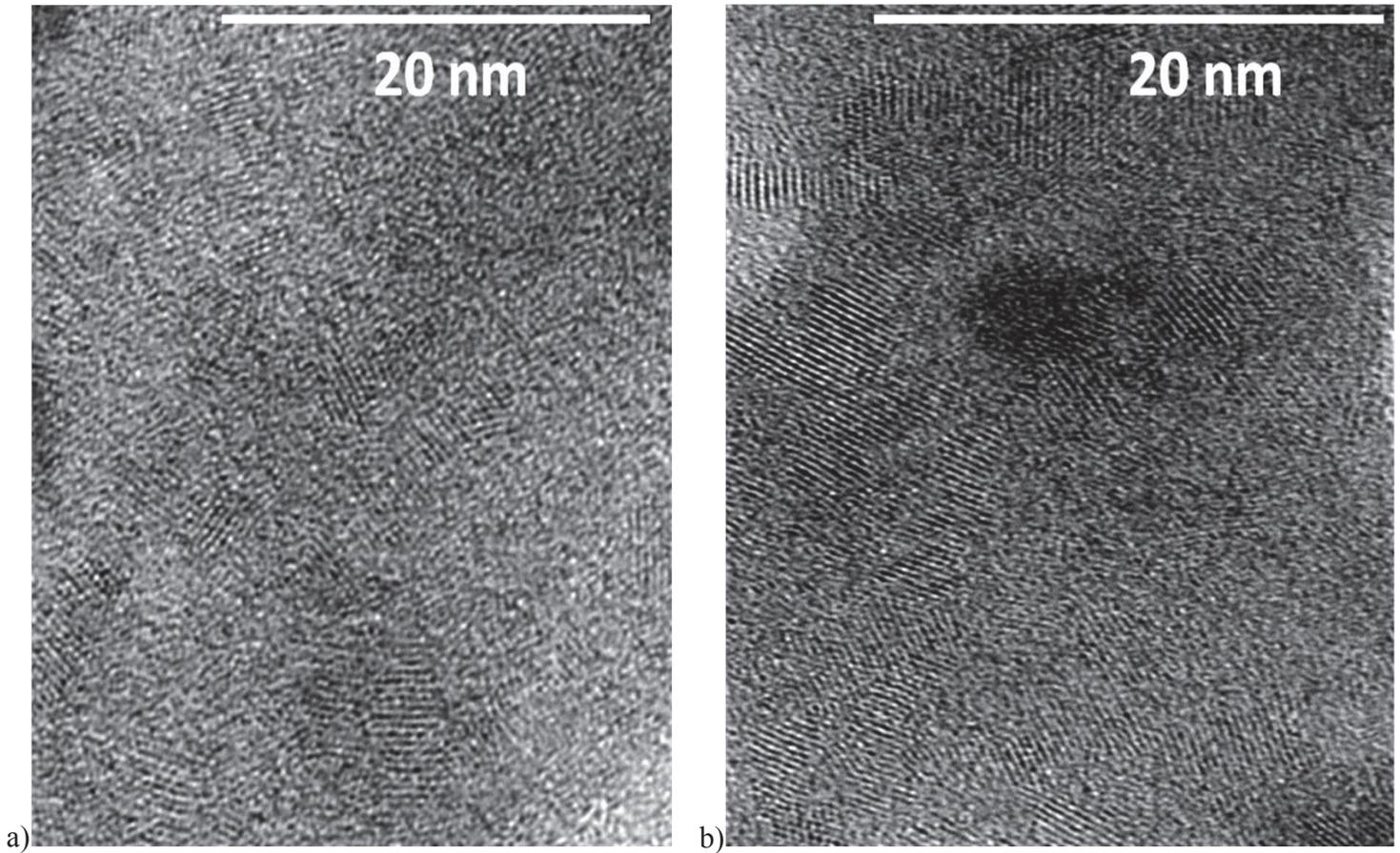


Figure 19 : Image MET d'une vitrocéramique ZLAG avec 100% de cristallisation d'après DSC. a) traitement en une seule étape b) traitement en deux étapes.

Microscope JEOL-2100

3.2 -Les vitrocéramiques avec modificateur de réseau.

Les vitrocéramiques ZLAG-xM (M = BaF₂, CaF₂, PbF₂) ont également été analysées par MET. Malheureusement la vitrocéramique ZLAG-5C résiste très mal au faisceau d'électrons et aucune image n'a pu être obtenue. La vitrocéramique ZLAG-5B (taux de cristallisation de 10% d'après DSC), stable sous le faisceau, présente des zones amorphes (**Figure 20b**) et cristallisées (**Figure 20c**). La zone cristallisée, assez large, est homogène en orientation; la morphologie peut s'apparenter comme pour les vitrocéramiques ZLAG à un mécanisme de décomposition spinodale.

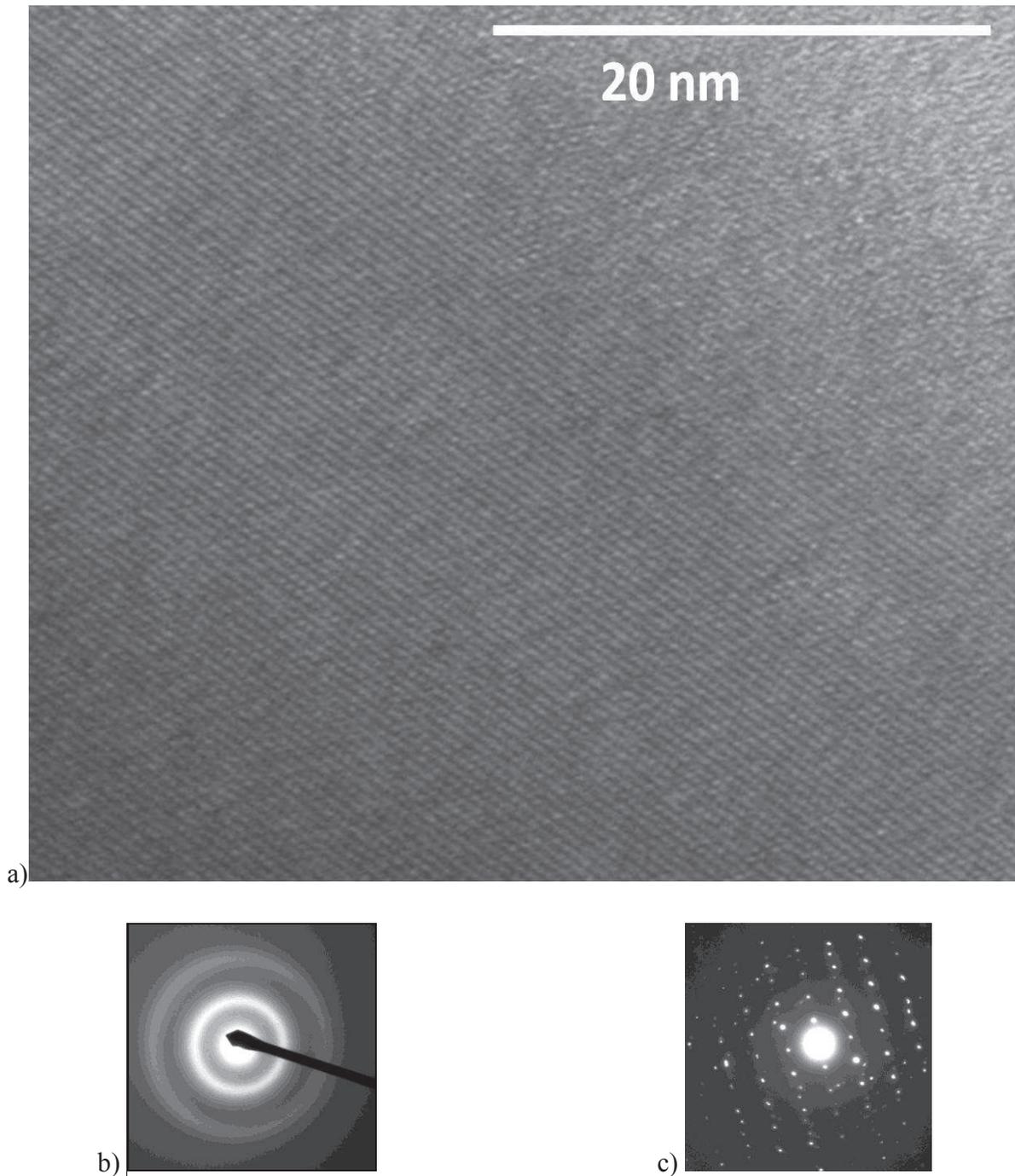


Figure 20 : a) Image haute résolution MET de la vitrocéramique ZLAG_5B et clichés de diffraction de la zone considérée. (b) zone amorphe (c) zone cristallisée.
Microscope JEOL-2010

Deux échantillons de vitrocéramique ZLAG-5P ont été analysés; ils montrent des taux de cristallisation de 60% et 100% d'après l'analyse DSC. On constate que l'échantillon à 60% de cristallisation est principalement amorphe avec de petites zones cristallisées (**Figure 21**). On différencie clairement les zones avec des franges correspondant aux parties cristallisées où l'orientation est la même. La **Figure 21b-cd** présente respectivement les clichés de diffraction des zones amorphes et la cristallisées

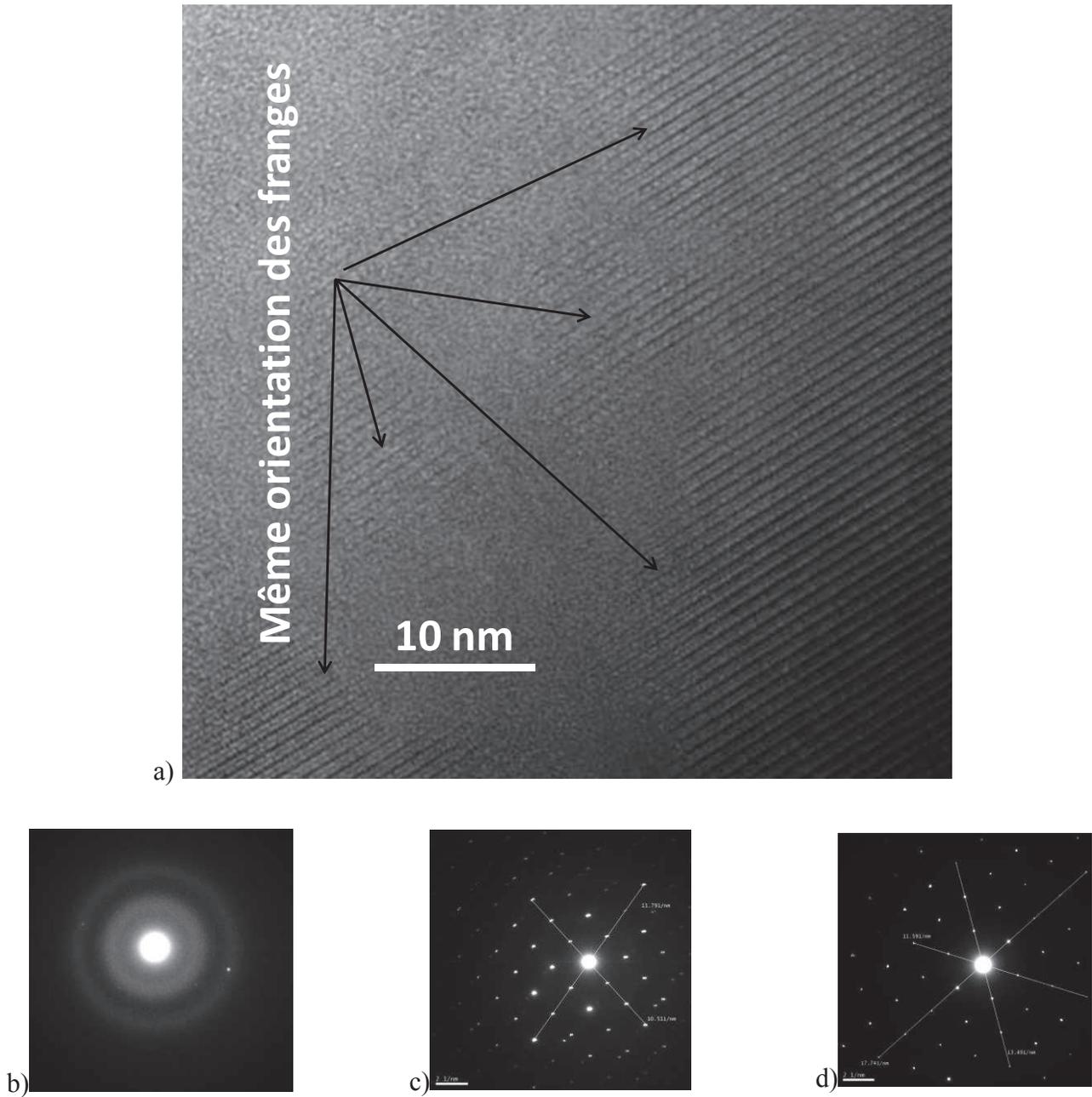


Figure 21: a) Images haute résolution de la vitrocéramique ZLAG-5P 60% de cristallisation par DSC et clichés de diffraction b) Parties principalement amorphes c-d) parties cristallisées. Microscope JEOL-2100

L'échantillon ZLAG-5P à 100% de cristallisation contient aussi des parties amorphes qui résistent mal au faisceau d'électrons et cristallisent. Les clichés de diffraction sont obtenus après irradiation (**Figure 22**).

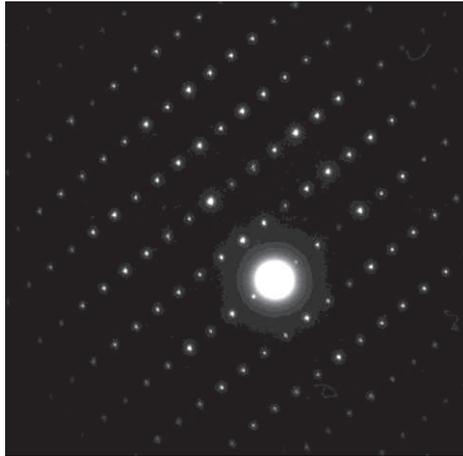


Figure 22: a) Cliché de diffraction de la vitrocéramique ZLAG-5P 100% de cristallisation par DSC. Microscope JEOL-2010

On constate que pour tous nos échantillons, les zones cristallisées bien qu'elles soient réparties dans toute la matrice vitreuse, sont très petites. Cette situation nous empêche de compléter l'étude par diffraction électronique par une reconstruction du réseau réciproque, d'accéder aux paramètres de maille et au symbole d'extinction de la phase α -LaZr₃F₁₅ observée par DRX. Une zone cristallisée plus étendue aurait pu nous permettre cette étude. Toutefois ces analyses ont permis de mettre en évidence le processus de décomposition spinodale et d'observer la répartition des cristaux dans la matrice vitreuse ZLAG.

3.2.1 -Conclusion

Les clichés de diffraction ont permis de confirmer le mécanisme de décomposition spinodale pour les deux types de vitrocéramiques.

Comme on a pu le constater dans cette partie, la microscopie électronique a permis de mettre en évidence des zones amorphes non négligeables dans des vitrocéramiques qui semblaient presque entièrement cristallisées d'après DSC. L'analyse par DSC n'est donc pas une technique suffisamment fiable pour déterminer avec précision le taux de cristallisation d'une vitrocéramique. Toutefois, elle permet d'affirmer la présence de phase cristalline dans les échantillons en l'absence de T_g et de pic de cristallisation. Il faudra donc à l'avenir trouver d'autres solutions pour évaluer le taux de cristallisation. La diffraction des rayons X après un étalonnage pourrait être une solution à ce problème.

4 -Etudes par Résonance Magnétique Nucléaire du ¹⁹F

Afin déterminer l'environnement local du fluor dans les verres avant et après traitement thermiques, nous avons réalisé une étude par RMN MAS du ¹⁹F. Les verres et vitrocéramiques ZLAG ne contiennent pas d'éléments paramagnétiques et sont donc les mieux adaptées pour ce type d'étude.

La RMN du solide est une méthode spectroscopique donnant accès à des informations structurales sur l'environnement du noyau étudié à travers son déplacement chimique isotrope (δ_{iso}). Elle a déjà été appliquée aux verres fluorés des systèmes MF₂-AlF₃ (M = Ca, Ba), ZrF₄-BaF₂ et PbF₂-ZnF₂-GaF₃ [13, 14, 15]. Appliquée aux structures désordonnées, la méthode nécessite l'étude préalable de composés cristallisés de structure connue. Cela permet d'attribuer les différents types d'environnements cationiques des ions fluorure aux gammes de valeurs de déplacement chimique isotrope. Dans les trois systèmes vitreux étudiés, trois types d'environnement du fluor ont été identifiés:

- des fluors pontants (BF) connectant par sommet les polyèdres du formateur de réseau (ZrF_n avec $6 \leq n \leq 8$ dans le cas des verres ZLAG) ;
- des fluors non pontants (NBF) liés à un seul atome formateur ;
- des fluors libres, c'est-à-dire des fluors qui n'appartiennent pas au polyèdre du formateur.

L'étude fait suite au travail initié par Olivier Péron pendant sa thèse où les spectres RMN des phases cristallisées α -LaZr₃F₁₅ et α -LaZr₂F₁₁ ont été obtenus [1]. Pour compléter l'étude, nous avons enregistré les spectres RMN des phases LaZrF₇ et La₃Zr₄F₂₅.

L'enregistrement des spectres se fait au département de Physique de l'État Condensé (PEC) de l'IMMM par le Dr Monique Body, maître de conférences et la reconstruction est faite par Christophe Legein professeur à l'Université du Maine.

Grâce à la détermination de la proportion de fluors pontants (BF), non pontants (NBF) et libres, on peut espérer obtenir une description qualitative et quantitative de l'ordre à moyenne distance et de la connectivité des polyèdres. Ceci devrait permettre de suivre et de mieux comprendre les modifications structurales lors de la vitrocéramisation.

4.1 -Etude des phases cristallisés

4.1.1 -RMN de ^{19}F de LaZrF_7

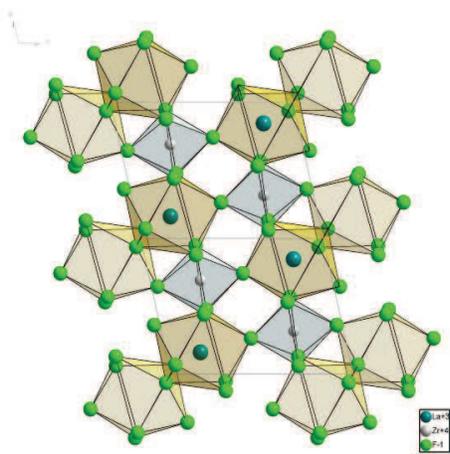


Figure 23 : Vue en perspective de la structure de LaZrF_7 .

LaZrF_7 est un composé isotype de SmZrF_7 [6]. La structure contient des octaèdres isolés ZrF_6 et les polyèdres LaF_8 sont connectés par une arête pour former des entités La_2F_{14} (Figure 23). Les positions atomiques, les multiplicités de site et les distances sont récapitulées dans le Tableau 8. On a sept sites de Fluor de même multiplicité et deux types de fluors son identifiés: non pontants (F1-F6) et libres (F7).

Atome	Site	x	y	z	Plus proches atomes et distances (Å)			
La	4e	0,1646	0,2500	0,1918	<La > = 8			
Zr	4e	0,3060	0,2700	0,7198	<Zr> = 6			
F1	4e	0,2610	0,2460	0,4830	Zr	1,971	La	2,410
F2	4e	0,4720	0,0030	0,2730	Zr	1,943	La	2,391
F3	4e	0,8740	0,4650	0,2810	Zr	2,111	La	2,473
F4	4e	0,0580	0,4580	0,7090	Zr	1,895	La	2,471
F5	4e	0,3580	0,2480	0,9680	Zr	2,062	La	2,473
F6	4e	0,5630	0,0320	0,7460	Zr	2,108	La	2,353
F7	4e	0,9340	0,0880	0,9640	La	2,3445	La	2,381

Tableau 8: Multiplicité des sites des atomes, coordonnées atomiques, environnement des atomes de fluor et distances F-Zr, F-La.

Le spectre RMN de LaZrF_7 est présenté sur la Figure 24. Comme attendu, la présence de LaF_3 est détectée. Outre les trois raies de LaF_3 , la reconstruction du spectre est réalisée avec deux raies correspondant aux deux types de fluor et une troisième raie large et de faible intensité à droite de la raie principale. Les résultats provenant de la reconstruction du spectre RMN de LaZrF_7 sont présentés sur la Figure 24. Si on calcule les intensités relatives des raies attribuées à LaZrF_7 , on trouve un rapport 6/1, en accord avec la valeur attendue. Le déplacement chimique du fluor libre

(entouré de 2 La à 2,29 et 2,35Å) est assez élevé en comparaison de LaF₃ (où les fluors sont entourés de 3 La avec des distances La-F allant de 2,42 à 2,64Å) mais peut s'expliquer par des distances plus courtes.

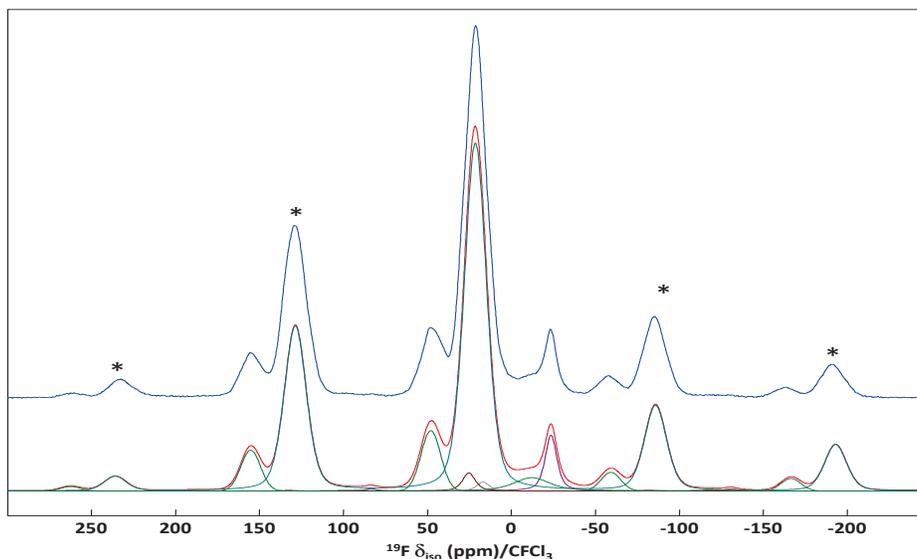


Figure 24 : Spectre RMN ¹⁹F de LaZrF₇ expérimental (en bleu) et reconstruit (en rouge). Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque. Les contributions individuelles du spectre reconstruit sont montrées (en vert).

$\delta_{\text{iso}}/\text{CFCl}_3^*$ ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Largeur ($\pm 0,5\text{ppm}$)	I (%)	I _{relative} (%)	Attribution
48,0	13,8	12,6	14,0	F7
21,4	15,55	77,6	86,0	F1-F6
-12,2	25,5	3,3		inconnu
-23,6	8,25	4,3	66,2	3 sites de LaF ₃
16,9	8,75	0,7	10,7	
25,3	9,0	1,5	23,1	

Tableau 9 : Déplacement isotrope et largeur de raies pour LaZrF₇; intensité relative (%) déterminée par simulation du spectre ¹⁹F isotrope; attribution des raies du spectre
* $\delta_{\text{iso}}(\text{CFCl}_3)$ vs. $\delta_{\text{iso}}(\text{C}_6\text{F}_6) = -164,2 \text{ ppm}$

4.1.2 -RMN de ^{19}F de $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$

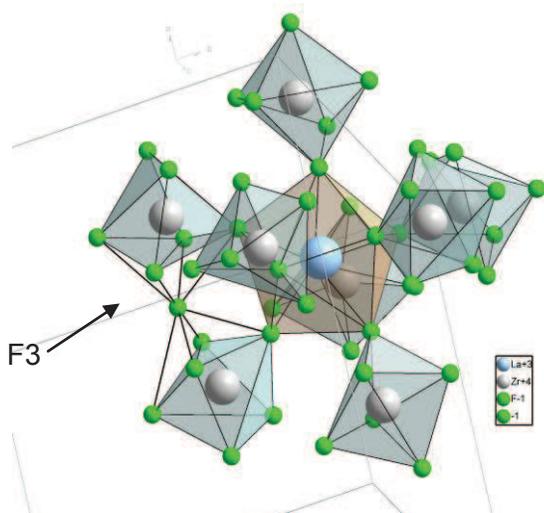


Figure 25 : Vue en perspective de $\text{LaZr}_4\text{F}_{25}$

Ce composé cristallise dans le groupe spatial I -4 3 d. La structure contient des polyèdres ZrF_6 ou ZrF_7 et des dodécaèdres LaF_8 partageant des sommets (**Figure 25**). La structure publiée [4] présente un défaut de fluor (24,08 F et non 25) due à la présence d'oxygène ou de groupements OH, issus de l'hydrolyse. Les environnements des atomes de fluor sont donnés dans le **Tableau 10**. Il y a trois types de fluors. Les Fluors F1 et F2 non pontants devraient avoir des intensités relatives proches, très supérieures à celle du Fluor F3 pontant (2,8% à 6,4% en complétant le site 24d).

Le spectre RMN fait apparaître trois sites de fluor mais pas dans les proportions attendues (**Figure 26 – Tableau 10**). Compte tenu de la méthode de synthèse, on a en fait une phase vitreuse résiduelle. Comme on le verra par la suite, les spectres des verres présentent deux raies larges distinctes: on peut alors considérer que les deux raies les plus larges sont attribuables au verre et la raie qui reste aux 2 sites F1 et F2 de $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ qui ont des environnements proches au niveau des distances Zr-F et La-F. La proportion de phase vitreuse résiduelle serait de plus de 60%.

atome	site	t_{occ}	x	y	z	Plus proches distances (Å)			
La	12a	1,000	0,3750	0	0,25	< La > = 8			
Zr	16c	1,000	0,3303	0,3303	0,3303	< Zr > = 6,1			
F1	48e	1,000	0,1674	0,3171	0,3185	Zr	1,971	La	2,410
F2	48e	0,950	0,2920	0,4696	0,3920	Zr	1,943	La	2,391
F3	24d	0,113	0,0410	0	0,25	Zr	2,111	Zr	2,111

Tableau 10 : Multiplicités de site des atomes, taux d'occupation, environnement du fluor et distances.

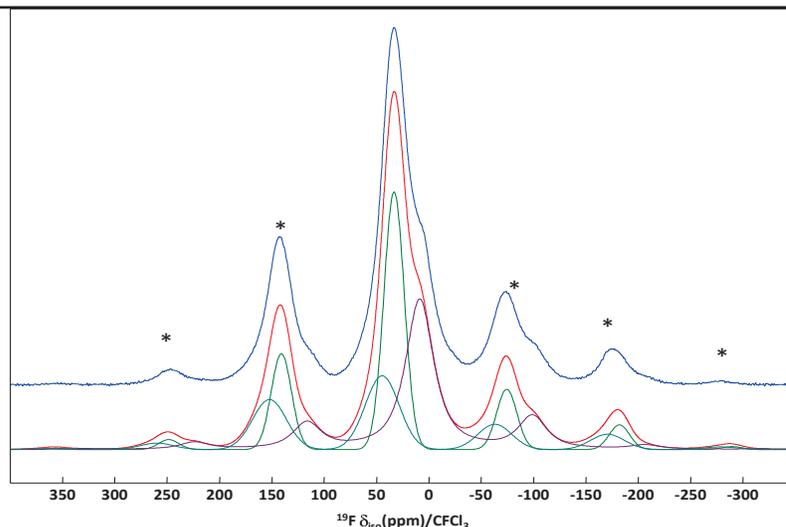


Figure 26 : Spectre RMN ^{19}F de $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ expérimental (en bleu) et reconstruit (en rouge). Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque. Les contributions individuelles du spectre reconstruit sont montrées (en vert).

$\delta_{\text{iso}}/\text{CFCl}_3^*$ ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Largeur (ppm)	I_{relative} (%)	Attribution
44,6	38,0	25,1	phase vitreuse
33,2	22,9	39,2	F1+F2
8,7	32,0	35,7	phase vitreuse

Tableau 11 : déplacement isotrope et largeur de raies $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$; intensité relative (%) déterminée par simulation du spectre ^{19}F isotrope ; attribution des raies du spectre.

* $\delta_{\text{iso}}(\text{CFCl}_3)$ vs. $\delta_{\text{iso}}(\text{C}_6\text{F}_6) = -164,2 \text{ ppm}$

4.1.3 -Bilan

L'étude des composés cristallisés permet de compléter l'étude RMN initiée par O. Péron et de définir plus précisément les plages de déplacement chimique isotrope pour les trois types de fluors ; pontant, non pontant et libre (**Figure 27**). On note que le déplacement des fluors libres est proche de celui des fluors non-pontants; il n'est pas possible de les différencier.

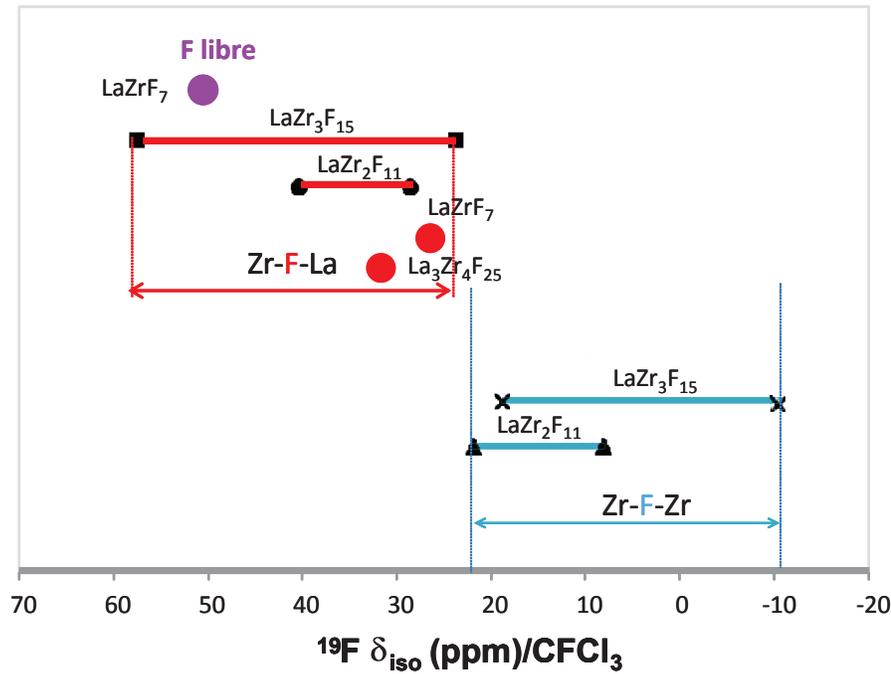


Figure 27 : Plages de déplacement chimique isotrope des trois types de fluor : pontant, non pontant et libre.

4.2 -RMN de ^{19}F des verres et vitrocéramiques ZLAG

Comme nous l'avons vu, les deux phases issues de la recristallisation du verre ZLAG sont $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ orthorhombique et la phase X monoclinique dont la structure et la composition exacte ne sont pas connues.

Les spectres RMN de la vitrocéramique ZLAG totalement cristallisée contenant uniquement la phase X (500°C - 30min) et du verre parent sont quasiment superposables. Cela indique que l'environnement local du fluor dans la phase X est très désordonné (**Figure 28**). Pour la vitrocéramique contenant la phase X et la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$, on voit apparaître des bandes fines qui sont attribuées à $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ plus ordonnée.

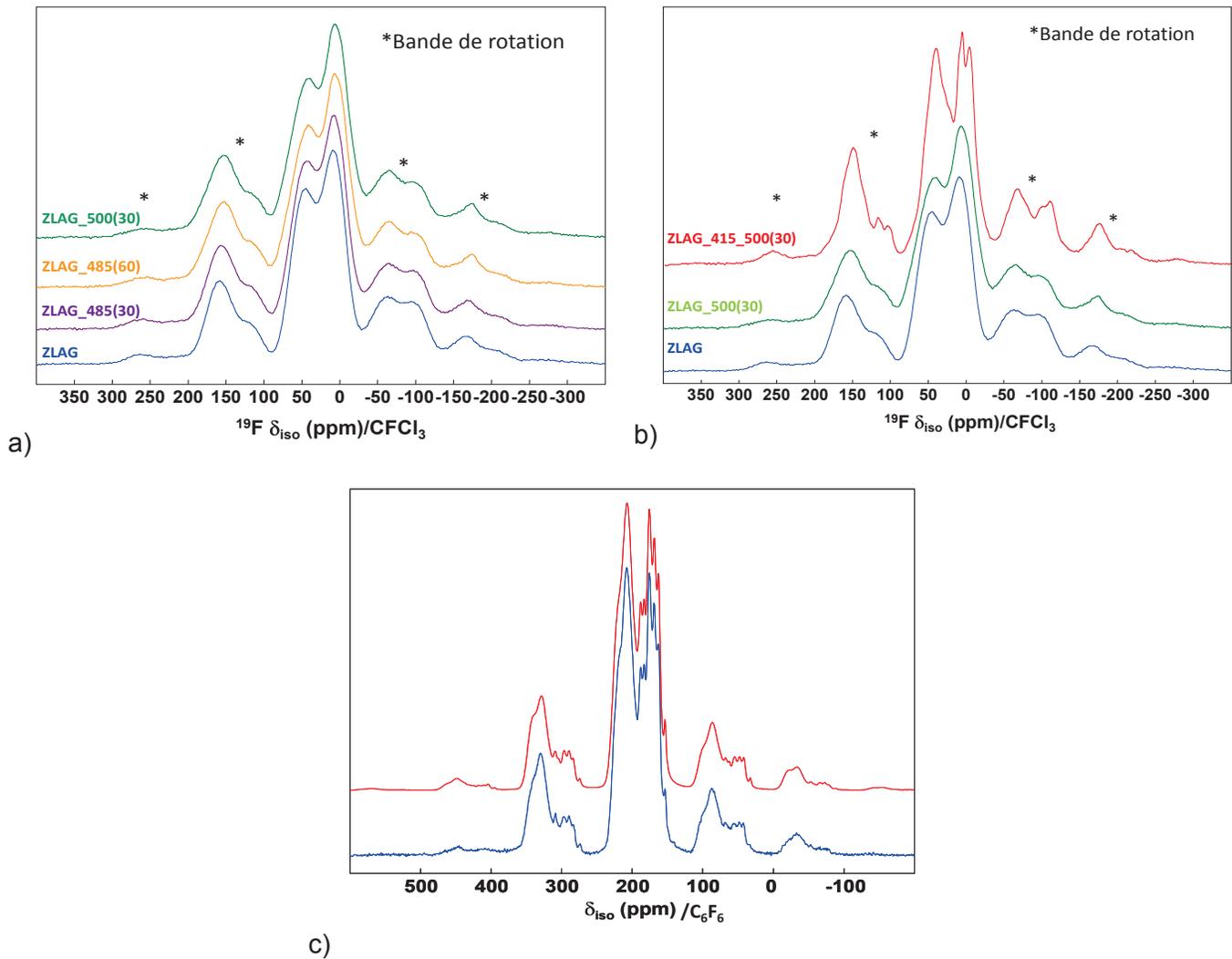


Figure 28 : Spectres RMN ^{19}F du verre ZLAG et des vitrocéramiques a) vitrocéramique en une étape avec la phase X ; b) vitrocéramiques en 2 étapes avec la phase X et la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$; c) phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ avec la référence C_6F_6 [1]

$$* \delta_{\text{iso}}(\text{CFCl}_3) \text{ vs. } \delta_{\text{iso}}(\text{C}_6\text{F}_6) = -164,2 \text{ ppm}$$

Le **Tableau 12** rassemble les valeurs de déplacement chimique et le taux de fluors pontant et non pontant. On constate une petite différence au niveau des pourcentages des deux types de fluor entre le verre et la vitrocéramique. Le taux de fluors pontants diminue quand on passe du verre à la vitrocéramique. Le taux de fluors pontant et non pontant sont proches dans la phase X et dans $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$.

	δ_{iso} (ppm)	Largeur (ppm)	NBF (%)	δ_{iso} (ppm)	Largeur (ppm)	BF (%)
verre	47,9	39,8	50,5	7,2	36,2	49,5
VC 485°C-30min	46,5	42,6	53,9	5,5	36,0	46,1
VC 485°C-60min	44,7	47	62,9	3,1	35,2	37,1
VC 500°C-30min	45,0	47,5	61,5	3,2	35,4	38,5
α -LaZr ₃ F ₁₅	23, → 57,7		59,6	-10,8 → 18,7		40,4

Tableau 12: Déplacements chimiques isotopes et comparaison des % des types de fluor à partir de l'étude RMN pour le verre ZLAG et les vitrocéramiques (VC).

Lors du processus de vitrocéramisation, on observe donc une diminution des connexions entre polyèdres Zr-F (dépolymérisation) ; une liaison Zr-F-Zr est remplacée par une liaison Zr-F-La. De plus, les pics sont décalés vers les plus basses valeurs, ce qui semble indiquer une faible diminution des longueurs de liaison.

5 -Conclusions

Dans cette partie, nous avons rappelé les phases connues du système ZrF₄-LaF₃ et synthétisé quelques phases pour l'étude en RMN du ¹⁹F. Les conditions du traitement thermique des verres (température, temps) afin d'obtenir des vitrocéramiques ZLAG transparentes ont été optimisées. Les phases apparaissant lors de la cristallisation des verres ont été identifiées. Pour les vitrocéramiques ZLAG, il s'agit majoritairement d'une phase (appelée X) non répertoriée, pseudo-cubique de type ReO₃ excédentaire en anions (La,Zr)F_{3+x} présentant une faible distorsion monoclinique. Les vitrocéramiques issues des verres ZLAG avec modificateur donnent quant à elles la phase orthorhombique α -LaZr₃F₁₅. Deux cas différents de traitement thermique (en une étape et deux étapes) ont été considérés, ce qui a mis en évidence que les deux phases présentes dans les vitrocéramiques apparaissent à des températures différentes.

Des vitrocéramiques transparentes ZLAG-co-dopées 0,5Pr³⁺-xYb³⁺ ont été obtenues pour une concentration jusqu'à 3 mol % en ytterbium ; au-delà, les échantillons deviennent opaques. Les vitrocéramiques ZLAG codopées 0,75Tm³⁺-xYb³⁺ ont un comportement identique. Pour les forts dopages en ytterbium (10 mol%), les verres ZLAG avec ou sans modificateur cristallisent à la coulée pour donner des vitrocéramiques relativement transparentes ; une phase cubique de type ReO₃ a été identifiée.

La microscopie électronique à transmission a permis de confirmer le processus de décomposition spinodale pour les matrices ZLAG et ZLAG-B; le taux de cristallisation semble cependant inférieur à celui déduit de l'analyse thermique, proche de 100%.

Enfin, l'étude en RMN du ^{19}F a permis de compléter les travaux d'O. Péron sur les phases du système $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$ et d'attribuer les déplacements chimiques isotropes aux différents types de fluor ; pontant, non pontant et libre. Les résultats appliqués aux vitrocéramiques ZLAG montrent le désordre des fluors dans la phase X et une diminution des connexions des polyèdres ZrF_n lors du passage du verre à la vitrocéramique.

REFERENCES

- [1] Olivier Péron, 2007, Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés : élaboration par PVD et spectroscopie d'ions de terres rares, Thèse Université du Maine.
- [2] Ribeiro, S.J.L., Dugat, P., Avignant, D., Dexpert-Ghys, J., 1996. Structure and crystallization of lanthanum fluorozirconate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 197, 8–18.
- [3] Laval, J.P., Abaouz, A., 1992. Crystal chemistry of anion-excess ReO₃-related phases: II. Crystal structure of PrZr₂F₁₁. *Journal of Solid State Chemistry* 100, 90–100.
- [4] Dexpert-ghys, J., Ribeiro, S.J.L., Dugat, P., Avignant, D., 1998. Crystal structures and luminescence properties of La₃Zr₄F₂₅ and α-LaZr₃F₁₅. *Journal of Materials Chemistry*. 8, 1043–1050.
- [5] Poulain, M., Poulain, M., Lucas, J., 1973. Structure cristalline de SmZrF₇. Relations structurales avec le type ReO₃. *Journal of Solid State Chemistry* 8, 132–141.
- [6] Poulain, M., Poulain, M., Lucas, J., 1972. Les fluorozirconates de terres rares LnZrF₇. *Materials Research Bulletin* 7, 319–325.
- [7] Poulain M. and Tofield B. C., 1981, The structure of YbZrF₇, *Journal of Solid State Chemistry* 39, 314-328.
- [8] Tofield, B. C., Poulain, M. and Lucas, J., 1979, Non-Stoichiometry in anion-excess ReO₃ phases; the structure of Zr_{0.8}Yb_{0.2}F_{3.2}O_{0.3} (MX₃) by powder neutron diffraction, *Journal of Solid State Chemistry* 27, 163-178.
- [9] Laval, J.P., Abouz, A., 1992. Crystal chemistry of anion-excess ReO₃-related phases: Crystal structure of β-PrZr₃F₁₅. *Journal of Solid State Chemistry* 96, 324–331.
- [10] Laval, J.P., Gervais, J.F., Fournès, L., Grannec, J., Gravereau, P., Abaouz, A., Yacoubi, A., 1995. Cationic Distribution in α-MZr₃F₁₅ Series (M = Y, In, Ln, Tl). *Journal of Solid State Chemistry* 118, 389–396.
- [11] Ray, C.S., Day, D.E., Huang, W., Lakshmi Narayan, K., Cull, T.S., Kelton, K.F., 1996. Non-isothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 204, 1–12.
- [12] A. Montéville, 2000, Matériaux vitrocéramique fluorés transparents dopés erbium, Thèse Université de Rennes.
- [13] Body, M., Legein, C., Silly, G., Buzaré, J.-Y., 2007. ¹⁹F high speed MAS NMR investigation of octahedron connectivity in fluoroaluminate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 2231–2236.
- [14] Bureau, B., Silly, G., Buzaré, J., 1999. CP-MAS ²⁰⁷Pb with ¹⁹F decoupling NMR spectroscopy: medium range investigation in fluoride materials. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 15, 79–89.
- [15] Youngman, R.E., Sen, S., 2005. A high-resolution ¹⁹F NMR spectroscopic study of barium fluorozirconate glasses and related crystals. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 27, 77–89.

Chapitre 4

Fabrication de guides d'onde planaires

L'obtention de composants optiques compacts nécessite une technique permettant de contrôler le processus de fabrication (épaisseur, composition, dopage). A l'heure actuelle, plusieurs technologies permettent la réalisation de tels composants à l'aide du matériau fluoré, et parmi elles l'échange ionique et la PVD. Elles ont été développées dans le cadre des recherches en télécommunication, pour la réalisation d'amplificateurs optiques à 1.55 μm [1].

Les deux principales étapes dans la fabrication d'un laser compact sont la miniaturisation (fabrication de couche mince) et le confinement de l'énergie lumineuse pour un bon recouvrement du faisceau au cours de l'excitation. Le confinement nécessite d'avoir des guides d'onde canaux permettant la propagation de la lumière suivant deux directions de l'espace. De nombreux facteurs peuvent être à l'origine de la mauvaise qualité optique d'une couche mince ; points diffusants, rugosité de la surface

1 -La technique PVD

1.1 -Généralités

Le dépôt physique en phase vapeur est comme son nom l'indique une méthode physique de fabrication de couches minces où le matériau à déposer est sublimé ou fondu dans un creuset sous vide à haute température, pour ensuite se condenser au contact d'un substrat « froid ». En résumé, cette technique peut se décomposer en plusieurs étapes:

- chauffage du mélange jusqu'à évaporation ou sublimation;
- évaporation du mélange;
- transport de la phase vapeur du creuset vers le substrat;
- condensation de la phase vapeur sur le substrat.

Depuis sa découverte en 1946 par le professeur Max Auwärter [2], cette méthode est très utilisée pour la fabrication des composants optiques et électroniques, dans les domaines de l'énergie, et de la catalyse. Elle est très appréciée au niveau industriel non seulement pour son coût de fonctionnement assez faible par rapport aux autres techniques mais aussi pour la fabrication de composants de haute pureté permettant ainsi de contrôler et d'améliorer les propriétés mécaniques et optiques des matériaux. Il existe plusieurs techniques PVD qui varient selon la source de chauffage.

Le système de dépôt utilisé au laboratoire est la vaporisation ou la sublimation. Elle consiste à chauffer sous vide secondaire les substances à déposer. Les molécules seront transportées dans la

phase vapeur suivant une trajectoire rectiligne pour se condenser sur le substrat placé au dessus de la source. Le vide secondaire permet de diminuer la température d'évaporation, d'augmenter le libre parcours moyen de molécules et aussi de réduire les contaminations, pollutions [3]. La distance entre la source et le substrat doit être suffisante pour éviter des effets thermiques provenant de la source d'évaporation. La composition du dépôt sera fonction de la volatilité des composés de départ et donc du rapport des pressions de vapeur [4], qui sont déterminées par les lois de la thermodynamique.

1.2 -La thermodynamique et loi des pressions de vapeur

La pression de vapeur dite saturante d'un corps pur, est la pression à la surface de ce corps (solide ou liquide) en équilibre avec sa vapeur à une température donnée. Cette pression peut être déterminée à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\text{Log}P = \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Équation 1}$$

avec : - T : la température en Kelvin (K)

- P : la pression en atmosphère (atm)

- R : la constante des gaz parfaits (8,315 J.K⁻¹.mol⁻¹)

- ΔH°: l'enthalpie de vaporisation ou de sublimation (J.mol⁻¹)

- ΔS°: l'entropie de vaporisation ou de sublimation (J.K⁻¹mol⁻¹)

En première approximation, on peut considérer ΔH° et ΔS° indépendants de la température.

Il est important de signaler le rôle joué par la pression dans l'enceinte d'évaporation. Un vide poussé diminue fortement la présence de vapeur d'eau, ce qui évite l'hydrolyse des fluorures tout en augmentant la différence entre la pression de vapeur des composés et la pression qui règne dans l'enceinte, notée ΔP. En effet, la vitesse d'évaporation σ_e, donnée par l'équation de Hertz-Knudsen est proportionnelle à ΔP :

$$\sigma_e = \alpha_v \times S_e \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \Delta P \quad \text{Équation 2}$$

avec : - α_v : le coefficient d'adhérence des molécules gazeuses à la surface S_e

- M : la masse moléculaire de l'espèce gazeuse.

Sous réserve que ΔP soit suffisamment grand (P_{vapeur} >>>P_{enceinte}), les vitesses d'évaporation et de dépôt obéissent à des lois simples. La vitesse de dépôt σ_d ne dépend alors que de la température et varie selon la loi [5] :

$$\text{Log}(\sigma_d \sqrt{T}) = C - \frac{B}{T} \quad \text{Équation 3}$$

avec $B = -\Delta H^\circ/R$.

1.3 -Etat de l'art

L'équipe Fluorures de l'IMMM possède depuis de nombreuses années une bonne maîtrise en matière de dépôt de verres fluorés par PVD. Au début, les verres fluorés étaient choisis en fonction de leur composition, afin d'avoir des constituants dont les pressions de vapeur sont proches, comme les verres $\text{HfF}_4\text{-PbF}_2$, PZG ($\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_3$) [6]. Le dopage de ces verres par les ions de terre rare a nécessité l'utilisation de la co-évaporation, du fait des pressions de vapeurs très faibles des fluorures de terre rare par rapport aux constituants du verre. Ainsi, des couches minces PZG dopées Er^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} ont d'abord été fabriquées [7-8]. Afin d'améliorer les performances spectroscopiques, le codopage a ensuite été effectué en évaporant des mélanges de fluorures de terre rare. Pour cela, le comportement des systèmes $\text{LaF}_3\text{-MF}_3$ ($M = \text{Er}, \text{Pr}, \text{Nd}$) et $\text{YbF}_3\text{-MF}_3$ ($M = \text{Er}, \text{Pr}, \text{Tm}$) lors de l'évaporation a été étudié au préalable, afin de définir la composition de départ pour atteindre le dopage voulu [9]. Suite aux travaux de F. Auzel et M. Mortier sur les vitrocéramiques ZELAG [10], O. Péron et B. Boulard ont travaillé sur les compositions ZLA dopées Er^{3+} et ont pu fabriquer des guides d'onde planaires en verre et vitrocéramique ZLA ($\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$) dopés Er^{3+} , co-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$ pour l'amplification optique [11].

Notre but sera de poursuivre les travaux sur les verres et vitrocéramiques ZLA codopées $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et d'optimiser la technologie du dépôt en contrôlant la composition du verre du début à la fin de l'évaporation. L'étude de l'évaporation de mélanges ternaires de fluorures de terre rare ($\text{PrF}_3\text{-YbF}_3\text{-LaF}_3$, $\text{TmF}_3\text{-YbF}_3\text{-LaF}_3$) sera réalisée afin de maîtriser les taux de dopage. Ce travail constitue la première étape pour la réalisation de source laser compacte émettant dans le visible.

2 -Le dispositif PVD du laboratoire et les innovations

L'utilisation de la technique PVD et surtout la maîtrise de la composition du dépôt est fonction de la volatilité de chaque composé de départ. Le but est de reproduire la composition proche du verre massif à base de fluorozirconate ZLAG ($70,2\text{ZrF}_4\text{-}23,4\text{LaF}_3\text{-}0,6\text{AlF}_3\text{-}5,8\text{GaF}_3$) dopé terre rare. Les courbes des pressions de vapeur obtenues par la loi de Clausius-Clapeyron permettent de décrire le comportement de chaque fluorure dans la phase vapeur (**Figure 1**).

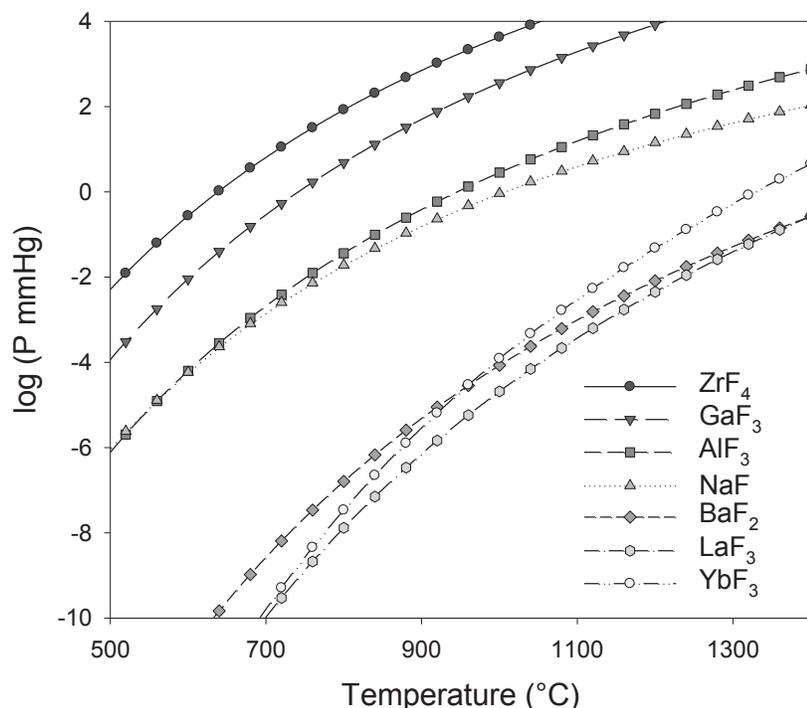


Figure 1: Courbes de pression de vapeur des différents constituants des verres fluorés.

Sur la **Figure 1**, on peut constater qu'il existe un gap entre la pression de vapeur de ZrF_4 et celles des fluorures de terre rare. Ce problème peut être résolu par le procédé de co-évaporation utilisant deux creusets (un creuset pour ZrF_4 et les stabilisants et l'autre pour le mélange de fluorures de terre rare).

Le système de co-évaporation est le même que celui utilisé par Olivier Péron pendant sa thèse [5]. L'enceinte d'évaporation est constituée d'un cylindre en inox de 33 cm de diamètre et d'un volume de 44 L (**Figure 2a**). Le vide est obtenu en associant une pompe primaire sèche et pompe turbo-moléculaire, qui permet d'atteindre en moins d'une heure un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} mbar. La position de chaque creuset est telle que l'on favorise le dépôt du constituant majeur du verre (ZrF_4) tout en ayant une zone de recouvrement des deux cônes d'évaporation (**Figure 2b**). Les températures des creusets, chauffés par des spires haute-fréquence sont contrôlées par des pyromètres optiques (**Figure 3a**). Le substrat, placé à égale distance des deux creusets et à l'intersection des deux cônes d'évaporation, est mis en rotation ce qui permet d'avoir une bonne homogénéité du dépôt. Le substrat est également chauffé à l'aide d'une spire haute-fréquence.

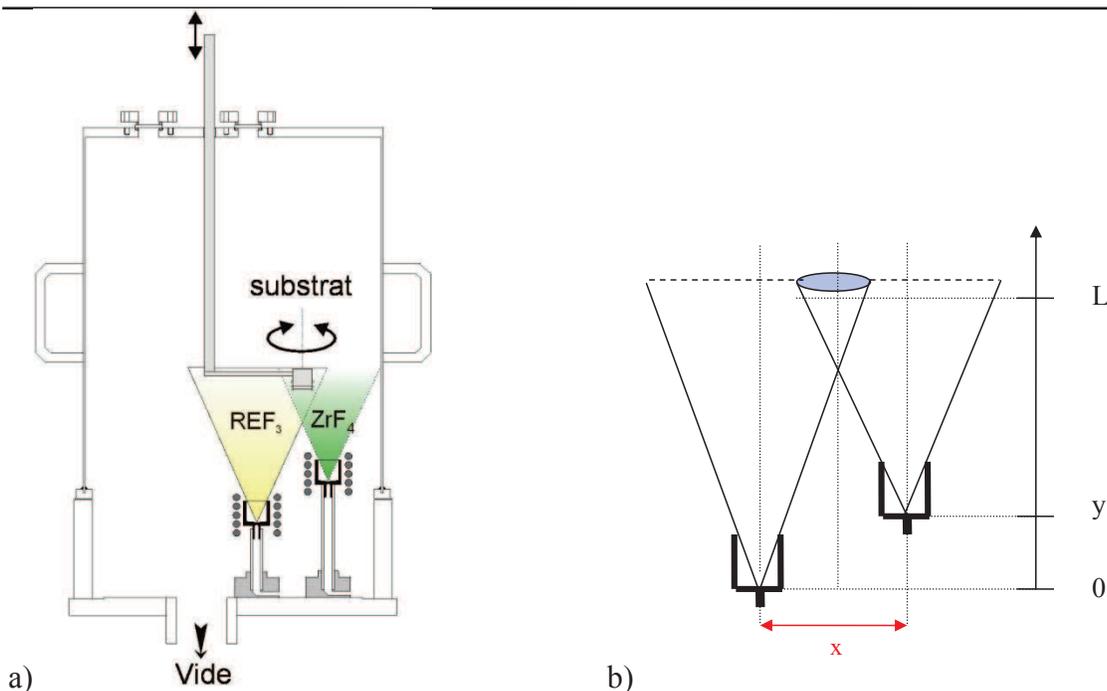


Figure 2: a) enceinte d'évaporation pour la co-évaporation et b) position des deux creusets d'évaporation ($L = 9 \text{ cm}$, $y = 1 \text{ cm}$; $x = 6 \text{ cm}$).

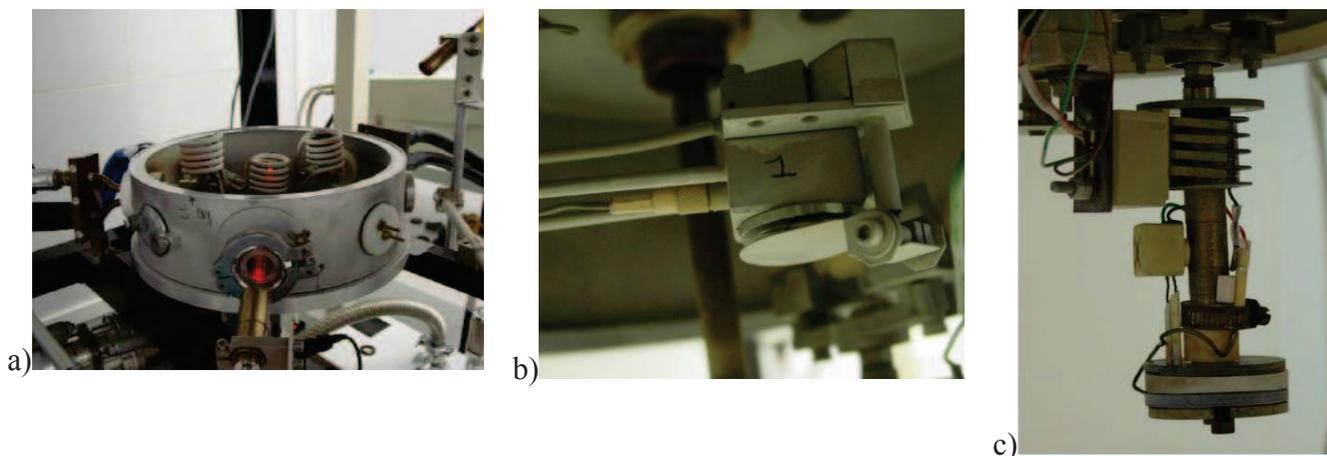


Figure 3: a) Mesure de température via des pyromètres optiques, b) Micro-balance à quartz, c) Porte échantillon chauffant et tournant.

Pour l'évaporation de ZrF_4 , nous utilisons le verre ZBNA ($52\text{ZrF}_4\text{-}24\text{BaF}_2\text{-}20\text{NaF}\text{-}4\text{AlF}_3$ en mol %) dont la température de fusion est faible (450°C) plutôt que ZrF_4 pur. On évite ainsi la sublimation de ZrF_4 en partant d'un mélange liquide ; ceci permet d'avoir des dépôts homogènes, adhérents et non fissurés, l'inverse est fréquent si la vitesse de dépôt est trop grande. De par les pressions de vapeur des fluorures constitutifs du verre ZBNA (**Figure 1**), seul ZrF_4 et une faible quantité de AlF_3 ($\sim 2,5\%$) [5] peuvent s'évaporer. La technique de fabrication correspond à une

vitesse de trempe très importante par rapport à la technique verrière classique, ce qui permet d'avoir des verres sans le stabilisant GaF₃.

Compte tenu de la température d'évaporation des fluorures de terre rare (~1300-1400°C), nous avons opté pour des creusets de platine. En effet, il est préférable d'utiliser un matériau de faible émissivité afin d'éviter un échauffement trop important et non contrôlé des pièces de l'enceinte (paroi, substrat...) [12]. Pour les températures d'évaporation plus basses (ZBNA à ~530°C) il est tout à fait envisageable d'utiliser le graphite d'émissivité élevée, proche de celle du corps noir, pour optimiser les mesures par pyrométrie.

En début de thèse, j'ai été chargé de la mise en place de deux micro-balances à quartz (**Figure 3b**) dans l'enceinte d'évaporation, pour mesurer en temps réel la vitesse de dépôt des fluorures provenant de chaque creuset, l'épaisseur et la composition des couches minces. Les balances sont placées de part et d'autre des deux creusets et les plus éloignées possibles l'une de l'autre afin d'éviter les dépôts parasites. Une calibration est nécessaire afin d'établir la relation entre les vitesses de dépôt sur les balances d'une part, les épaisseurs et la composition du dépôt d'autre part.

Les balances permettent de mesurer les vitesses d'évaporation à des températures différentes au cours d'une seule et même évaporation, en augmentant la température par palier. On obtient ainsi plus rapidement le profil de la vitesse de dépôt en fonction de la température.

3 -Mise en place de l'évaporation

3.1 -Évaporation du verre ZBNA

Le verre ZBNA est préparé en boîte à gants sous atmosphère inerte (Argon) et sèche (~1ppm d'eau) par la méthode classique (fusion-coulée) décrite dans la partie synthèse des verres et vitrocéramiques massifs. La **Figure 4** montre le verre ZBNA avant et après évaporation. A noter que le verre ZBNA est l'un des verres à base de fluorozirconate les plus stables ; après la fin de l'évaporation, le liquide refroidi qui n'a plus la composition du verre initiale cristallise. Dans les expériences d'évaporation et de co-évaporation, une masse de 4g de verre ZBNA est placée dans le creuset.

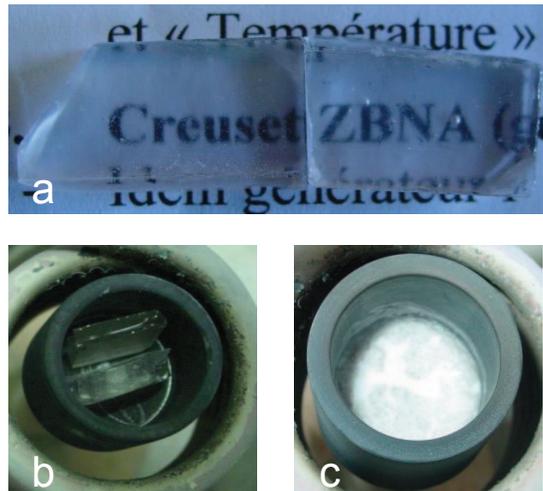


Figure 4: Le verre ZBNA a) issue de la coulée ; b) avant évaporation ; c) après évaporation.

Pour l'étalonnage des balances, le verre ZBNA et le mélange de fluorures de terre rare sont évaporés séparément. Une relation entre les masses évaporées, déposées sur le substrat et l'épaisseur du dépôt sur les balances à quartz sera établie pour chaque source d'évaporation. Le **Tableau 1** résume le programme de température utilisé pour l'évaporation du ZBNA.

Différentes étapes durant la calibration	Programme de chauffage du verre ZBNA	Chauffage du substrat
1	10°C/min jusqu'à $T_{\text{fusion}} = 446^{\circ}\text{C}$	Chauffage à 10°C/min jusqu'à la consigne
2	Palier de 5 min à 446°C pour homogénéisation	
3	Chauffage à 5°C/min jusqu'à $T_{\text{évaporation}}$	
4	Paliers de 5 min par pas de 10°C	
5	Descente jusqu'à l'ambiante	Descente jusqu'à l'ambiante

Tableau 1: Programme de température pour l'évaporation du verre ZBNA.

Le substrat utilisé pour l'évaporation du ZBNA est une plaque de silice. Le substrat est chauffé pour avoir une bonne adhérence du dépôt de ZrF_4 , qui se trouve ainsi dans les mêmes conditions de fabrication de guide d'onde par co-évaporation. La **Figure 5a** donne la vitesse de dépôt de ZrF_4 en fonction de la température. On peut constater que la loi d'évaporation est vérifiée

(Figure 5b). La pente de la droite permet d'estimer l'enthalpie de vaporisation de ZrF_4 (soit 151 kJ/mol) qui est assez proche de la valeur trouvée dans les tables de thermodynamique (124 kJ/mol).

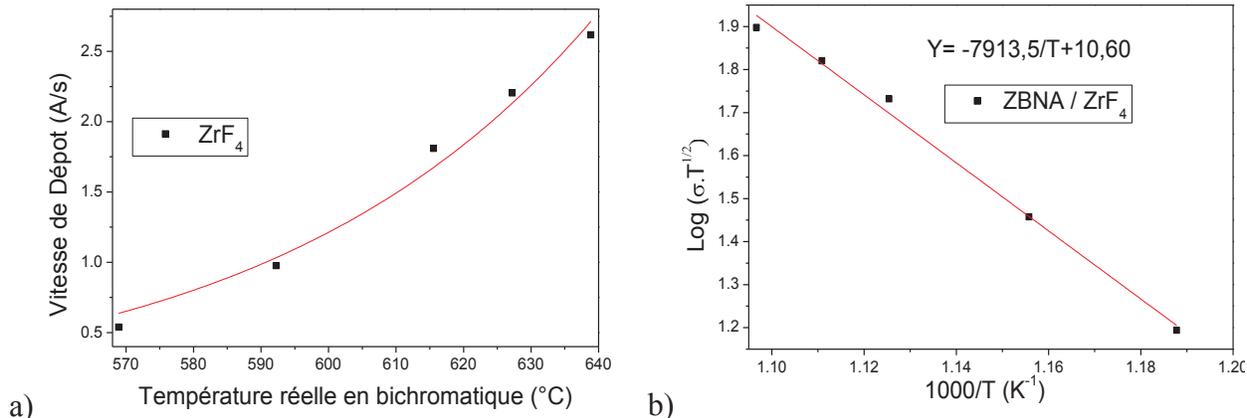


Figure 5: (a) Vitesse de dépôt de ZrF_4 en fonction de la température ; (b) vérification de la loi d'évaporation (suivant équation 3).

On constate que l'évaporation de ZrF_4 à partir du verre ZBNA est stable pour une température donnée, comme le montre l'enregistrement sur la balance à quartz (Figure 6). On pourra donc ajuster si besoin la composition des dépôts en jouant sur la température d'évaporation du verre ZBNA.

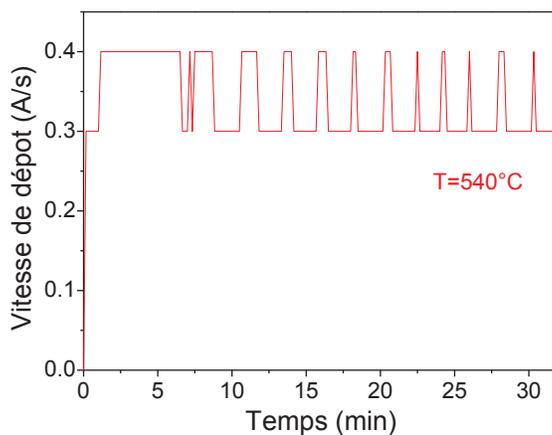


Figure 6 : Enregistrement de la vitesse de dépôt sur la balance à quartz du côté du creuset contenant le verre ZBNA.

Plusieurs évaporations sont effectuées en faisant varier la température. Les résultats obtenus servent à trouver les relations entre les masses déposées sur les différentes balances et sur le substrat. Toutes ces valeurs seront utilisées pour calculer la composition des guides en temps réel au cours du processus de co-évaporation.

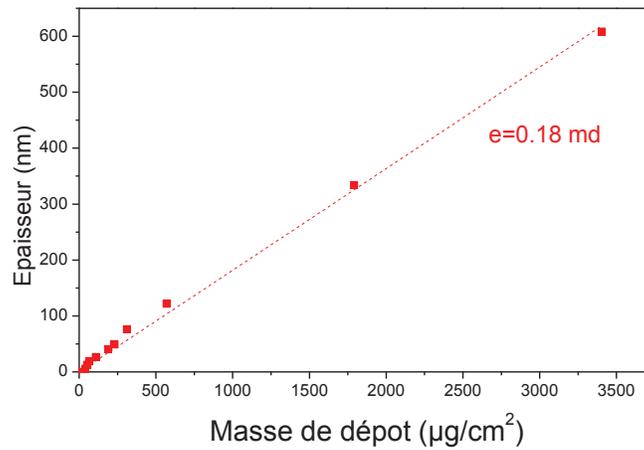


Figure 7 : Relation entre la masse de dépôt sur le substrat et l'épaisseur sur la microbalance ZBNA.

3.2 -Évaporation des fluorures de terres rares

On rappelle que le but est d'obtenir par une composition proche de celle du verre ZLAG, par co-évaporation du verre ZBNA et d'un mélange de terre rare, à définir suivant le dopage souhaité. La composition du verre ZLAG est 70,2ZrF₄-23,4LaF₃-0,6AlF₃-5,8GaF₃ en mol %. En gardant le même rapport entre fluorure formateur (ZrF₄) et intermédiaires (LaF₃, AlF₃, GaF₃), on vise un rapport [ZrF₄]/ [REF₃] = 70/30 dans les couches minces.

Les pressions de vapeur des fluorures de terre rare sont proches mais pas suffisamment pour observer une évaporation congruente de leurs mélanges. Des comportements différents des mélanges de terre rare au cours de l'évaporation peuvent être observés, suivant qu'ils forment ou non des solutions solides ; ceci dépend de la taille des ions [9]. Deux cas sont à considérer :

- Les rayons ioniques RE³⁺ sont proches [5,13]. Les fluorures adoptent la même phase cristalline (orthorhombique ou hexagonale) et forment une solution solide étendue.

Les pressions de vapeur de chaque fluorure simple suivent la loi de Raoult :

$$P_i = x_i P_i^\circ \quad \text{Équation 4}$$

avec : - P_i[°] : la pression de vapeur du fluorure i pur.

- x_i : la fraction molaire du fluorure i dans la solution (solide ou liquide).

- Les rayons ioniques RE³⁺ sont différents [13]. On ne forme alors pas de solution solide. Les fluorures simples se comportent lors de l'évaporation comme s'ils étaient purs; leur pression de vapeur est indépendante de la composition et vaut P_i[°].

Dans toutes les expériences d'évaporation, on utilise 1g de mélange de fluorures de terre rare. Les dépôts nécessaires à l'étalonnage sont réalisés sur des substrats chauffés en silice. Pour l'étude comparative des pressions de vapeur, on limite le taux d'évaporation à 10% afin que la composition du mélange à évaporer ne varie pas trop, dans le cas où l'évaporation n'est pas congruente. L'analyse chimique est réalisée au laboratoire d'analyse du CNRS par ICP-AES, après mise en solution des dépôts par attaque acide (solution HNO₃ 1%).

3.2.1 -Étude du ternaire LaF₃-YbF₃-PrF₃

3.2.1.1 -Composition des mélanges à évaporer

Le dopage par Pr³⁺ et Yb³⁺ nécessite de comparer la volatilité de PrF₃ et YbF₃ par rapport à celle de LaF₃. L'étude du comportement du mélange ternaire LaF₃-YbF₃-PrF₃ dans la phase vapeur et la détermination du rapport des pressions de vapeur se fait en tenant compte des valeurs obtenues lors d'études antérieures. En évaporant plusieurs compositions du binaire (1-x)LaF₃-xYbF₃, O. Péron [5] a pu estimer le rapport de pression de vapeur entre les fluorures de lanthane et d'ytterbium. Pour 0,3 < x < 0,45, un rapport de pression entre les fluorures de lanthane et l'ytterbium ($P_{LaF_3}^o/P_{YbF_3}^o$) de 2,5 a été obtenu. D'autre part, le binaire (1-x)LaF₃-xPrF₃ a été étudié par O. Perrot [9] ; l'évaporation est congruente, quelque soit la composition du mélange. Les rayons ioniques de La³⁺ et Pr³⁺ sont proches (1,16Å et 1,126Å respectivement en coordinence 8 [13]), on peut supposer que les fluorures LaF₃ et PrF₃ forment une solution solide idéale.

Pour les calculs de composition de départ du mélange ternaire, on utilisera donc les rapports de pression de vapeur suivants :

$$\frac{P_{LaF_3}^o}{P_{YbF_3}^o} = 2,5 \pm 0,1 \quad \text{et} \quad \frac{P_{LaF_3}^o}{P_{PrF_3}^o} \approx 1$$

En supposant que le mélange se comporte comme une solution idéale, la loi de Raoult permet de trouver la relation entre les fractions molaires x_i des fluorures du mélange de départ et la composition du dépôt :

$$\%PrF_3 (\text{dépôt}) = \frac{x_{PrF_3} \times P_{PrF_3}^o}{x_{PrF_3} \times P_{PrF_3}^o + x_{YbF_3} \times P_{YbF_3}^o + x_{LaF_3} \times P_{LaF_3}^o} \times 100 = \frac{x_{PrF_3}}{x_{PrF_3} + x_{YbF_3} \times P_{YbF_3}^o / P_{PrF_3}^o + x_{LaF_3} \times P_{LaF_3}^o / P_{PrF_3}^o} \times 100$$

$$\%YbF_3 (\text{dépôt}) = \frac{x_{YbF_3}}{x_{YbF_3} + x_{PrF_3} \times P_{PrF_3}^o / P_{YbF_3}^o + x_{LaF_3} \times P_{LaF_3}^o / P_{YbF_3}^o} \times 100$$

Compte tenu de la composition ZLA recherchée, la composition en fluorures de terre rare du dépôt serait donc :

$$\%Pr F_3(\text{dépôt}) = \frac{0,5}{30} \times 100 = 1,7\% \quad \%YbF_3(\text{dépôt}) = \frac{y}{30} \times 100 \quad \%LaF_3(\text{dépôt}) = \frac{29,5-y}{30} \times 100$$

Pour l'étude des pressions de vapeur, nous avons choisi deux codopages : $0,5Pr^{3+}-yYb^{3+}$ avec $y = 2,5$ et 5% . Les compositions (fractions molaires) des mélanges à évaporer, calculées à l'aide des relations, sont données dans le **Tableau 2** ci-dessous.

codopage	Composition du mélange (mol%)		
	LaF ₃	YbF ₃	PrF ₃
0,5 Pr ³⁺ -5Yb ³⁺	68,5	30	1,5
0,5 Pr ³⁺ -2,5Yb ³⁺	83,5	15	1,5
0,5 Pr ³⁺	98,4	0	1,6
6 Yb ³⁺ [5]	55	45	0

Tableau 2 : Composition des mélanges de terre rare à évaporer pour les verres co-dopés $Pr^{3+}-Yb^{3+}$

Six échantillons avec trois compositions différentes ont été préparés. Les résultats de l'analyse chimique sont présentés et comparés aux valeurs attendues (**Tableau 3**). Ces résultats sont satisfaisants pour PrF₃. Par contre, on observe pour YbF₃ une concentration plus élevée que celle attendue, qui varie peu alors que le dopage devrait être multiplié par deux (de 2,5 à 5%). LaF₃ et YbF₃ semblent s'évaporer du mélange comme s'ils étaient purs du fait qu'aucune solution solide étendue ne se forme entre eux, en accord avec les valeurs de rayon ionique (1,16Å pour La³⁺ et 0,985Å pour Yb³⁺ [13]). Le rapport molaire des concentrations en LaF₃ et YbF₃ dans le dépôt et donc le rapport des pressions de vapeur $La/Yb = P^\circ_{LaF_3}/P^\circ_{YbF_3}$ est proche de 2,6.

Codopage	Composition des mélanges (LaF ₃ -YbF ₃ -PrF ₃)					
	Analyse chimique du dépôt (mol%)			Composition attendue (mol%)		
	LaF ₃	YbF ₃	PrF ₃	LaF ₃	YbF ₃	PrF ₃
0,5 Pr ³⁺ -5Yb ³⁺	69,7	28,3	2,0	81,6	16,7	1,7
	71,1	27,1	1,8			
0,5 Pr ³⁺	98,3	0	1,7	98,3	0	1,7
	98,4	0	1,6			
6 Yb ³⁺ [5]	70,8	29,2	0	70	30	0

Tableau 3: Composition des mélanges évaporés (LaF₃-YbF₃-PrF₃) d'après le résultat d'analyse.

Comme YbF₃ se comporte comme s'il était pur, on peut étudier le comportement du pseudo-binaire LaF₃-PrF₃ et estimer plus précisément le rapport des pressions de vapeur entre ces fluorures. La loi de Raoult appliquée au pseudo-binaire permet d'écrire :

$$\frac{\%PrF_3(\text{dépôt})}{\%LaF_3(\text{dépôt})} = \frac{x_{PrF_3} \times P_{PrF_3}^o}{x_{LaF_3} \times P_{LaF_3}^o} \quad \text{Équation 5}$$

La **Figure 8** présente le rapport des pourcentages molaires en PrF₃ et LaF₃ dans le dépôt en fonction du même rapport dans le mélange de départ. On obtient une droite, ce qui permet de vérifier que la loi de Raoult s'applique bien. La pente donne le rapport $P_{PrF_3}^o/P_{LaF_3}^o = 1,2$. Cela implique que PrF₃ est un peu plus volatil que LaF₃.

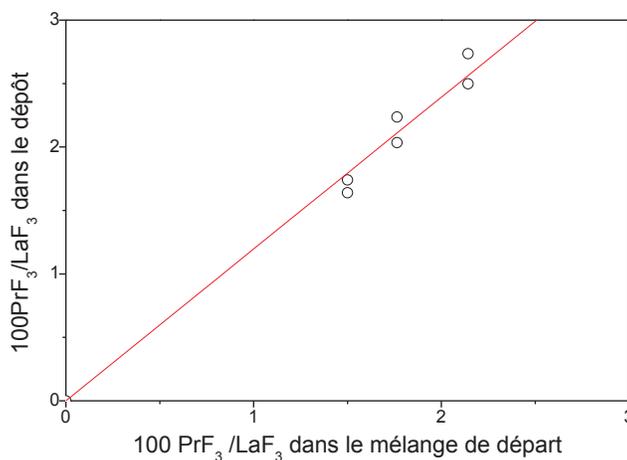


Figure 8 : Comparaison entre la composition en PrF₃ et LaF₃ dans le mélange de départ et dans le dépôt en considérant le pseudo binaire LaF₃-PrF₃.

3.2.1.2 -Loi d'évaporation

Pour établir la relation entre la vitesse d'évaporation et la température, on débute avec une température assez basse, environ 1300°C, afin de situer la zone d'évaporation puis on augmente la température par pas de 20°C. Le programme de chauffage utilisé est présenté dans le **Tableau 4**.

Différentes étapes durant l'évaporation	Programme de chauffe du mélange de fluorure de terre rare (REF ₃)	Chauffage du substrat
1	20°C/min jusqu'à 1230°C	10°C/min jusqu'à la consigne
2	Palier de 10 min à 1230°C pour homogénéisation	
3	Chauffage à 10°C/min jusqu'à la température d'évaporation	
4	Paliers de 5 min par pas de 20°C	
5	Descente jusqu'à l'ambiante	Descente jusqu'à l'ambiante

Tableau 4: Programme de chauffage pour l'évaporation des mélanges de terre rare.

Les résultats sont présentés sur la **Figure 9**. L'ajout d'YbF₃ au binaire LaF₃-PrF₃ augmente la volatilité du mélange. Ceci peut être lié à une diminution de la température de fusion. On peut constater que la loi d'évaporation est vérifiée pour les compositions ternaires.

Ces données (températures, vitesses de dépôt, masse évaporée, masse déposée...) seront utiles non seulement pour l'étalonnage mais aussi pour le processus de co-évaporation pour fabriquer les guides d'onde planaires codopés.

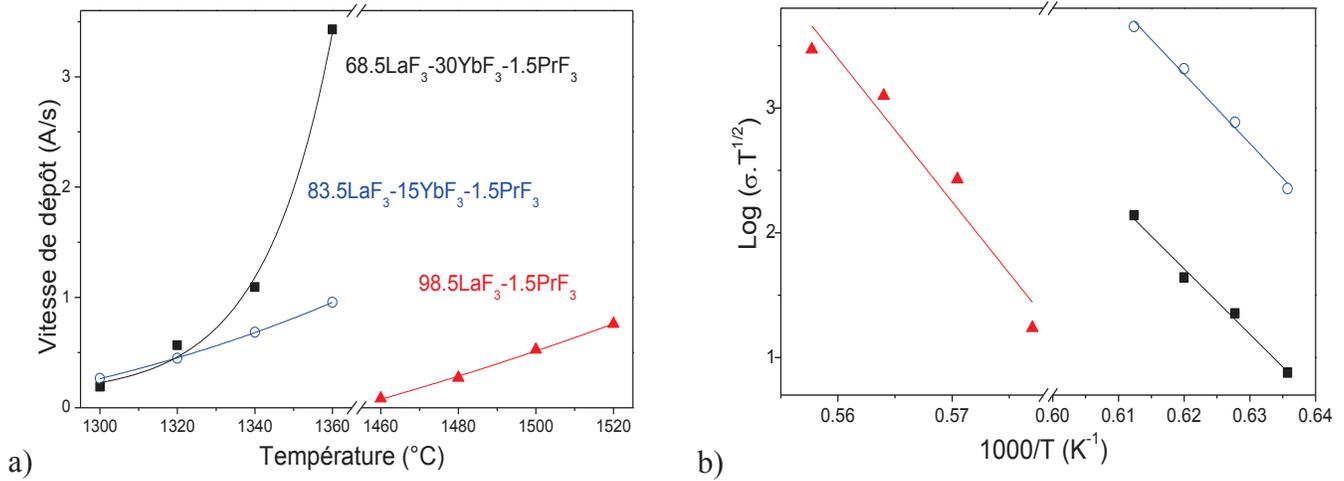


Figure 9 : (a) Vitesse de dépôt en fonction de la température des mélanges $\text{LaF}_3\text{-YbF}_3\text{-PrF}_3$
 (b) Vérification de la loi d'évaporation (suivant équation 3).

3.2.1.3 -Calibration des balances à quartz

Les trois compositions utilisées pour la calibration des balances sont les trois premières du **Tableau 2**. Elles permettent d'obtenir des dopages du type $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-}y\text{Yb}^{3+}$ avec y allant de 0 à 5mol%. On note sur la **Figure 10a** que la vitesse de dépôt n'est pas toujours constante au cours d'une évaporation à température constante. Il s'agit sans doute d'un problème de mise en température du mélange à l'intérieur du creuset ; il faut rappeler que le pyromètre optique mesure la température à la surface du creuset. Pour remédier à ce problème, on a dû appliquer des gradients de température pour contrer cette variation de la vitesse d'évaporation (**Figure 10b**). Une fois ces paramètres obtenus, plusieurs évaporations sont effectuées afin d'étalonner les balances.

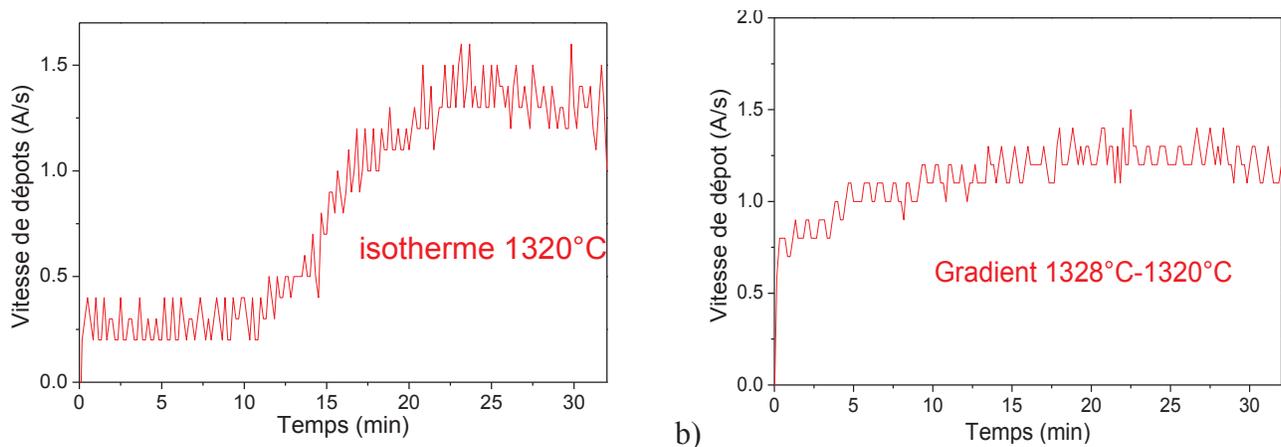


Figure 10 : Enregistrements de la balance du côté du creuset de mélange de terre rare ($68,5\text{LaF}_3\text{-}30\text{YbF}_3\text{-}1,5\text{PrF}_3$) a) sans gradient de température ; b) avec gradient de température.

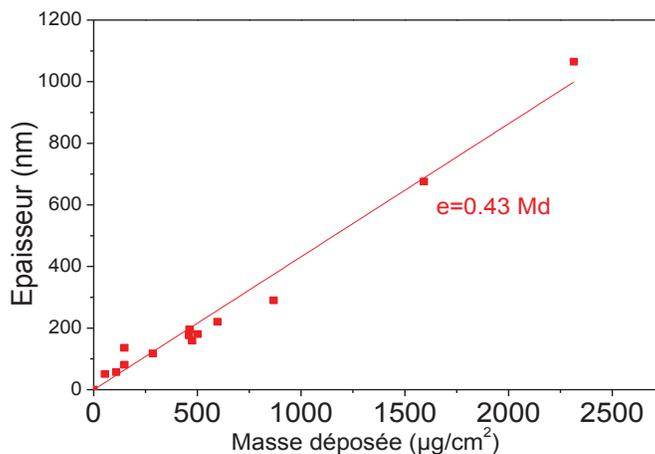


Figure 11 : Relation entre masse du dépôt sur le substrat et l'épaisseur sur la microbalance (REF₃).

3.2.2 -Étude du ternaire LaF₃-YbF₃-TmF₃

Des mélanges ternaires de fluorures de terre rare contenant du thulium et de l'ytterbium ont été étudiés en suivant le même protocole que celui décrit précédemment (programme de chauffe, température du substrat, analyse chimique...).

3.2.2.1 -Composition des mélanges à évaporer

Seuls les mélanges binaires TmF₃-YbF₃ ont été étudiés par O. Perrot [9] ; l'évaporation est congruente. Par contre, aucune information n'est disponible pour le binaire LaF₃-TmF₃. Il est alors apparu plus simple de considérer au départ une évaporation congruente du mélange ternaire LaF₃-YbF₃-TmF₃ soit : $P^\circ_{\text{YbF}_3}/P^\circ_{\text{LaF}_3} = 1$ et $P^\circ_{\text{TmF}_3}/P^\circ_{\text{YbF}_3} = 1$.

Deux compositions différentes sont étudiées pour obtenir des dopages $x\text{Tm}^{3+}-7,5\text{Yb}^{3+}$ avec $x = 0,75$ et 3mol% (**Tableau 5**).

codopage	Composition du mélange (mol%)		
	LaF ₃	YbF ₃	TmF ₃
0,5 Tm ³⁺ - 5 Yb ³⁺	81,67	16,67	1,67
2Tm ³⁺ - 5 Yb ³⁺	76,67	16,67	6,67

Tableau 5 : Composition des mélanges de terre rare à évaporer pour les verres co-dopés Tm³⁺-Yb³⁺.

Quatre échantillons correspondant aux deux types de composition ont été analysés. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 6**.

dopage	Composition des échantillons (LaF ₃ -YbF ₃ -TmF ₃)					
	Analyse chimique du dépôt (mol%)			Composition attendue (mol%)		
	LaF ₃	YbF ₃	TmF ₃	LaF ₃	YbF ₃	TmF ₃
0,5Tm³⁺-5Yb³⁺	69,1	28,4	2,5	81,67	16,67	1,67
	71,0	26,6	2,4			
2Tm³⁺-5Yb³⁺	68,5	23,3	8,2	76,67	16,67	6,67
	71,1	21,3	7,6			

Tableau 6 : Composition des mélanges évaporés (LaF₃-YbF₃-TmF₃) d'après l'analyse ICP-AES.

On constate que les concentrations en TmF₃ et YbF₃ sont supérieures à celles attendues, avec l'hypothèse d'une évaporation congruente. Le pourcentage de LaF₃ est quasiment le même pour les quatre échantillons. Il semble donc se comporter comme s'il était pur, et ne forme donc pas de solution solide avec les autres fluorures, à l'inverse de TmF₃ et YbF₃. Le pseudo-binaire TmF₃-YbF₃ devrait suivre la loi de Raoult et vérifier la relation :

$$\frac{\%TmF_3(\text{dépôt})}{\%YbF_3(\text{dépôt})} = \frac{x_{TmF_3} \times P_{TmF_3}^{\circ}}{x_{YbF_3} \times P_{YbF_3}^{\circ}}$$

En traçant la composition du dépôt en fonction de la composition dans le mélange de départ pour le binaire YbF₃-TmF₃, on trouve une droite ; le rapport de pression de vapeur vaut $P_{TmF_3}^{\circ}/P_{YbF_3}^{\circ} = 0,9$ (**Figure 12**). TmF₃ apparaît donc un peu moins volatil que YbF₃. Par ailleurs, on évalue le rapport des pressions de vapeur de LaF₃ et YbF₃ à partir du rapport des % de LaF₃ et YbF₃ dans le dépôt, ce qui donne $P_{LaF_3}^{\circ}/P_{YbF_3}^{\circ} = 2,7$. Ce rapport est très proche de celui obtenu pour l'étude du ternaire LaF₃-YbF₃-PrF₃. Ces valeurs sont utilisées pour recalculer la composition du mélange de départ pour la fabrication des couches minces (**Tableau 7**).

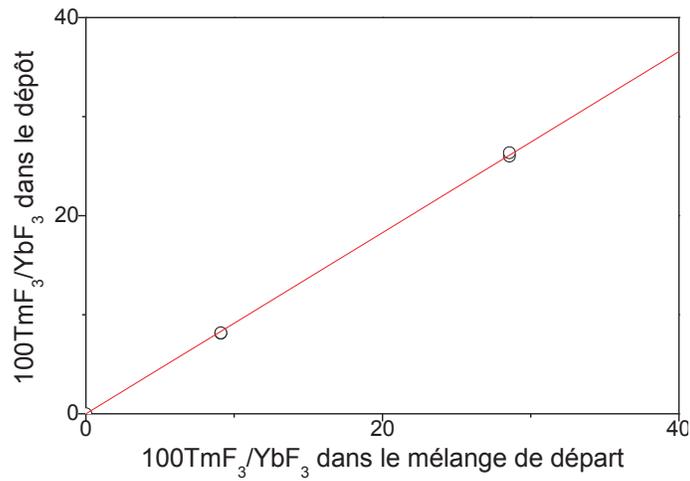


Figure 12 : Comparaison entre la composition de départ et du dépôt pour le binaire YbF_3/TmF_3 dans le ternaire $LaF_3-YbF_3-PrF_3$.

Composition du mélange (mol%)		
LaF_3	YbF_3	TmF_3
64,1	34,6	1,3

Tableau 7 : Composition de départ utilisée pour la fabrication des couches minces ZLA co-dopés $0,5Tm^{3+}-5Yb^{3+}$.

3.2.2.2 -Loi d'évaporation

Les séries d'évaporation effectuées ont permis d'obtenir le profil de la vitesse de dépôt du ternaire $LaF_3-YbF_3-TmF_3$ en fonction de la température (**Figure 13**). On constate que la volatilité du mélange diminue quand le pourcentage de TmF_3 augmente. La loi d'évaporation est aussi vérifiée pour ces mélanges.

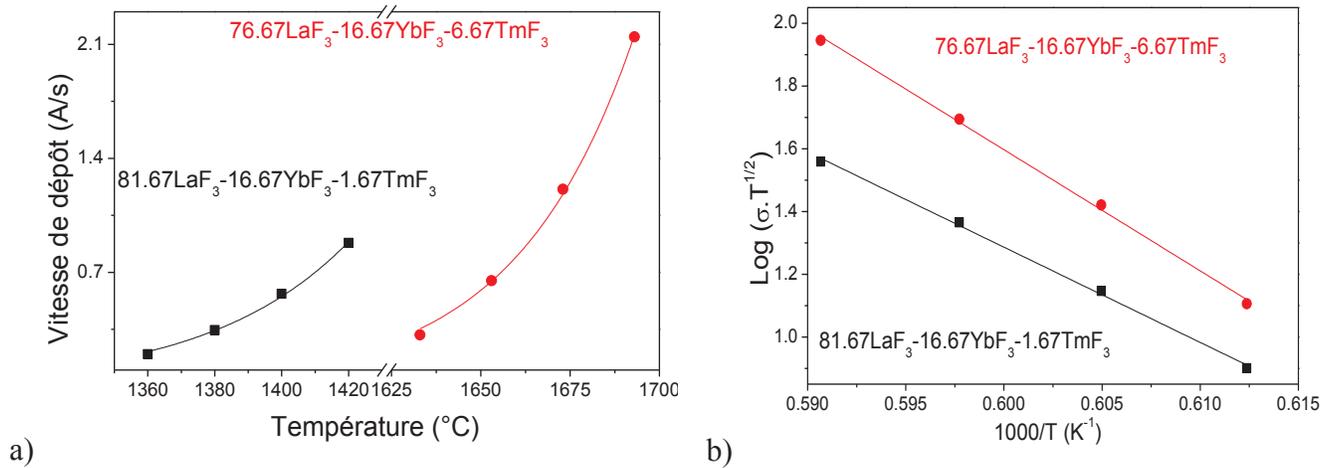


Figure 13: a) Vitesses de dépôt en fonction de la température des mélanges LaF_3 - YbF_3 - TmF_3 ; b) Vérification de la loi d'évaporation (suivant équation 3.).

Sur les enregistrements des balances, on constate le même problème de stabilité de la vitesse de dépôt pour une température fixe. Des gradients de température sont appliqués afin de stabiliser la vitesse de dépôt (Figure 14).

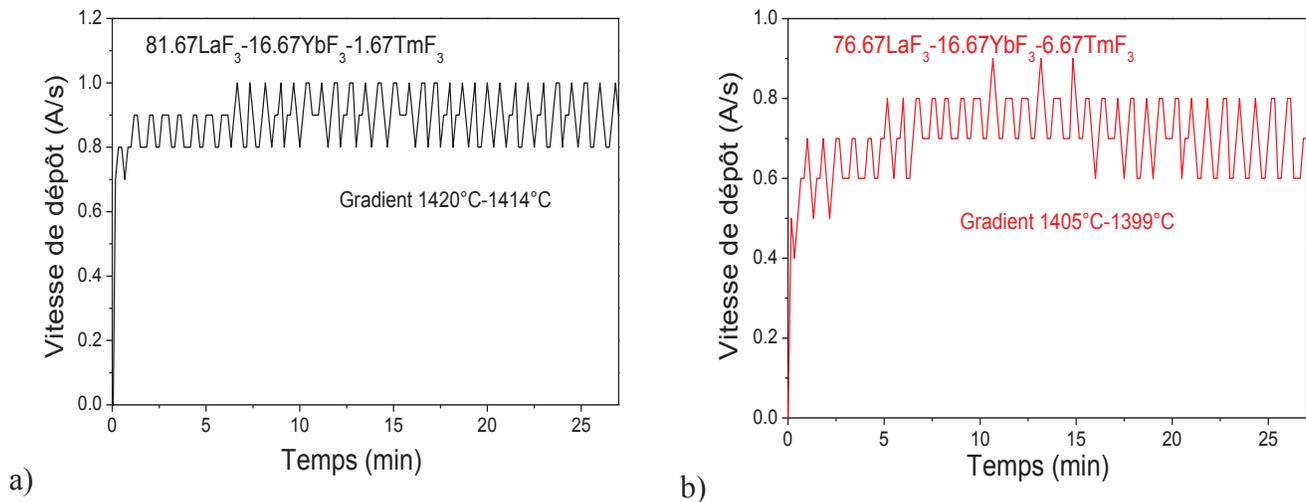


Figure 14: Enregistrements des balances en appliquant des gradients de température pour les mélanges LaF_3 - YbF_3 - TmF_3 .

4 -La fabrication des couches minces ZLA codopées

Pour la fabrication des couches minces ZLA codopées, on utilise le procédé de co-évaporation. Un certain nombre de paramètres sont à prendre en compte. Outre les températures et les relations obtenues durant la calibration, il faut choisir le substrat, les compositions et les paramètres de traitement thermique in-situ et ex-situ.

4.1 -Les paramètres

4.1.1 -Choix des substrats

Les substrats choisis sont des lames de CaF_2 monocristallin avec la grande face orientée suivant le plan (110), qui présentent plusieurs avantages pour la réalisation de nos dépôts :

- En terme de propriétés mécanique et thermique, ce substrat est très résistant jusqu'à la température de vitrocéramisation ($\sim 480^\circ\text{C}$). Il est inerte vis à vis des fluorures et possède un coefficient d'expansion thermique proche de celui des dépôts vitreux ($\sim 180\text{-}190 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Ceci limite les risques de fissure et de non adhérence des dépôts [5].
- En termes de propriétés optiques, il possède un poli optique, une planéité de surface et un parallélisme des faces nécessaire à la caractérisation optique. Il peut aussi être clivé pour obtenir des faces de qualité optique pour d'éventuels tests d'injection.

4.1.2 -Température du substrat

Les couches minces à base de fluorozirconate sont sensibles à l'humidité, ce qui peut être lié à la structure colonnaire des dépôts [14]. Afin de les préserver d'une attaque chimique par l'eau atmosphérique, le substrat est chauffé à une température proche de la température de transition vitreuse des verres ZLAG ($\sim 400^\circ\text{C}$) pour ainsi densifier les dépôts. La **Figure 13** compare les spectres IR d'une couche ZLA en fonction de la température du substrat.

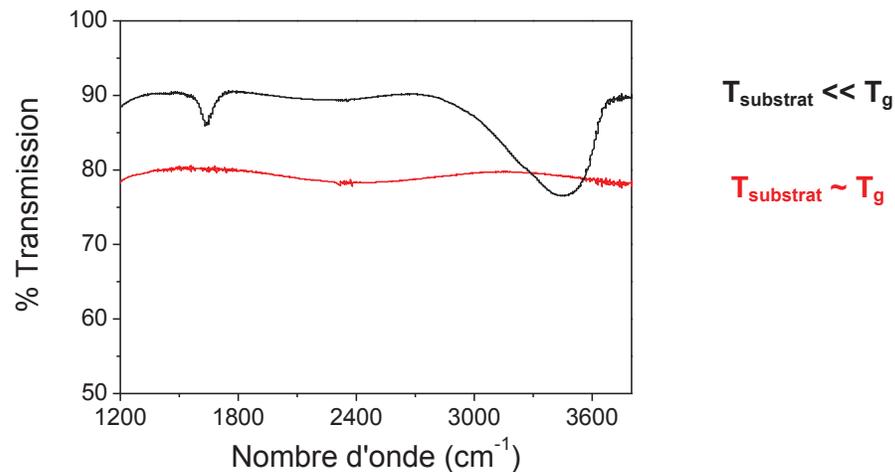


Figure 15 : Spectres IR des couches minces ZLA en fonction de la température du substrat.

La mesure de la température réelle du substrat est délicate. Comme on utilise un thermocouple, il y a un problème de soudure froide qui peut induire des décalages importants et

variables entre la température de consigne et la température réelle (jusqu'à 175°C). Pour estimer l'effet de la soudure froide, on a mesuré le décalage en plaçant le système constituant le porte-échantillon dans un four (température réelle) et en notant la température donnée par le thermocouple (température de consigne). Les températures données dans les tableaux sont les températures réelles estimées.

4.1.3 -Les traitements thermiques

Les traitements thermiques font suite au dépôt de la couche mince vitreuse, soit in-situ ou ex-situ. L'objectif est de reproduire les mêmes conditions de vitrocéramisation que celles appliquées aux verres massifs. Le traitement des couches minces a lieu sous vide, pour éviter l'hydrolyse. A noter que dans le cas des couches minces, l'analyse thermique DSC est impossible, du fait de la quantité de matière trop faible d'un dépôt. On partira des conditions définies sur les verres massifs et on ajustera les températures de façon à obtenir la cristallisation des couches minces.

4.2 -La co-évaporation

Le choix des températures d'évaporation des deux sources est lié à la vitesse dépôt et à la composition de la couche mince. Nous avons retenu une vitesse de dépôt d'environ $10\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ pour chaque source ; on considère cette vitesse comme suffisante pour avoir un dépôt non fissuré présentant une bonne adhérence.

Les domaines de température d'évaporation, déterminés dans les parties précédentes, sont :

- 530°C pour le verre ZBNA ;
- 1330°C pour le mélange $\text{LaF}_3\text{-YbF}_3\text{-PrF}_3$ et 1450°C pour le mélange $\text{LaF}_3\text{-YbF}_3\text{-TmF}_3$.

L'étalonnage des balances permet de suivre la composition du dépôt en temps réel, tout au long de l'évaporation. Deux substrats (l'un en silice et l'autre en CaF_2 monocristallin) sont placés l'un à côté de l'autre, à l'intersection du cône d'évaporation. Le substrat en silice permet de vérifier la cristallinité par diffraction des rayons X et aussi d'effectuer d'autres caractérisations telles que la microscopie électronique à transmission. Le substrat en CaF_2 nous permettra d'effectuer les études spectroscopiques et optiques.

4.2.1 -Les guides d'onde co-dopés $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

L'utilisation des paramètres définis lors de la calibration permet d'avoir des vitesses de dépôt constantes pour les deux sources d'évaporation et donc des compositions stables (**Figure 16**).

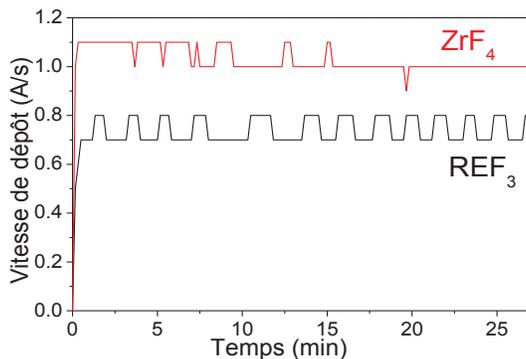


Figure 16: Enregistrement des vitesses de dépôt sur les balances pour la co-évaporation du guide 9

Composition du mélange (mol%)		
LaF ₃	YbF ₃	PrF ₃
68,5	30	1,5

Tableau 8 : Composition des mélanges de terre rare utilisée pour la co-évaporation.

Compte tenu des problèmes de mesure pour la température du substrat, différents tests ont été effectués en augmentant progressivement la température. Les différentes couches minces obtenues sont présentées dans le **Tableau 9**. Si la température est trop élevée (guide 4 et 5) on obtient des dépôts blanchâtres (présence de ZrO₂ due à l'hydrolyse), fissurés qui se décollent du substrat. La température de substrat permettant d'avoir des couches minces vitreuses, transparentes et adhérentes se situe autour 300°C. Pour une température intermédiaire (~370°C), on obtient des couches transparentes, adhérentes et cristallisées (guide 1).

Un temps de traitement de 30 min est utilisé pour la vitrocéramisation in-situ. On augmente progressivement la température de traitement afin de définir le début de cristallisation. Cette température dépend de la composition du dépôt : 340°C pour $[ZrF_4]/[REF_3] = 1,7$ et 370°C pour $[ZrF_4]/[REF_3] = 1,4$. Les dépôts plus riches en ZrF₄ ont une température de début de cristallisation plus élevée.

Le **Tableau 10** rassemble les compositions moyenne et estimée des couches minces, d'après les calibrations. Le pourcentage de ZrF₄ varie entre 60 et 80%, alors que la composition attendue était de 70%. Cette variation de composition peut provenir des températures d'évaporation qui peuvent varier selon la position des creusets et de la sensibilité des balances qui peut changer d'une évaporation à l'autre, selon l'état du quartz. La variation de composition influe sur le taux de dopage : la plupart des échantillons ont le dopage attendu (0,5 Pr³⁺ - 5 Yb³⁺).

Couches minces ZLA codopées Pr ³⁺ -Yb ³⁺ (ternaire de départ utilisé ; 68.5LaF ₃ -30YbF ₃ -1.5PrF ₃)						
Conditions de dépôt			Traitement thermique		observations	
T _{substrat} (°C)	Temps (min)	Température évaporation (ZBNA-REF ₃)	T _{substrat} (C°)	Temps (min)	Aspect	Phases identifiées aux RX
Guide 1	370	30	530°C-1330°C	-	-	transparent YbZr ₃ F ₁₅ (rhomboédrique)
Guide 2	340	30		-	-	transparent début de cristallisation
Guide 3	300	30		-	-	transparent amorphe
Guide 4	300	30		480	30	opaque ZrO ₂ + ?
Guide 5	300	30		430	30	opaque ZrO ₂ + ?
Guide 6	300	30				transparent cristallisé
Guide 7	300	30		370	30	transparent début de cristallisation
Guide 8	300	30		390	30	transparent amorphe
Guide 9	300	30		410	30	transparent YbZr ₃ F ₁₅ (rhomboédrique) + εZrF ₄

Tableau 9: conditions de fabrication des différentes couches minces ZLA co-dopés Pr³⁺Yb³⁺.

La phase rhomboédrique a déjà été obtenue dans les verres massifs ZLAG et le binaire LaF₃-ZrF₄ à forte concentration en ytterbium ($5 \leq Yb^{3+} \leq 10$). D'après les premiers résultats, on peut dire qu'au-delà d'une concentration limite en ytterbium, on favorise la formation de cette phase rhomboédrique dans un système YbF₃-ZrF₄. Ce qui est le cas ici pour les guides 1 et 9 au regard des compositions estimées en ion Yb³⁺ (**Tableau 10**). Ce phénomène est sans doute dû à la différence des rayons ionique entre les ions Yb³⁺ (0,985Å) et La³⁺ (1,16Å). Des études sont en cours afin de mieux comprendre ce processus.

	Composition estimée (mol %)				
	ZrF ₄	LaF ₃	YbF ₃	PrF ₃	[ZrF ₄]/ [REF ₃]
Guide 1	80,0	13,9	5,7	0,4	4,0
Guide 2	62,7	26,0	10,6	0,7	1,7
Guide 3	80,8	13,4	5,4	0,4	4,2
Guide 6	0	69,7	28,3	2,0	-
Guide 7	59,0	28,6	11,6	0,8	1,4
Guide 8	79,8	14,1	5,7	0,4	4,0
Guide 9	79,5	14,3	5,8	0,4	3,9

Tableau 10 : Compositions des différentes couches minces obtenues.

4.2.2 -Les guides d'onde codopés Tm³⁺-Yb³⁺

Suite à un problème technique dans l'enceinte d'évaporation, il a fallu ré-étalonner les balances. De plus, les paramètres associés au traitement thermique ont été modifiés, la spire haute-fréquence servant au chauffage ayant été déplacée. De ce fait, la qualité optique des guides d'onde et les compositions n'ont pu être optimisées.

Les conditions de préparation des principaux échantillons obtenus sont présentées dans le **Tableau 11**. Les compositions sont données à titre indicatif dans le **Tableau 12**.

Couches minces ZLA Tm ³⁺ -Yb ³⁺						
(Ternaire de départ utilisé 64,1LaF ₃ -34,6YbF ₃ -1,3PrF ₃)						
Conditions de dépôt		Traitement thermique			Observations	
Température du substrat (°C)	Temps (min)	Température (C°)	Temps (min)	aspect	Phases identifiées aux RX	
Guide 13	370	15	336	60	transparent	amorphe
Guide 14	370	15	344	60	transparent	amorphe
Guide 22	340	7	373	-	transparent	amorphe
Guide 23	300	7	410	-	transparent	amorphe
Guide 24	300	7	426	-	transparent	amorphe

Tableau 11 : Les conditions de fabrication des différents guides d'onde ZLA co-dopés Tm³⁺-Yb³⁺.

	Composition estimée (mol %)				
	ZrF ₄	LaF ₃	YbF ₃	TmF ₃	[ZrF ₄]/ [RE ₃ F ₃]
Guide 13	72	22.9	4.6	0.5	2.6
Guide 14	42	47.4	9.6	1.0	0.7
Guide 22	58	34.3	7	0.7	1.4
Guide 23	65	28.6	5.8	0.6	1.9
Guide 24	55	36.7	7.5	0.8	1.2

Tableau 12 : Composition des guides d'onde ZLA co-dopés Tm³⁺ - Yb³⁺ fabriqués

5 -La caractérisation des guides d'onde ZLA co-dopés

Les échantillons sont stockés à l'abri de l'air dans une boîte hermétique contenant du silica-gel pour empêcher toute absorption d'eau qui peut s'avérer néfaste pour la spectroscopie ; la présence de groupement OH diminue fortement les probabilités des transitions radiatives et les transferts d'énergie entre les ions de terre rare.

Tous les guides d'onde ont été caractérisés par diffraction des rayons X ; cela a permis de suivre leur état physique (amorphe ou cristallisé) et d'ajuster la température du substrat. La technique M-line a permis de mesurer d'indice de réfraction, l'épaisseur, le nombre de modes guidés et de vérifier le guidage. Quelques guides d'onde ont été caractérisés par MET (microscopie électronique à transmission).

5.1 -L'étude par diffraction des rayons X

5.1.1 -La diffraction RX à température ambiante

Les spectres RX des couches minces déposées sur une plaque de verre en silice est réalisée avec un diffractomètre MPD-Pro. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes: $8^\circ < 2\theta < 60^\circ$ - pas = $0,033^\circ$ - temps de comptage 8s/pas - fentes de Sollers de $0,02^\circ$.

Les phases identifiées pour les guides d'onde ZLA co-dopés Pr³⁺-Yb³⁺ sont présentées dans la **Figure 17**. La phase cristallisée obtenue, avec ou sans traitement thermique, est essentiellement YbZr₃F₁₅ rhomboédrique. Rappelons que les verres massifs se cristallisent dans la phase X monoclinique ou dans la phase α -LaZr₃F₁₅ orthorhombique.

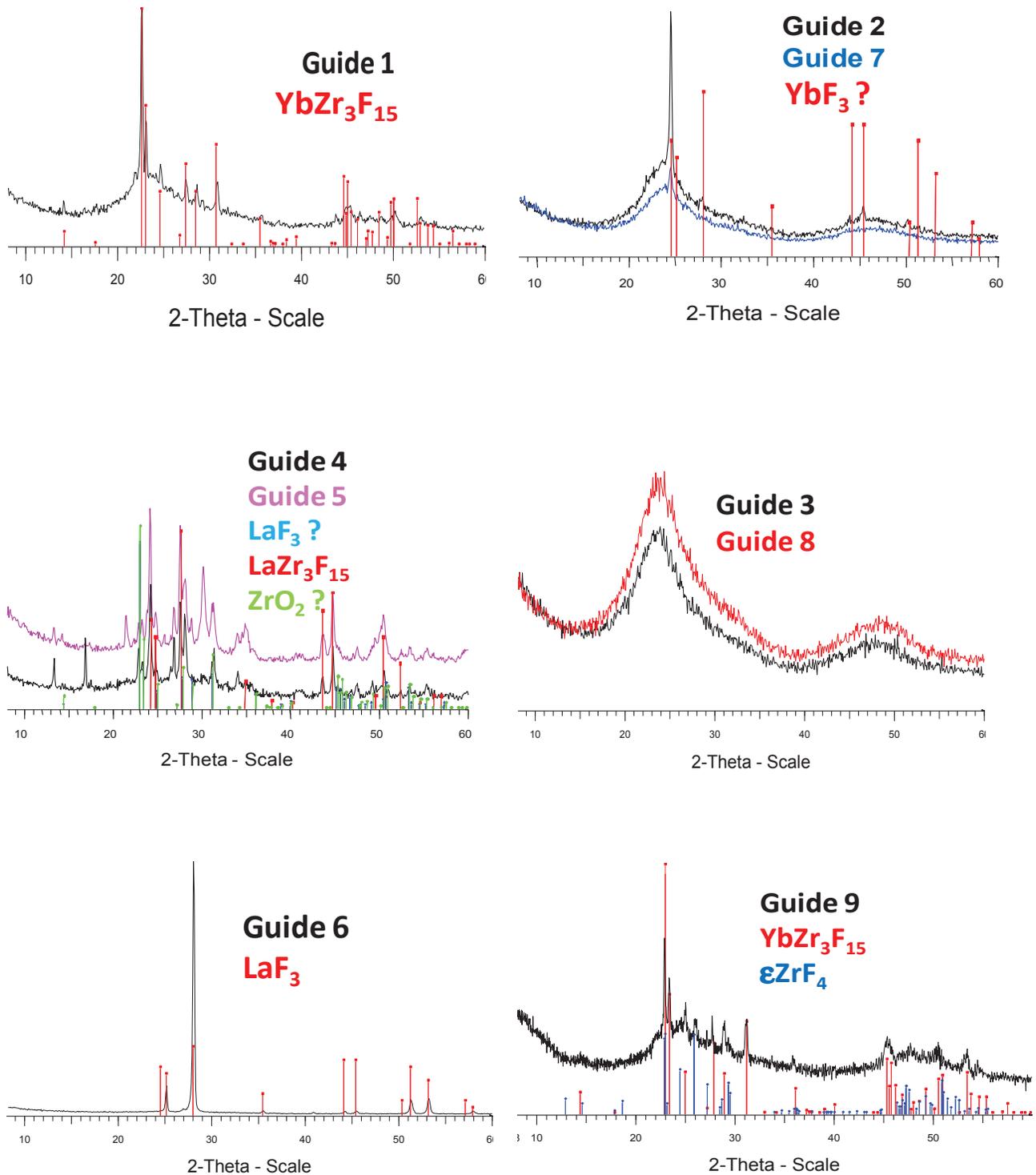


Figure 17 : Diagrammes RX à température ambiante des guides d'ondes ZLA co-dopés Pr^{3+} - Yb^{3+}

Les guides d'ondes ZLA codopés Tm^{3+} - Yb^{3+} sont principalement amorphes sauf le guide 23 où on constate un début de cristallisation. Les résultats sont présentés sur la **Figure 18**.

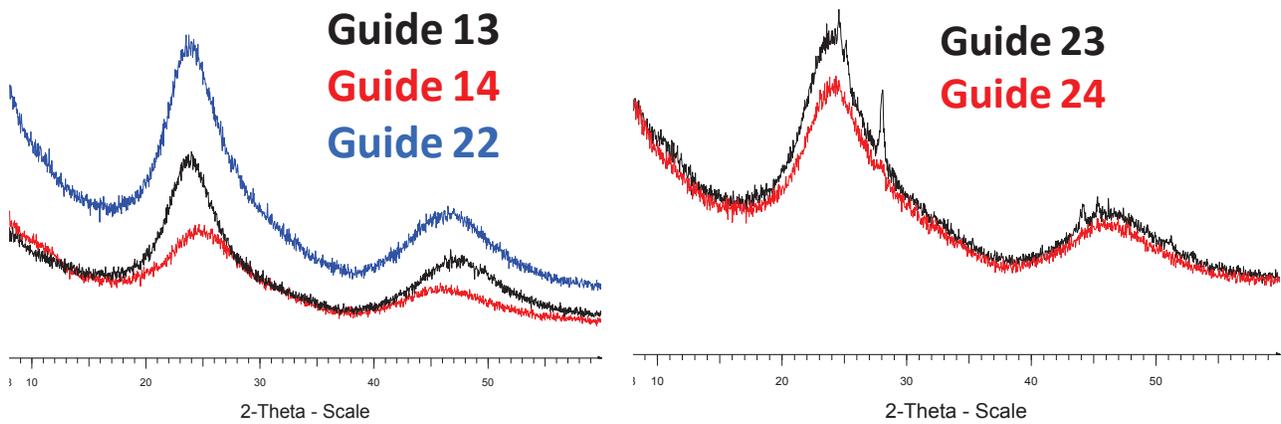


Figure 18 : Diagrammes RX des couches minces ZLA co-dopés Tm^{3+} - Yb^{3+}

5.1.2 -La diffraction des RX en température

Afin de suivre le processus de cristallisation des guides d'onde amorphes, nous avons enregistré les spectres RX de guides d'onde en fonction de la température. Cette technique de thermodiffraction devrait nous donner des informations sur la cinétique de cristallisation et sur l'ordre d'apparition des phases cristallisées. Une cristallisation trop rapide (spontanée) rend le contrôle du processus de cristallisation impossible.

Les mesures se font avec un diffractomètre MPD-Pro. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes: $8^\circ < 2\theta < 65^\circ$ - pas = $0,033^\circ$ - temps de comptage 8s/pas - fentes de Sollers de $0,02^\circ$. La première acquisition se fait à 25°C , une deuxième à 200°C , ensuite à 250°C pour enfin continuer par pas de 5°C jusqu'à 450°C avec une vitesse de montée de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et un temps de 5 min avant chaque acquisition.

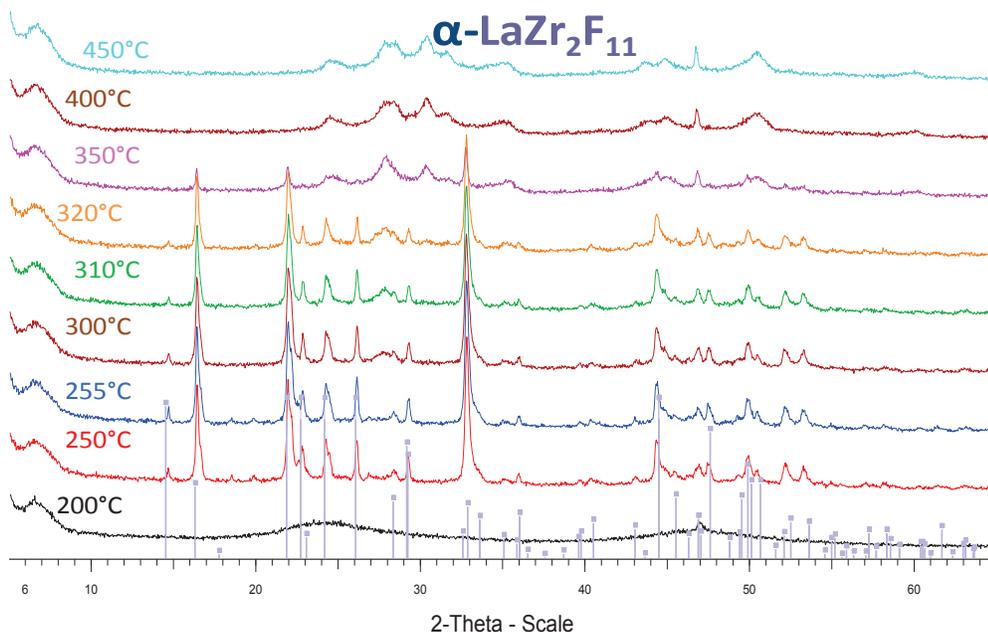


Figure 19 : Diffraction des rayons X en température in situ d'une couche mince ZLA-Tm³⁺-Yb³⁺ de composition estimée à 70ZrF₄-30ReF₃ (en mol %).

La phase obtenue dans la thermodiffraction des rayons X est la phase α -LaZr₂F₁₁ qui correspond à une phase stable qu'on obtient en synthèse solide. La présence de cette phase en petite quantité a déjà été constatée dans des verres ZLAG avec des modificateurs, plus précisément le ZLAG-5B. On constate que la cristallisation de α -LaZr₂F₁₁ s'effectue à partir de 250°C et cette phase disparaît totalement à 350°C à cause de l'hydrolyse qui conduit à la formation de ZrO₂. La température de cristallisation est inférieure à celle observée pour les verres massifs (480°C). Afin d'avoir plus de précision sur la température de cristallisation nous avons recommencé la thermodiffraction avec des pas de 5°C entre 200 et 250°C. Les résultats sont présentés sur la **Figure 20**.

On constate que la couche mince cristallise à partir de 205°C en donnant la même phase α -LaZr₂F₁₁. Il peut y avoir deux explications pour la présence de cette phase ; soit on est dans la zone de composition (1REF₃-2ZrF₄) de cette phase soit un mécanisme intervenant à basse température (séparation de phase) favorise la formation de cette phase. Ces résultats ont déjà été observés sur les verres massifs ZELAG ayant des compositions similaires [5]. On peut dire que le processus de cristallisation n'est pas le même selon le traitement thermique. Cette étude doit être poursuivie afin de mieux comprendre le mécanisme de cristallisation dans les couches minces par thermodiffraction.

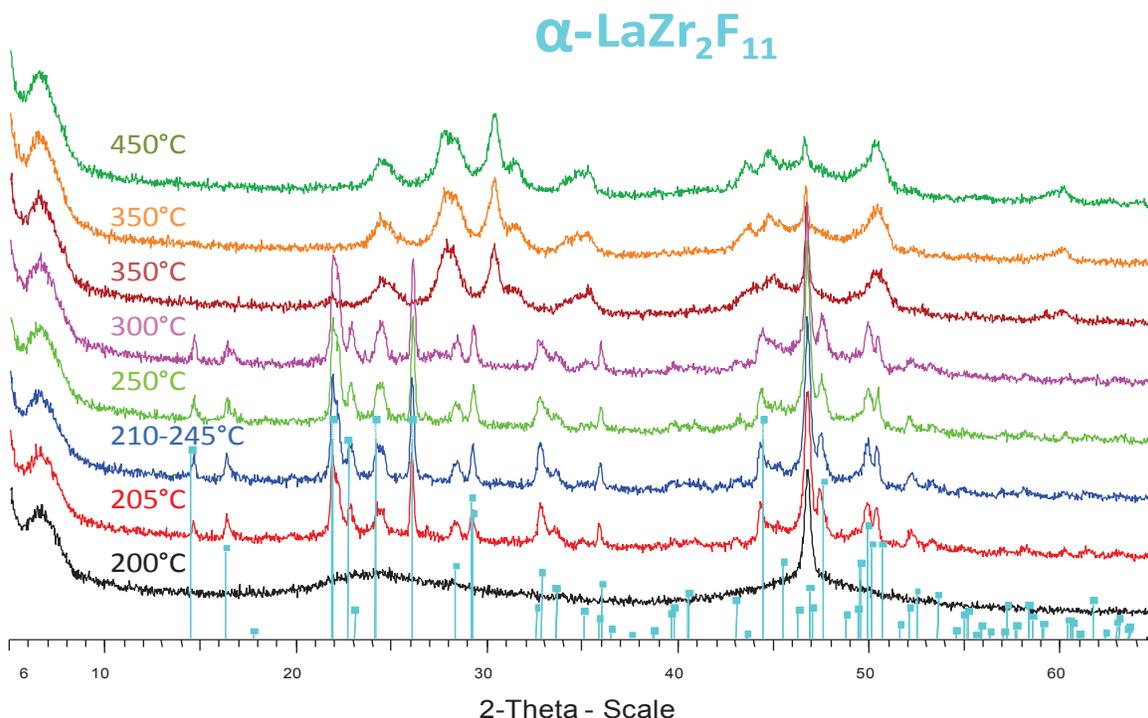


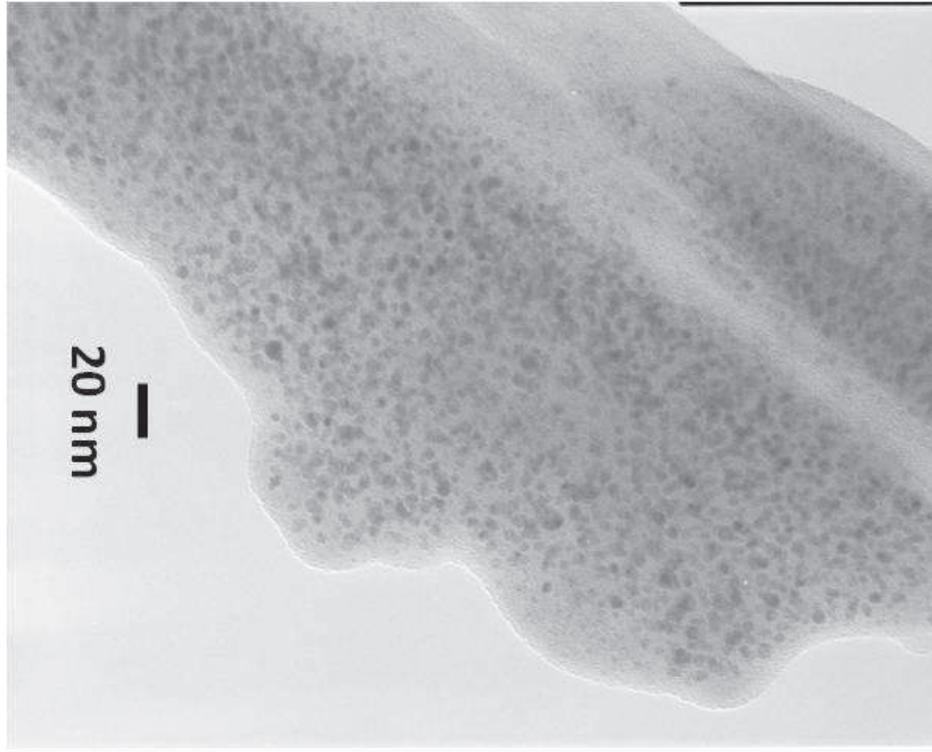
Figure 20 : Diffraction des rayons X en température in situ d'une couche mince ZLA-Tm³⁺-Yb³⁺ concentration estimée à 70ZrF₄-30REF₃ en mol %

5.2 -La microscopie électronique à transmission

Cette technique permet d'observer des cristaux de taille inférieure à 5nm et de voir leur répartition dans le matériau. Le dépôt sur la plaque de verre en silice est gratté avec une pointe diamantée pour ensuite être broyé puis dispersé dans l'éthanol absolu. Une goutte de la suspension est placée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe.

Les guides 7 et 9 (ZLA co-dopé Pr³⁺-Yb³⁺) ont pu être étudiés par cette technique. Par diffraction des rayons X, le guide 7 semble presque totalement amorphe, avec des petites zones cristallisées (**Figure 17**) tandis que le guide 9 est presque totalement cristallisé après traitement thermique.

Pour le guide 7, la phase amorphe ne résiste pas au faisceau d'électrons (**Figure 21**).



*Figure 21 : Guide 7 amorphe qui cristallise sous le faisceau.
Microscope JEOL-2010*

Par contre on a pu obtenir quelques images et clichés de diffraction électronique de la phase cristallisée du guide 7 (**Figure 22**). Une analyse par diffraction électronique de la zone cristallisée montre la présence d'une phase cubique avec un $d_{hkl} = 2,8 \text{ \AA}$ (**Figure 22b**). Cette valeur est proche de la valeur obtenue pour un des plans de diffraction de YbF_3 de symétrie orthorhombique.

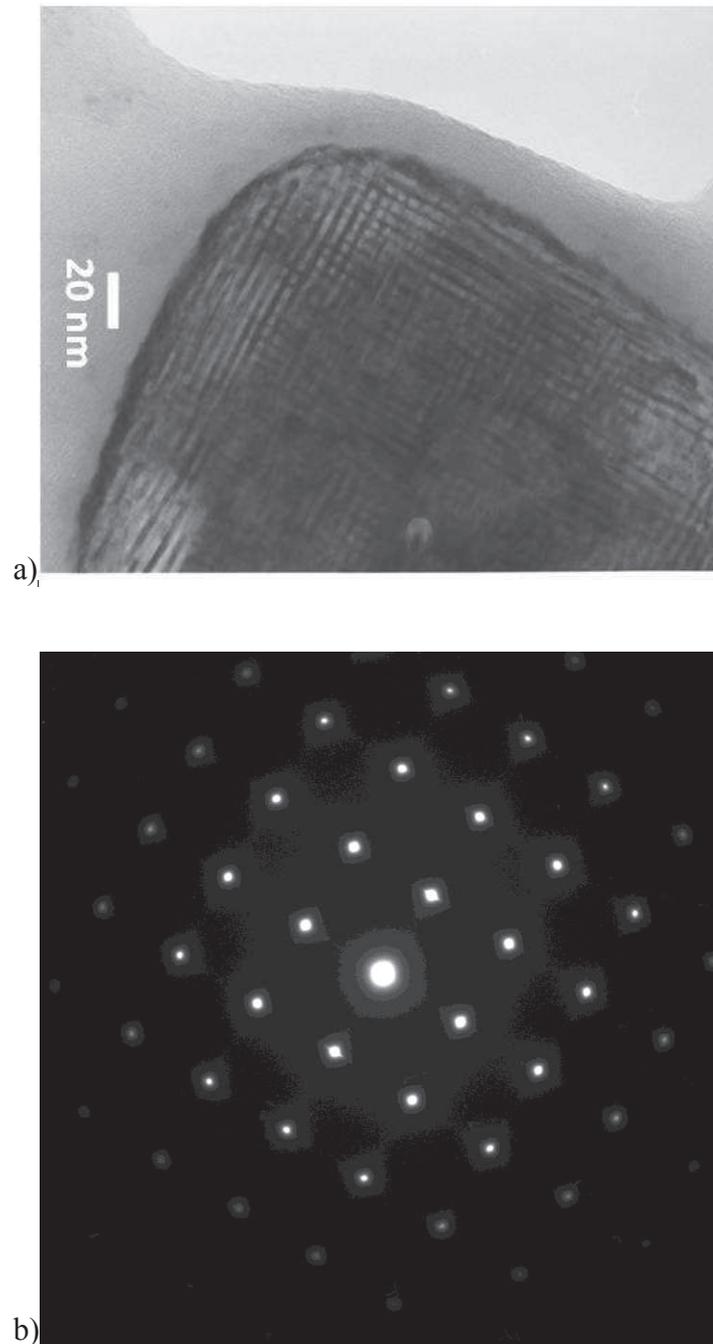


Figure 22: a) Image MET haute résolution b) diffraction électronique du guide d'onde 7 par microscopie électronique à transmission (MET).
Microscope JEOL-2010

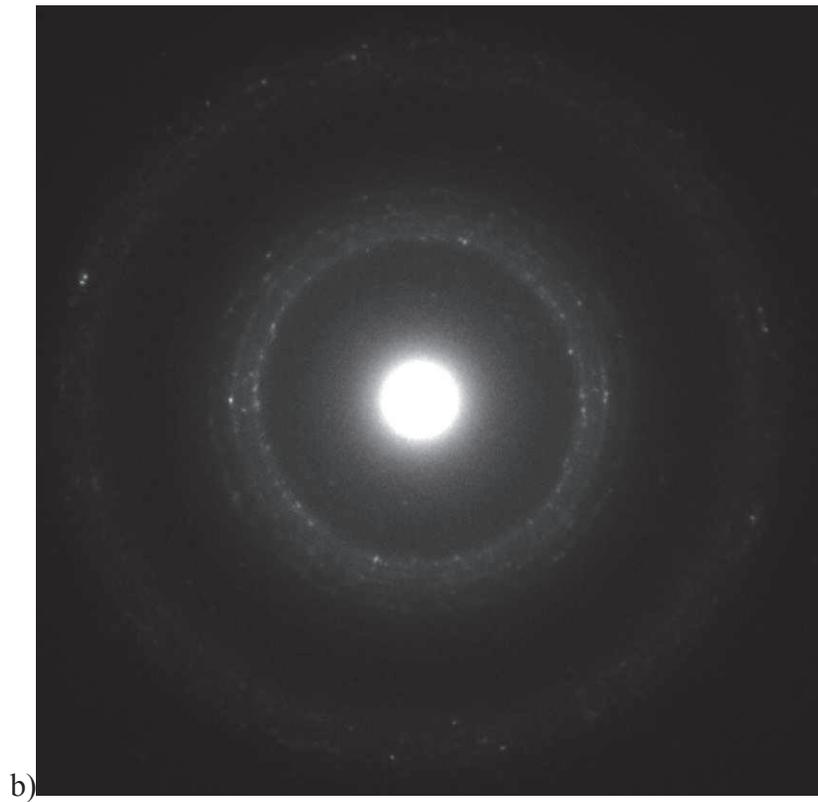
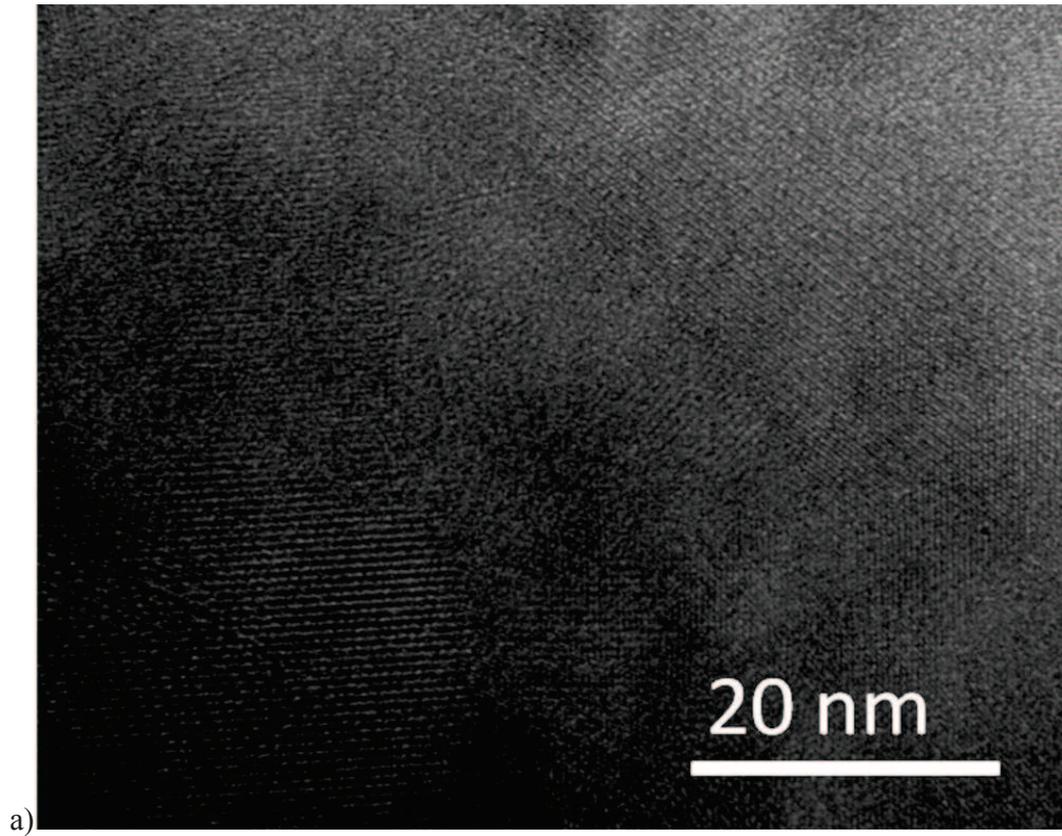
Pour le guide 9, on constate qu'il est bien cristallisé avec des franges ayant des orientations différentes (**Figure 23**). Des zones cristallisées interconnectées sont réparties dans toute la matrice, caractéristique d'une décomposition spinodale. Le cliché de diffraction (**Figure 23b**) présente des anneaux concentriques formés par le faisceau diffracté, ce qui est caractéristique d'un échantillon polycristallin. La mesure de leur diamètre permet de calculer les distances inter-réticulaires

correspondantes et les valeurs obtenues sont rassemblées dans le **Tableau 13**.

Guide 9							
d_{hkl} par MET (Å)	3,90	3,43	6,12	3,62	3,24	3,07	3,89
d_{hkl} par DRX (Å)	3,87	3,41	6,12	3,63	3,22	3,08	3,79

Tableau 13 : Corrélation entre les distances inter-réticulaire obtenue par Microscopie Électronique à Transmission et par Diffraction des Rayons X de la phase rhomboédrique $LaZr_3F_{15}$.

Sur le **Tableau 13** on constate qu'il existe un bon accord entre les distances inter-réticulaires d_{hkl} mesurées par MET et par DRX.



*Figure 23 : a-b) Image MET haute résolution c) Diffraction électronique du guide d'onde 9 par MET
Microscope JEOL-2100*

5.3 -Les caractérisations optiques

Les mesures d'indice de réfraction et d'épaisseur des guides d'onde sont réalisées à l'aide d'un appareil le METRICON 2010 qui utilise la méthode m-line. Cette technique permet de mesurer l'indice effectif des modes guidés en excitant par l'intermédiaire d'un prisme de couplage, à différentes longueurs d'onde (dans le visible à 543,5 et 633 nm et dans l'IR à 1304 et 1540 nm). La base du prisme est mise en contact avec la surface du guide d'onde à l'aide d'une tête de couplage opérant par pression, de façon à ne laisser qu'une couche d'air d'épaisseur inférieure à la longueur d'onde. Le prisme utilisé doit avoir un indice supérieur à celui de la structure guidante.

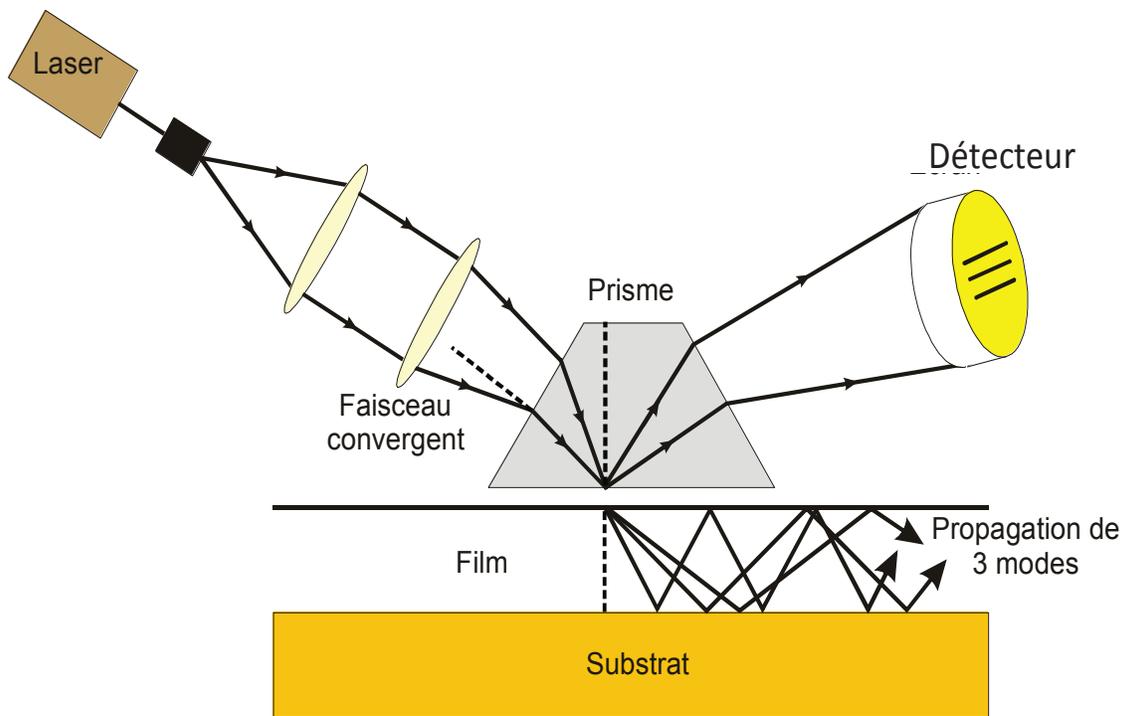


Figure 24 : Principe du banc de mesure m-line (Metricon 2010)

Les résultats des mesures pour les guides d'onde ZLA co-dopés Yb^{3+} - Pr^{3+} sont présentés dans le **Tableau 14**.

		$\lambda = 543,5 \text{ nm}$			$\lambda = 633 \text{ nm}$			$\lambda = 1304 \text{ nm}$			$\lambda = 1540 \text{ nm}$		
Guide d'onde		indice	e (μm)	modes	indice	e (μm)	nombre de modes	indice	e (μm)	modes	indice	e (μm)	modes
1	TE	1,5333	1,65	3	1,5310	1,7	3	1,5219	-	1	-	-	-
	TM	1,5332	1,7	3	1,5313	1,7	3	1,5230	-	1	-	-	-
2	TE	1,5222	2,15	4	1,5204	2,1	4	1,5122	2,1	2	1,5096	-	1
	TM	1,5224	2,15	4	1,5208	2,1	4	1,5123	2,1	2	1,5109	-	1
3	TE	1,5315	1,9	2 (+1 substrat)	1,5288	1,9	4	1,5228	-	1	1,5206	-	1
	TM	1,5325	1,9	2 (+1 substrat)	1,5296	1,9	4	1,5249	1,9	2	1,5217	-	1
6	TE	1,5378	1,2	2	1,5372	1,2	2	1,5300	-	1	1,5272	-	1
	TM	1,5506	1,2	2	1,5516	1,15	2	1,5432	-	1	1,541	-	1
7	TE	1,5294	2,1	4	1,5280	2,1	4	1,5191	2,1	2	1,5165	-	1
	TM	1,5301	2,1	4	1,5283	2,1	4	1,5195	2,1	2	1,5187	-	1
8	TE	1,5268	1,9	4(+1 top-layer)	1,5249	2,2	4	1,5156	2,2	2	1,5117	-	1
	TM	1,5281	1,8	4(+1 top-layer)	1,5227	3,6	4	1,5168	2,2	2	1,4982	-	1
9	TE	-	-	-	1,5137	3,0	4	1,5039	2,9	2	1,5020	2,9	2
	TM	-	-	-	1,5136	3,0	4	1,5043	2,9	2	1,5024	2,9	2

Tableau 14: Mesure d'indice de réfraction et d'épaisseur des guides d'onde codopés $Z\text{La-Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

La loi de Cauchy est vérifiée pour tous les guides d'onde. On constate que pour les guides 3, 7 et 8, ayant les mêmes conditions de dépôt, l'indice de réfraction diminue avec la température du traitement thermique. Les guides d'onde vitrocéramisés sont donc a priori moins denses que les guides d'onde non traités. Ce comportement est conforme aux résultats obtenus sur les massifs où l'indice de réfraction diminue quand on passe du verre à la vitrocéramique. Le guide 9, totalement cristallisé après traitement thermique, a l'indice de réfraction le plus faible (**Figure 25**). Par contre, le guide d'onde qui a cristallisé lors du dépôt (guide 1) a un indice de réfraction plus élevé que le guide d'onde ayant subi un traitement thermique (guide 9). Le guide 1 est celui pour lequel l'indice de réfraction est le plus élevé.

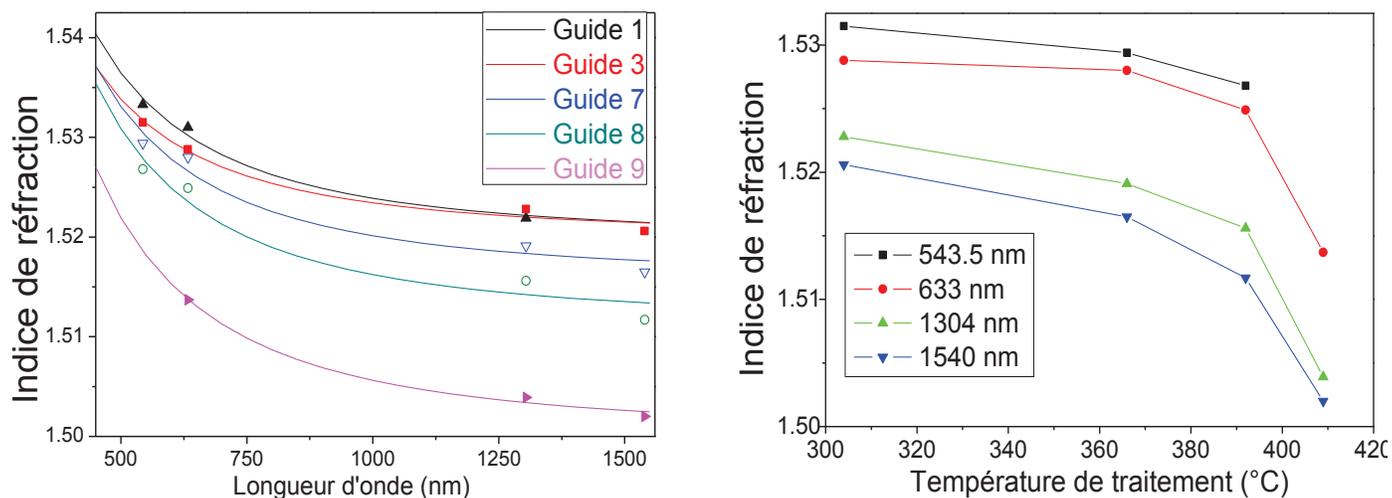


Figure 25 : a) Vérification de la loi de Cauchy pour les guides 3, 7, 8, 9
 b) variation de leurs indices en fonction de la température de traitement thermique

La **Figure 26** présente les images du guidage d'un guide cristallisé et d'un guide amorphe, on constate le guidage est meilleur sur le guide cristallisé avec moins de points diffusants.

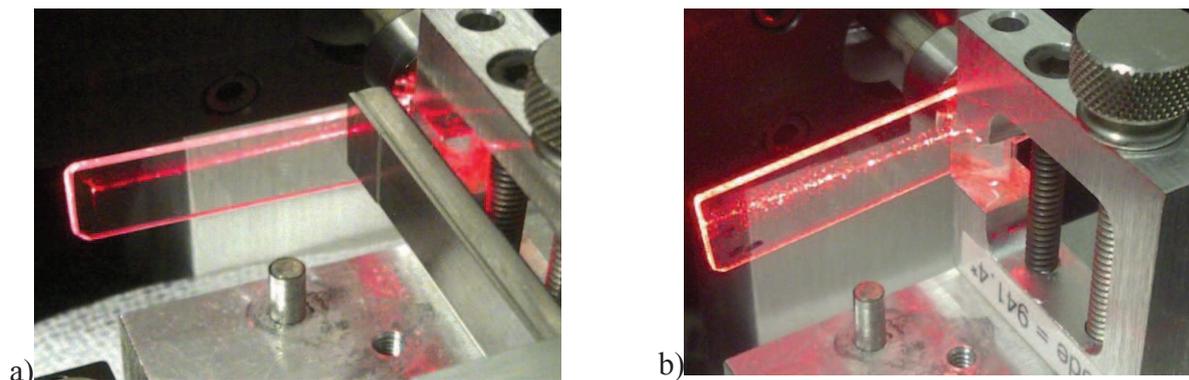


Figure 26 : Image du guidage à 633 nm a) guide 1 cristallisé b) guide 7 amorphe.

On constate que, quelque soit le guide d'onde, les valeurs d'indice de réfraction des modes TE et TM sont très proches pour chaque longueur d'onde (sauf pour le guide 6 sans ZrF_4). Cela indique que les guides d'onde planaires ZLA ne sont pas ou peu biréfringents. Il n'y a donc pas de contraintes mécaniques qui viendraient de la différence de coefficient de dilatation entre le verre déposé et le substrat.

La **Figure 27** montre les profils d'indice de quelques guides d'onde ZLA-co-dopés Pr^{3+} - Yb^{3+} . Les guides d'onde ont un profil à saut d'indice (step index). Cela permet de confirmer que les dépôts obtenus par co-évaporation sont homogènes sur la totalité de l'épaisseur.

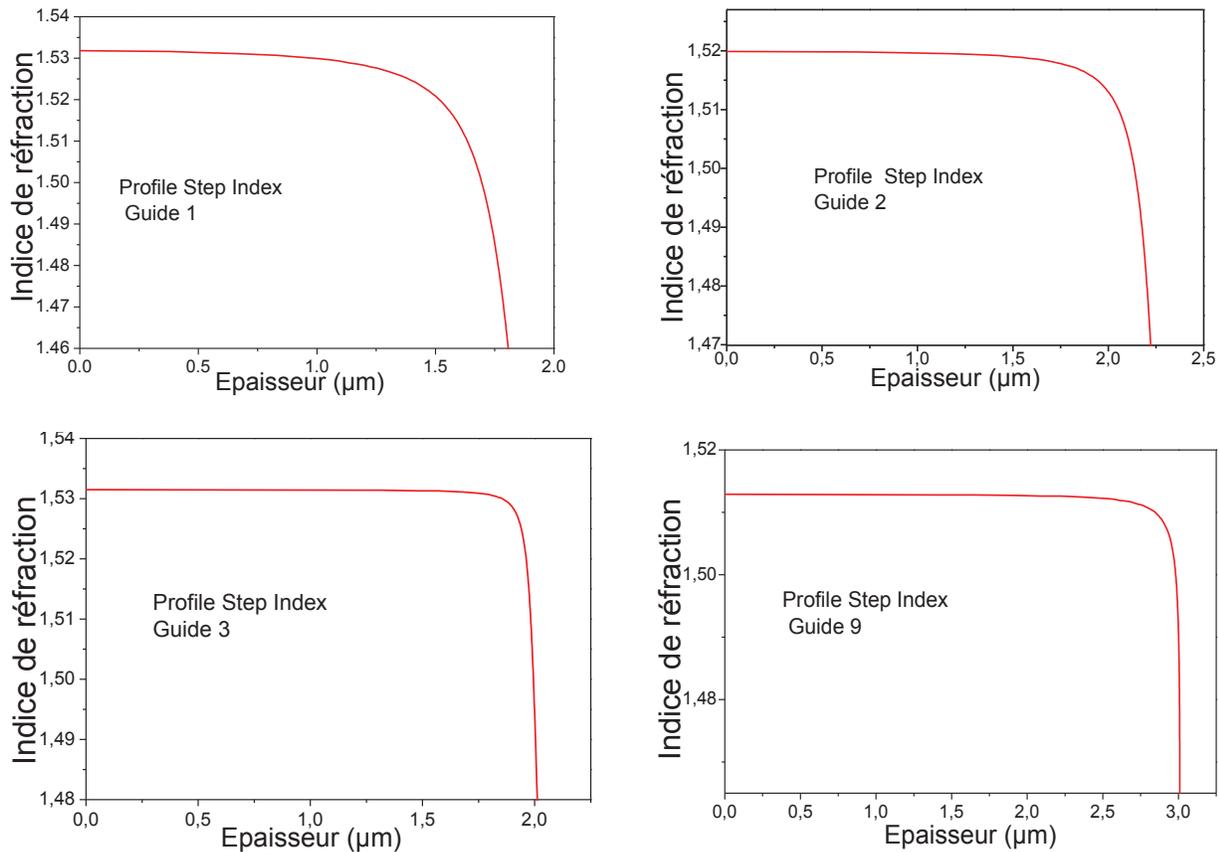


Figure 27 : Profil d'indice de quelques guides d'onde ZLA co-dopés $\text{Pr}^{3+} \text{Yb}^{3+}$ à 633 nm

6 -Conclusions

Dans cette partie nous avons présenté le dispositif de fabrication des couches minces et les différentes améliorations apportées au bâti d'évaporation. Nous avons fait un rappel des travaux qui ont été réalisés et les différents résultats obtenus. Le processus d'évaporation et les différentes étapes pour la fabrication de guide d'onde planaires ont été détaillés. La mise en place de microbalances à quartz a permis de contrôler la composition des guides d'onde au cours de l'évaporation. Nous avons présenté les différents guides d'onde ZLA codopés ($\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ / $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$) obtenus et une estimation du rapport des pressions de vapeur des composés a été obtenues. Ces guides d'ondes ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission et aussi optiquement par la méthode m-line. Il n'y a pas de différence entre les valeurs d'indice de réfraction des modes TE et TM sur les différents guides d'ondes. Le profil à saut d'indice confirme que les dépôts obtenus par co-évaporation sont homogènes sur la totalité de l'épaisseur.

REFERENCES

- [1] Josse, E., Fonteneau, G., Lucas, J., 1997. Low-phonon waveguides made by F^-Cl^- exchange on fluoride glasses. *Materials Research Bulletin* 32, 1139–1146.
- [2] M. Auwarter, Balzers, Liechtenstein. 1952, process for the manufacture of thin films, United state patent office. 2, 920, 002.
- [3] Mattox, D.M., 2002, Physical vapor deposition (PVD) processes. *Metal Finishing* 100, Supplement 1, 394–408.
- [4] Handbook of Chemistry and Physics, 1984, 64th edition, crc Press Inc. D186-187.
- [5] Olivier Péron, 2007, Guide d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés : élaboration par PVD et spectroscopie d'ions de terres rares, Thèse Université du Maine.
- [6] Jacoboni, C., Boulard, B., Baniel, P., Poignant, H., 1987 Vapor deposition of fluoride glasses. *Materials Science Forum*-19-20, 253-258.
- [7] Lebrasseur, E., Jacquier, B., Marco de Lucas, M, Josse, E., Adam, J, Fonteneau, G., Lucas, J., Gao, Y., Boulard, B., Jacoboni, C., Broquin, J. E, Rimet, R., 1998. Optical amplification and laser spectroscopy of neodymium-doped fluoride glass channel waveguides. *Journal of Alloys and Compounds* 275–277, 716–720.
- [8] Gao, Y., Boulard, B., Couchaud, M., Vasilief, I., Guy, S., Duverger, C., Jacquier, B., 2006. Preparation by PVD of Er/Ce-doped PZG fluoride glass channel waveguide for integrated optical amplifiers at 1.5 μm . *Optical Materials* 28, 195–199.
- [9] Perrot, O., Boulard, B., Jacoboni, C., 1993. Physical vapour deposition of rare-earth fluorides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 161, 23–26.
- [10] Mortier, M., Monteville, A., Patriarche, G., Mazé, G., Auzel, F., 2001. New progresses in transparent rare-earth doped glass-ceramics. *Optical Materials* 16, 255–267.
- [11] Boulard, B., Alombert-Goget, G., Savelii, I., Duverger-Arfuso, C., Gao, Y., Ferrari, M., Prudenzano, F., 2010. $Er^{3+}/Yb^{3+}/Ce^{3+}$ co-doped fluoride glass ceramics waveguides for application in the 1.5 μm telecommunication window. *Advances in Science and Technology* 71,16-21.
- [12] Camille Chauvin, 2010, Contribution à la mesure de température des matériaux sous choc modéré par pyrométrie optique, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique.
- [13] Shannon, R.D., Prewitt, C.T., 1970. Effective ionic radii and crystal chemistry. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 32, 1427–1441.
- [14] Kaiser, U., Kaiser, N., Weißbrodt, P., Mademann, U., Hacker, E., Müller, H., 1992. Structure of thin fluoride films deposited on amorphous substrates. *Thin Solid Films* 217, 7–16.

Chapitre 5

Caractérisations spectroscopiques

1 -Généralités

1.1 -Les ions de terre rare

Les terres rares (Rare Earth RE) ou lanthanides sont des éléments de la classification périodique ayant un numéro atomique Z compris entre 57 (Lanthane) et 71 (Lutécium). A cette liste viennent s'ajouter l'Yttrium et le Scandium pour leurs propriétés chimiques similaires. L'adjectif « rare » est trompeur car ils sont relativement abondants sur terre. Ces éléments sont connus pour leurs propriétés de luminescence et leurs propriétés magnétiques. A l'état fondamental, ils possèdent la configuration électronique du Xénon [$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$] à laquelle s'ajoute une sous-couche saturée $6s$, une sous-couche insaturée $4f$ et éventuellement un électron $5d$. Ils sont en général à l'état trivalent avec la configuration $[Xe] 4f^n$, mais on en trouve aussi certains dans des états divalents ($Eu^{2+} \dots$) et tétravalents ($Ce^{4+} \dots$). La configuration des ions de terre rare est identique pour les couches extérieures ($5s, 5p$) et ne diffère d'un élément au suivant que par l'addition d'un électron dans la couche profonde $4f$. Cette couche est protégée de l'extérieur par les sous-couches pleines $5p$ et $5s$ et est donc faiblement perturbée par l'environnement chimique (le champ cristallin). Ces ions possèdent tous des propriétés optiques remarquables, notamment des transitions électroniques $4f-4f$ donnant à température ambiante des bandes fines d'absorption et d'émission ainsi qu'une extinction thermique souvent inexistante. Les niveaux d'énergie $4f$ qui varient peu avec la matrice sont caractérisés par une durée de vie longue et des transitions entre ces différents niveaux allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Toutes ces propriétés font de ces ions des éléments de choix pour l'optique et la luminescence. La structure électronique des ions utilisés dans ce travail est présentée dans le **Tableau 1**; il s'agit du praséodyme, du thulium, de l'ytterbium et de l'erbium.

	Numéro atomique	Configuration électronique	
		élément	ion trivalent
Pr	59	$[Xe] 4f^3 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^2$
Er	68	$[Xe] 4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{11}$
Tm	70	$[Xe] 4f^{13} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$
Yb	71	$[Xe] 4f^{14} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{13}$

Tableau 1: Quelques éléments de terre rare et leurs configurations électroniques.

1.2 -Les niveaux d'énergie

1.2.1 -Les termes spectroscopiques

Les différents niveaux d'énergie peuvent être décrits en connaissant la structure électronique. Ils sont désignés par leur terme spectroscopique $^{2S+1}L_J$ selon la notation Russel Saunders,

avec - S : le moment résultant des couplages entre spins.

- L : le moment résultant des couplages entre orbitales.

- J : le moment cinétique total.

Pour les ions de terre rare, seuls les électrons de la couche $4f$ vont intervenir, compte tenu du fait que les moments cinétiques des couches complètes sont nuls. Les différentes perturbations auxquelles sont soumis les électrons $4f$ vont conduire à une dégénérescence des niveaux d'énergie avec des ordres de grandeur variables. D'une manière générale, la position des différents niveaux d'énergie de l'ion libre provient de la combinaison entre trois types d'interaction: l'interaction électron-noyau, la répulsion coulombienne entre les électrons et le couplage spin-orbite. La position de ces niveaux d'énergie est déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E \times \Psi \quad \text{Équation 1}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{E-S} + \hat{H}_{S-O} \quad \text{Équation 2}$$

avec : - \hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien total

- Ψ : la fonction d'onde spatiale

- E : l'énergie associée à l'ion

- \hat{H}_0 : l'Hamiltonien d'ordre zéro (ou de configuration) qui permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques.

- \hat{H}_{E-S} : l'Hamiltonien rendant compte des répulsions électroniques et lève la dégénérescence des niveaux énergétiques $4f$ en termes spectroscopiques notés ^{2S+1}L .

- \hat{H}_{S-O} : l'Hamiltonien caractéristique du couplage spin-orbite induisant la dégénérescence des niveaux ^{2S+1}L en sous-niveaux $^{2S+1}L_J$ avec $|L-S| \leq J \leq |L+S|$.

1.2.2 -L'effet du champ cristallin

L'ion de terre rare inclus dans une matrice subit une perturbation due au champ cristallin. Du fait de l'écrantage des électrons 4f par les électrons 5s et 5p, cette perturbation est faible. Chaque niveau $^{2S+1}L_J$ éclate en sous-niveaux appelés niveaux Stark dont le nombre dépend de la symétrie du site occupé par l'ion de terre rare. Dans les matrices vitreuses, on admet généralement que la symétrie est très basse, ce qui implique $2J+1$ niveaux Stark pour un nombre pair d'électrons 4f et $J+1/2$ niveaux Stark pour un nombre impair d'électrons 4f. La **Figure 1** montre l'éclatement des niveaux d'énergie dus aux différentes perturbations.

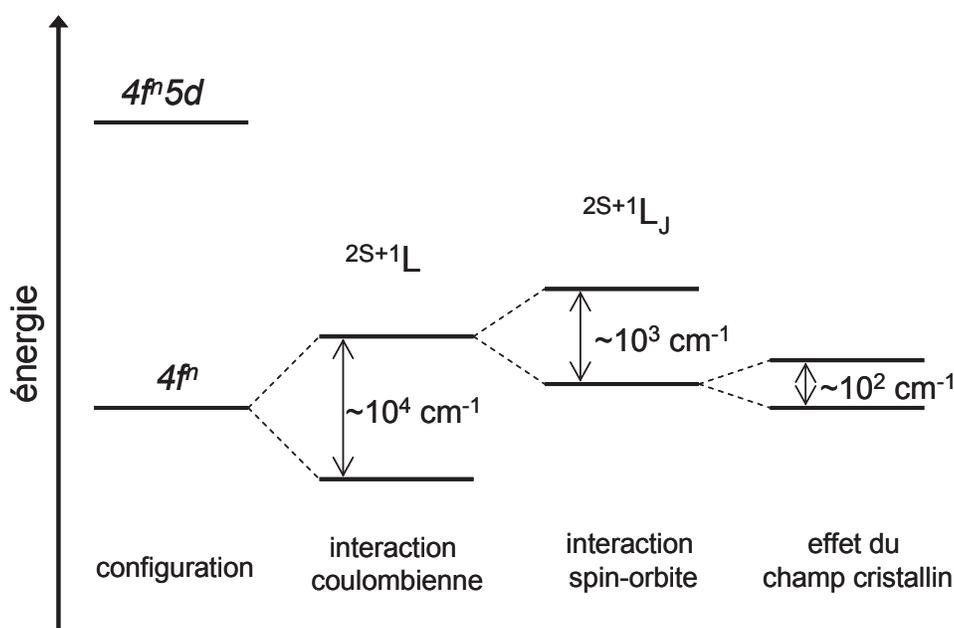


Figure 1 : Éclatement des niveaux d'énergie des éléments 4f dus aux différentes perturbations.

1.3 -Les transitions électroniques

On définit une transition électronique comme étant le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre, les niveaux étant ceux décrits dans le précédent paragraphe. Les transitions électroniques, essentiellement de nature dipolaire électrique ou dipolaire magnétique sont régies par les règles de sélection.

Les transitions dipolaires électriques entre niveaux f sont interdites par les règles de Laporte ($\Delta l = \pm 1$ et $\Delta L \leq 2l$, $\Delta S = 0$). Cependant, elles deviennent possibles dans les matériaux du fait du « mélange » des orbitales 4f et 5d de parités opposées, induit par l'effet du champ cristallin. On dit que les transitions sont forcées : la règle de sélection est alors $|\Delta J| \leq 2l$.

Les transitions dipolaires magnétiques entre niveaux f sont par contre autorisées si: $\Delta L = 0, 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0$ ou ± 1 .

Dans les matrices vitreuses, on peut observer les deux types de transitions. Leur intensité dépend de la symétrie des sites occupés par l'ion de terre rare.

Il existe des transitions radiatives impliquant l'absorption ou l'émission de photon et des transitions non-radiatives qui provoquent l'échauffement du matériau.

1.3.1 -L'absorption

Considérons une onde électromagnétique d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terre rare ; plusieurs processus peuvent se produire. Si l'énergie de l'onde incidente est proche de l'écart énergétique ΔE entre l'état fondamental E_1 et un état excité E_2 de l'ion de terre rare, celui-ci peut absorber un photon (**Figure 2**). N_1 et N_2 sont les populations respectives du niveau fondamental et du niveau excité.

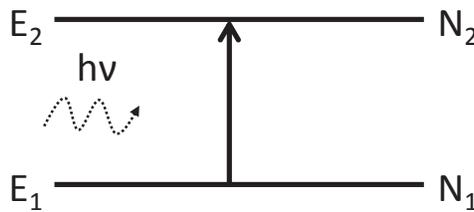


Figure 2 : Absorption d'un photon d'énergie $h\nu$.

Lors du processus d'absorption, il y a une variation de population entre le niveau fondamental et le niveau excité. Cette variation de population peut s'écrire de la forme:

$$\frac{dN}{dt} = -B_{12} \times \rho(\nu) \times N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad \text{Équation 3}$$

avec : - B_{12} : le coefficient d'Einstein, probabilité d'absorption spontanée par unité de temps,

- $\rho(\nu)$: la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident.

La section efficace d'absorption σ_{Abs} permet de comparer deux matériaux de concentration différente en ions actifs ; c'est l'absorption d'un rayonnement incident par ion actif. Lorsqu'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 traverse un matériau, une fraction du

rayonnement est absorbée par le milieu et une autre fraction est transmise. L'intensité transmise I se traduit par la relation suivante :

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha \times l}{\ln 10} \quad \text{Équation 4}$$

avec : - l : l'épaisseur du matériau ;

- α : le coefficient d'absorption.

La section efficace d'absorption σ_{Abs} s'obtient à partir de la densité optique (DO) ou absorbance du matériau qui est définie par:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha \times l}{\ln 10} = \frac{\sigma_{Abs} \times N_0 \times l}{2,3} \quad \text{Équation 5}$$

D'où

$$\sigma_{Abs} = \frac{2,3DO}{N_0 \times l} \quad \text{Équation 6}$$

avec : - N_0 : la concentration en ions de terre rare RE (ions.cm⁻³) définie par :

$$N_0 = \frac{[RE \text{ mol}\%] \times \rho \times N_a}{M} \quad \text{Équation 7}$$

- ρ : la masse volumique du matériau ;

- M : la masse molaire du matériau ;

- N_a : le nombre d'Avogadro ;

La section efficace d'absorption s'exprime en cm². De manière imagée, on peut dire qu'elle correspond à la surface absorbante; plus elle est élevée plus l'absorption est importante.

1.3.2 -L'émission

1.3.2.1 -L'émission spontanée

L'énergie absorbée par les ions de terre rare peut être restituée spontanément suivant une direction aléatoire (**Figure 3a**). Cela se fait soit par émission de lumière (transition radiative) soit par un dégagement de chaleur (transition non radiative).

1.3.2.2 -L'émission simulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E_2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques que le photon incident (**Figure 3b**). L'émission stimulée peut être vue comme un clonage de photons et nécessite l'inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire. Ce type d'émission est à la base du fonctionnement du laser.

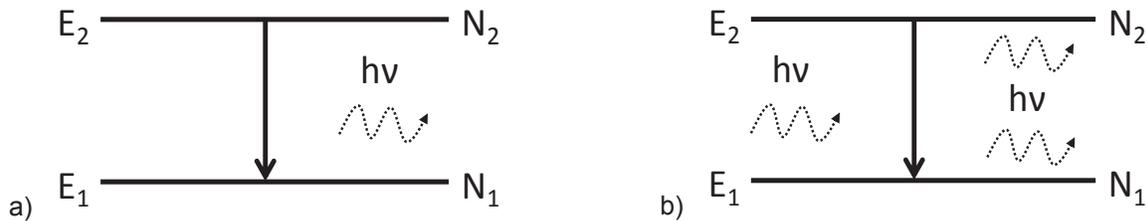


Figure 3 : a) Émission spontanée et b) émission stimulée pour un ion de terre rare.

1.3.2.3 -Les transitions radiatives

Les transitions radiatives sont les transitions électroniques qui s'accompagnent d'émission de photon. (**Figure 3**). On peut alors écrire la variation de population entre les deux niveaux :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21} \times N_2 = -\frac{dN_2}{dt} \quad \text{avec} \quad A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad \text{Équation 8}$$

avec : - A_{21} : le coefficient d'Einstein, probabilité d'émission spontanée par unité de temps ;

- τ_{rad} : la durée de vie radiative du niveau émetteur E_2 .

1.3.2.4 -Les transitions non radiatives

Les transitions non radiatives sont les transitions électroniques au cours desquelles il n'y a pas d'émission de photons. L'énergie est transférée à la matrice pour être absorbée par les vibrations de liaisons entre les atomes présents dans le milieu. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte [1].

La probabilité de relaxation non radiative W_{NR} est principalement liée à la relaxation multiphonon (MP) et aux transferts d'énergie. Comme pour les processus radiatifs, on peut caractériser cette probabilité de transition en fonction de la différence d'énergie ΔE et du nombre de phonons p de la matrice telle que :

$$W_{MP}^p(T) = W_{MP}^p(0) \times \left(1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) - 1} \right)^p \quad \text{Équation 9}$$

avec : $W_{MP}^p(0)$ la probabilité de transition à 0 K:

$$W_{MP}^p(0) = C \times \exp(-\alpha \Delta E) \quad \text{Équation 10}$$

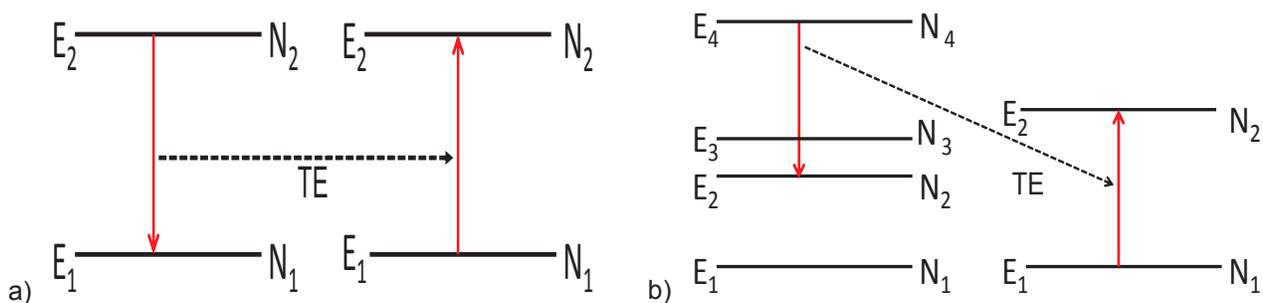
-C et α : des paramètres expérimentaux caractéristiques de la matrice.

$W_{MP}(0)$ est généralement donné par une loi semi-empirique dite « loi du gap »: la probabilité de relaxation multiphonon décroît exponentiellement avec l'augmentation de l'écart énergétique.

L'énergie de phonon d'un système correspond à l'énergie de vibration la plus élevée $\hbar\omega_{\max}$ dans la matrice. Pour la matrice ZLAG, les énergies de phonon sont centrées autour de 600 cm^{-1} [2]. On peut remarquer que la probabilité de transition non radiative décroît avec la différence d'énergie ΔE . Lorsque cette différence est telle que le nombre de phonons p nécessaire à la transition est inférieur à quatre, la probabilité de transition non radiative entre en compétition avec le processus radiatif [1].

1.3.2.5 -Les transferts d'énergie

Le transfert d'énergie est un processus de transition non radiatif suivant lequel un ion « donneur » ou « sensibilisateur » va céder son énergie à un ion voisin « accepteur » dans l'état fondamental. Ces ions peuvent être ou non de nature différente. On parle aussi de relaxation croisée quand à l'issue du transfert l'ion donneur se trouve toujours dans l'état excité. Quand la différence d'énergie entre les niveaux impliqués n'est pas la même, le processus assisté par des phonons (**Figure 4**). Ce transfert d'énergie est fonction de la distance entre l'ion donneur et l'ion accepteur qui diminue quand la concentration en ions augmente.



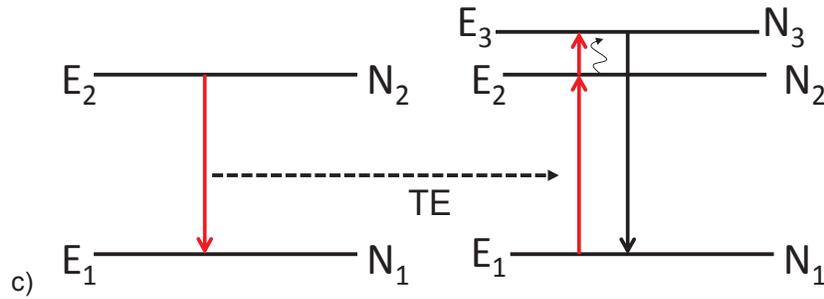


Figure 4 : a) Transfert d'énergie entre deux ions de terre rare ; b) mécanisme de relaxation croisée ; c) Transfert d'énergie assisté par des phonons.

1.3.2.5.1-Le quenching de concentration ou transfert d'énergie résonant

Lorsque la concentration en ions actifs augmente, les distances séparant ces ions diminuent. Les ions peuvent alors interagir sous l'influence de forces électrostatiques qui seront à l'origine du transfert d'énergie non radiatif. L'énergie peut être transférée entre ions de terre rare de proche en proche, jusqu'à la rencontre d'un ion « piègeur » de la matrice (impureté ou défaut). Cette énergie est alors dissipée sous forme de chaleur ; le processus ne conduit donc pas à une émission de photons. La diminution de la durée de vie en fonction de la concentration s'exprime alors par [3].

$$\tau_{\text{mes}} = \frac{\tau_0}{1 + \frac{9}{2\pi} \left(\frac{N}{N_0} \right)^2} \quad \text{Équation 11}$$

avec : - τ_0 : la durée de vie mesurée à faible concentration

- N_0 : la concentration critique pour laquelle les probabilités de quenching et d'émission d'un photon sont égales.

1.3.2.5.2Le transfert d'énergie par up-conversion ou APTE

L'up-conversion est un processus d'Addition de Photon par Transfert d'Énergie (APTE) mis en évidence par F. Auzel en 1966. C'est un phénomène qui intervient entre deux ions, dont l'un se trouve dans un état excité et l'autre à l'état fondamental ou les deux dans un état excité. Le premier peut alors transférer deux photons (ou plus) vers le second pour le faire passer à un état excité, ou encore l'ion donneur transfère un photon à l'accepteur qui passe d'un niveau excité à un autre niveau d'énergie plus élevé. Un autre type d'up-conversion est l'absorption séquentielle de deux photons par un même ion (**Figure 5**). Ces processus sont des phénomènes importants dans le cas de systèmes amplificateurs. En effet, ils peuvent accroître ou bien éteindre la fluorescence responsable de l'amplification. Grâce à leurs nombreux niveaux d'énergie, les ions de terres rares sont

d'excellents candidats pour le processus d'up-conversion. Plus la durée de vie de l'état intermédiaire est longue plus le processus d'up conversion est probable.

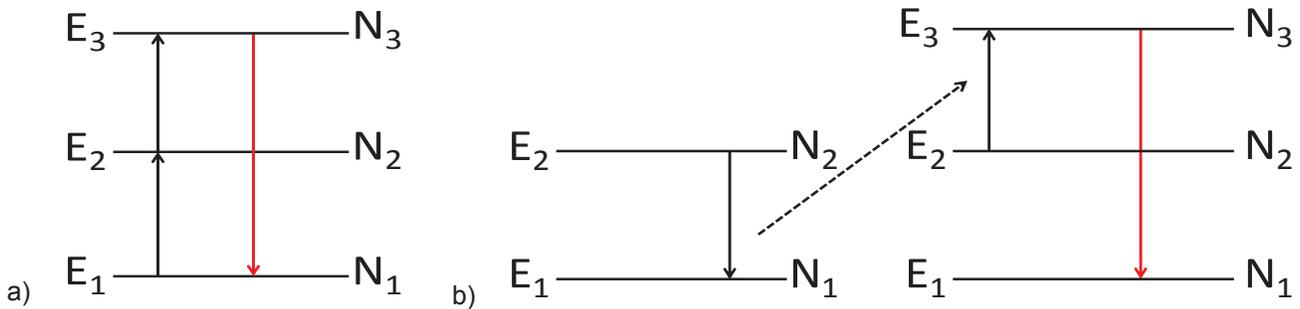


Figure 5 : a) Processus d'absorption séquentielle b) Processus d'addition de photon par transfert d'énergie

De nombreux systèmes mettant en jeu ce processus ont déjà été étudiés, spécialement pour la fabrication de source laser émettant dans le visible. Les premiers effets laser basés sur l'up-conversion ont été démontrés dans des cristaux qui devaient être refroidis à basse température ; de ce fait, ils étaient inadaptés pour d'éventuelles applications à température ambiante [4]. D'autres systèmes ont rapidement été développés, notamment avec des cristaux LiYF₄: Er³⁺ et LiLuF₄: Er³⁺ permettant d'obtenir des signaux intenses dans le vert à température ambiante [5-6-7]. Des matrices vitreuses ont également été étudiées, en particulier les verres fluorés qui présentent une faible énergie de phonon favorable au processus d'up conversion. Des émissions laser dans le bleu ont été observées avec le verre ZBLAN dopé Tm³⁺ [8], dans des fibres de verre ZBLAN dopé Er³⁺ [9]. Plus récemment, des verres d'oxy-fluorures ont été utilisés comme matrice [10].

Matrice	Terre Rare	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{ém}$ (nm)	Réf.
LiYF ₄	Er ³⁺	-	469,7-560,6	[5]
LiLuF ₄		970-980-810	552	[6-7]
ZBLAN	Tm ³⁺	1140	480	[8]
ZBLAN	Er ³⁺	800	552	[9]
Oxy-fluorures	Tm ³⁺	448	800-650	[10]

Tableau 2 : Émissions dans le visible de différents ions de terre rare.

Par ce processus, on peut transformer des photons infrarouge en photons visible voire ultra-violet. Le plus souvent, on utilise un codopage c'est-à-dire un mélange de deux ions actifs dans la matrice. L'ion sensibilisateur est utilisé pour l'absorption dans l'infrarouge (Yb^{3+} , Er^{3+} ...); il transfère son énergie à l'ion accepteur pour des émissions dans le visible (Pr^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , ...). Ce processus a été observé dans des cristaux KY_3F_{10} codopés $\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$ [11], des verres et vitrocéramiques d'oxy-fluorures codopés $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ [12], des verres à base de fluorindate codopés $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ [13], des verres de tellure codopés $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ [14] et des chlorures codopés $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ [15].

Dans l'objectif de réaliser des sources laser émettant dans le visible (émissions bleue, verte, orange et rouge) après excitation dans l'infrarouge, nous avons choisi un codopage avec le couple $\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$ (**Figure 6a**). L'ion ytterbium, qui possède une forte bande d'absorption vers 980nm, est utilisé comme sensibilisateur et l'ion praséodyme comme accepteur. D'autres ions de terre rare seront testés comme accepteur (Tm^{3+} , Er^{3+}) avec toujours l'ion ytterbium comme sensibilisateur.

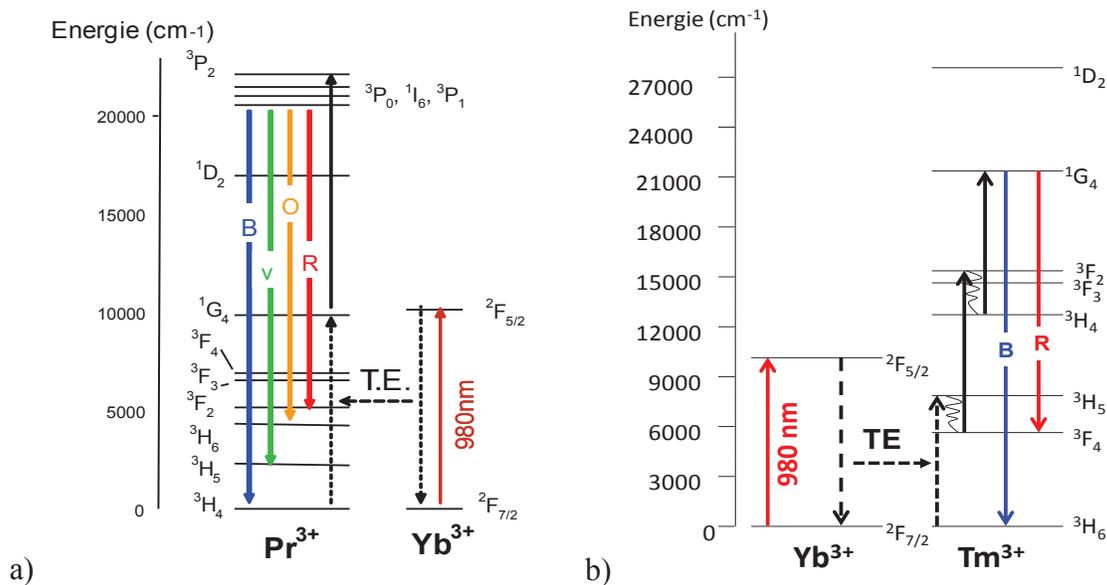


Figure 6: Processus d'up-conversion dans le visible entre les ions a) ytterbium et praséodyme b) ytterbium et thulium.

1.3.2.5.3-Relaxation croisée

Le transfert d'énergie est dit par relaxation croisée lorsqu'à la fin du transfert, l'ion donneur se trouve toujours dans un état excité. Ce mécanisme est notamment mis en jeu dans les systèmes codopés. Quand le transfert a lieu entre deux ions de même nature, on parle d'auto-extinction (**Figure 4b**).

1.3.2.5.4-Le transfert d'énergie par down-conversion

Le processus de down-conversion ou quantum cutting est exactement l'inverse du processus d'up-conversion. Il permet de produire deux photons (ou plus) de basse énergie à partir d'un photon de haute énergie. Ce processus peut faire intervenir un seul ou plusieurs ions actifs.

Le processus à un ion de terre rare est un mécanisme correspondant à l'émission séquentielle de deux photons. Il a été observé dans les cristaux YF_3 et NaYF_4 dopés Pr^{3+} [16-17]. Il peut se produire avec d'autres ions de terre rare comme Er^{3+} ou encore Eu^{3+} mais à cause des problèmes d'efficacité, ces systèmes à un ion ont été abandonnés au profit de systèmes à deux ions plus prometteurs [18].

Le processus à deux ions correspond à un phénomène de transfert d'énergie. L'ion donneur va céder son énergie à l'ion accepteur qui par la suite émettra deux photons ou plus. Si la probabilité d'absorption de l'ion accepteur est grande et si le rendement du transfert est élevé on peut obtenir des rendements quantiques globaux proches de 200%. Un rendement quantique de 190% a été obtenu sur les cristaux de LiGdF_4 et GdF_3 dopés Eu^{3+} excitant le matériau dans l'UV à 200 nm [18].

Beaucoup de couples d'ions de terre rare et de matrices ont été étudiés. C'est ainsi que l'effet de down-conversion a été observé sur des cristaux utilisant le couple $\text{Sm}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ [19], des vitrocéramiques et des cristaux d'oxydes avec le couple $(\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+})$ [20-21]. Des cristaux avec le couple $\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$ [22-23-24] ont été étudiés dans la littérature.

Matrice	Terre rare	λ_{abs} (nm)	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	Rendement (%)	Réf.
YPO_4 , $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ LaP_3O_9	$\text{Sm}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$	405-480	600-650	-	[19]
oxyfluorures / CaF_2	$\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$	480	950-1100	155	[20]
Y_2O_3		483	~1000	137	[21]
KY_3F_{10}	$\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$	440-480	~1000	197	[23]

Tableau 3: Résumé des travaux dans la littérature sur le processus de down-conversion.

Le mécanisme de down-conversion est notamment mis à profit pour produire des photons infrarouge (~1000nm) pour les cellules photovoltaïques. L'ion Yb^{3+} est l'ion émetteur du fait qu'il possède une seule transition dans l'infrarouge à 980 nm. La **Figure 7** présente le mécanisme de down-conversion entre les ions praséodyme et ytterbium sous excitation dans le bleu à 440nm.

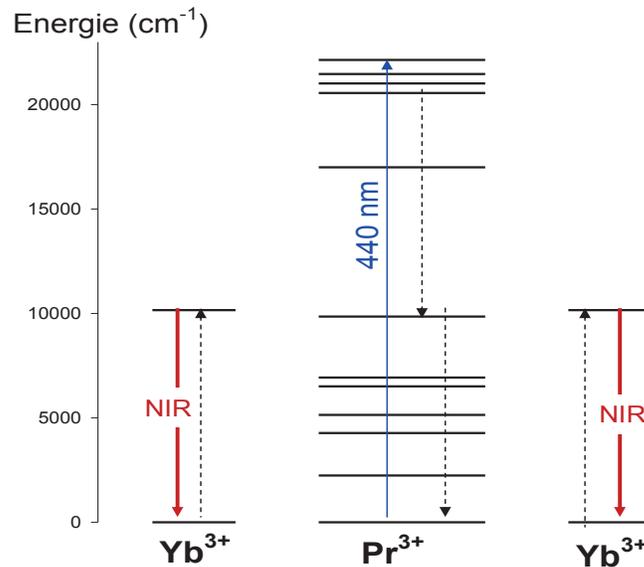


Figure 7: Processus de down-conversion entre les ions praséodyme et ytterbium

2 -Les différentes caractérisations spectroscopiques

Une grande partie des caractérisations spectroscopiques a été effectuée à Trente en Italie à l'institut de photonique et nanotechnologie, en collaboration avec l'équipe de Maurizio Ferrari :

- spectre d'absorption à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 5000 ;
- spectre d'émission des échantillons massifs par excitation directe à 476nm (laser Ar^+) ou indirecte à 980 nm (diode laser). On recueille la lumière émise à 90° (**Figure 8**).

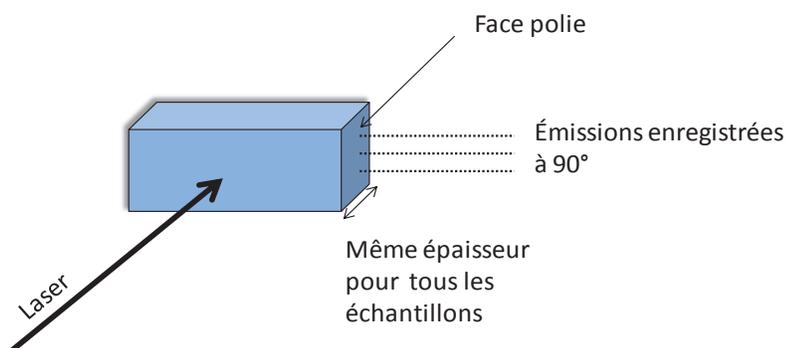


Figure 8 : Enregistrement des spectres de luminescence des échantillons massifs.

- spectre d'émission des guides d'onde en configuration guidée (**Figure 9**). Cette géométrie permet d'augmenter de façon importante le signal, du fait de la forte densité d'énergie confinée dans la couche guidante. Par ailleurs, le signal n'est pas pollué par la luminescence du substrat CaF_2 qui contient des impuretés Er^{3+} . La lumière excitatrice est injectée dans le guide d'onde à l'aide d'un prisme. On excite le mode TE_0 .

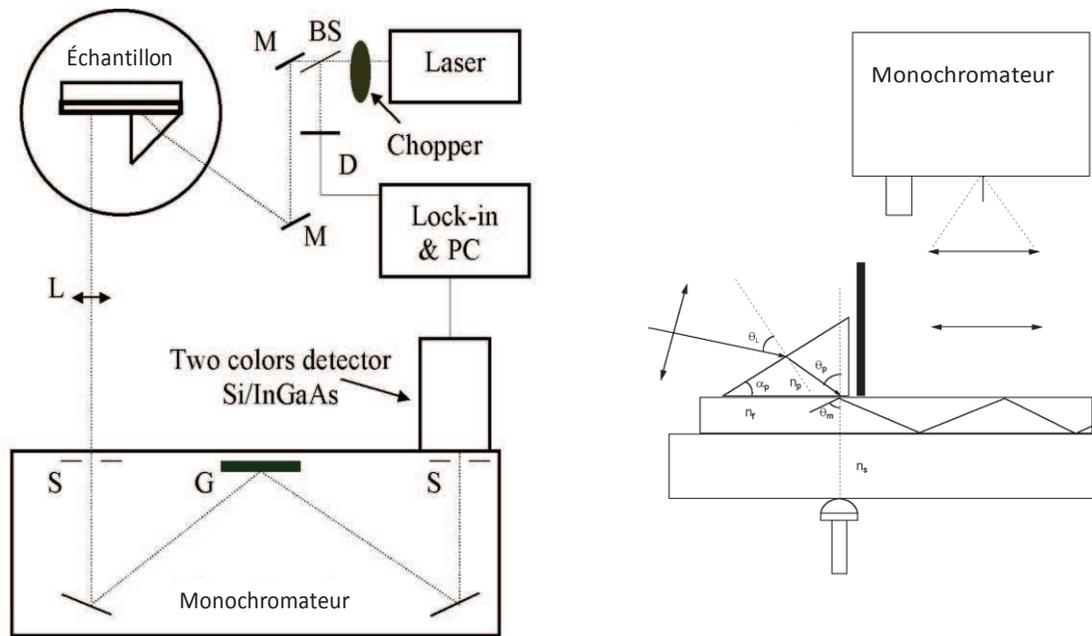


Figure 9 : Montage expérimental utilisé pour les mesures de luminescence en configuration guidée.
 S : fente - G : réseau - L : lentille - M miroir : BS séparateur de faisceau - D : diode laser

L'autre partie a été réalisée à l'Université Rennes 1 dans l'équipe Verres et Céramiques avec l'aide de Virginie Nazabal, Mélinda Olivier et Céline Ducoin :

- spectre d'émission et déclin de luminescence à l'aide d'un fluorimètre Edinburg Instruments Ltd. F920. Une lampe au Xénon est la source excitatrice.
- spectre de transmission à l'aide d'un spectrophotomètre Perking Elmer Lambda 1050 opérant entre 200nm et 3,5 μm et un spectrophotomètre Brucker Vector 22 opérant entre 2 et 25 μm .

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante. Les conditions d'analyses seront précisées avant chaque caractérisation.

Les échantillons massifs ont été polis à l'aide d'un aérosol contenant des grains de diamant jusqu'à 1 μm . L'épaisseur des échantillons des verres et des céramiques d'une même série est la même afin de pouvoir comparer les intensités d'émission. L'injection se fait à 1 mm de la surface (**Figure 8**).

Afin de trouver la concentration optimale en praséodyme pour des émissions dans le visible, nous avons tout d'abord étudié les verres mono-dopés Pr^{3+} . Une série de verre ZLAG- $x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0,25; 0,5; 1; 2; 3$) a été synthétisée.

2.1 -Les verres ZLAG massifs dopés Pr^{3+}

L'émission dans le visible de l'ion Pr^{3+} peut être obtenue soit par pompage direct dans le bleu ou par up-conversion. Les deux types d'excitation vont être comparés. Nous allons tout d'abord caractériser les verres mono-dopés Pr^{3+} .

2.1.1 -Spectre d'absorption de Pr^{3+}

Le spectre d'absorption a été mesuré sur le verre ZLAG-5B dopé 0,5% Pr^{3+} entre 400nm et 2500 nm. Le résultat est présenté sur la **Figure 10**. Les transitions observées correspondent à l'absorption du niveau fondamental $^3\text{H}_4$ vers les niveaux d'énergie supérieurs ; leurs positions sont cohérentes avec celles observées dans les verres de fluorozirconate [25,26]. Le **Tableau 4** donne les longueurs d'onde correspondant à ces bandes d'absorption.

Transition $^3\text{H}_4 \rightarrow$	Longueur d'onde ($\pm 0,5$ nm)	Energie (cm^{-1})
$^3\text{P}_2$	442	22624
$^3\text{P}_1, ^3\text{I}_6$	466	21459
$^3\text{P}_0$	478	20921
$^1\text{D}_2$	588	17007
$^1\text{G}_4$	962	10395
$^3\text{F}_4$	1446	6916
$^3\text{F}_3$	1535	6515
$^3\text{F}_2$	1947	5136

Tableau 4 : Longueurs d'onde des transitions à partir de $^3\text{H}_4$ et Energies des niveaux de l'ion Pr^{3+} .

On observe une bande d'absorption intense à 442 nm qui correspond à la transition du niveau fondamental 3H_4 vers le niveau excité 3P_2 du praséodyme ; cette longueur d'onde peut être utilisée pour un pompage direct dans le bleu.

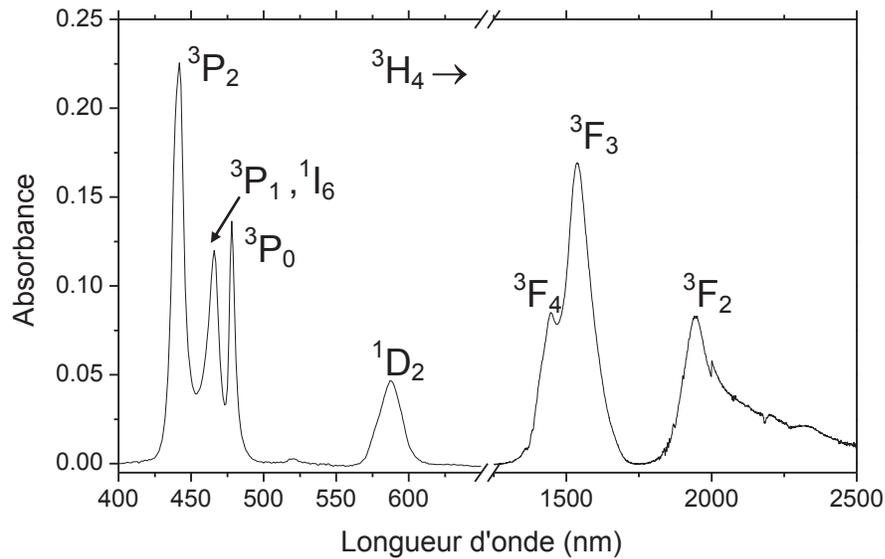


Figure 10 : Spectre d'absorption visible-NIR d'un verre ZLAG-5B-0,5Pr³⁺.

2.1.2 - Spectres d'émission et durée de vie

La **Figure 11** présente les spectres d'émission dans le visible des verres ZLAG-xPr³⁺ (x allant de 0,25 à 3mol%) sous excitation dans le bleu à 440 nm. Tous les spectres ont la même allure et on constate qu'il n'y a pas d'extinction de luminescence jusqu'à 3% de Pr³⁺. Le pompage à 440 nm permet l'excitation du niveau 3P_2 . Du fait de la faible différence énergétique avec les niveaux inférieurs (3P_1 , 1I_6) et 3P_0 , il se produit une transition non radiative vers ces niveaux ; le plus peuplé est le niveau le plus bas 3P_0 . Comme attendu, on observe les bandes d'émission dans le bleu (à 478nm), le vert (à 520 et 534 nm), l'orange (à 603 nm) et le rouge (à 634 nm) ; elles proviennent toutes du niveau 3P_0 , à l'exception de l'émission verte à 520 nm qui provient de 3P_1 . L'émission dans l'orange et le rouge peut être aussi obtenue à partir du niveau 1D_2 [26-27-28]. On constate que les bandes d'émission dans le bleu et l'orange s'élargissent avec la concentration en praséodyme. On note aussi une diminution de l'intensité de l'émission bleue par rapport aux émissions orange et rouge avec la concentration en praséodyme, ce qui est caractéristique d'une relaxation croisée entre les ions Pr³⁺ [29]. La superposition des spectres d'absorption et d'émission (**Figure 12**) montre la possible réabsorption de l'émission dans le bleu à 478 nm.

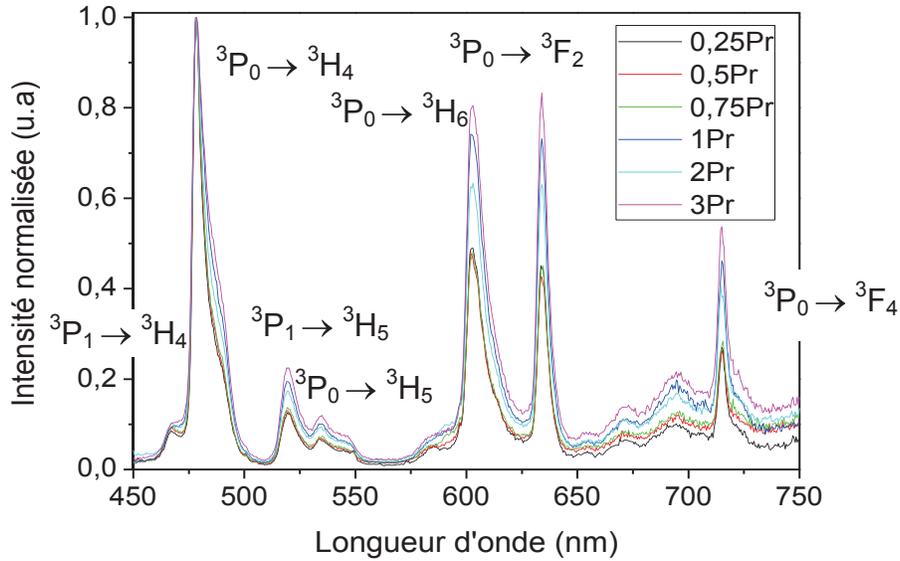


Figure 11 : Spectres de luminescence dans le visible des verres ZLAG xPr^{3+} après excitation à 440 nm.

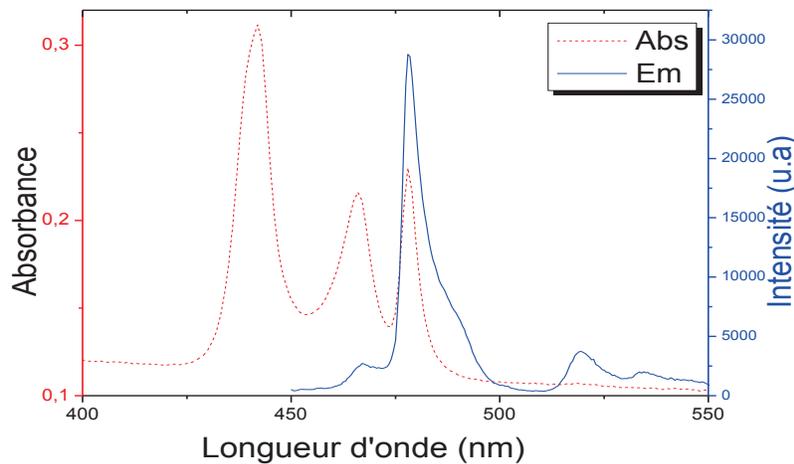


Figure 12 : Superposition des spectres d'absorption et d'émission d'un verre ZLAG-0,5Pr $^{3+}$.

Nous avons étudié le déclin de la luminescence à 478 nm du niveau 3P_0 afin de déterminer la concentration optimale en Pr^{3+} pour l'émission dans le visible et de suivre les effets (quenching, ...) dus à la concentration. La **Figure 13a** présente l'évolution de la luminescence du niveau 3P_0 du praséodyme en fonction du temps. Les courbes de déclin de luminescence sont ajustées à l'aide d'une simple exponentielle. On obtient une durée de vie de 37 μs pour le verre ZLAG-0,5Pr $^{3+}$, identique à la valeur obtenue pour ZBLA-0,5Pr $^{3+}$ [29] et supérieure à celle obtenue pour KY $_3$ F $_{10}$ -0,4Pr $^{3+}$ (34 μs) [30] et KY $_3$ F $_{10}$ -0,5Pr $^{3+}$ (32 μs) [23]. La chute brutale de la durée de vie en fonction de la concentration fait penser un à processus de quenching de concentration. Cependant, la variation

linéaire de l'inverse de la durée de vie en fonction de la concentration en Pr^{3+} jusqu'à 2mol% est compatible avec un processus de relaxation croisée (**Figure 13b**) [29]; à plus forte concentration, le quenching de concentration est plus probable. La relaxation croisée peut intervenir entre deux ions Pr^{3+} suivant ce mécanisme : $(^3\text{P}_0, ^3\text{H}_4) \rightarrow (^1\text{G}_4, ^1\text{G}_4)$ et $(^3\text{P}_0, ^3\text{H}_4) \rightarrow (^3\text{H}_4, ^1\text{D}_2)$, d'où la diminution de l'intensité de l'émission bleue par rapport à l'orange et au rouge lorsque la concentration en Pr^{3+} augmente [29].

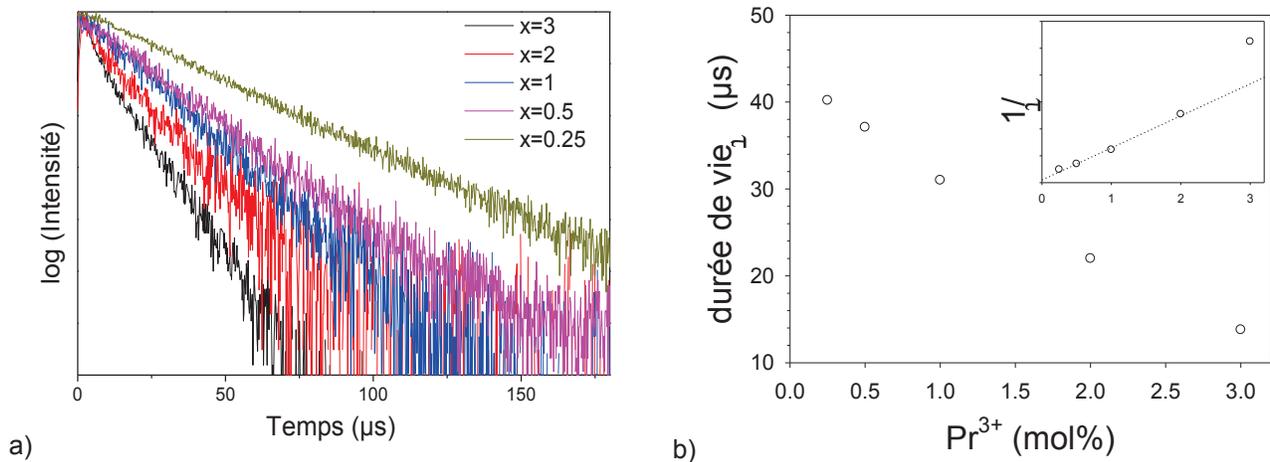


Figure 13 : a) Courbes de déclin du niveau $^3\text{P}_0$ de Pr^{3+} à 478 nm pour les verres ZLAG- $x\text{Pr}^{3+}$ sous excitation à 440 nm ; b) Variation de la durée de vie τ en fonction de la concentration en praséodyme (en encadré : variation de $1/\tau$ avec la concentration pour la mise en évidence du mécanisme de relaxation croisée).

2.2 -Les verres ZLAG codopés Pr^{3+} - Yb^{3+}

Pour une émission optimale dans le visible, il faut avoir un compromis entre une bonne qualité optique, une absorption suffisante, une durée de vie de l'état excité assez longue et des émissions assez intenses. Nous avons choisi de travailler avec une concentration en praséodyme de 0,5mol% ; la durée de vie du niveau $^3\text{P}_0$ est de 37 μs . Afin de déterminer le dopage optimal en Yb^{3+} , deux séries de verres ZLAG et ZLAG-10B codopés $0,5\text{Pr}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$ (avec $x = 0, 1, 2, 3, 5$ mol%) ont été étudiées.

2.2.1 -Les spectres d'absorption

Sur la **Figure 14**, on présente la section efficace d'absorption d'un verre ZLAG codopé $0,5\text{Pr}^{3+}$ - 3Yb^{3+} . Outre les bandes d'absorption de Pr^{3+} vues précédemment, on observe la bande d'absorption caractéristique de Yb^{3+} vers 975 nm dans l'infrarouge qui correspond à la transition du niveau fondamental $^2\text{F}_{7/2}$ vers le niveau excité $^2\text{F}_{5/2}$. Cette bande intense sera utilisée pour exciter les

échantillons afin d'obtenir la luminescence des ions Pr^{3+} dans le visible par transfert d'énergie. Les bandes d'absorption de Yb^{3+} ont la même allure, quelque soit la concentration. Dans la même région, on observe en général une bande d'absorption de Pr^{3+} due à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$; sa contribution au spectre d'absorption est faible.

La **Figure 15** présente l'évolution du coefficient d'absorption à 975 nm pour les différents verres. Il varie linéairement en fonction de la concentration en Ytterbium. On note une pente plus faible, et donc une section efficace plus faible pour le verre ZLAG-10B par rapport au verre ZLAG.

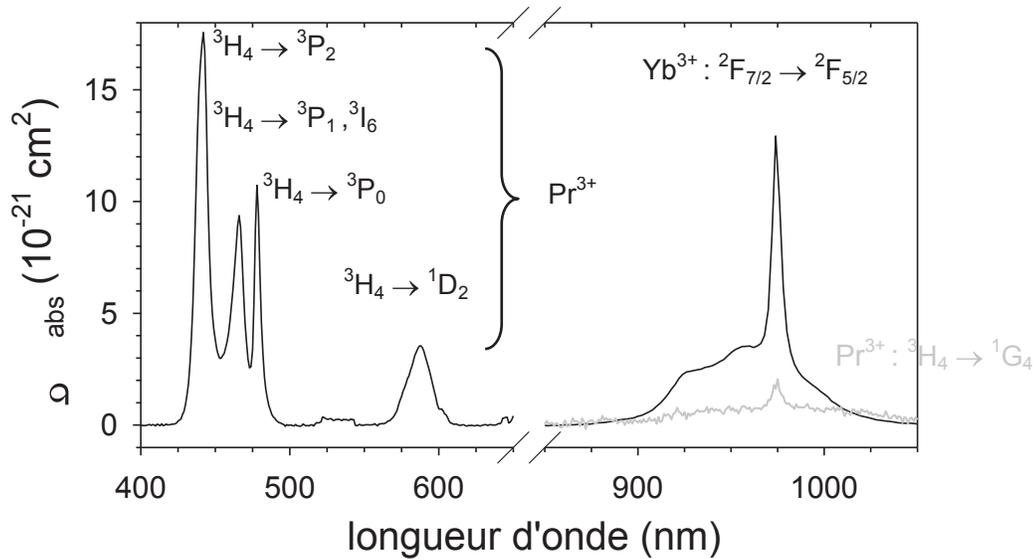


Figure 14 : Sections efficaces d'absorption du verre ZLAG-0,5 Pr^{3+} -3 Yb^{3+} (—) et du verre mono-dopé 0,5 Pr^{3+} (---).

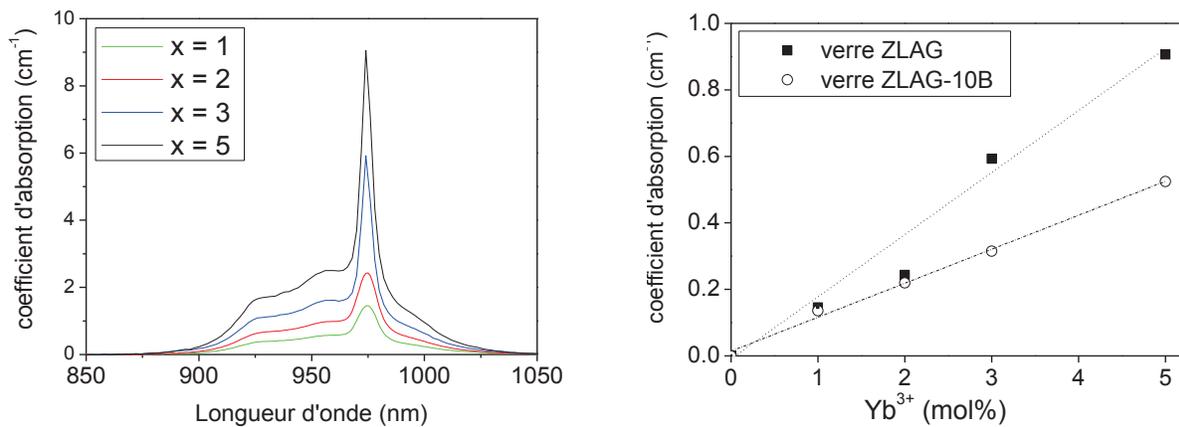


Figure 15 : a) Coefficient d'absorption des verres ZLAG 0,5 Pr^{3+} - $x\text{Yb}^{3+}$; b) variation du coefficient d'absorption à 974 nm des verres ZLAG et ZLAG-10B en fonction de la concentration en Yb^{3+} .

Le **Tableau 5** présente les valeurs de section efficace d'absorption des verres codopés $0,5\text{Pr}^{3+}$ $x\text{Yb}^{3+}$ à 974 nm. On constate des valeurs légèrement plus élevées pour le verre ZLAG par rapport au verre ZLAG-10B, notamment à forte concentration en ion Yb^{3+}

YbF ₃ (mol%)	σ_{abs} (10^{-20}cm^{-2})	
	Verre ZLAG	Verre ZLAG-10B
1	1,0	0,8
2	0,8	0,9
3	1,3	0,7
5	1,2	0,7

Tableau 5 : Section efficace d'absorption de Yb^{3+} à 975 nm dans les verres ZLAG et ZLAG-10B.

2.2.2 -Luminescence par up-conversion et durée de vie

Les mesures de luminescence dans le visible par up-conversion sont réalisées sur les verres ZLAG codopés $0,5\text{Pr}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$. La source d'excitation est une diode laser infrarouge émettant à 980nm ; la puissance de la pompe est de 100mW. Après excitation de l'ytterbium vers le niveau $^2\text{F}_{5/2}$, celui transfère son énergie aux ions Pr^{3+} .

2.2.2.1 -Effet de la concentration en Yb^{3+}

La **Figure 16** présente le spectre d'émission pour le verre ZLAG codopé $0,5\text{Pr}^{3+}$ - 1Yb^{3+} . Tous les spectres (non représentés) ont la même allure, quelque soit la concentration en Yb^{3+} . On retrouve les émissions dans le bleu (478,5 nm), l'orange (602,5) nm, le rouge à 634 nm déjà observées avec le pompage direct dans le bleu des ions Pr^{3+} (**Figure 17**). Par contre, les bandes d'émission dans le vert sont cachées par une forte émission due à des impuretés erbium. Cette pollution assez fréquente provient des fluorures de terre rare présents dans le verre; les propriétés physico-chimiques similaires des terres rares rendent leur séparation assez délicate. Ce type de pollution a déjà été observé sur des verres dopés terre rare [31, 32, 33, 34]. P. Goldner et al ont estimé le taux d'impureté en Er^{3+} à 10 ppm dans un verre ZBLAN dopé $2,5\%\text{Yb}^{3+}$, préparé à partir de fluorures de terre rare de pureté 4N [34]. Dans notre cas, la luminescence de l'ion Er^{3+} est observée dans un verre ZLAG sans YbF_3 ; la pollution provient sûrement de LaF_3 . Compte tenu de la pureté des fluorures utilisés (3N ou 4N) et de la proportion en LaF_3 dans le verre ZLAG (~23%), le taux d'impureté en Er^{3+} pourrait atteindre 0,1 mol%.

Les émissions de Pr^{3+} ne sont pas observées dans le verre mono-dopé Pr^{3+} après excitation à 980nm, ce qui prouve le transfert d'énergie de l'ytterbium vers le praséodyme. Par contre, la luminescence de l'impureté Er^{3+} est présente; elle s'explique par l'absorption séquentielle de deux photons de même énergie qui fait passer l'erbium de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ au niveau excité $^4\text{F}_{7/2}$, puis des transitions non radiatives amènent alors vers les niveaux $^3\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ [35]. En présence de Yb^{3+} , un transfert d'énergie classique par up-conversion de l'ytterbium vers l'erbium est possible [36].

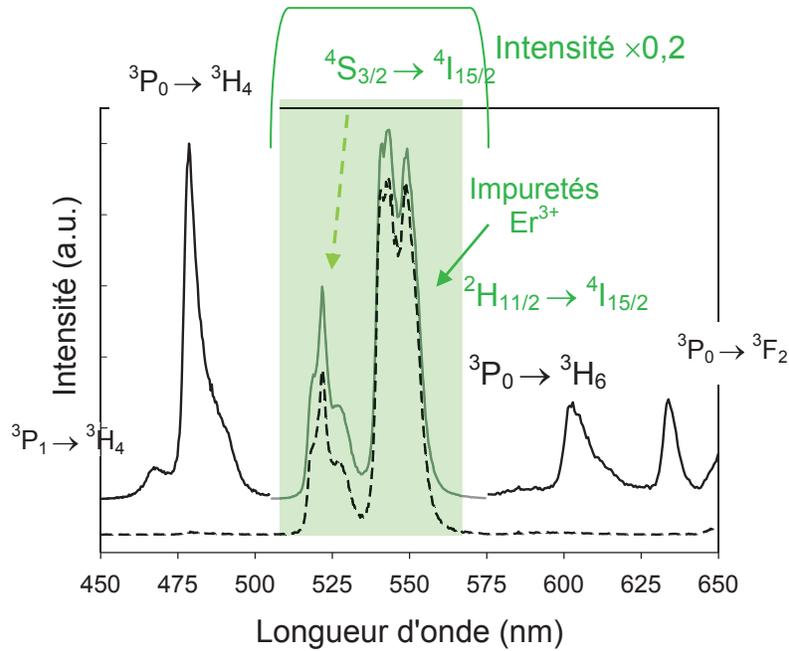


Figure 16: Spectres d'émission dans le visible du verre ZLAG $0,5\text{Pr}^{3+}-1\text{Yb}^{3+}$ (—) et du verre mono-dopé Pr^{3+} (----) après excitation à 980 nm.

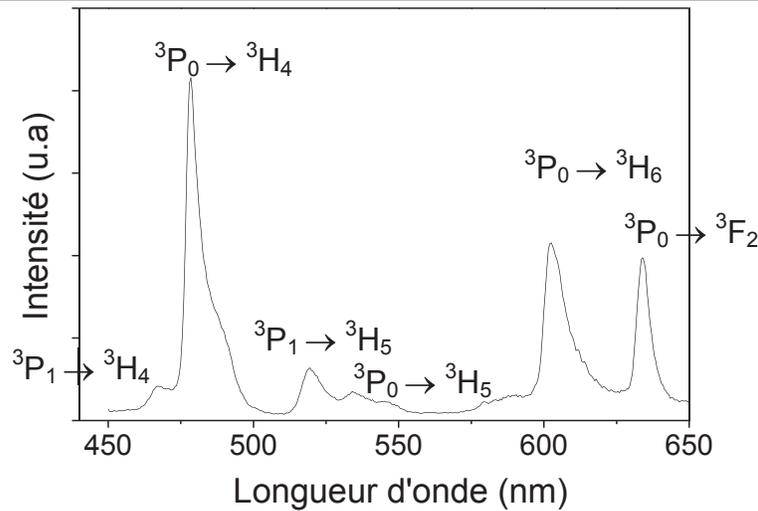


Figure 17 : Spectre de luminescence dans le visible du verre ZLAG co-dopé 0,5Pr³⁺-1Yb³⁺ après excitation à 440 nm.

La suite du travail concerne la détermination de la concentration optimale en ion ytterbium dans la matrice ZLAG. Afin de pouvoir comparer les intensités de luminescence pour les différents dopages en Yb³⁺, la concentration en Pr³⁺ est constante et égale à 0,5 mol%, les échantillons de même épaisseur sont placés au même endroit dans le montage de luminescence.

La **Figure 18** montre la variation de l'intensité des émissions dans le visible (bleue, orange et rouge) en fonction de la concentration en ytterbium. On voit que les intensités varient linéairement jusqu'à une concentration égale à 2mol % en Yb³⁺. Ce comportement a été observé dans des matrices en verre de fluorindate co-dopées Pr³⁺-Yb³⁺ où l'intensité varie linéairement jusqu'à une concentration de 1 mol% en Yb³⁺ [37]. Il correspond au transfert d'un seul photon de l'ytterbium vers le praséodyme : ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^3H_4(\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^1G_4(\text{Pr}^{3+})$. Ensuite, l'ion praséodyme se trouvant à l'état excité 1G_4 absorbe un photon pour passer à l'état 3P_0 qui peut alors émettre dans le visible [37]. Pour une concentration supérieure à 2mol% en Yb³⁺, on observe un effet de « saturation » qui semble plus important dans le bleu par rapport à l'orange et au rouge, bien que ces émissions proviennent toutes du même niveau 3P_0 . Ceci peut être lié à un phénomène de réabsorption dans le bleu, compte tenu de la superposition des spectres d'absorption et d'émission vers 478 nm (**Figure 12**). Deux hypothèses peuvent expliquer l'effet de « saturation » ; soit il y a un transfert inverse de Pr³⁺ vers Yb³⁺, soit il y a un quenching de concentration pour l'ion Yb³⁺ [37] caractérisé par une diminution de la durée de vie du niveau excité ${}^2F_{5/2}$. La mesure de la durée de vie de ce niveau devrait permettre de confirmer ou non cette hypothèse. Cependant, les études de down-conversion présentées plus loin (**voir § 2.12**) montrent que le transfert inverse contribue au processus de saturation.

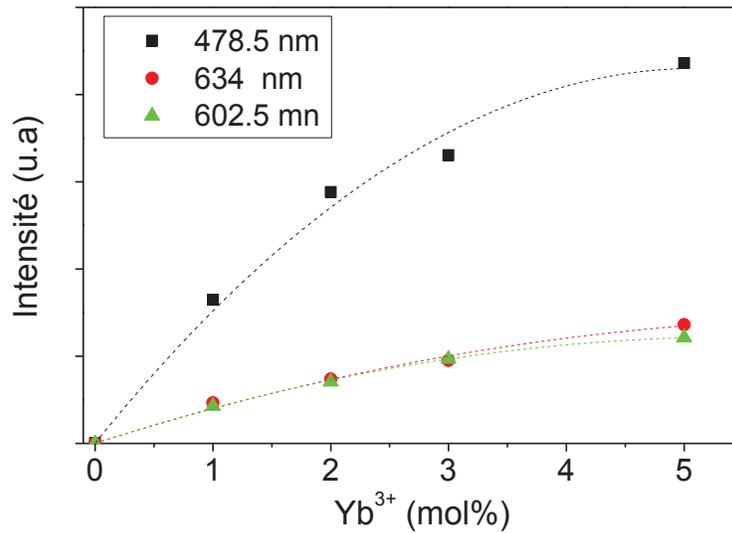


Figure 18 : Intensité des émissions dans le visible en fonction de la concentration en ytterbium des verres ZLAG codopés $0,5Pr^{3+}-xYb^{3+}$; les courbes en pointillé servent de guide pour l'œil.

Une autre série de verres ZLAG présentant une concentration plus élevée en Pr^{3+} : $0,75Pr^{3+}-xYb^{3+}$ avec $x = 1, 5$ et 10 mol% a été étudiée. La **Figure 19** montre la variation de l'intensité des émissions dans le visible (bleue, orange et rouge) en fonction de la concentration en ytterbium. Le nombre limité de concentrations en Yb^{3+} ne permet pas une étude fine. Cependant, on voit qu'une forte concentration en Yb^{3+} (10mol%) diminue fortement l'intensité et ne semble donc pas intéressante pour l'émission dans le visible.

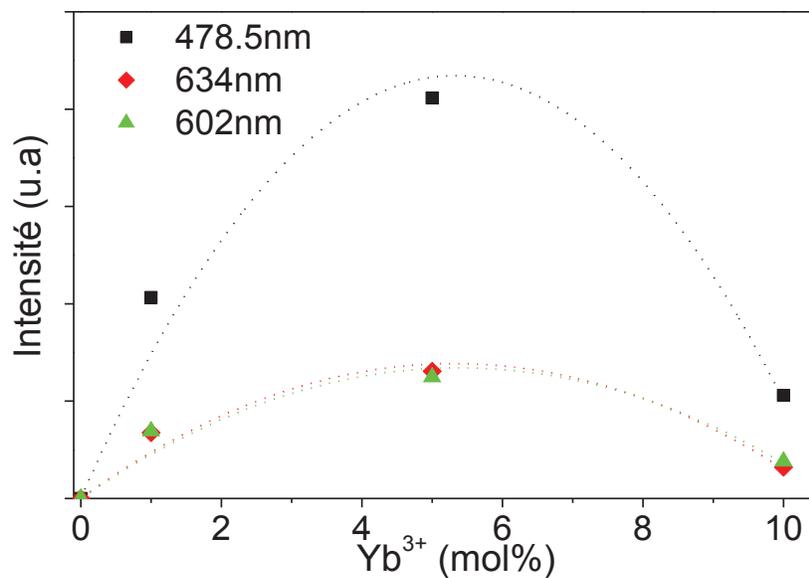


Figure 19 : Intensité des émissions dans le visible en fonction de la concentration en ytterbium pour les verres ZLAG co-dopés $0,75Pr^{3+}-xYb^{3+}$; les courbes en pointillé servent de guide pour l'œil.

2.2.2.2 -Effet de la concentration en Pr^{3+}

Nous avons testé une concentration supérieure en Pr^{3+} , soit 0,75 mol%. Pour cette concentration, la durée de vie du niveau $^3\text{P}_0$ est d'environ 30 μs (contre 37 μs pour un dopage à 0,5 mol%). La **Figure 20** compare les spectres de luminescence des verres dopés à 0,5 et 0,75 mol% en Pr^{3+} , la concentration en Yb^{3+} étant de 5 mol%. L'intensité de l'émission diminue fortement (de 80%) en passant de 0,5 à 0,75 mol% en Pr^{3+} ce qui confirme le choix de la première concentration. La pollution par l'erbium varie de manière importante entre les deux échantillons, du fait du changement de qualité des matières premières (LaF_3).

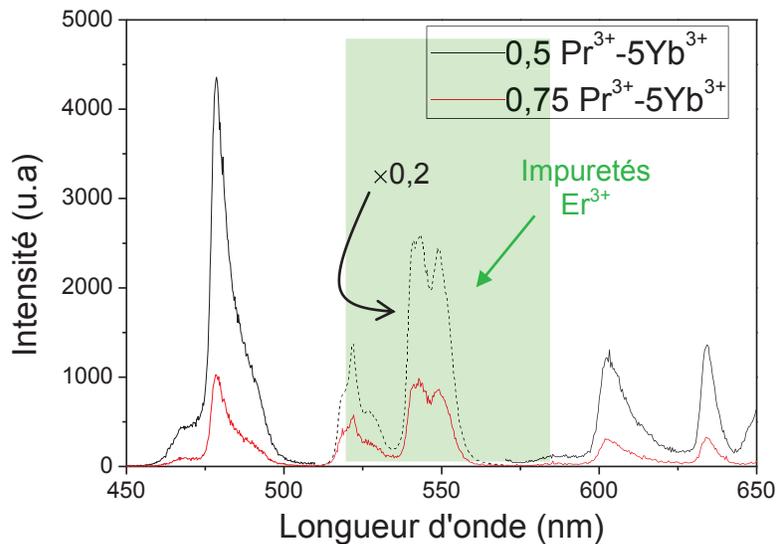


Figure 20 : Comparaison des intensités de luminescence des verres ZLAG- $x\text{Pr}^{3+}$ - 5Yb^{3+} , $x = 0,5$ et $0,75$ mol%.

2.2.2.3 -Etude en fonction de la puissance d'excitation

D'après la représentation classique du processus d'up-conversion, le praséodyme absorbe deux photons de pompe pour passer de l'état fondamental à l'état excité ($^3\text{P}_0$). Pour confirmer cette hypothèse, on se propose de déterminer le nombre de photons participant à ce processus. En effet, l'intensité émise varie en fonction de la puissance d'excitation comme suit [38] :

$$I = kP^n \text{ soit } \log I = \log k + n \log P \quad \text{Équation 12}$$

avec : - n : le nombre de photons participant au processus ;

- k : une constante ;

- P : la puissance de pompage.

La pente de la courbe du logarithme de l'intensité émise en fonction du logarithme de la puissance de pompage donne donc le nombre de photons nécessaires pour peupler le niveau 3P_0 .

Les spectres d'émission dans le visible ont été mesurés à différentes puissances, de 30 à 300 mW. Nous avons tracé la courbe log-log pour le verre ZLAG co-dopé $0,5Pr^{3+}-5Yb^{3+}$ (**Figure 21**). Pour la luminescence dans le bleu à 479 nm, on obtient une pente de **1,9**, donc proche de 2. Cela confirme que l'on est en présence d'un mécanisme à deux photons.

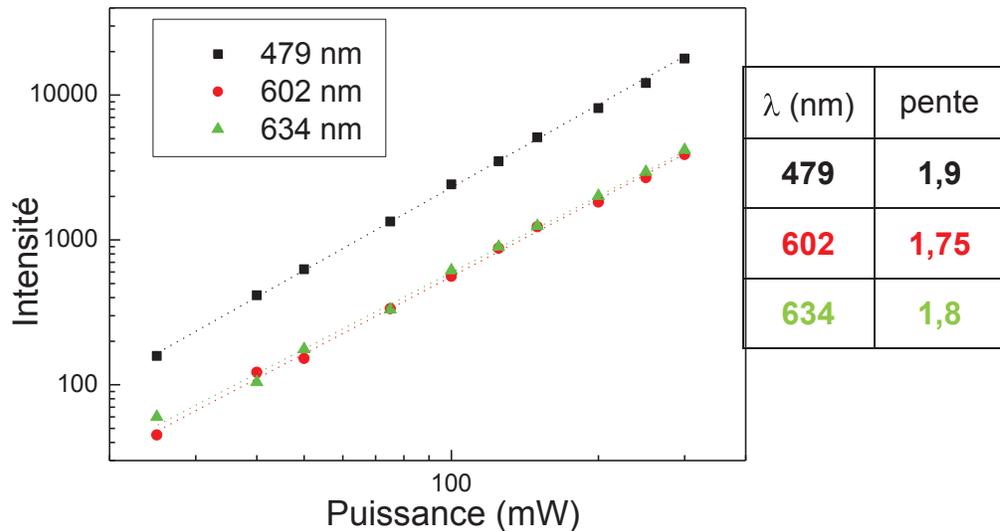


Figure 21: Logarithme de l'intensité en fonction du logarithme de la puissance d'excitation du verre ZLAG- $0,5Pr^{3+}5Yb^{3+}$.

2.3 -Les vitrocéramiques ZLAG co-dopés $0,5Pr^{3+}-xYb^{3+}$

Les vitrocéramiques (VC) ZLAG co-dopées $0,5Pr^{3+}-xYb^{3+}$ (avec $x = 1, 2, 3, 5$) et ZLAG-10B (avec $x = 1$ et 2) ont été étudiées afin de comparer leurs propriétés spectroscopiques à celles des verres correspondants. Les vitrocéramiques et les verres de même dopage sont issus de la même coulée. Le taux de cristallisation est proche de 100% (d'après l'étude DSC). On rappelle que les vitrocéramiques ZLAG cristallisent dans la phase X monoclinique et les verres ZLAG-5B et ZLAG-10B dans la phase orthorhombique $\alpha-LaZrF_3F_{15}$. Les analyses spectroscopiques sont toutes réalisées dans les mêmes conditions que celles des verres ZLAG codopés $0,5Pr^{3+} xYb^{3+}$. A noter que la vitrocéramique ZLAG- $0,5Pr^{3+}-5Yb^{3+}$ est de moins bonne qualité optique que les trois autres vitrocéramiques (cf Chapitre 3 § 2.2.1).

2.3.1 -Les spectres d'absorption

Après l'enregistrement des spectres d'absorption des vitrocéramiques visible et proche IR, nous avons effectué les calculs de section efficace d'absorption. Les spectres de la vitrocéramique et du verre ZLAG sont présentés sur la **Figure 22**.

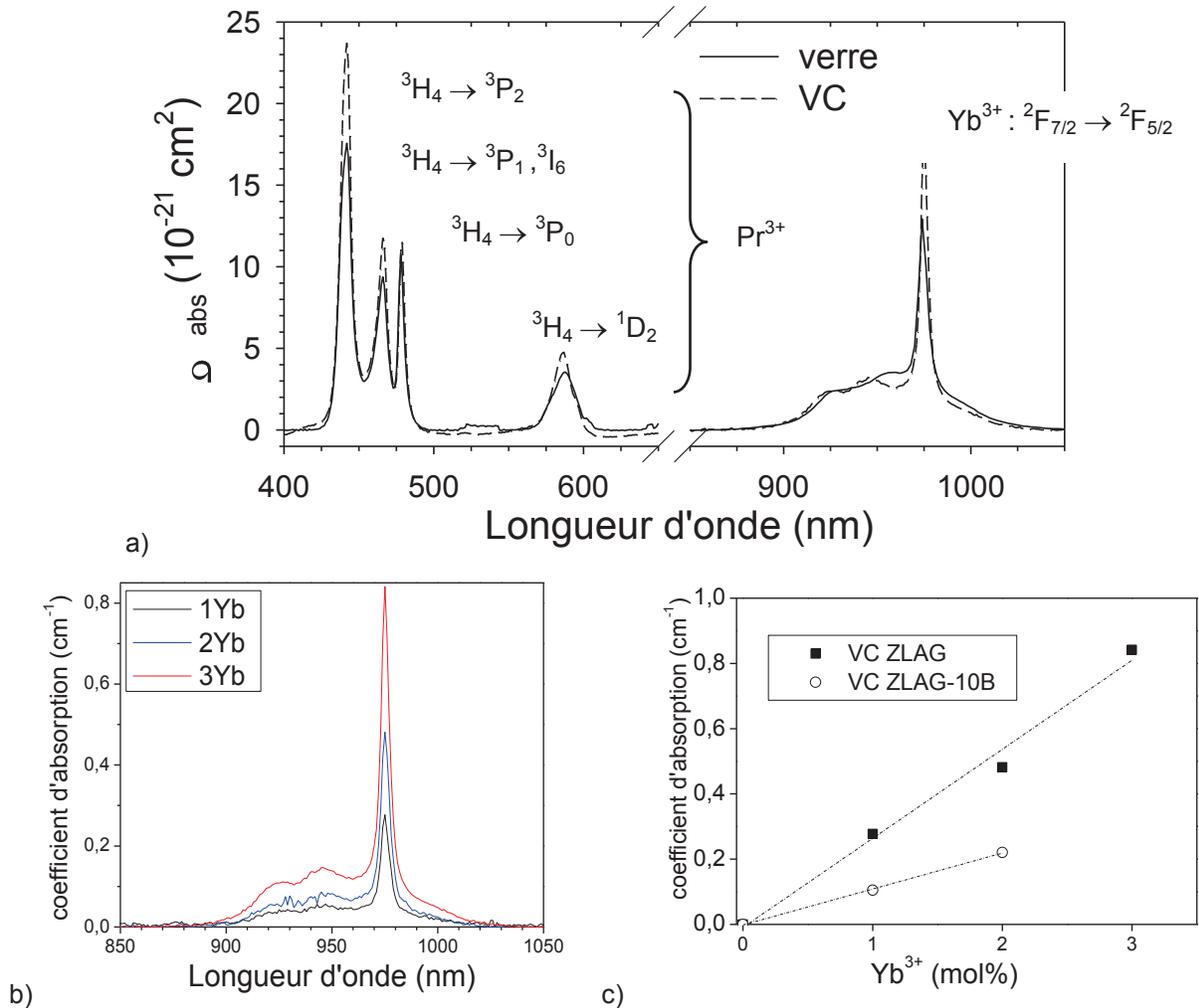


Figure 22 : a) Sections efficaces d'absorption d'un verre et d'une vitrocéramique ZLAG-0,5Pr³⁺-3Yb³⁺ ; b) Spectres d'absorption des vitrocéramiques ZLAG-0,5Pr³⁺-xYb³⁺ ; c) Variation du coefficient d'absorption à 975 nm des vitrocéramiques ZLAG et ZLAG-10B en fonction de la concentration en Yb³⁺.

On retrouve toutes les bandes de d'absorption du praséodyme et de l'ytterbium dans le visible et l'infrarouge. La forme de la bande d'absorption dans l'IR varie légèrement avec un début de structuration ce qui indique que la terre rare active est bien entrée dans la phase cristalline. Cependant, on observe peu d'affinement des bandes de luminescence quand on passe du verre à la vitrocéramique car il y a un désordre important des fluors dans la phase X (ref chapitre 3, § 4.2). On constate une augmentation importante de la section efficace d'absorption de la vitrocéramique par rapport au verre à 478nm et 975 nm et dans une moindre mesure pour les autres bandes d'absorption (Figure 22a et Tableau 6). L'augmentation à 975nm est d'environ 30% pour

l'échantillon ZLAG-0,5Pr³⁺-3Yb³⁺ à 975 nm. Comme dans les verres, le coefficient d'absorption augmente avec la concentration en ytterbium pour les matrices ZLAG et ZLAG-10B (**Figure 22b**); la section efficace est plus faible pour la vitrocéramique ZLAG-10B.

YbF ₃ (mol%)	$\sigma_{\text{abs}} (10^{-20} \text{cm}^{-2})$ de l'ion Yb ³⁺ à 975 nm				$\sigma_{\text{abs}} (10^{-20} \text{cm}^{-2})$ de Pr ³⁺ à 478 nm			
	ZLAG		ZLAG-10B		ZLAG		ZLAG-10B	
	Verre	VC	Verre	VC	Verre	VC	Verre	VC
1	1,0	1,8	0,8	0,7	1,7	2,1	1,8	1,7
2	0,8	1,6	0,9	0,7	1,7	2,2		
3	1,3	1,8	0,7		1,7	2,3		
5	1,2	(*)	0,7		1,7			

Tableau 6 : Comparaison des sections efficaces d'absorption entre les verres et les vitrocéramiques ZLAG et ZLAG-10B 0,5Pr³⁺-xYb³⁺ (* échantillon opaque).

Le **Tableau 7** compare les sections efficaces d'absorption de l'ion Yb³⁺ dans les matrices ZLAG avec celles des matrices fluorées, vitreuses ou cristallisées. La vitrocéramique ZLAG atteint des valeurs proches de celles obtenues dans les matrices cristallisées, par exemple KYF₄.

Matrice	Verre ZLAG	VC ZLAG	Verre ZBLAN	LiYF ₄	BaY ₂ F ₈	KYF ₄
Yb ³⁺ (mol%)	5	3	0-6	10	10	10
$\sigma (10^{-20} \text{cm}^2)$	1,2	1,8	0,8	0,9 //c à 960nm	0,86 à 960nm	1,97//c 1,14 \perp c à 972nm
Réf.	ce travail		[39]	[40]	[41]	[42]

Tableau 7 : Comparaison des sections efficaces d'absorption de Yb³⁺ dans différentes matrices.

2.3.2 -Luminescence par excitation directe dans le bleu

L'excitation directe dans le bleu permet de s'affranchir des problèmes de pollution par l'erbium et d'observer toutes les bandes de luminescence visible du Praséodyme. La **Figure 23** compare les spectres de luminescence du verre et de la vitrocéramique. Par rapport au verre, on a :

- une inversion des intensités de luminescence dans l'orange à 603nm ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$) et le rouge à 634 nm ($^3P_0 \rightarrow ^3F_2$). La bande à 603nm est plus intense dans les vitrocéramiques. Ceci peut être expliqué par une modification de l'environnement de Pr^{3+} lors de la cristallisation ;

- un début de structuration de la bande d'émission dans le vert à 530-540nm.

Les modifications des spectres lors du passage du verre à la vitrocéramique montrent que les ions Pr^{3+} sont donc bien présents dans la phase cristallisée.

Les spectres des vitrocéramiques ZLAG 0,5 Pr^{3+} - x Yb^{3+} avec x = 1, 2, 3 et 5 mol% présentent la même allure (**Figure 24**); on note cependant des différences pour la bande d'émission dans le vert dans l'échantillon dopé à 5mol% ainsi qu'un faible décalage de la bande d'émission dans l'orange. Cet échantillon est opaque alors que les autres sont transparents.

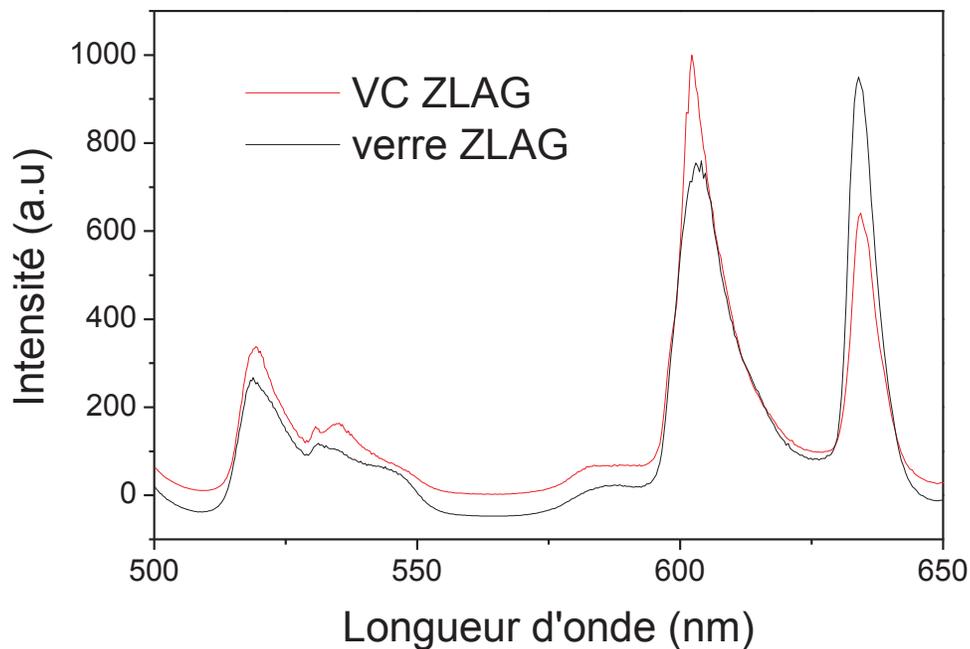


Figure 23 : Comparaison des spectres de luminescence dans le visible du verre et de la vitrocéramique ZLAG 0,5 Pr^{3+} -1 Yb^{3+} sous excitation à 476 nm.

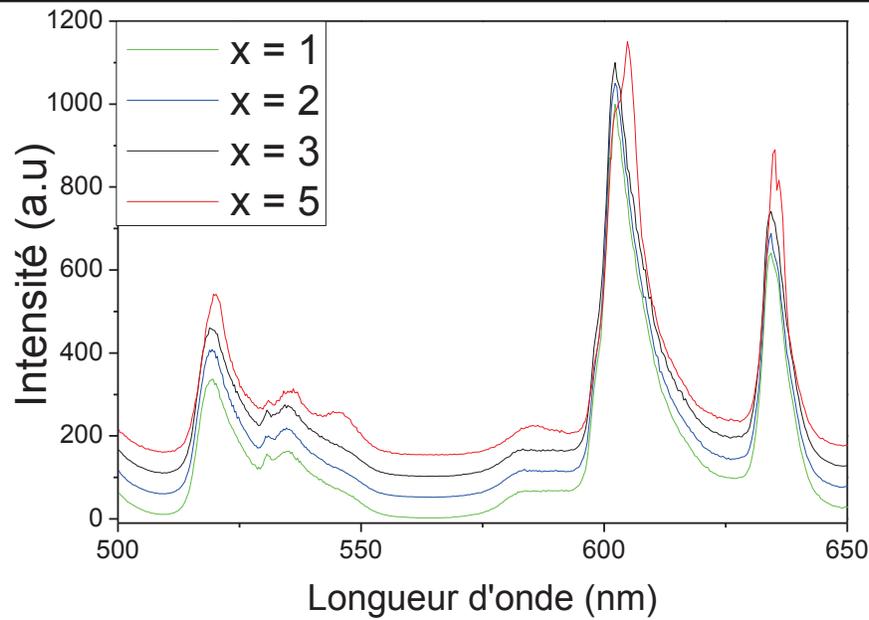


Figure 24 : Spectres de luminescence dans le visible des vitrocéramiques ZLAG $0,5Pr^{3+}-xYb^{3+}$ sous excitation à 476 nm.

2.3.3 -Luminescence par up conversion

Nous avons comparé la luminescence des verres et des vitrocéramiques ZLAG dans le visible après excitation à 980 nm. Les résultats sont présentés sur la **Figure 25**.

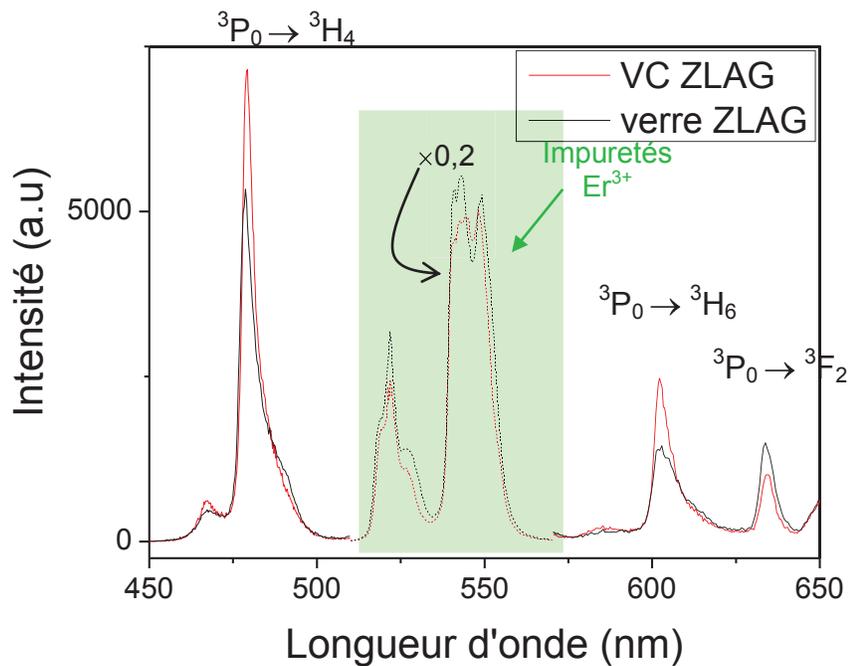


Figure 25 : Comparaison des spectres de luminescence dans le visible du verre et de la vitrocéramique ZLAG- $0,5Pr^{3+}-1Yb^{3+}$ sous excitation à 980 nm.

On observe les bandes d'émission du praséodyme dans le bleu, l'orange et le rouge. Comme pour l'excitation directe, on observe une inversion des intensités de luminescence dans l'orange à 603nm ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$) et le rouge à 634nm ($^3P_0 \rightarrow ^3F_2$).

2.3.3.1 -Effet de la concentration en Yb^{3+}

Tous les spectres ont la même allure et on observe comme pour les verres la forte luminescence dans le vert correspondant à l'impureté erbium (**Figure 25**). L'évolution des intensités d'émission dans le bleu, l'orange et le rouge en fonction de la concentration en ytterbium est présentée sur la **Figure 26** et comparée au cas des verres.

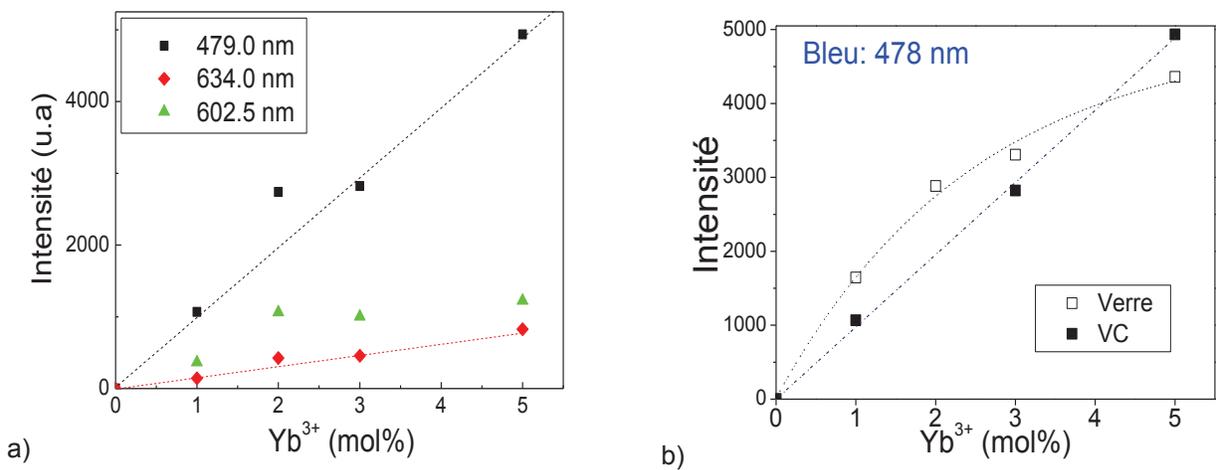


Figure 26 : a) Intensité des émissions en fonction de la concentration en ytterbium dans les vitrocéramiques $0,5Pr^{3+}-xYb^{3+}$ b) Comparaison des intensités du verre et de la vitrocéramique dans le bleu.

On constate que l'intensité des émissions varie linéairement en fonction de la concentration en ytterbium dans les vitrocéramiques à l'exception de la VC à 2 mol % en ion Yb^{3+} . A l'inverse des verres ZLAG, on n'observe pas d'effet de saturation pour les vitrocéramiques ; ceci apparaît clairement quand on compare les émissions dans le bleu (**Figure 26b**). On constate une diminution non négligeable des intensités émises dans le rouge pour les vitrocéramiques par rapport aux verres (**Figure 27a**). Dans l'orange (~603 nm), l'intensité reste inchangée entre les verres et les vitrocéramiques (**Figure 27b**).

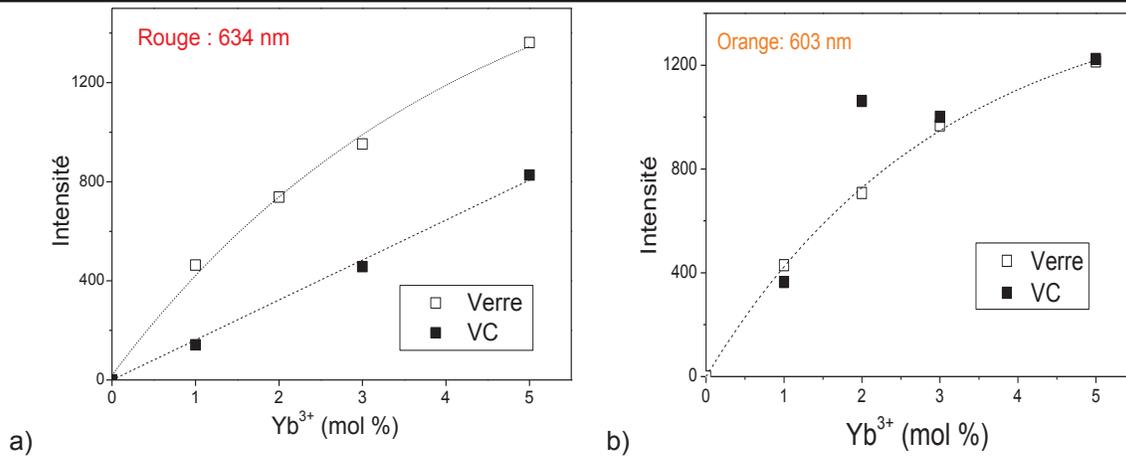


Figure 27 : Comparaison des intensités d'émission entre les verres et les vitrocéramiques ZLAG-0.5Pr³⁺-xYb³⁺ a) dans le rouge b) dans l'orange

Pour toutes les émissions dans le visible, on constate que les intensités dans les verres sont supérieures à celles observées dans les vitrocéramiques correspondantes sauf pour la vitrocéramique 0,5Pr³⁺-5Yb³⁺ dont la qualité optique doit être améliorée. Ce constat semble en contradiction avec les mesures de sections efficace d'absorption pour lesquelles une augmentation a été observée lors du passage du verre à la vitrocéramique. Cela voudrait dire qu'on a une meilleure efficacité de transfert dans les verres. L'environnement cristallin dans les vitrocéramiques est moins favorable au transfert d'énergie Yb³⁺ → Pr³⁺, du fait éventuellement d'une distribution différente des terres rares dans la phase cristallisée et donc des distances différentes entre les deux ions.

2.3.3.2 -Etude en fonction de la puissance d'excitation

Nous avons mesuré l'intensité émise dans le visible pour les vitrocéramiques ZLAG co-dopés 0,5Pr³⁺-xYb³⁺ en fonction de la puissance d'excitation (de 30 à 300 mW). La **Figure 28** montre le tracé log-log pour la vitrocéramique ZLAG 0,5Pr³⁺-3Yb³⁺.

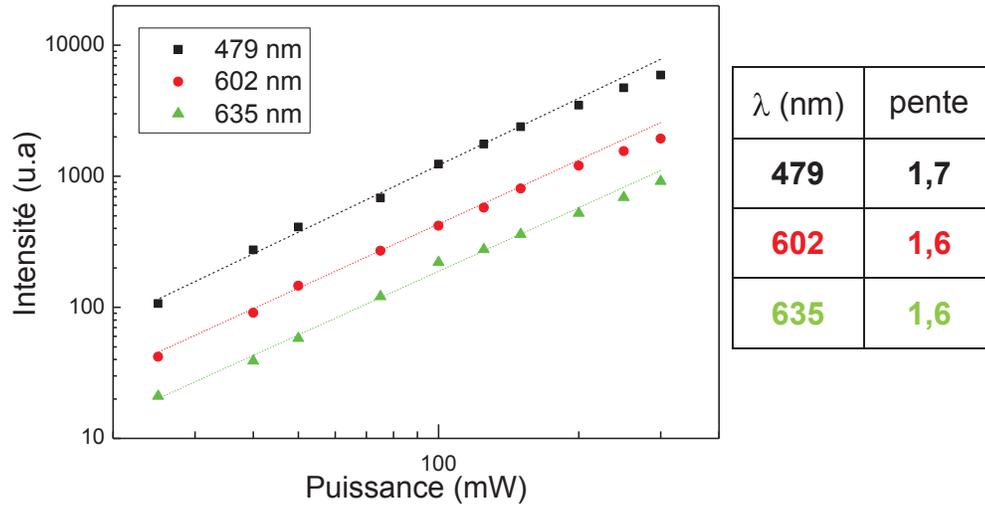


Figure 28 : Logarithme de l'intensité en fonction du logarithme de la puissance d'excitation pour la vitrocéramique ZLAG 0,5Pr³⁺-3Yb³⁺.

On trouve une valeur de pente n correspondant à 1,7 pour l'émission dans le bleu à 479nm, valeur inférieure à celle attendue pour un processus à deux photons et observée dans le verre ($n = 1,9$). Cette différence suggère des chemins d'excitation différents [43]. Après un premier transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$, l'ion Pr^{3+} dans l'état excité $^1\text{G}_4$ peut passer au niveau $^3\text{P}_2$ suivant deux mécanismes: soit par absorption d'un photon de pompe (absorption dans l'état excité-ESA), soit par un second transfert d'énergie par up-conversion $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ (ETU). Les deux mécanismes sont présentés sur la **Figure 29**. Selon M. Pallnau et al [43], la pente n diminue quand on passe du mécanisme ESA au mécanisme ETU; la probabilité du second mécanisme inter-ionique dépend fortement de la géométrie de la matrice, de la concentration des dopants et de la distribution des ions dans la matrice. Du fait de la pente plus faible, il apparaît donc que la probabilité du mécanisme ETU est plus élevée pour la vitrocéramique [43]. En étudiant plus finement la courbe de la **Figure 28**, on voit que la pente a tendance à diminuer avec la puissance. Ceci a déjà été observé dans des systèmes à deux et trois photons [43].

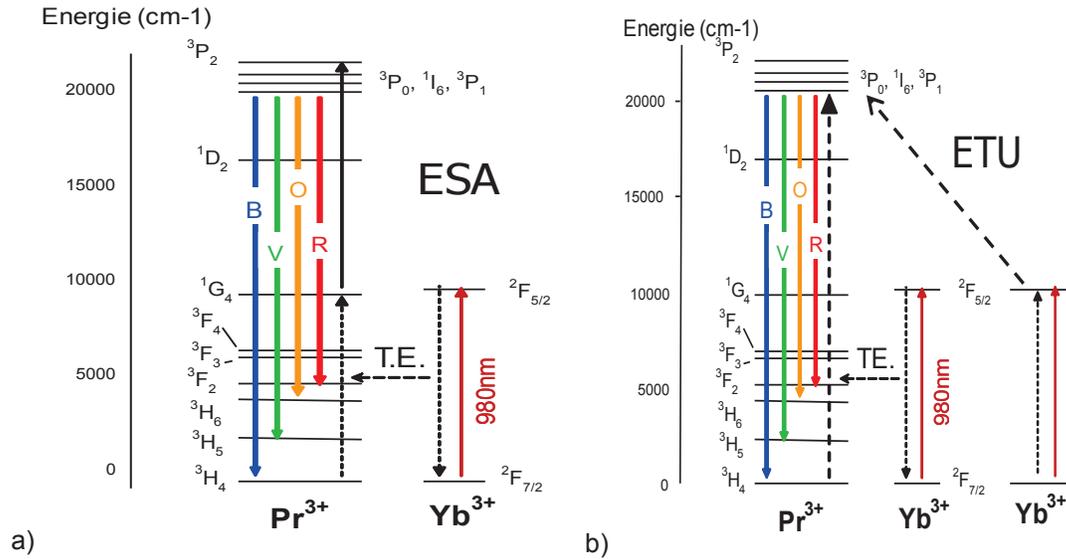


Figure 29 : Deux chemins d'excitation possibles du niveau 3P_2 de l'ion Pr^{3+} dans le système codopé $Pr^{3+}-Yb^{3+}$: a) Up-conversion par transfert d'énergie (ETU) ; b) Absorption dans l'état excité (ESA).

2.4 -Les verres ZLAG mono-dopés xTm^{3+}

Les verres mono-dopés thulium sont surtout étudiés pour leur bandes de luminescence dans le bleu (~470 nm) et le rouge (~650 nm).

2.4.1 -Spectre d'absorption de Tm^{3+}

La Figure 29 présente les spectres d'absorption dans le visible et proche IR des verres ZLAG- xTm^{3+} de $x = 0,25$ à 5 mol%. Les transitions observées correspondent à l'absorption du niveau fondamental 3H_6 vers les niveaux d'énergie supérieurs ; leurs positions sont cohérentes avec celles observées dans des verres de fluorure [44]. Le Tableau 8 donne les longueurs d'onde et les énergies correspondant à ces bandes d'absorption.

Transition $^3H_6 \rightarrow$	Longueur d'onde ($\pm 0,5$ nm)	Energie (cm ⁻¹)
1G_4	471-464	21231-21552
3F_2	658	15198
3F_3	684	14620
3H_4	1682	5945
3H_5	1212	8251
3F_4	791-778	12642-12853

Tableau 8 : Longueurs d'onde et énergies des niveaux de l'ion Tm^{3+} et des transitions à partir de 3H_6 .

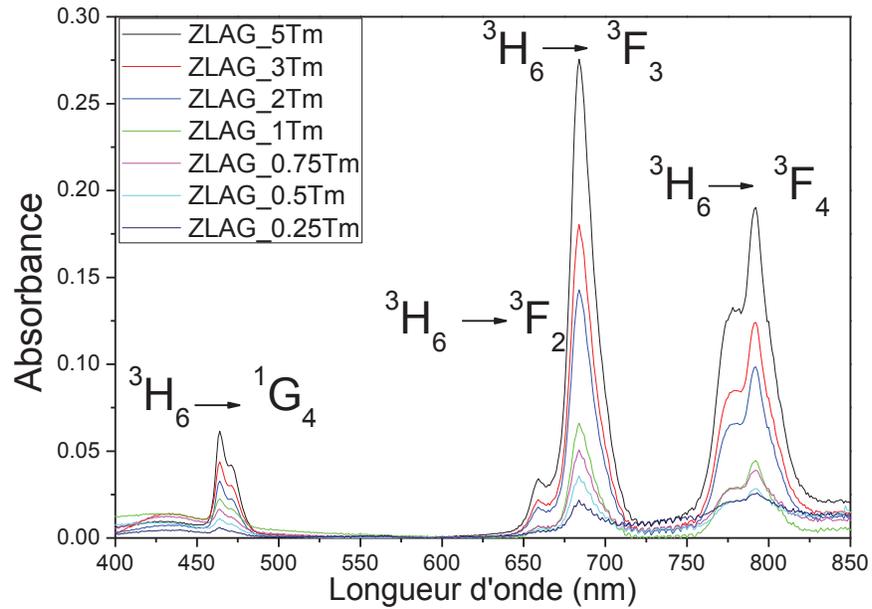


Figure 30 : Spectre d'absorption des verres ZLAG xTm^{3+}

On observe deux bandes d'absorption dans le visible à 471nm et 684 nm et une bande dans le proche IR à 800nm. On constate que l'intensité des bandes de transition augmente avec la concentration en thulium comme dans les verres ZLAG dopés aux praséodymes. Les mesures de luminescence et de durée de vie sont en cours.

2.5 -Les verres ZLAG co-dopés $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$

2.5.1 -Les spectres d'absorption

Pour les mesures par up-conversion nous avons retenu un dopage à 0,75 mol% en thulium afin de pouvoir comparer notre matrice à d'autres de la littérature, notamment les verres de fluoroindate [45]. La **Figure 31** présente les spectres d'absorption des verres ZLAG co-dopés $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$ ($x= 1, 2,25, 3, 5$ mol%). On retrouve toutes les bandes d'absorption connues du thulium dans le bleu, le rouge et le proche infrarouge. On vérifie que la bande d'absorption de l'ion Yb^{3+} augmente avec la concentration.

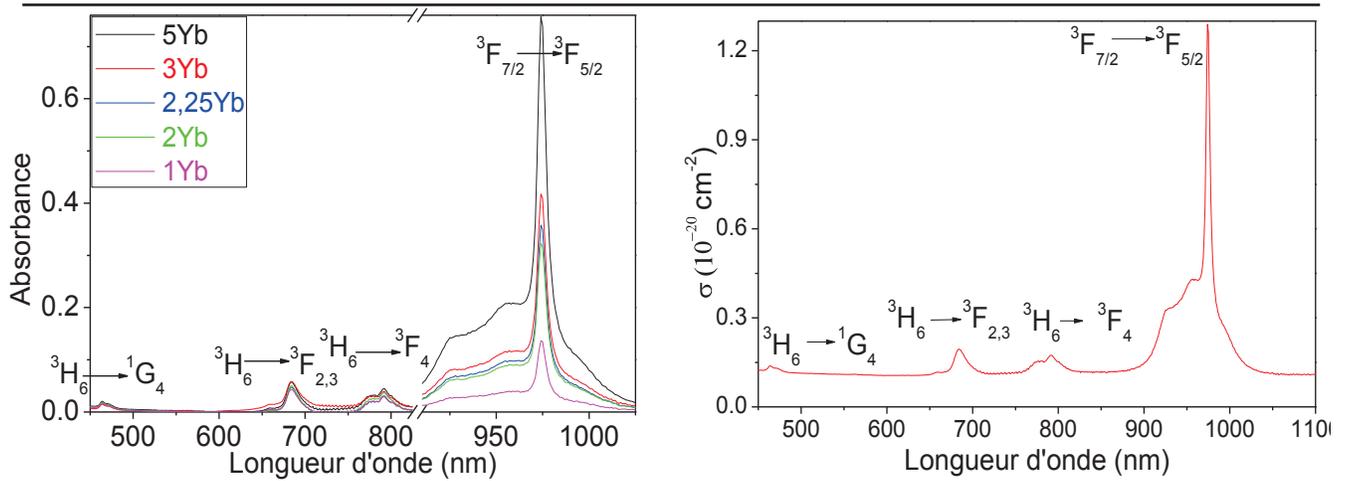


Figure 31 : a) Spectre d'absorption des verres ZLAG-0,75Tm³⁺-xYb³⁺ ;
 b) Section efficace d'absorption ZLAG-0,75Tm³⁺-5Yb³⁺.

2.5.2 -La luminescence par up-conversion

L'ion Tm³⁺ peut donner une luminescence visible par up-conversion. Les mesures sont réalisées en excitant à 980 nm le niveau $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium. La puissance de la diode laser est de 100 mW. Les verres présentent une très forte luminescence dans l'IR vers 800nm (transition $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ et/ou $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$). Pour enregistrer cette émission, on place un filtre qui atténue d'un facteur 60 l'intensité par rapport à celle dans le visible.

Les résultats sont présentés sur la **Figure 32**, on trouve les émissions par up-conversion de l'ion Tm³⁺ dans le bleu à 476,5nm et le rouge à 649nm. Les spectres ont la même forme, quelque soit la concentration en Yb³⁺.

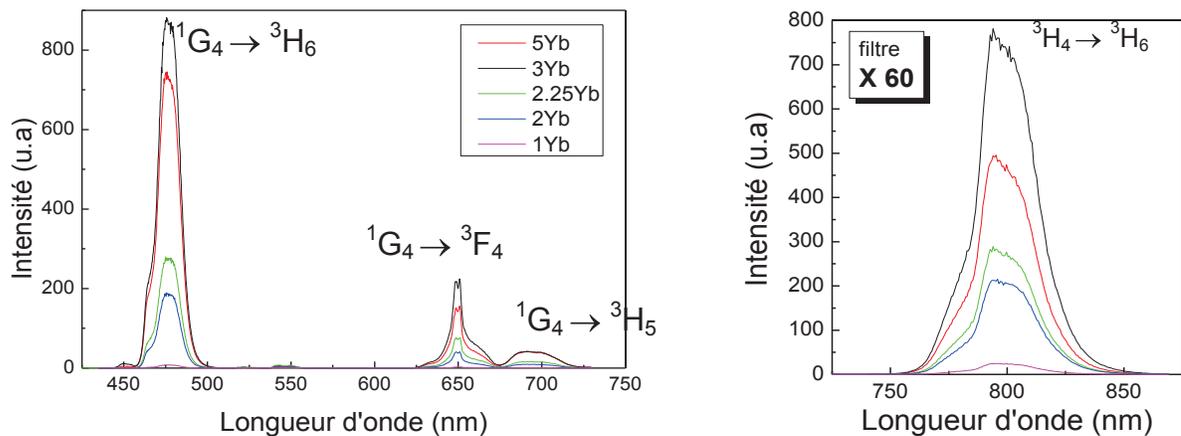


Figure 32 : Spectres d'émission dans le visible et le proche IR des verres ZLAG-0,75Tm³⁺-xYb³⁺.

2.5.2.1 -Effet de la concentration en Yb³⁺

La **Figure 33** présente la variation de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en Yb³⁺. On constate que l'intensité croît de façon rapide jusqu'à 3 mol% en ytterbium qui correspond au maximum de l'intensité, contrairement à la matrice à base de fluorindate où l'intensité maximale est obtenue pour une concentration de 2,25 mol% [45] ; des mesures complémentaires entre 3 et 5 mol% seraient nécessaires afin de déterminer le dopage optimal. La diminution de l'intensité observée au-delà de 3 mol% est due soit au quenching de concentration de l'ytterbium, soit encore au transfert inverse entre le thulium et l'ytterbium, comme dans le cas du couple Pr³⁺-Yb³⁺. Malheureusement, les mesures de durée de vie du niveau ¹G₄ n'ont pas pu être effectuées pour appuyer l'une et/ou l'autre de ces deux hypothèses.

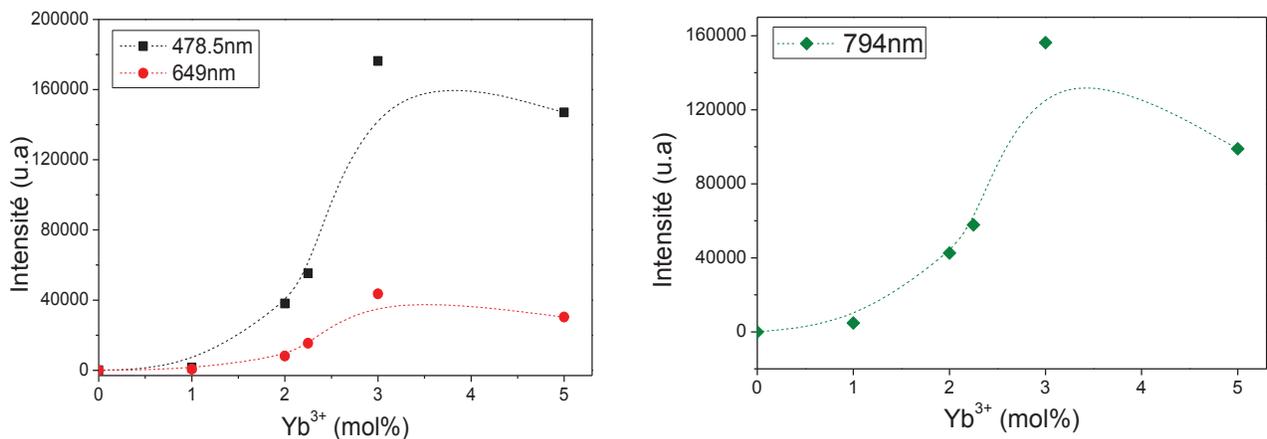


Figure 33 : intensités des émissions visible et IR des verres ZLAG co-dopés 0,75Tm³⁺-xYb³⁺ en fonction de la concentration en ytterbium.

2.5.2.2 -Etude en fonction de la puissance d'excitation

Afin de conclure cette partie sur les verres ZLAG co-dopés Tm³⁺-xYb³⁺, nous avons suivi l'évolution de l'intensité en fonction de la puissance de pompe (de 25 à 200mW). Les résultats sont présentés sur la **Figure 34**.

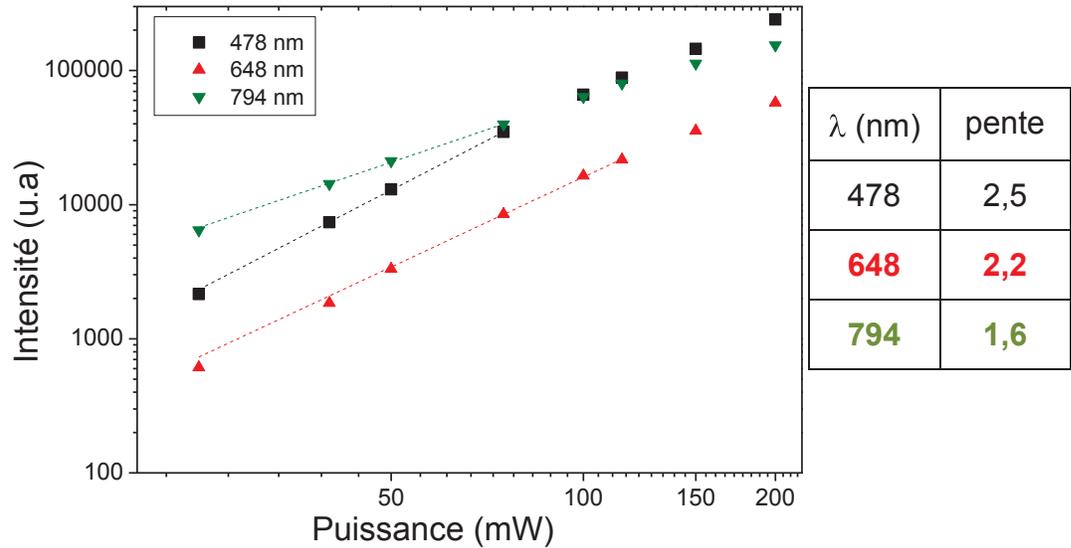


Figure 34 : Variation du logarithme de l'intensité en fonction du logarithme de la puissance d'excitation pour le verre ZLAG-0,75Tm³⁺-2,25Yb³⁺.

Le processus d'up conversion dans le visible est un processus à trois photons; une pente de 3 est attendue pour la luminescence dans le bleu et le rouge, tandis qu'une pente de 2 est attendue pour la luminescence vers 800 nm si le processus s'effectue bien par un mécanisme ESA entre l'ion Yb³⁺ et l'ion Tm³⁺ (**Figure 35**) [45].

Une pente $n = 1,6$ est obtenue pour la luminescence dans le proche infrarouge vers 800 nm, cette valeur est proche des valeurs obtenues dans d'autres matrices pour lesquelles un processus à deux photons a été retenu [46-47]. Par contre, on trouve une valeur de pente $n = 2,2$ pour la luminescence dans le rouge et de 2,5 pour la luminescence dans le bleu. Ces valeurs sont un peu faibles par rapport aux valeurs attendues mais sont assez proches de celles obtenues dans d'autres matrices [48, 49, 50, 51]. Il faut comme dans le cas du couple Pr³⁺-Yb³⁺ évoquer la possibilité d'un autre chemin d'excitation. Selon M. Liao et al. il peut y avoir un processus à deux photons qui peuvent amener l'ion thulium vers le niveau excité ¹G₄ [48, 52]. En effet, deux ions ytterbium peuvent s'associer en formant un cluster; chacun absorbe un photon à 980nm. En revenant à l'état fondamental et par un effet coopératif, ils libèrent leur énergie commune qui sera absorbée par l'ion thulium (**Figure 35b**). On peut se poser la question sur l'existence d'une compétition entre les deux mécanismes, faisant diminuer la valeur de n correspondant au nombre de photons nécessaire à ce mécanisme.

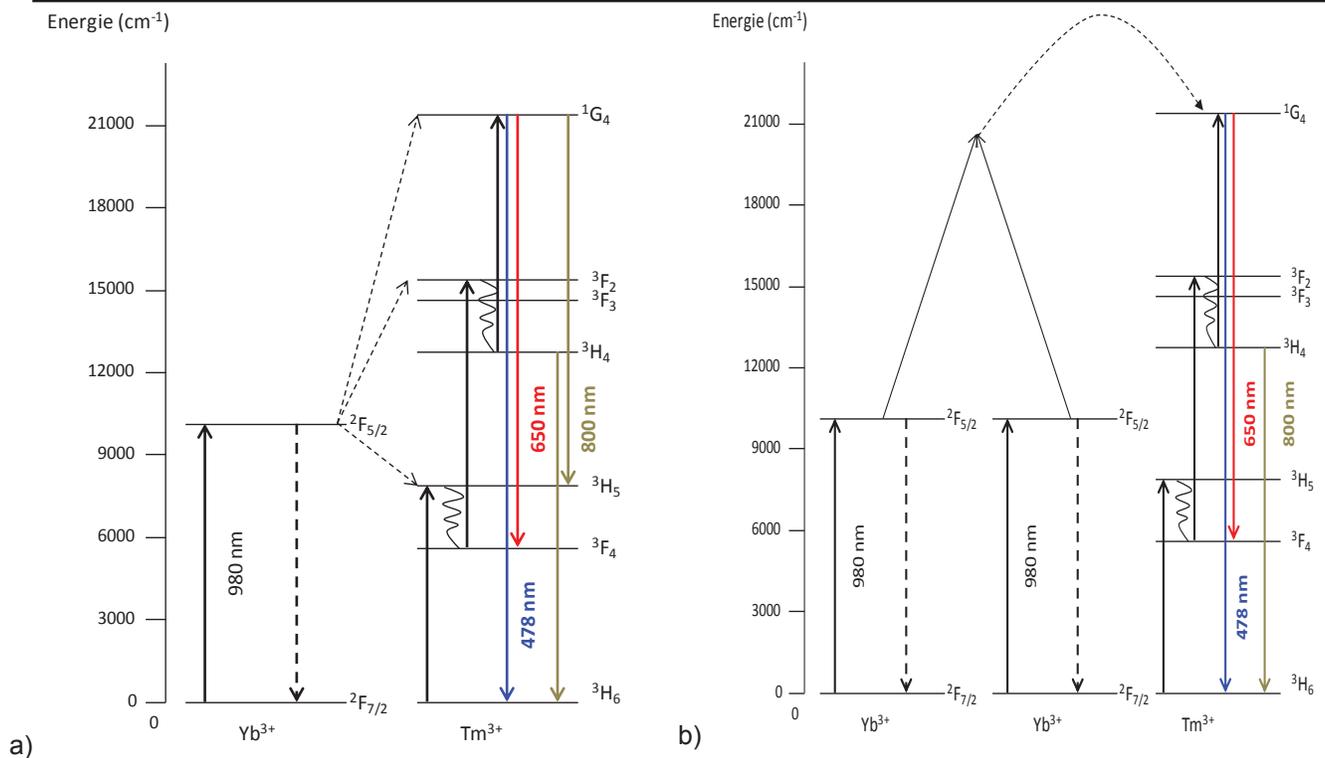


Figure 35: a) Processus d'up-conversion entre l'ion ytterbium et l'ion thulium ;
b) Mécanisme proposé par M. Liao et al. [52].

2.6 -Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées 0,75Tm³⁺-xYb³⁺

La suite de l'étude sur les matériaux fluorés co-dopés 0,75Tm³⁺-xYb³⁺ (x= 1; 2; 2,25; 3; 5) concerne les vitrocéramiques. Des mesures de luminescence ont été réalisées et ces résultats seront comparés aux verres parents.

2.6.1 -Luminescence par up-conversion

Les spectres de luminescence dans le visible et le proche IR des vitrocéramiques ZLAG co-dopées xYb³⁺ (x=1 ; 2 ; 2,25 ; 3 ; 5) sont présentés sur la **Figure 36**. On retrouve les émissions dans le visible (bleu et rouge) et le proche IR vers 800nm déjà observées dans les verres. Les spectres ont tous la même allure. Il n'y a pas de modification quand on passe du verre à la vitrocéramique.

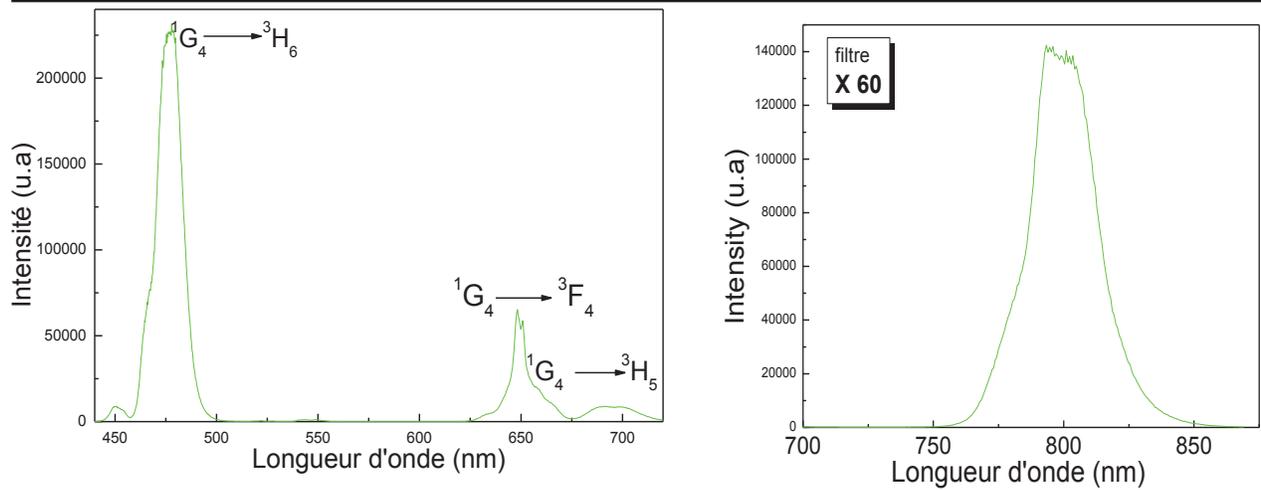
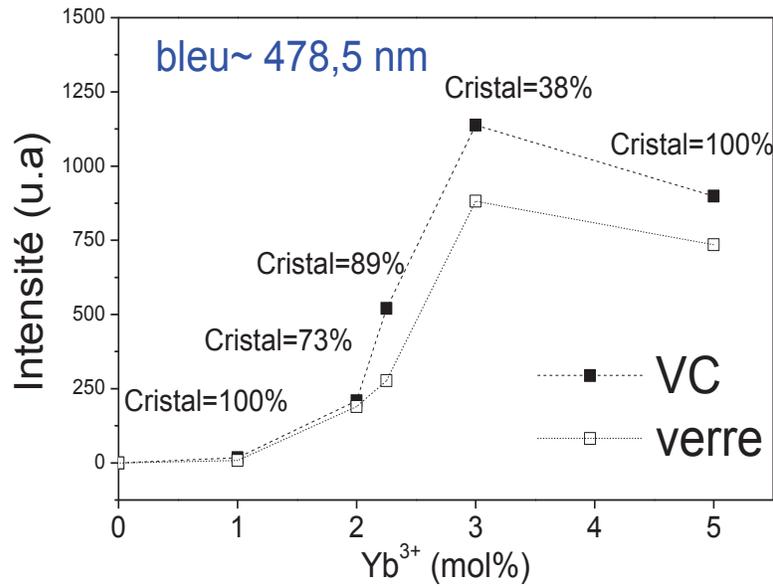


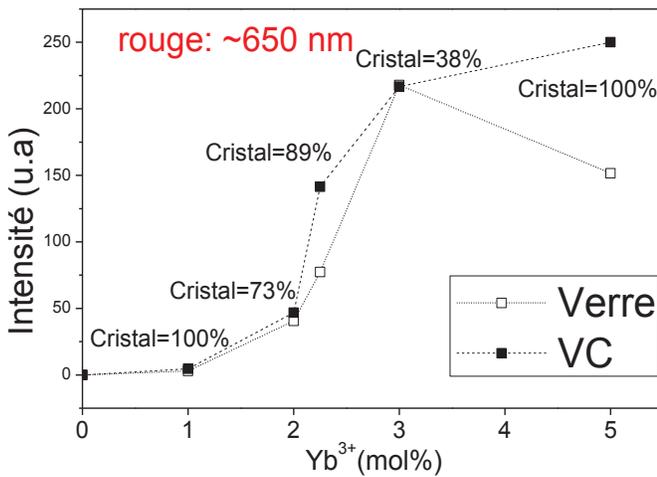
Figure 36 : Spectres d'émission dans le visible et le proche IR de la vitrocéramique ZLAG 0,75Tm³⁺-3Yb³⁺.

2.6.1.1 -Effet de la concentration en Yb³⁺

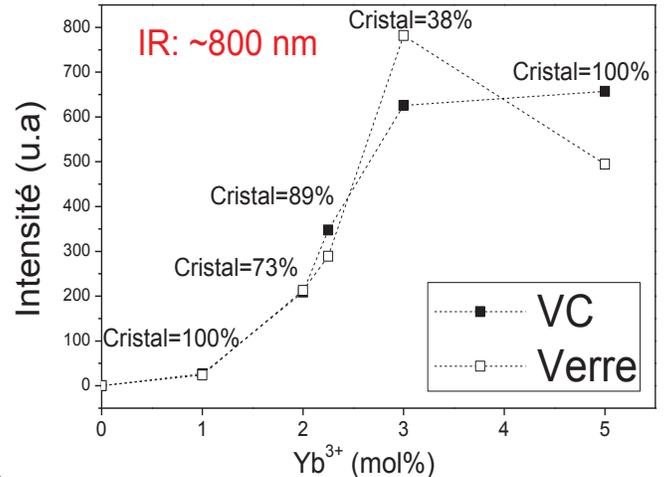
Nous avons tracé les intensités de luminescence dans le visible et le proche IR émises en fonction de la concentration en ytterbium dans les vitrocéramiques codopées Tm³⁺-Yb³⁺ (**Figure 37**). Les courbes des vitrocéramiques et du verre sont superposées jusqu'à 2mol% en ytterbium. A plus forte concentration, les vitrocéramiques présentent une intensité plus élevée dans le bleu. Pour l'échantillon correspondant au maximum de l'intensité de luminescence dans le bleu (3 mol% de l'ion Yb³⁺), l'augmentation de l'intensité de la vitrocéramique par rapport au verre est estimée à 30%. Pour les émissions rouge et proche IR, l'intensité augmente avec la concentration en ytterbium jusqu'à 5mol%, alors que pour le verre on observait un effet de saturation au-delà de 3mol%.



a)



b)



c)

Figure 37 : Comparaison des intensités d'émission visible et proche IR en fonction de la concentration en Yb^{3+} des vitrocéramiques codopées $\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ par rapport aux verres.

Des échantillons de vitrocéramiques $\text{ZLAG-0,75Tm}^{3+}\text{-3Yb}^{3+}$ présentant des taux de cristallisation différents ont été préparées. Le but est de déterminer l'influence du taux de cristallisation sur les intensités d'émission. Les résultats sont présentés sur la **Figure 38 a**. On constate qu'une intensité maximale est obtenue pour un taux de cristallisation d'environ 60%. La **Figure 38 b** présente toutes les vitrocéramiques avec leurs taux de cristallisation, on constate que la variation de l'intensité dans le bleu est non négligeable en passant d'un taux de 100% à un taux de 60% de cristallisation. On peut dire que le taux de cristallisation joue un rôle important sur l'intensité émise pour la vitrocéramique $\text{ZLAG-0,75Tm}^{3+}\text{-3Yb}^{3+}$.

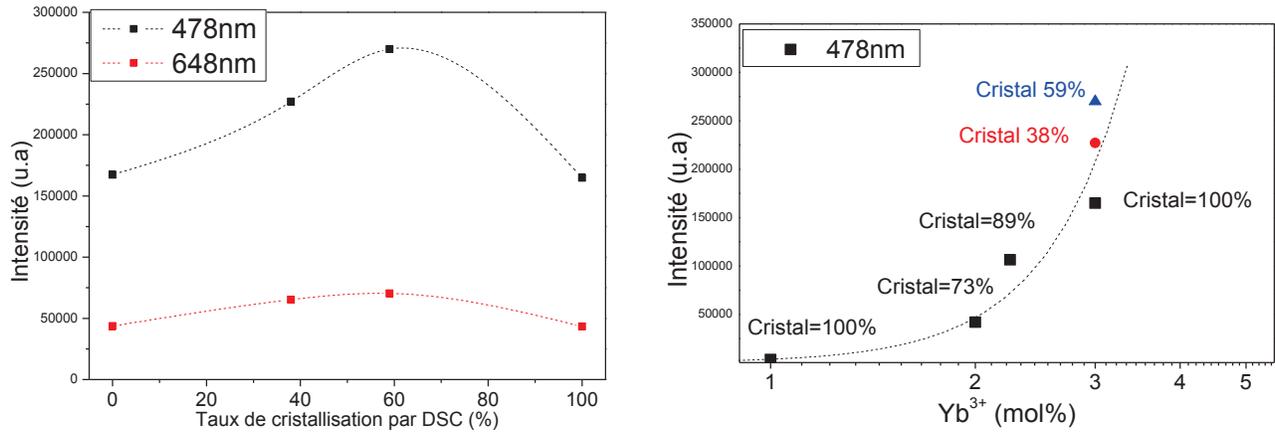


Figure 38 : a) Intensités de luminescence en fonction du taux de cristallisation pour la vitrocéramique ZLAG 0,75 Tm³⁺-3Yb³⁺ ; b) Intensité des échantillons en fonction de la concentration en ytterbium pour différent taux de cristallisation.

2.6.1.2 -Etude en fonction de la puissance d'excitation

Les résultats des mesures d'intensité en fonction de la puissance sont présentés sur la **Figure 39**. Cette mesure a été réalisée sur la vitrocéramique ZLAG-0,75Tm³⁺-2,25Yb³⁺ ; l'échantillon dont l'intensité est la plus importante correspondant à 3 mol% en ytterbium sera mesuré prochainement.

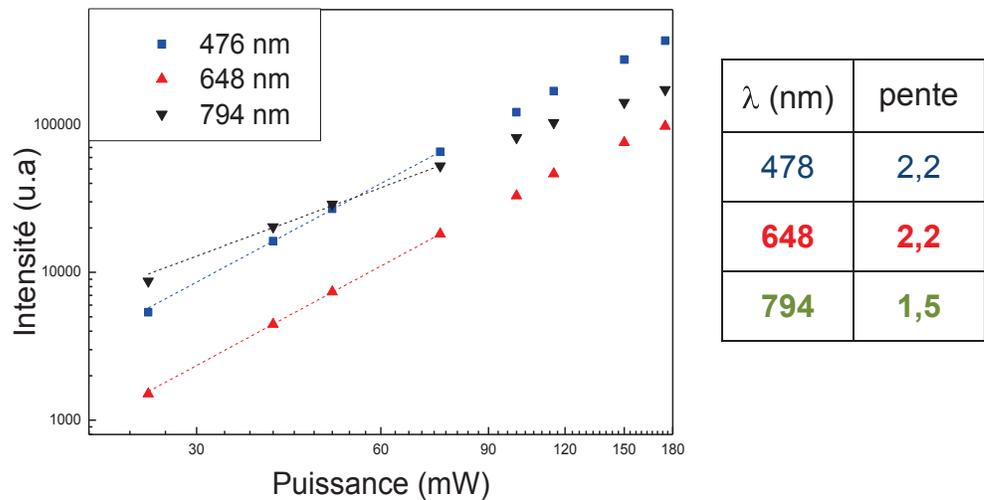


Figure 39 : Variation du logarithme l'intensité en fonction du logarithme de la puissance pour la vitrocéramique ZLAG-0,75Tm³⁺-2,25Yb³⁺.

Une valeur $n=2,2$ est obtenue pour l'émission dans le bleu et le rouge et enfin une valeur $n=1,5$ à 794nm. Ces valeurs sont proches des valeurs obtenues pour le verre ZLAG-0,75Tm³⁺-2,25Yb³⁺.

2.7 -Les verres ZLAG multi-dopés

D'après les travaux de P. Santa Cruz et al sur les verres de fluoroaluminates [53], il est possible d'obtenir des émissions rouge, verte et bleue (RGB : red, green, blue) dans des verres fluorés co-dopés Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+} , pour produire de la lumière blanche. Le mécanisme permettant d'expliquer la luminescence est donné sur la **Figure 40**.

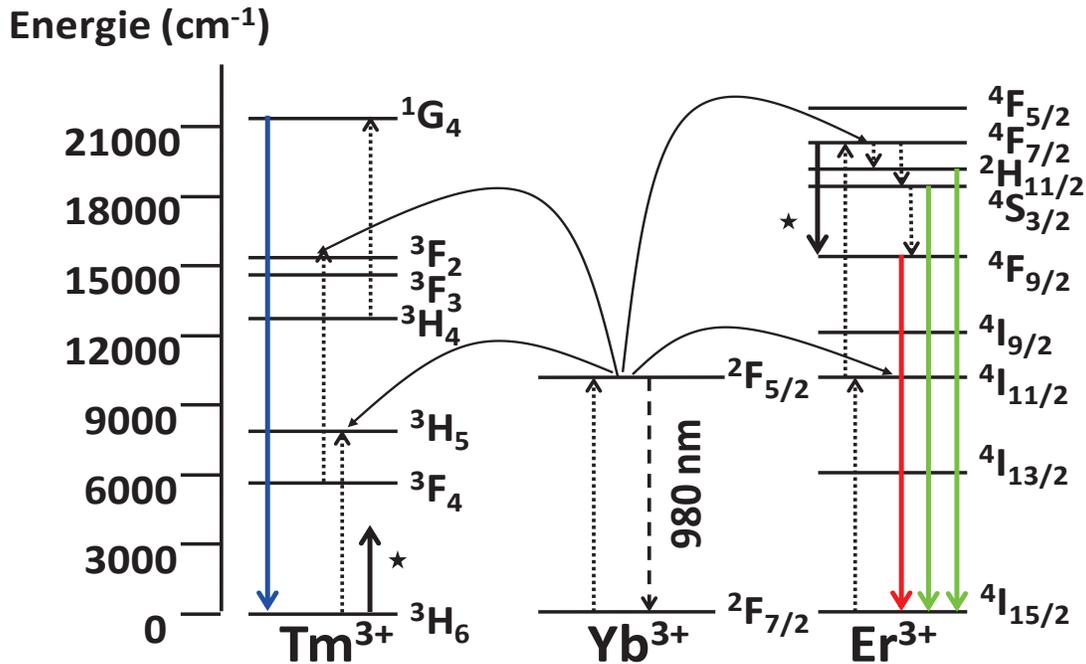


Figure 40 : Mécanismes permettant d'obtenir de la lumière blanche avec les ions Tm^{3+} - Yb^{3+} - Er^{3+} .

2.7.1 -Co-dopage Er^{3+} - Tm^{3+}

Le thulium et l'erbium sont connus pour donner des bandes de luminescence dans le visible par up-conversion après excitation à 980nm :

- Pour l'erbium, des émissions dans le rouge vers 650 nm (transition ${}^4\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) et le vert aux alentours de 550 nm (transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Le mécanisme utilise deux photons via les transitions suivantes: ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{7/2}$ [54]. Alors que l'émission verte est essentiellement due à un processus ESA, des transferts d'énergie gouvernent l'émission rouge ; le rapport des intensités rouge/verte augmente avec la concentration en erbium ;
- Pour le thulium, des émissions dans le bleu vers 475 nm (transition ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) avec un mécanisme à trois photons : ${}^4\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5 + {}^3\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3} + {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ [8].

Le codopage $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ laissait envisager la possibilité d'émission RGB. On constate sur la **Figure 41** qu'il n'est pas possible d'obtenir l'émission bleue du thulium dans les verres ZLAG codopés après excitation à 980nm. Par contre, on observe bien les émissions verte et rouge de l'erbium. Dans le but d'obtenir des émissions dans le rouge et le vert d'intensité comparable, différentes concentrations en thulium et erbium ont été testées. La **Figure 41** compare les spectres de luminescence des verres codopés $0,5\text{Tm}^{3+}-0,75\text{Er}^{3+}$ et $1\text{Tm}^{3+}-1\text{Er}^{3+}$. L'émission de l'erbium dans le rouge est favorisée pour le verre $1\text{Tm}^{3+}-1\text{Er}^{3+}$ dont le rapport Tm/Er est plus élevé. Ce résultat s'explique par le transfert d'énergie de l'erbium vers le thulium par un mécanisme de relaxation croisée non résonnant: ${}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}), {}^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}), {}^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+})$ [55]. Le gap d'énergie $\Delta E \sim 625 \text{ cm}^{-1}$ entre les deux transitions est assez proche de l'énergie de phonon de la matrice. Au bilan, on obtient des intensités d'émission comparables pour les émissions verte et rouge dans le verre codopé $0,5\text{Tm}^{3+}-0,75\text{Er}^{3+}$.

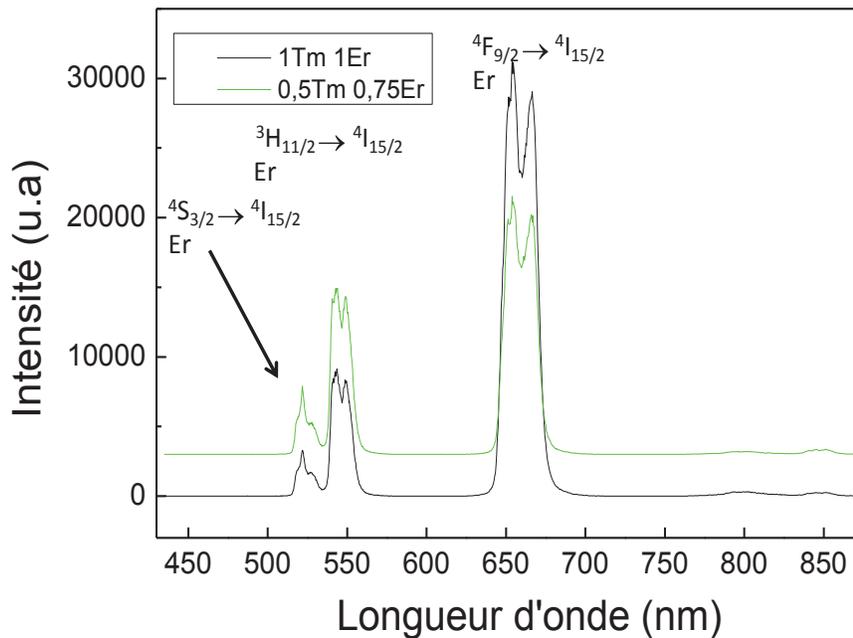


Figure 41 : Spectres d'émission visible et proche IR des verres ZLAG $1\text{Tm}^{3+}-1\text{Er}^{3+}$ et $0,5\text{Tm}^{3+}-0,75\text{Er}^{3+}$.

2.7.2 -Multi-dopage $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$

La **Figure 42** compare les spectres de luminescence des verres codopés $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ sans et avec ytterbium, en excitant à 980 nm. Dans les deux cas, on observe la luminescence de l'erbium dans le rouge et le vert mais l'ytterbium favorise l'émission dans le rouge au détriment du vert en présence de thulium. L'ajout d'ytterbium permet l'émission du thulium dans le proche IR et dans le bleu par up-conversion. Cependant, l'intensité de l'émission bleue est très faible en comparaison des émissions rouge et verte.

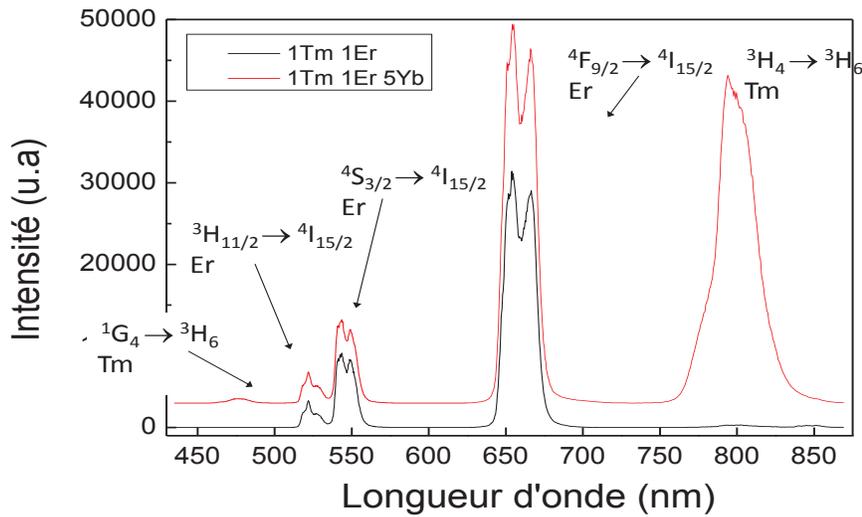


Figure 42 : Spectres d'émission visible et proche IR des verres ZLAG $1\text{Tm}^{3+}-1\text{Er}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0$ et 5 mol%) après excitation à 980nm .

Afin de tenter d'accroître la luminescence dans le bleu, la concentration en ytterbium est augmentée jusqu'à 10 mol%. La **Figure 43** montre les résultats du test réalisé au Mans avec une diode laser fibrée de faible puissance (10 mW) émettant à 980 nm. On observe la présence des trois émissions RGB et donc la production de lumière blanche. Cependant la qualité et la non-stabilité du signal ne permettent pas de conclure. Les spectres de luminescence, sont en cours d'enregistrement au Laboratoire de Trente.

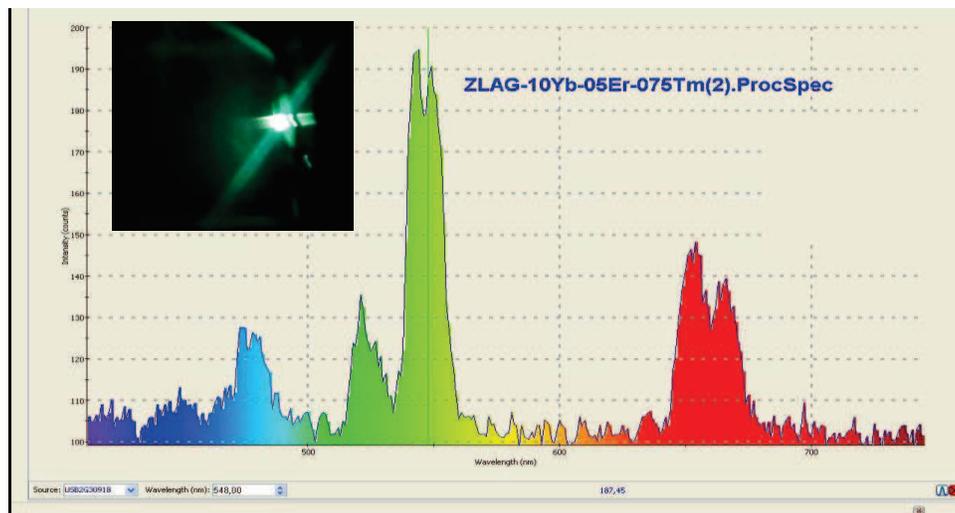


Figure 43 : Spectre d'émission dans le visible du verre ZLAG $0,5\text{Er}^{3+}-0,75\text{Tm}^{3+}-10\text{Yb}^{3+}$ après excitation à 980nm .

2.7.3 -Codopage $\text{Pr}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$

On a vu dans les paragraphes précédents que le verre codopé $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ donne une forte bande d'émission dans le bleu avec les concentrations optimales $0,5 \text{Pr}^{3+}-5\text{Yb}^{3+}$. L'idée est donc d'ajouter

Pr^{3+} aux verres codopés Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+} . La **Figure 44** montre l'effet de l'ajout de Pr^{3+} sur le spectre de luminescence. On constate que toutes les intensités associées aux transitions de l'erbium dans le rouge et du thulium dans le proche IR diminuent fortement et on ne voit pas de luminescence dans le bleu.

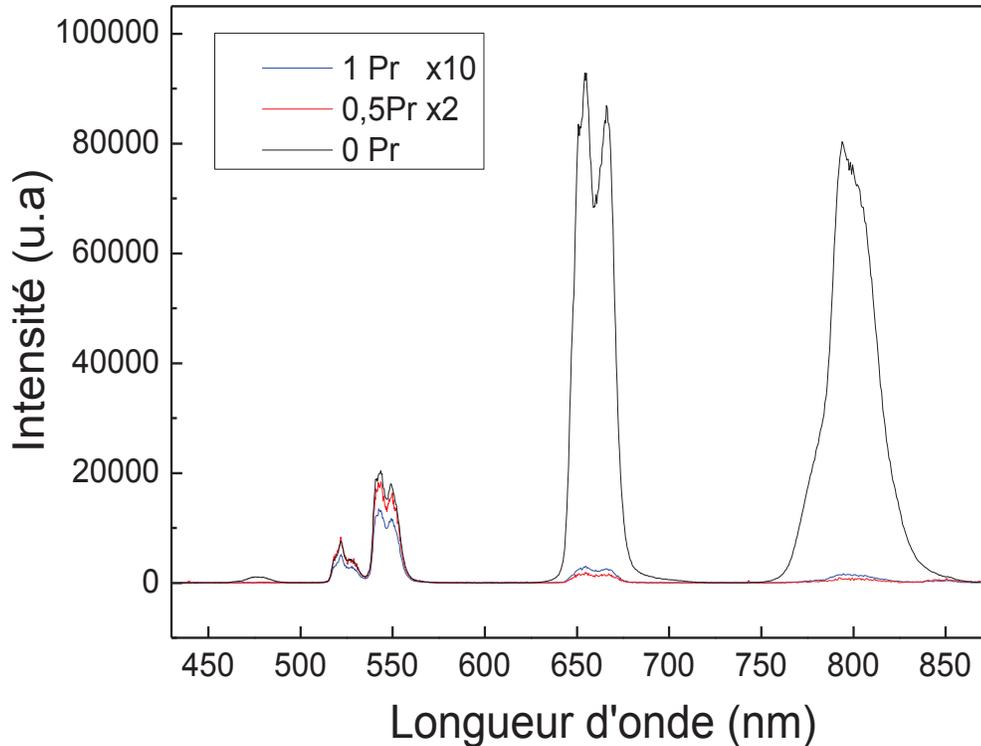


Figure 44 : Spectres d'émission visible et proche IR de verres ZLAG 1Tm^{3+} - 1Er^{3+} - 5Yb^{3+} - $x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0,5$ et $1\text{mol}\%$) après excitation à 980nm .

2.8 -Conclusion sur les massifs

Dans cette partie dédiée à la luminescence par up-conversion dans les verres et vitrocéramiques massifs, nous avons étudié principalement des verres ZLAG co-dopés Pr^{3+} - Yb^{3+} et Tm^{3+} - Yb^{3+} .

Une étude sur les verres mono-dopés Pr^{3+} a permis de déterminer la concentration optimale en terre rare pour la matrice ZLAG, compte tenu du phénomène de quenching. La durée de vie du niveau $^3\text{P}_0$ du praséodyme est égale à $37\mu\text{s}$ pour le verre ZLAG- $0,5\text{Pr}^{3+}$. Des échantillons de verres et de vitrocéramiques ZLAG- $0,5\text{Pr}^{3+}$ et $x\text{Yb}^{3+}$ ont été étudiés. Une augmentation d'environ 30% de la section efficace d'absorption des vitrocéramiques par rapport aux verres ZLAG co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$ a été observée. Des émissions par up-conversion dans le bleu, l'orange et le rouge ont été obtenues pour tous nos échantillons après pompage dans l'infrarouge à 980nm . L'émission dans le vert n'a pu être observée du fait d'une pollution par l'erbium. Un effet de saturation est observé sur

les verres en fonction de la concentration en ion Yb^{3+} et non sur les vitrocéramiques. Une étude de luminescence en fonction de la puissance de pompage a permis de déterminer le nombre de photons nécessaires (2 photons) pour les émissions par up-conversion.

Pour les échantillons $\text{ZLAG-0,75Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ nous avons obtenu des luminescences par up-conversion dans le visible (le bleu et le rouge) après pompage dans l'infrarouge à 980 nm. Une forte émission par up-conversion dans l'infrarouge vers 800 nm est aussi observée. Les études de luminescence ont permis de trouver une composition optimale $\text{ZLAG-0,75Tm}^{3+}\text{-3Yb}^{3+}$ pour les émissions dans le visible par up conversion pour les verres et les vitrocéramiques. Pour un même échantillon de vitrocéramique le taux de cristallisation influence l'intensité d'émission. Nous avons pu déterminer le nombre de photons nécessaire pour les différentes émissions et un mécanisme de transfert d'énergie a été proposé.

Pour tous nos échantillons, les intensités dans le visible par up-conversion varient sensiblement en passant du verre à la vitrocéramique. Enfin de la lumière blanche a été observée sur nos échantillons multi-dopés.

2.9 -Les guides d'onde ZLA co-dopés $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

Des mesures de luminescence ont été réalisées sur les guides d'onde co-dopés $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ obtenus par PVD. La luminescence est produite soit par excitation directe du niveau $^3\text{P}_0$ de Pr^{3+} , soit par up-conversion. Le **Tableau 9** rappelle la composition des différents guides d'onde et leur état structural (amorphe ou cristallisé). A l'exception des guides 2 et 7, le dopage est proche de $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-5Yb}^{3+}$.

	Composition estimée (mol %)					
	ZrF ₄	LaF ₃	YbF ₃	PrF ₃	[ZrF ₄]/ [REF ₃]	Etat
Guide 1	80,0	13,9	5,7	0,4	4,0	cristallisé
Guide 2	62,7	26,0	10,6	0,7	1,7	début de cristallisation
Guide 3	80,8	13,4	5,4	0,4	4,2	amorphe
Guide 7	59,0	28,6	11,6	0,8	1,4	début de cristallisation
Guide 8	79,8	14,1	5,7	0,4	4,0	amorphe
Guide 9	79,5	14,3	5,8	0,4	3,9	cristallisé

Tableau 9 : Récapitulatif des différents guide d'onde co-dopés Pr³⁺ Yb³⁺.

2.9.1 -Luminescence par excitation directe

Les mesures de luminescence par excitation directe sont réalisées en utilisant la raie à 476nm d'un laser Argon. On ne connaît pas la puissance réellement injectée dans le guide d'onde.

La **Figure 45** présente les spectres de luminescence des différents guides d'onde. Pour tous les échantillons, on observe une bande très large dont le maximum se situe vers 530 nm due à la luminescence de défauts; il peut s'agir de centres colorés créés pendant la croissance de la couche. Pour le guide 7, on observe une seconde bande vers 720 nm, en plus de la bande très large vers 530 nm.

La **Figure 46** compare les spectres des matériaux massifs et en couche mince. Comme dans les massifs, on observe l'inversion des intensités de luminescence dans le rouge à 603nm (³P₀ → ³H₆) et 634 nm (³P₀ → ³F₂) quand on passe des guides d'onde vitreux (guides 3 à 8) aux guides d'onde vitrocéramisés (guide 1), bien que la phase cristallisée soit différente (phase X pour le massif et phase LaZr₃F₁₅ rhomboédrique pour la couche mince). La bande à 603nm est un peu plus intense dans le guide d'onde vitrocéramisé.

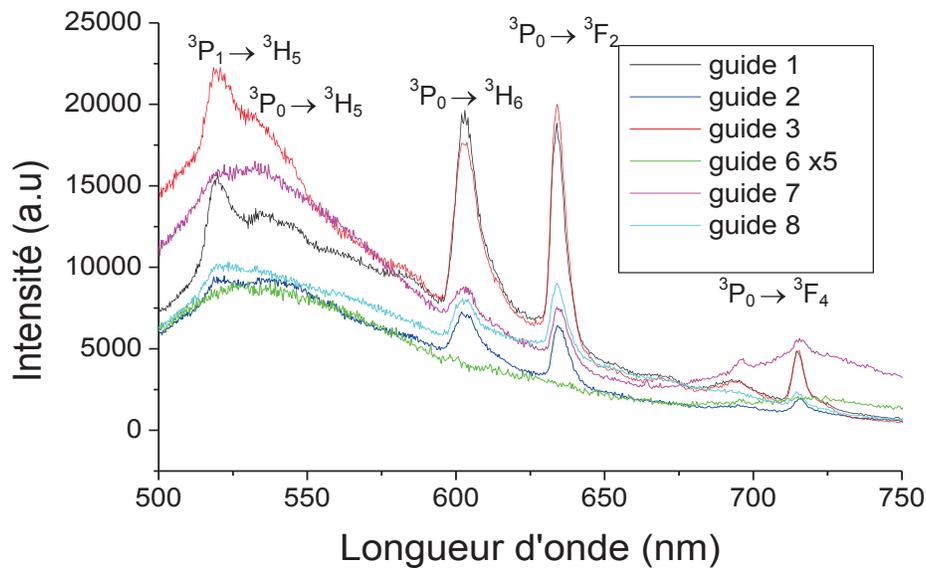


Figure 45 : Spectres de luminescence dans le visible des guides d'onde ZLA co-dopés $\text{Pr}^{3+}\text{Yb}^{3+}$ après excitation à 476 nm.

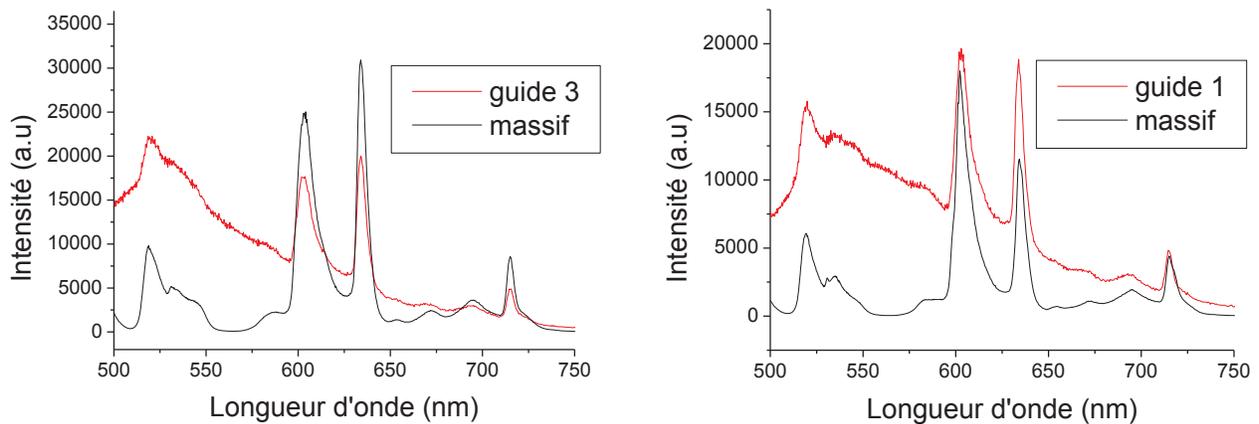


Figure 46 Comparaison des spectres de luminescence dans le visible des guides d'onde et des massifs (à gauche les verres ; à droite les vitrocéramiques).

Des mesures de durée de vie du niveau $^3\text{P}_0$ de Pr^{3+} n'ont pas pu être effectuées sur les guides d'onde. Elles se feront prochainement.

2.9.2 -Luminescence par up-conversion

Les mesures de luminescence par up-conversion sont effectuées en excitant les échantillons à 980 nm sur le niveau $^3\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} . Les spectres d'émission des guides d'onde vitreux ou présentant un début de cristallisation sont rassemblés sur la **Figure 47** ; les spectres des guides d'onde cristallisés sont présentés sur la **Figure 48**.

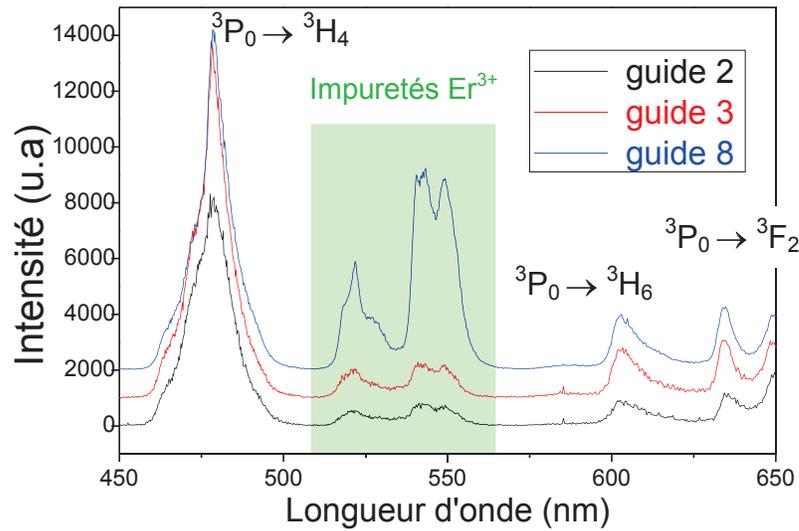


Figure 47 : Spectres de luminescence dans le visible des guides d'onde vitreux ZLA codopés Pr^{3+} - Yb^{3+} après excitation à 980 nm.

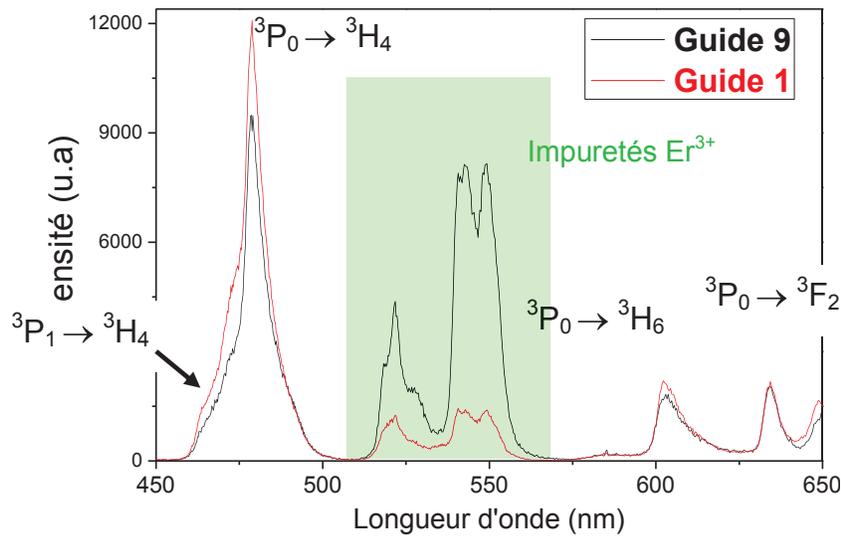


Figure 48 : Spectres de luminescence dans le visible des guides d'onde vitrocéramisés ZLA codopés Pr^{3+} - Yb^{3+} après excitation à 980 nm.

Pour tous les échantillons, on retrouve les bandes de luminescence du praséodyme dans le visible (bleu, orange, rouge) identiques aux massifs ainsi que les bandes dues à la pollution par l'erbium. Les intensités relatives dans le vert de l'impureté d'erbium sont moins fortes que dans les massifs (**Figure 49b**). Cela est dû à la pression de vapeur de ErF_3 qui est inférieure à celle des autres fluorures de terre rare ($P_{\text{ErF}_3}^{\circ}/P_{\text{LaF}_3}^{\circ} \sim 2,3$) [1], entraînant une diminution du taux d'impuretés dans les couches minces par rapport aux massifs. Les spectres des guides d'onde vitreux ont la même allure. Les bandes sont assez larges surtout dans le bleu cela est une conséquence de la structure amorphe des guides d'onde.

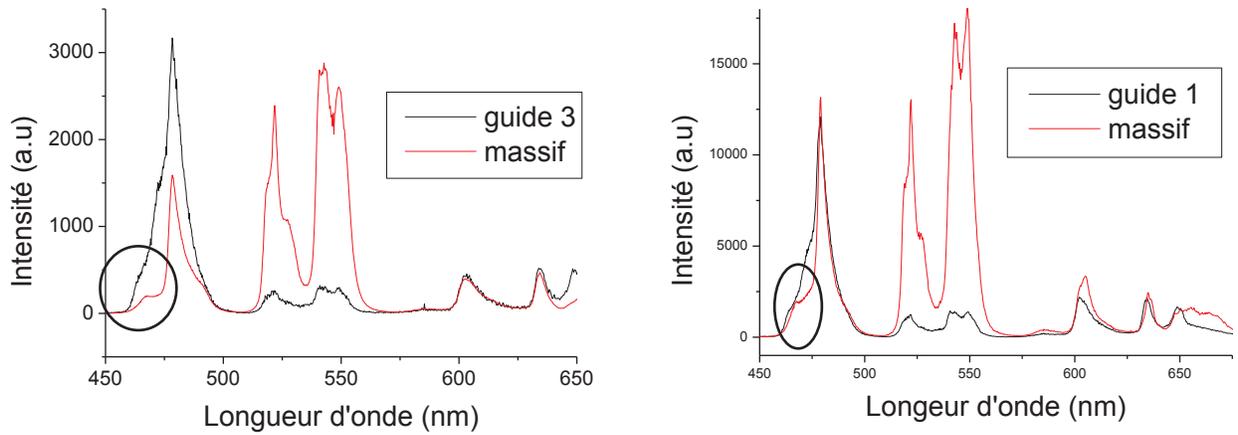


Figure 49 : Comparaison des spectres de luminescence dans le visible des guides d'onde et des massifs (à gauche : les verres, à droite les vitrocéramiques).

Quand on compare les spectres des échantillons massifs et des guides d'onde (**Figure 49**), il apparaît une différence au niveau de la forme (matériaux vitreux et cristallisé) et de l'intensité (matériau vitreux). La variation d'intensité à 478 nm est due à un phénomène de réabsorption de la lumière bleue plus important dans le massif que dans le guide d'onde; ceci est lié à la longueur de guidage. L'intensité de l'émission correspondant à la transition ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$ semble augmenter par rapport à la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$.

2.10 -Les guides d'onde ZLA co-dopés Tm^{3+} - Yb^{3+}

Les tests d'up-conversion ont été effectués uniquement sur des guides d'onde vitreux ZLA. Le **Tableau 10** rappelle la composition des deux guides d'onde. L'étude de vitrocéramisation n'a pu être menée à bien en raison de problèmes techniques dans le bâti d'évaporation. Les spectres d'émission sont présentés sur la **Figure 50**.

	Composition estimée (mol %)					
	ZrF ₄	LaF ₃	YbF ₃	TmF ₃	[ZrF ₄]/ [REF ₃]	Etat
Guide 13	72	22,9	4,7	0.5	72/28	Vitreux
Guide 14	42	47,4	9,7	1	42/58	vitreux

Tableau 10 : Récapitulatif des différents guide d'onde co-dopés Tm^{3+} - Yb^{3+} .

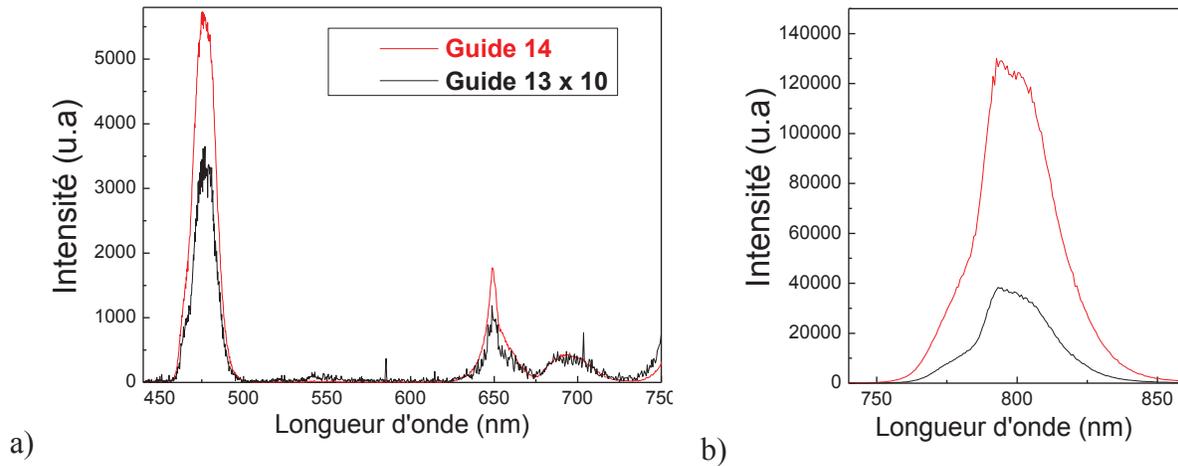


Figure 50 : Spectres d'émission des guides d'onde ZLA vitreux co-dopés Tm^{3+} - Yb^{3+} dans le visible et le proche IR sous excitation à 980 nm.

On retrouve toutes les transitions dans le visible (le bleu et le rouge) et aussi l'émission très intense dans le proche IR à 800 nm. Les spectres sont similaires à ceux des verres massifs. Le guide 14, malgré une concentration plus importante en dopant, possède une émission plus importante par rapport au guide 13. Ceci peut provenir de la qualité de la couche mince en terme de guidage ou du dopage. On a vu en effet que le dopage à 3mol% en Yb^{3+} ne semblait pas être la valeur optimale.

2.11 -Conclusions sur les guides d'onde

Luminescence par up conversion dans le bleu, l'orange et le rouge a été obtenue par up-conversion dans des guides d'onde ZLA-dopés Pr^{3+} - Yb^{3+} en pompant dans l'infrarouge à 980nm. Les guides d'onde amorphes et cristallisés ont donnés des résultats similaires aux verres et vitrocéramiques massifs. D'autres mesures de luminescence comme la durée de vie du niveau 3P_0 du praséodyme et du niveau $^3F_{5/2}$ de l'ytterbium devront être faites pour poursuivre la comparaison avec les massifs et optimiser la concentration en terres rares actives dans les guides d'onde.

Les guides d'onde ZLA co-dopés Tm^{3+} - Yb^{3+} ont été analysés après pompage dans l'infrarouge à 980 nm. Des émissions dans le bleu, le rouge et le proche infrarouge ont été obtenues. Ces émissions sont similaires à celles des verres massifs.

2.12 -Down conversion dans les massifs

Le second objectif décrit dans le chapitre 1 concerne la production des photons infrarouge (~ 1000 nm) à partir de photons de haute énergie. Le couple Pr^{3+}/Yb^{3+} dans des matrices à base de fluorozirconate (ZLAG ou ZBLA) est utilisé pour le processus de down-conversion. L'excitation se

fait dans le bleu à l'aide de la raie à 476nm d'un laser Argon. Les résultats de la conversion de fréquence seront comparés à ceux des autres matrices vitreuses et cristallines.

Les mesures de down-conversion sont réalisées sur les verres massifs ZLAG co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 5$), ZLAG-10B $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-10Yb}^{3+}$ et ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ ($x = 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 8$ et 10). A noter que l'échantillon ZLAG- $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-10Yb}^{3+}$ est partiellement cristallisé (**voir chapitre 2**). Le processus attendu entre les ions praséodyme et ytterbium est représenté sur la **Figure 51**. L'absorption d'un photon dans le bleu par l'ion Pr^{3+} (transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$) est suivie d'une transition non radiative vers le niveau ${}^3\text{P}_0$. La dépopulation de cet état se fait en deux étapes; par une relaxation croisée, on a d'abord un premier transfert d'énergie résonnant vers un premier ion ytterbium ${}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}), {}^3\text{P}_0(\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}), {}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+})$ puis un second transfert d'énergie également résonnant vers un second ion ytterbium ${}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}), {}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}), \text{Pr}^{3+}({}^3\text{H}_4)$ qui ramène l'ion Pr^{3+} à l'état fondamental. L'excitation de deux ions Yb^{3+} conduit donc à l'émission de deux photons à environ 980nm.

Pour avoir de bons rendements de conversion, il faut un transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ efficace et une transition radiative pour l'ion Yb^{3+} . Quand la concentration en ytterbium augmente, le quenching de concentration devient plus probable et le transfert inverse $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$, direct ou assisté par une migration d'énergie entre ions Yb^{3+} , peut intervenir. Ces différents processus sont donc à prendre en compte dans le calcul du rendement.

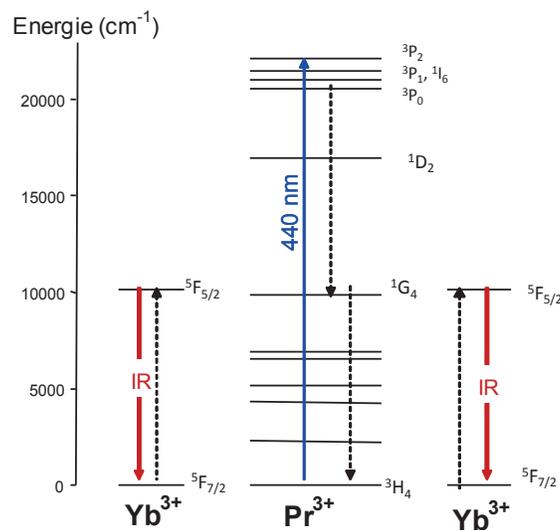


Figure 51 : Mécanisme de down-conversion entre les ions praséodyme et ytterbium.

2.12.1 -Les verres ZLAG 0,5Pr³⁺-xYb³⁺

2.12.1.1 -Absorption de Pr³⁺ dans le bleu.

Les études précédentes (**up-conversion**) ont montré la présence d'une forte bande d'absorption de Pr³⁺ dans le bleu. La **Figure 52** montre que l'ajout d'ytterbium est sans effet sur la forme des spectres d'absorption; la section efficace de Pr³⁺ vaut $1,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 442 nm à comparer aux valeurs dans KY₃F₁₀ ($7,4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 446 nm [30]) et dans le verre ZBLA ($1,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 443nm [25]).

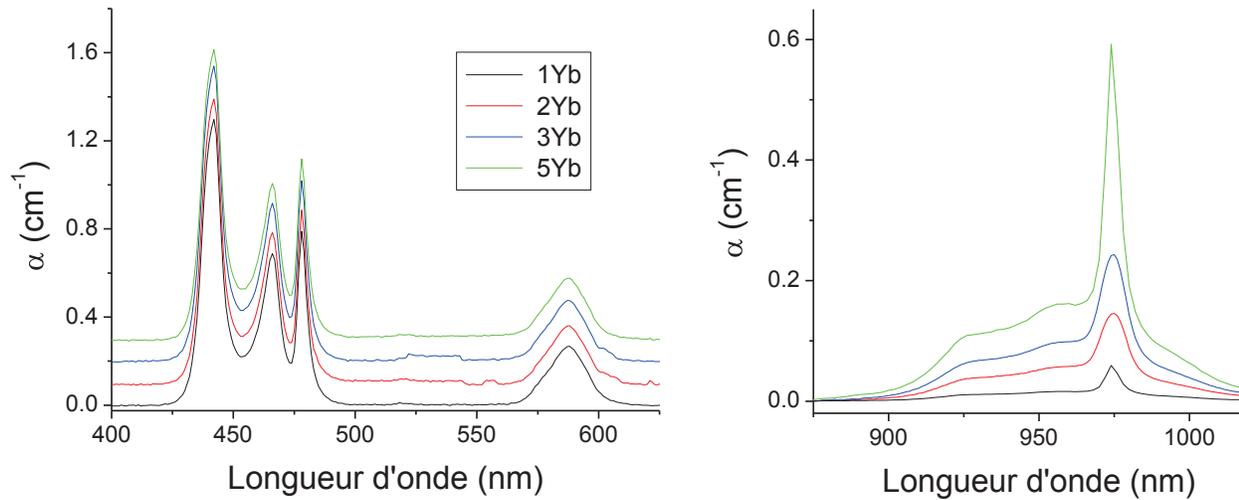


Figure 52 : Spectres d'absorption des verres ZLAG co-dopés 0,5Pr³⁺-xYb³⁺ (les spectres dans le visible sont décalés pour plus de clarté).

2.12.1.2 -Luminescence de Pr³⁺

Dans un premier temps, il s'agit de vérifier d'éventuels effets de la concentration en ytterbium sur les émissions du praséodyme dans le visible. Les échantillons de verres sont excités à 476 nm (le laboratoire de Trente ne dispose pas d'une diode GaN). Sur la **Figure 53**, on constate que l'ajout de l'ion Yb³⁺ ne modifie pas les spectres d'émission et donc les sites de l'ion praséodyme.

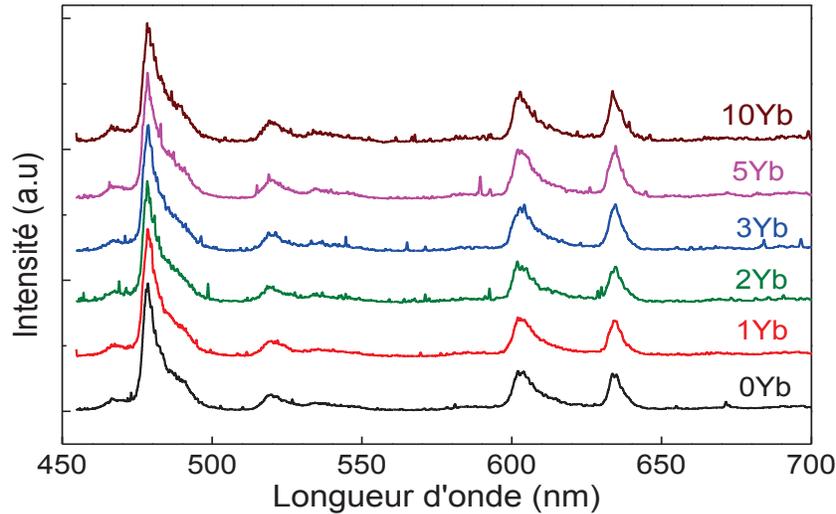


Figure 53 : Spectres de luminescence des verres ZLAG-0,5Pr³⁺-xYb³⁺ dans le visible sous excitation à 476nm.

2.12.1.3 -Luminescence de Yb³⁺

Les spectres de luminescence de l'ion Yb³⁺ sont enregistrés dans l'infrarouge de 900 à 1100nm. Les résultats sont présentés sur la **Figure 54**. On constate une forte similitude des bandes de luminescence, jusqu'à un fort dopage en ytterbium (10 mol%) pour la matrice ZLAG.

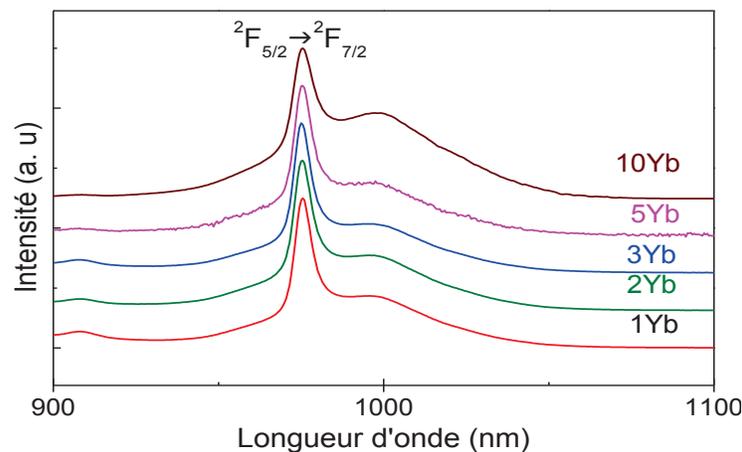


Figure 54 : Spectres de luminescence des verres ZLAG-0,5Pr³⁺-xYb³⁺ dans le proche IR.

La bande d'émission à 977 nm et son épaulement à 1027 nm sont attribués à l'émission de ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de l'ion ytterbium [56, 57, 23]. On observe une faible bande de luminescence vers 910 nm, attribuée à la transition ${}^1I_6, {}^3P_{J(=0,1,2)} \rightarrow {}^1G_4$ de l'ion Pr³⁺ [57]. Ces résultats sont une évidence du transfert d'énergie du praséodyme vers l'ytterbium. Il reste à le quantifier en mesurant la durée de vie du niveau 3P_0 de Pr³⁺. Le décalage de l'épaulement à 978 nm augmente avec la concentration

en ytterbium, cela peut s'expliquer en tenant compte de la contribution du $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ et/ou $^1D_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$ du praséodyme vers 1040 nm [58].

Une estimation de l'efficacité du transfert d'énergie peut être obtenue en suivant le déclin de luminescence du niveau excité 3P_0 du praséodyme. Les mesures de déclin du niveau 3P_0 en fonction de la concentration de l'ytterbium sont réalisées à 478 nm en excitant les échantillons à 440 nm.

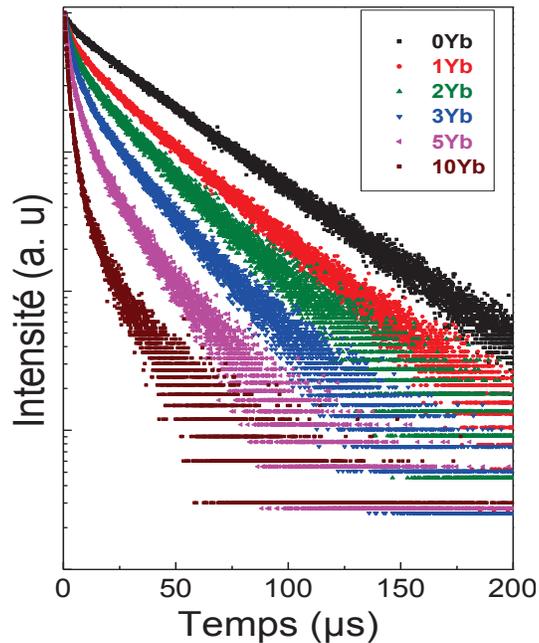


Figure 55 : Courbes de déclin (échelle logarithmique) à 478 nm du niveau 3P_0 du praséodyme dans les verres ZLAG-0,5Pr $^{3+}$ -xYb $^{3+}$ après excitation à 440 nm.

Sur la **Figure 55**, on peut constater que seul le verre ne contenant pas d'ytterbium suit une allure de simple exponentielle. La décroissance de luminescence montre un effet de quenching de concentration du niveau 3P_0 de l'ion praséodyme. Cette décroissance très rapide est due au transfert d'énergie l'ion praséodyme vers l'ion ytterbium pour l'émission vers 980nm [56]. L'allure non simple exponentielle de la courbe de déclin pour des verres contenant des ions Yb $^{3+}$ peut s'expliquer par une distribution différente des ions ytterbium autour des ions praséodyme causant des transferts d'énergie avec des vitesses différentes pour chaque ion praséodyme [57]. Dans ce cas, la durée de vie moyenne du niveau 3P_0 en intégrant la totalité de la courbe de déclin suivant l'expression :

$$\tau = \frac{1}{I_o} \int_0^{+\infty} I(t) dt$$

Équation 13

On peut alors estimer l'efficacité de transfert d'énergie (ETE, Energy Transfer Efficiency) de l'ion praséodyme vers l'ion ytterbium en appliquant la formule suivante [56] :

$$ETE = 1 - \frac{\tau_{Pr,Yb}}{\tau_{Pr}} \quad \text{Équation 14}$$

avec : τ_{Pr} et $\tau_{Pr,Yb}$ les durées de vie du niveau 3P_0 sans et avec ytterbium.

Une estimation de l'efficacité est donnée dans le **Tableau 11**. Elle augmente de façon continue avec le pourcentage en ions Yb^{3+} .

Yb³⁺ (mol%)	ETE (%)
0	-
1	38
2	55
3	70
5	82
10	92

Tableau 11 : Estimation de l'efficacité du transfert d'énergie $Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ dans les verres ZLAG-0,5Pr³⁺-xYb³⁺.

2.12.2 -Les verres ZBLA-0,5Pr³⁺-xYb³⁺

2.12.2.1 -Luminescence de Yb³⁺

De façon surprenante, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'étude sur le processus de down-conversion dans les verres de fluorozirconate. Les verres ZBLA-0,5Pr³⁺-xYb³⁺ (x = 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 8 et 10) sont donc étudiés afin d'effectuer une comparaison avec la matrice ZLAG.

La **Figure 56** montre les spectres de luminescence dans le proche IR des verres. ZBLA. Contrairement aux verres ZLAG, l'allure des spectres est fortement modifiée quand la concentration en Yb^{3+} augmente. On observe la présence de deux bandes d'émission :

- une bande centrée vers 910 nm dont l'intensité diminue avec la concentration en Yb^{3+} . Elle est attribuée à la transition : $^1I_6, ^3P_J (J = 0, 1, 2) \rightarrow ^1G_4$ de l'ion Pr^{3+} [58]. Lorsque la concentration en Yb^{3+} est faible, il y a compétition entre la désexcitation radiative des niveaux 3P_J et le

transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Au-delà de 5 mol% en Yb^{3+} , la bande a pratiquement disparue.

- une bande centrée vers 980 nm et un épaulement classiquement attribués à la transition ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ des ions Yb^{3+} [23, 56, 57,59]. On constate que l'intensité de l'épaulement augmente et se décale vers les grandes longueurs d'onde quand la concentration en Yb^{3+} augmente. Pour expliquer cela, il faut considérer la contribution de la transition ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ et/ou ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_{3,4}$ des ions Pr^{3+} vers 1040 nm [58, 60]. A forte concentration en Yb^{3+} , le quenching de concentration fait diminuer la luminescence de l'ion Yb^{3+} , ce qui fait émerger du spectre la bande de luminescence de Pr^{3+} .

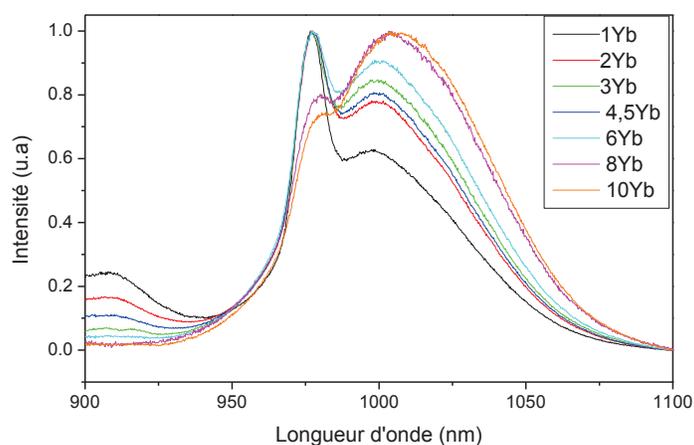


Figure 56 : Spectres de luminescence normalisés au maximum d'émission dans le proche IR pour les verres ZBLA-0,5Pr³⁺-xYb³⁺ après excitation dans le bleu à 440 nm.

On a vu précédemment que la forme du spectre de luminescence du verre ZLAG évoluait peu, même pour 10 mol% en ytterbium. Le quenching de concentration semble donc moins important dans les verres ZLAG que dans les verres ZBLA. Les mesures de durées de vie du niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} sont prévues prochainement afin de confirmer cette hypothèse.

2.12.2.2 -Durée de vie du niveau ${}^3\text{P}_0$ de Pr^{3+} .

Nous avons suivi le déclin de luminescence du niveau ${}^3\text{P}_0$ du praséodyme dans la matrice ZBLA co-dopée 0,5Pr³⁺-xYb³⁺. Les résultats sont présentés sur la **Figure 57**. On retrouve un comportement similaire à celui du verre ZLAG, avec une décroissance rapide de la luminescence en fonction de la concentration en ytterbium qui caractérise le transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

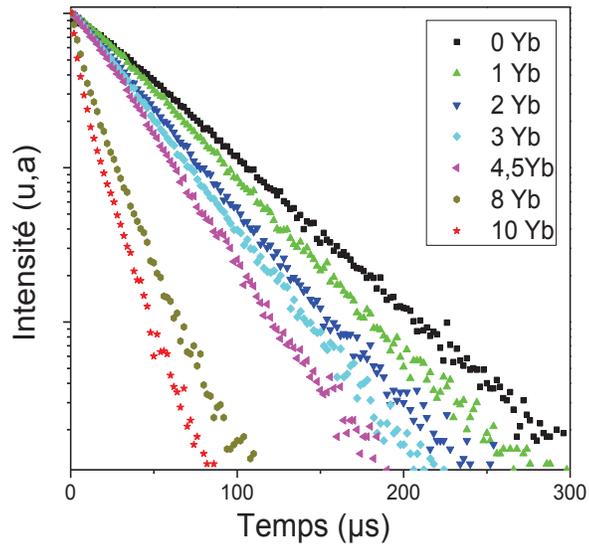


Figure 57 : Courbes de déclin (échelle logarithmique) du niveau 3P_0 du praséodyme à 478 nm dans les verres ZBLA-0,5Pr $^{3+}$ -xYb $^{3+}$ sous excitation à 440 nm.

L'efficacité du transfert d'énergie a été calculée en utilisant l'équation 14. Les résultats sont présentés sur le Tableau 12.

YbF $_3$ (mol%)	ETE (%)		
	ZBLA	ZLAG	K $_3$ YF $_{10}$
0,5	11,5	-	-
1	16	38	31
2	31	55	-
3	36	70	-
4,5	43	-	-
5	-	82	-
9,5	86	-	-
10	-	92	91
20	-	-	97

Tableau 12 : Evaluation de l'efficacité de transfert d'énergie pour les matrices vitreuses ZBLA, ZLAG et la matrice cristalline KY $_3$ F $_{10}$ [23] ; le dopage est 0,5 Pr $^{3+}$ -xYb $^{3+}$.

La Figure 58 donne l'allure des courbes d'efficacité de transfert d'énergie en fonction de la concentration en Yb $^{3+}$ pour différentes matrices. On constate que la matrice ZLAG présente globalement une efficacité de transfert supérieure à la matrice ZBLA et suit un comportement similaire à la matrice cristallisée KY $_3$ F $_{10}$.

L'étude présentée a concerné les verres. Il reste à voir si l'efficacité de transfert peut être améliorée en considérant les vitrocéramiques.

Le quenching de l'ytterbium devra être limité afin de profiter de la forte efficacité de transfert pour le développement de down-converters efficaces dédiés aux cellules solaires.

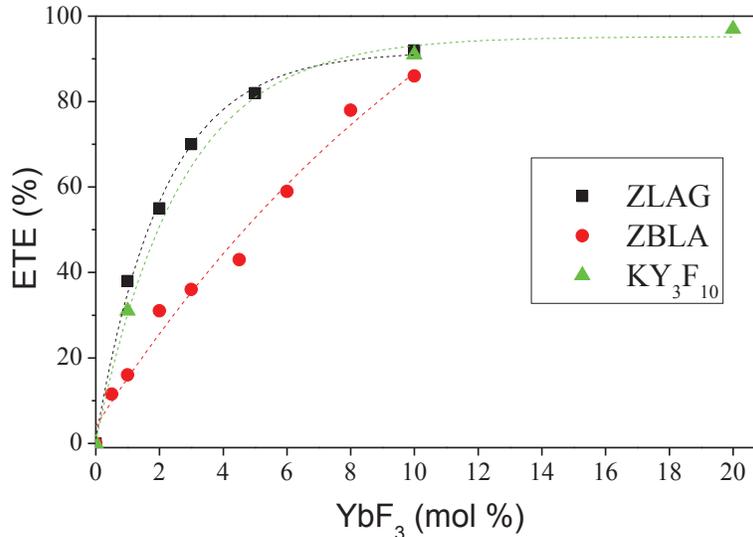


Figure 58 : Courbes de comparaison de l'efficacité de transfert (ETE) en fonction de la concentration en ytterbium pour les matrices ZBLA, ZLAG et KY₃F₁₀ co-dopées 0,5Pr³⁺-xYb³⁺.

3 -Conclusion

Dans cette partie sur le processus de down-conversion, les verres ZLAG et ZBLA co-dopés 0,5Pr³⁺-xYb³⁺ ont été analysés et comparés. Des émissions à environ 980 nm ont été obtenues après un pompage dans le bleu à 440 nm. Une valeur d'efficacité de transfert des ions Pr³⁺ vers les ions Yb³⁺ de 92% est obtenue pour le verre ZLAG-0,5Pr³⁺-10Yb³⁺. Cette valeur est supérieure à celle du verre ZBLA et équivalente à celle de la matrice cristallisée KY₃F₁₀. A 10 mol% en ytterbium, le quenching de concentration fait disparaître la luminescence dans le verre ZBLA alors qu'elle reste visible pour le verre ZLAG. Ces résultats montrent les potentialités de la matrice ZLAG pour la conversion de fréquence qui peut être envisagée pour remplacer des cristaux fluorés dont les coûts de fabrication sont supérieurs à une matrice vitreuse.

REFERENCES

- [1] Olivier Péron, 2007, Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés : élaboration par PVD et spectroscopie d'ions de terres rares, Thèse Université du Maine.
- [2] A. Montéville, 2000, Matériaux vitrocéramique fluorés transparents dopés erbium, Thèse Université de Rennes.
- [3] Auzel, F., Baldacchini, G., Laversenne, L., Boulon, G., 2003. Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb^{3+} , Er^{3+} , and Ho^{3+} doped Y_2O_3 . *Optical Materials* 24, 103–109.
- [4] Johnson, L.F., Guggenheim, H.J., 1971. Infrared-Pumped Visible Laser. *Applied Physics Letters* 19, 44–47.
- [5] Hebert, T., Wannemacher, R., Lenth, W., Macfarlane, R.M., 1990. Blue and green cw upconversion lasing in $\text{Er}:\text{YLiF}_4$. *Applied Physics Letters* 57, 1727–1729.
- [6] Scheife, H., Huber, G., Heumann, E., Bär, S., Osias, E., 2004. Advances in up-conversion lasers based on Er^{3+} and Pr^{3+} . *Optical Materials* 26, 365–374.
- [7] Heumann, E., Bär, S., Rademaker, K., Huber, G., Butterworth, S., Dening, A., Seelert, W., 2006. Semiconductor-laser-pumped high-power upconversion laser. *Applied Physics Letters* 88, 061108–1–3.
- [8] Paschotta, R., Barber, P.R., Tropper, A.C., Hanna, D.C., 1997. Characterization and modeling of thulium : ZBLAN blue upconversion fiber lasers. *Journal of the Optical Society of America B* 14, 1213–1218.
- [9] Goh, S.C., 1992. A spectroscopic study of the best pump wavelength in the 800 nm band for erbium-doped fluorozirconate fibre amplifiers. *Journal of Non-Crystalline Solids* 140, 179–183.
- [10] de Pablos-Martín, A., Ramírez, M.O., Durán, A., Bausá, L.E., Pascual, M.J., 2010. Tm^{3+} doped oxy-fluoride glass-ceramics containing NaLaF_4 nano-crystals. *Optical Materials* 33, 180–185.
- [11] Kim, K.J., Jouini, A., Yoshikawa, A., Simura, R., Boulon, G., Fukuda, T., 2007. Growth and optical properties of Pr,Yb-codoped KY_3F_{10} fluoride single crystals for up-conversion visible luminescence. *Journal of Crystal Growth* 299, 171–177.
- [12] Tikhomirov, V.K., Rodríguez, V.D., Méndez-Ramos, J., del-Castillo, J., Kirilenko, D., Van Tendeloo, G., Moshchalkov, V.V., 2012. Optimizing Er/Yb ratio and content in Er–Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up- and down-conversion luminescence. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100, 209–215.
- [13] Martin, I. R., Rodríguez, V.D., Lavin, V., Rodríguez-Mendoza, U.R., 1999. Infrared, blue and ultraviolet upconversion emissions in Yb^{3+} – Tm^{3+} -doped fluorozirconate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 55, 941–945.
- [14] Nie, Q., Li, X., Dai, S., Xu, T., Jin, Z., Zhang, X., 2008. Energy transfer and upconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum–zinc–lead–tellurite glasses. *Journal of Luminescence* 128, 135–141.

- [15] Wang, D., Guo, Y., Sun, G., Li, J., Zhao, L., Xu, G., 2008. Blue, green, yellow and red upconversion fluorescence in $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ crystals under 785 nm laser excitation. *Journal of Alloys and Compounds* 451, 122–124.
- [16] Sommerdijk, J.L., Bril, A., de Jager, A.W., 1974. Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. *Journal of Luminescence* 8, 341–343.
- [17] Sommerdijk, J.L., Bril, A., de Jager, A.W., 1974. Luminescence of Pr^{3+} -Activated fluorides. *Journal of Luminescence* 9, 288–296.
- [18] Moine, B. 2011, Les matériaux luminescents, manager de photons ; Ecole galerne Roscoff, Couleur et matériaux pour l'optique.
- [19] Hachani, S., Moine, B., El-Akrmi, A., Férid, M., 2010. Energy transfers between Sm^{3+} and Eu^{3+} in YPO_4 , $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ and LaP_3O_9 phosphates. Potential quantum cutters for red emitting phosphors. *Journal of Luminescence* 130, 1774–1783.
- [20] Ye, S., Zhu, B., Chen, J., Luo, J., Qiu, J.R., 2008. Infrared quantum cutting in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. *Applied Physics Letters* 92, 141112–3.
- [21] Yuan, J.-L., Zeng, X.-Y., Zhao, J.-T., Zhang, Z.-J., Chen, H.-H., Yang, X.-X., 2008. Energy transfer mechanisms in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped Y_2O_3 downconversion phosphor. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 105406.
- [22] van Wijngaarden, J.T., Scheidelaar, S., Vlugt, T.J.H., Reid, M.F., Meijerink, A., 2010. Energy transfer mechanism for downconversion in the $\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ couple. *Phys. Rev. B* 81, 155112-155112.
- [23] Serrano, D., Braud, A., Doualan, J.-L., Camy, P., Benayad, A., Ménard, V., Moncorgé, R., 2011. Ytterbium sensitization in $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ for silicon solar cells efficiency enhancement. *Optical Materials* 33, 1028–1031.
- [24] van der Ende, B.M., Aarts, L., Meijerink, A., 2009. Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaics. *Advanced Materials* 21, 3073–3077.
- [25] Adam, J.L., Sibley, W.A., 1985. Optical transitions of Pr^{3+} ions in fluorozirconate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 76, 267–279.
- [26] Kam, C.H., Buddhudu, S., 2004. Near infrared to red and yellow to blue upconversion emissions from $\text{Pr}^{3+}:\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-YF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 85, 1–12.
- [27] Gu, M., Gao, Q.-C., Huang, S.-M., Liu, X.-L., Liu, B., Ni, C., 2012. Luminescence properties of Pr^{3+} -doped transparent oxyfluoride glass-ceramics containing BaYF_5 nanocrystals. *Journal of Luminescence* 132, 2531–2536.
- [28] Guyot, Y., Moncorgé, R., Merkle, L.D., Pinto, A., McIntosh, B., Verdun, H., 1996. Luminescence properties of Y_2O_3 single crystals doped with Pr^{3+} or Tm^{3+} and codoped with $\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ or Ho^{3+} ions. *Optical Materials* 5, 127–136.

- [29] Olivier, M., Pirasteh, P., Doualan, J.-L., Camy, P., Lhermite, H., Adam, J.-L., Nazabal, V., 2011. Pr³⁺-doped ZBLA fluoride glasses for visible laser emission. *Optical Materials* 33, 980–984.
- [30] Khiari, S., Velazquez, M., Moncorgé, R., Doualan, J.L., Camy, P., Ferrier, A., Diaf, M., 2008. Red-luminescence analysis of Pr³⁺ doped fluoride crystals. *Journal of Alloys and Compounds* 451, 128–131.
- [31] Goldner, P., Mortier, M., 2001. Effect of rare earth impurities on fluorescent cooling in ZBLAN glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 284, 249–254.
- [32] Boulma, E., Jouart, J.P., Bouffard, M., Diaf, M., Doualan, J.L., Moncorgé, R., 2008. Laser-induced, Er³⁺ trace-sensitized red-to-blue photon-avalanche up-conversion in Tm³⁺:KY₃F₁₀. *Optical Materials* 30, 1028–1032.
- [33] Wang, D., Yin, M., Xia, S., Makhov, V.N., Khaidukov, N.M., Krupa, J.C., 2004. Upconversion fluorescence of Er³⁺ trace impurity ions and Raman study in K₂YF₅: 0.1 mol% Tm³⁺ single crystal. *Journal of Alloys and Compounds* 368, 337–341.
- [34] Qiu, H., Yang, P., Dong, J., Deng, P., Xu, J., Chen, W., 2002. The influence of Yb concentration on laser crystal Yb:YAG. *Materials Letters* 55, 1–7.
- [35] Gottmann, J., Moiseev, L., Vasilief, I., Wortmann, D., 2008. Manufacturing of Er:ZBLAN ridge waveguides by pulsed laser deposition and ultrafast laser micromachining for green integrated lasers. *Materials Science and Engineering: B* 146, 245–251.
- [36] Liang, H., Yang, K., Zhang, X., Machida, K., Meng, J., 2006. Up-conversion spectrum properties of the oxy-fluoride glass co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺. *Journal of Alloys and Compounds* 408–412, 835–837.
- [37] Lozano B, W., de Araújo, C.B., Egalon, C., Gomes, A.S.L., Costa, B.J., Messadeg, Y., 1998. Upconversion of infrared-to-visible light in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped fluorindate glass. *Optics Communications* 153, 271–274.
- [38] Liao, M., Wen, L., Zhao, H., Fang, Y., Sun, H., Hu, L., 2007. Mechanisms of Yb³⁺ sensitization to Tm³⁺ for blue upconversion luminescence in fluorophosphate glass. *Materials Letters* 61, 470–472.
- [39] Da Vila, L.D., Gomes, L., Tarelho, L.V.G., Ribeiro, S.J.L., Messadeg, Y., 2003. Mechanism of the Yb–Er energy transfer in fluorozirconate glass. *Journal of Applied Physics* 93, 3873–3880.
- [40] Bensalah, A., Guyot, Y., Ito, M., Brenier, A., Sato, H., Fukuda, T., Boulon, G., 2004. Growth of Yb³⁺-doped YLiF₄ laser crystal by the Czochralski method. Attempt of Yb³⁺ energy level assignment and estimation of the laser potentiality. *Optical Materials* 26, 375–383.
- [41] Kaczmarek, S.M., Leniec, G., Typek, J., Boulon, G., Bensalah, A., 2009. Optical and EPR study of BaY₂F₈ single crystals doped with Yb. *Journal of Luminescence* 129, 1568–1574.
- [42] Bonelli, L., Toncelli, A., Di Lieto, A., Tonelli, M., 2007. Spectroscopic analysis of 10%: crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68, 2381–2386.
- [43] Pollnau, M., Gamelin, D.R., Lüthi, S.R., Güdel, H.U., Hehlen, M.P., 2000. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys. Rev. B* 61, 3337–3346.

- [44] Oomen, E.W.J.L., 1992. Up-conversion of red light into blue light in thulium doped fluorozirconate glasses. *Journal of Luminescence* 50, 317–332.
- [45] Martin, I.R., Rodriguez, V.D., Lavin, V., Rodriguez-Mendoza, U.R., 1999. Infrared, blue and ultraviolet upconversion emissions in Yb^{3+} - Tm^{3+} -doped fluorindate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 55, 941–945.
- [46] Lisiecki, R., Dominiak-Dzik, G., Ryba-Romanowski, W., Földvári, I., Péter, Á., 2008. Energy transfer and up-conversion in Bi_2TeO_5 crystals co-doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} . *Optical Materials* 31, 306–310.
- [47] Xu, S., Ma, H., Fang, D., Zhang, Z., Jiang, Z., 2006. Upconversion luminescence and mechanisms in Yb^{3+} -sensitized Tm^{3+} -doped oxyhalide tellurite glasses. *Journal of Luminescence* 117, 135–140.
- [48] Deng, D., Xu, S., Zhao, S., Li, C., Wang, H., Ju, H., 2009. Enhancement of upconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped glass ceramic containing LiYF_4 nanocrystals. *Journal of Luminescence* 129, 1266–1270.
- [49] Nie, Q., Li, X., Dai, S., Xu, T., Jin, Z., Zhang, X., 2008. Energy transfer and upconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum–zinc–lead–tellurite glasses. *Journal of Luminescence* 128, 135–141.
- [50] Lisiecki, R., Dominiak-Dzik, G., Łukasiewicz, T., Ryba-Romanowski, W., 2004. Infrared-to-visible conversion of radiation in YVO_4 crystals doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} ions. *Journal of Molecular Structure* 704, 323–327.
- [51] Xu, L., Song, B., Xiao, S., Lü, J., 2010. Up-conversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxy-fluoride glasses. *Journal of Rare Earths* 28, 194–197.
- [52] Liao, M., Wen, L., Zhao, H., Fang, Y., Sun, H., Hu, L., 2007. Mechanisms of Yb^{3+} sensitization to Tm^{3+} for blue upconversion luminescence in fluorophosphate glass. *Materials Letters* 61, 470–472.
- [53] da Silva, J.E., de Sá, G., Santa-Cruz, P., 2002. White light simulation by up-conversion in fluoride glass host. *Journal of Alloys and Compounds* 344, 260–263.
- [54] Balda, R., Fernández, J., Adam, J.-L., Lacha, L.M., Arriandiaga, M.A., 2003. Upconversion processes in Er^{3+} -doped fluoroarsenate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 326–327, 330–334.
- [55] Gouveia-Neto, A., da Costa, E., Bueno, L., Ribeiro, S.J., 2004. Red, green, and blue upconversion luminescence in ytterbium-sensitized praseodymium-doped lead–cadmium–germanate glass. *Optical Materials* 26, 271–274.
- [56] Vergeer, P., Vlugt, T.J.H., Kox, M.H.F., den Hertog, M.I., van der Eerden, J.P.J.M., Meijerink, A., 2005. Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$. *Physical Review B* 71, 014119.
- [57] van der Ende, B.M., Aarts, L., Meijerink, A., 2009. Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaics. *Advanced Materials* 21, 3073–3077.
- [58] Chen, Q.J., Zhang, W.J., Huang, X.Y., Dong, G.P., Peng, M.Y., Zhang, Q.Y., 2012. Efficient down- and up-conversion of Pr^{3+} - Yb^{3+} co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 513, 139–144.

- [59] Lin, H., Yan, X., Wang, X., 2011. Synthesis and blue to near-infrared quantum cutting of Pr³⁺/Yb³⁺ co-doped Li₂TeO₄ phosphors. *Materials Science and Engineering: B* 176, 1537–1540.
- [60] Xu, Y., Zhang, X., Dai, S., Fan, B., Ma, H., Adam, J., Ren, J., Chen, G., 2011. Efficient Near-Infrared Down-Conversion in Pr³⁺–Yb³⁺ Codoped Glasses and Glass Ceramics Containing LaF₃ Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry. C* 115, 13056–13062.

**Conclusion générale
et
perspectives**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'idée principale du travail de thèse consistait à élaborer des guides d'onde planaires en verre de fluorure et vitrocéramiques dopés terre rare pour la réalisation de sources lasers RGB (Red-Green-Blue) compactes et l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques au travers de la conversion de fréquence de l'énergie solaire.

Nous avons optimisé les conditions de synthèse des verres massifs ZLAG (ZrF_4 - LaF_3 - AlF_3 - GaF_3) afin d'obtenir des échantillons reproductibles ayant une bonne qualité optique. Des verres ZLAG mono-dopés Pr^{3+} et Tm^{3+} et multi-dopés avec différentes terres rares (Yb^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+}) ont été synthétisés dans les mêmes conditions. L'ajout d'un faible quantité de modificateur (BaF_2 ou PbF_2) au verre ZLAG permet de faciliter la coulée et d'atteindre des concentrations plus élevées en Yb^{3+} (jusqu'à 10 mol%) avec cependant une qualité optique moindre pour ces forts dopages, du fait d'un début de cristallisation lors de la coulée.

Différents traitements de vitrocéramisation en une ou deux étapes ont été effectués et ont conduit à l'obtention de vitrocéramiques ZLAG transparentes ou translucides. Les vitrocéramiques ZLAG codopées Pr^{3+} - Yb^{3+} et Tm^{3+} - Yb^{3+} deviennent opaques pour une concentration en ytterbium supérieure à 3mol% ; on n'en connaît pas la raison. Au travers de l'étude en microscopie électronique à transmission, le processus de décomposition spinodale a été mis en évidence dans les verres avec et sans modificateur.

L'étude par RMN du ^{19}F a permis de préciser les différents types de fluor (pontant, non pontant et libre) et leur déplacement chimique isotrope dans le système LaF_3 - ZrF_4 . La comparaison des spectres RMN du verre ZLAG et des vitrocéramiques montre que les phases cristallisées (phase X ou $\alpha-LaZr_3F_{15}$) présentent un pourcentage de fluors pontants plus faible par rapport au verre parent.

Des couches minces vitreuses et céramisées ZLA codopées terre rare (Pr^{3+} - Yb^{3+} et Tm^{3+} - Yb^{3+}) ont été obtenues suivant un procédé de co-évaporation sous vide CPVD. Ce procédé a nécessité l'évaporation des mélanges de fluorures de terre rare (LaF_3 - MF_3 - YbF_3 avec $M = Pr, Tm$) respectant la volatilité de chaque fluorure. La mise en place d'un système de microbalances à quartz dans l'enceinte d'évaporation a permis de suivre la composition et l'épaisseur de la couche mince durant l'évaporation. Les profils à saut d'indice des guides d'onde ont confirmé l'homogénéité en composition sur toute l'épaisseur ; aucun phénomène de biréfringence n'est observé. Les mesures de pertes restent à faire.

L'étude spectroscopique des verres et vitrocéramiques ZLAG codopées $0,5\text{Pr}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$ par excitation directe à 440 nm ou indirecte à 980nm du praséodyme a été réalisée. La luminescence par up conversion dans le visible (bleu, orange et rouge) a été observée; elle est maximale dans le verre pour 5% en Yb^{3+} . La vitrocéramisation permet d'augmenter la section efficace d'absorption de l'ytterbium d'environ 30%. D'autre part, le co-dopage $0,75\text{Tm}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$ a également donné des émissions par up conversion dans le bleu, le rouge et le proche IR (à 800 nm). Les résultats concernant l'émission tricolore rouge-vert-bleu dans les verres ZLAG tridopés $0,75\text{Tm}^{3+}$ - $0,5\text{Er}^{3+}$ - 10Yb^{3+} sont prometteurs.

Les mesures de luminescence par up-conversion sur les guides d'onde ZLA dopés terre rare vitreux et cristallisés ont donné des résultats similaires aux verres et vitrocéramiques à l'état massif. Par excitation directe dans le bleu, des bandes de luminescence de défauts apparaissent dans les guides d'onde codopés Pr^{3+} - Yb^{3+} , rendant ce schéma de pompage moins approprié pour les applications visées

La luminescence par down-conversion sur les verres ZLAG codopés $0,5\text{Pr}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$ a été testée après excitation dans le bleu ; des émissions à environ 980 nm ont été obtenues après un pompage à 440 nm. L'efficacité du transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, estimée à 92% pour le verre ZLAG avec 10% d' Yb^{3+} , est équivalente à celle de KY_3F_{10} qui est l'une des matrices les efficaces pour le processus de down-conversion.

Les résultats montrent les potentialités de la matrice ZLAG pour l'émission dans le visible par up-conversion. Les pertes optiques des guides d'onde vitreux, au mieux de 1,5dB/cm à 633nm sont encore trop élevées et nécessitent donc une optimisation des conditions de synthèse (vitesse de dépôt, température du substrat...). Si des pertes de l'ordre de 0,5 dB/cm sont atteintes, la fabrication de guides canaux pourra être envisagée pour la réalisation des sources laser compactes, avec la technique de dépôt sur un substrat gravé SiO_2 -Si, testée avec succès avec une autre composition vitreuse fluorée.

Pour la conversion de fréquence, la matrice ZLAG avec une efficacité similaire aux cristaux fluorés peut remplacer ces derniers dont les coûts de fabrication sont élevés. Par ailleurs, la capacité de produire ces matériaux sous forme de guide d'onde ouvre la voie au développement de nouvelles cellules solaires plus efficaces, avec l'apport de l'optique intégrée. Dans un premiers temps, des mesures de down-conversion devront être réalisées sur les guides d'onde afin de les comparer au verre massif.

RESUME

Le projet s'inscrit dans le développement des sources lasers RGB (Red-Green-Blue) miniaturisées pour l'affichage et la vidéoprojection et dans l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques au travers de la conversion de fréquence de l'énergie solaire.

Dans cette optique, les verres ZLAG ($ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3$) codopés Pr^{3+}/Yb^{3+} , Tm^{3+}/Yb^{3+} et $Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$ sont étudiés. Ils présentent une faible énergie de phonons et acceptent de forts dopages en terre rare. Ils sont de plus les précurseurs de vitrocéramiques transparentes, qui allient les propriétés spectroscopiques d'un cristal et optiques d'un verre.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit se divisent en deux grandes parties. La première concerne l'élaboration par PVD et la caractérisation spectroscopique de couches minces en verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare émettant dans le visible par up-conversion. La seconde partie utilise le processus de down sur les verres massifs. Les travaux présentés se situent à l'interface de la chimie et de la physique des matériaux et s'appuient sur les compétences de l'équipe Fluorures de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans pour la fabrication des couches minces fluorées vitreuses.

Ce travail débute par la synthèse des verres massifs codopés terre rare et leur traitement thermique afin d'obtenir des vitrocéramiques transparentes. Les compositions ont été optimisées par l'ajout d'un faible quantité de modificateur, notamment pour les verres fortement dopés en Yb^{3+} ($> 5mol\%$). Pour les verres codopés $Pr^{3+}-Yb^{3+}$, les émissions dans le bleu, l'orange et le rouge sont observées et pour les verres codopés $Tm^{3+}-Yb^{3+}$ une forte émission dans le bleu est obtenue. Les résultats concernant l'émission tricolore rouge-vert-bleu dans les verres ZLAG tridopés $0,75Tm^{3+}-0,5Er^{3+}-10Yb^{3+}$ sont prometteurs. Les couches minces vitreuses et vitrocéramisées ZLA ($ZrF_4-LaF_3-AlF_3$) co-dopés terre rare ont pu être fabriquées. Pour définir les conditions de dopage, le comportement en phase vapeur des mélanges $LaF_3-YbF_3-MF_3$ ($M = Pr, Tm$) a été étudié. La mise en place d'un système de microbalances à quartz a permis d'améliorer la stabilité en composition des couches minces. Les propriétés spectroscopiques apparaissent proches de celles des massifs.

Les verres codopés Pr^{3+}/Yb^{3+} ont aussi fait l'objet d'un test de down-conversion pour des émissions dans l'infrarouge après excitation dans le bleu. Une efficacité de transfert $Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ de 92% a été atteinte pour un dopage $0,5Pr^{3+}-10Yb^{3+}$, semblable aux meilleurs résultats obtenus sur des poudres cristallines KY_3F_{10} .

Mots clés :

Up-conversion

Down-conversion

Verre fluoré

Vitrocéramique

PVD

Guides d'onde

Terre rare

Spectroscopie