



HAL
open science

Développement de verres spéciaux adaptés à la photonique moyen infrarouge pour des applications détection et mesure de gaz

Julien Ari

► **To cite this version:**

Julien Ari. Développement de verres spéciaux adaptés à la photonique moyen infrarouge pour des applications détection et mesure de gaz. Matériaux. Université de Rennes; Université Laval (Québec, Canada), 2017. Français. NNT : 2017REN1S151 . tel-02003532

HAL Id: tel-02003532

<https://theses.hal.science/tel-02003532>

Submitted on 1 Feb 2019

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.



UNIVERSITÉ
LAVAL



**THÈSE COTUTELLE INTERNATIONALE / UNIVERSITÉ RENNES 1
(FRANCE) ET UNIVERSITÉ LAVAL (CANADA)**

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

Ecole Doctorale Matière, Molécules et Matériaux – Université Rennes 1 -
Mention : Sciences des Matériaux

Faculté des Études Supérieures et Postdoctorales – Université Laval –
Mention : Chimie

Présentée par

Julien Ari

Préparée à l'UMR-CNRS 6226 ISCR, UFR Sciences et Propriétés de la Matière
et au COPL de l'Université Laval

**Développement de
verres spéciaux
adaptés à la
photonique moyen
infrarouge pour des
applications en
détection et mesure
de gaz**

**Thèse soutenue à Rennes
le 05 Octobre 2017**

devant le jury composé de :

Samuel MARRE

Chargé de recherche, Université de Bordeaux / *rapporteur*

Jean-Louis DOUALAN

Directeur de recherche, Université de Caen Normandie / *rapporteur*

Virginie NAZABAL

Directrice de recherche, Université de Rennes 1 / *présidente*

Réal VALLÉE

Professeur, Université Laval / *examineur*

Karine MICHEL

Ingénieur de recherche, BRGM / *examinatrice*

Lionel QUÉTEL

Ingénieur de recherche, IDIL Fibres Optiques / *examineur*

Younès MESSADDEQ

Professeur, Université Laval / *directeur de thèse*

Bruno BUREAU

Professeur, Université de Rennes 1 / *directeur de thèse*

Résumé

Le réchauffement climatique dû à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre constitue l'une des problématiques majeures actuelles. Dans ce contexte, le stockage du CO₂ dans des réservoirs géologiques se présente comme un moyen susceptible de limiter les conséquences de ces émissions sur l'environnement. Pour des raisons sécuritaires, cette méthode de gestion nécessite une surveillance continue des réservoirs de stockage à l'aide de capteur IR pouvant descendre dans les puits. L'application de cette technologie nécessite également de connaître le comportement du CO₂ lors des différentes étapes de stockage, notamment lorsqu'il est dans son état supercritique. C'est pourquoi la microfluidique est actuellement utilisée afin de simuler et comprendre les phénomènes liés à l'injection et au stockage du CO₂ sous forme supercritique. La mise en œuvre d'une telle approche requiert : (i) le développement de nouvelles solutions compactes pour la surveillance *in situ* des réservoirs en continu pour sécuriser les sites de stockage et; (ii) la bonne compréhension du comportement du CO₂ lors des différentes étapes de stockage.

Le premier axe de recherche consiste à synthétiser des matériaux vitreux afin d'optimiser l'efficacité d'un capteur optique de CO₂ pour la surveillance des sites de stockage en aquifère salin et susceptible de détecter d'autres gaz, tels le méthane ou le monoxyde de carbone. Le capteur doit pouvoir être déployé en profondeur et capable de détecter des concentrations inférieures à 1000 ppmv pour repérer rapidement d'éventuelles fuites. Les verres de chalcogénures dopés avec des ions de terres rares spécifiques, peuvent produire une luminescence qui peut ensuite être utilisée pour détecter les signatures infrarouges de toutes les molécules possédant des bandes d'absorption dans la région spectrale 3-5 μm . Les compositions vitreuses Ga₅Ge₂₀Sb₁₀(Se,S)₆₅ (%mol.) dopées Pr³⁺ et Dy³⁺ ont été développées en vue de réaliser un capteur environnemental de CO₂. Le potentiel de ces matériaux pour la multidétection de gaz (CO₂, CH₄ et CO) a également été exploré.

Les systèmes microfluidiques HP/HT actuels ne permettent pas de coupler simultanément la spectroscopie infrarouge et Raman à ces dispositifs. Ce problème est dû à l'utilisation du verre Pyrex associé au wafer de silicium pour la fabrication des microréacteurs. C'est pourquoi le deuxième axe de recherche développé au cours de cette thèse vise à explorer différents systèmes vitreux pour trouver une alternative au Pyrex. Le verre en question doit présenter le meilleur compromis entre les propriétés optiques, thermomécaniques et électriques visées. Ainsi, des verres à base de GeO₂ ont été développés pour répondre aux spécifications attendues, telle que le procédé de collage anodique utilisé pour fixer le verre au wafer de silicium. La composition vitreuse retenue pour les tests est 70GeO₂-15Al₂O₃-10La₂O₃-5Na₂O (%mol.).

Abstract

Global warming due to the increase of greenhouse gas emissions is one of the main current challenges. In this context, the CO₂ storage in geological reservoirs appears as a likely way to limit the consequences of these emissions on the environment. For safety reasons, this management method requires continuous monitoring of the storage tanks by using IR sensors who can go down into the wells. The application of this technology also requires to know the CO₂ behavior during various storage steps, in particular when it is in its supercritical state. This is why microfluidics is currently used to simulate and understand the phenomena related to the injection and storage of CO₂ in supercritical form. The implementation of such approach requires: (i) the development of novel compact solutions for in situ continuous gas monitoring to secure the storage site and; (ii) a better understanding of the CO₂ behavior during the different storage steps.

The first research axis of this thesis has consisted in developing vitreous active materials to increase the efficiency of optical CO₂ sensor (and eventually other gas like CH₄ or CO) for their continuous monitoring in saline aquifer storage sites. This sensor must be able to be deployed in depth and be sensitive to CO₂ concentrations below 1000 ppmv to quickly identify any leak. Chalcogenide glasses doped with specific rare earth ions may provide broadband luminescence that can be used to detect infrared signatures of all molecules whose absorption bands are located in the 3-5 μm spectral region. Glass compositions Ga₅Ge₂₀Sb₁₀(Se,S)₆₅ (mol.%) doped Pr³⁺ and Dy³⁺ have been developed in order to be integrated into a functional environmental CO₂ sensor. The multi-sensing gas (CO₂, CH₄ and CO) potential of these materials has also been investigated.

Current HP/HT microfluidic systems do not allow coupling FTIR and Raman spectroscopies. This problem is due to the using of Pyrex glass for the manufacture of these microreactors. That is why the second research axis developed during this thesis has consisted in exploring various vitreous systems to propose an alternative to the Pyrex glass. The target glass had to demonstrate the best compromise between the desired optical, thermomechanical and electrical properties. In this way, glasses based on GeO₂ have been developed to meet these specifications, such as the anodic bonding process used to attach the glass on the silicon wafer. The glass composition selected after the completed studies is 70GeO₂-15Al₂O₃-10La₂O₃-5Na₂O (mol.%).

Sommaire

Sommaire

Résumé.....	iii
Abstract	iv
Sommaire.....	v
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Remerciements.....	xvii
Introduction générale.....	1

Chapitre 1 - Stockage géologique du CO₂ : Processus et enjeux

1) Influences et contributions des différents gaz à effet de serre.....	7
❖ Augmentation des émissions de gaz à effet de serre.....	7
❖ Effets sur le climat	8
2) Gestion des émissions de CO ₂	9
3) Stratégies de valorisation du CO ₂	10
4) Captage et stockage du CO ₂	11
❖ Le captage	13
❖ Le transport	15
❖ Le stockage	16
5) Etat de l'art sur les capteurs CO ₂	18
❖ Les capteurs semi-conducteurs	18
❖ Les capteurs électrochimiques	18
❖ Détecteur QCL photoacoustique.....	19
❖ Les capteurs infrarouge NDIR.....	19
❖ Capteur à fibre optique chalcogénure GaGeSbS dopée Dy ³⁺	20

Sommaire

6) Etude du comportement du CO ₂ via un microréacteur couplé à une fibre Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₅ dopée Dy ³⁺	24
7) CO ₂ supercritique ; Microsystèmes Silicium/Pyrex	25
8) Références	31

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

1) Introduction	36
2) Verre de sulfure Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₅ co-dopé Pr ³⁺ -Dy ³⁺	40
❖ Synthèse des matériaux.....	41
❖ Propriétés spectroscopiques.....	42
❖ Système de co-pompage des ions Pr ³⁺ /Dy ³⁺	43
❖ Durée de vie de fluorescence	44
❖ Photoluminescence des fibres.....	45
❖ Détection de CH ₄ et CO ₂	48
3) Verre de sélénure Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ Se ₆₅ dopé Pr ³⁺	51
❖ Synthèse des matériaux.....	52
❖ Propriétés spectroscopiques.....	53
❖ Durée de vie de fluorescence et paramètres Judd-Ofelt.....	55
❖ Pertes optiques	57
❖ Photoluminescence des fibres.....	58
❖ Détection de CH ₄ , CO ₂ et CO	60
4) Verre de sulfo-sélénure Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ (Se,S) ₆₅ dopé Pr ³⁺	63
❖ Synthèse des matériaux.....	64
❖ Composition, densité et analyse thermique	65
❖ Analyse structurale.....	67
❖ Pertes optiques	71

Sommaire

❖ Propriétés spectroscopiques et calculs Judd-Ofelt.....	71
❖ Durée de vie de fluorescence	74
❖ Photoluminescence des verres massifs	76
❖ Photoluminescence des fibres	78
❖ Résultats des tests de détection de CO ₂	79
5) Perspectives de purification.....	80
❖ Synthèse des matériaux.....	80
❖ Analyse thermique et composition.....	83
❖ Pertes optiques	83
6) Conclusion.....	84
7) Références	87

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

1) Introduction	96
2) Cahier des charges.....	100
❖ Élargissement de la fenêtre de transmission dans le moyen IR	100
❖ Propriétés thermiques.....	100
❖ Coefficient d'expansion thermique.....	101
❖ Durabilité chimique	102
❖ Collage anodique	102
3) Exploration des systèmes vitreux	103
❖ Les verres de fluorures.....	103
❖ Les verres de calcio-aluminates	104
❖ Les verres de germanate.....	106
❖ Les verres de gallates.....	107
❖ Les verres de gallogermanate.....	109

Sommaire

❖ Bilan et choix de la famille de verre	111
4) Synthèse et mise en forme	112
❖ Eléments de départ	112
❖ Compositions	112
❖ Profil thermique	113
❖ Mise en forme	115
5) Transmission optique	117
6) Propriétés thermiques	118
7) Conductivité électrique	119
8) Propriétés mécaniques	122
9) Collage anodique	129
❖ Préparation des substrats	131
❖ Appareillage de collage anodique	133
❖ Paramètres de collage anodique	134
❖ Résultats	135
10) Conclusion	137
11) Références	139
Conclusion générale.....	145

Liste des figures

Chapitre 1 - Stockage géologique du CO₂ : Processus et enjeux

Figure 1. Evolution de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère [1]... 7	7
Figure 2. Estimations de l'augmentation de la température terrestre et du niveau de la mer. La courbe bleue représente les prédictions du scénario RCP2.6 et la courbe rouge RCP8.5 [1]..... 8	8
Figure 3. Etapes successives du traitement des rejets de CO ₂ 10	10
Figure 4. Récapitulatif des différentes voies de valorisation du CO ₂ 11	11
Figure 5. Représentation schématique des voies envisagées pour la mise en place de la filière CSC [17]. 12	12
Figure 6. Vue schématique des étapes successives pour la mise en place du CSC sur le site de Lacq (France) [18]..... 13	13
Figure 7. Procédés de séparation du CO ₂ des fumées de combustion [14]. 14	14
Figure 8. Schéma du captage et du transfert du CO ₂ depuis le point d'émission jusqu'au site de stockage via un gazoduc [19]. 15	15
Figure 9. Diagramme de phase du CO ₂ 16	16
Figure 10. Principe de fonctionnement d'un détecteur infrarouge NDIR..... 19	19
Figure 11. Spectre d'absorption infrarouge du CO ₂ [30]. 20	20
Figure 12. A gauche le spectre d'émission du dysprosium pompé à 915 nm avec et sans injection de CO ₂ . A droite le diagramme d'énergie de l'ion Dy ³⁺ avec les transitions radiatives d'intérêt représentées. 21	21
Figure 13. Schéma de principe du prototype de capteur optique CO ₂ (à gauche) et image de la sonde géophysique (à droite) [31]..... 22	22
Figure 14. Variation de l'amplitude du signal en sortie de détecteur IR pour différentes concentrations de CO ₂ avec une puissance de 800 mW (à gauche) et évolution de la tension mesurée en sortie de détecteur IR en fonction du taux de CO ₂ (à droite)..... 22	22
Figure 15. Variation de l'amplitude du signal en sortie de détecteur IR pour différentes concentrations de CO ₂ mesurés dans un puits de 85 mètres de profondeur (à gauche) et système de pilotage en surface dans sa configuration 2016 (à droite). 23	23
Figure 16. Architecture du microréacteur HP/HT Silicium/Pyrex et de la partie détection optique du CO ₂ [10]..... 25	25
Figure 17: Exemple de microréacteur HP/HT sur substrat de silicium [37]. 26	26

Figure 18: Schéma de fabrication du microréacteur par collage anodique [37].....	28
Figure 19: Courbe de transmission du verre industriel Corning Pyrex 7740 ($e=5\text{mm}$). 28	
Figure 20: (a) Schéma du montage du microréacteur sous compression (b) Photo de l'assemblage final du microréacteur Silicium/Pyrex HP/HT [37].	29

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

Figure 21. Bandes d'émissions normalisées de 2,5 à 5,5 μm de plusieurs ions de terres rares incorporés dans la matrice vitreuse $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, superposés aux bandes d'absorptions de molécules présentes dans l'atmosphère.....	39
Figure 22. Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde du verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopé 1000 ppm Pr^{3+} et 1000 ppm Dy^{3+} avec les niveaux d'énergies correspondants.....	43
Figure 23. Représentation du dispositif de co-injection utilisant le bundle de fibre de silice.....	44
Figure 24. (a) Spectre d'émission de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée 1000 ppm Pr^{3+} / 200 ppm Dy^{3+} (12 cm de long) pour des puissances de pompage de 1,6 W et 0,5 W respectivement à 1550 nm et 915 nm. (b) Schéma de pompage des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} et les transitions mises en jeu.	46
Figure 25. (a) Spectre d'émission de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée 1000 ppm Pr^{3+} - 200 ppm Dy^{3+} avec un seul pompage à 1550 nm (courbe rouge), à 915 nm (courbe bleue) et les deux pompes allumées (courbe verte). (b) Spectre d'émission de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée 1000 ppm Pr^{3+} - 500 ppm Dy^{3+} pour un co-pompage de 2.0 W à 1550 nm et 1.6 W à 915 nm, avec une résolution spectrale de 20 nm (courbe bleue) et 10 nm (courbe rouge).	48
Figure 26. Schéma du capteur infrarouge constitué d'une cellule de 45 cm de chemin optique en configuration Z et d'une roue porte-filtres motorisée permettant de filtrer la lumière IR ayant traversée la cellule de gaz provenant de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dopée Pr^{3+} / Dy^{3+}	49
Figure 27. Détection simultanée de CO_2 et CH_4 à l'aide du capteur équipé d'une fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée avec Pr^{3+} et Dy^{3+}	50
Figure 28. (a) Spectre Raman du verre de sélénure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$. (b) Spectre Raman du verre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	52

Figure 29. Schéma de pompage de l'ion Pr^{3+} avec les transitions mises en jeu.	54
Figure 30. Coefficients d'absorption pour le matériau $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé Pr^{3+} en fonction de la longueur d'onde, de la concentration en Pr^{3+} et de l'utilisation de PrCl_3 ou Pr_2S_3 comme dopant.	54
Figure 31. Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde du verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé avec 500 ppm Pr^{3+} (PrCl_3).	56
Figure 32. Courbe d'atténuation de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé 500ppm Pr^{3+}	58
Figure 33. Comparaison de la photoluminescence des fibres en fonction de: (a) la longueur de fibre (intensité brute) et (b) le taux de dopage Pr^{3+} (spectres normalisés). (c) Schéma de pompage à 1550 nm de l'ion Pr^{3+} et transitions mises en jeu.	59
Figure 34. Spectre d'émission entre 3,5 et 5,5 μm d'une fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopée 500 ppm Pr^{3+} (125 mm) sous excitation à 1550 nm. Les domaines d'absorption du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et du méthane dans la même région spectrale sont également présentés.	60
Figure 35. Vue schématique du capteur utilisé pour la détection des trois gaz.	61
Figure 36. Résultats de détection du capteur pour (a): CH_4 ; (b): CO_2 ; (c): CO	62
Figure 37. Photographie de la préforme $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64}\text{S}_1$: 500 ppm Pr^{3+} de 7 mm de diamètre avant (a) et après découpage en 12 disques de 4 mm d'épaisseur (b).	67
Figure 38. Spectres de diffusion Raman des douze échantillons massifs issus de la même préforme $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64}\text{S}_1$ présentée à la Figure 37.	68
Figure 39. Spectres de diffusion Raman des verres de sélénure et de sulfure purs $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}(\text{S})_{65}$ comparés aux verres de sulfo-séléniures $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{Se}, \text{S})_{65}$ pour 0,5 ; 5 et 13% (at.) de soufre.	69
Figure 40. Courbe d'atténuation de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64,5}\text{S}_{0,5}$ dopé 500 ppm Pr^{3+} (PrCl_3).	71
Figure 41. Sections efficaces d'absorption des verres $\text{GaGeSbSe-S}_{0,5}$ et GaGeSbSe-S_{13} dopés 500 ppm Pr^{3+} par rapport à celles des verres de sélénure et de sulfure purs.	73
Figure 42. Durées de vie expérimentales des niveaux ${}^3\text{H}_5$ et ${}^3\text{H}_6$ pour les échantillons dopés 500 ppm Pr^{3+} en fonction de la concentration en soufre, et en utilisant PrCl_3 ou Pr_2S_3 pour le verre 0,5% S.	75
Figure 43. (a) Spectres d'émission normalisés à 4,7 μm du verre massif $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64,5}\text{S}_{0,5}$ dopé 500 ppm Pr^{3+} avec Pr_2S_3 et PrCl_3 . (b) Spectres d'émission normalisés à 4,7 μm en fonction du taux de soufre (%at.) dans les verres de sulfo-séléniures, tous les échantillons sont dopés avec 500 ppm Pr^{3+} . (c) Schéma de pompage	

simplifié à 1470 nm de l'ion Pr^{3+} montrant les deux transitions principales observées sur les spectres.....	77
Figure 44. (a) Spectres d'émissions enregistrés sur verre massif et sur fibre (125 mm) pour l'échantillon de sulfo-séléniure 0,5% S dopé avec 500 ppm de Pr^{3+} . (b) Spectres d'émissions enregistrés sur fibre (125 mm) en fonction du taux de soufre, tous les matériaux sont dopés avec 500 ppm de Pr^{3+}	78
Figure 45. Détection de 200 ppmv de CO_2 calibré avec une fibre sulfo-séléniure contenant 0,5% de S.	80
Figure 46. Pressions de vapeur saturante de (a) CCl_4 (b) HCl issues de la base de données CHERIC (Chemical Engineering and Materials Research Information Center).	81
Figure 47. Schéma du montage en silice utilisé pour la distillation dynamique sous vide.	82
Figure 48. Courbes d'atténuation obtenues avec et sans distillation complète du verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$	84

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

Figure 49: Dispositif microfluidique en verre ou en polymère développé par l'entreprise Micronit [11].....	96
Figure 50. Diagramme ternaire du système $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [67].	104
Figure 51: Photographie d'un verre de calcio-aluminate de composition $52\text{CaO}-36\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{Na}_2\text{O}-6\text{BaO}$ (%mol.) synthétisé au cours des essais exploratoires.....	105
Figure 52. Spectres de transmission du verre $34\text{CaO}-35\text{Al}_2\text{O}_3-31\text{GeO}_2$ en fonction du temps d'immersion dans l'eau (pH entre 6,2-7,5) à 23 °C [70].	105
Figure 53. Spectre de transmission du verre $75\text{GeO}_2-10\text{GaF}_3-10\text{BaF}_2$ (épaisseur 5 mm) [41].....	106
Figure 54. Diagramme ternaire du système $\text{GeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ (%mol.) adapté de [73].	107
Figure 55. Spectre de transmission des verres $65\text{GeO}_2-15\text{Ga}_2\text{O}_3-(20-x)\text{BaO}-x\text{BaF}_2$ pour $x = 0, 5, 10, 15$ et 20 (%mol.) [41].	107

Figure 56. Spectres de transmission comparés à la silice de: (a) verres du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-(K}_2\text{O ou Cs}_2\text{O)}$. (b) verres $25\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-35TiO}_2\text{-40R}_2\text{O}$ (R= Na, K et Cs) pour des échantillons de 1 mm d'épaisseur [79, 80].	108
Figure 57. Spectre de transmission typique d'un verre du système $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ (%mol.) pour une épaisseur de 1,27 mm [84].	109
Figure 58: Diagramme ternaire du système $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ [83].	110
Figure 59. (a) Température de transition vitreuse, (b) Stabilité thermique vis à vis de la cristallisation et (c) Coefficient d'expansion thermique des verres $70\text{GeO}_2\text{-(15-x)Ga}_2\text{O}_3\text{-15BaO-xR}_2\text{O}_3$ avec x le % molaire de R_2O_3 et R = Al, Y, La, Gd [74].	110
Figure 60. Photographie du système à induction utilisé.	114
Figure 61: Profil thermique de la synthèse du verre $70\text{GeO}_2\text{-15Al}_2\text{O}_3\text{-10La}_2\text{O}_3\text{-5Na}_2\text{O}$ (%mol).	115
Figure 62. Photographie des échantillons utilisés pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques.	116
Figure 63. Etapes successives de mise en forme des plaques de verres.	116
Figure 64. Spectres de transmission optique des 5 verres de germanate, par rapport au Pyrex pour une épaisseur 5 mm.	117
Figure 65. Schéma du dispositif de mesures de conductivité électrique placé dans le four tubulaire.	121
Figure 66. Conductivité électrique des verres de germanate par rapport au Pyrex.	121
Figure 67. Schéma de principe de la mesure des modules élastiques par échographie ultrasonore [94, 95].	123
Figure 68. Schéma d'une empreinte obtenu par indentation Vickers représentant les différents types de fissures observables: (a) la fissure reste en surface (Palmqvist ou radiale) et (b) la fissure se propage dans le matériau en forme de demi-cercle (médiante) [94, 96-98].	125
Figure 69. Duretés Vickers et photographies des empreintes obtenues par indentation pour les différents verres.	126
Figure 70. Etapes successives de traitement du signal pour déterminer le module d'Young par RFDA.	127
Figure 71. Modules élastiques des échantillons Pyrex et GALN obtenus par RFDA. .	128
Figure 72: Schéma représentatif du réseau vitreux d'un verre de germanate contenant du Na_2O .	130

Figure 73. Schéma de principe du collage anodique d'une plaque de verre sur un substrat de silicium.....	130
Figure 74. (a) Profil 2D et (b) Cartographie 3D de la surface de l'échantillon Pyrex commercial utilisé pour les tests de collage anodique.....	131
Figure 75. Plaque de verre GALN (5 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) utilisée pour les essais de collage anodique: (a) Photographie. (b) Cartographie 3D de la surface. (c) Profil 2D de surface.....	132
Figure 76. Plaque de verre GALN obtenue après nettoyage.	133
Figure 77. Photographie de la configuration de collage anodique introduit dans le four.	134
Figure 78. (a) Photographie des systèmes obtenus après collage anodique pour: (a) verre Pyrex. (b) verre GALN.....	136
Figure 79. Test de collage non réussi du Pyrex effectué à 400 °C.....	136

Liste des tableaux

Chapitre 1 - Stockage géologique du CO₂ : Processus et enjeux

Tableau 1. Coûts en fonction du mode de transport.	15
Tableau 2. Capacités de stockage des différents réservoirs utilisables [14, 21].	17

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

Tableau 3. Récapitulatifs des longueurs d'onde d'émission $\lambda_{\text{émission}}$ entre 3 – 5,5 μm des verres de chalcogénures dopés terres rares (massifs et fibres) observées dans la littérature.	37
Tableau 4. Puretés des produits de départ.	42
Tableau 5. Durées de vie de fluorescence des verres Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₅ co-dopés Pr ³⁺ -Dy ³⁺ avec un pompage respectivement de 1550 nm et 915 nm.	44
Tableau 6. Pureté et origine des produits de départ.	53
Tableau 7. Durées de vie expérimentales (τ) et rendements quantiques (η) des niveaux ³ H ₅ et ³ H ₆ du Pr ³⁺ dans le verre Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ Se ₆₅ , en fonction de l'utilisation de Pr ₂ S ₃ ou PrCl ₃ comme réactif de départ.	57
Tableau 8. Récapitulatif des durées de vie expérimentales des niveaux ³ H ₅ et ³ H ₆ de Pr ³⁺ en fonction du système vitreux et du taux de dopage dans la littérature.	57
Tableau 9. Puretés et provenance des produits de départ.	64
Tableau 10. Température de transition vitreuse (T_g), densité (ρ) et composition déterminée par EDS pour les verres Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ Se _{65-x} S _x en fonction du taux de soufre x et du ratio S/(S+Se).	66
Tableau 11. Paramètres Judd-Ofelt, durées de vie calculées et rapports de branchements tirés de la théorie de Judd-Ofelt en fonction du taux de soufre.	74
Tableau 12. Durées de vie expérimentales τ_{exp} , théoriques τ_{th} (obtenues à partir de l'analyse Judd Ofelt) et rendements quantiques η en fonction de la concentration en soufre dans les verres de sulfo-séléniures dopés 500 ppm Pr ³⁺ (PrCl ₃).	76
Tableau 13. Résultats de l'analyse de composition par EDS sur le verre Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ Se ₆₅ (%at.) non dopé avec et sans distillation.	83

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

Tableau 14. Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des familles de verres en vue de l'application visée.....	111
Tableau 15. Puretés des produits de départ.	112
Tableau 16. Compositions chimique des verres étudiées.	113
Tableau 17. Coefficient d'expansion thermique α , température de transition vitreuse T_g et stabilité T_x-T_g des verres de germanate, comparés au Pyrex.	118
Tableau 18. Valeurs de masse volumique, modules d'Young, modules de Coulomb et coefficients de Poisson obtenus par échographie ultrasonore à température et pression ambiantes pour les différents verres.	124
Tableau 19. Paramètres de collage anodique utilisés pour: (a) verre Pyrex. (b) verre GALN.	135

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier les directeurs des laboratoires qui m'ont accueilli pour effectuer mes travaux de thèse, Xhiang-Hua Zhang dans l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, et Réal Vallée dans le Centre d'Optique Photonique et Laser de l'université Laval à Québec.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Bruno Bureau, professeur à l'université de Rennes 1, et Younès Messaddeq, professeur à l'université Laval, pour avoir encadré ma thèse pendant ces trois dernières années. Merci pour leurs disponibilités, leurs aides précieuses et leurs contributions à l'écriture du manuscrit.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie Samuel Marre, chargé de recherche à l'ICMCB de Bordeaux et Jean-Louis Doualan, directeur de recherche au laboratoire CIMAP de Caen pour l'intérêt qu'ils ont montré pour mes travaux en acceptant d'être mes rapporteurs. Merci à Réal Vallée, professeur à l'université Laval, Karine Michel, ingénieur de recherche au BRGM, Lionel Quéstel, ingénieur de recherche au sein de la compagnie IDIL Fibres Optiques, pour avoir accepté d'examiner mes travaux. Merci également à Virginie Nazabal pour avoir présidé le jury de soutenance.

Je tiens à remercier chaleureusement Virginie Nazabal, directrice de recherche CNRS au sein de l'équipe Verres et Céramiques et Yannick Ledemi, professionnel de recherche dans l'équipe du professeur Messaddeq pour avoir co-encadré et participé activement à la réalisation de mes travaux, et aussi pour avoir contribué grandement à la qualité du manuscrit. Merci à Catherine Boussard-Plédel pour tous ces fibrages réalisés ensemble. Une spéciale dédicace à Florent Starecki pour toutes les manips de luminescence, ça a été un immense plaisir de travailler ensemble.

Un grand merci à tous les membres des équipes Verres et Céramiques et du groupe Messaddeq pour ces trois années de thèse dans une atmosphère exceptionnelle. Ce fut un plaisir de travailler en votre compagnie.

Je remercie le personnel technique du COPL pour leurs aides et leurs conseils : Steeve Morency, Nicolas Grégoire, Stéphane Gagnon, Marc d'Auteuil, Hugues Auger et Martin Blouin.

Merci à Thierry Jouan pour son soutien technique, sa réactivité à répondre aux attentes et sa rigueur dans le travail.

Merci également à Thierry Pain pour sa disponibilité, la réalisation des montages en silice et ses innombrables scellages.

Merci à Corinne, Adeline et Michelle pour le soutien dans les démarches administratives.

Merci à Didier pour son aide dans la gestion du laboratoire.

Merci aux anciens étudiants et post-docs des laboratoires, les Guillaume(s), Solenn, Radwan, Emeline, Céline, Shuo, Antoine, Nora, Elena, Maxime, Mathieu, Michel, Mathilde, Mohammed, Hassan, Ani, Gustavo, Krishnaiah et Stepan.

Merci aux doctorants de ma génération, Tea, Claudia, Alexandre, Ilia, Giuseppe et Yanghai.

Merci à la nouvelle génération, Alexandre, Enora, Alicia, Marion, Anna, Bhuvanesh, Annie Kim, Mickaël, Mathieu, Olivier, Rim, Geoffrey, Antoine, Sébastien, Laure, Tomas, Jakub, Yiming, Shuo et Marcelo. La relève est assurée !

Merci à tous les doctorants, stagiaires et post-docs que j'aurai pu malencontreusement oublier pour l'ambiance de travail au laboratoire et au bureau.

Merci à Melina pour son aide précieuse, particulièrement lors de ma dernière année de thèse.

Merci également à ma famille et mes amis pour leurs chaleureux soutiens depuis le début de mes études.

Merci à tous !

Introduction générale

Introduction générale

Le réchauffement climatique dû à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre constitue l'un des principaux problèmes auxquels l'homme doit faire face au 21^{ème} siècle. Parmi les gaz à effet de serre émis par les activités humaines, il y a le CH₄ provenant des élevages intensifs de bovin ruminants et de l'agriculture dans les rizières, mais aussi le N₂O issu de l'utilisation d'engrais azotés. L'ozone O₃ provient des zones industrialisées et centres urbains à fort ensoleillement avec beaucoup de circulation automobile. Les gaz fluorés (HFC, HCFC, PFC, CFC et SF₆) qui sont utilisés dans les bombes aérosols et les systèmes de réfrigérations / climatisations. Le CO issu de la combustion incomplète de matières organiques (charbon, COV : Composé Organique Volatile, bois et carburants automobiles) participe également au réchauffement climatique, de plus ce gaz à un seuil de toxicité létal inférieur à 0,1% volumique pour l'homme en exposition prolongée (entre 2 et 3 heures). Le CO₂ est principalement émis par la combustion de combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz), provenant à la fois de grandes unités de combustion telles que celles utilisées pour la production d'énergie électrique, de certains processus d'extraction industrielle et de sources plus ponctuelles telles que les moteurs automobiles. Dans ce contexte, le stockage du CO₂ dans des réservoirs géologiques (anciens gisements de pétrole et de gaz, par exemple), se présente comme un moyen intéressant de limiter les conséquences de ces émissions sur l'environnement [1, 2]. Dans la perspective du déploiement de la technologie Captage & Stockage du CO₂ (CSC), un des enjeux est de garantir la sécurité de l'ensemble de la chaîne et en particulier du stockage géologique du CO₂ et la maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux.

Aussi pour une mise en œuvre fiable et sécurisée, ce scénario nécessite de connaître le comportement du CO₂ lors des différentes étapes de stockage notamment lorsqu'il est dans son état supercritique, c'est-à-dire à des températures et pressions supérieures à 304 K et 73,9 bar, respectivement. Une voie prometteuse pour mener à bien ses études expérimentales consiste à simuler dans des laboratoires géologiques sur puces les conditions de stockage du CO₂ supercritique afin d'acquérir les connaissances nécessaires à la mise en place de cette technologie respectant les conditions de sécurité notamment en aquifère salin [3-6]. Le but principal étant de comprendre la complexité des processus mis en jeu à l'échelle micrométrique pouvant impacter les propriétés physico-chimiques (hydrodynamique, géobiochimique et thermocinétique) du CO₂ pendant l'étape d'injection en milieu géologique sous terrain. Pour cela, la

spectroscopie infrarouge permettrait de cartographier *in situ* le CO₂ à travers les microcanaux.

De plus, cette méthode de gestion des émissions de CO₂ nécessite une surveillance continue des réservoirs via des systèmes intégrés afin de détecter d'éventuelles fuites au niveau des zones de stockage. Pour ce type de système de surveillance capable de détecter et mesurer le CO₂ gazeux dans un puits profond, il existe un besoin de développer de nouveaux capteurs fiables fonctionnant dans le moyen infrarouge (moyen IR) et capables de quantifier le CO₂ avec une sensibilité de détection de l'ordre du ppmv [7-9].

Afin de répondre à ces problématiques, les travaux de thèse sont motivés par deux objectifs principaux qui sont l'élaboration de nouveaux matériaux fibrés intégrables dans des capteurs optiques IR assurant la surveillance des sites de stockage. Et pour les laboratoires géologiques sur puce, le développement spécifique d'un verre ayant les caractéristiques nécessaires pour permettre d'utiliser la spectroscopie infrarouge pour l'étude du comportement du CO₂ supercritique tout en préservant l'analyse par spectroscopie Raman dans le visible.

Le premier objectif de cette thèse, portant sur la surveillance des sites géologiques, vise à développer un système optique de détection de gaz composé d'une source infrarouge fibrée à partir d'un verre de chalcogénure dopé par une terre-rare luminescente, d'une cellule de gaz et d'un détecteur infrarouge. L'émission produite par la terre rare joue le rôle de source infrarouge dont le signal émis sera partiellement absorbé par le CO₂ présent dans la cellule de gaz, puis transmis jusqu'au détecteur. Les travaux de la thèse portent sur le développement de ces fibres optiques et l'étude de leurs propriétés spectroscopiques.

La seconde problématique concerne le développement de matériaux innovants pour l'étude du comportement du CO₂ supercritique. En effet, les microsystèmes actuels ne permettent pas un couplage aisé avec la spectroscopie infrarouge. Ces microréacteurs haute pression (HP) et haute température (HT) reposent sur le collage sur substrat de silicium de verre Pyrex (borosilicate) dont la transparence est limitée à partir de 2,5 μm, puis totalement opaque au-delà de 3,6 μm dans l'infrarouge pour une épaisseur de 5 mm. Une alternative envisagée au cours du projet ANR SEED CGSμLab fut de coupler une fibre de verre de chalcogénure Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ dopée Dy³⁺ adaptée à la détection du CO₂ à un microsystème [10]. Dans le prototype développé, bien que la fibre soit

Introduction générale

directement insérée en position fixe dans le microsysteme, des problèmes d'étanchéité ont été observés avec des fuites de CO₂ au niveau des canaux d'insertions des fibres lorsque la pression devient trop élevée. De plus cette méthode effectue une mesure en un point fixe et ne permet pas de réaliser une cartographie complète du comportement du CO₂ à travers les microcanaux. Notre objectif est de mettre en œuvre la spectroscopie infrarouge sur toute la longueur des microcanaux afin de détecter les espèces chimiques via leur signature spectrale, par exemple le CO₂ grâce à sa bande d'absorption principale à 4,3 μm. Aussi, de nouveaux verres transparents dans l'infrarouge et pouvant être intégrés dans ces microréacteurs doivent être développés pour remplacer le verre Pyrex. Ce deuxième volet du travail de thèse a donc consisté en l'exploration de systèmes vitreux alternatif et à développer des compositions offrant des propriétés optiques et thermomécaniques spécifiques. Plusieurs compromis sont nécessaires en vue de proposer un verre transparent dans l'infrarouge pouvant être intégré via un procédé de collage anodique dans les futurs microréacteurs HP/HT. Nous avons orienté nos travaux vers des compositions vitreuses à base de germanate. En effet, ces matériaux possèdent une transparence optique allant de l'UV-visible jusqu'à 6 μm pour des échantillons d'épaisseur 5 mm. Les procédés de fabrication en vue d'obtenir de larges fenêtres de verre de 50 mm de diamètre adaptées pour le collage anodique ont également été mis en place.

Ces travaux de thèse ont été réalisés en cotutelle entre l'équipe Verres & Céramiques (V&C) de l'université Rennes 1 en France et le Centre d'Optique, Photonique et Laser (COPL) de l'université Laval au Canada. Les travaux effectués au sein de l'équipe V&C portent sur la réalisation des fibres optiques dopées aux ions de terres rares adaptés au moyen IR et intégrables dans des instruments de détection de gaz à effet de serre déployés à proximité des réservoirs de stockage. Ces travaux s'inscrivent dans la continuité des recherches menées grâce au projet collaboratif COPTIK visant à développer un capteur infrarouge pour la détection de CO₂ à distance. Ce projet de recherche financé par l'ADEME regroupe l'équipe V&C de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR, Rennes), le Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP, Caen), le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM, Orléans) et la compagnie IDIL Fibres Optiques (Lannion).

Pour développer des verres à large fenêtre de transparence UV-visible/moyen IR pour des applications en microfluidique HP/HT, il est nécessaire d'utiliser des

Introduction générale

appareillages adéquats destinés à la synthèse et la caractérisation de verres à base d'oxyde de germanium. Le groupe de recherche du professeur Younès Messaddeq au COPL possède une expertise dans la synthèse de verres non conventionnels, notamment à base d'oxyde de métaux lourds. C'est pourquoi le travail de recherche mené au COPL de l'université Laval est complémentaire de celui réalisé à Rennes et consiste à explorer de nouveaux matériaux vitreux à base d'oxyde de métaux lourds et à large fenêtre de transparence (400 nm – 5 µm) compatibles avec les systèmes microfluidiques. Une partie des travaux a été réalisée en collaboration avec le laboratoire l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dans le cadre de l'ANR SEED CGSµLab pour bénéficier de leur expertise en microfluidique, notamment sur la mise au point de l'ingénierie des microsystèmes fluidiques.

Le premier chapitre de thèse sera consacré à un état des lieux sur les enjeux et les moyens existant pour stocker le CO₂. Les travaux relatifs au développement des fibres optiques dopées sont l'objet du chapitre 2 intitulé « Détection des gaz à effet de serre par la fluorescence des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans les verres de chalcogénures ». Il s'agit donc de développer un capteur optique de gaz (CO₂, etc.) opérant dans le moyen IR et déployable à proximité des réservoirs de stockage de CO₂. Pour ce capteur qui devra être capable de détecter les fuites de CO₂, il existe un besoin de pouvoir, sans être altéré par des interactions électromagnétiques parasites, mesurer des faibles et fortes concentrations de CO₂ de l'ordre du ppmv en améliorant la fiabilité des sources moyen IR. L'élaboration d'un capteur optique de CO₂ fonctionnant dans l'infrarouge est basé sur la fluorescence des terres rares (Pr³⁺ / Dy³⁺) incorporées dans une matrice en verre de chalcogénure Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S(Se)₆₅. De plus le potentiel de ce type de matériaux pour la multidétection de gaz a été investigué. Pour cela, il faut développer une source moyen IR à large bande entre 2,5 et 5,5 µm pour potentiellement pouvoir détecter plusieurs bandes d'absorption de différents gaz simultanément, à condition qu'il n'y ait pas de recouvrement entre les différentes signatures spectrales des gaz à détecter.

Le second objectif de cette thèse fait l'objet du chapitre 3 : « Verres d'oxydes de métaux lourds pour l'étude du CO₂ en microfluidique supercritique » et consiste à développer des verres à large fenêtre de transparence UV-visible/moyen IR pour des applications en microfluidique HP/HT en remplacement du verre Pyrex actuellement utilisé et qui possède pour ces systèmes microfluidiques une transparence limitée à 3,6 µm dans l'infrarouge. Le verre recherché doit être compatible avec le procédé de

Introduction générale

collage anodique actuellement utilisé pour le Pyrex. Le but étant de pouvoir coupler la spectroscopie infrarouge et Raman à la microfluidique HP/HT, notamment pour l'étude du CO₂ en milieu supercritique. Une revue des familles de verres pouvant potentiellement être utilisée pour cette application a été réalisée. Des compositions vitreuses à base de GeO₂ ont été explorées pour leur transparence optique allant de l'UV-visible jusqu'à 6 μm et leurs propriétés mécaniques supérieures au Pyrex. Le procédé de fabrication pour obtenir des larges plaques de verre de 50 mm de diamètre et le procédé de collage anodique pour ce type de verre a été mis en place.

Chapitre 1

Stockage géologique du CO₂ :

Processus et Enjeux

Sommaire

1) Influences et contributions des différents gaz à effet de serre.....	7
❖ Augmentation des émissions de gaz à effet de serre.....	7
❖ Effets sur le climat	8
2) Gestion des émissions de CO ₂	9
3) Méthodes de valorisation du CO ₂	10
4) Captage et stockage du CO ₂	11
❖ Le captage	13
❖ Le transport	15
❖ Le stockage	16
5) Etat de l'art sur les capteurs CO ₂	18
❖ Les capteurs semi-conducteurs	18
❖ Les capteurs électrochimiques	18
❖ Détecteur QCL photoacoustique.....	19
❖ Les capteurs infrarouge NDIR.....	19
❖ Capteur à fibre optique chalcogénure GaGeSbS dopée Dy ³⁺	20
6) Etude du comportement du CO ₂ via un microréacteur couplé à une fibre GaGeSbS dopé Dy ³⁺	24
7) CO ₂ supercritique ; Microsystèmes Silicium/Pyrex	25
8) Références	31

1) Influences et contributions des différents gaz à effet de serre

❖ Augmentation des émissions de gaz à effet de serre

On invoque la notion de changement climatique pour tout phénomène produisant des variations à long terme des caractéristiques climatiques (température, précipitations, fréquence des catastrophes naturelles, etc.) de la Terre. Ces variations peuvent provenir de phénomènes naturels tels que les radiations solaires ou l'activité volcanique, mais aussi par des rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère provenant majoritairement de l'industrie. Parmi ces gaz, le dioxyde de carbone (CO₂) constitue l'un des polluants majeurs produits par l'activité humaine. Le rapport du GIEC (Groupe Intergouvernemental sur l'évolution du Climat) en 2014 est sans ambiguïté quant à l'augmentation drastique de la température moyenne au cours des 50 dernières années à la surface de la Terre et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre qui engendrent des perturbations irréversibles pour l'écosystème terrestre [1, 11].

Le CO₂ rejeté dans l'atmosphère provient essentiellement des combustibles fossiles comme par exemple le charbon ou le pétrole. Mais il y a également d'autres gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique. Parmi eux, il y a le méthane (CH₄) et le protoxyde d'azote (N₂O) produits également lors de la combustion des énergies fossiles. Comme on peut l'observer sur la Figure 1, la concentration de ces gaz dans l'atmosphère est en nette augmentation depuis 1950.

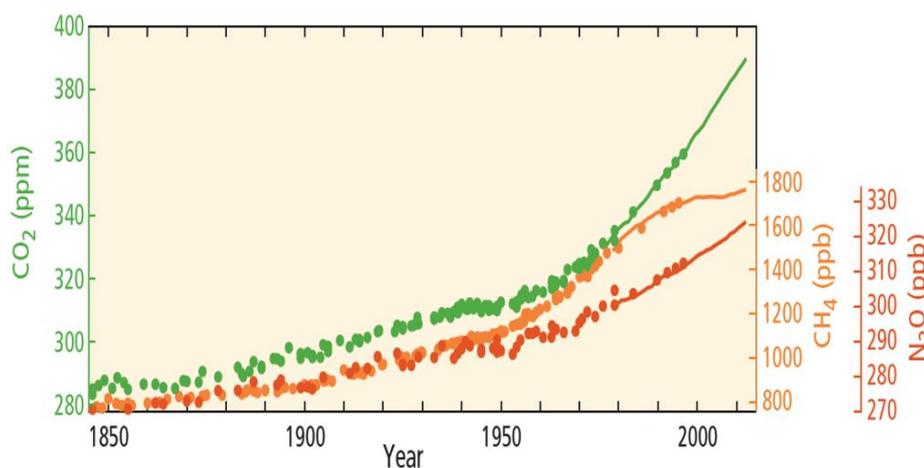


Figure 1. Evolution de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère [1].

Entre 1950 et 2014, la teneur en N₂O dans l'atmosphère est passée de 290 ppb à 325 ppb tandis que celle de CH₄ a augmenté d'environ 700 ppb, passant de 1100 ppb à 1800 ppb. Quant à la concentration de dioxyde de carbone, elle a augmenté de 310 ppm

à 390 ppm, ce qui correspond à l'augmentation la plus significative comparativement aux autres gaz à effet de serre.

❖ Effets sur le climat

Les conséquences de l'augmentation de la température moyenne terrestre et du niveau de la mer pour le 21^{ème} siècle ont été estimées par le GIEC, en se basant sur les résultats observés entre 1986 et 2005 et en utilisant différentes simulations multi-modèles de scénarios pour les années à venir. Les résultats sont présentés en Figure 2.

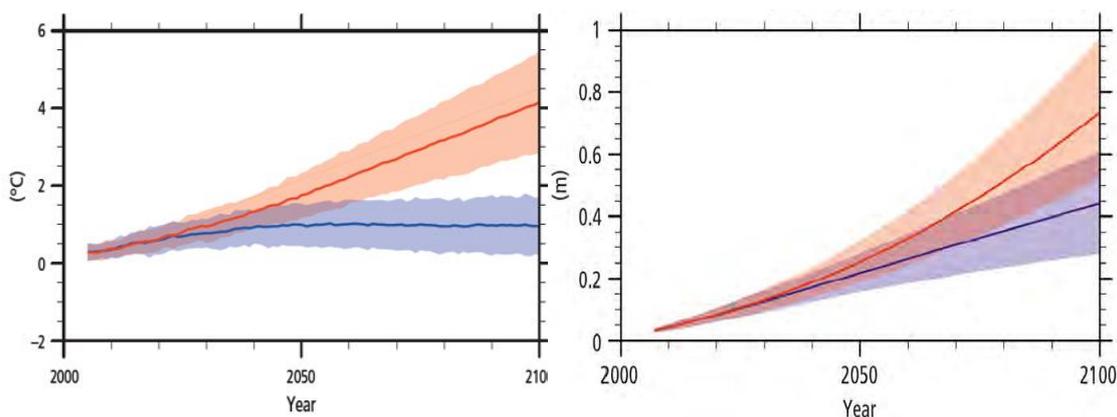
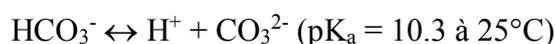


Figure 2. Estimations de l'augmentation de la température terrestre et du niveau de la mer. La courbe bleue représente les prédictions du scénario RCP2.6 et la courbe rouge RCP8.5 [1].

Dans le cas de la simulation RCP2.6 (courbe bleue) qui correspond au scénario le plus optimiste, on observe une augmentation de la température moyenne de l'ordre de 1°C et de 40 cm pour le niveau de la mer. Pour le cas RCP8.5 (courbe rouge) qui est la prédiction la plus pessimiste, on a une augmentation de température supérieure à 4°C et de 75 cm du niveau de la mer. Avec de telles estimations, il est fort probable que les villes côtières se retrouveront immergées, les vagues de canicules seront plus fréquentes et plus longues, et que des événements extrêmes de précipitations seront plus intenses dans certaines régions. Les océans se réchaufferont et s'acidifieront continuellement avec l'augmentation du taux de CO₂ dans l'eau, ce qui affectera fortement les écosystèmes marins. Les réactions chimiques qui se produisent lors de l'acidification des océans sont les suivantes :



Les carbonates CO₃²⁻ formés lors de l'acidification vont ensuite réagir avec les ions calcium présent dans les océans pour former du carbonate de calcium (Ca²⁺ + CO₃²⁻ ↔ CaCO₃) et ainsi inhiber le développement des crustacés qui possèdent des coquilles calcaires.

Dans ce contexte, la conférence de Paris de 2015 sur le climat (COP21) a permis d'établir un accord entre les 196 pays membres de Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) pour limiter le réchauffement climatique via des mesures à mettre en place à l'échelle nationale. Cet accord a fixé comme objectif une limitation du réchauffement climatique mondiale entre 1.5°C et 2°C d'ici 2100 [12].

2) Gestion des émissions de CO₂

Un point primordial actuellement en développement est la gestion des émissions de gaz à effet de serre pour limiter leur impact sur l'augmentation de la température globale de la Terre. Le dioxyde de carbone étant le principal responsable, celui-ci est le plus considéré en vue de gérer les rejets dus à l'activité humaine dans l'atmosphère. Pour cela, plusieurs options peuvent être mises en place pour contrôler les émissions de CO₂ [13]. La consommation énergétique est le principal domaine visé par ces mesures qui sont :

- Améliorer les rendements des moyens de production d'électricité à partir des combustibles fossiles.
- Favoriser les énergies renouvelables : utilisation de moyens de production d'électricité écologiques tels que l'énergie solaire, hydraulique, éolien et la biomasse.
- Réduction de la consommation énergétique des immeubles, l'éclairage public, les transports en commun, etc.
- Meilleure gestion des déchets ménagers et favoriser le recyclage.
- Utilisation des puits de carbone naturels.
- Le captage et stockage géologique.
- Valorisation du CO₂.

Le traitement des rejets de CO₂ est schématisé à la Figure 3. Les émissions produites sont un mélange complexe de gaz carboniques, d'azote, d'oxygène, de vapeur

d'eau, etc. Il convient dans un premier temps de les séparer et de les enrichir selon les procédés qui seront décrits à la Figure 7. Pour minimiser les volumes et les coûts de transport, il est nécessaire de comprimer le CO₂ avant d'envisager sa valorisation et son stockage.

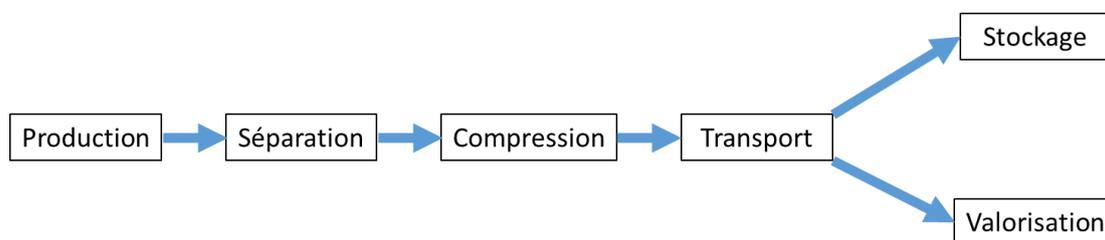


Figure 3. Etapes successives du traitement des rejets de CO₂.

3) Stratégies de valorisation du CO₂

De nombreux travaux de recherche ont mené ces dernières années au développement de différentes méthodes de valorisation du CO₂ consistant à l'utiliser comme matière première. Mais la quantité de CO₂ utilisée est encore très faible : environ 0,5% des émissions mondiales, soit moins de 200 Mt par an sur un total des émissions mondiales de plus de 36 000 Mt par an en 2015 [1].

La valorisation du CO₂ se divise en 3 parties (Figure 4). La première consiste à l'utiliser sans transformation lors de la récupération assistée d'hydrocarbures ou pour des applications industrielles telles que le remplacement de gaz réfrigérant ou de CO₂ supercritique. La seconde voie est de l'utiliser comme produit chimique pour des synthèses organiques ou des réactions de minéralisation/carbonation, mais également comme produit à valeur énergétique (hydrogénation, reformage sec, électrolyse, photoélectrocatalyse, thermochimie, etc.). La troisième voie envisagée est de l'utiliser en biologie pour la culture de microalgues et des réactions de biocatalyse [14].

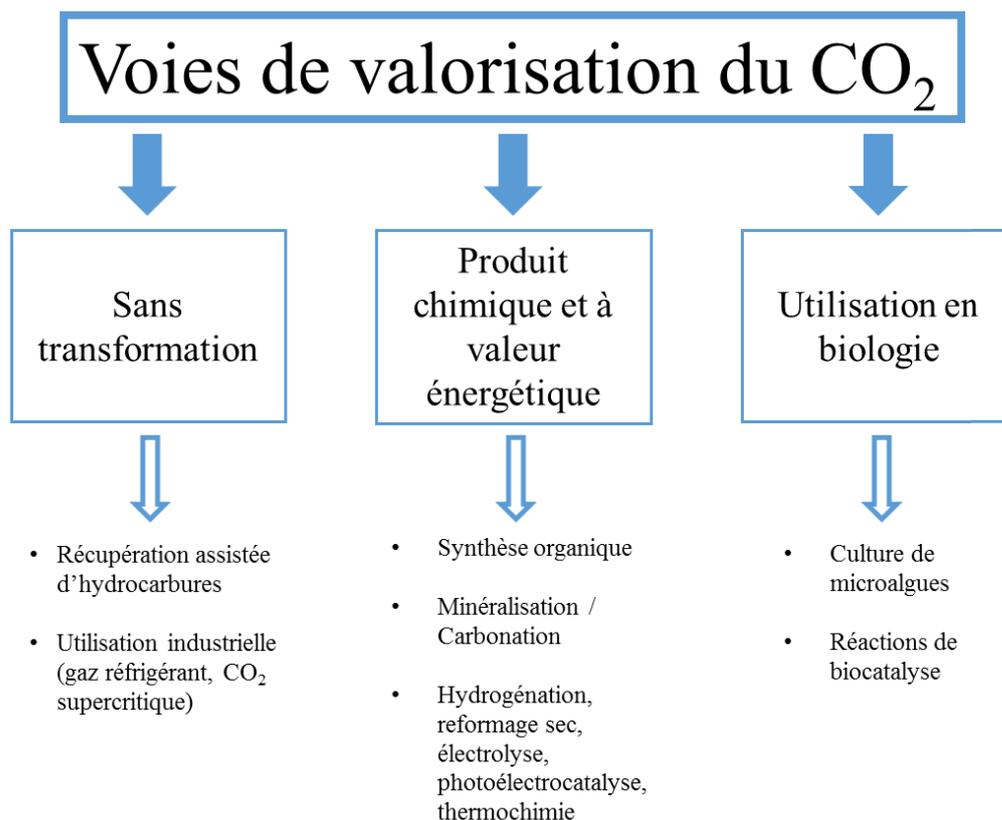


Figure 4. Récapitulatif des différentes voies de valorisation du CO₂.

Parmi les différentes solutions proposées à la Figure 4, plusieurs sont déjà mises en place comme par exemple la récupération assistée des hydrocarbures, mais les volumes de CO₂ utilisés restent faibles à l'échelle mondiale. De plus les délais pour l'industrialisation des procédés en voies de développement sont très variables et les coûts relativement élevés.

4) Captage et stockage du CO₂

Ces dernières années, une option qui est très étudiée et testée sur des pilotes industriels est le captage et stockage du CO₂ dans des environnements géologiques [15, 16]. Cette technique est considérée comme une technologie d'atténuation du réchauffement climatique représentant 12 à 17% de la réduction globale. La Figure 5 illustre cette méthode de gestion des émissions de CO₂ qui se décompose en 3 étapes :

- 1) Le captage à la source.
- 2) La compression et transport.
- 3) L'injection et stockage en aquifère salin.

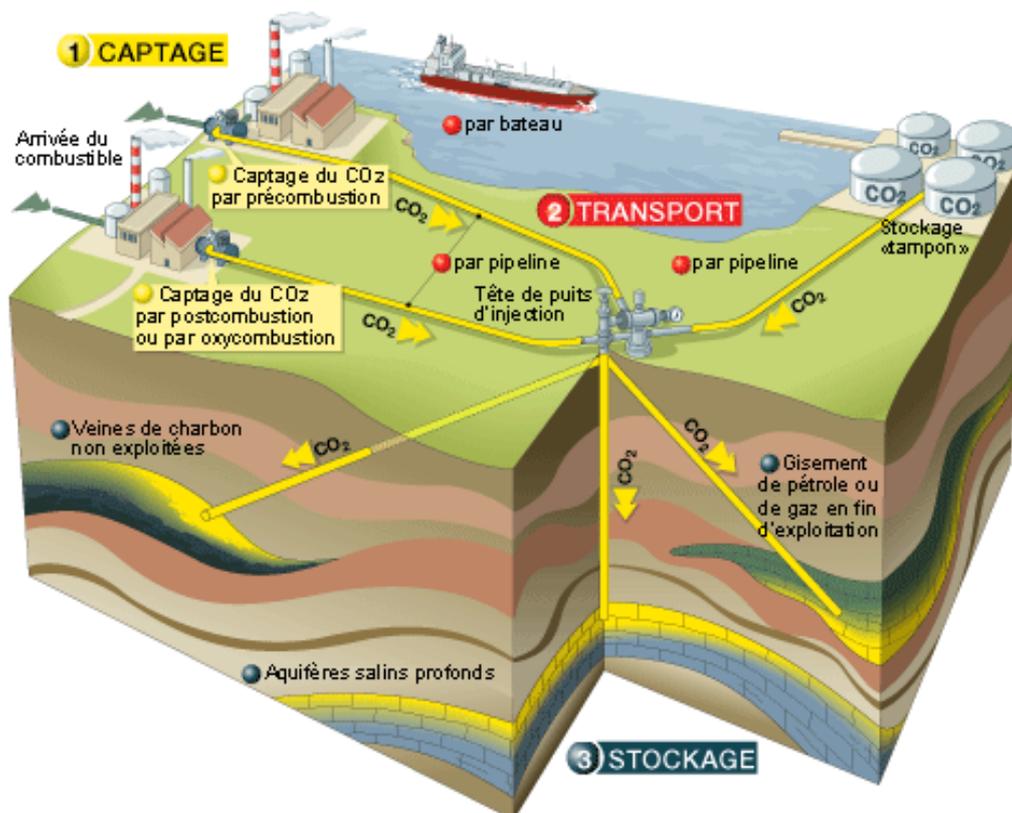


Figure 5. Représentation schématique des voies envisagées pour la mise en place de la filière CSC [17].

Le captage est réalisé directement depuis les installations industrielles émettrices de CO₂ pour ensuite être comprimé et transporté vers la tête du puits d'injection. Une zone de stockage « tampon » peut être mise en place pour les réserves de CO₂ acheminées par bateau. L'injection peut être réalisée dans 3 types de réservoirs géologiques en fonction de leurs capacités de stockage qui sont, respectivement du plus petit au plus grand, les veines de charbon non exploitées, les gisements de pétrole et de gaz en fin d'exploitation et les aquifères salins profonds.

Un consortium européen réunissant plusieurs entreprises et organisations gouvernementales a permis la mise place de la technologie CSC sur plusieurs sites, dont deux en mer de Norvège sur les sites d'extraction de gaz de Sleipner et Snohvit, et en France dans la commune de Lacq, située proche de l'ancien gisement de gaz de Rouse. Ce dernier est entièrement piloté par le groupe Total et a permis de prouver la faisabilité du stockage du CO₂ d'un point de vue technologique et économique. Le site de Lacq est la première chaîne complète industrielle de captage et stockage du CO₂ en Europe. La Figure 6 schématise les étapes successives choisies pour le pilote de Lacq.

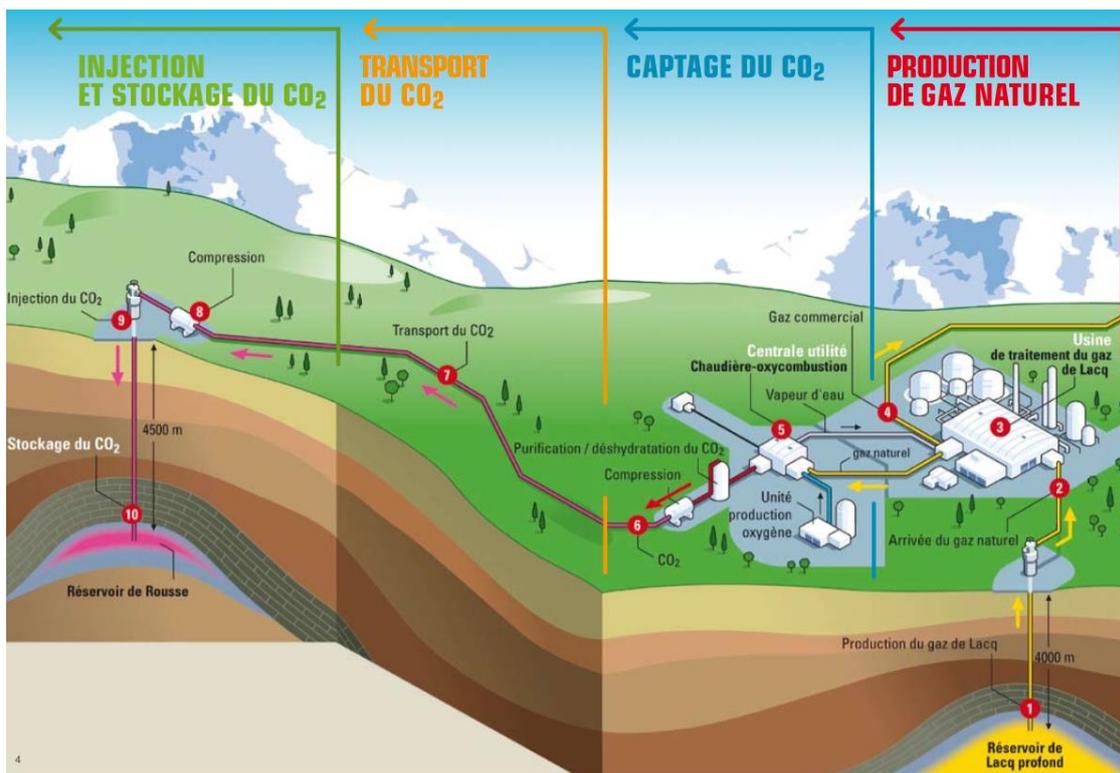


Figure 6. Vue schématique des étapes successives pour la mise en place du CSC sur le site de Lacq (France) [18].

L'expérience consiste à transformer une ancienne chaudière à air habituellement utilisée pour la production d'énergie en une chaudière à oxycombustion (Figure 7) pour l'enrichissement du CO₂ afin de capter toutes les émissions produites sur le plateau de l'usine de traitement de gaz de Lacq. Le CO₂ est ensuite déshydraté et comprimé avant d'être transporté par pipeline sur une distance de 30 km vers le réservoir de Rousse situé à 4,5 km de profondeur. En trois années de fonctionnement, 950 kt de gaz ont été traités par oxycombustion, ce qui a permis de produire au total 80 kt de CO₂ après l'enrichissement et la déshydratation. Cependant seulement 50 kt ont été injectés avec succès dans le réservoir de Rousse. D'autre part, aucun effet n'a été remarqué sur l'écosystème environnant (eaux des rivières, formations géologiques, la faune et la flore). Grâce au pilote de Lacq, Total a démontré la fiabilité d'une chaîne complète de CSC.

❖ Le captage

Le captage du CO₂ à la source consiste à le piéger lors de l'étape de combustion afin d'éviter sa libération dans l'atmosphère. Cette étape peut être effectuée suivant trois procédés en fonction du type d'installation : la postcombustion, la précombustion et

l'oxycombustion (Figure 7). Le dioxyde de carbone ainsi extrait, et généralement mélangé à d'autres espèces gazeuses minoritaires, est ensuite comprimé et déshydraté pour être transporté vers le site de stockage.

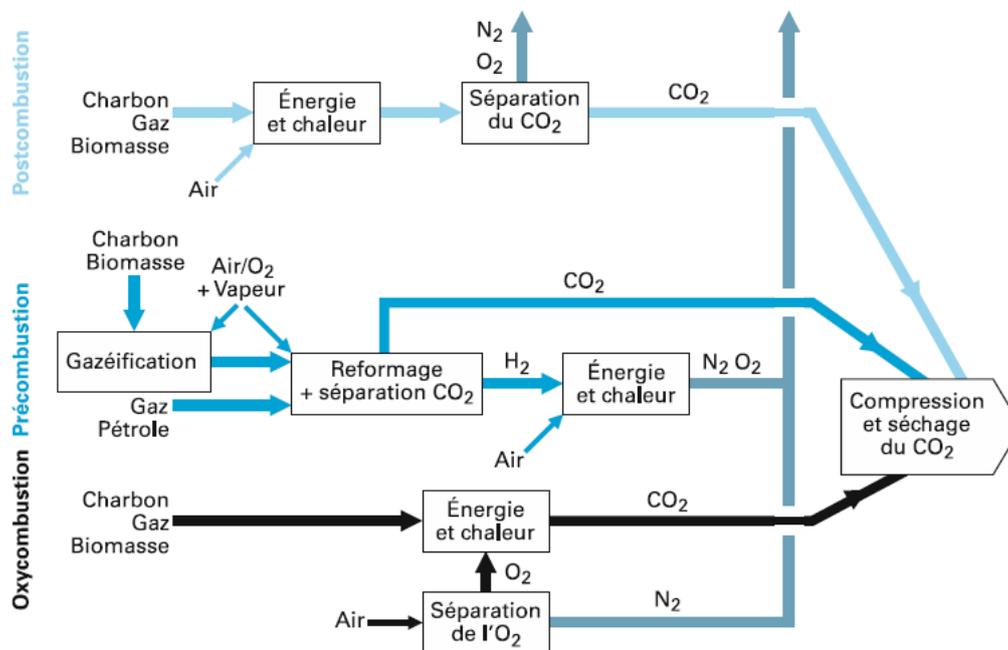


Figure 7. Procédés de séparation du CO₂ des fumées de combustion [14].

La postcombustion est la méthode la plus coûteuse mais la mieux maîtrisée. Cette méthode consiste à séparer le CO₂ des autres gaz depuis les fumées de combustion. Les gaz de combustion contiennent majoritairement du N₂ mais également du CO₂, de l'O₂, de l'eau, des NO_x et des SO_x. La séparation des gaz de combustion est réalisée en utilisant le piégeage du CO₂ qui se lie préférentiellement pour des conditions spécifiques de pression et de température avec un solvant organique basique de type amines (mono-éthylamine ou éthanolamine).

La précombustion consiste à transformer le dioxyde de carbone à la source en un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène via une étape de reformage. En présence de vapeur d'eau, le CO ainsi produit est transformé en CO₂ qui sera destiné au stockage. Le dihydrogène formé est quant à lui utilisé pour produire de l'énergie (chaleur et électricité).

L'oxycombustion est au stade de démonstration en laboratoire mais celle-ci pourrait être adaptée aux installations déjà existantes. Il s'agit ici de réaliser la combustion avec du dioxygène pur contrairement à l'air utilisé dans les deux

précédentes méthodes, ce qui permet d'éviter la présence trop élevée de N₂ dans les fumées. Le principal inconvénient de cette méthode est le coût pour séparer l'O₂ de l'air.

❖ Le transport

Le transport par gazoduc terrestre (Figure 8) ou sous-marin est une voie largement utilisée à travers le monde pour de multiples applications, notamment aux Etats-Unis pour des activités de récupération assistée de pétrole. Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet un flux continu entre l'installation de captage et le site de stockage.

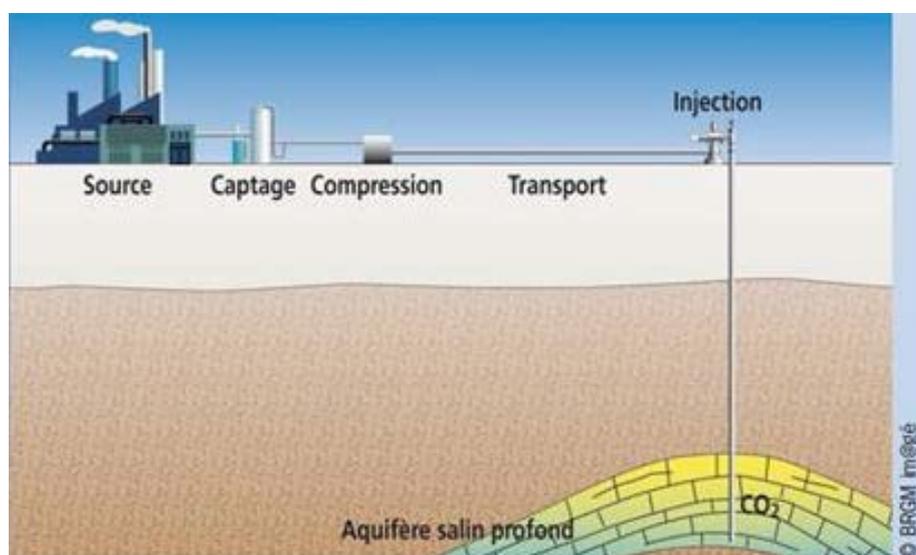


Figure 8. Schéma du captage et du transfert du CO₂ depuis le point d'émission jusqu'au site de stockage via un gazoduc [19].

Cette méthode est la plus adaptée au regard du coût de transport du dioxyde de carbone pour des installations terrestres et sous-marines à courte distance. Cependant, elle nécessite des installations conséquentes pour mettre en place un réseau reliant les sources d'émission aux réservoirs de stockage.

Tableau 1. Coûts en fonction du mode de transport.

Mode de transport	Coût du transport d'une tonne de CO ₂
Gazoduc	15 euros pour 1000 km
	50 euros pour 5000 km
Navire	27 euros pour 5000 km

Le transport par navire devient rentable à partir d'une certaine distance (Tableau 1) mais il ne permet pas un flux continu entre le captage et le stockage. Le dioxyde de carbone est dans ce cas transporté à l'état liquide, légèrement comprimé (15 bar) et refroidi (entre -30 et -40°C) [19, 20].

❖ Le stockage

Le stockage du CO₂ peut être effectué dans trois types de formation géologique résumés dans le Tableau 2. La méthode consiste à injecter le dioxyde de carbone à l'état supercritique, qui correspond à un état fluide de la matière obtenu pour une température supérieure à 304 K et une pression au-dessus de 73.9 bar (Figure 9), via un forage similaire à celui utilisé pour la production du gaz naturel [14].

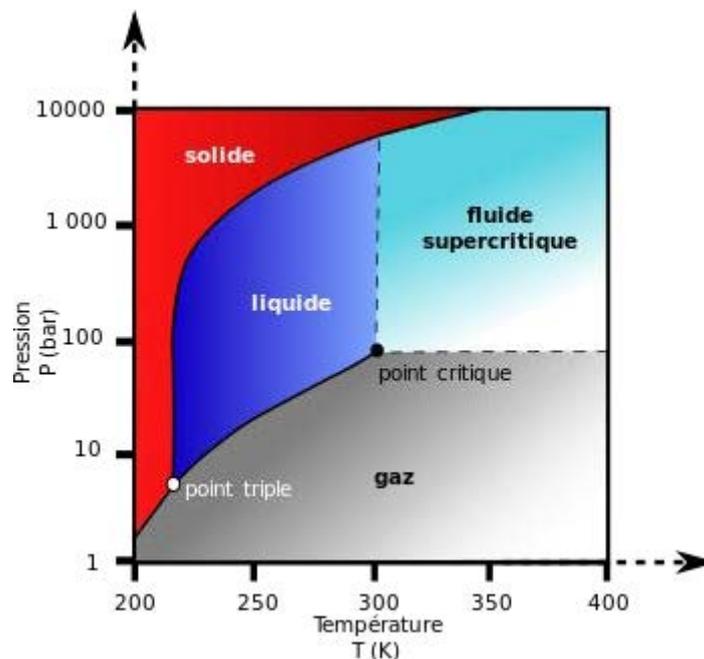


Figure 9. Diagramme de phase du CO₂.

Lors de l'injection à l'état supercritique, le fluide possède des propriétés physiques intermédiaires entre celles du gaz et du liquide. Ainsi le CO₂ possède les avantages du gaz et du liquide en vue de l'application visée [3]. En fonction des paramètres de température/pression appliqués, le fluide aura une densité proche de celle de l'état liquide tandis que sa viscosité sera très faible, proche de sa valeur à l'état gazeux. A 2 km de profondeur, le volume de CO₂ supercritique diminue drastiquement, en effet 1000 m³ de CO₂ gazeux représente 2,7 m³ de CO₂ supercritique, ce qui augmente grandement les capacités de stockage des réservoirs.

Chapitre 1 – Stockage géologique du CO₂ : Processus et enjeux

Tableau 2. Capacités de stockage des différents réservoirs utilisables [14, 21].

Formations géologiques	Capacités de stockage (en Gt)
Anciens gisements de pétrole et de gaz	675 - 900
Formations profondes (grand aquifère, stockages salins ou argileux,...)	1000 – 10 000
Gisements houillers non exploitables	5 - 200

Un autre critère à prendre en compte dans le choix du type de réservoir de stockage est le coût global pour l'enfouissement du dioxyde de carbone. Les estimations des coûts de stockage dans les formations salines et dans les gisements de gaz et de pétrole épuisés varient de 0,5 à 8 \$US, auquel il faut ajouter entre 0,1 et 0,3 \$US pour la surveillance des sites [14]. Il est effectivement important pour la filière CSC de maîtriser les risques pour l'homme et l'environnement. Pour cela, il est nécessaire d'améliorer les techniques et stratégie de monitoring du CO₂ afin de garantir une surveillance pérenne en temps réel et à moindre coût quelque soit la profondeur du réservoir.

En effet, les sites de stockage doivent également être surveillés en continu pour repérer les éventuelles fuites de CO₂ qui pourraient accentuer le réchauffement climatique ou engendrer des risques sanitaires pour la population, les écosystèmes et les hydrosystèmes. La surveillance doit s'effectuer en permanence et tout au long de la chaîne d'injection jusqu'au réservoir de stockage afin de repérer le plus vite possible la zone de relargage du dioxyde de carbone. Aussi, la principale difficulté pour obtenir une mesure précise du CO₂ injecté et des éventuelles fuites par les forages et/ou les drains naturels, est de détecter un signal faible le plus profondément possible (jusqu'à plus de 1000m). Il est donc nécessaire d'évaluer la limite de détection par rapport au bruit de fond géochimique d'où la nécessité d'avoir des outils de mesures *in situ* présentant le meilleur rapport signal sur bruit possible. Parmi les différentes exigences auquel devra répondre un projet de surveillance d'un site de stockage de CO₂, il y aura la problématique de réaliser des analyses en continu, déportées, sensibles, sans altération du milieu à sonder.

5) Etat de l'art sur les capteurs CO₂

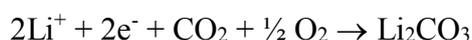
Plusieurs capteurs existent actuellement dans le commerce pour détecter le CO₂. Ils sont différenciés entre autres par leurs sensibilités, leurs coûts et leurs durées de vie. Ces détecteurs peuvent être séparés en trois catégories suivant leurs principes de fonctionnement : il y a les capteurs semi-conducteurs, les capteurs électrochimiques et les capteurs optiques infrarouges. D'autres capteurs basés sur la spectrométrie photoacoustique sont aussi au stade de développement [22-24].

❖ Les capteurs semi-conducteurs

Les capteurs semi-conducteurs répondent à la demande de miniaturisation et de réduction des coûts des appareils de mesure. Le principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de résistance électrique d'un oxyde conducteur (ZnO ou SnO₂) quand le CO₂ est adsorbé à sa surface. La sensibilité de ce type de capteur varie entre 1000 et 10000 ppmv en fonction de la température. En effet le processus mis en jeu nécessite des températures relativement élevés (entre 150 et 500°C) pour faciliter les échanges d'électrons entre le CO₂ adsorbé et l'oxyde conducteur et ainsi améliorer la gamme de sensibilité. De plus, ils ne sont pas adaptés aux mélanges de gaz car ils sont peu sélectifs [25, 26].

❖ Les capteurs électrochimiques

Ces capteurs sont également développés dans un souci de réduction de coût et de dimension. Ils sont composés d'une électrode de travail en carbonate de lithium (Li₂CO₃) et d'un électrolyte en NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂). La réaction électrochimique qui se produit à l'électrode de travail en présence de CO₂ est la suivante :



La différence de potentiel mesurée va dépendre de la température et de la pression de CO₂. De plus, ils fonctionnent à une température de l'ordre de la centaine de degrés Celsius. Ce type de capteur possède une sensibilité relativement élevée, de l'ordre de 1000 ppmv, et d'une durée de vie limitée (entre 2 et 5 ans) à cause d'une dérive des mesures dans le temps due à la dégradation de l'électrode de travail [26].

❖ Détecteur QCL photoacoustique

Un nouveau concept de détecteur, actuellement en cours de développement par l'entreprise MirSense, fonctionne en combinant la détection infrarouge et la détection photoacoustique pour obtenir des seuils de détection inférieurs au ppmv [27]. Cependant, il est très onéreux comparé aux techniques décrites précédemment et il ne peut pas être déporté en environnement souterrain, proche des réservoirs de stockage, à cause de l'utilisation de composants électriques dans le capteur.

❖ Les capteurs infrarouge NDIR

Les capteurs NDIR (Non Dispersive InfraRed) sont des détecteurs infrarouges commerciaux basés sur une source de rayonnement corps noir (Figure 10).

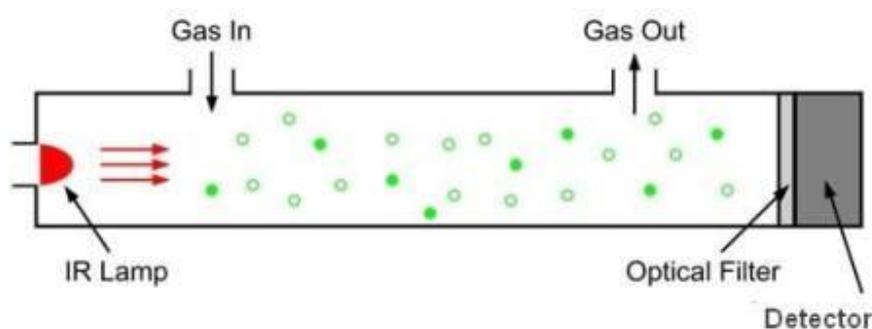


Figure 10. Principe de fonctionnement d'un détecteur infrarouge NDIR.

Le principe consiste à mesurer l'absorption du CO₂ à 4,3 μm (Figure 11). Le signal IR produit par la lampe est partiellement absorbé par le dioxyde de carbone présent dans la cellule de gaz, puis passe à travers un filtre optique à 4,3 μm avant d'être récupéré par un détecteur IR. Cette méthode permet de déduire la concentration de CO₂ en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C}$$

Avec I : Intensité transmise à 4,3 μm

I₀ : Intensité incidente à 4,3 μm

ε : Coefficient d'extinction molaire du CO₂ à 4,3 μm (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

l : Longueur du trajet optique dans la cellule de gaz (cm)

C : Concentration de CO₂ (mol.L⁻¹)

Il est ainsi possible de déterminer la concentration de dioxyde de carbone en utilisant l'équation :

$$C = -\frac{\log\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\epsilon l}$$

Ce type de capteur est très performant avec des sensibilités de l'ordre de 100 ppmv en fonction de la longueur de cellule, pour une gamme de mesure comprise entre 0–5% volumique. Mais son coût est relativement élevé comparé aux autres techniques semi-conductrice et électrochimique évoquées précédemment [28, 29].

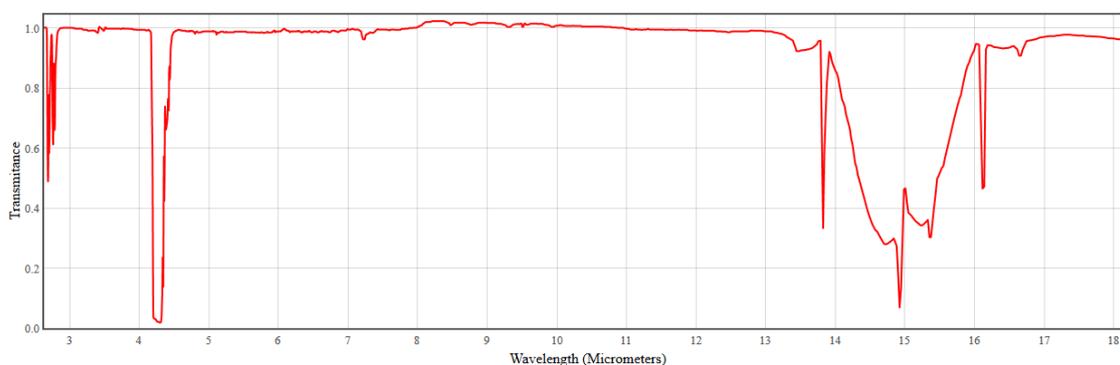


Figure 11. Spectre d'absorption infrarouge du CO₂ [30].

Les capteurs NDIR ne peuvent pas être déportés à proximité des réservoirs de stockage à cause de l'utilisation de composants nécessitant une alimentation électrique dans le capteur. Les variations de température, de pression et d'humidité induites par l'environnement géologique profond altèrent le système de détection et provoquent des délais de réponse importants à grande distance et des erreurs de mesures.

Enfin, la brillance de la source lumineuse corps noir dans le moyen IR étant faible, sa sensibilité peut encore être améliorée en utilisant d'autres sources telles que la luminescence d'ions de terres rares incorporés dans un verre de chalcogénure.

❖ Capteur à fibre optique chalcogénure GaGeSbS dopée Dy³⁺

Il est apparu nécessaire au cours des projets R&D concernant la filière du CSC de développer une méthode optique d'analyse quantitative du CO₂ *in situ* et dans une gamme étendue de concentrations allant de 500 ppmv à 100% volumique. Cette technologie de détection par spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption du CO₂ à 4,3 μm (Figure 11). Il s'agit d'une mesure de l'absorption de la lumière par les molécules de CO₂, soit une atténuation du signal optique.

Son principe de fonctionnement repose sur l'excitation des ions dysprosium incorporés dans une fibre sulfure de quelques centimètres par une diode laser infrarouge émettant à 915 nm via une fibre optique de silice multimode de très faible atténuation (environ 2 dB/km), produisant ainsi une luminescence entre 4,0 et 4,6 μm. Cette émission est alors utilisée comme source infrarouge à 4,3 μm pour détecter et quantifier le CO₂ en mesurant l'atténuation du signal spécifiquement à cette longueur d'onde [9]. La Figure 12 montre les spectres d'émission du dysprosium obtenus avec/sans injection de CO₂ ainsi que les transitions électroniques de la terre rare mises en jeu.

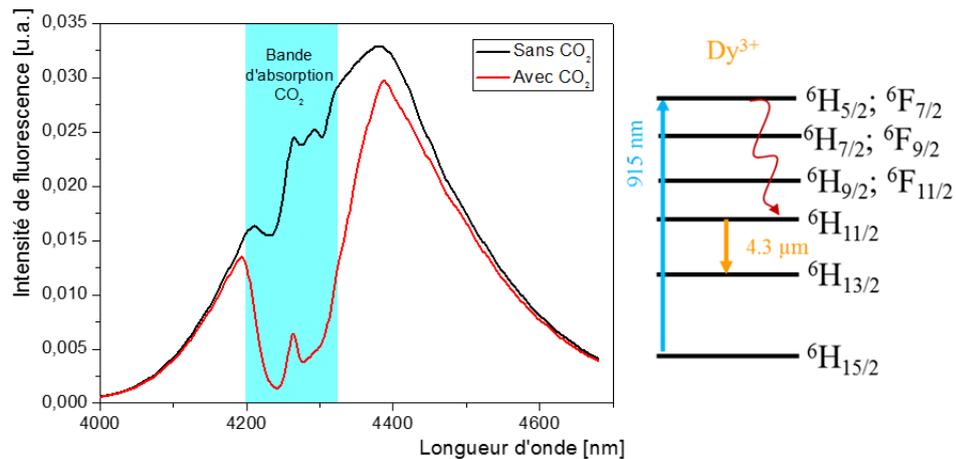


Figure 12. A gauche le spectre d'émission du dysprosium pompé à 915 nm avec et sans injection de CO₂. A droite le diagramme d'énergie de l'ion Dy³⁺ avec les transitions radiatives d'intérêt représentées.

Le développement d'un premier prototype de détecteur basé sur une fibre optique Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ dopé Dy³⁺ a été reporté par Starecki et al. en 2015 [31]. Ce capteur est composé d'une fibre émettrice en verre de sulfure dopée Dy³⁺ et d'une seconde fibre chalcogénure collectrice non dopée. La Figure 13 montre le système utilisé pour la détection du CO₂. Le signal de la diode laser à 915 nm est transporté grâce à une fibre de silice classique, il est injecté dans la fibre sulfure dopée, et excite alors les ions Dy³⁺ de la fibre. Le signal moyen IR alors émis passe au travers de la cellule de gaz et sera réfléchi par un miroir vers la fibre non dopée placée en sortie de cellule. L'atténuation du signal m-IR par la présence de CO₂ est ainsi mesurée après une transformation du signal optique en signal électrique au moyen d'une photodiode IR placée dans la sonde.

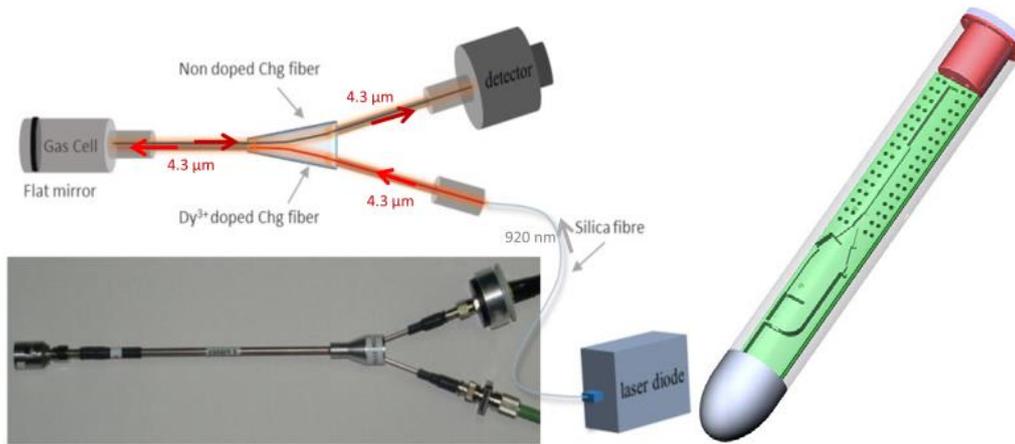


Figure 13. Schéma de principe du prototype de capteur optique CO₂ (à gauche) et image de la sonde géophysique (à droite) [31].

Afin de s'assurer du bon fonctionnement du capteur, une série d'expérimentations a été réalisée en laboratoire. En ajustant légèrement la position du miroir de la cellule de gaz, il est possible d'optimiser l'injection du signal réfléchi dans la fibre collectrice et donc d'augmenter la quantité de signal guidé jusqu'au détecteur IR. Une fois cette optimisation réalisée, plusieurs mesures ont été enregistrées dans le cadre du projet COPTIK avec différents taux de CO₂, les résultats obtenus sont présentés à la Figure 14.

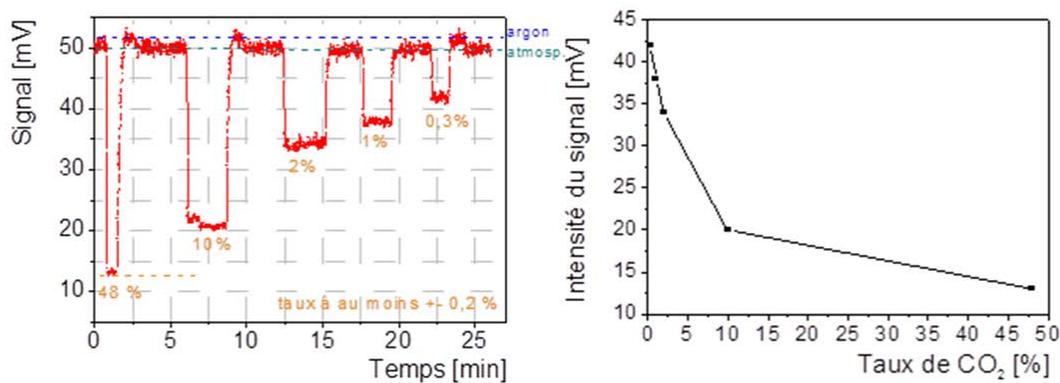


Figure 14. Variation de l'amplitude du signal en sortie de détecteur IR pour différentes concentrations de CO₂ avec une puissance de 800 mW (à gauche) et évolution de la tension mesurée en sortie de détecteur IR en fonction du taux de CO₂ (à droite).

Ce capteur a été notamment testé en condition réelle dans un puits de 100 mètres de profondeur situé au Laboratoire Sous-terrain à Bas Bruit (LSBB) de Rustrel. Il s'agit d'un ensemble de galeries souterraines creusées dans le massif calcaire de la Grande Montagne, en bordure sud du plateau d'Albion qui possède de nombreuses qualités environnementales naturelles et géologiques préservées ainsi que des infrastructures

héritées d'un site militaire. Ces tests ont démontré le potentiel de ce type de capteur optique pour l'application de surveillance des réservoirs de stockage de CO₂. La version utilisée lors de ces dernières campagnes au LSBB en 2016 et 2017 est l'aboutissement du développement du système de contrôle à la surface et de réorientations matérielles pour la sonde. Ces mesures de terrain ont permis de confronter les dernières améliorations aux problématiques liées à l'environnement souterrain lors des mesures. Il était important d'évaluer la capacité de détection du CO₂, sa réversibilité, et son comportement à la verticale dans un puits de forage. Comme lors des tests en laboratoire, un comportement non linéaire de la détection de CO₂ sur la gamme de 0 à 100% est mesuré (Figure 15) avec une sensibilité élevée pour des concentrations situées entre 0 et 10%. Nous rappelons que le CO₂ atmosphérique se situe aux alentours de 400 ppm, c'est à dire 0,04%.

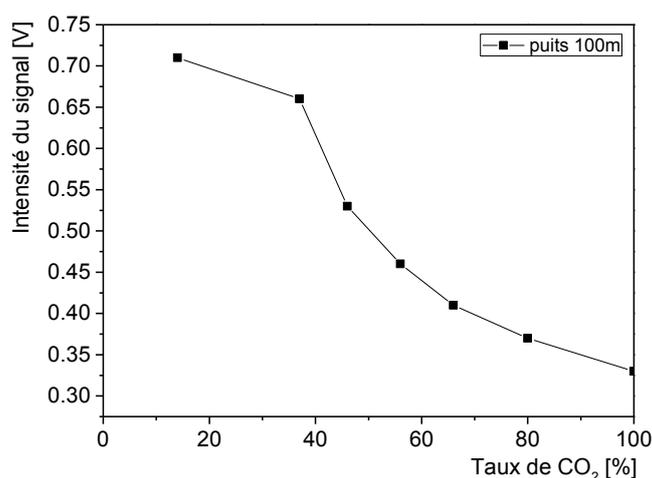


Figure 15. Variation de l'amplitude du signal en sortie de détecteur IR pour différentes concentrations de CO₂ mesurées dans un puits de 100 mètres de profondeur (à gauche) et système de pilotage en surface dans sa configuration 2016 (à droite).

Des mesures ont été réalisées à différentes profondeurs avec des injections de CO₂ pour simuler des fuites au fond du puits et la diffusion du CO₂ dans le capteur. Avec cette approche, il est possible de détecter des concentrations de CO₂ sur une large gamme de concentration avec des sensibilités élevées évoluant sur ce domaine de concentration.

Ce principe de détection peut être utilisé pour détecter d'autres gaz à effet de serre tels que le méthane ou le monoxyde de carbone via leurs bandes d'absorption situées respectivement à 3,3 μm et 4,6 μm . Il est également possible de détecter

simultanément ces différents gaz, cependant il faut sélectionner les terres rares appropriées pour obtenir une luminescence large entre 2,5 et 5,5 μm . Ce travail sera l'objet du Chapitre 2 « Détection des gaz à effet de serre par la fluorescence des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans les verres de chalcogénures ».

Ce type de fibre dopée a également été utilisé pour étudier le comportement du CO₂ en milieu supercritique en l'intégrant à une puce microfluidique [10].

6) *Etude du comportement du CO₂ via un microréacteur couplé à une fibre Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ dopée Dy³⁺*

Ce travail s'est inscrit dans le projet ANR CGS μ Lab qui vise à reproduire la complexité des réservoirs géologiques pour le stockage du CO₂ dans un micro-laboratoire géologique sur puce [5, 32]. L'un des principaux défis était de développer un capteur m-IR permettant une mesure *in situ* sous haute pression dans ces microréacteurs avec une intégration de la sonde optique dans le dispositif microfluidique. Celui-ci a été spécifiquement conçu pour favoriser la détection de l'eau ou du dioxyde de carbone dans des conditions dynamiques.

Les fibres Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ dopées Dy³⁺ ayant démontré leur potentiel pour la détection du CO₂, le but ici est d'utiliser ce même type de fibre pour associer la spectroscopie infrarouge à la microfluidique HP/HT et ainsi caractériser *in situ* le comportement du CO₂ à haute pression. Pour cela, la fibre décrite précédemment dopée à 1200 ppm Dy³⁺ (longueur 11 cm et diamètre 180 μm) a été incorporée dans un microréacteur Silicium/Pyrex. Le dysprosium est pompé avec une diode à 918 nm et une puissance de 2,2 W. Le signal m-IR produit est modifié par la présence de CO₂ puis est récupéré par une fibre de chalcogénure non dopée avant de passer à travers un filtre passe-bande à 4,3 μm (FWHM 200 nm) positionné avant le détecteur IR InAsSb. Le montage utilisé est décrit à la Figure 16.

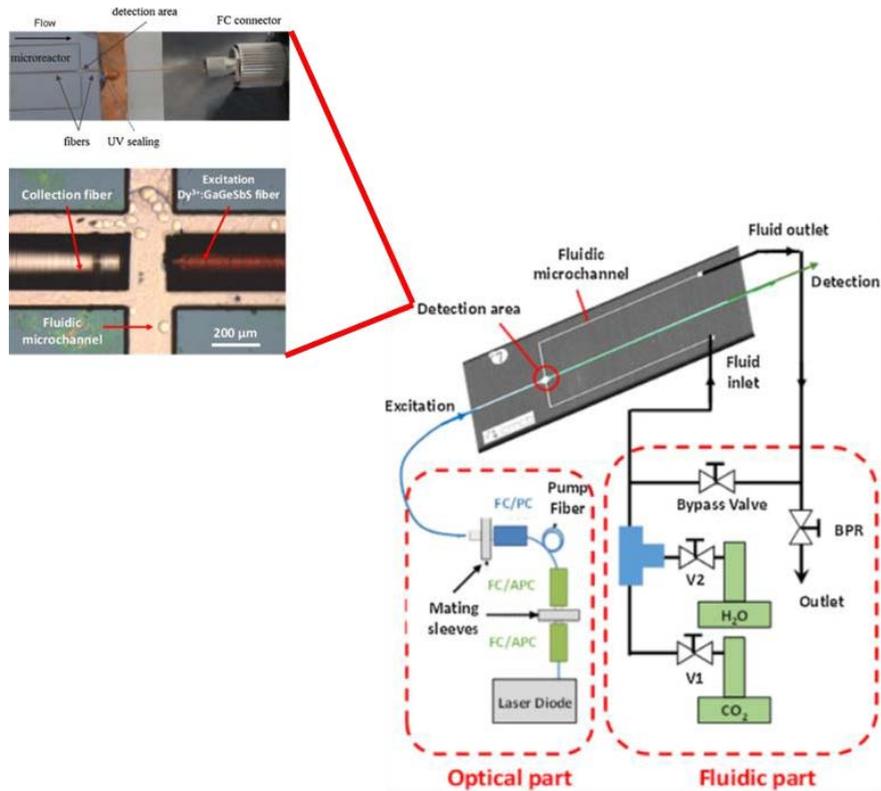


Figure 16. Architecture du microréacteur HP/HT Silicium/Pyrex et de la partie détection optique du CO₂ [10].

Cette technique a permis de détecter la présence de CO₂ passant à travers les microcanaux avec une pression maximale de 7 MPa et une température de 50°C. Cette sonde optique m-IR peut également distinguer si du CO₂ ou de l'eau coule dans la zone de détection. Avec sa fréquence d'échantillonnage de 100 ms, ce détecteur peut également être utilisé en mode de flux dynamique. Cependant, elle reste délicate à mettre en œuvre car les étapes d'assemblage du dispositif sont complexes. La faible résistance mécanique du polymère recouvrant les fibres chalcogénures ne permet qu'une utilisation limitée en pression et température. L'approche qui est développée au chapitre 3 « Verres d'oxydes de métaux lourds pour l'étude du CO₂ en microfluidique supercritique » repose sur la modification de la conception des microréacteurs en s'inspirant des microsystèmes Silicium/Pyrex afin de permettre de coupler la spectroscopie infrarouge et la microfluidique supercritique sur une plage de température et pression plus étendue.

7) CO₂ supercritique ; Microsystèmes Silicium/Pyrex

Actuellement, la plupart des microréacteurs utilisés en microfluidique sont composés d'une couche de polymère, le plus répandu étant le PDMS

(polydiméthylsiloxane de formule chimique $-\text{[O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{]}_n-$). En biologie, ces microsystemes sont utilisés pour leur mise en forme rapide et aisée dans des dimensions variables à moindre coût. Mais ces matériaux sont généralement limités à une utilisation proche de la température ambiante et à pression atmosphérique, de plus ils montrent des problèmes d'encrassement et d'absorption des molécules sur les parois des microcanaux [33, 34].

Depuis les années 90, les activités de recherche ont permis la fabrication de microréacteurs HP et HT sur différents substrats. Par exemple, des microréacteurs métalliques ont été fabriqués en utilisant l'ablation laser [35]. Ceux-ci possèdent une résistance thermique et chimique satisfaisante, ce qui permet leur utilisation dans des milieux à haute température (supérieure à 800°C) ou contenant des éléments toxiques. Ces microréacteurs présentent cependant des limitations inhérentes à leur caractère métallique, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas transparents optiquement et leur conductivité thermique est élevée.

D'autres microréacteurs ont alors été fabriqués en utilisant un substrat de silicium qui permet de tracer les microcanaux par photolithographie, tout en profitant de ses propriétés thermodynamiques qui limiteront les transferts de chaleur [36, 37]. La Figure 17 montre un exemple de microréacteur sur substrat de silicium.

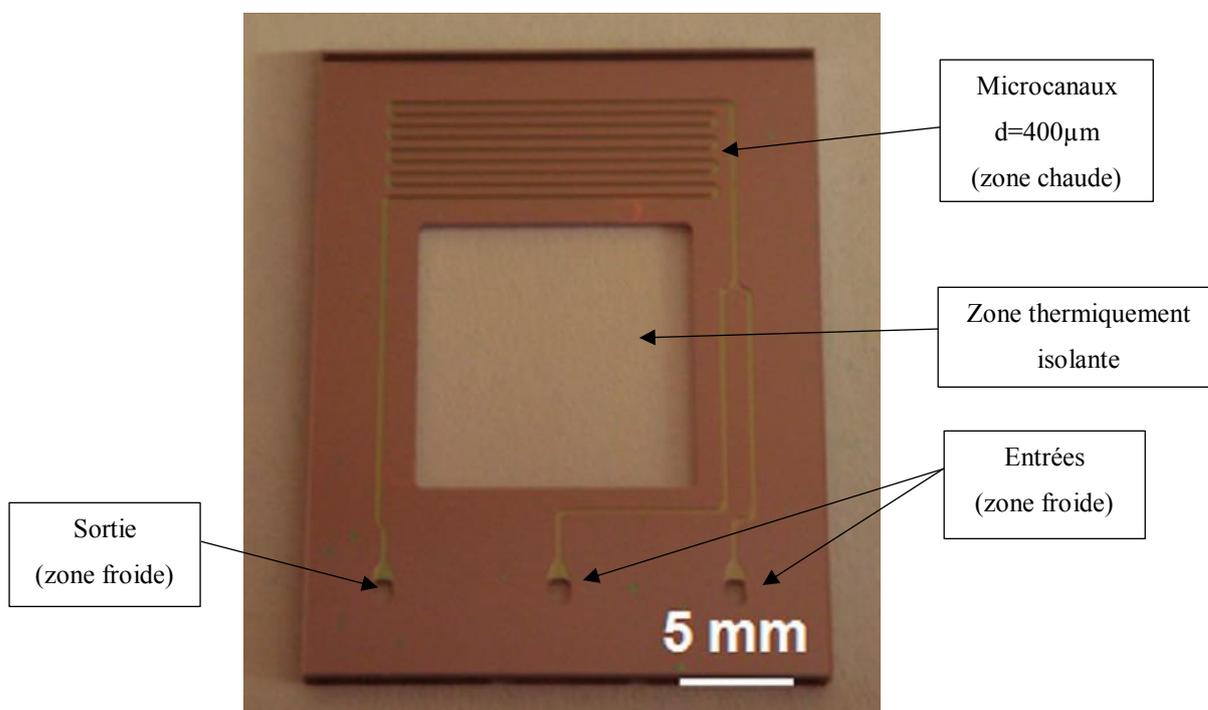


Figure 17: Exemple de microréacteur HP/HT sur substrat de silicium [37].

Toutefois, la littérature montre une attention particulière à la limitation de l'utilisation de ces microréacteurs soit en température [38-40], soit en pression [41, 42]. En effet, les systèmes fabriqués ne permettent pas de coupler les deux paramètres pour une utilisation en milieu supercritique principalement à cause de l'architecture à l'interface des deux plaques constituant les microréacteurs.

Récemment, Samuel Marre et al. ont développé à l'ICMCB un microréacteur fonctionnant à la fois à haute pression et à haute température [37, 43, 44]. Celui-ci est composé d'un substrat de silicium sur lequel a été apposée une plaque de verre Pyrex, l'ensemble est fixé par un procédé de collage anodique [45-48].

Cette méthode de collage est reportée pour la première fois en 1970 par G. Wallis [49]. Elle était utilisée initialement pour faire des collages de verre sur des métaux, puis le métal a été remplacé plus tard par le silicium pour des applications en microélectronique et microtechnologie. Les étapes successives de fabrication du microréacteur sont décrites dans le schéma présenté en Figure 18. La fabrication se fait sur des wafers de silicium sur lesquels les canaux ont été tracés lors d'étapes de lithographie et de gravure humide ou DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Le Pyrex est ensuite apposé sur le substrat de silicium et lié par collage anodique. Cependant les conditions d'utilisations du microsystème peuvent amener à l'obstruction des canaux lorsqu'on le chauffe au-dessus de la température de transition vitreuse du verre. La T_g du Pyrex étant de 560°C, si on chauffe à des températures supérieures à celle-ci le verre risque de se déformer ou de se briser. Le collage anodique permet des températures d'utilisation inférieures à la T_g du verre, cela garantit une parfaite étanchéité et une réduction des risques de déformation du système. Le principe consiste à appliquer une tension électrique de part et d'autre des substrats sous une certaine température pour les fixer l'un à l'autre.

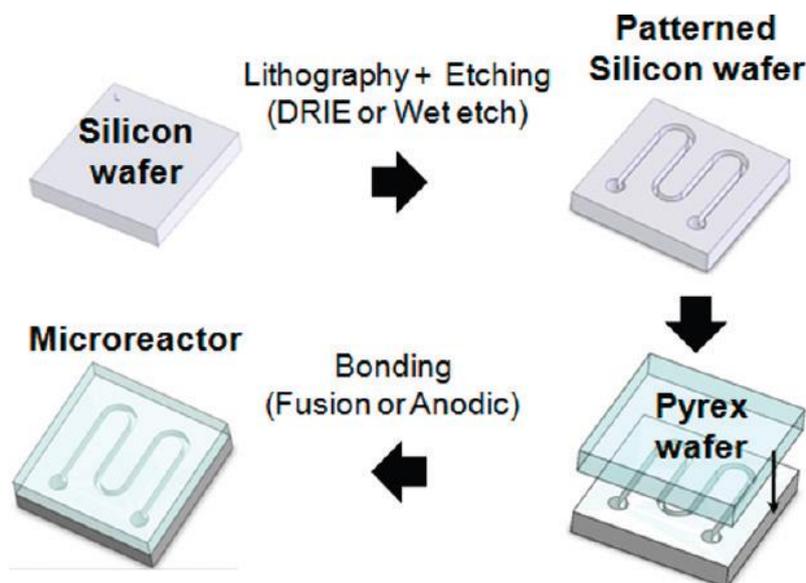


Figure 18: Schéma de fabrication du microréacteur par collage anodique [37].

L'inconvénient du verre Pyrex est qu'il possède une transparence limitée à partir de 2,5 μm et devient complètement opaque au-delà de 3,6 μm dans l'infrarouge (pour une épaisseur de verre de 5 mm), comme le montre son spectre de transmission à la Figure 19. Ce comportement optique constitue le principal facteur limitant pour les applications du microréacteur car il rend impossible son utilisation pour la caractérisation en spectroscopie moyen-infrarouge [50].

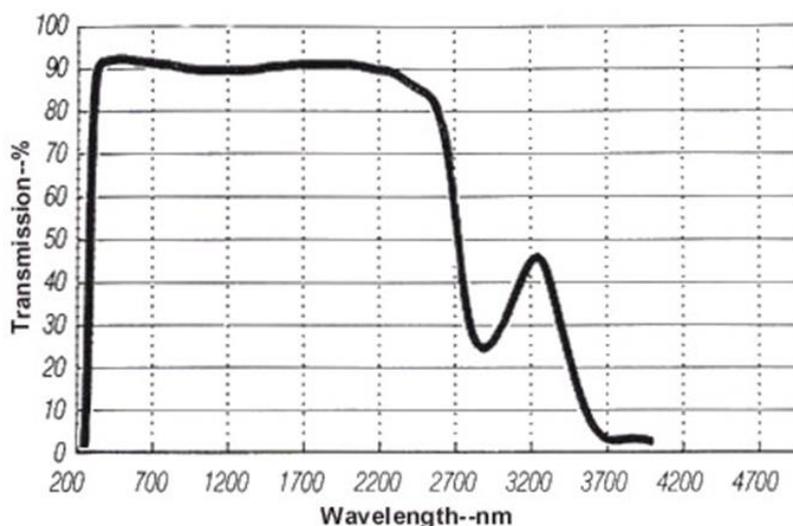


Figure 19: Courbe de transmission du verre industriel Corning Pyrex 7740 (e=5mm).

Après une étude du design de la puce silicium/Pyrex pour déterminer la meilleure architecture de contact entre les plaques, différents tests ont été effectués pour mettre à l'épreuve la résistance du microréacteur [37, 51]. Les tests ont permis

d'atteindre une température de 400°C à une pression de 30 MPa (300 bar). Le schéma du dispositif de compression du microréacteur est décrit à la Figure 20(a), une photo de l'ensemble est également présentée en Figure 20(b). Le module d'injection/extraction est refroidi par un courant d'eau réfrigéré. Sur le schéma de la Figure 20(a), d représente le maximum de déformation (quelques micromètres) que peut subir le microréacteur sous compression. Cette déformation dépend de deux facteurs : la force appliquée par les vis (notée F) et la contribution due à la pression des fluides au niveau de la zone d'injection (flèches noires). Ces forces sont réparties de manière hétérogène le long de la zone d'injection du microréacteur (courbe noire).

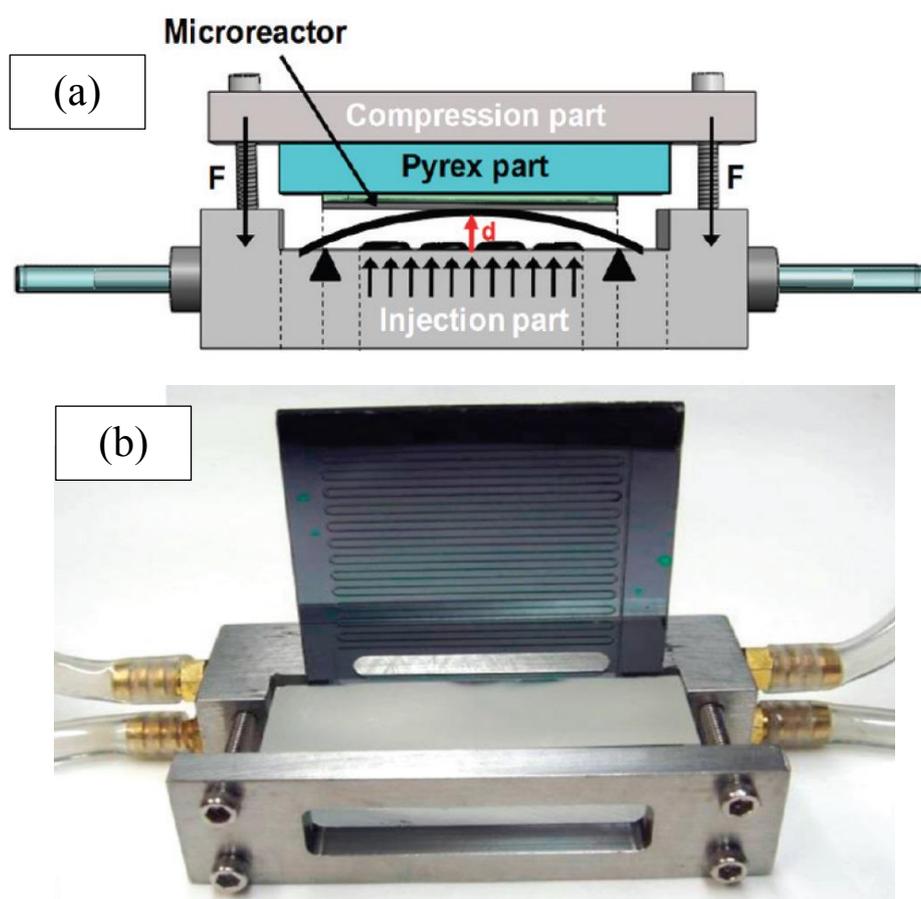


Figure 20: (a) Schéma du montage du microréacteur sous compression (b) Photo de l'assemblage final du microréacteur Silicium/Pyrex HP/HT [37].

Le verre Pyrex se comporte très bien en termes de résistance sous haute pression et haute température. Le verre recherché dans le cadre de ces travaux de thèse devra posséder des propriétés thermomécaniques qui lui sont proches. De telles propriétés sont nécessaires afin d'éviter toute endommagement prématurée du verre et donc du

microréacteur au cours de son utilisation. Le matériau vitreux à développer devra de plus transmettre la lumière au-delà de 3,6 μm , au moins jusqu'à 5 μm dans le moyen IR.

Compte tenu de ce cahier des charges, nous avons orienté nos recherches vers les verres d'oxydes de métaux lourds, plus précisément des verres de germanates, d'aluminates, de gallates et leurs combinaisons, qui présentent la fenêtre de transparence recherchée avec une coupure multiphonon située aux alentours de 5-6 μm et une excellente transparence dans le visible.

8) Références

1. IPCC, "Climate Change 2014: Synthesis Report" Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp. (2014).
2. C. M. White, B. R. Strazisar, E. J. Granite, J. S. Hoffman, and H. W. Pennline, "Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations - Coalbeds and deep saline aquifers" *J. Air Waste Manage. Assoc.* **53**, 645-715 (2003).
3. S. Morais, N. Liu, A. Diouf, D. Bernard, C. Lecoutre, Y. Garrabos, and S. Marre, "Monitoring CO₂ invasion processes at the pore scale using geological labs on chip" *Lab Chip* **16**, 3493-3502 (2016).
4. N. Liu, Thèse "Supercritical Microfluidics for understanding CO₂ / water systems under pressure and temperature : Application to the sustainable management of the anthropogenic CO₂" (2014).
5. S. Morais, "Applications des laboratoires géologiques sur puce pour les problématiques du stockage du CO₂" Thèse Université de Bordeaux (2017).
6. N. Liu, C. Aymonier, C. Lecoutre, Y. Garrabos, and S. Marre, "Microfluidic approach for studying CO₂ solubility in water and brine using confocal Raman spectroscopy" *Chem. Phys. Lett.* **551**, 139-143 (2012).
7. B. Bureau, C. Boussard-Pledel, J. Troles, V. Nazabal, J. L. Adam, J. L. Doualan, A. Braud, P. Camy, P. Lucas, L. Brilland, L. Quetel, and H. Tariel, "Development of optical fibers for mid-infrared sensing: State of the art and recent achievements" *Proc. SPIE, Micro-structured and Specialty Optical Fibres IV*, 950702 (May 7, 2015).
8. F. Charpentier, B. Bureau, J. Troles, C. Boussard-Pledel, K. Michel-Le Pierres, F. Smektala, and J.-L. Adam, "Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers" *Opt. Mater.* **31**, 496-500 (2009).
9. R. Chahal, "Capteurs optiques en fibres de verre de chalcogénure dopées terres rares appliqués à la surveillance du stockage géologique de CO₂" Thèse Université de Rennes 1 (2015).
10. F. Starecki, S. Morais, R. Chahal, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, F. Palencia, C. Lecoutre, Y. Garrabos, S. Marre, and V. Nazabal, "IR emitting Dy³⁺ doped chalcogenide fibers for in situ CO₂ monitoring in high pressure microsystems" *Int. J. Greenh. Gas Control* **55**, 36-41 (2016).
11. Ressources Naturelles Canada, "Impacts et adaptation liés aux changements climatiques: Perspective canadienne" http://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/earthsciences/pdf/perspective/pdf/report_f.pdf (2004).
12. COP21, <http://www.cop21paris.org/>.
13. ADEME, "Documentation Base Carbone - Bilans GES" <http://www.bilans-ges.ademe.fr/docutheque/docs/%5BBase%20Carbone%5D%20Documentation%20g%C3%A9n%C3%A9rale%20v11.5.pdf>.
14. P. Le Cloirec, "CO₂ (dioxyde de carbone)," *Techniques de l'ingénieur - Traitements de l'air* (2017).
15. A. Rojey and E. Tocqué, "Captage et stockage géologique de CO₂ CSC" *Techniques de l'ingénieur Traitements de l'air* (2011).

16. J. M. Matter, M. Stute, S. O. Snaebjornsdottir, E. H. Oelkers, S. R. Gislason, E. S. Aradottir, B. Sigfusson, I. Gunnarsson, H. Sigurdardottir, E. Gunnlaugsson, G. Axelsson, H. A. Alfredsson, D. Wolff-Boenisch, K. Mesfin, D. F. D. Taya, J. Hall, K. Dideriksen, and W. S. Broecker, "Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions" *Science* **352**, 1312-1314 (2016).
17. B. Garcia and V. Rouchon, "Le stockage géologique du CO₂ : réactivité géochimique du CO₂ avec son environnement" *L'actualité chimique Février-Mars*, 57-61 (2013).
18. Total, "Captage et stockage géologique de CO₂ : L'exemple industriel de Lacq" <http://www.total.com>.
19. Club CO₂, "Captage, Stockage et Valorisation du CO₂: Une solution pour demain" <http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/transporter-le-co2>.
20. Planète énergies, "Le transport et stockage du CO₂" <http://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/le-transport-et-stockage-du-co2>.
21. F. Van Bergen, J. Gale, K. J. Damen, and A. F. B. Wildenborg, "Worldwide selection of early opportunities for CO₂-enhanced oil recovery and CO₂-enhanced coal bed methane production" *Energy* **29**, 1611-1621 (2004).
22. X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, and H. Ning, "A Survey on Gas Sensing Technology" *Sensors* **12**, 9635-9665 (2012).
23. J. Hodgkinson and R. P. Tatam, "Optical gas sensing: a review" *Meas. Sci. Technol.* **24**, 59 (2013).
24. V. Zeninarin, "Spectrométrie photoacoustique: Application à l'analyse de gaz" *Techniques de l'ingénieur - Spectrométries* (2007).
25. M. Debliquy, "Capteurs de gaz à semi-conducteurs" *Techniques de l'ingénieur - Métrologie relative aux gaz* (2006).
26. Mediachimie, "Micro-capteurs à semi-conducteurs pour la détection du CO₂" http://www.mediachimie.org/sites/default/files/techno-inf_p217.pdf.
27. MirSense, "MultiSense : QCL based spectrometer module for gas analyzers" <http://mirsense.com/products/multisense/>.
28. P. Barritault, M. Brun, O. Lartigue, J. Willemin, J.-L. Ouvrier-Buffet, S. Pocas, and S. Nicoletti, "Low power CO₂ NDIR sensing using a micro-bolometer detector and a micro-hotplate IR-source" *Sens. Actuators, B* **182**, 565-570 (2013).
29. Q. Tan, L. Tang, M. Yang, C. Xue, W. Zhang, J. Liu, and J. Xiong, "Three-gas detection system with IR optical sensor based on NDIR technology" *Opt. Laser Eng.* **74**, 103-108 (2015).
30. NIST, "NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov>" (National Institute of Standards and Technology, 2005).
31. F. Starecki, F. Charpentier, J.-L. Doualan, L. Quétel, K. Michel, R. Chahal, J. Troles, B. Bureau, A. Braud, P. Camy, V. Moizan, and V. Nazabal, "Mid-IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺:Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers" *Sens. Actuators, B* **207**, 518-525 (2015).
32. Projet CGS μ Lab, "ANR-12-SEED-0001" <http://www.anr-cgsmicrolab.cnrs.fr/>.
33. C. Hansen and S. R. Quake, "Microfluidics in structural biology: smaller, faster... better" *Current opinion in structural biology* **13**, 538-544 (2003).
34. C. P. Park and D.-P. Kim, "Dual-channel microreactor for gas- liquid syntheses" *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10102-10106 (2010).

35. K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, and M. Baerns, "Chemistry in Microstructured Reactors" *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 406-446 (2004).
36. K. F. Jensen, "Silicon-based microchemical systems: Characteristics and applications" *MRS Bull.* **31**, 101-107 (2006).
37. S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, and K. F. Jensen, "Design and Packaging of Microreactors for High Pressure and High Temperature Applications" *Ind. & Eng. Chem. Res.* **49**, 11310-11320 (2010).
38. R. M. Tiggelaar, F. Benito-López, D. C. Hermes, H. Rathgen, R. J. M. Egberink, F. G. Mugele, D. N. Reinhoudt, A. Van Den Berg, W. Verboom, and H. J. G. E. Gardeniers, "Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips" *Chem. Eng. J.* **131**, 163-170 (2007).
39. F. Trachsel, C. Hutter, and P. R. Von Rohr, "Transparent silicon/glass microreactor for high-pressure and high-temperature reactions" *Chem. Eng. J.* **135**, 309-S316 (2008).
40. E. R. Murphy, T. Inoue, H. R. Sahoo, N. Zaborenko, and K. F. Jensen, "Solder-based chip-to-tube and chip-to-chip packaging for microfluidic devices" *Lab Chip* **7**, 1309-1314 (2007).
41. V. P. Ashish and V. K. Mayuresh, "Novel microfluidic interconnectors for high temperature and pressure applications" *J. Micromech. Microeng.* **13**, 337 (2003).
42. Y. Peles, V. T. Srikar, T. S. Harrison, C. Protz, A. Mracek, and S. M. Spearing, "Fluidic packaging of microengine and microrocket devices for high-pressure and high-temperature operation" *J. Microelectromech. Syst.* **13**, 31-40 (2004).
43. S. Marre, J. Baek, J. Park, M. G. Bawendi, and K. F. Jensen, "High-Pressure/High-Temperature Microreactors for Nanostructure Synthesis" *J. Assoc. Lab. Autom.* **14**, 367-373 (2009).
44. S. Marre, Y. Roig, and C. Aymonier, "Supercritical microfluidics: Opportunities in flow-through chemistry and materials science" *J. Supercrit. Fluids.* **66**, 251-264 (2012).
45. Y. Roig, "Microfluidique supercritique : réactivité chimique et germination - croissance de nanocristaux" Thèse Université de Bordeaux (2012).
46. M. Leester-Schädel, T. Lorenz, F. Jürgens, and C. Richter, "Fabrication of Microfluidic Devices," in *Microsystems for Pharmatechnology: Manipulation of Fluids, Particles, Droplets, and Cells*, pp. 23-57 (2016).
47. D. Y. Sim, T. Kurabayashi, and M. Esashi, "A bakable microvalve with a Kovar-glass-silicon-glass structure" *J. Micromech. Microeng.* **6**, 266 (1996).
48. M. T. Blom, E. Chmela, J. G. E. Gardeniers, J. W. Berenschot, M. Elwenspoek, R. Tijssen, and A. v. d. Berg, "Local anodic bonding of Kovar to Pyrex aimed at high-pressure, solvent-resistant microfluidic connections" *J. Micromech. Microeng.* **11**, 382 (2001).
49. G. Wallis, "Direct-Current Polarization During Field-Assisted Glass-Metal Sealing" *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 563-567 (1970).
50. A. Perro, G. Lebourdon, S. Henry, S. Lecomte, L. Servant, and S. Marre, "Combining microfluidics and FT-IR spectroscopy: towards spatially resolved information on chemical processes" *React. Chem. Eng.* **1**, 577-594 (2016).
51. S. Marre and K. F. Jensen, "Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems" *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1183-1202 (2010).

Chapitre 2

**Détection des gaz à effet de serre
via la fluorescence infrarouge des
ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice
vitreuse chalcogénure**

Sommaire

1) Introduction	36
2) Verre de sulfure Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₅ co-dopé Pr ³⁺ -Dy ³⁺	40
❖ Synthèse des matériaux.....	41
❖ Propriétés spectroscopiques.....	42
❖ Système de co-pompage des ions Pr ³⁺ /Dy ³⁺	43
❖ Durée de vie de fluorescence	44
❖ Photoluminescence des fibres.....	45
❖ Détection de CH ₄ et CO ₂	48
3) Verre de sélénure Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ Se ₆₅ dopé Pr ³⁺	51
❖ Synthèse des matériaux.....	52
❖ Propriétés spectroscopiques.....	53
❖ Durée de vie de fluorescence et paramètres Judd-Ofelt.....	55
❖ Pertes optiques	57
❖ Photoluminescence des fibres.....	58
❖ Détection de CH ₄ , CO ₂ et CO	60
4) Verre de sulfo-sélénure Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ (Se,S) ₆₅ dopé Pr ³⁺	63
❖ Synthèse des matériaux.....	64
❖ Composition, densité et analyse thermique	65
❖ Analyse structurale.....	67
❖ Pertes optiques	71
❖ Propriétés spectroscopiques et calculs Judd-Ofelt.....	71
❖ Durée de vie de fluorescence	74
❖ Photoluminescence des verres massifs	76
❖ Photoluminescence des fibres.....	78

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

❖ Résultats des tests de détection de CO ₂	79
5) Perspectives de purification.....	80
❖ Synthèse des matériaux.....	80
❖ Analyse thermique et composition.....	83
❖ Pertes optiques	83
6) Conclusion.....	84
7) Références	87

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

1) Introduction

Les matériaux les plus couramment utilisés pour les sources fibrées sont en verre de silice, mais son énergie de phonon centrée autour de 1100 cm^{-1} ne permet pas d'observer des transitions radiatives à des longueurs d'onde supérieures à $2 \mu\text{m}$. Étant donné que les verres de chalcogénures ont des énergies de phonons intrinsèquement plus faibles de l'ordre de $150\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, ces matériaux sont largement étudiés pour les applications dans le domaine de l'infrarouge [1-6]. Des ions de terres rares peuvent être incorporés dans de telles matrices vitreuses pour générer des émissions dans le moyen IR au-delà de $4 \mu\text{m}$ où ne peuvent émettre les verres d'oxydes. Plus précisément, les verres à base de soufre et de sélénium dopés avec des éléments de terres rares affichent des rendements quantiques plus élevés pour les émissions radiatives dans la région du moyen IR [7-12]. Cependant, l'incorporation d'une quantité appropriée de gallium dans la composition chimique est nécessaire pour permettre une insertion et une dispersion homogènes des terres rares dans le réseau vitreux. En effet les atomes de gallium vont former des unités tétraédriques GaSe_4 dans des matrices telles que GaGeSbSe et GaGeAsSe . Comme la liaison Ga-Se a un caractère ionique plus important que les autres liaisons constituant le réseau vitreux, son incorporation va augmenter l'ionicté globale de la matrice. Étant donné que la terre rare possède une charge positive lorsqu'elle est introduite dans le verre, elle se positionne préférentiellement dans l'environnement des unités GaSe_4 pour équilibrer les charges électroniques [13, 14]. Le taux de gallium dans la matrice améliore donc la distribution et la solubilité de la terre rare. De tels verres de sulfure et de séléniure sont susceptibles de générer une source lumineuse relativement peu onéreuse, avec une brillance suffisante et à large bande dans le moyen IR pour des applications de détection de gaz et de diagnostics médicaux tels que l'analyse de tissus biologiques et le dépistage du cancer [15-20]. Les verres de chalcogénures dopés terres rares peuvent également être utilisés directement comme sources incohérentes et compactes fonctionnant dans le moyen IR [15, 21-24].

Actuellement les spectrophotomètres s'appuient principalement sur des sources de rayonnement de type corps noirs, même si des sources plus brillantes pourraient être proposées dans ce domaine de longueur d'onde, comme par exemple les lasers à cascade quantique (QCL) ou les oscillateurs paramétrique optique (OPO) [25]. Les lasers supercontinuum utilisant des matériaux à base de chalcogénures sont encore en

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

développement et pourraient fournir prochainement un signal infrarouge large et intense [26, 27].

Le Tableau 3 répertorie les transitions et les longueurs d'onde d'émission entre 3 – 5,5 µm de différentes terres rares incorporées dans des compositions vitreuses de chalcogénure étudiées dans la littérature.

Tableau 3. Récapitulatifs des longueurs d'onde d'émission $\lambda_{\text{émission}}$ entre 3 – 5,5 µm des verres de chalcogénures dopés terres rares (massifs et fibres) observées dans la littérature.

Système vitreux [Référence]	Terre rare	Transition	$\lambda_{\text{émission}}$ (µm)
Ga-Ge-Sb-S [17, 28, 29] Ga-Ge-Sb-Se [8, 30] Ga-Ge-Sb-Se (codopé Dy ³⁺) [31] Ga-Ge-As-Se [15, 23, 32-36] Ga-Ge-As-S (codopé Er ³⁺) [37] In(Ga)-Ge-As-Se [38] In-Ge-As-I-Se [39] Ga-La-S [16]	Pr ³⁺	$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$	4,0 4,7
Ga-Ge-Sb-S [28, 40]	Nd ³⁺	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	4,5 5,0 5,2
Ga-La-S (codopé Tm ³⁺) [41] Ga-Ge-As-Se [15, 23, 42] Ga-Ge-Sb-Se (codopé Dy ³⁺) [31] Ga-Ge-As-S (codopé Ho ³⁺) [43]	Tb ³⁺	$^7F_4 \rightarrow ^7F_6$ $^7F_5 \rightarrow ^7F_6$	3,1 4,8
Ga-Ge-Sb-S [18, 28, 29, 40] Ga-Ge-Sb-Se (codopé Ho ³⁺ , Pr ³⁺ et Tb ³⁺) [31] Ga-La-S [16, 44] Ga-Ge-As-Se [15, 23] In-Ge-S [45] Ga-Sb-S [46] In-Ge-Cs-I-S (seul, codopé Tm ³⁺ ou Er ³⁺ et tridopé Tm ³⁺ /Er ³⁺) [47]	Dy ³⁺	$^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	4,3 2,9
Ga-La-S [48] Ga-Ge-Sb-S [49] Ga-Ge-As-S (codopé Tb ³⁺) [43] Ga-Ge-Sb-Se (codopé Dy ³⁺) [31]	Ho ³⁺	$^5I_4 \rightarrow ^5I_5$ $^5I_5 \rightarrow ^5I_6$	4,9 3,9
Ga-Ge-Sb-S [10, 50, 51] Ga-La-S [16, 52] In-Ge-Cs-I-S (seul, codopé Tm ³⁺ ou Dy ³⁺ et tridopé Tm ³⁺ /Dy ³⁺) [47] Ga-Ge-As-S (codopé Pr ³⁺) [37]	Er ³⁺	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4,5
Ga-La-S (codopé Tb ³⁺) [41] In-Ge-S (codopé Dy ³⁺) [45] In-Ge-Cs-I-S (seul, codopé Er ³⁺ ou Dy ³⁺ et tridopé Er ³⁺ /Dy ³⁺) [47]	Tm ³⁺	$^3H_5 \rightarrow ^3F_4$	3,8

Notre choix de composition vitreuse s'est porté sur des systèmes sans arsenic pour respecter les législations relatives à la santé et à l'environnement. D'autres part, les valeurs de durée de vie de fluorescence, les rendements quantiques et les sections

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

efficaces d'absorption et d'émission des ions de terres rares introduits dans les verres du système Ga-La-S observés dans la littérature sont plus faibles que celle mesurées dans les matrices sulfure Ga-Ge-Sb-S et sélénure Ga-Ge-Sb-Se. C'est pourquoi notre attention s'est portée sur ces deux systèmes quaternaires, plus particulièrement les compositions vitreuses $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ et $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ qui présentent des meilleurs rendements quantiques. A titre d'exemple, pour un taux de dopage de 1000 ppm (massique) de Dy^{3+} , le rendement quantique du niveau ${}^6\text{H}_{11/2}$ est de 51% dans la matrice GaLaS [44], tandis qu'il est de 64% dans le verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ [18].

Pour les travaux concernant le co-dopage $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ réalisés au cours de la thèse, le système sulfure a été sélectionné car la solubilité des ions de terres rares est globalement plus élevée dans ces verres comparativement aux autres matrices chalcogénures (sélénure et tellure). En effet la matrice sulfure présente un caractère ionique plus important avec la présence de liaisons Ge-S, Sb-S et Ga-S, tandis que la matrice sélénure présente un caractère plus covalent (Ge-Se, Sb-Se et Ga-Se). Plusieurs travaux ont déjà été réalisés sur les verres de sulfures dopés aux ions de terres rares. Notamment au cours des thèses de Virginie Moizan et Radwan Chahal sur la composition vitreuse $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dopée Er^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} et Pr^{3+} [28, 50]. Cependant le co-dopage $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ n'a pas été exploré dans ce verre de sulfure.

La Figure 21 représente l'émission dans le moyen IR (2,5 - 5,5 μm) de plusieurs terres rares introduites dans une matrice vitreuse du système quaternaire Ga-Ge-Sb-S. Ces émissions se superposent à certaines bandes d'absorption caractéristiques de polluants et de l'eau dans cette région spectrale. Tous les échantillons de verres sulfures ont été dopés avec 500 ppm des différentes terres rares. L'émission additionnée des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} couvre la totalité de la plage de longueur d'onde entre 2,5 - 5,5 μm , ce qui permettrait potentiellement de détecter sélectivement l'ensemble des gaz présentés à la Figure 21. A condition que les transferts d'énergie entre les deux ions n'apportent pas de modifications majeures sur le spectre d'émission.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

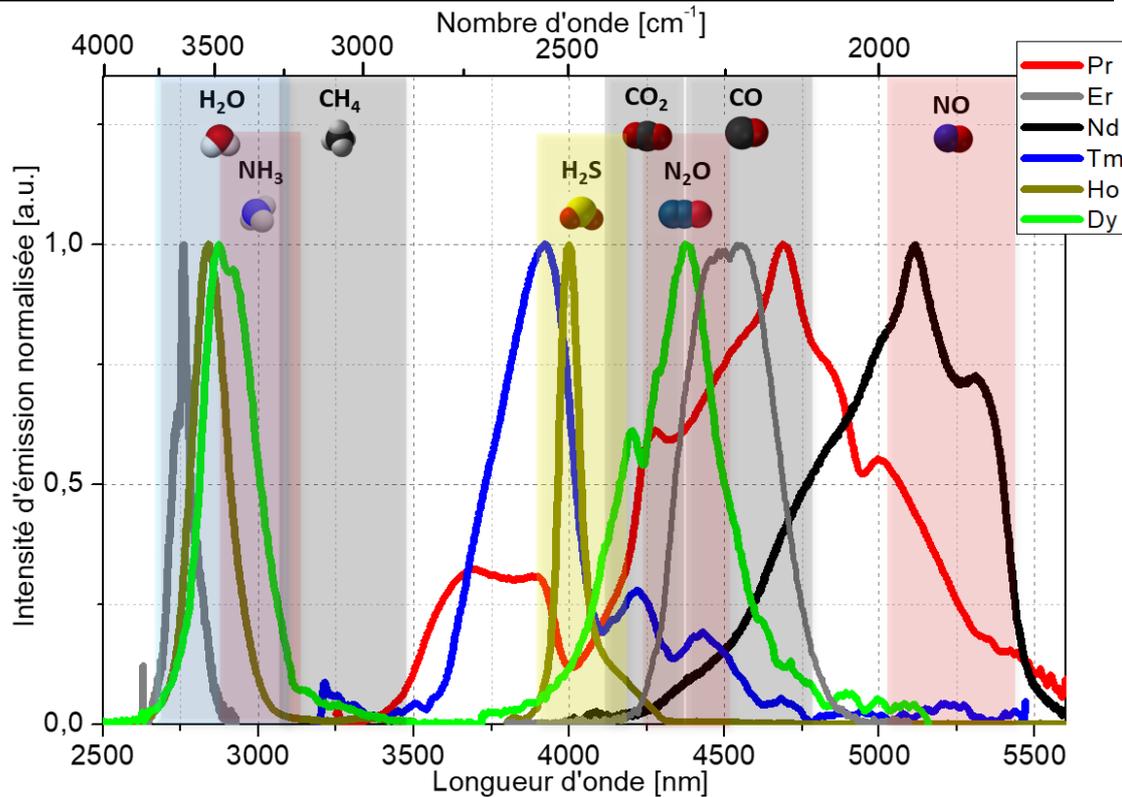


Figure 21. Bandes d'émissions normalisées de 2,5 à 5,5 μm de plusieurs ions de terres rares incorporés dans la matrice vitreuse $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, superposés aux bandes d'absorption de molécules présentes dans l'atmosphère.

Dans la littérature, la luminescence dans le moyen IR des ions Pr^{3+} , Er^{3+} et Dy^{3+} a déjà été rapportée dans la matrice GaLaS par Schweizer et al. [16, 53]. La luminescence des ions Nd^{3+} , Dy^{3+} et Pr^{3+} dans le verre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ a également déjà été publié [18, 29, 40]. Avec un pompage approprié, l'émission des ions Ho^{3+} et Tm^{3+} a été enregistrée respectivement à 4,0 μm et 3,8 μm . Ces terres rares (Pr, Er, Nd, Tm, Ho et Dy) peuvent être utilisées pour la détection et quantification des gaz présentés dans la Figure 21 [9, 18, 54].

La détection de gaz dans le moyen IR a déjà été réalisée pour de multiples cibles, par exemples le dioxyde de carbone, le méthane ou le monoxyde de carbone en utilisant la combinaison d'une source infrarouge corps noir IR7153EN, de filtres optiques et de détecteurs pyroélectriques [55, 56]. D'autres travaux ont été axés sur la méthode de détection du CO_2 , avec l'association d'un microbolomètre et d'une source MEMS (Micro Electro Mechanical Systems), ce qui a permis de réduire la consommation énergétique à 1,35 mJ par mesure et d'améliorer les gammes de détection et les sensibilités avec une précision de ± 30 ppm sur un intervalle de 0 – 3000 ppm [57]. Tandis que d'autres

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

capteurs utilisent des fibres optiques passives en verres de chalcogénures pour propager le signal infrarouge, puis déterminer la quantité de gaz par absorption, réflexion diffuse/spéculaire ou par spectroscopie à onde évanescente (FEWS = Fiber Evanescent Wave Spectroscopy) [3, 17, 58-61].

La première partie de ce chapitre présente la luminescence des verres de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopés Pr^{3+} / Dy^{3+} appliquée à la détection de gaz. La synthèse des matériaux ainsi que les propriétés spectroscopiques sont présentées pour différentes concentrations de terres rares. La détection simultanée de CO_2 et CH_4 a été réalisée à partir de ces fibres. La deuxième partie du chapitre présente la luminescence des verres de séléniures $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopés Pr^{3+} . La synthèse du matériau est présentée ainsi que les caractérisations spectroscopiques sur fibres et massifs. Les résultats de détection de CH_4 , CO_2 , et CO sont présentés. La troisième partie de ce chapitre concerne les verres de sulfo-séléniures $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{Se},\text{S})_{65}$ dopés Pr^{3+} avec différents taux de soufre. La synthèse des matériaux ainsi que les caractérisations par analyse thermique et structurale sont présentées en fonction de la concentration de soufre. Les propriétés de photoluminescence ont également été investiguées sur fibres et échantillons massifs. Les résultats de détection de CO_2 à partir de ce type de matériau sont reportés. La quatrième et dernière partie de ce chapitre présente les perspectives de purifications du matériau avec une méthode de synthèse basée sur un procédé de distillation du verre. Les résultats d'analyse thermique, de choix de compositions et les pertes optiques sont présentés pour le verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$.

2) Verre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopé Pr^{3+} - Dy^{3+}

Dans un premier temps l'utilisation d'un verre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopé Pr^{3+} et Dy^{3+} a été choisie pour observer la luminescence simultanée des deux ions de terres rares. L'utilisation de ces deux éléments doit donner lieu à une émission large et continue dans un domaine de longueur d'onde allant de 2,2 μm à 5,5 μm (Figure 21) avec deux pompages à 1,55 μm et 915 nm respectivement pour le Pr^{3+} et Dy^{3+} . Cette émission élargie provenant du co-dopage pourra être utilisée comme source infrarouge pour les applications de détection de gaz avec une plus large gamme spectrale qu'un ion de terres rares unique. Nous démontrerons dans ce chapitre le principe de la détection du dioxyde de carbone et du méthane à l'aide d'une telle fibre.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

Notre but est de générer une fluorescence issue des deux ions de terres rares dans la même fibre afin de produire une large bande d'émission pour la détection simultanée de gaz comme par exemples NO_x , H_2O , H_2S , CO , CH_4 et CO_2 . Certains transferts d'énergie pourraient se produire entre les deux ions de terres rares en fonction de leurs concentrations respectives dans le verre. Park et al. ont mis en évidence de faibles interactions pour le couple $\text{Pr}^{3+} / \text{Dy}^{3+}$ dans la matrice vitreuse à base de sélénium GaGeSbSe [31], avec un léger impact sur la luminescence des terres rares. Leur objectif étant d'optimiser l'intensité d'émission de l'ion dysprosium à $3 \mu\text{m}$. En effet ils ont démontré qu'un pompage unique à $1,55 \mu\text{m}$ ne permettait qu'un faible transfert d'énergie de l'ion Pr^{3+} vers Dy^{3+} , ne générant qu'une fluorescence résiduelle à $2,9 \mu\text{m}$ ($\text{Dy}^{3+} : {}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$). Leur conclusion est donc qu'une combinaison appropriée des deux terres rares pourra générer un spectre résultant majoritairement de l'addition des deux émissions produites par le couple $\text{Pr}^{3+} / \text{Dy}^{3+}$.

Les deux émissions simultanées des ions de terres rares Pr^{3+} et Dy^{3+} dans cette matrice de sulfure ont déjà été démontrées avec succès [29]. L'objectif est de définir expérimentalement des taux de dopage Pr^{3+} et Dy^{3+} appropriés pour le matériau $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ et d'adapter les puissances de pompage à $1,55 \mu\text{m}$ et 915 nm afin d'obtenir une émission large et continue entre $2,2$ et $5,5 \mu\text{m}$. En fonction de la section efficace d'absorption des polluants et des seuils de détection ciblés, ce système co-dopé pourra être spécifique à certains gaz, comme par exemple un mélange de méthane et de dioxyde de carbone.

❖ Synthèse des matériaux

Les verres de sulfure ont été préparés par le procédé classique de fusion-trempe dans un tube de silice scellé sous vide utilisé habituellement pour la synthèse des verres de chalcogénures. Cette méthode est décrite avec plus de détails dans la littérature [10, 17, 18, 29, 62]. Tous les échantillons de verre de composition $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ont été dopés avec une concentration fixée à 1000 ppm de Pr^{3+} introduit sous la forme Pr_2S_3 , tandis que la concentration de dopant Dy^{3+} utilisé sous la forme Dy_2S_3 varie entre 200 , 500 et 1000 ppm . Les éléments de départ ainsi que leurs puretés respectives sont répertoriés dans le Tableau 4, ils sont entreposés et pesés dans une boîte à gants sous argon pour éviter toute contamination par l'oxygène et l'eau présents dans l'atmosphère ambiante. Les sulfure de praséodyme et dysprosium ne proviennent pas de fournisseurs

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

commerciaux, ils ont été synthétisés en laboratoire ce qui explique leurs puretés variables. Une étape de pré-purification du soufre commercial a été réalisée au laboratoire afin de réduire la quantité d'impuretés carbonées (C-S) et d'hydrogénées (S-H).

Tableau 4. Puretés des produits de départ.

<i>Elément</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Ga</i>	99,99999	Alfa Aesar
<i>Ge</i>	99,999	Umicore
<i>Sb</i>	99,999	Alfa Aesar
<i>S</i>	99,999	Strem
<i>Dy₂S₃</i>	99,9 – 99,99	*
<i>Pr₂S₃</i>	99,9 – 99,99	*

Des barreaux (préformes) de verre de 10 cm de long et 7 mm de diamètre sont ainsi obtenus en vue d'être étirés sous forme de fibre à l'aide d'une tour de fibrage montée au laboratoire. L'enceinte du four contenant la préforme est d'abord purgée avec un flux d'argon de 4 L/min pendant 2 heures, puis placée sous hélium avant de commencer le processus d'étirage. La descente préforme dans le four de fibrage et le débit d'hélium sont fixés respectivement à 2 mm/min et 1,5 L/min. Pour minimiser le temps d'exposition à haute température, ce qui peut se révéler critique à cause des risques de cristallisation du verre, les préformes sont chauffées à 460 °C en 20 minutes. Puis, la température est augmentée lentement jusqu'à ce que le verre se ramollisse, pour ensuite fixer la fibre sur le tambour d'enroulement. Cette étape nécessite une viscosité inférieure à $10^{6,6}$ Pa.s correspondant au point de Littleton sur le diagramme viscosité-température, qui est définie comme étant l'état où le verre se déforme sous son propre poids [63-65]. La viscosité du verre lors de l'étirage est comprise entre 10^5 et $10^{6,6}$ Pa.s. La température de fibrage est alors ajustée pour avoir une tension entre 20 et 30 g. De cette façon, plusieurs mètres de fibre de 350 μm de diamètre sont obtenus. Plus de détails sur la fabrication des fibres sont donnés dans la littérature [10]. Des échantillons massifs de 4 mm d'épaisseur ont également été préparés pour déterminer les coefficients d'absorption et les durées de vie de fluorescence.

❖ **Propriétés spectroscopiques**

Les spectres d'absorption de ces échantillons dans le proche infrarouge ont été enregistrés à partir d'échantillons massifs. Le coefficient d'absorption du verre de

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

sulfure co-dopé 1000 ppm Dy^{3+} - 1000 ppm Pr^{3+} en fonction de la longueur d'onde est indiqué dans la Figure 22.

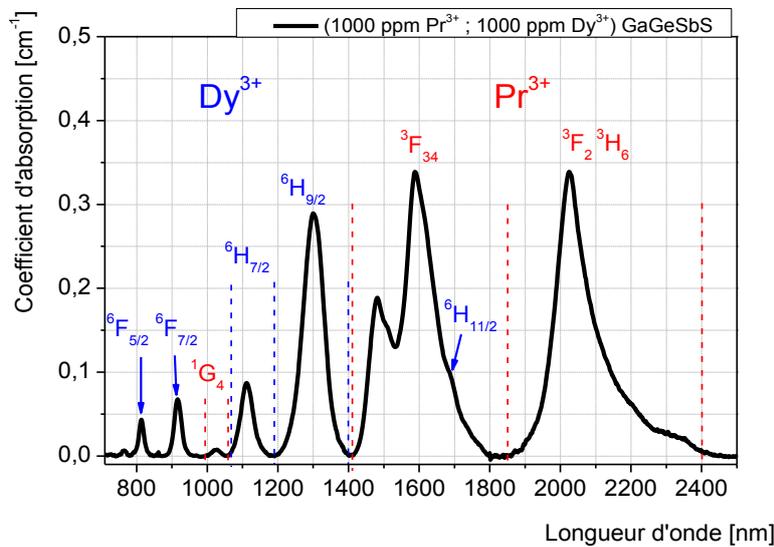


Figure 22. Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde du verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopé 1000 ppm Pr^{3+} et 1000 ppm Dy^{3+} avec les niveaux d'énergies correspondants.

Le spectre de coefficient d'absorption de l'échantillon co-dopé résulte du chevauchement des deux coefficients d'absorption distincts des verres massifs Dy^{3+} : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ et Pr^{3+} : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ pour le même taux de dopage [17, 18]. Les deux ions de terres rares présentent plusieurs bandes d'absorption dans le proche IR. À 1700 nm, les bandes d'absorptions issues des niveaux d'énergies ${}^6\text{H}_{11/2}$ de Dy^{3+} et ${}^3\text{F}_{3,4}$ de Pr^{3+} se superposent.

❖ Système de co-pompage des ions $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$

Pour un pompage simultané des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} respectivement à 1550 nm et 915 nm, il est nécessaire d'injecter deux sources laser dans la fibre de chalcogénure. Pour cela, deux fibres de silice multimodes de 105 et 125 μm de diamètres ont été assemblées dans un bundle, puis reliées à une autre fibre de silice multimode de 200 μm de diamètre avec un connecteur FC/PC (Ferrule Connector ou Fiber Channel / Physical Contact). Les faisceaux de pompages des diodes lasers se mélangent dans la fibre de silice de 200 μm de diamètre et 1 m de long, et sont ensuite injectés dans la fibre mono-indice de chalcogénure de diamètre 350 μm . Ce système de co-pompage a été développé par l'entreprise IDIL fibres optiques et Florent Starecki (ISCR/CIMAP), spécifiquement pour cette étude. Le schéma du système de co-pompage est présenté à la Figure 23.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

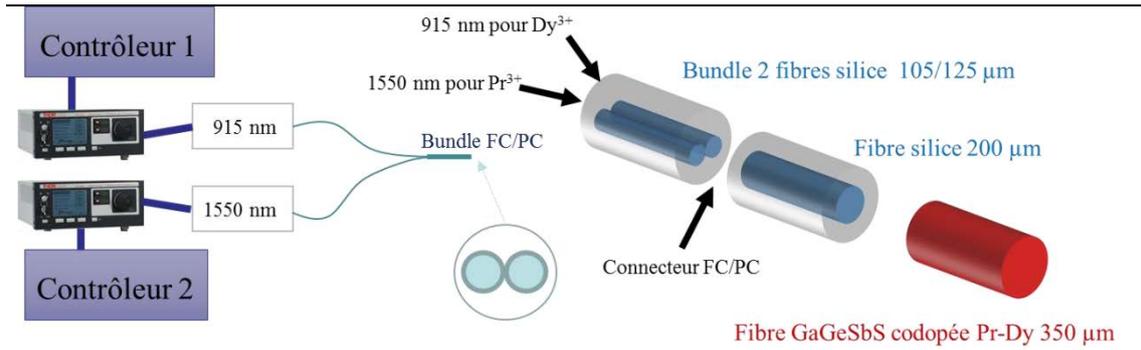


Figure 23. Représentation du dispositif de co-injection utilisant le bundle de fibre de silice.

L'opération de co-pompage a été effectuée en synchronisant deux régulateurs de diodes Thorlabs ITC4020 (Contrôleurs 1 et 2). Les diodes lasers Lumics LU0915T090 et Q-Photonics QSM-1550-3 sont les sources de pompage, émettant respectivement à des longueurs d'onde de 915 et 1550 nm. Certaines pertes de couplage des faisceaux de pompe se produisent à la jonction entre le bundle et la fibre de 200 μm (Connecteur FC/PC), c'est pourquoi les deux puissances de pompages des diodes lasers ont été mesurées et ajustées à la sortie de la fibre de silice 200 μm . Ce dispositif de co-injection a été utilisé pour pomper les échantillons massifs et les fibres de 350 μm de diamètre.

❖ Durée de vie de fluorescence

Les durées de vie de fluorescence du matériau $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopé Pr^{3+} - Dy^{3+} ont été enregistrées sur des échantillons de verres massifs avec les mêmes diodes de pompage décrites à la Figure 23. Pour les mesures de durée de vie du Dy^{3+} , des filtres à 4,30 μm - 200 nm (longueur d'onde centrale - FWHM) et 3,05 μm - 100 nm ont été utilisés respectivement pour les niveaux ${}^6\text{H}_{11/2}$ et ${}^6\text{H}_{13/2}$. Pour les durées de vie du Pr^{3+} , des filtres à 2,36 μm - 80 nm et 4,64 μm - 260 nm ont été utilisés pour isoler respectivement les niveaux ${}^3\text{H}_6$ et ${}^3\text{H}_5$. Les durées de vie enregistrées sont indiquées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Durées de vie de fluorescence des verres $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopés Pr^{3+} - Dy^{3+} avec un pompage respectivement de 1550 nm et 915 nm.

Terres rares [ppm]		Pr^{3+} [μs]		Dy^{3+} [ms]	
Pr^{3+}	Dy^{3+}	${}^3\text{H}_6$	${}^3\text{H}_5$	${}^6\text{H}_{11/2}$	${}^6\text{H}_{13/2}$
1000	200	220	270	1,13	5,21
1000	500	170	220	1,08	5,18
1000	1000	180	200	0,86	4,30

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

Ces durées de vie sont comparables à celles mesurées dans les verres $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dopés uniquement avec l'ion Pr^{3+} ou Dy^{3+} , pour un taux de dopage total équivalent [17, 18]. En effet les durées de vie des états excités des ions Dy^{3+} et Pr^{3+} insérés dans ce verre sont similaires à celles obtenues dans la même matrice de sulfure dopée isolement contenant 1200, 1500 et 2000 ppm de praséodyme ou de dysprosium. Dans les deux cas, les durées de vie diminuent avec l'augmentation de la concentration du taux de dopant. Une diminution de la durée de vie de fluorescence des niveaux $^3\text{H}_6$ et $^3\text{H}_5$ de l'ion Pr^{3+} est observé lorsque le taux de dopage de Dy^{3+} augmente. Certains transferts d'énergie auront également une influence mineure sur la durée de vie de fluorescence mais ceux-ci n'ont pu être quantifiés précisément.

❖ Photoluminescence des fibres

Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés sur des fibres de 12 cm de long. Le signal est collecté longitudinalement par rapport au faisceau d'excitation. Les spectres d'émissions ont été enregistrés à l'aide d'un monochromateur Horiba MicroHR équipé de deux miroirs recouvert d'or pour une meilleure réflectance. Le signal infrarouge est récupéré avec un détecteur photovoltaïque Hamamatsu InAsSb refroidie à l'azote liquide, connecté à un préamplificateur. Le signal électrique est ensuite analysé à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone EG&G DSP7265, avec une fréquence de modulation de 20 Hz. Le spectre d'émission obtenu pour la fibre de composition $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée 1000 ppm Pr^{3+} / 200 ppm Dy^{3+} est présentée à la Figure 24(a). Les puissances de pompages sont de 1,6 W et 0,5 W pour les longueurs d'ondes de 1550 nm et 915 nm, respectivement.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

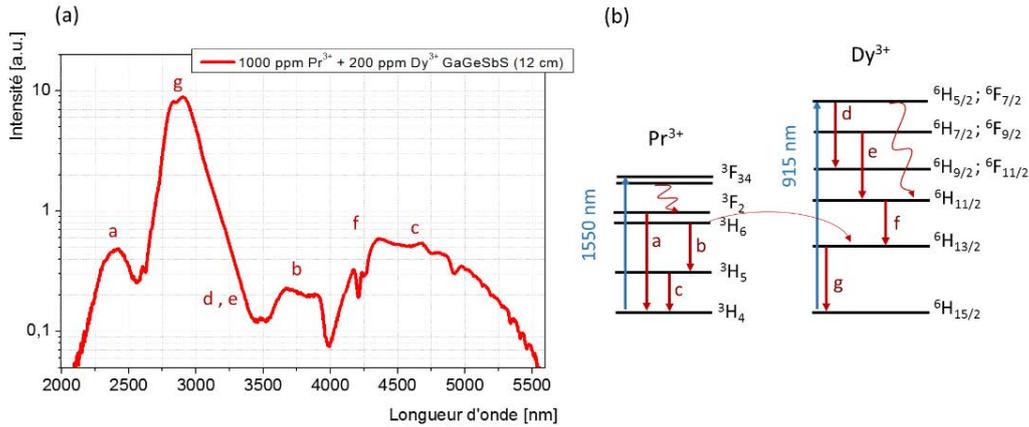


Figure 24. (a) Spectre d'émission de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée 1000 ppm Pr^{3+} / 200 ppm Dy^{3+} (12 cm de long) pour des puissances de pompage de 1,6 W et 0,5 W respectivement à 1550 nm et 915 nm. (b) Schéma de pompage des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} et les transitions mises en jeu.

Comme observé sur la Figure 24(a), l'émission de la fibre est nettement plus intense entre 2,2 et 3,5 μm que dans la région allant de 3,5 à 5,5 μm . Cela a déjà été observé pour les fibres et les échantillons massifs dopés séparément. Il faut noter ici que l'intensité de l'émission mesurée est présentée suivant une échelle logarithmique afin de mieux visualiser les détails du spectre. Dans le domaine de longueur d'onde allant de 2,2 à 3,3 μm , les bandes d'émission à 2,4 μm (notée a) et 2,9 μm (notée g) sont respectivement attribuées aux transitions radiatives de l'ion Pr^{3+} : ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ et de celui du Dy^{3+} : ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$. Un épaulement à environ 3,2 μm peut être attribué à une contribution radiative mineure des transitions du Dy^{3+} : ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ et ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (notées d, e). Ces transitions de faibles intensités identifiées à la Figure 24(b) contribuent à former ce spectre continu. Le domaine de longueur d'onde entre 3,5 et 5,5 μm du spectre représenté sur la Figure 24(a) est composé de nombreuses bandes d'émissions qui se chevauchent. Cette partie du spectre est composée des transitions ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ du Pr^{3+} (3,6 μm , notée b), ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ du Dy^{3+} (4,3 μm , notée f), ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ du Pr^{3+} (4,8 μm , notée c) et une contribution mineure de ${}^6\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ du Dy^{3+} (épaulement à 5,1 μm).

L'objectif est d'obtenir un spectre d'émission continu résultant du recouvrement de la luminescence issue du Pr^{3+} et du Dy^{3+} incorporés dans la même fibre de sulfure. Comme les intensités enregistrées les plus faibles sont situées entre 3,2 et 4,2 μm , une attention particulière a été portée afin d'étudier l'émission dans ce domaine. Un premier minimum d'intensité est observé à 3,4 μm , correspondant au recouvrement de la fin du pic de luminescence du Dy^{3+} (g) et à l'apparition de l'émission moyen IR du Pr^{3+} (b).

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

Deux expériences différentes ont été réalisées sur des fibres sulfures co-dopées avec deux concentrations différentes pour le Dy^{3+} (200 ppm et 500 ppm) alors que la concentration en ion praséodyme est fixée à 1000 ppm (Figure 25). Tout d'abord la Figure 25(a) montre le spectre de luminescence d'une fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée avec 1000 ppm Pr^{3+} et 200 ppm Dy^{3+} de 12 cm de long et 350 μm de diamètre. Les trois spectres affichés sont enregistrés à partir d'un pompage à 1550 nm (courbe rouge), d'un pompage à 915 nm (courbe bleue) et des deux pompes à 1550 nm et 915 nm activées simultanément (courbe verte). Le transfert d'énergie décrit par Park et al. entre les deux ions de terres Pr^{3+} et Dy^{3+} par un couplage de nature dipôle-dipôle [31] est également observé ici (Figure 24(b)). Ce transfert génère une faible contribution de la fluorescence à 2,9 μm associée strictement à l'ion Dy^{3+} avec un pompage à 1550 nm qui n'excite théoriquement que l'ion praséodyme prouvant de fait l'interaction entre les deux ions. Avec une seule longueur d'onde de pompage à 915 ou 1550 nm, la luminescence à 3,4 μm est de plus faible intensité que lorsque les deux pompes sont allumées. Les intensités de fluorescence des deux terres rares sont additionnées et donnent naissance à un signal de fluorescence non négligeable, dont le minimum reste situé à 3,4 μm . Sur le spectre présenté à la Figure 25(a) la résolution du monochromateur est réglée à 20 nm. Cette valeur n'est pas suffisante pour révéler la discontinuité éventuelle du spectre de luminescence, c'est pourquoi la résolution a été portée à 10 nm pour démontrer sa continuité.

La Figure 25(b) montre quant à elle le spectre d'émission d'une fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée avec 1000 ppm Pr^{3+} et 500 ppm de Dy^{3+} (350 μm de diamètre et 12 cm de long). Les puissances de pompage susceptibles d'être supportées par les fibres optiques de sulfures se sont révélées être élevées à 2,0 W à 1550 nm et à 1,6 W à 915 nm. Deux spectres sont enregistrés avec des ouvertures de fentes monochromatiques de 0,25 et 0,5 mm, ce qui correspond respectivement à des résolutions spectrales de 10 et 20 nm.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

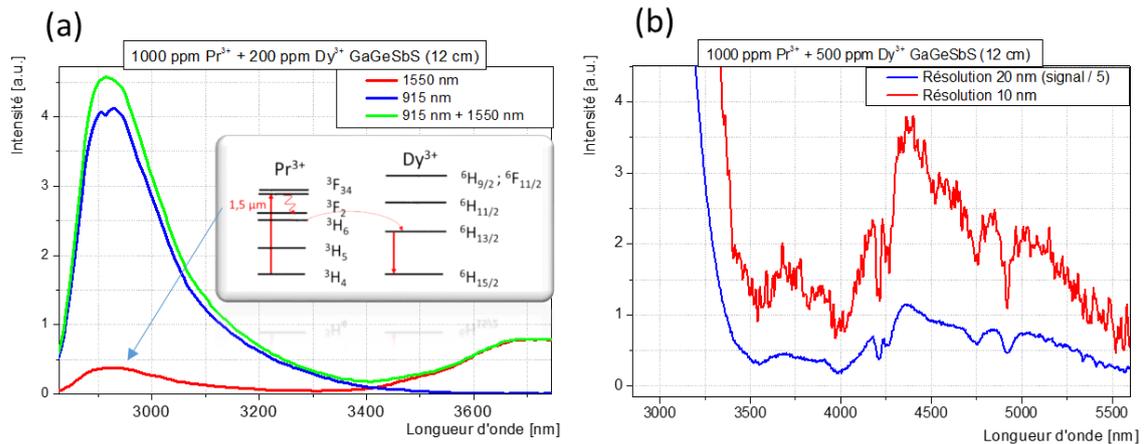


Figure 25. (a) Spectre d'émission de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée 1000 ppm Pr^{3+} - 200 ppm Dy^{3+} avec un seul pompage à 1550 nm (courbe rouge), à 915 nm (courbe bleue) et les deux pompes allumées (courbe verte). (b) Spectre d'émission de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée 1000 ppm Pr^{3+} - 500 ppm Dy^{3+} pour un co-pompage de 2.0 W à 1550 nm et 1.6 W à 915 nm, avec une résolution spectrale de 20 nm (courbe bleue) et 10 nm (courbe rouge).

Sur la Figure 25(b), l'intensité du signal du spectre enregistré avec une résolution de 20 nm est divisée par 5 pour une meilleure lisibilité. Le signal du spectre avec une résolution de 10 nm est plus bruité mais une continuité est toujours observée car il existe encore un signal de fluorescence aux longueurs d'onde comprises entre 3,5 μm et 4,0 μm .

D'autre part, la deuxième zone où l'intensité de fluorescence est la plus faible enregistrée à 4,0 μm a une autre origine qu'une simple baisse d'intensité de fluorescence et correspond à la réabsorption par les impuretés S-H dans le verre de sulfure. Ainsi, ce verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopé Pr^{3+} et Dy^{3+} montre bien une émission continue d'intensité variable dans le domaine de longueur d'onde allant 2,2 à 5,5 μm et semble peu affectée par de possible transfert d'énergie entre les deux ions ou de possible quenching de la luminescence.

❖ Détection de CH_4 et CO_2

À partir de cette large émission infrarouge, plusieurs gaz ayant des bandes d'absorption sur cette même plage de longueur d'onde pourraient être détectés à l'aide d'une telle fibre co-dopée (Figure 21). Un démonstrateur a été développé par Florent Starecki au sein du groupe Verres et Céramiques (ISCR) en collaboration avec le laboratoire CIMAP de Caen pour obtenir une mesure du dioxyde de carbone et du méthane à partir de leurs bandes d'absorption centrées respectivement à 4,3 μm et 3,4

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

μm . Le schéma de la cellule de gaz et le principe de fonctionnement sont décrits dans la Figure 26.

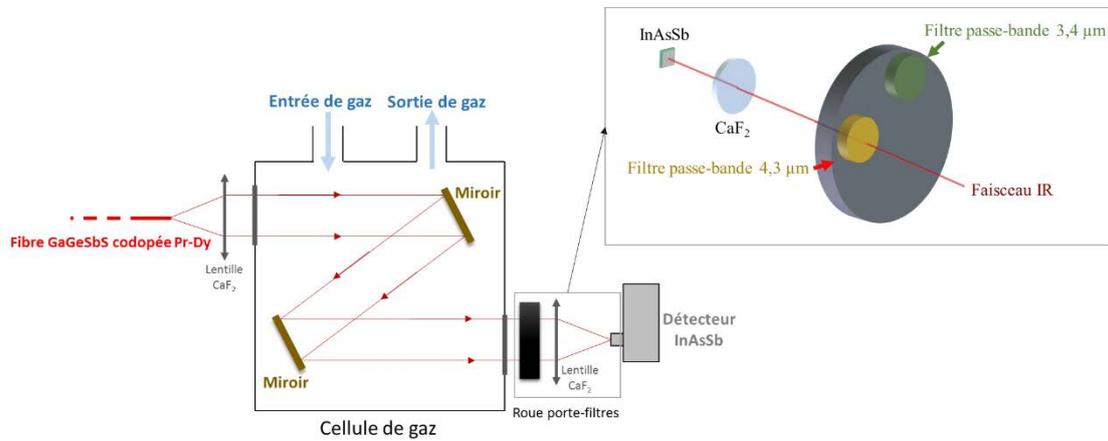


Figure 26. Schéma du capteur infrarouge constitué d'une cellule de 45 cm de chemin optique en configuration Z et d'une roue porte-filtres motorisée permettant de filtrer la lumière IR ayant traversé la cellule de gaz provenant de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dopée $\text{Pr}^{3+} / \text{Dy}^{3+}$.

La cellule est équipée de deux lentilles CaF_2 (1 pouce) disposées de chaque côté de la cellule de gaz. Le faisceau IR émis par la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée est collimaté, puis traverse la cellule où circule un débit contrôlé de gaz en parcourant un trajet optique de 45 cm de long en configuration Z en passant par deux miroirs d'or. En sortant de la cellule, le signal infrarouge passe au travers de deux filtres passe-bandes correspondant aux absorptions du CO_2 et du CH_4 . La longueur d'onde centrale et la largeur à mi-hauteur de ces filtres sont de 4,3 μm (200 nm) et 3,4 μm (217 nm), respectivement. Ensuite, le signal moyen IR est focalisé sur le détecteur InAsSb. Le temps d'acquisition pour enregistrer l'intensité transmise à travers les filtres $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ dure 8 secondes en raison de la constante de temps relativement élevée de l'amplificateur à détection synchrone.

La Figure 27 reporte le fonctionnement de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée avec 1000 ppm Pr^{3+} – 200 ppm Dy^{3+} en tant que source IR pour la détection du méthane et du dioxyde de carbone. Les zones allant de (0) à (7) sur le graphe correspondent aux ouvertures ou fermetures des valves de gaz. À $t = 0$ min, la cellule de gaz est d'abord purgée à l'argon (0). Ensuite, la valve de méthane est ouverte (1) et le mélange argon / méthane dans la cellule est ajusté à environ 4,5% volumique en utilisant deux débitmètres. Puis la cellule est purgée avec de l'argon et les signaux IR du dioxyde de carbone et du méthane reviennent aux valeurs de références observées précédemment

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

(2). Par la suite, le gaz introduit est un mélange de 1500 ppmv de CO_2 et d'argon provenant d'une bouteille calibrée (3). La voie d'entrée de gaz utilisée est la même que pour le méthane, donc le volume restant dans le canal d'entrée (contenant du méthane pur) est poussé dans la cellule lors de l'ouverture de la vanne, ce qui est parfaitement observable sur la voie de mesure du méthane. Le dioxyde de carbone à 1500 ppmv remplit progressivement la cellule, éjecte le méthane résiduel et atteint l'équilibre. Le temps de stabilisation pour remplir la cellule de gaz de manière homogène est d'environ 15 min. Une fois les signaux stabilisés, 200 ppmv de dioxyde de carbone provenant également d'une bouteille calibrée sont injectés (4). Au cours de cette injection de CO_2 , la voie de mesure du CH_4 reste stable à son niveau de référence lorsque la cellule a été purgée à l'argon, ce qui prouve la capacité de ce détecteur à mesurer sélectivement les concentrations des deux gaz. De plus le temps de stabilisation pour cette concentration de CO_2 est de 8 min. Lorsque le signal pour 200 ppmv de CO_2 est stabilisé, la cellule est de nouveau purgée à l'argon (5). Ensuite, une injection de méthane est effectuée à la concentration fixée au début de l'expérience (6). Le démonstrateur indique dans un premier temps que le mélange contient 4,7% en volume de CH_4 , puis diminue lentement à 4,5% en une quinzaine de minutes. Le capteur commercial de méthane ADC LFG20 et notre prototype de capteur luminescent moyen IR ont mis en évidence ce changement de concentration du mélange méthane / argon. Pour conclure cette expérience, une dernière purge à l'argon est effectuée (7).

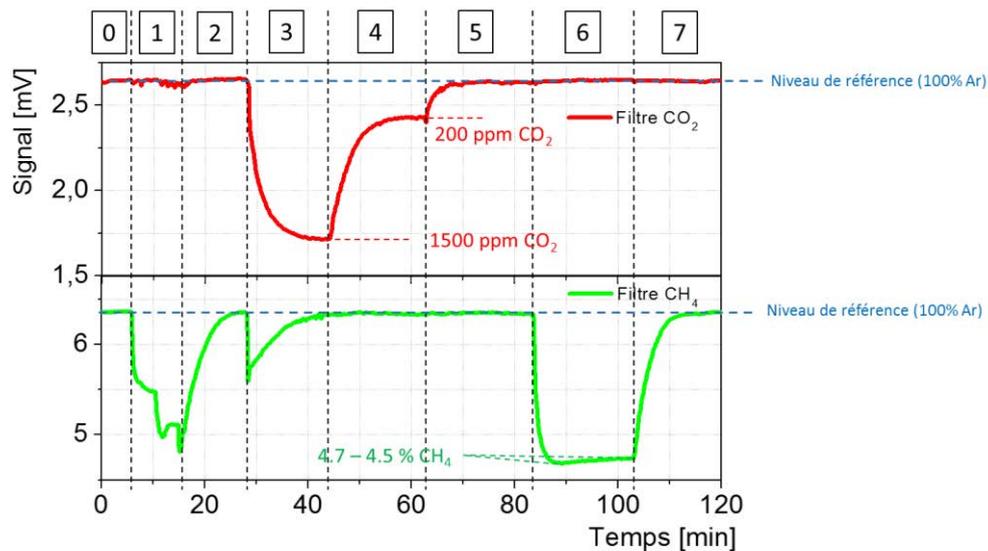


Figure 27. Détection simultanée de CO_2 et CH_4 à l'aide du capteur équipé d'une fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopée avec Pr^{3+} et Dy^{3+} .

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

Compte tenu du rapport signal sur bruit pour les deux mesures de concentration de gaz, la sensibilité du capteur pour chaque voie de mesure peut être estimée. Pour cette estimation, nous supposons une réponse linéaire du capteur aux changements de concentration de gaz pour des faibles concentrations. La sensibilité (S) est définie par :

$$S = 2R \frac{\Delta B}{\Delta S}$$

Où S est la sensibilité (ppmv).

R la concentration de gaz calibrée (ppmv).

ΔB le plus haut niveau de bruit mesuré (mV).

ΔS la différence de signal entre les intensités avec et sans présence de gaz (mV).

A partir de cette équation, les sensibilités du capteur au dioxyde de carbone et au méthane sont respectivement de 15 ppmv et 300 ppmv.

3) Verre de séléniure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé Pr^{3+}

Étant donné que le verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ a une plus faible énergie de phonon (200 cm^{-1} Figure 28(a)) que le même verre à base de soufre (335 cm^{-1} Figure 28(b)), un plus faible taux de relaxation multiphonon est attendu, permettant un rendement quantique d'émission supérieur à celui observé dans les sulfures. De plus, sa transmission s'étendant plus loin dans l'infrarouge, cette matrice à base de sélénium permet potentiellement des émissions également décalées vers l'infrarouge plus lointain [29]. Une énergie de phonon plus faible est un point clé justifiant l'utilisation de matrices de séléniure, car la plupart des transitions infrarouges sont moins efficaces voir totalement éteintes dans des matrices de sulfure, de fluorure ou d'oxyde montrant des énergies de phonons plus élevées. La principale contribution à cette relaxation non radiative entre deux niveaux d'écart en énergie (ΔE) est généralement due aux phonons de la matrice hôte ; à son énergie de phonon maximale ($\hbar\omega_{\text{max}}$) et aux nombres de phonons impliqués dans cette transition ($p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{\text{max}}}$). Les verres de sélénures permettent de limiter les pertes par relaxation non-radiative et ainsi produire un signal plus intense avec des rendements quantique améliorés par rapport au verre de sulfure [66].

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

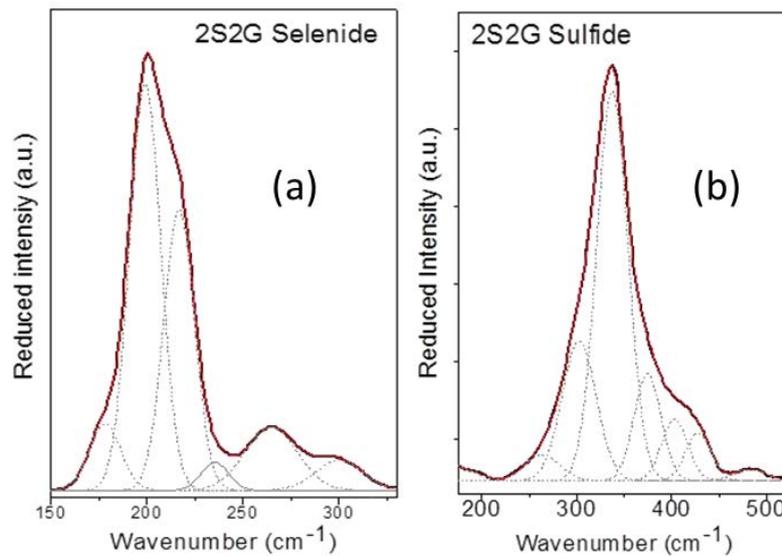


Figure 28. (a) Spectre Raman du verre de sélénure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$. (b) Spectre Raman du verre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$.

Ces caractéristiques permettent d'obtenir un signal de fluorescence plus important et ainsi une meilleure sensibilité de mesure pour les gaz visés. Cependant, le taux de dopage en ions de terres rares est relativement limité comparé aux verres de sulfures [66, 67]. Contrairement au verre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, le verre de sélénure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ a été peu étudié jusqu'à présent. Les propriétés de luminescence dans le moyen IR de ces matériaux dopés au praséodyme ont déjà été étudiées par Park et al. sur fibres et verres massifs pour la composition $\text{Ga}_2\text{Ge}_{30}\text{Sb}_8\text{Se}_{60}$ [8]. Une analyse Judd Ofelt de l'ion Pr^{3+} a également été réalisé dans le proche IR pour la composition $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [68]. La luminescence entre 3,5 – 5,5 μm de l'ion Pr^{3+} pompé à 1550 nm et à 1940 nm dans les fibres GeAsGaSe a été reporté par L. Sójka et A. Oladeji [35, 36]. Cette émission moyen IR intense et large produite dans les fibres sélénure dopée Pr^{3+} offre la possibilité de fabriquer des capteurs pour la multidétection du dioxyde de carbone, monoxyde de carbone et de méthane à partir de ces matériaux. Dans cette partie, nous focaliserons notre étude sur le verre de composition $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé Pr^{3+} utilisé comme source moyen IR pour les applications de détection de gaz.

❖ Synthèse des matériaux

Les verres ont été préparés à partir des réactifs de hautes puretés listés dans le Tableau 6.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

Tableau 6. Pureté et origine des produits de départ.

<i>Elément</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Ga</i>	99,99999	Alfa Aesar
<i>Ge</i>	99,999	Umicore
<i>Sb</i>	99,999	Alfa Aesar
<i>Se</i>	99,999	JGI (pré-purifié)
<i>PrCl₃</i>	99,99	Alfa Aesar
<i>Pr₂S₃</i>	99,99	*

La composition vitreuse Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ dopée 500 ppm Pr³⁺ a été synthétisée par le procédé classique de fusion-trempe. Les éléments entreposés dans une boîte à gants sous argon sont pesés et introduits dans un tube de silice commercial F300 exempt de groupement OH de 7 mm de diamètre. Un vide de 10⁻⁵ mbar a été réalisé dans le tube avant de sceller l'ampoule contenant les éléments de départ. Avant de commencer le traitement thermique, le sélénium est distillé à 600 °C pendant 2 heures pour une dernière étape de purification. Après scellage, l'ampoule est lentement chauffée à 950 °C pendant 2 heures dans un four tubulaire basculant pour assurer une fusion complète des éléments de départ, puis la température est abaissée à 850 °C pendant 4 heures pour assurer l'homogénéisation du mélange. Après cela, la température est abaissée à 650 °C pour effectuer la trempe dans l'eau à température ambiante. Pour terminer le processus de synthèse, les verres ont été recuits pendant 3 heures à 270 °C et refroidis lentement jusqu'à température ambiante pour minimiser les contraintes mécaniques dans la préforme. De cette manière, des préformes de 7 mm de diamètre et 9 cm de longueur ont été obtenues puis ensuite étirées sous forme de fibres de 350 µm de diamètre. Des échantillons massifs cylindriques d'épaisseur 4 mm ont été découpés et polis pour étudier les propriétés de luminescence.

❖ Propriétés spectroscopiques

Le schéma de pompage de l'ion Pr³⁺ est présenté à la Figure 29. Le pompage à 1550 nm génère les émissions ³H₆→³H₅ et ³H₅→³H₄ respectivement centrées à 4,0 et 4,7 µm.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

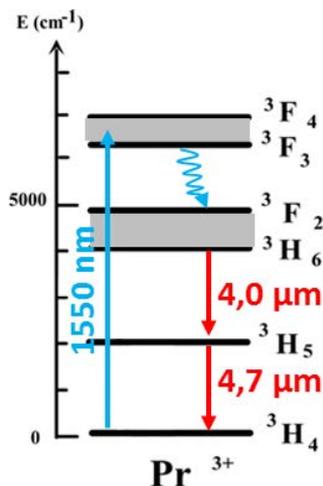


Figure 29. Schéma de pompage de l'ion Pr^{3+} avec les transitions mises en jeu.

Le coefficient d'absorption de ces matériaux dopés au praséodyme a été déterminé à l'aide de deux spectrophotomètres, un Perkin Elmer Lambda 1050 pour le proche IR et un Bruker Tensor 37 FTIR pour le moyen IR. Les coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde, du taux de dopage et de la forme chimique PrCl_3 ou Pr_2S_3 [69] utilisée pour introduire les ions Pr^{3+} dans la matrice sont rapportés à la Figure 30.

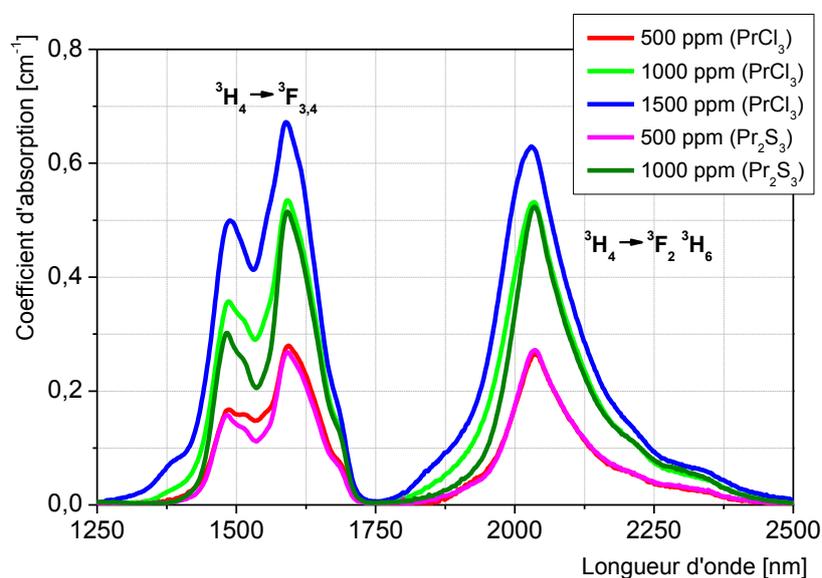


Figure 30. Coefficients d'absorption pour le matériau $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé Pr^{3+} en fonction de la longueur d'onde, de la concentration en Pr^{3+} et de l'utilisation de PrCl_3 ou Pr_2S_3 comme dopant.

La Figure 30 montre que pour des concentrations de Pr^{3+} supérieures à 1000 ppm, l'incorporation d'ions de terres rares dans la matrice n'est pas complète puisque le

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

coefficient d'absorption n'est pas linéaire en fonction du taux de dopage. Pour l'échantillon dopé à 1000 ppm, le coefficient d'absorption est deux fois supérieur à celui à 500 ppm. Par contre le coefficient d'absorption de l'échantillon à 1500 ppm est inférieur à trois fois celui du verre dopé avec 500 ppm, ce qui indique une introduction incomplète de la terre rare et une cristallisation de la matrice vitreuse, dégradant ainsi les propriétés optiques [14, 30, 38, 68, 70-72]. Ces matériaux dopés au praséodyme offrent plusieurs larges bandes d'absorptions dans le proche IR qui pourraient donc être pompées à l'aide de diodes laser à 1450-1550 nm ou avec un laser YAG : Tm^{3+} à 2 μm .

Pour introduire les ions de terres rares dans le matériau, deux réactifs de départ ont été utilisés, soit PrCl_3 et Pr_2S_3 comme source de dopant. Pour un même taux de dopage de 500 ppm de Pr^{3+} dans le verre de sélénure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$, le coefficient d'absorption entre le verre synthétisé avec PrCl_3 et celui avec Pr_2S_3 est identique pour la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^3\text{H}_6$. Cependant il est légèrement plus faible dans le cas de Pr_2S_3 pour la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ comparé au verre synthétisé avec PrCl_3 , passant de 0,12 cm^{-1} à 0,16 cm^{-1} à 1550 nm, respectivement. Ce constat est encore plus visible pour les deux échantillons dopés avec 1000 ppm de Pr^{3+} . A 1550 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$), le coefficient d'absorption passe de 0,23 cm^{-1} avec Pr_2S_3 à 0,32 cm^{-1} avec PrCl_3 . Donc l'utilisation de PrCl_3 comme réactif de départ est plus appropriée pour un pompage efficace à 1550 nm.

❖ Durée de vie de fluorescence et paramètres Judd-Ofelt

Pour les mesures de durées de vie, le contrôleur de diode laser est paramétré en mode pulsé QCW (Quasi Continus Wave), ce qui permet d'adapter la durée de l'impulsion et la période de relaxation qui sont respectivement de 30 ms et 150 ms. Les déclinés de fluorescence sont enregistrés sur les échantillons de verres massifs en utilisant un oscilloscope TDS 2022C Tektronix 200 MHz. Les temps de vies de fluorescence (τ) pour ces échantillons ont été extraits en modélisant les courbes de déclinés avec une fonction de décroissance exponentielle $I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$.

À partir des mesures d'absorption, une analyse de Judd-Ofelt [73-76] a été effectuée sur l'échantillon massif dopé avec 500 ppm de Pr^{3+} , car il est supposé avoir la section efficace d'absorption la plus fiable d'un point de vue de la solubilité de la terre rare dans le réseau vitreux. Cette théorie permet de calculer les paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 directement reliés aux rapports de branchements entre les niveaux d'énergies et leurs

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

durées de vie théoriques. Comme la théorie de Judd-Ofelt considère l'ion isolé dans la matrice vitreuse, les transferts d'énergie et les désexcitations non radiatives dues à des concentrations trop élevées en terres rares ne sont pas pris en compte. Les sections efficaces d'absorption de l'échantillon $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé à 500 ppm (PrCl_3) ont été déterminées (Figure 31) et intégrées par rapport aux domaines de transition. Les bandes d'absorption superposées ${}^3\text{F}_3 - {}^3\text{F}_4$ et ${}^3\text{F}_2 - {}^3\text{H}_6$ ont été déconvoluées à l'aide de fonctions pseudo-Voigt [77].

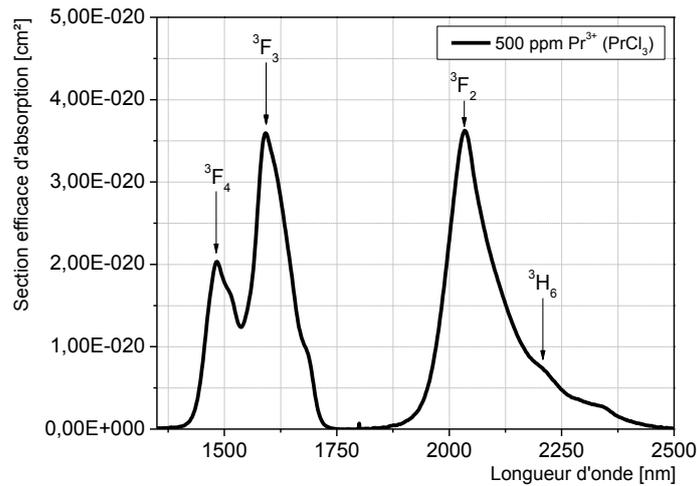


Figure 31. Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde du verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé avec 500 ppm Pr^{3+} (PrCl_3).

Les paramètres Judd-Ofelt calculés sont $\Omega_2 = 7,8 \cdot 10^{-20}$, $\Omega_4 = 4,8 \cdot 10^{-20}$ et $\Omega_6 = 7,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, ce qui est légèrement inférieur aux paramètres trouvés pour le verre GaGeAsSe dopé Pr^{3+} ($\Omega_2 = 9,1 \cdot 10^{-20}$, $\Omega_4 = 7,3 \cdot 10^{-20}$ et $\Omega_6 = 7,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) [36], pour lequel les durées de vie calculées sont supérieures d'environ 1 ms. Le rendement quantique $\eta = \frac{\tau_{rad}}{\tau_{calc}}$ est le rapport de la durée de vie de fluorescence mesurée (τ_{rad}) sur la durée de vie radiative calculée (τ_{calc}), qui a été évaluée en fonction du taux de dopage Pr^{3+} dans le verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ [75, 76]. Les valeurs de rendements quantiques sont rapportées dans le Tableau 7.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

Tableau 7. Durées de vie expérimentales (τ) et rendements quantiques (η) des niveaux ³H₅ et ³H₆ du Pr³⁺ dans le verre Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅, en fonction de l'utilisation de Pr₂S₃ ou PrCl₃ comme réactif de départ.

Concentration Pr ³⁺ [ppm]	τ (³ H ₆) [±0,1 ms]	η (³ H ₆) [±0,01 %]	τ (³ H ₅) [±0,1 ms]	η (³ H ₅) [±0,01 %]
500 Calculé	4,6	1	11,4	1
500 (PrCl ₃)	2,6	0,56	6,8	0,59
500 (Pr ₂ S ₃)	2,9	0,63	7,9	0,69
1000 (PrCl ₃)	2,2	0,47	6,2	0,54
1000 (Pr ₂ S ₃)	2,3	0,50	6,4	0,56
1500 (PrCl ₃)	2,1	0,45	6,2	0,54

Le rendement quantique diminue avec l'augmentation du taux de dopage pour les niveaux ³H₆ et ³H₅, indépendamment de la forme d'introduction du praséodyme (PrCl₃ ou Pr₂S₃). Pour le même taux de dopage, les durées de vie de fluorescence sont légèrement plus élevées dans le cas de l'utilisation de Pr₂S₃, ce qui engendre une augmentation du rendement quantique de l'ordre de quelques pourcents, en particulier pour l'échantillon dopé par 500 ppm. Les valeurs obtenues ici sont comparables à celles reportées dans la littérature (Tableau 8). De telles durées de vie et rendements quantiques sont essentiels pour produire une luminescence efficace dans le moyen IR.

Tableau 8. Récapitulatif des durées de vie expérimentales des niveaux ³H₅ et ³H₆ de Pr³⁺ en fonction du système vitreux et du taux de dopage dans la littérature.

Système vitreux	Taux de dopage Pr ³⁺ [ppm]	Durée de vie expérimentale [±0,5 ms]		Référence
		³ H ₅	³ H ₆	
Ga-Ge-As-Se	500	7,8	*	[38]
	1000	7,5	*	
Ga-Ge-As-Se	500	7,8	*	[24]
Ga-Ge-As-Se	1000	12,0	4,2	[15]
Ga-Ge-As-Se	500	11,5	*	[36, 39]
In-Ge-As-Se	1300	6,0	*	[39]
Ga-Ge-Sb-Se	500	5,5	*	[8]
	1000	4,0	*	

❖ Pertes optiques

Pour toutes les expériences décrites ci-après, les clives des fibres sont réalisées aux deux extrémités à l'aide d'une cliveuse automatique Vytran LDC400. Les mesures de pertes optiques sont effectuées sur des sections de fibre de 2 mètres de long en utilisant la méthode « cut-back » à l'aide d'un spectromètre Bruker Tensor 37 FTIR et d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. La courbe d'atténuation de la fibre

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopée 500 ppm Pr^{3+} rapportée à la Figure 32 est évidemment affectée par les bandes d'absorption de l'ion Pr^{3+} .

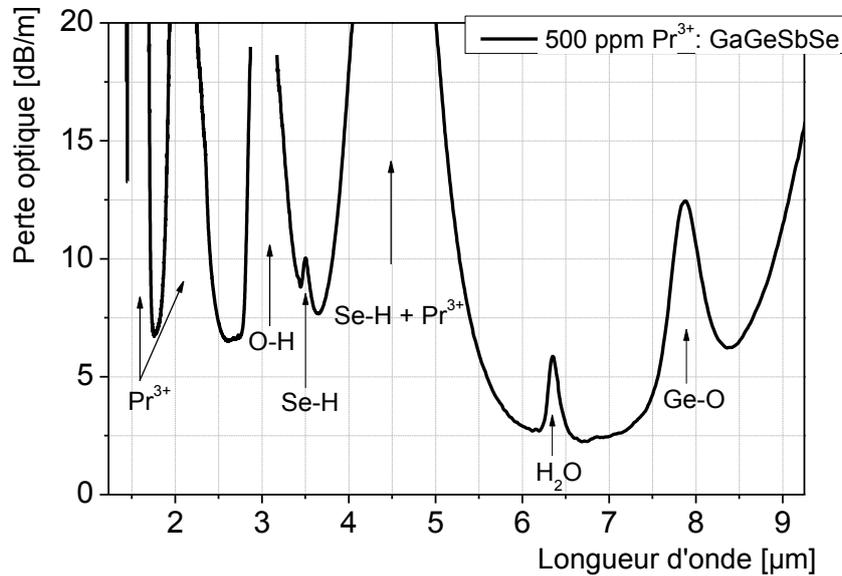


Figure 32. Courbe d'atténuation de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé 500ppm Pr^{3+} .

La perte optique la plus basse pour cette fibre est de 2,3 dB/m à 6,69 μm . La présence d'impuretés d'hydroxyle (O-H), d'hydrogène (Se-H), d'oxyde (Ge-O) et d'eau (H_2O) est observée dans le matériau, malgré le stockage des éléments de départ sous atmosphère inerte et les précautions prises lors du processus de synthèse réalisé sous vide. Les bandes d'absorptions du niveau fondamental $^3\text{H}_4$ vers les états excités $^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3$, [$^3\text{F}_2$, $^3\text{H}_6$] et $^3\text{H}_5$ de l'ion Pr^{3+} sont observées respectivement à 1,5 μm , 1,6 μm , 2 μm et 4,5 μm .

❖ Photoluminescence des fibres

Pour l'acquisition des spectres d'émissions des fibres $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé Pr^{3+} , le montage utilisé est le même qu'à la partie précédente pour les échantillons co-dopés. La source de pompage est une diode laser Q-Photonics QSM-1550-3 émettant à 1550 nm et modulée à une fréquence de 20 Hz. La puissance de pompage utilisée pour les expériences de fluorescence et de détection de gaz est fixée à 1,5 W.

L'influence du taux de dopant et de la longueur de fibre sur le spectre de luminescence a été étudiée. Pour cela, une série d'échantillons $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopés 500, 1000 et 1500 ppm Pr^{3+} a été préparée. Trois spectres provenant de la fibre dopée 500 ppm ont été enregistrés sur des longueurs de fibre de 100, 125 et 150 mm. Ces

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

spectres ainsi que ceux des fibres dopées avec 500, 1000 et 1500 ppm Pr^{3+} pour une longueur de fibre fixée à 100 mm sont représentés Figure 33.

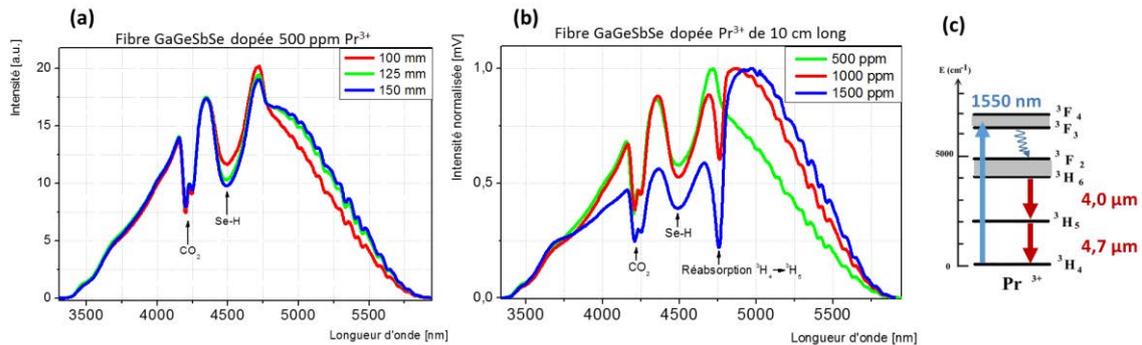


Figure 33. Comparaison de la photoluminescence des fibres en fonction de: (a) la longueur de fibre (intensité brute) et (b) le taux de dopage Pr^{3+} (spectres normalisés). (c) Schéma de pompage à 1550 nm de l'ion Pr^{3+} et transitions mises en jeu.

La bande d'absorption observée à 4,3 μm sur tous les spectres de la Figure 33 est due au CO_2 atmosphérique. En ce qui concerne la longueur de fibre utilisée, une légère influence est observée sur le spectre d'émission dans la région moyen IR (Figure 33(a)). Les intensités d'émission sont semblables dans le domaine de 3,5 à 4,3 μm . Dans la région spectrale de 4,3 à 4,8 μm , l'émission diminue quand la longueur de fibre augmente, car le signal est de plus en plus réabsorbé par le matériau. Tandis que dans le domaine entre 4,8 et 5,5 μm l'intensité émise augmente avec la longueur de fibre.

Pour une longueur de fibre donnée (100 mm), l'influence du taux de dopage sur le spectre d'émission est beaucoup plus marquée (Figure 33(b)). Une forte réabsorption d'un multiplet de l'état fondamental $^3\text{H}_4$ vers l'état excité $^3\text{H}_5$ se produit notamment pour la fibre dopée 1500 ppm où elle apparaît plus distinctement en limitant l'intensité de fluorescence entre 4,3 et 4,8 μm et rendant donc cette fibre moins adaptée pour les applications de détection de gaz (Figure 33(c)). Cet effet de réabsorption est moins visible pour une faible concentration en ion Pr^{3+} , comme observé sur le spectre de la fibre dopée 1000 ppm et d'autant plus pour celle contenant 500 ppm de Pr^{3+} (intensité maximale à 4,7 μm). À partir de ces résultats, des fibres dopées 500 ppm Pr^{3+} dont la longueur a été ajustée par simulation pour produire une fluorescence optimale (de l'ordre de 125 mm de long) ont été sélectionnées pour les expériences de détections de gaz. La Figure 34 montre le spectre d'émission sous excitation à 1550 nm de ce type de fibre en superposition avec les bandes d'absorption du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et du méthane.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

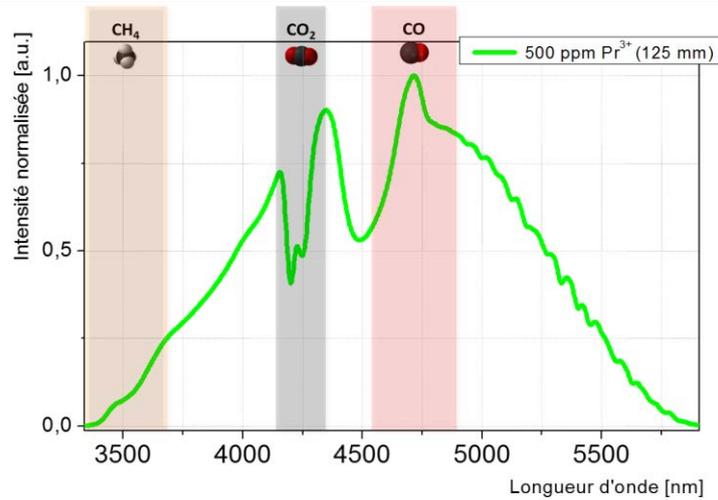


Figure 34. Spectre d'émission entre 3,5 et 5,5 μm d'une fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopée 500 ppm Pr^{3+} (125 mm) sous excitation à 1550 nm. Les domaines d'absorption du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et du méthane dans la même région spectrale sont également présentés.

Comme nous l'avons vu précédemment, le maximum du pic d'absorption du CH_4 est centré à 3,4 μm , avec une absorption jusqu'à 3,8 μm . Cette absorption correspond à l'accroissement du front d'émission du Pr^{3+} à partir de 3,5 μm , ce qui permet d'envisager la détection du méthane avec ce matériau. Le monoxyde de carbone absorbe à 4,7 μm , ce qui correspond à la région où l'intensité d'émission est la plus élevée laissant présager une sensibilité de détection plus intéressante bien que tributaire du coefficient d'extinction molaire. L'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique dont la concentration est approximativement de 400 ppmv est observée sur le spectre. Le domaine spectral moyen IR couvert par le praséodyme devrait permettre de détecter ces trois gaz sans avoir à changer de source IR ni de source d'excitation.

❖ Détection de CH_4 , CO_2 et CO

Le développement du capteur et les mesures de détection de gaz ont été réalisées en collaboration avec Florent Starecki (ISCR/CIMAP). Le principe de fonctionnement du capteur dédié à la détection du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et du méthane est représenté sur la Figure 35.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

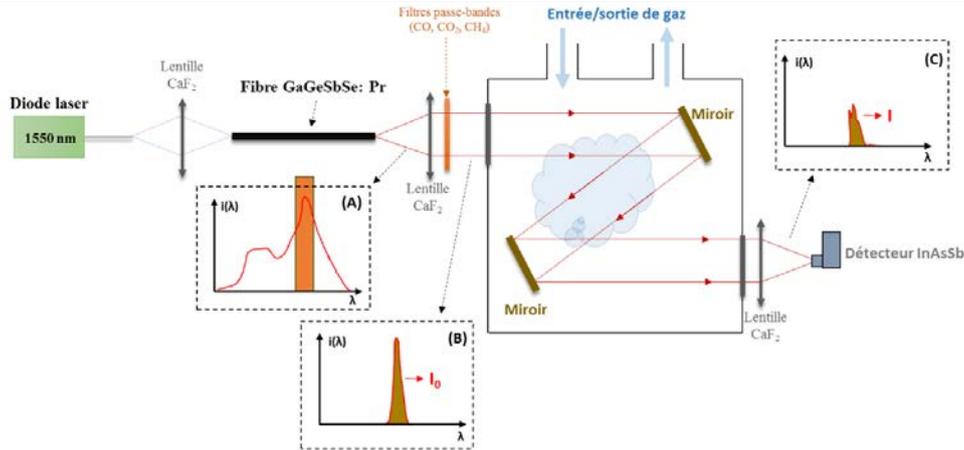


Figure 35. Vue schématique du capteur utilisé pour la détection des trois gaz.

Sur la Figure 35, de gauche à droite, le faisceau produit par la diode laser est injectée dans la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopée 500 ppm Pr^{3+} ($\phi = 350 \mu\text{m}$ et $l = 125 \text{ mm}$) à l'aide d'une lentille CaF_2 . Les extrémités de la fibre sont clivées et montées dans des connecteurs FC/PC. Le signal IR produit par la fibre de chalcogénure (Figure 35(A)) passe ensuite à travers un filtre passe-bande spécifique à chaque gaz, avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 200 – 260 nm, en laissant passer l'intensité de référence I_0 pour la détection (Figure 35(B)). Le signal filtré passe ensuite dans la cellule de gaz qui est identique à celle utilisée pour les échantillons co-dopés. En sortant de la cellule, le faisceau dont l'intensité est partiellement absorbée par le gaz (Figure 35(C)) est ensuite focalisé à l'aide d'une autre lentille CaF_2 sur le détecteur Hamamatsu P11120-901 InAsSb refroidi à l'azote liquide.

Les expériences de détection de gaz ont été réalisées en utilisant une fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopée 500 ppm Pr^{3+} de 125 mm de long et 350 μm de diamètre. Les résultats de détection du CH_4 , CO_2 et CO sont rapportés à la Figure 36.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

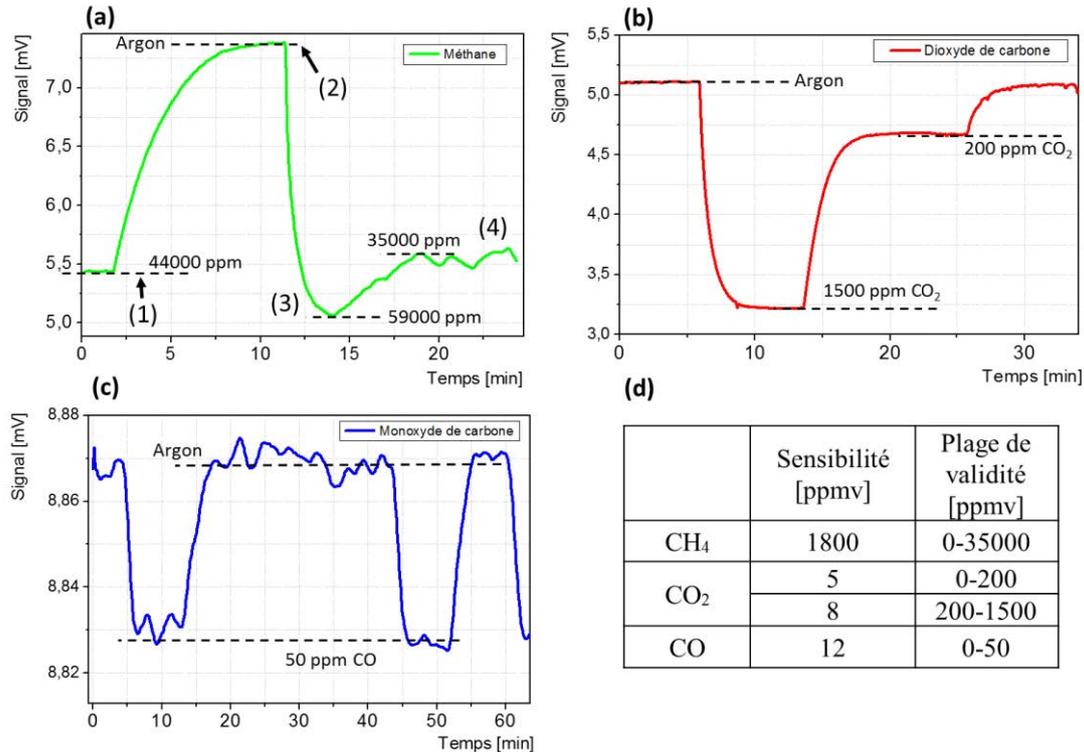


Figure 36. Résultats de détection du capteur pour (a): CH_4 ; (b): CO_2 ; (c): CO .

Pour les expériences de détection du méthane (Figure 36(a)), la concentration a été fixée à 4,4% volumique (1), puis la cellule est purgée à l'argon. Une fois que le signal électrique est stable (environ 2 min), la chambre est considérée comme purgée (2). La valve CH_4 est ouverte à nouveau (3), et le méthane circule rapidement dans la cellule. A noter qu'il faut un certain temps pour atteindre l'équilibre dans la chambre. Lors de cette injection le dispositif de surveillance commerciale nous a permis d'enregistrer des variations de concentration entre 3,5 et 5,9% (4). Compte tenu de l'écart-type de l'intensité des signaux correspondant à 4,4% CH_4 et 0% (argon), la sensibilité au méthane de ce détecteur est de 1800 ppmv. Sachant que la limite inférieure d'explosivité (LIE) du méthane est de 5%, ce capteur est un outil de surveillance adéquat pour la sécurité entourant l'utilisation du CH_4 . Cependant la sensibilité relativement faible s'explique par le fait que la bande d'absorption est centrée à 3,4 μm et que l'intensité d'émission de l'ion praséodyme est faible à cette longueur d'onde. Le seuil de détection pourrait être abaissé en utilisant un filtre passe bande avec une largeur à mi-hauteur plus importante.

Comme pour les fibres co-dopées la sensibilité du capteur au dioxyde de carbone a été obtenue en utilisant deux concentrations de gaz étalonnées à 200 et 1500 ppmv. La

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

cellule a d'abord été purgée à l'argon, et le signal transmis à travers le filtre passe-bande est alors à son niveau maximal. Une première injection de 1500 ppm de CO_2 est réalisée pendant quelques minutes (Figure 36(b)). Le système atteint son régime stationnaire en environ 5 minutes. Ensuite, 200 ppm de CO_2 sont injectées dans la cellule. Pour terminer, une purge à l'argon est effectuée et l'intensité transmise revient à son niveau initial. La sensibilité de ce détecteur au CO_2 a été déterminée pour les deux concentrations de gaz. Sur la gamme de 0 à 200 ppmv, elle est de 5 ppmv tandis que sur la gamme de 200 à 1500 ppmv, elle est de 8 ppmv. La sensibilité est donc non linéaire.

Pour des raisons de sécurité, les mesures de monoxyde de carbone ont été effectuées en utilisant une concentration inoffensive pour la santé pour une exposition de moins d'une heure. C'est pourquoi une seule bouteille de CO calibrée à 50 ppmv a été utilisée ici. La purge de la cellule a été effectuée comme auparavant en injectant l'argon. De cette manière une sensibilité calculée de 12 ppmv est obtenue pour le CO.

4) Verre de sulfo-séléniure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{Se},\text{S})_{65}$ dopé Pr^{3+}

Le verre de séléniure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ possède une énergie de phonon centrée autour de 200 cm^{-1} (Figure 28(a)), ce qui entraîne comme nous l'avons indiqué un faible taux de relaxation multiphonon entre les transitions 4f des ions de terres rares rendant cette matrice attractive [29]. Cependant, un problème intrinsèque aux verres de séléniures est la plus faible solubilité des ions terres rares de nature plus ionique que la matrice elle-même comparativement aux sulfures. Ceci se traduit également par des problèmes de cristallisation avec la formation de vitrocéramiques peu propice à la fabrication de fibre optique, à l'origine de pertes optiques et de fissurations lors de l'élaboration de la préforme.

Nous avons alors tenté d'explorer la gamme de matériaux de composition mixte sulfo-séléniures pour tirer le meilleur parti de chaque composition. Notre objectif principal est de pouvoir incorporer une concentration plus importante en terre rare dans le séléniure de départ puisqu'il a été démontré que la solubilité des ions de terres rares est plus élevée dans les verres de sulfures [78]. Un compromis reste donc à trouver entre la concentration plus forte en terre rare que permet un environnement de type sulfure, et le rendement d'émission de ces mêmes terres rares favorisé par la proximité d'une matrice à plus basse énergie de phonon de type séléniure.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

Dans cette partie du manuscrit, la synthèse et la caractérisation de nouvelles matrices sulfo-séléniure dopés Pr³⁺ ont été réalisées afin d'étudier l'effet du taux de soufre dans un verre majoritairement à base de sélénium. Le développement de verres de sulfo-séléniures a été précédemment rapporté dans la littérature pour étudier leurs propriétés en optiques non linéaires et leur photosensibilité par irradiation avec un laser femtoseconde à 810 nm [79-82]. Dans ces travaux, le soufre a été progressivement remplacé par le sélénium dans des verres majoritairement à base de sulfure. Les propriétés physiques et les modifications structurales ont également été étudiées dans le système Ge-Sb-(S, Se) [83], mais aucun travail n'a été réalisé sur des matériaux dopés terres rares à notre connaissance.

Une série de verres de sulfo-séléniures avec différentes quantités de soufre a donc été préparée, tous dopés à 500 ppm Pr³⁺ afin d'étudier l'effet du ratio $\frac{S}{S+Se}$ sur les propriétés spectroscopiques de l'ion Pr³⁺. Les résultats obtenus pour les verres de sulfo-séléniures ont été comparés à celles des verres de sulfure Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ et de séléniure Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ dopés Pr³⁺. Au cours de ces travaux nous avons mis l'accent sur les modifications observées sur deux bandes d'émission centrées à 4,0 μm (³H₆→³H₅) et 4,7 μm (³H₅→³H₄) et leurs durées de vie respective. L'introduction des ions Pr³⁺ dans la matrice de verre peut être réalisée avec du Pr₂S₃ ou du PrCl₃. Les différences entre ces deux voies d'insertion seront également étudiées ici.

❖ Synthèse des matériaux

Les verres sont préparés à partir de réactifs de haute pureté listés dans le Tableau 9. Les compositions vitreuses Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se_{65-x}S_x (x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 13 et 65 %mol.) dopées 500 ppm Pr³⁺ ont été synthétisés par le procédé classique de fusion-trempe.

Tableau 9. Puretés et provenance des produits de départ.

<i>Elément</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Ga</i>	99,99999	Alfa Aesar
<i>Ge</i>	99,999	Umicore
<i>Sb</i>	99,999	Alfa Aesar
<i>S</i>	99,999	Strem (pré-purifié)
<i>Se</i>	99,999	JGI (pré-purifié)
<i>PrCl₃</i>	99,99	Alfa Aesar
<i>Pr₂S₃</i>	99,9 – 99,99	*

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

Le procédé de synthèse est le même que pour tous les verres réalisés précédemment. Les quantités appropriées de chaque élément sont pesées et introduites dans un tube de silice de 7 mm de diamètre dans une boîte à gants sous argon, puis mis sous vide secondaire à environ 10^{-5} mbar avant de sceller l'ampoule. Avant de commencer la réaction à haute température, le soufre et le sélénium sont purifiés par distillation respectivement à 350 °C pendant 30 minutes et 600 °C pendant 2 heures. L'ampoule contenant les réactifs est ensuite chauffée lentement à 950 °C pendant 2 heures dans un four basculant pour assurer la fusion complète des éléments de terres rares dans la matrice vitreuse, puis la température est abaissée à 850 °C pendant 4 heures pour une bonne homogénéisation du mélange fondu. Après cela, la température est abaissée à 650 °C puis l'ampoule est trempée dans l'eau à température ambiante. Pour terminer, les verres sont recuits pendant 3 heures à 270 °C et enfin lentement refroidis jusqu'à température ambiante pour minimiser les contraintes mécaniques engendrées lors de la trempe. De cette façon, des préformes de 7 mm de diamètre et d'environ 9 cm de long sont obtenues puis étirées sous forme de fibre mono-indice de 350 μ m de diamètre. Enfin, des échantillons cylindriques d'épaisseur 4 mm (diamètre = 7 mm) sont préparés et polis avec une finition de 0,3 μ m avec de la poudre d'alumine pour les études spectroscopiques réalisées sur les échantillons massifs.

La composition vitreuse Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se_{64.5}S_{0.5} a été dopée avec 500, 1000 et 1500 ppm Pr³⁺ introduits sous forme de PrCl₃ et Pr₂S₃. Pour les mêmes conditions de synthèse, nous pouvons introduire 1500 ppmw de Pr³⁺ avec PrCl₃ sans observer de cristallisation, alors qu'à la même concentration de Pr₂S₃, la préforme obtenue est cristallisée. Par la suite, le PrCl₃ a été utilisé pour toutes les synthèses des verres de sulfo-séléniures (1 ; 2,5 ; 5 ; 10 et 13% de soufre) puisque la terre rare présente une meilleure incorporation sous cette forme.

❖ Composition, densité et analyse thermique

Les échantillons de sulfo-séléniures ont été caractérisés par analyse dispersive en énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry) avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM-7100F équipé d'un détecteur EDS SDD X-Max^N 80 mm² Oxford Instruments afin de vérifier les compositions réelles des verres. La tension d'accélération du faisceau d'électrons est fixée à 20 kV. La couche K est utilisée pour l'analyse quantitative de Ga et S et la couche L pour Ge, Sb et Se.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

La température de transition vitreuse (T_g) a été mesurée à l'aide d'un appareil TA Instruments DSC Q20 avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, de la température ambiante jusqu'à 500 °C sur des échantillons de masse 8 ± 2 mg dans un creuset en aluminium.

La densité des verres a été mesurée sur des échantillons massifs en utilisant le principe d'Archimède avec une balance analytique Mettler Toledo XS64 à température ambiante dans l'éthanol absolu. Les mesures de densité, de température de transition vitreuse et les résultats de l'analyse EDS sont présentés dans le Tableau 10 pour chaque échantillon préparé en fonction du taux de soufre.

Tableau 10. Température de transition vitreuse (T_g), densité (ρ) et composition déterminée par EDS pour les verres Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se_{65-x}S_x en fonction du taux de soufre x et du ratio S/(S+Se).

Taux de soufre nominal [%at.]	Ratio S/(S+Se) [%]	T_g [±2 °C]	ρ [± 0,005 g.cm ⁻³]	Composition déterminée par EDS [± 0,5 %at.]
0	0	275	4,635	Ga _{5,2} Ge _{20,8} Sb _{9,8} Se _{64,2}
0,5	0,8	276	4,627	Ga _{5,6} Ge _{20,0} Sb _{9,8} Se _{64,6} S _{0,0}
1	1,5	277	4,608	Ga _{5,2} Ge _{20,6} Sb _{9,7} Se _{63,5} S _{1,0}
2,5	3,8	276	4,578	Ga _{5,2} Ge _{20,4} Sb _{9,7} Se _{62,0} S _{2,7}
5	7,7	277	4,505	Ga _{5,0} Ge _{20,5} Sb _{9,5} Se _{59,8} S _{5,2}
10	15,4	280	4,404	Ga _{5,1} Ge _{20,5} Sb _{9,7} Se _{54,3} S _{10,4}
13	20,0	278	4,338	Ga _{5,4} Ge _{20,1} Sb _{9,8} Se _{51,3} S _{13,4}
65	100	293	3,177	Ga _{4,7} Ge _{19,5} Sb _{9,7} S _{66,1}

La température de transition vitreuse augmente de 275 à 293 °C avec le taux de soufre dans le verre. Pour les échantillons contenant de 0,5 à 13% de soufre les T_g évoluent peu, de 275 à 280°C ce qui n'est pas significatif compte tenu de la précision de mesure de l'appareil. En ce qui concerne la température de cristallisation, on n'observe pas de pic exothermique (et donc de température de début de cristallisation T_x) sur les courbes enregistrées jusqu'à 500 °C. À propos de la densité, les valeurs diminuent de 4,635 g.cm⁻³ à 3.177 g.cm⁻³ avec l'augmentation du taux de soufre. Cette diminution est attendue puisque la masse volumique du soufre (2,07 g.cm⁻³) est inférieure à celle du sélénium (4,79 g.cm⁻³).

Les compositions déterminées par l'analyse EDS montrent que la stœchiométrie est globalement respectée pour tous les échantillons. La concentration de 500 ppm de Pr³⁺ est trop faible pour être quantifiée par cette technique. Une petite perte de sélénium de 0,7-0,8% est observée pour les sulfo-séléniures contenant 10 et 13% de S et pour le

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

verre de sélénure pur, mais ces différences sont très proches de la précision de mesure. Les analyses du Ga, Ge et Sb correspondent aux valeurs nominales. Surtout ces résultats montrent que le soufre est bien introduit dans les verres de sulfo-séléniures. Cependant pour l'échantillon contenant 0,5% de S, nous n'avons pas d'information sur la concentration réelle car cette valeur correspond à la précision de mesure ($\pm 0,5\%$). Le verre de sulfure pur présente un léger excès de soufre d'environ 1%.

❖ Analyse structurale

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés à température ambiante avec un spectromètre Raman LabRAM HR800 Horiba Scientific Jobin-Yvon couplé à un microscope confocal, utilisant une diode laser XTRA II TOPTICA Photonics AG à 785 nm comme source d'excitation. Les spectres sont enregistrés sur des échantillons massifs, sur une plage spectrale allant de 100 à 550 cm^{-1} . Des filtres à densité neutre (ND) sont utilisés pour diminuer l'intensité du faisceau laser, typiquement quelques mW. Cette procédure permet d'éviter les effets thermiques induits par une absorption élevée qui modifient ainsi le réseau vitreux des échantillons photosensibles.

Afin de contrôler l'homogénéité structurale à l'issue de la synthèse, une préforme $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64}\text{S}_1$ dopée avec 500 ppm de Pr^{3+} (Figure 37(a)) a été découpée et polie en 12 échantillons cylindriques avec la même procédure décrite précédemment (Figure 37(b)). Les spectres Raman de ces échantillons ont été enregistrés dans le but d'observer d'éventuelles inhomogénéités structurales le long de la préforme (Figure 38).

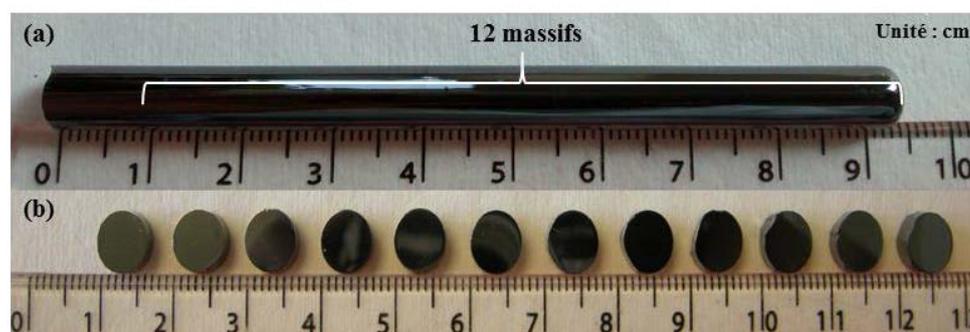


Figure 37. Photographie de la préforme $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64}\text{S}_1$: 500 ppm Pr^{3+} de 7 mm de diamètre avant (a) et après découpage en 12 disques de 4 mm d'épaisseur (b).

Les spectres de diffusion Raman présentés à la Figure 38 ne révèlent pas d'inhomogénéité structurale le long de la préforme $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64}\text{S}_1$ dopée avec 500 ppm de Pr^{3+} .

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

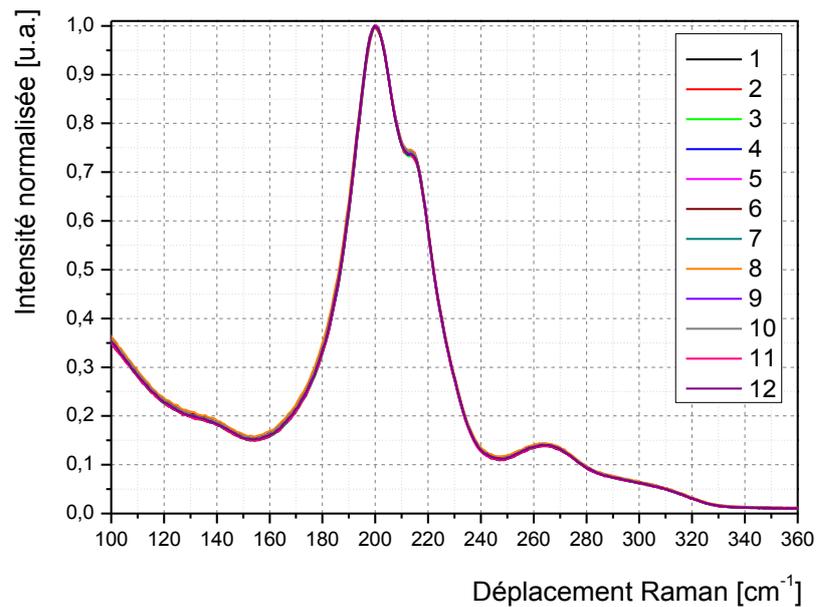


Figure 38. Spectres de diffusion Raman des douze échantillons massifs issus de la même préforme $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64}\text{S}_1$ présentée à la Figure 37.

D'autre part, trois spectres ont également été enregistrés radialement en différents endroits sur chacun des douze échantillons. Cette expérience a permis de vérifier l'homogénéité transversale de la préforme. Ces résultats signifient que le profil thermique est adapté à l'obtention d'une préforme homogène. La Figure 39 montre les spectres de diffusion Raman du verre de sélénium pur $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ et des sulfoséléniures pour 0.5%, 5% et 13% de S, par rapport au sulfure pur $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

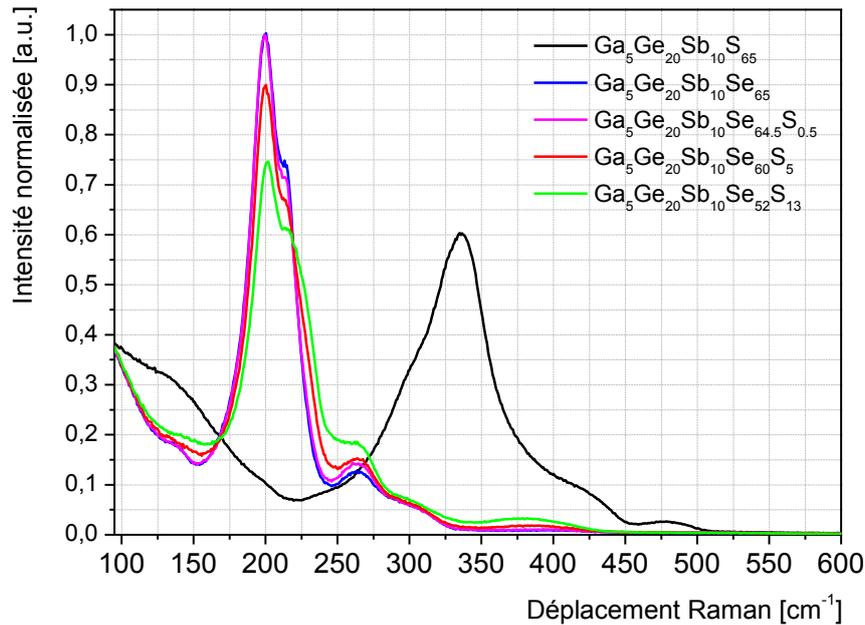


Figure 39. Spectres de diffusion Raman des verres de sélénure et de sulfure purs $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}(\text{S})_{65}$ comparés aux verres de sulfo-séléniures $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{Se}, \text{S})_{65}$ pour 0,5 ; 5 et 13% (at.) de soufre.

Tout d'abord, la Figure 39 montre un déplacement du pic Raman le plus intense entre le sélénure pur (200 cm^{-1}) et le sulfure pur (335 cm^{-1}). Le spectre Raman du verre de sulfure pur est observé entre 225 cm^{-1} et 510 cm^{-1} (Figure 39). Selon la littérature, ce spectre est composé de sept pics; le premier à 258 cm^{-1} est attribué à l'étirement des liaisons homopolaires Ge-Ge [84]. L'épaule située à 295 cm^{-1} correspond au mode d'étirement symétrique des pyramides $[\text{SbS}_{3/2}]$ [70]. La troisième bande est la plus intense, centrée à 335 cm^{-1} et associée au mode d'étirement symétrique des tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$ liés par les sommets [85]. Cette bande est plus large en raison de la présence d'un pic à environ 320 cm^{-1} caractéristique de l'étirement symétrique des tétraèdres $[\text{GaS}_{4/2}]$ [70] et un autre à 375 cm^{-1} qui se réfère au mode compagnon des vibrations Ge-S dans le cas de deux tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$ probablement liés par les arêtes [86]. La bande à 425 cm^{-1} est attribuée aux entités $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$ liées aux tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$ connectés par les sommets [29]. Le dernier petit pic à 475 cm^{-1} est attribué aux vibrations de liaison S-S [87].

Pour le verre de sélénure pur, le pic le plus intense situé à 200 cm^{-1} est attribué au mode d'étirement symétrique des tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ liés par leurs sommets [88]. L'élargissement de cette bande est dû à la présence de deux épaulements. L'un à 190 cm^{-1} correspond à l'étirement des liaisons Sb-Se dans les entités pyramidales $[\text{SbSe}_{3/2}]$ [84].

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

L'autre à 215 cm^{-1} est considéré comme le mode compagnon des unités tétraédriques $[\text{GeSe}_{4/2}]$ partageant leurs arêtes [86]. Les liaisons Se-Se entre deux tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ sont corrélées au petit pic à 265 cm^{-1} [89]. L'accroissement de cette bande traduit un certain excès de sélénium par rapport à la composition stœchiométrique dans les échantillons de verres de sulfo-séléniures.

Pour tous les verres mixtes Se/S synthétisés dans cette étude, l'allure générale des spectres est fort logiquement proche de celle observée pour le séléniure pur. En effet la concentration relativement faible de soufre et le fait que les séléniures présentent une efficacité de diffusion supérieure aux entités sulfures ne nous permet pas de discerner clairement les bandes associées aux modes de vibration des entités purement sulfures. La décroissance des pics à 200 et 215 cm^{-1} s'explique naturellement par la diminution du taux de sélénium dans la matrice au profit du soufre. Un léger déplacement de la bande prépondérante vers les plus grandes énergies est observé sur les spectres des verres de sulfo-séléniures, lié à la formation d'entités structurales mixtes Se/S. Ce phénomène s'explique par une insertion du soufre dans la matrice séléniure par une substitution partielle des atomes Se par S dans les unités structurales préexistantes. Le pic émergent à 375 cm^{-1} est caractéristique de la vibration des liaisons Ge-S entre deux tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$ liés par les arêtes [90]. Cette bande croît lentement avec l'augmentation du taux de soufre. Pour 13% de S, on observe clairement la présence de ce pic. Dans la matrice vitreuse, les atomes de soufre se placent donc préférentiellement dans l'environnement du germanium pour former des tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$, sans doute des tétraèdres mixtes $[\text{Ge}(\text{Se},\text{S})_{4/2}]$. Par ailleurs, il est intéressant et surprenant que concomitamment la bande à 265 cm^{-1} associée à des ponts Se-Se entre tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ continue à croître alors que le taux de Se diminue. L'introduction du soufre dans la matrice tendrait à dé-réticuler le réseau de tétraèdre $[\text{GeSe}_{4/2}]$ tout en réticulant celui des tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$ (croissance de la bande à 375 cm^{-1}). Ces spectres semblent donc montrer que Se et S privilégient un mode de connexion différent entre polyèdres et que ces deux anions ne se substituent certainement pas de façon strictement homogène dans le réseau vitreux. Ce résultat suggère que la formation d'entités structurales mixtes Se/S se produit. D'autre part nous n'observons pas de pic à 165 cm^{-1} dans les verres de sulfo-séléniures, ce qui indique une absence de liaisons homopolaires Sb-Sb, mais également Ge-Ge et Ga-Ga dans les entités structurales $[\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}]$ et $[\text{Ga}_2\text{Se}_{6/2}]$ [88, 89, 91, 92]. De plus, les masses molaires du gallium et du germanium étant très proches

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

(69,72 et 72,59 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement) il est difficile de les différencier sur les spectres Raman.

❖ Pertes optiques

La méthode utilisée pour l'enregistrement des pertes optiques est identique à celle appliquée sur les fibres de sélénure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopée Pr^{3+} . La courbe d'atténuation entre 1,4 et 9 μm pour la fibre sulfo-sélénure contenant 0,5% de S dopée avec 500 ppm de Pr^{3+} ($\phi=350 \mu\text{m}$) est représentée Figure 40.

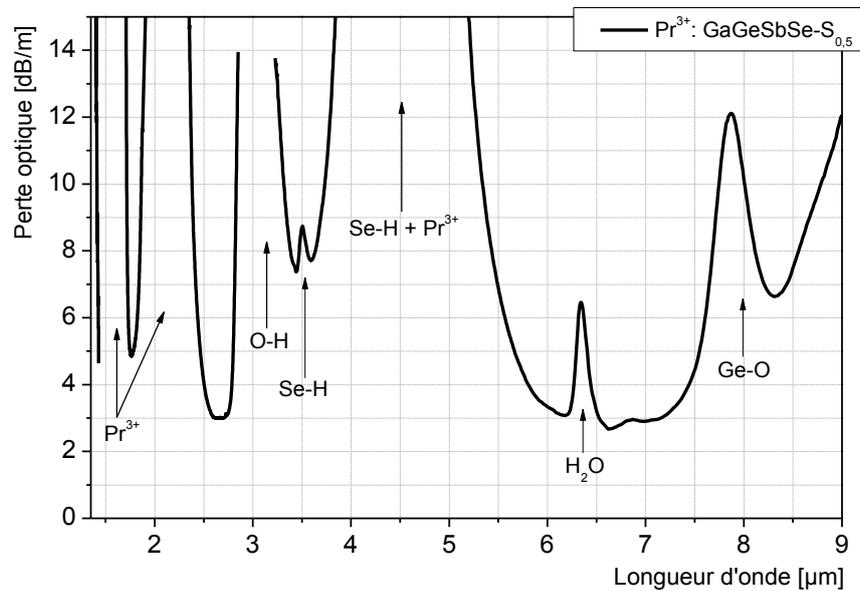


Figure 40. Courbe d'atténuation de la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64.5}\text{S}_{0.5}$ dopé 500 ppm Pr^{3+} (PrCl_3).

Cette fibre affiche un minimum de perte de 2,7 dB/m à 6,62 μm . Les bandes d'absorptions à 1,5 μm , 1,6 μm , 2 μm et 4,5 μm correspondent aux absorptions de l'état fondamental $^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} vers les niveaux d'énergie $^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3$, [$^3\text{F}_2$, $^3\text{H}_6$] et $^3\text{H}_5$ respectivement. Les bandes d'absorption présentes à 2,9 μm , 3,5 μm , 6,3 μm et 7,9 μm sont attribuées aux absorptions d'impuretés extrinsèques. Les impuretés d'oxydes relativement élevées (O-H, H_2O et Ge-O) comme cela a été observé dans les fibres sélénures $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopée Pr^{3+} (Figure 32) pourraient en partie s'expliquer par l'utilisation de PrCl_3 qui est un composé hygroscopique.

❖ Propriétés spectroscopiques et calculs Judd-Ofelt

Tout d'abord, les sections efficaces d'absorption ont été déterminées pour les échantillons de sulfo-sélénures massifs $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{Se}, \text{S})_{65}$ dopés Pr^{3+} (PrCl_3), puis

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

un calcul selon la méthode de Judd-Ofelt standard a été réalisé [73-76]. Cette méthode permet d'estimer les rapports de branchements (β) et les durées de vie radiative (τ_{rad}) en fonction du taux de soufre et fournit également un outil pour estimer le rendement quantique radiatif (η) lorsqu'il est combiné avec les mesures de durée de vie expérimentales (τ_{exp}) via la relation $\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}}$. Du fait des nombreuses approximations faite lors de la détermination des paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , notamment lors de la détermination des sections efficaces d'absorption, on obtient des incertitudes élevées pouvant aller jusqu'à 35% sur les valeurs obtenues [93]. Il est donc nécessaire de porter un regard critique quant à l'interprétation des résultats des calculs Judd Ofelt pour l'ion Pr^{3+} . De nombreuses théories dites « Judd Ofelt modifié » ont été développées pour tenter de s'affranchir de certaines approximations effectuées dans le cas de la méthode « Judd Ofelt standard » [94-100]. Cependant P. Goldner a démontré que les meilleurs résultats sont obtenus avec la méthode standard pour l'ion Pr^{3+} [76]. Les calculs de Judd-Ofelt ont été effectués à partir des intégrales des sections efficaces d'absorption sur les transitions identifiées, compte tenu des bandes d'absorption $^3\text{F}_{3,4}$ et $^3\text{F}_2\text{-}^3\text{H}_6$ qui se chevauchent. Comme cela a été réalisé par M. Olivier et al. dans un précédent travail sur les verres ZBLA dopés Pr^{3+} [77], une somme de fonctions pseudo-Voigt a été utilisée ici pour reproduire la forme de la bande d'absorption. Les sections efficaces d'absorption calculées pour les verres $\text{GaGeSbSe-S}_{0.5}$ et GaGeSbSe-S_{13} dopés 500 ppm Pr^{3+} sont rapportées à la Figure 41 et comparées aux verres purement à base de soufre et de sélénium.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

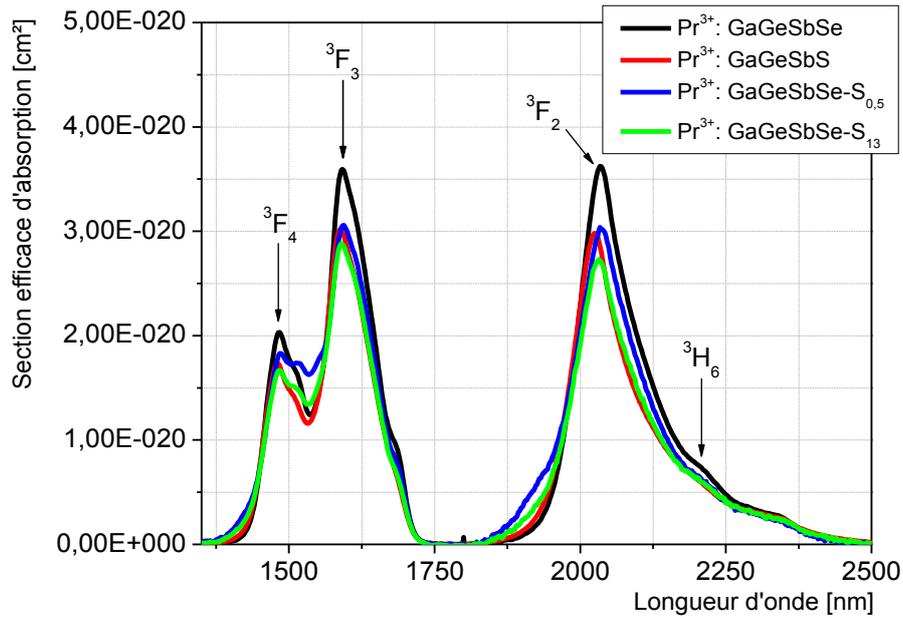


Figure 41. Sections efficaces d'absorption des verres GaGeSbSe-S_{0,5} et GaGeSbSe-S₁₃ dopés 500 ppm Pr^{3+} par rapport à celles des verres de sélénure et de sulfure purs.

Pour les verres de sélénure et de sulfure purs, la section efficace d'absorption du Pr^{3+} à 1,59 μm (niveau 3F_3) diminue respectivement de $3,5 \cdot 10^{-20}$ cm^2 à $3,0 \cdot 10^{-20}$ cm^2 . En théorie celle du verre de sulfo-sélénure se situe entre ces deux valeurs. Cependant la valeur calculée pour le verre Pr^{3+} : GaGeSbSe-S_{0,5} est de $3,0 \cdot 10^{-20}$ cm^2 avec l'utilisation de PrCl_3 ou Pr_2S_3 comme réactif de départ. De plus l'échantillon Pr^{3+} : GaGeSbSe-S₁₃ montre une section efficace d'absorption de $2,9 \cdot 10^{-20}$ cm^2 à la même longueur d'onde (3F_3 à 1,59 μm). La section efficace d'absorption du verre de sulfo-sélénure contenant 0,5% de soufre est similaire à celle du verre de sulfure. Pour l'échantillon contenant 13% de soufre, la section efficace d'absorption est légèrement inférieure à celle du verre de sulfure. Ce phénomène s'observe également sur les bandes 3F_4 , 3F_3 , 3F_2 et 3H_6 présentées à la Figure 41.

A partir de ces sections efficaces d'absorption, les calculs Judd-Ofelt correspondants ont été effectués. Les résultats obtenus pour les matériaux dopés au PrCl_3 sont résumés dans le Tableau 11.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

Tableau 11. Paramètres Judd-Ofelt, durées de vie calculées et rapports de branchements tirés de la théorie de Judd-Ofelt en fonction du taux de soufre.

Taux de soufre [%at.]	Paramètres Judd-Ofelt [10^{-20} cm^2]			Durée de vie calculée [ms]		Rapport de branchement
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	${}^3\text{H}_6$	${}^3\text{H}_5$	${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$
0	7,8	4,8	7,7	4,8	10,5	0,42
0,5	7,4	3,0	7,4	4,7	11,6	0,44
1	2,1	0	8,7	4,4	12,4	0,40
2,5	0,1	2,5	7,8	4,6	13,1	0,41
5	5,5	2,6	5,4	6,1	15,3	0,45
13	1,7	8,0	4,1	6,1	15,5	0,45
65	7,1	2,1	8,7	6,7	15,9	0,41

L'ajustement par la méthode des moindres carrés dans le cas de Pr^{3+} conduit à des paramètres $\Omega_{2,4,6}$ très différents, mais les forces de transitions calculées restent globalement proches entre toutes les compositions et donc ne reflètent pas ces variations. Les calculs de Judd-Ofelt montrent une augmentation de la durée de vie radiative avec le taux de soufre. Ceci est dû à la réduction de la section efficace d'absorption associée, qui conduit à une plus faible probabilité de décroissance et donne une durée de vie de fluorescence calculée plus élevée. Ces calculs montrent une variation négligeable du rapport de branchement ${}^3\text{H}_6$ - ${}^3\text{H}_5$ qui se situe entre 40 et 45%. Le rapport de branchement de la transition ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ est en moyenne de 42% pour les valeurs présentées dans le Tableau 11 et ne dépend pas du taux de soufre.

❖ Durée de vie de fluorescence

L'enregistrement des courbes de déclin de fluorescence est réalisé avec un montage identique à celui utilisé pour les mesures sur les échantillons de séléniures dopés praséodyme. La durée de vie de la fluorescence est déterminée pour un taux de dopage fixe de 500 ppm Pr^{3+} en fonction du taux de soufre, les résultats sont rapportés sur la Figure 42. Les temps de vie de fluorescence pour un verre dopé avec PrCl_3 et un autre avec Pr_2S_3 sont comparés pour un dopage identique de 500 ppm Pr^{3+} dans la matrice sulfo-séléniure $\text{GaGeSbSe-S}_{0,5}$, ce qui est également rapporté sur la Figure 42.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

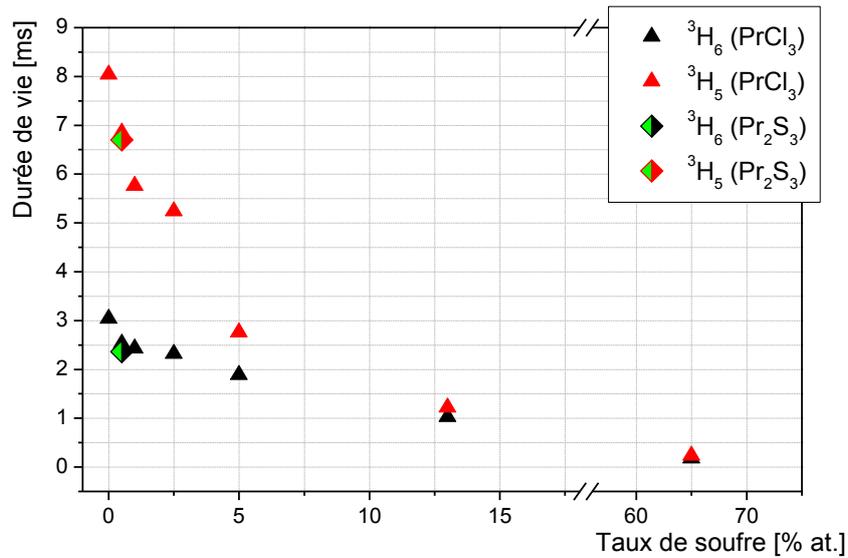


Figure 42. Durées de vie expérimentales des niveaux $^3\text{H}_5$ et $^3\text{H}_6$ pour les échantillons dopés 500 ppm Pr^{3+} en fonction de la concentration en soufre, et en utilisant PrCl_3 ou Pr_2S_3 pour le verre 0,5% S.

Tout d'abord, les durées de vie de fluorescence en utilisant PrCl_3 et Pr_2S_3 sont équivalentes pour le verre 0,5% S dopé 500 ppm Pr^{3+} . Une valeur légèrement inférieure dans le cas de Pr_2S_3 est observée mais cette faible variation n'est pas significative. Ces résultats confirment donc que la durée de vie de la fluorescence est indépendante de l'utilisation de PrCl_3 ou Pr_2S_3 comme produit de départ.

La Figure 42 montre que les durées de vie des niveaux $^3\text{H}_6$ et $^3\text{H}_5$ diminuent en augmentant le taux de soufre. La durée de vie du niveau $^3\text{H}_6$ ne diminue pas dans les mêmes proportions que le niveau $^3\text{H}_5$. En effet, ce dernier est beaucoup plus affecté par la présence de soufre que le niveau $^3\text{H}_6$. Même pour de faible concentration de soufre (0,5% S), la durée de vie de fluorescence du niveau $^3\text{H}_5$ diminue rapidement. Par exemple elle passe de 8,0 ms pour le verre de sélénium pur à 5,3 ms pour le verre contenant 2,5% S, puis elle passe à 2,8 ms pour le verre à 5% S. L'impact de la concentration de soufre semble moins important sur les valeurs du niveau $^3\text{H}_6$. En effet elle diminue de 3,0 ms à 1,9 ms pour le verre de sélénium et le verre à 5% de S, respectivement. Ce phénomène indique qu'une forte interaction se produit entre les ions des terres rares et l'environnement sulfure dans la matrice vitreuse.

Les durées de vie pour l'échantillon de sulfure pur 500 ppm Pr^{3+} : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ sont de l'ordre de quelques centaines de microsecondes pour les deux niveaux $^3\text{H}_5$ et $^3\text{H}_6$. Ces valeurs de temps de vie proches de la milliseconde sont déjà

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

atteintes pour les verres de sulfo-séléniures contenant plus de 10% de soufre. Au-dessus de ce taux de soufre, les durées de vie sont très comparables à celles obtenues pour le verre à base de soufre.

À partir de ces mesures de durée de vie, le rendement quantique η a été calculé en faisant le rapport entre la durée de vie expérimentales τ_{exp} et la durée de vie calculé τ_{th} selon la relation $\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{th}}$.

Tableau 12. Durées de vie expérimentales τ_{exp} , théoriques τ_{th} (obtenues à partir de l'analyse Judd Ofelt) et rendements quantiques η en fonction de la concentration en soufre dans les verres de sulfo-séléniures dopés 500 ppm Pr³⁺ (PrCl₃).

Taux de soufre [at.%]	Durée de vie expérimentale [ms]		Durée de vie théorique [ms]		η	
	³ H ₆	³ H ₅	³ H ₆	³ H ₅	³ H ₆	³ H ₅
0	3,04	8,04	4,8	10,5	0,63	0,77
0,5	2,53	6,85	4,7	11,6	0,54	0,59
1	2,43	5,76	4,4	12,4	0,55	0,46
2,5	2,32	5,24	4,6	13,1	0,50	0,40
5	1,89	2,76	6,1	15,3	0,31	0,18
13	1,03	1,22	6,1	15,5	0,17	0,08
65	0,20	0,23	6,2	15,9	0,03	0,01

Les rendements quantiques rapportés dans le Tableau 12 ont été déterminés à partir des durées de vie expérimentales et calculées (Tableau 11). Globalement, le rendement quantique diminue à mesure que le taux de soufre augmente. Il décroît drastiquement pour les verres contenant plus de 2,5% de S. En dessous de ce taux de soufre, le rendement quantique est supérieur à 40% et il chute en dessous de 20% pour le verre de sulfo-séléniure contenant 13% de S.

❖ Photoluminescence des verres massifs

Les spectres d'émission moyen IR des verres 500 ppm Pr³⁺ : Ga₅Ge₂₀Sb₁₀(Se, S)₆₅ ont été enregistrés sous excitation à l'aide d'une diode laser Lumics LU1470D170 avec une puissance de 1,2 W à 1470 nm. Un filtre passe-haut avec une longueur d'onde de coupure à 3,3 μ m est placé devant les fentes des entrées du monochromateur. Le signal émis est collecté en utilisant une configuration classique de mesure de fluorescence en réflexion. Elle consiste en un détecteur Hamamatsu InAsSb refroidi à l'azote liquide combiné avec une détection synchrone et un préamplificateur.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

Les spectres d'émission enregistrés sur les verres $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64.5}\text{S}_{0.5}$ dopés 500 ppm Pr^{3+} préparés à partir de PrCl_3 ou Pr_2S_3 sont présentés à la Figure 43(a). La large bande d'émission entre 3,5-5,5 μm est attribuée aux transitions ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ (4,0 μm) et ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (4,7 μm) (Figure 43(c)). La bande d'absorption à 4,2 μm est associée au CO_2 atmosphérique (≈ 400 ppmv) présent dans le trajet optique, témoignant ainsi de la capacité de ces matériaux à détecter le CO_2 . L'intensité d'émission la plus élevée est observée à 4,7 μm . La Figure 43(b) montre l'émission des verres de sulfure, sélénium et sulfo-sélénium massifs dopés 500 ppm Pr^{3+} (PrCl_3) en fonction du taux de soufre. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'émission maximale situé 4,7 μm pour faciliter leur interprétation.

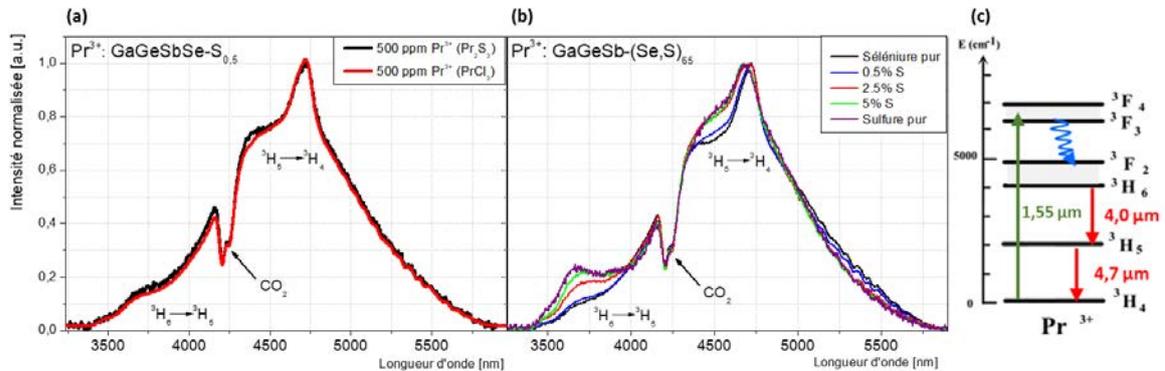


Figure 43. (a) Spectres d'émission normalisés à 4,7 μm du verre massif $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64.5}\text{S}_{0.5}$ dopé 500 ppm Pr^{3+} avec Pr_2S_3 et PrCl_3 . (b) Spectres d'émission normalisés à 4,7 μm en fonction du taux de soufre (%at) dans les verres de sulfo-sélénures, tous les échantillons sont dopés avec 500 ppm Pr^{3+} . (c) Schéma de pompage simplifié à 1470 nm de l'ion Pr^{3+} montrant les deux transitions principales observées sur les spectres.

Comme le montre la Figure 43(a), l'utilisation de PrCl_3 ou Pr_2S_3 pour la préparation des verres contenant 0,5% de soufre conduit aux mêmes spectres d'émission.

En ce qui concerne l'émission des verres de sulfo-sélénures (Figure 43(b)), les principales différences se situent à 3600 nm et 4500 nm. Pour de faibles quantités de soufre (0,5% S), la forme du spectre de luminescence est globalement la même que celle du verre de sélénium pur. Pour l'échantillon contenant 2,5% de S, le spectre d'émission présente une forme intermédiaire entre celui du verre de sélénium et celui du verre de sulfure. Pour tous les taux de soufre supérieurs à 5%, les spectres d'émission sont proches de celui du verre de sulfure pur. Aussi, pour des ratios de soufre supérieurs à 7,7% (pour 92,3% de Se) la terre rare semble s'entourer préférentiellement d'atomes de soufre dans sa première sphère de coordination. Celle-ci comprend en moyenne 7 à 8

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

atomes de soufre pour les ions de terres rares telles que l'erbium ou le dysprosium [70, 78]. Compte tenu de la faible proportion de soufre, ce résultat confirme que les terres rares introduites au degré d'oxydation +3, privilégient les environnements localement plus ioniques assurés par la présence de soufre. Il convient de noter ici que la longueur d'onde du pic d'émission le plus intense passe de 4,67 μm pour le verre de sulfure à 4,71 μm pour le verre de sélénure.

❖ Photoluminescence des fibres

La Figure 44(a) montre le spectre d'émission de la composition contenant 0,5% de S pour le verre massif et celui de la fibre obtenu à partir de la même préforme. Sur cette figure, une luminescence plus intense est observée pour la fibre, cependant l'impact des impuretés S-H à 4,0 μm et Se-H à 4,5 μm est plus important car la longueur d'interaction est plus grande, induisant une absorption plus marquée. La Figure 44(b) représente les spectres d'émissions des fibres sulfo-sélénures, pour une longueur fixée à 125 mm, en fonction du taux de soufre. Tous les matériaux sont dopés avec 500 ppm Pr^{3+} .

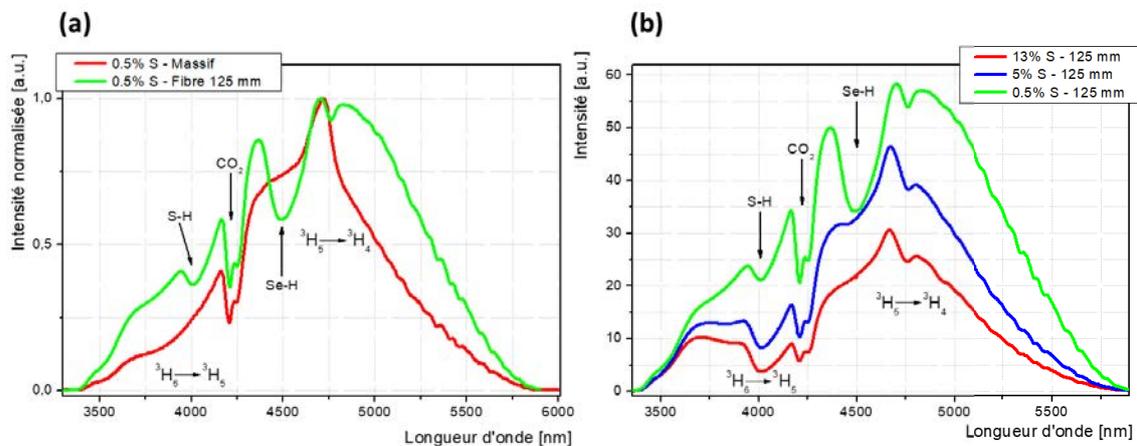


Figure 44. (a) Spectres d'émissions enregistrés sur verre massif et sur fibre (125 mm) pour l'échantillon de sulfo-sélénure 0,5% S dopé avec 500 ppm de Pr^{3+} . (b) Spectres d'émissions enregistrés sur fibre (125 mm) en fonction du taux de soufre, tous les matériaux sont dopés avec 500 ppm de Pr^{3+} .

Sur la Figure 44(b), les spectres d'émissions montrent différentes intensités d'émissions et de réabsorptions. L'émission à 4,5 μm de la fibre 0,5% S est fortement affectée par la réabsorption de la liaison Se-H, ce qui n'est pas observé dans les spectres 5% et 13% S. L'absorption de la liaison S-H centrée à 4,0 μm est d'avantage visible sur les fibres contenant plus de soufre. Tous les spectres montrent à 4,2 μm l'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique présent sur le parcours optique entre l'extrémité de

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

sortie de la fibre et la fenêtre d'entrée du détecteur. Comme il a déjà été établi pour les verres massifs, le spectre d'émission des fibres Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se_{64,5}S_{0,5} dopés 500 ppm Pr³⁺ ne varie pas selon que le praséodyme est incorporé sous la forme de chlorure (PrCl₃) ou de sulfure (Pr₂S₃).

L'intensité d'émission des fibres est plus importante quand la concentration en soufre diminue. En effet la luminescence de la fibre de sélénure est en moyenne deux fois supérieure à celle de la fibre sulfure sur la totalité du spectre [29]. Ceci peut s'expliquer par une durée de vie de fluorescence plus faible dans les verres de sulfures et donc un rendement quantique réduit, entraînant alors une chute du signal infrarouge émis. L'intensité d'émission est la plus élevée pour la fibre contenant 0,5% de soufre.

Malgré des durées de vie des niveaux ³H₅ et ³H₆ du Pr³⁺ légèrement plus faibles que dans le verre de sélénure, la composition Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se_{64,5}S_{0,5} présente un bon compromis entre les variations des propriétés de luminescence et une synthèse plus aisée. De plus cette quantité de soufre permet de faciliter la mise en forme en éliminant les risques de casse du matériau lors du fibrage. Parmi les verres de sulfo-sélénure, le taux de dopage de 500 ppm de Pr³⁺ présente les meilleures valeurs de durées de vie. C'est pourquoi la composition Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se_{64,5}S_{0,5} dopé avec 500 ppm de Pr³⁺ (PrCl₃) a été choisie pour les essais de détection de CO₂.

❖ Résultats des tests de détection de CO₂

Etant donné les résultats positifs en terme d'insertion de terre rare et d'amélioration de la préforme de verre, des mesures de détection de CO₂ ont été effectuées avec une fibre sulfo-sélénure contenant 0,5% de soufre. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Florent Starecki (ISCR/CIMAP), le montage est identique à celui utilisé pour les mesures avec les fibres de sélénures. La Figure 45 rapporte le résultat de détection d'une concentration calibrée à 200 ppmv de CO₂.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

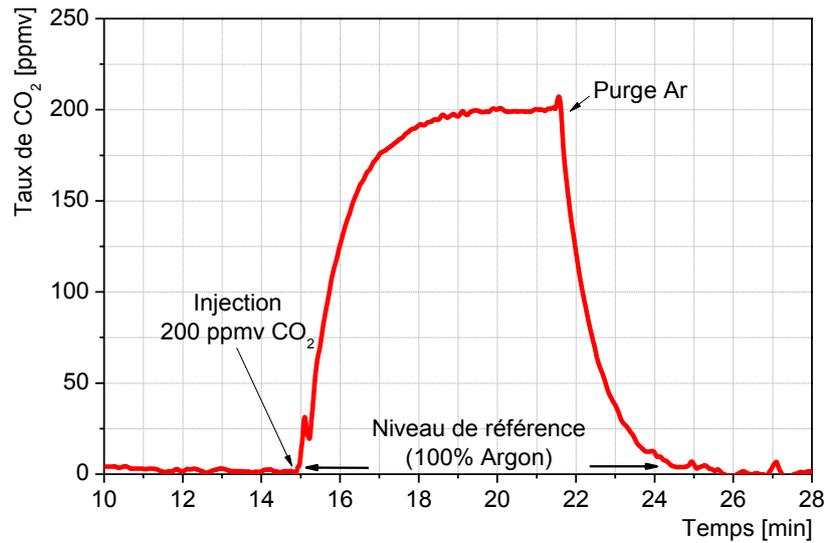


Figure 45. Détection de 200 ppmv de CO_2 calibré avec une fibre sulfo-séléniure contenant 0,5% de S.

Tout d'abord une purge à l'argon est réalisée, une fois que le niveau de référence est stabilisé, l'injection de CO_2 est effectuée. Pour terminer, le système est purgé une nouvelle fois à l'argon. Avec ce type de fibre, une sensibilité calculée de 5 ppmv est obtenue sur une concentration de 200 ppmv de CO_2 .

Cet essai démontre le fort potentiel des fibres de sulfo-séléniures dopés Pr^{3+} pour la détection de CO_2 . La synthèse de préformes est plus aisée avec l'obtention d'un long barreau homogène et la mise en forme du matériau est plus confortable grâce à une meilleure stabilité thermique. La sensibilité obtenue lors du test présenté à la Figure 45 est comparable à celle avec les fibres de séléniures (Figure 36), malgré des durées de vie et sections efficaces d'absorption légèrement inférieures. C'est pourquoi la quantité de soufre à introduire dans le verre de sulfo-séléniure est relativement faible (inférieure à 5%) pour ne pas trop détériorer les propriétés de luminescence et conserver une bonne sensibilité de détection.

5) Perspectives de purification

❖ Synthèse des matériaux

Nous avons pu noter les valeurs de rendements quantiques qui diminuent fortement avec les sulfures comparativement aux séléniures. Cela peut s'expliquer en partie par les énergies de phonons différentes de ces deux matrices mais surtout par des soucis de

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

purification des matériaux présentant des impuretés principalement [S-H] et [Se-H] très résonnantes en termes d'énergie vibrationnelle avec les transitions impliquées dans la luminescence dans le moyen IR. Afin de réduire la présence d'impuretés dans le verre séléniure qui présente le plus fort potentiel, un nouveau procédé de purification a été testé pour les limiter et ainsi réduire les probabilités de relaxation non-radiative. Pour cela, une distillation dynamique sous vide a été effectuée sur la préforme préalablement synthétisée (barreau père). Le but étant de distiller tout le verre après avoir ajouté des piègeurs chimiques (Al et TeCl_4) pour éliminer les impuretés résiduelles [101-105]. Les quantités de piègeurs ont été choisies à partir de la littérature sur les systèmes Ge-Se et Ge-As-Se [106, 107]. Puis plusieurs tests ont été effectués afin de déterminer les concentrations optimales de piègeurs afin d'éliminer les impuretés.

Le tétrachlorure de tellure va réagir avec les impuretés carbonées et hydrogénées pour former respectivement du CCl_4 et de l' HCl . Ces deux composés peuvent être éliminés facilement car ils possèdent des tensions de vapeur élevées comparés aux éléments constituant le verre sous un pompage dynamique. La Figure 46 montre les courbes pressions / températures de ces deux éléments. A titre d'exemple, sous une température de 20°C , les pressions de vapeur saturante du CCl_4 et HCl sont de 12 et 4238 kPa, respectivement. Autrement dit, ces deux produits passent à l'état vapeur en dessous des pressions indiquées. Sachant que le procédé de distillation est réalisé sous un vide de 10^{-6} kPa (10^{-5} mbar), le CCl_4 et HCl se trouveront dans le piège à impuretés, refroidi à l'azote liquide, situé à l'entrée de la pompe (Figure 47).

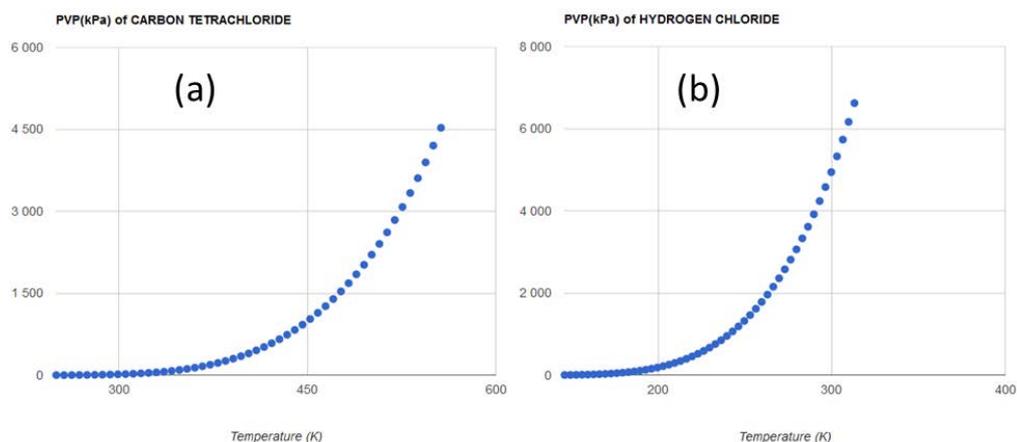


Figure 46. Pressions de vapeur saturante de (a) CCl_4 (b) HCl issues de la base de données CHERIC (Chemical Engineering and Materials Research Information Center).

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

L'aluminium va réagir, quant à lui, avec les impuretés d'oxydes (Ge-O et O-H) pour former de l'alumine qui est un composé réfractaire avec une tension de vapeur très basse, ainsi l' Al_2O_3 formé ne passera pas à l'état gazeux et pourra être éliminé par distillation du verre. La Figure 47 présente le montage en silice utilisé pour la distillation dynamique sous vide du verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$.

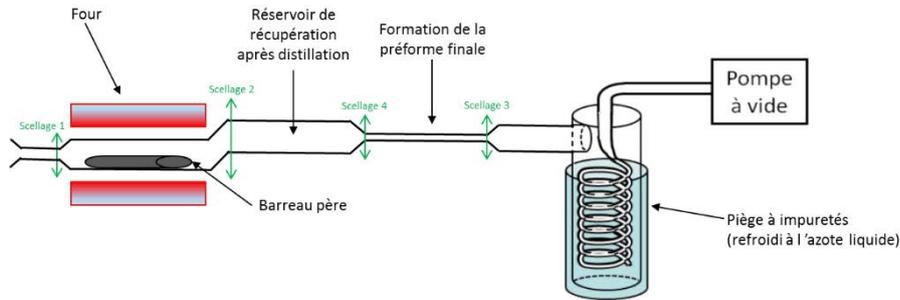


Figure 47. Schéma du montage en silice utilisé pour la distillation dynamique sous vide.

Le barreau père contenant les piègeurs est préalablement synthétisé à 850°C selon le même procédé que celui du verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ dopé Pr^{3+} , puis il est placé dans le réservoir de gauche avant d'effectuer le scellage 1. La préforme est chauffée progressivement jusqu'à 1000°C dans un four tubulaire, sous un vide de 10^{-5} mbar. Les éléments constituant le verre vont passer à l'état vapeur et se condenser dans le réservoir de récupération qui est à température ambiante. Les premières vapeurs apparaissent à 350°C , puis une ébullition du verre fondu est observée à environ 600°C . Cependant la présence de Ga_2Se_3 dans le verre nécessite de monter jusqu'à 1000°C pendant une heure. Une fois la distillation terminée, les scellages 2 et 3 sont réalisés. Ensuite le verre est ré-homogénéisé suivant le même profil thermique pour former la préforme finale, puis le scellage 4 est effectué.

Cette méthode est déjà utilisée sur des verres de chalcogénures ne contenant pas de gallium, car en effet cet élément et ses composés dérivés Ga_2Se_3 et Ga_2S_3 ont des tensions de vapeur très basses, ce qui nécessite un vide secondaire et une température très haute pour pouvoir les passer à l'état de vapeur. C'est pourquoi dans un premier temps, le verre de séléniure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ non dopé a été distillé afin de vérifier la faisabilité du procédé de synthèse sur un verre contenant du gallium. La composition $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ a été synthétisée suivant la technique de distillation avec des concentrations de piègeurs de 100 ppm Al et 1000 ppm TeCl_4 . Ce verre a été fibré puis

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

comparé à celui synthétisé en suivant le procédé classique détaillé à la section « Synthèse des matériaux » des verres de séléniures dopés Pr³⁺.

❖ Analyse thermique et composition

Des mesures DSC ont été effectuées sur ces deux échantillons en suivant le même procédé que celui appliqué aux verres de sulfo-séléniures. Les températures de transition vitreuse mesurées sont de 275 et 277°C pour les échantillons sans et avec distillation (100 ppm Al et 1000 ppm TeCl₄), respectivement. La différence observée entre ces deux valeurs de T_g rentre dans la précision de mesure de l'appareillage (±2°C). Les résultats de l'analyse de composition par EDS sur les échantillons synthétisés avec et sans distillation sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13. Résultats de l'analyse de composition par EDS sur le verre Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ (%at.) non dopé avec et sans distillation.

Concentration de piègeurs [ppm]	Ga [±0,5 %at.]	Ge [±0,5 %at.]	Sb [±0,5 %at.]	Se [±0,5 %at.]
100 Al + 1000 TeCl ₄	5,2	19,7	10,5	64,6
Sans distillation	5,0	19,9	9,9	65,2

Les résultats EDS montrent que la stœchiométrie du verre de base est conservée après distillation. De légères pertes en germanium et sélénium sont observées après purification, mais ces variations restent de l'ordre de précision de la mesure (±0,5%). Le gallium présent dans le barreau père a complètement été distillé.

❖ Pertes optiques

Les courbes d'atténuation obtenues avec et sans distillation complète du verre de séléniure non dopé sont présentées à la Figure 48.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

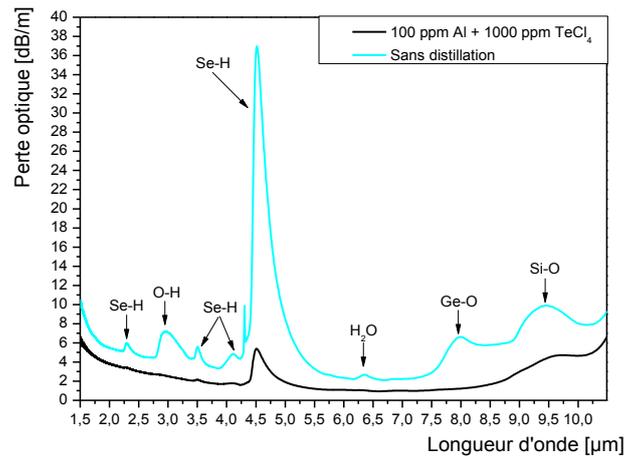


Figure 48. Courbes d'atténuation obtenues avec et sans distillation complète du verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$.

Pour la fibre obtenue à partir d'une préforme non distillée, un minimum d'atténuation d'environ 2 dB/m à 6,68 μm est obtenu. La présence d'impuretés O-H, Se-H, H_2O , Ge-O et Si-O est observée, dont les pics principaux se situent respectivement à 2,9 ; 4,5 ; 6,3 ; 7,9 et 9,4 μm . Globalement les courbes obtenues après distillation montrent moins d'impuretés et des minimums d'atténuations plus bas d'environ 1dB/m. Pour le matériau distillé avec 100 ppm Al et 1000 ppm TeCl_4 , les impuretés O-H et Ge-O ont été totalement éliminées, et la présence de Si-O due à l'utilisation d'ampoule de silice est fortement réduite. De plus le minimum d'atténuation est de 0,9 dB/m à 6,68 μm . La présence d'impureté Se-H est grandement diminuée, passant de 36,8 à 5,4 dB/m pour le verre purifié. Pour éliminer totalement les impuretés, un compromis doit être fait entre les quantités de TeCl_4 et Al utilisées. La prochaine étape consistera à introduire les terres rares dans le mélange réactionnel en adoptant ce processus de synthèse.

6) Conclusion

Les fibres de sulfures $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ permettant un co-dopage de terres rares, ici le couple Pr^{3+} et Dy^{3+} , sont des matériaux appropriés pour la détection simultanée de plusieurs gaz différents dans la gamme de 2,2 à 5,5 μm en conservant une source de pompage identique. De telles fibres ont été développées et les mécanismes de fluorescence étudiés afin de déterminer le meilleur compromis technique pour produire une source large bande et brillante dans le moyen infrarouge. L'utilisation d'un bundle

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

de fibres de silice, développé spécifiquement pour cette application de détection multi-gaz en collaboration avec Florent Starecki (ISCR/CIMAP) et la société IDIL Fibres Optiques, a permis l'injection simultanée de deux longueurs d'onde de pompage dans une seule fibre de silice pour assurer le co-pompage des fibres co-dopées. La détection sélective de CO_2 et CH_4 utilisant ces fibres de sulfures co-dopées par le couple Pr^{3+} - Dy^{3+} a été mise en évidence ici avec des sensibilités de 15 ppmv et 300 ppmv, respectivement.

Des fibres sélénieuses $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ simplement dopées Pr^{3+} ont également été développées pour la détection du méthane, des dioxyde et monoxyde de carbone. L'objectif est de proposer une alternative aux fibres sulfures co-dopées en générant une brillance supérieure à l'aide d'une seule longueur d'onde de pompage. Nous avons montré que ce matériau à plus basses énergies de phonons produit une luminescence intense et large sur le domaine de la longueur d'onde allant de 3,5 à 5,5 μm . A partir de cette fibre sélénieuse dopée Pr^{3+} , un capteur optique de CH_4 , CO_2 et CO a été développé permettant d'atteindre des sensibilités de 1800 ppmv (CH_4), 5 ppmv (CO_2) et 12 ppmv (CO). Comparativement aux fibres $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ co-dopées Pr^{3+} - Dy^{3+} , la sensibilité au CH_4 est ici plus faible car le signal émis à 3,4 μm (bande d'absorption du CH_4) est relativement bas. En effet, dans le système co-dopé, la transition intense ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (2,9 μm) et les contributions mineures des transitions ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ et ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ à environ 3,2 μm de l'ion Dy^{3+} permettent d'augmenter le rapport signal/bruit et ainsi d'améliorer la sensibilité de détection de CH_4 . A l'inverse, pour les mesures de CO_2 , la sensibilité est plus faible dans le cas des fibres co-dopées Pr^{3+} - Dy^{3+} car les transitions $\text{Pr}^{3+} : {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ (4,0 μm) et ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (4,7 μm) sont moins intenses à cause du transfert d'énergie du niveau ${}^3\text{H}_6$ de l'ion Pr^{3+} vers le niveau ${}^6\text{H}_{13/2}$ de l'ion Dy^{3+} (Figure 25(a)). Les fibres sélénieuses dopées Pr^{3+} , plus simple à préparer et à pomper, constitue donc une alternative crédible aux fibres à base de verre de sulfure co-dopées. Par contre, ces matrices sélénieuses plus covalentes ne permettent pas de dissoudre de fort taux de dopant. La nature du réactif de départ entre PrCl_3 et Pr_2S_3 pour l'introduction de la terre rare dans le réseau vitreux a également été étudiée. Cette étude montre que l'utilisation des deux précurseurs conduit à des propriétés spectroscopiques identiques. Aussi, nous sommes nous intéressés au développement de verres de type sulfo-sélénieuse.

Les verres massifs et fibres de sulfo-sélénieuses $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65-x}\text{S}_x$ dopés Pr^{3+} ont été synthétisés avec succès, avec des concentrations de soufre allant de 0,5 à 13%.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

L'élaboration des préformes et l'étape de fibrage de ce type de verre sont plus aisés que pour le verre de sélénium pur en utilisant le même procédé de synthèse, ce qui se traduit par une meilleure homogénéité et solubilité des ions de terres rares dans la matrice vitreuse. Ce type de matériaux permet en substituant du sélénium par du soufre d'obtenir des propriétés photoluminescentes intermédiaires entre celles du verre purement à base de sélénium ($\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$) et celles du verre à base de soufre ($\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$).

Ainsi, pour les verres contenant un taux de soufre supérieur à 5%, les spectres d'émission des matériaux se rapprochent du verre de sulfure pur. Les durées de vie chutent aux alentours d'une milliseconde pour les taux de soufre supérieurs à 10%. Un bon compromis consiste à utiliser la matrice vitreuse $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{64,5}\text{S}_{0,5}$, où les sections efficaces d'absorption et les durées de vie des niveaux spectroscopiques de Pr^{3+} sont encore très proches de celles du verre de sélénium tandis que l'élaboration du matériau et le fibrage sont réalisés avec moins de difficultés. Ces fibres présentent une émission large bande moyen IR dans le domaine de longueur d'onde 3,5-5,5 μm . L'utilisation de telles fibres pour la détection de CO_2 a été démontrée avec une sensibilité de 5 ppmv équivalente à celle enregistrée dans le cas d'une fibre sélénium pure.

Enfin, la distillation complète du verre de sélénium $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ a été réalisée avec succès. Malgré sa tension de vapeur élevée, le gallium présent dans le verre a été distillé à une température de 1000°C sous un vide de 10^{-5} mbar. La pureté du matériau est fortement améliorée à l'aide de cette méthode de synthèse. Ce résultat est de très bon augure pour l'avenir car la brillance de la source fluorescente dépend fortement des absorptions parasites dues aux impuretés (oxydes, hydrures), comme au niveau du fond continue d'absorption de la fibre. Cependant il faut encore adapter le montage, la nature et les taux de piègeurs pour éliminer totalement les impuretés résiduelles et envisager l'introduction des terres rares.

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

7) Références

1. J. L. Adam, L. Calvez, J. Troles, and V. Nazabal, "Chalcogenide Glasses for Infrared Photonics" *Int. J. Appl. Glass Sci.* **6**, 287-294 (2015).
2. B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, and K. Richardson, "Chalcogenide photonics" *Nat. Photonics* **5**, 141-148 (2011).
3. J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal, "Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review" *J. Non-Cryst. Solids* **256–257**, 6-16 (1999).
4. S. Cui, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, and B. Bureau, "Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16 μm " *Opt. Express* **22**, 21253-21262 (2014).
5. Z. Han, P. Lin, V. Singh, L. Kimerling, J. Hu, K. Richardson, A. Agarwal, and D. Tan, "On-chip mid-infrared gas detection using chalcogenide glass waveguide" *Appl. Phys. Lett.* **108**, 141106 (2016).
6. B. Bureau, C. Boussard, S. Cui, R. Chahal, M. L. Anne, V. Nazabal, O. Sire, O. Loréal, P. Lucas, V. Monbet, J.-L. Doualan, P. Camy, H. Tariel, F. Charpentier, L. Quétel, J.-L. Adam, and J. Lucas, "Chalcogenide optical fibers for mid-infrared sensing" *Opt. Eng.* **53**, 027101-027101 (2014).
7. V. K. Rai, K. Kumar, and S. B. Rai, "Upconversion in Pr³⁺ doped tellurite glass" *Opt. Mater.* **29**, 873-878 (2007).
8. B. J. Park, H. S. Seo, J. T. Ahn, Y. G. Choi, D. Y. Jeon, and W. J. Chung, "Mid-infrared (3.5-5.5 μm) spectroscopic properties of Pr³⁺-doped Ge-Ga-Sb-Se glasses and optical fibers" *J. Lumin.* **128**, 1617-1622 (2008).
9. A. L. Pele, A. Braud, J. L. Doualan, R. Chahal, V. Nazabal, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, R. Moncorge, and P. Camy, "Wavelength conversion in Er³⁺ doped chalcogenide fibers for optical gas sensors" *Opt. Express* **23**, 4163-4172 (2015).
10. V. Moizan, V. Nazabal, J. Troles, P. Houizot, J.-L. Adam, J.-L. Doualan, R. Moncorgé, F. Smektala, G. Gadret, S. Pitois, and G. Canat, "Er³⁺-doped GeGaSbS glasses for mid-IR fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy" *Opt. Mater.* **31**, 39-46 (2008).
11. G. J. Gao, A. Winterstein-Beckmann, O. Surzhenko, C. Dubs, J. Dellith, M. A. Schmidt, and L. Wondraczek, "Faraday rotation and photoluminescence in heavily Tb³⁺-doped GeO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ glasses for fiber-integrated magneto-optics" *Sci. Rep.* **5**, 6 (2015).
12. Q. Zhang, B. Zhu, Y. Zhuang, G. Chen, X. Liu, G. Zhang, J. Qiu, and D. Chen, "Quantum Cutting in Tm³⁺/Yb³⁺-Codoped Lanthanum Aluminum Germanate Glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 654-657 (2010).
13. J. K. Kim, B. Kyou Jin, W. J. Chung, B. J. Park, J. Heo, and Y. G. Choi, "Influence of the Ga addition on optical properties of Pr in GeSbSe glasses" *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 1386-1389 (2011).
14. B. G. Aitken, C. W. Ponader, and R. S. Quimby, "Clustering of rare earths in GeAs sulfide glass" *C. R. Chim.* **5**, 865-872 (2002).
15. L. B. Shaw, B. Cole, P. A. Thielen, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber" *IEEE J. Quantum Electron.* **37**, 1127-1137 (2001).
16. T. Schweizer, D. W. Hewak, B. N. Samson, and D. N. Payne, "Spectroscopy of potential mid-infrared laser transitions in gallium lanthanum sulphide glass" *J. Lumin.* **72-4**, 419-421 (1997).

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

17. R. Chahal, F. Starecki, C. Boussard-Plédel, J.-L. Doualan, K. Michel, L. Brilland, A. Braud, P. Camy, B. Bureau, and V. Nazabal, "Fiber evanescent wave spectroscopy based on IR fluorescent chalcogenide fibers" *Sens. Actuators, B* **229**, 209-216 (2016).
18. F. Starecki, F. Charpentier, J.-L. Doualan, L. Quétel, K. Michel, R. Chahal, J. Troles, B. Bureau, A. Braud, P. Camy, V. Moizan, and V. Nazabal, "Mid-IR optical sensor for CO_2 detection based on fluorescence absorbance of $\text{Dy}^{3+}:\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ fibers," *Sens. Actuators, B* **207**, 518-525 (2015).
19. S. Cui, R. Chahal, Y. Shpotyuk, C. Boussard, J. Lucas, F. Charpentier, H. Tariel, O. Loreal, V. Nazabal, O. Sire, V. Monbet, Z. Y. Yang, P. Lucas, and B. Bureau, "Selenide and telluride glasses for mid-infrared bio-sensing" *Proc. SPIE* **8938**, 893805 (2014).
20. F. Starecki, S. Morais, R. Chahal, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, F. Palencia, C. Lecoutre, Y. Garrabos, S. Marre, and V. Nazabal, "IR emitting Dy^{3+} doped chalcogenide fibers for in situ CO_2 monitoring in high pressure microsystems" *Int. J. Greenh. Gas Control* **55**, 36-41 (2016).
21. R. S. Quimby, L. B. Shaw, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Modeling of cascade lasing in Dy : Chalcogenide glass fiber laser with efficient output at 4.5 μm " *IEEE Photonics Tech. Lett.* **20**, 123-125 (2008).
22. S. Sujecki, A. Oladeji, A. Phillips, A. B. Seddon, T. M. Benson, H. Sakr, Z. Tang, E. Barney, D. Furniss, Ł. Sójka, E. Bereś-Pawlik, K. Scholle, S. Lamrini, and P. Furberg, "Theoretical study of population inversion in active doped MIR chalcogenide glass fibre lasers (invited)" *Opt. Quantum Electron.* **47**, 1389-1395 (2015).
23. Ł. Sójka, Z. Tang, H. Zhu, E. Bereś-Pawlik, D. Furniss, A. B. Seddon, T. M. Benson, and S. Sujecki, "Study of mid-infrared laser action in chalcogenide rare earth doped glass with Dy^{3+} , Pr^{3+} and Tb^{3+} " *Opt. Mater. Express* **2**, 1632-1640 (2012).
24. Z. Tang, D. Furniss, M. Fay, H. Sakr, L. Sojka, N. Neate, N. Weston, S. Sujecki, T. M. Benson, and A. B. Seddon, "Mid-infrared photoluminescence in small-core fiber of praseodymium-ion doped selenide-based chalcogenide glass" *Opt. Mater. Express* **5**, 870-886 (2015).
25. C. Gmachl, H. Y. Hwang, R. Paiella, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, F. Capasso, and A. Y. Cho, "Quantum cascade lasers with low-loss chalcogenide lateral waveguides" *IEEE Photonics Tech. Lett.* **13**, 182-184 (2001).
26. L.-R. Robichaud, V. Fortin, J.-C. Gauthier, S. Châtigny, J.-F. Couillard, J.-L. Delarosbil, R. Vallée, and M. Bernier, "Compact 3–8 μm supercontinuum generation in a low-loss As_2Se_3 step-index fiber" *Opt. Lett.* **41**, 4605-4608 (2016).
27. U. Moller, Y. Yu, I. Kubat, C. R. Petersen, X. Gai, L. Brilland, D. Mechin, C. Caillaud, J. Troles, B. Luther-Davies, and O. Bang, "Multi-milliwatt mid-infrared supercontinuum generation in a suspended core chalcogenide fiber" *Opt. Express* **23**, 3282-3291 (2015).
28. R. Chahal, "Capteurs optiques en fibres de verre de chalcogénure dopées terres rares appliqués à la surveillance du stockage géologique de CO_2 " Thèse Université Rennes 1 (2015).
29. F. Charpentier, F. Starecki, J. L. Doualan, P. Jóvári, P. Camy, J. Troles, S. Belin, B. Bureau, and V. Nazabal, "Mid-IR luminescence of Dy^{3+} and Pr^{3+} doped $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}(\text{Se})_{65}$ bulk glasses and fibers" *Mater. Lett.* **101**, 21-24 (2013).

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

30. E. V. Karaksina, V. S. Shiryaev, T. V. Kotereva, and M. F. Churbanov, "Preparation of high-purity Pr³⁺ doped Ge-Ga-Sb-Se glasses with intensive middle infrared luminescence" *J. Lumin.* **170**, 37-41 (2016).
31. B. J. Park, H. S. Seo, J. T. Ahn, Y. G. Choi, J. Heo, and W. J. Chung, "Dy³⁺ doped Ge-Ga-Sb-Se glasses and optical fibers for the mid-IR gain media" *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116**, 1087-1091 (2008).
32. L. B. Shaw, B. B. Harbison, B. Cole, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Spectroscopy of the IR transitions in Pr³⁺ doped heavy metal selenide glasses" *Opt. Express* **1**, 87-96 (1997).
33. B. Cole, L. B. Shaw, P. C. Pureza, R. Miklos, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Core/clad selenide glass fiber doped with Pr³⁺ for active mid-IR applications" *J. Mater. Sci. Lett.* **20**, 465-467 (2001).
34. B. Cole, L. B. Shaw, P. C. Pureza, R. Mossadegh, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Rare-earth doped selenide glasses and fibers for active applications in the near and mid-IR" *J. Non-Cryst. Solids* **256**, 253-259 (1999).
35. A. Oladeji, L. Sojka, Z. Tang, D. Furniss, A. Phillips, A. Seddon, T. Benson, and S. Sujecki "Numerical investigation of mid-infrared emission from Pr doped GeAsGaSe fibre" *Opt. Quantum Electron.* **46**, 593-602 (2014).
36. L. Sójka, Z. Tang, D. Furniss, H. Sakr, a. Oladeji, E. Bereś-Pawlik, H. Dantanarayana, E. Faber, a. B. Seddon, T. M. Benson, and S. Sujecki, "Broadband, mid-infrared emission from Pr³⁺ doped GeAsGaSe chalcogenide fiber, optically clad" *Opt. Mater.* **36**, 1076-1082 (2014).
37. S. H. Park, D. C. Lee, J. Heo, and D. W. Shin, "Energy transfer between Er³⁺ and Pr³⁺ in chalcogenide glasses for dual-wavelength fiber-optic amplifiers" *J. Appl. Phys.* **91**, 9072-9077 (2002).
38. H. Sakr, D. Furniss, Z. Tang, L. Sojka, N. A. Moneim, E. Barney, S. Sujecki, T. M. Benson, and A. B. Seddon, "Superior photoluminescence (PL) of Pr³⁺-In, compared to Pr³⁺-Ga, selenide-chalcogenide bulk glasses and PL of optically-clad fiber" *Opt. Express* **22**, 21236-21252 (2014).
39. E. V. Karaksina, V. S. Shiryaev, T. V. Kotereva, A. P. Velmuzhov, L. A. Ketkova, and G. E. Snopatin, "Preparation of high-purity Pr³⁺ doped Ge-As-Se-In-I glasses for active mid-infrared optics" *J. Lumin.* **177**, 275-279 (2016).
40. M. Ichikawa, Y. Ishikawa, T. Wakasugi, and K. Kadono, "Near and mid-infrared emissions from Dy³⁺ and Nd³⁺-doped Ga₂S₃-GeS₂-Sb₂S₃ glass" *Opt. Mater.* **35**, 1914-1917 (2013).
41. T. Schweizer, B. N. Samson, J. R. Hector, W. S. Brocklesby, D. W. Hewak, and D. N. Payne, "Infrared emission and ion-ion interactions in thulium- and terbium-doped gallium lanthanum sulfide glass" *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 308-316 (1999).
42. L. Sojka, Z. Tang, H. Sakr, D. Furniss, T. M. Benson, A. B. Seddon, E. Barney, E. Beres-Pawlik, and S. Sujecki, "Spectroscopy of mid-infrared (4.8 μm) photoluminescence in Tb³⁺ doped chalcogenide glass and fibre" 17th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), pp. 1-3 (2015).
43. T. H. Lee, J. Heo, Y. G. Choi, B. J. Park, and W. J. Chung, "Emission properties of Ho³⁺/Tb³⁺ co-doped in Ge₃₀Ga₂As₈S₆₀ glass" *J. Appl. Phys.* **96**, 4827-4832 (2004).
44. T. Schweizer, D. W. Hewak, B. N. Samson, and D. N. Payne, "Spectroscopic data of the 1.8, 2.9, and 4.3 μm transitions in dysprosium-doped gallium lanthanum sulfide glass" *Opt. Lett.* **21**, 1594-1596 (1996).

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

45. H. Guo, Y. Xu, H. Chen, X. Cui, Z. Qiao, S. Gu, C. Hou, W. Meng, C. Lu, and B. Peng, "Spectroscopic properties and Judd–Ofelt analysis of Dy³⁺-doped and Dy³⁺, Tm³⁺-codoped Ge–In–S chalcogenide glasses" *J. Non-Cryst. Solids* **377**, 95-99 (2013).
46. M. J. Zhang, A. P. Yang, Y. F. Peng, B. Zhang, H. Ren, W. Guo, Y. Yang, C. C. Zhai, Y. W. Wang, Z. Y. Yang, and D. Y. Tang, "Dy³⁺-doped Ga-Sb-S chalcogenide glasses for mid-infrared lasers" *Mater. Res. Bull.* **70**, 55-59 (2015).
47. L. Li, J. Bian, Q. Jiao, Z. Liu, S. Dai, and C. Lin, "GeS₂–In₂S₃–CsI Chalcogenide Glasses Doped with Rare Earth Ions for Near- and Mid-IR Luminescence" *Sci. Rep.* **6**, 37577 (2016).
48. T. Schweizer, B. N. Samson, J. R. Hector, W. S. Brocklesby, D. W. Hewak, and D. N. Payne, "Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass" *Infrared Phy. Techn.* **40**, 329-335 (1999).
49. M. Ichikawa, Y. Ishikawa, T. Wakasugi, and K. Kadono, "Mid-infrared emissions from Ho³⁺ in Ga₂S₃-GeS₂-Sb₂S₃ glass" *J. Lumin.* **132**, 784-788 (2012).
50. V. Moizan, "Étude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures" Thèse Université Rennes 1 (2008).
51. M. Ichikawa, Y. Ishikawa, T. Wakasugi, and K. Kadono, "Mid-infrared emissions from Er³⁺ in Ga₂S₃-GeS₂-Sb₂S₃ glasses" *J. Mater. Res.* **25**, 2111-2119 (2010).
52. C. C. Ye, D. W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson, and D. N. Payne, "Spectral properties of Er³⁺-doped gallium lanthanum sulphide glass" *J. Non-Cryst. Solids* **208**, 56-63 (1996).
53. T. Schweizer, "Rare-earth-doped gallium lanthanum sulphide glasses for mid-infrared fibre lasers" Doctoral University of Southampton (2000).
54. A. L. Pelé, A. Braud, J. L. Doualan, F. Starecki, V. Nazabal, R. Chahal, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, R. Moncorgé, and P. Camy, "Dy³⁺ doped GeGaSbS fluorescent fiber at 4.4 μm for optical gas sensing: Comparison of simulation and experiment" *Opt. Mater.* **61**, 37-44 (2016).
55. Q. Tan, L. Tang, M. Yang, C. Xue, W. Zhang, J. Liu, and J. Xiong, "Three-gas detection system with IR optical sensor based on NDIR technology" *Opt. Laser Eng.* **74**, 103-108 (2015).
56. L. Jun, T. Qiulin, Z. Wendong, X. Chenyang, G. Tao, and X. Jijun, "Miniature low-power IR monitor for methane detection" *Measurement* **44**, 823-831 (2011).
57. P. Barritault, M. Brun, O. Lartigue, J. Willemin, J.-L. Ouvrier-Buffet, S. Pocas, and S. Nicoletti, "Low power CO₂ NDIR sensing using a micro-bolometer detector and a micro-hotplate IR-source" *Sens. Actuators, B* **182**, 565-570 (2013).
58. F. Charpentier, B. Bureau, J. Troles, C. Boussard-Plédel, K. Michel-Le Pierres, F. Smektala, and J. L. Adam, "Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers" *Opt. Mater.* **31**, 496-500 (2009).
59. X. B. Dai, X. Y. Liu, L. Liu, B. Zhu, and Z. Fang, "A novel image-guided FT-IR sensor using chalcogenide glass optical fibers for the detection of combustion gases" *Sens. Actuators, B* **220**, 414-419 (2015).
60. J. D. Albert, V. Monbet, A. Jolivet-Gougeon, N. Fatih, M. Le Corvec, M. Seck, F. Charpentier, G. Coiffier, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, P. Guggenbuhl, and O. Loreal, "A novel method for a fast diagnosis of septic arthritis using mid infrared and deported spectroscopy" *Joint Bone Spine* **83**, 318-323 (2016).

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

61. Y. Zhao, Y. Wei, Y. Li, T. Zhang, Y. Shang, C. Wang, and T. Liu, "All-Optical Remote Sensing Monitoring Technique of Methane Concentration Based on Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy" Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO), pp. 1-3 (2012).
62. J. Troles, Y. Niu, C. Duverger-Arfulso, F. Smektala, L. Brilland, V. Nazabal, V. Moizan, F. Desevedavy, and P. Houizot, "Synthesis and characterization of chalcogenide glasses from the system Ga-Ge-Sb-S and preparation of a single-mode fiber at 1.55 μm " Mater. Res. Bull. **43**, 976-982 (2008).
63. J.-L. Adam and X. Zhang, "Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications" Woodhead Publishing (2014).
64. F. T. Wallenberger and P. A. Bingham, "Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications" Springer US (2010).
65. J. Barton and C. Guillemet, "Le verre, science et technologie" EDP sciences (2005).
66. A. B. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki, and T. M. Benson, "Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers" Opt. Express **18**, 26704-26719 (2010).
67. Y. G. Choi, "Spatial distribution of rare-earth ions in Se-based chalcogenide glasses with or without Ga" J. Non-Cryst. Solids **353**, 1930-1935 (2007).
68. P. Sourková, B. Frumarova, M. Frumar, P. Nemeč, M. Kincl, V. Nazabal, V. Moizan, J. L. Doualan, and R. Moncorgé, "Spectroscopy of infrared transitions of Pr³⁺ ions in Ga-Ge-Sb-Se glasses" J. Lumin. **129**, 1148-1153 (2009).
69. Z. Q. Tang, D. Furniss, N. C. Neate, E. Barney, T. M. Benson, and A. B. Seddon, "Dy³⁺-Doped Selenide Chalcogenide Glasses: Influence of Dy³⁺ Dopant-Additive and Containment" J. Am. Ceram. Soc. **99**, 2283-2291 (2016).
70. S. D. Pangavhane, P. Nemeč, V. Nazabal, A. Moreac, P. Jóvári, and J. Havel, "Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry of erbium-doped Ga-Ge-Sb-S glasses" Rapid Commun. Mass Spectrom. **28**, 1221-1232 (2014).
71. B. G. Aitken and C. W. Ponader, "Physical properties and Raman spectroscopy of GeAs sulphide glasses" J. Non-Cryst. Solids **256**, 143-148 (1999).
72. L. Macalik, J. Hanuza, J. Sokolnicki, and J. Legendziewicz, "Optical properties of Pr³⁺ in lanthanum double molybdates and tungstates: KLa_{1-x}Pr_x(MO₄)₂ (M=Mo, W; x \leq 1)" Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. **55**, 251-262 (1999).
73. B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions" Phys. Rev. **127**, 750-761 (1962).
74. G. S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions" J. Chem. Phys. **37**, 511-520 (1962).
75. B. M. Walsh, "Judd-Ofelt theory: principles and practices" in Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, B. Di Bartolo and O. Forte, eds. (Springer Netherlands, Dordrecht, 2006), pp. 403-433.
76. P. Goldner and F. Auzel, "Application of standard and modified Judd-Ofelt theories to a praseodymium-doped fluorozirconate glass" J. Appl. Phys. **79**, 7972-7977 (1996).
77. M. Olivier, J.-l. Doualan, V. Nazabal, P. Camy, and J.-l. Adam, "Spectroscopic study and Judd-Ofelt analysis of Pr³⁺-doped Zr-Ba-La-Al glasses in visible spectral range" J. Opt. Soc. Am. B **30**, 2032-2042 (2013).
78. E. R. Barney, Z. Tang, A. Seddon, D. Furniss, S. Sujecki, T. Benson, N. Neate, and D. Gianolio, "The local environment of Dy³⁺ in selenium-rich chalcogenide glasses" Rsc Advances **4**, 42364-42371 (2014).

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans une matrice vitreuse chalcogénure

79. I. Kubat, C. S. Agger, U. Moller, A. B. Seddon, Z. Tang, S. Sujecki, T. M. Benson, D. Furniss, S. Lamrini, K. Scholle, P. Fuhrberg, B. Napier, M. Farries, J. Ward, P. M. Moselund, and O. Bang, "Mid-infrared supercontinuum generation to 12.5 μm in large NA chalcogenide step-index fibres pumped at 4.5 μm " *Opt. Express* **22**, 16, pp. 19169-19182 (2014).
80. L. Petit, N. Carlie, T. Anderson, M. Couzi, J. Choi, M. Richardson, and K. C. Richardson "Effect of IR femtosecond laser irradiation on the structure of new sulfo-selenide glasses" *Opt. Mater.* **29**, 1075-1083 (2007).
81. L. Petit, N. Carlie, K. Richardson, Y. Guo, A. Schulte, B. Campbell, B. Ferreira, and S. Martin, "Effect of the substitution of S for Se on the structure and non-linear optical properties of the glasses in the system $\text{Ge}_{0.18}\text{Ga}_{0.05}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.70-x}\text{Se}_x$ " *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 5413-5420 (2006).
82. L. Petit, N. Carlie, K. Richardson, A. Humeau, S. Cherukulappurath, and G. Boudebs, "Nonlinear optical properties of glasses in the system Ge/Ga-Sb-S/Se" *Opt. Lett.* **31**, 1495-1497 (2006).
83. G. Guery, J. D. Musgraves, C. Labrugere, E. Fargin, T. Cardinal, and K. Richardson, "Evolution of glass properties during a substitution of S by Se in $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ glass network" *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 1740-1745 (2012).
84. L. Petit, N. Carlie, F. Adamietz, M. Couzi, V. Rodriguez, and K. C. Richardson, "Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge-Sb-S" *Mater. Chem. Phys.* **97**, 64-70 (2006).
85. G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer, R. H. Geils, and H. A. Six, "Structural interpretation of the infrared and Raman spectra of glasses in the alloy system $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ " *Phy. Rev. B* **10**, 5134-5146 (1974).
86. S. Sugai, "Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses" *Phy. Rev. B* **35**, 1345-1361 (1987).
87. M. Guignard, V. Nazabal, F. Smektala, J. L. Adam, O. Bohnke, C. Duverger, A. Moréac, H. Zeglache, A. Kudlinski, G. Martinelli, and Y. Quiquempois, "Chalcogenide glasses based on germanium disulfide for second harmonic generation" *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3284-3294 (2007).
88. O. Matsuda, K. Inoue, and K. Murase, "Resonant Raman study on crystalline GeSe_2 in relation to amorphous states" *Solid State Commun.* **75**, 303-308 (1990).
89. P. Němec, M. Frumar, B. Frumarová, M. Jelínek, J. Lančok, and J. Jedelský, "Pulsed laser deposition of pure and praseodymium-doped Ge-Ga-Se amorphous chalcogenide films" *Opt. Mater.* **15**, 191-197 (2000).
90. L. Petit, N. Carlie, K. Richardson, Y. Guo, a. Schulte, B. Campbell, B. Ferreira, and S. Martin, "Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system $\text{Ge}_{0.23}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.70-x}\text{Se}_x$ " *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1788-1794 (2005).
91. B. Liu, Z.-T. Song, T. Zhang, S.-L. Feng, and B. Chen, "Raman spectra and XPS studies of phase changes in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films" *Chin. Phys.* **13**, 1947 (2004).
92. W.-H. Wei, L. Fang, X. Shen, and R.-P. Wang, "Transition threshold in $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$ glasses" *J. Appl. Phys.* **115**, 113510 (2014).
93. P. Goldner, "Accuracy of the Judd—Ofelt theory" *Mol. Phys.* **101**, 903-908 (2003).
94. E. B. Dunina, A. A. Kornienko, and L. A. Fomicheva, "Modified theory of f-f transition intensities and crystal field for systems with anomalously strong configuration interaction" *Cent. Eur. J. Phys.* **6**, 407-414 (2008).

Chapitre 2 : Détection des gaz à effet de serre via la fluorescence infrarouge des ions Pr³⁺ et Dy³⁺ dans une matrice vitreuse chalcogénure

95. H. Inoue, K. Soga, and A. Makishima, "The effects of crystal-fields on the optical properties of Pr: ZBLAN glass" *J. Non-Cryst. Solids* **325**, 282-294 (2003).
96. E. Nieboer, C. K. Jørgensen, R. D. Peacock, and R. Reisfeld, "Rare Earths", Springer Berlin (2014).
97. R. S. Quimby and W. J. Miniscalco, "Modified Judd-Ofelt Technique and application to optical-transitions in Pr³⁺-doped glass" *J. Appl. Phys.* **75**, 613-615 (1994).
98. M. Eyal, E. Greenberg, R. Reisfeld, and N. Spector, "Spectroscopy of praseodymium(III) in zirconium fluoride glass" *Chem. Phys. Lett.* **117**, 108-114 (1985).
99. B. E. Bowlby and B. Di Bartolo, "Applications of the Judd-Ofelt theory to the praseodymium ion in laser solids" *J. Lumin.* **100**, 131-139 (2002).
100. C. K. Jorgensen and B. R. Judd, "Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides" *Mol. Phys.* **8**, 281-290 (1964).
101. V. Q. Nguyen, G. Drake, G. Villalobos, D. Gibson, S. Bayya, W. Kim, C. Baker, G. Chin, F. H. Kung, M. I. Kotov, L. Busse, and J. S. Sanghera, "Effect of aluminum and tellurium tetrachloride addition on the loss of arsenic selenide optical fiber" *Opt. Mater.* **64**, 327-333 (2017).
102. V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, P. Pureza, F. H. Kung, and I. D. Aggarwal, "Fabrication of arsenic selenide optical fiber with low hydrogen impurities," *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2849-2851 (2002).
103. V. S. Shiryaev and M. F. Churbanov, "Trends and prospects for development of chalcogenide fibers for mid-infrared transmission" *J. Non-Cryst. Solids* **377**, 225-230 (2013).
104. M. F. Churbanov, G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, and E. M. Dianov, "Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics" *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2352-2357 (2011).
105. G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov, and M. F. Churbanov, "High-purity chalcogenide glasses for fiber optics" *Inorg. Mater.* **45**, 1439-1460 (2009).
106. T. Katsuyama, K. Ishida, S. Satoh, and H. Matsumura, "Low-loss Ge-Se chalcogenide glass optical fibers" *Appl. Phys. Lett.* **45**, 925-927 (1984).
107. Z. Tang, V. S. Shiryaev, D. Furniss, L. Sojka, S. Sujecki, T. M. Benson, A. B. Seddon, and M. F. Churbanov, "Low loss Ge-As-Se chalcogenide glass fiber, fabricated using extruded preform, for mid-infrared photonics" *Opt. Mater. Express* **5**, 1722-1737 (2015).

Chapitre 3

**Verres d'oxydes pour le
développement de cellule
microfluidique adaptée au domaine
allant du visible vers le moyen
infrarouge**

Sommaire

1) Introduction	96
2) Cahier des charges	100
❖ Élargissement de la fenêtre de transmission dans le moyen IR	100
❖ Propriétés thermiques.....	100
❖ Coefficient d'expansion thermique.....	101
❖ Durabilité chimique	102
❖ Collage anodique	102
3) Exploration des systèmes vitreux	103
❖ Les verres de fluorures.....	103
❖ Les verres de calcio-aluminates	104
❖ Les verres de germanate.....	106
❖ Les verres de gallates	107
❖ Les verres de gallogermanate.....	109
❖ Bilan et choix de la famille de verre	111
4) Synthèse et mise en forme	112
❖ Eléments de départ.....	112
❖ Compositions	112
❖ Profil thermique	113
❖ Mise en forme	115
5) Transmission optique.....	117
6) Propriétés thermiques	118
7) Conductivité électrique.....	119
8) Propriétés mécaniques	122
9) Collage anodique	129

**Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique
adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge**

❖ Préparation des substrats.....	131
❖ Appareillage de collage anodique.....	133
❖ Paramètres de collage anodique.....	134
❖ Résultats.....	135
10) Conclusion.....	137
11) Références.....	139

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

1) Introduction

Le développement de la technologie microfluidique en chimie [1-4], biologie [5-7] et science des matériaux [8, 9] a ouvert de nouvelles voies permettant d'accroître la rapidité de la détection (bio)chimique *in situ* à l'échelle micrométrique. Selon un article publié en 2004 par la revue *Technology Review* du MIT, la microfluidique est l'une des "dix technologies émergentes qui changeront le monde au XXIème siècle" [10]. Cet outil basé sur la maîtrise de l'écoulement des fluides à l'échelle micrométrique est à la croisée de la physique, de la chimie, de la biologie et de l'ingénierie. La microfluidique présente un intérêt technologique indéniable pour des outils intégrables à bas coûts, portables, flexibles et requérant de petits volumes (μL , nL, pL et fL). Les systèmes microfluidiques tendent à contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes thermodynamiques et cinétiques de réactions (bio)-chimiques dans des conditions contrôlées de pression et de température. En conséquence, ces dispositifs sont de plus en plus utilisés pour surveiller l'évolution de processus de synthèse en chimie, en raison de leur faible consommation de réactifs et de temps d'équilibre atteint plus rapidement, permettant un meilleur contrôle des réactions et des manipulations moins risquées grâce à des volumes plus petits (Figure 49).



Figure 49: Dispositif microfluidique en verre ou en polymère développé par l'entreprise Micronit [11].

L'utilisation de faibles quantités de fluides revêt une importance particulière pour des problématiques liées à l'emploi de hautes pressions potentiellement dangereuses à l'échelle macroscopique. Au cours des dix dernières années, la microfluidique haute pression / haute température (HP/HT) a suscité un intérêt croissant pour diverses applications, telle que la catalyse [12, 13] la synthèse des nanomatériaux [14, 15] ou encore l'étude des propriétés thermodynamiques [16]. Une autre application récente concerne le développement de laboratoires géologiques sur puce (GLoC : Geological

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

Labs On Chip). Ces outils microfluidiques sont spécifiquement développés pour étudier les phénomènes à l'échelle micrométrique afin de simuler le comportement du CO₂ lors de son stockage dans les aquifères salins profonds en simulant les conditions (température, pression, perméabilité) d'un réservoir géologique. Ils permettent aussi de mieux comprendre, par exemple, les mécanismes associés au processus de conversion biogéologique du CO₂ en méthane dans un environnement CGS (CO₂ Geological Storage) [17-20].

Ces cellules microfluidiques couplées aux techniques de caractérisation *in situ* ont récemment connu un essor important [21-23], avec l'émergence d'une nouvelle thématique de recherche qui lie l'optique et la microfluidique, dénommée l'optofluidique [24]. Ce nouveau domaine scientifique permet d'étendre l'utilisation de la microfluidique à la caractérisation optique d'espèces chimiques en milieux supercritiques, comme par exemple en géosciences pour l'étude du CO₂ supercritique dans les réservoirs géologiques de la croûte terrestre. Les techniques de caractérisations spectroscopiques couplées aux microsystèmes permettent une analyse directe depuis les microcanaux. Dans ce sens, Jun Yue et al. [25] ont récemment développé un microréacteur couplé à un spectromètre UV-visible pour l'analyse en temps réel de la production de nanoparticules d'or dans des capillaires en Téflon-PTFE (polytétrafluoroéthylène de formule chimique $-(C_2F_4)_n-$). La spectroscopie Raman a également été largement utilisée dans des dispositifs microfluidiques. Liu et al. ont utilisé la spectroscopie Raman pour déterminer la solubilité du CO₂ dans l'eau ou dans une solution saumure contenant du NaCl dans un microréacteur HP / HT. Cette méthode est basée sur le ratio des intensités des bandes Raman du CO₂ et de l'eau à 1385 cm⁻¹ et 3480 cm⁻¹, respectivement [26, 27].

Au cours des dernières années, la spectroscopie moyen IR a également été couplée à des microréacteurs pour analyser des milieux complexes, mais toujours pour des conditions proches des pressions et des températures conventionnelles [28-31]. A cause d'une transparence limitée dans l'IR due à l'utilisation de verre Pyrex dans la fabrication du microréacteur HP/HT, les techniques mises en œuvre sont majoritairement limitées à l'incorporation de la sonde IR directement dans le microsystème. Cette méthode implique que les matériaux utilisés doivent être chimiquement durables vis à vis des fluides à détecter. Dans ce sens, un capteur IR basé sur le principe de fluorescence moyen IR d'une fibre de chalcogénure Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

($T_g = 293 \text{ °C}$) dopée avec des ions Dy^{3+} a pu être intégré dans un microréacteur silicium/Pyrex HP/HT pour étudier le comportement du CO_2 [32, 33]. A noter qu'un système identique peut être assemblé avec les fibres GaGeSb(Se,S) dopées Pr^{3+} ou Dy^{3+} développé au chapitre 2 pour la détection multigaz CO_2 , CH_4 et CO . Ce système est capable d'effectuer une détection de CO_2 dans une zone dédiée mais limitée à l'intérieur du microréacteur où les fibres ont été intégrées, ce qui ne permet pas de réaliser la cartographie complète du microsystème pour une analyse des processus sur l'ensemble de la cellule microfluidique (chapitre 1, Figure 16). De plus, l'insertion des fibres pour une analyse *in situ* peut modifier les conditions fluidiques de la cellule.

Une autre limitation technique à la caractérisation du CO_2 circulant dans la cellule microfluidique par spectroscopie IR, est liée au choix des matériaux utilisés pour la fabrication de microréacteurs HP / HT présentant un intervalle de transparence limitée en longueur d'onde [34-36]. Les verres conventionnels de fabrication comme par exemple le Pyrex 80,6% SiO_2 - 13,0% B_2O_3 - 4,2% Na_2O - 2,2% Al_2O_3 (%mol.) ne conviennent pas puisqu'ils absorbent fortement dans l'infrarouge au-delà de $2,7 \mu m$ pour une épaisseur de verre de 5 mm (Chapitre 1, Figure 19). En outre, des microréacteurs métalliques avec des fenêtres en verre ont été développés dans le but de mettre en place la spectroscopie infrarouge dans les microréacteurs HP/HT. Typiquement les matériaux utilisés sont le CaF_2 , le saphir, le $ZnSe$ ou le silicium [37]. Le $ZnSe$ et le silicium n'étant pas transparent dans le visible, ils ne permettent pas de coupler la spectroscopie infrarouge et Raman. Ils possèdent également un indice de réfraction très élevé qui peut altérer les spectres IR car le signal passant à travers le matériau est plus faible. Le CaF_2 quant à lui pose des problèmes de durabilité chimique car il est en contact des fluides (exemple : H_2O) en environnement supercritique [38]. Enfin, le saphir est un matériau plus coûteux, et présentant la dureté la plus élevée ce qui complique fortement sa mise en forme. Les processus de collage utilisés pour ces types de matériaux, telles que la fusion, la résine époxy ou un joint élastomère ne permettent pas une parfaite étanchéité sous un environnement HP/HT, de plus la flexibilité du choix de l'architecture du microréacteur est très restreinte. Ainsi, de nouveaux verres transparents dans le domaine spectral du moyen IR doivent être développés en vue d'être intégrés à ces microréacteurs [37].

L'élaboration de verres avec des propriétés ciblées pour répondre aux besoins de la microfluidique HP/HT en est à ses balbutiements et devrait pouvoir contribuer au

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

développement de l'opto-fluidique. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au développement d'un verre possédant une transparence étendue allant de l'UV-visible jusqu'à 5 μm qui permettra d'utiliser à la fois la gamme du visible et proche IR (spectroscopie Raman), mais aussi le domaine spectral infrarouge incluant la fenêtre de transparence atmosphérique 3-5 μm (bande II) pour détecter et quantifier le CO_2 dans un environnement critique. Cette plage spectrale du moyen infrarouge couvre les bandes d'absorption de différentes molécules telles les SO_x , H_2O , H_2S , CO , CH_4 ou CO_2 . L'intérêt majeur d'élargir la fenêtre de transparence à la bande II est de pouvoir potentiellement coupler la spectroscopie infrarouge à ce qui est déjà réalisé avec la spectroscopie Raman dans ces microréacteurs pour des applications liées au CSC. Un tel matériau permettrait par exemple d'étudier *in situ* les mécanismes de transformation du CO_2 en méthane en milieu CGS via leurs signatures spectrales à 4,3 et 3,6 μm , respectivement. Le verre synthétisé devra à la fois être transparent dans le domaine spectral visé et avoir une mise en forme aisée en plaque de minimum 20 cm^2 de surface et entre 1-2 mm d'épaisseur.

Les propriétés requises du verre permettant une intégration dans la cellule microfluidique vont être dans un premier temps résumées, puis une revue des familles de verres potentiellement utilisables va être discutée dans ce chapitre. Ainsi, nous verrons les systèmes vitreux qui semblent présenter des caractéristiques très prometteuses pour atteindre les spécifications requises [39-43]. La synthèse et la mise en forme de verres vont être détaillées pour cinq compositions différentes. Les propriétés optiques, mécaniques, thermiques et électriques de ces verres seront analysées puis comparées à celles du Pyrex. Après quoi, la préparation des substrats verre/silicium et les paramètres de collage seront décrits avec un montage réalisé au laboratoire pour les verres synthétisés et le Pyrex. Enfin, les différences entre ces paramètres de température et de tension pour chaque type de verres seront discutées, ainsi que les perspectives de développement du microréacteur.

2) Cahier des charges

❖ Élargissement de la fenêtre de transmission dans le moyen IR

Un critère primordial concernant le verre à développer est l'obtention d'une plage spectrale de transparence allant de 400 nm jusqu'à 5 μm . L'intervalle de transparence

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

doit couvrir le visible pour pouvoir observer et analyser en temps réel les phénomènes chimiques et physiques se produisant dans le microréacteur via un microscope optique ou un spectromètre Raman. De plus, cette transparence dans le visible rendra plus confortable les injections des fluides dans les microcanaux et leur contrôle.

Comme évoqué précédemment, l'objectif est ensuite de repousser la coupure multiphonon dans l'infrarouge en visant l'ensemble de la fenêtre de transparence de la bande II, c'est à dire la bande spectrale allant de 3 à 5 μm . Développer un verre transparent dans cette zone spectrale est en effet d'un grand intérêt pour l'imagerie thermique, mais également pour la détection d'espèces chimiques dont les vibrations fondamentales sont situées dans ce même domaine.

Le défi consiste à réduire au maximum les impuretés extrinsèques présentes dans le verre afin de n'observer aucun pic d'absorption sur le domaine spectral visé. Le principal obstacle est la présence de groupements hydroxyles OH dans le verre qui se traduit par l'observation d'une forte et large bande d'absorption entre 2,4 et 3,6 μm . Cette bande est située relativement proche de celle du CO_2 et peut éventuellement induire des recouvrements au niveau des pieds de bande d'absorption, ce qui rend donc sa présence gênante pour l'application envisagée.

❖ Propriétés thermiques

Afin de pouvoir fonctionner à de hautes températures, le verre sélectionné devra montrer des températures caractéristiques élevées. Parmi elles, la température de transition vitreuse (notée T_g) représentant le passage du verre à un état viscoélastique avec une plus grande mobilité des atomes au sein du réseau vitreux, devra donc être la plus haute possible. Pour que le verre conserve sa forme initiale, les températures d'utilisation doivent être inférieures à sa T_g . Au-delà, le verre passe dans un état viscoélastique et commence à subir une déformation dépendant de la température et de la pression utilisées. Dans ce cas par dilatation thermique, le verre pourrait venir obstruer les canaux du microréacteur et le détériorer de manière irréversible. La température de transition vitreuse du Pyrex n'étant pas très élevée (T_g (Pyrex) = 560 $^\circ\text{C}$), cela limite son utilisation à haute température. C'est pourquoi le verre recherché devra avoir une T_g au minimum équivalente voire supérieure à celle du Pyrex pour une meilleure résistance thermomécanique au cours des processus de fabrication et d'utilisation.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

La stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation est déterminée par la différence de température ΔT entre la température de début de cristallisation T_x et la T_g . Pour pouvoir être mis en forme aisément, le verre devra idéalement présenter une stabilité thermique supérieure à 100 °C.

❖ Coefficient d'expansion thermique

Pour éviter la rupture prématurée du microréacteur lors de son utilisation à haute température et haute pression, nous devons également porter notre attention sur l'expansion thermique du verre. En effet ce dernier devra posséder un coefficient d'expansion thermique α proche de celui du Pyrex ($\alpha_{\text{pyrex}}=3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [44]) pour limiter les contraintes mécaniques à l'interface entre le verre et la plaque de silicium. Dans le cas contraire, le système se détériorera s'il subit un choc thermique trop important.

Idéalement, il faudrait s'approcher le plus possible du coefficient de dilation du silicium ($\alpha=2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) pour atténuer au maximum les risques de rupture. Cette valeur semble toutefois difficilement atteignable au vu des valeurs reportées dans la littérature pour des verres non conventionnels possédant une transparence étendue dans le moyen infrarouge. De plus, le verre Pyrex est réputé comme l'un des meilleurs en termes d'expansion thermique et de résistance aux chocs thermiques, d'où son utilisation répandue en verrerie de laboratoire par exemple. Par comparaison, les verres de chalcogénures ont des coefficients d'expansion compris entre $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en fonction de la composition [45, 46]. En effet les verres dont le réseau structural est très réticulé, riche en germanium et arsenic présentent des coefficients d'expansion compris entre 10 et $25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, tandis que les verres plus riches en élément chalcogènes et contenant de l'iode ont des valeurs couvrant la gamme $25-70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Les fluorures quant à eux présentent des valeurs entre $15-20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [47], et la silice pure possède une expansion thermique de $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [48].

❖ Durabilité chimique

La durabilité chimique d'un matériau est définie comme sa résistance à un environnement donné, généralement dans une solution aqueuse (exemples : résistance aux acides, aux bases, solutions alcalines, etc.). Lors de son utilisation finale, le verre sera au contact de fluides circulant dans les microcanaux, plus précisément au contact de l'eau et du CO_2 . Pour éviter l'obsolescence prévisible de celui-ci et ainsi garantir une

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

utilisation pérenne du système microfluidique, il faudra que le verre en question présente une durabilité chimique élevée dans l'eau [44, 49].

❖ Collage anodique

Pour que le verre soit compatible avec la méthode de collage anodique présentée au chapitre 1 partie 7, il faut qu'un minimum de sodium entre dans sa composition pour permettre la migration des ions Na^+ et O^{2-} , et ainsi lier le verre au substrat de silicium sous l'effet combiné du champ électrique et de la température. Sachant que Na_2O est considéré comme un oxyde modificateur de réseau, aussi appelé fondant en chimie des verres, son incorporation dans les matrices vitreuses d'oxydes ne devrait poser aucun problème. De plus, cela devrait permettre de diminuer la température de fusion du verre et sa viscosité à haute température, facilitant ainsi sa synthèse et sa mise en forme. L'introduction de cations Na^+ dans la composition va dé-réticuler le réseau structural et ainsi augmenter la proportion d'oxygènes non-pontants, ce qui facilitera la migration des anions O^{2-} provenant des unités structurales (exemple : tétraèdre $[\text{GeO}_{4/2}]$) sous l'effet de la température et de la tension appliquée. D'autre part, le collage anodique a également été réalisé avec un verre borosilicate contenant des ions Ag^+ sur un substrat de silicium [50, 51]. Cette méthode a été développée pour éliminer les défauts d'étanchéités et l'accumulation de sodium à l'interface, cependant l'utilisation d'ions Ag^+ induit une coloration du verre, caractérisée par la présence de bandes d'absorption dans le visible. L'utilisation de lithium a également été testée dans une vitrocéramique aluminosilicate HOYA PS-100 [52]. L'avantage de cette technique est de pouvoir effectuer le collage à des températures plus basses, typiquement aux alentours de 140 °C, car la mobilité des ions est plus grande grâce à la petite taille des ions Li^+ ($r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$; $r_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ag}^+} = 1,15 \text{ \AA}$). Cependant l'introduction de lithium dans les matrices vitreuses est plus délicate car, même introduit en faible quantité, cet élément provoque des phénomènes de cristallisation du verre, limitant ainsi sa transparence.

Le rôle de fondant joué par l'oxyde de sodium aura aussi un impact sur la température de transition vitreuse du verre qui sera généralement abaissée, comme observé par exemple dans le cas des verres de germanate et de gallate [53, 54]. De plus, l'ajout de Na_2O aura également tendance à diminuer la durabilité chimique du verre et à augmenter le coefficient de dilatation pour des concentrations d'oxyde sodium comprises entre 5-20% molaires [55, 56]. Ces effets vont donc à contre-sens de nos

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

objectifs. A noter que l'expansion thermique diminue légèrement lorsque la concentration de Na_2O augmente entre 0-5% dans le système binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [43, 56]. C'est pourquoi l'objectif est d'incorporer quelques pourcents de Na_2O dans le verre pour que celui-ci puisse être fixé au substrat de silicium lors du processus de collage sans trop impacter les propriétés thermique [57].

3) Exploration des systèmes vitreux

Après avoir fait une revue de la littérature, nous avons focalisé notre attention sur plusieurs familles de verres potentiellement intéressantes, pour ensuite isoler les systèmes vitreux qui seront étudiés en considérant les propriétés requises définies précédemment. Les verres sélectionnés seront ensuite caractérisés et les propriétés optimisées en vue d'obtenir les qualités recherchées.

Les verres de chalcogénures présentant une transmission moyen infrarouge idéale ne sont pas considérés pour le développement d'une cellule microfluidique HP/HT pour plusieurs raisons : ils ont des T_g trop basses (entre 150 et 350 °C), un module d'Young E inférieur à 40 GPa ($E_{\text{Pyrex}} = 64$ GPa), des coefficients d'expansion thermique supérieurs à $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et une transmission limitée dans le visible (verre de sulfure), voire nulle (verre de sélénure et tellure totalement opaques pour l'œil humain) [45, 58]. Les verres de tellurite ne sont également pas explorés malgré leur transparence jusqu'à 6 μm car leurs T_g (entre 300 et 500 °C) sont trop faibles pour une application à haute température [59-61].

❖ Les verres de fluorures

Les verres de fluorures peuvent être envisagés pour ce projet compte tenu de leur transparence dans le moyen IR, s'étendant jusqu'à 8 μm [62]. Ces verres sont également attractifs car ils possèdent une transparence s'étendant dans l'UV-visible jusqu'à 100 nm, domaine spectral d'intérêt pour l'application visée. Cependant, ces verres disposent d'une température de transition vitreuse généralement située entre 200 et 450 °C [47, 63], de coefficients de dilation de l'ordre de $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [47] et d'une conductivité ionique assurée par les ions fluor [64]. Ils sont réputés pour être hygroscopique comparativement aux verres d'oxydes et présentent une durabilité chimique variable selon les compositions [64, 65]. Cela peut poser problème lors du processus de collage

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

anodique mais également lors de l'utilisation du microréacteur car la qualité du collage sera impactée.

❖ Les verres de calcio-aluminates

Les verres calcio-aluminates, composés à base d'oxyde de calcium CaO et d'alumine Al_2O_3 , ont été envisagés [66]. A titre d'exemple, la Figure 50 illustre le diagramme du système ternaire CaO- Al_2O_3 - SiO_2 avec une zone de formation vitreuse offrant un large choix de composition.

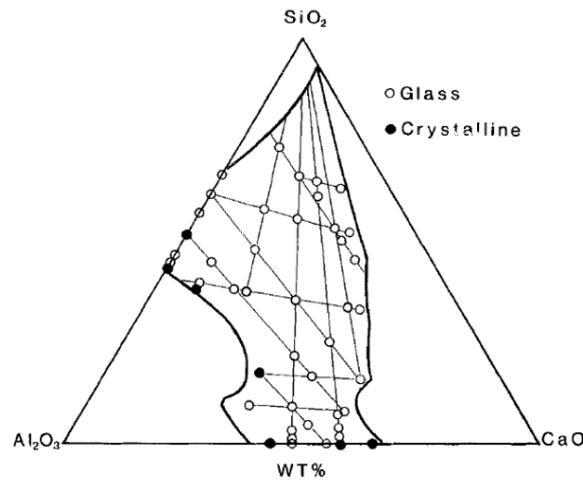


Figure 50. Diagramme ternaire du système CaO- Al_2O_3 - SiO_2 [67].

Ce type de verre possède une T_g satisfaisante, de l'ordre de 700 °C, une stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation supérieure à 100 °C ainsi qu'une coupure multiphonon située autour de 5 μm [66, 68, 69]. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés mécaniques avec des modules d'Young supérieurs à 86 GPa et pouvant aller jusqu'à 123 GPa dans les systèmes vitreux CaO- Al_2O_3 - GeO_2 et CaO- Al_2O_3 , respectivement [70, 71]. Ils présentent cependant une transparence limitée dans l'UV-visible lui conférant une couleur légèrement jaune, comme on peut l'observer sur la Figure 51 montrant une photo d'un échantillon de verre de calcio-aluminate de composition 52CaO-36 Al_2O_3 -6 Na_2O -6BaO (%mol.) synthétisé au cours des essais exploratoires.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

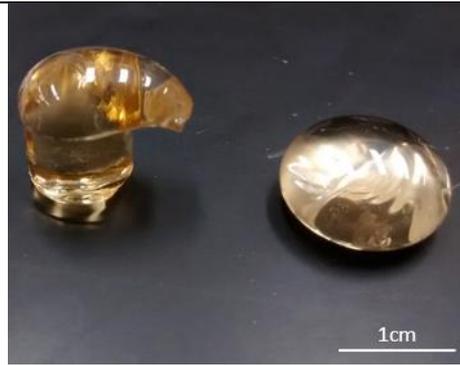


Figure 51: Photographie d'un verre de calcio-aluminat de composition $52\text{CaO}-36\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{Na}_2\text{O}-6\text{BaO}$ (%mol.) synthétisé au cours des essais exploratoires.

Le coefficient d'expansion thermique mesuré sur l'échantillon présenté à la Figure 51 est de $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 100 et 400 °C. Cette valeur est proche de celles répertoriées dans la littérature, notamment celles des verres issus des systèmes $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ [72]. De plus, la T_g et la T_x mesurées sur ce verre sont de 732 et 921 °C, respectivement ($\Delta T = 189$ °C). Malheureusement, l'oxyde de calcium étant hygroscopique, ces verres possèdent une très mauvaise durabilité chimique dans l'eau à cause de la quantité importante de CaO entrant dans la composition [70]. La Figure 52 présente les spectres de transmission pour une épaisseur de quelques millimètres d'un verre de type calcio-aluminogermanate de composition $34\text{CaO}-35\text{Al}_2\text{O}_3-31\text{GeO}_2$ en fonction du temps d'immersion dans l'eau (pH entre 6,2-7,5) à 23 °C.

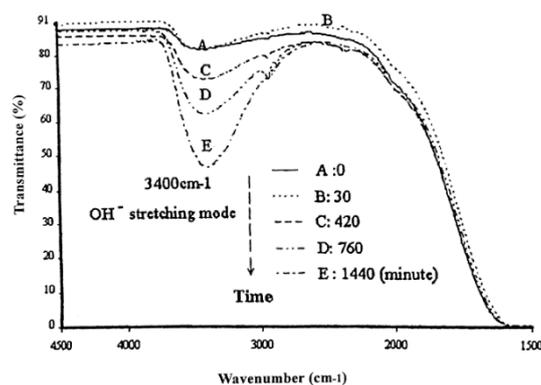


Figure 52. Spectres de transmission du verre $34\text{CaO}-35\text{Al}_2\text{O}_3-31\text{GeO}_2$ en fonction du temps d'immersion dans l'eau (pH entre 6,2-7,5) à 23 °C [70].

Ce type de verre présente une forte hygroscopicité, ce qui explique le pourcentage de transmission qui diminue d'environ 10% entre l'échantillon non immergé et celui immergé 1440 minutes dans l'eau. De plus, l'absorption des impuretés OH est clairement visible à $2,9 \mu\text{m}$, avec une transmission qui chute à 45%.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

❖ Les verres de germanate

Les verres de germanate, basés sur l'oxyde de germanium GeO_2 agissant comme formateur de réseau vitreux, sont des candidats intéressants à explorer pour ce projet. Premièrement, l'oxyde de germanium est un excellent formateur de verre. Les domaines vitreux sont larges. De plus ils offrent la possibilité d'introduire d'autres éléments dans la composition pour ajuster les propriétés physico-chimiques de façon spécifique. Par exemple, l'introduction d'oxyde d'aluminium permet d'améliorer les propriétés mécaniques du verre [73, 74]. Les coefficients d'expansions thermiques de ces verres sont globalement compris entre 5 et $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [56, 75]. De plus, ils possèdent une transparence dans l'infrarouge s'étendant jusqu'à $5,5 \mu\text{m}$ [39], comme le montre la Figure 53 qui représente le spectre de transmission du verre $75 \text{ GeO}_2 - 10 \text{ GaF}_3 - 10 \text{ BaF}_2$ pour une épaisseur de 5 mm .

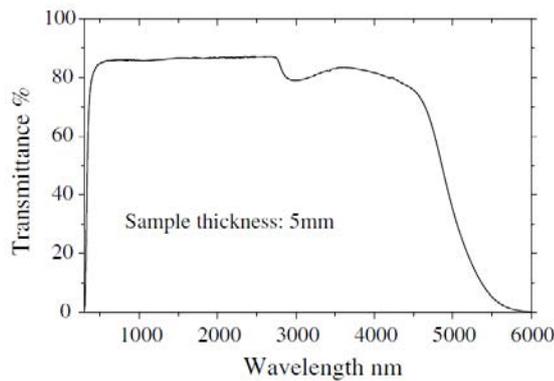


Figure 53. Spectre de transmission du verre $75\text{GeO}_2-10\text{GaF}_3-10 \text{ BaF}_2$ (épaisseur 5 mm) [41].

En s'inspirant du diagramme ternaire de Murthy et Scroggie [73] présenté en Figure 54, il est possible de substituer des oxydes d'alcalino-terreux tels que CaO ou BaO à l'oxyde de sodium Na_2O pour en limiter la proportion dans le verre et ainsi modifier ses propriétés thermomécaniques.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

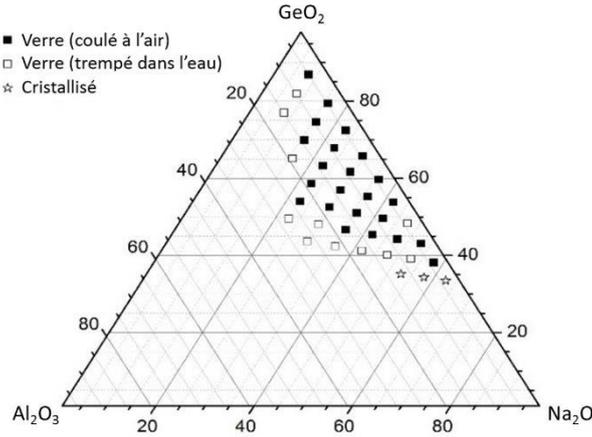


Figure 54. Diagramme ternaire du système GeO₂-Al₂O₃-Na₂O (% mol.) adapté de [73].

Ces matrices vitreuses permettent également d'introduire des composés fluorés comme BaF₂ ou CaF₂ pour diminuer la quantité de groupements OH dans le verre [41, 76]. La Figure 55 présente les spectres de transmission des verres 65GeO₂-15Ga₂O₃-(20-x)BaO-xBaF₂ pour x = 0, 5, 10, 15 et 20 (% mol.), pour une épaisseur de 5 mm.

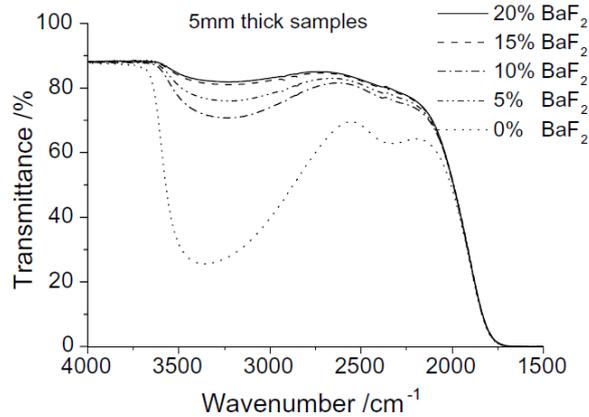


Figure 55. Spectre de transmission des verres 65GeO₂-15Ga₂O₃-(20-x)BaO-xBaF₂ pour x = 0, 5, 10, 15 et 20 (% mol.) [41].

La bande OH diminue fortement dès l'introduction de 5% de BaF₂. Puis elle diminue progressivement entre 5 et 15 %. Les spectres de transmission des échantillons contenant 15 et 20% de BaF₂ sont presque identiques.

❖ Les verres de gallates

Les verres de gallates, composés majoritairement de Ga₂O₃ qui peut souvent être considéré comme un formateur de réseau, sont dans l'ensemble assez proche des verres de germanate. L'oxyde de gallium est en fait un composé qualifié d'intermédiaire en chimie du verre car il peut agir comme formateur mais aussi parfois comme

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

modificateur de réseaux quand il est introduit en faible quantité (inférieur à 20% molaire). Les verres du système $\text{Cs}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ contenant beaucoup de Ga_2O_3 (supérieur à 50%) ont des températures de transition vitreuse de l'ordre de 600-750 °C [77]. Leur transparence dans l'infrarouge est légèrement plus étendue que celle des verres de germanate grâce à une énergie de phonons plus basse, jusqu'à environ 6-7 μm pour une épaisseur de 1 mm, comme le montre les spectres de transmission des verres du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-(K}_2\text{O ou Cs}_2\text{O)}$ et $25\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-35TiO}_2\text{-40R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Na, K et Cs}$) présentés à la Figure 56 [78-81].

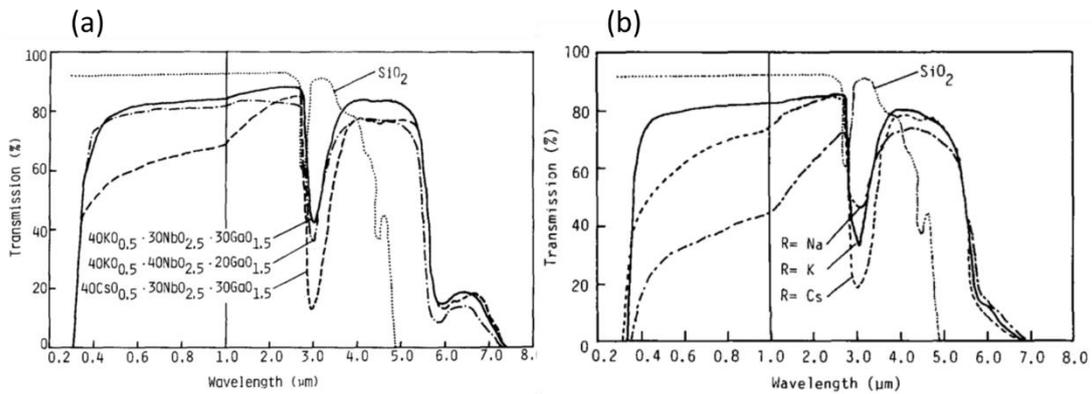


Figure 56. Spectres de transmission comparés à la silice de: (a) verres du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-(K}_2\text{O ou Cs}_2\text{O)}$. (b) verres $25\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-35TiO}_2\text{-40R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Na, K et Cs}$) pour des échantillons de 1 mm d'épaisseur [79, 80].

Selon l'article de J. Lapp et al. [82], le système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ présente des propriétés proches de celles recherchées dans notre projet. En effet la composition $69\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-11La}_2\text{O}_3\text{-20K}_2\text{O}$ (%mol.) présente une coupure multiphonon à 6,2 μm pour une épaisseur de 2 mm. Le coefficient d'expansion thermique est de $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et la température de transition vitreuse de 705 °C. Ce système vitreux étant très peu référencé dans la littérature, il nous est apparu intéressant de l'explorer car il semble en première approche être un bon candidat pour notre application. Les températures de transition vitreuse des verres de ce système sont par exemple supérieures à celles des verres de germanate. Cependant les verres de ces systèmes avec K_2O et Na_2O synthétisé aux cours de cette étude ont mis en évidence des problèmes de cristallisation intervenant lors de la coulée à haute température, ce qui complique leur mise en forme pour l'application visée.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

❖ Les verres de gallogermanate

Les verres de gallogermanate, combinant GeO_2 et Ga_2O_3 , pourraient donc présenter un compromis intéressant. Dans ce type de verre, GeO_2 et Ga_2O_3 (supérieurs à 20%) agissent comme formateur du réseau vitreux. Les coefficients d'expansions thermiques de ces verres se situent autour de $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [74]. Ces systèmes sont actuellement très étudiés dans la littérature pour leur transparence étendue du visible jusqu'à 5-6 μm dans l'infrarouge [75, 83-85]. Le spectre de transmission typique d'un verre issu du système $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ est exposé à la Figure 57.

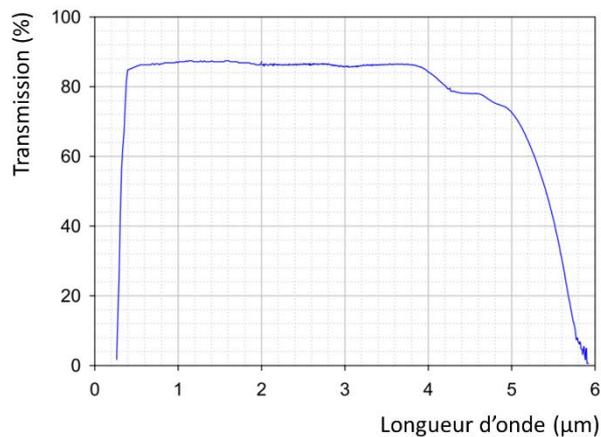


Figure 57. Spectre de transmission typique d'un verre du système $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ (% mol.) pour une épaisseur de 1,27 mm [84].

Ils sont notamment préparés avec de l'oxyde de baryum (BaO) comme fondant. L'introduction de fluorure de baryum (BaF_2) peut aussi améliorer leur transparence dans le moyen infrarouge en réduisant la quantité de groupements hydroxyles OH dans le verre [86, 87]. Ils ont aussi été récemment utilisés pour la fabrication de fibres optiques transparentes dans le moyen infrarouge et ont permis de générer un effet laser à 2 μm à partir d'une fibre monomode dopée Tm^{3+} pompé à 790 nm [88].

**Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique
adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge**

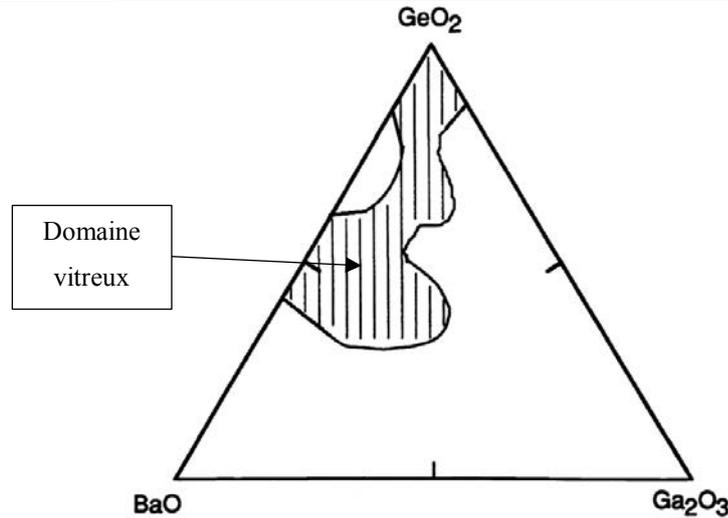


Figure 58: Diagramme ternaire du système $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ [83].

Le diagramme ternaire du système gallogermanate de baryum présenté à la Figure 58 montre un large domaine vitreux, offrant un vaste choix en termes de compositions vitreuses [83, 89]. On peut incorporer dans la matrice vitreuse d'autres éléments chimiques pour améliorer une propriété spécifique. Par exemple, il est possible d'introduire de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) dans le verre, ce qui permettra d'augmenter la température de transition vitreuse du verre [74].

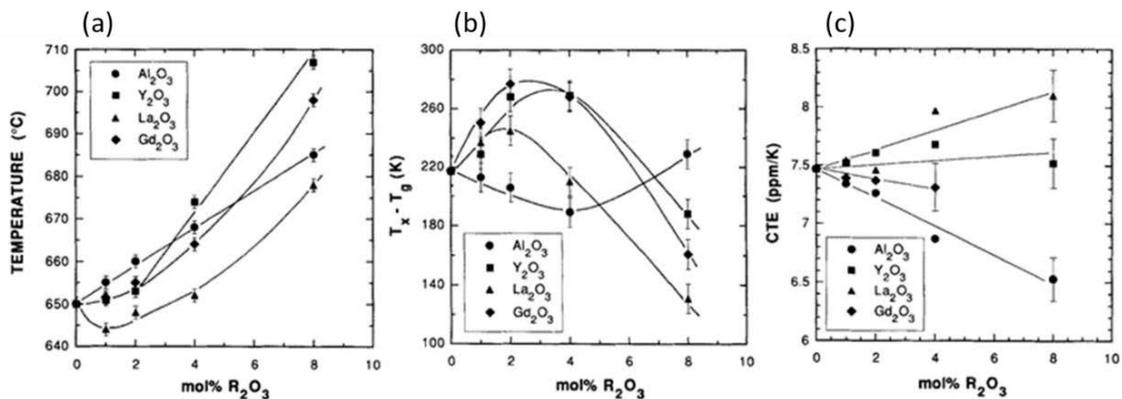


Figure 59. (a) Température de transition vitreuse, (b) Stabilité thermique vis à vis de la cristallisation et (c) Coefficient d'expansion thermique des verres $70\text{GeO}_2\text{-(15-x)Ga}_2\text{O}_3\text{-15BaO-xR}_2\text{O}_3$ avec x le % molaire de R_2O_3 et $\text{R} = \text{Al, Y, La, Gd}$ [74].

L'ajout de Gd_2O_3 , Al_2O_3 ou Y_2O_3 dans le verre permet d'augmenter la température de transition vitreuse (Figure 59(a)). Elle augmente linéairement pour un taux d' Al_2O_3 compris entre 0 et 8%. Dans le cas de La_2O_3 , la T_g diminue dans un premier temps jusqu'à 644 °C pour une concentration de 1%, puis elle augmente entre 1 et 8%. La stabilité thermique vis à vis de la cristallisation des échantillons préparés avec Al_2O_3

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

présentent un comportement différent de ceux préparés avec Y_2O_3 , La_2O_3 et Gd_2O_3 (Figure 59(b)). En effet c'est le seul cas où la stabilité thermique diminue pour des faibles quantités (inférieurs à 4%) avec un minimum observé de 190 °C, puis elle augmente au-dessus (de 4 à 8%), jusqu'à 230 °C pour 8% d' Al_2O_3 . La diminution la plus importante du coefficient d'expansion thermique est observée dans le cas d' Al_2O_3 . La Figure 59(c) montre qu'il diminue linéairement avec l'augmentation du pourcentage d'alumine entre 0 et 8%. En effet les valeurs mesurées évoluent de $7,5 \cdot 10^{-6}$ à $6,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour les compositions variant de $70GeO_2-15Ga_2O_3-15BaO$ à $70GeO_2-7Ga_2O_3-15BaO-8Al_2O_3$. L'introduction de tels pourcentages d'alumine semble donc ne présenter que des avantages compte tenu de notre cahier des charges.

❖ Bilan et choix de la famille de verre

Le Tableau 14 récapitule les propriétés physico-chimiques des familles de verres en vue de l'application visée. A partir de ces données, plusieurs catégories de verres ne répondent pas au cahier des charges.

Tableau 14. Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des familles de verres en vue de l'application visée.

Type de verre	Transition vitreuse	Stabilité thermique	Expansion thermique	Transmission optique	Durabilité chimique	Ajout de Na_2O
Chalcogénure	-	+	-	-	+/-	+
Fluorure	-	+	-	+	+/-	+
Tellurite	-	+	-	+	+	+
Calcio-aluminate	+	+	+/-	-	-	+
Gallate	+	+/-	+/-	+	+	+
Germanate	+	+	+/-	+	+	+
Gallogermanate	+	+	+/-	+	+	+

A partir des résultats exposés dans la littérature, les verres à base d'oxyde de germanium (aluminogermanate et gallogermanate) montrent des propriétés physico-chimiques très prometteuses pour atteindre les spécifications requises [39-43]. C'est pourquoi, les verres préparés au cours de cette étude sont majoritairement composés à base de GeO_2 . De plus nous avons établi que l'introduction de 5% molaire de Na_2O présentait un compromis intéressant pour permettre la technique de collage anodique afin de ne pas détériorer drastiquement les propriétés que l'on cherche à atteindre.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

4) Synthèse et mise en forme

❖ Éléments de départ

La pureté finale du verre dépendra en majeure partie de celle des éléments utilisés pour le former, il est donc important de choisir des éléments de départ de manière appropriée. Étant donnée la croissance exponentielle des prix des éléments en fonction de leur pureté, il est plus judicieux d'utiliser des éléments de haute pureté (5N) une fois les compositions et les conditions optimales de synthèse déterminées. Des éléments de moindre pureté (3N) sont amplement suffisants lors de l'étape d'exploration des systèmes vitreux. De plus, on peut améliorer la qualité des produits de départ qui sont parfois hygroscopiques. Pour cela, on effectue une déshydratation des réactifs en les chauffant pendant quelques heures entre 200 et 500 °C pour éliminer les traces d'eau présentes dans les poudres. En outre, certains éléments de départ sont introduits sous la forme de carbonates, c'est pourquoi on effectue un palier de décarbonatation à 1200 °C afin d'éliminer le CO₂ avant d'atteindre la température de fusion. Ainsi, la synthèse des verres les plus prometteurs doit être répétée afin de déterminer les conditions optimales pour obtenir un bain fondu qui donnera lieu à un verre homogène et sans impureté. Les produits de départ utilisés, ainsi que leur pureté et les fournisseurs commerciaux sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15. Puretés des produits de départ.

<i>Élément</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>GeO₂</i>	99,999	HEFA RE Canada
<i>Ga₂O₃</i>	99,9	American Elements
<i>La₂O₃</i>	99,9	Alfa Aesar
<i>Al₂O₃</i>	99,9	Sigma Aldrich
<i>CaCO₃</i>	99,95	Strem Chemicals
<i>BaCO₃</i>	99,9	Strem Chemicals
<i>Na₂CO₃</i>	99,999	MV Labs
<i>CaF₂</i>	99,9	Strem Chemicals
<i>BaF₂</i>	99	Strem Chemicals

❖ Compositions

Les verres sont préparés selon la méthode conventionnelle de fusion-trempe. Tout d'abord, les éléments de départ GeO₂ (5N), Ga₂O₃ (3N), La₂O₃ (3N), Al₂O₃ (3N), CaCO₃ (3N), BaCO₃ (3N), Na₂CO₃ (5N), CaF₂ (3N) et BaF₂ (2N) sont pesés et mélangés en broyant finement dans un mortier en agate, en suivant les compositions molaires présentées dans le Tableau 16.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

Tableau 16. Compositions chimique des verres étudiées.

<i>Acronyme</i>	<i>Composition [%mol.]</i>	<i>Adapté depuis références</i>
<i>GACCN</i>	70GeO ₂ -10Al ₂ O ₃ -10CaO-5CaF ₂ -5Na ₂ O	[73]
<i>GALN</i>	70GeO ₂ -15Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃ -5Na ₂ O	[74]
<i>GGCN</i>	80GeO ₂ -10Ga ₂ O ₃ -5CaO-5Na ₂ O	[75]
<i>GGBBN</i>	65GeO ₂ -15Ga ₂ O ₃ -10BaO-5BaF ₂ -5Na ₂ O	[90]
<i>GGLN</i>	55GeO ₂ -30Ga ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃ -5Na ₂ O	[89]
<i>Pyrex</i>	80.6SiO ₂ -13.0B ₂ O ₃ -4.2Na ₂ O-2.2Al ₂ O ₃	Pyrex Corning 7740

❖ Profil thermique

Les réactifs de départ sont introduits dans un tube en platine qui est ensuite placé dans un four à induction sous un débit d'azote de 2 L/min. Cette technique permet de mieux contrôler l'atmosphère durant la synthèse ; de plus, elle permet d'effectuer des montées en température rapides. Ce type de four utilise le principe de chauffage par induction électromagnétique grâce à une bobine inductrice dans laquelle on place le tube de platine contenant les réactifs de départ. Le courant alternatif est réglé manuellement jusqu'à un maximum de 20 A en fonction de la température, avec une tension de 208 V et une fréquence de travail de 50 KHz. Le système est refroidi avec un flux d'eau réfrigérée à l'intérieur de la bobine. Ce type de four permet d'atteindre des températures supérieures à la température de fusion du Platine ($T_{\text{fusion}}(\text{Pt})=1768 \text{ }^{\circ}\text{C}$) dépendamment du type d'inducteur choisi (platine, carbone graphite, etc.). La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre orienté en direction du tube de platine, en visant au niveau du bain fondu pour une lecture précise de la température. La Figure 60 montre une photographie du four à induction Norax Canada Incorporation utilisé dans le cadre de ma thèse.

L'inconvénient de cette méthode est lié aux variations en température de $\pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en fonction de la position verticale du tube de Platine par rapport au pyromètre, à cause du gradient de température le long de celui-ci généré par sa position dans la bobine du four. Mais cette incertitude n'a pas d'impact significatif sur les synthèses car elles sont effectuées entre 1400 $^{\circ}\text{C}$ et 1500 $^{\circ}\text{C}$. Pour minimiser les variations de températures à l'intérieur du tube sans avoir à diminuer la taille du creuset, afin d'obtenir des tailles d'échantillons requises par le projet, on peut également utiliser un couvercle en Platine lors du palier de fusion. Il réduira avant tout les fluctuations de chaleur et limitera les

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

évaporations de réactifs mais ne permettra pas d'avoir une température totalement homogène le long du tube de Platine.

Tout d'abord le tube de platine est chauffé à 500 °C (15 min) et 1200 °C (15 min) pour les paliers de déshydratation et de décarbonatation, respectivement. Ensuite le palier de fusion est réalisé entre 1400-1500 °C pendant 80 minutes selon la composition. Pour les verres nécessitant une fusion à 1400 °C, une dernière étape est réalisée à 1500 °C pendant 5 minutes juste avant la coulée pour diminuer la viscosité du bain fondu et ainsi permettre une mise en forme plus aisée des plaques fines. Après cela, le bain fondu est versé dans un moule en acier inoxydable préchauffé à 40 °C en dessous de la température de transition vitreuse pour limiter le gradient de température lors de la trempe. Finalement les échantillons sont recuits pendant 5 heures afin de relaxer les contraintes thermomécaniques générées lors de la trempe avant d'être refroidis lentement à 1 °C/min jusqu'à la température ambiante.

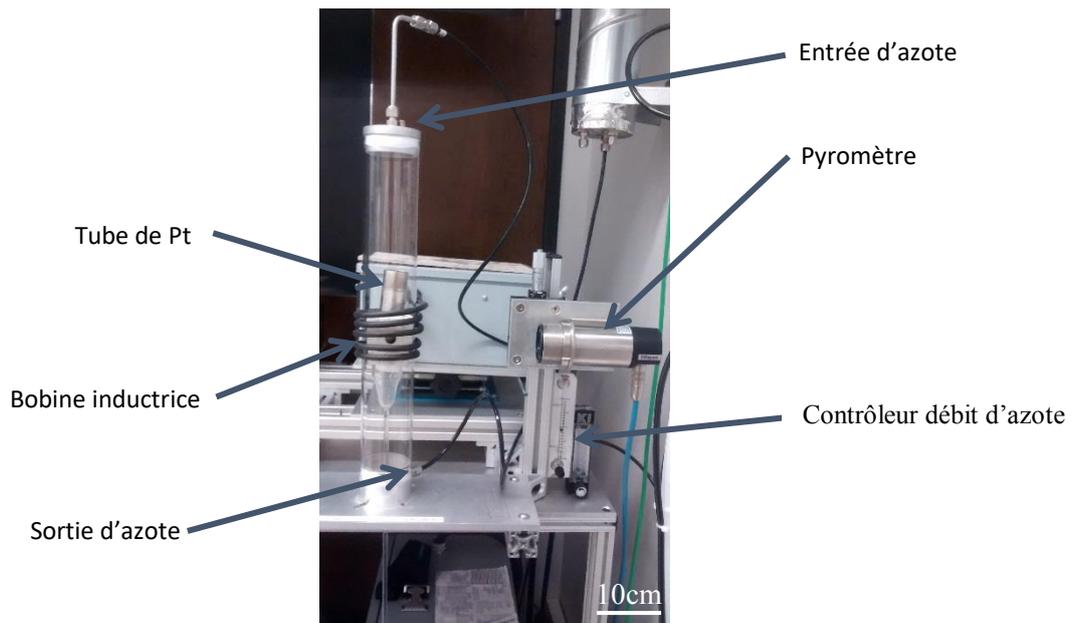


Figure 60. Photographie du système à induction utilisé.

Lors du refroidissement du verre après la coulée, le verre se contracte par dilatation thermique. Cette contraction n'est pas homogène dans l'échantillon à cause du gradient de température qui se forme dans celui-ci pendant la descente en température. Le cœur de l'échantillon refroidit moins vite que ses parois qui sont en contact avec le moule en acier inoxydable. En effet la conductivité thermique de l'acier inoxydable est comprise entre 15 et 45 $W.m^{-1}.K^{-1}$ selon la quantité de chrome, contre environ 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 20 °C pour les matériaux vitreux à base d'oxyde. Donc l'acier inoxydable

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

conduit beaucoup mieux la chaleur que le verre [91]. Ce phénomène peut créer des points de contrainte dans le verre qui peuvent amener dans le pire des cas à la rupture du matériau pendant le refroidissement.

A titre d'illustration, le profil thermique employé lors de la synthèse d'un verre d'aluminogermanate de composition $70\text{GeO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ (%mol.) est présenté à la Figure 61.

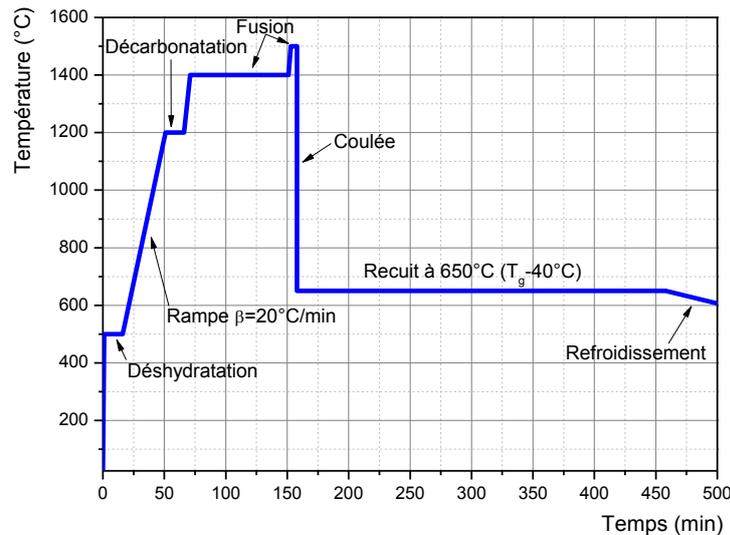


Figure 61: Profil thermique de la synthèse du verre $70\text{GeO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ (%mol.).

La même procédure de synthèse est utilisée pour préparer les plaques de 50 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur pour les essais de collage anodique, la seule différence notable se situe lors de la coulée. En effet, la masse de verre fondu est pressée avec un marteau en acier inoxydable préchauffé à $T_g\text{-}40^\circ\text{C}$ en raison de la viscosité élevée qui complique fortement la fabrication d'échantillons minces.

❖ Mise en forme

Dans un premier temps, les échantillons de verres sont découpés en forme de cylindre et polis (Figure 62) pour effectuer les caractérisations de leurs propriétés optiques, thermiques, électriques et mécaniques nécessaires pour mener à bien le projet. Les échantillons présentant les propriétés en adéquation avec le cahier des charges seront synthétisés en plaque fine (environ 1 mm d'épaisseur) de 50 mm de diamètre afin de déterminer les paramètres de collage anodique.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

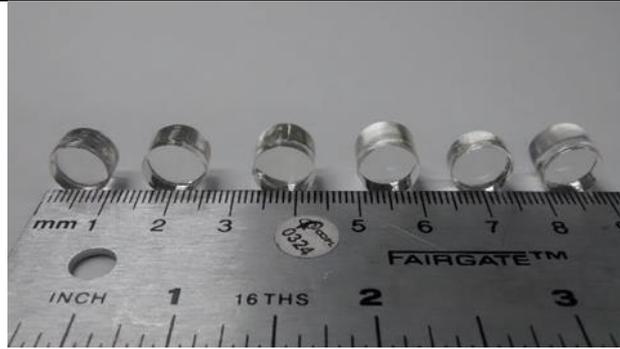


Figure 62. Photographie des échantillons utilisés pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques.

Dans un deuxième temps, la synthèse des plaques de verre est réalisée. Les échantillons sont découpés en cercle de 50 mm de diamètre avec une scie à disque diamantée, puis taillés pour homogénéiser l'épaisseur à environ 1,2 mm à l'aide d'une scie SPDT (Single Point Diamond Turning). Pour terminer les plaques de verres sont polies jusqu'à une finition de 1 μm et nettoyés pour assurer un bon contact avec le wafer de silicium pendant l'étape de collage anodique. Les étapes successives de mise en forme sont illustrées à la Figure 63.

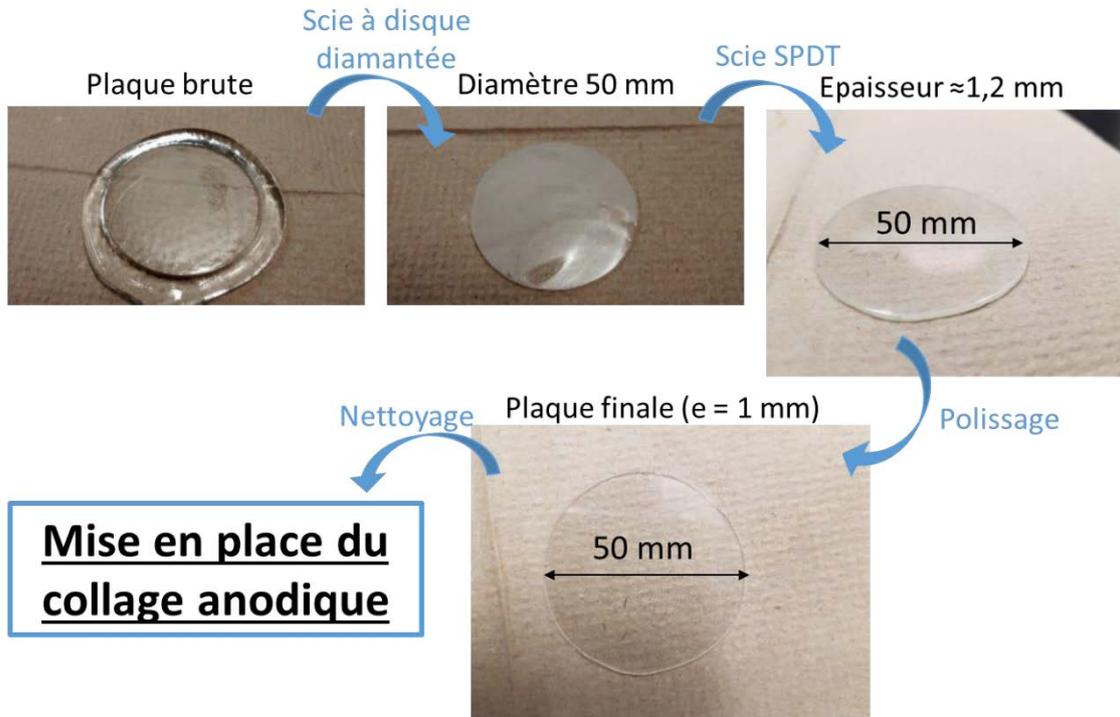


Figure 63. Etapes successives de mise en forme des plaques de verres.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

5) Transmission optique

Les spectres de transmission optique ont été enregistrés sur des échantillons massifs de 5 mm d'épaisseur à l'aide de deux spectrophotomètres complémentaires. Les spectres UV-moyen IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent Technology Cary 5000 UV-vis/NIR pouvant balayer un intervalle de longueurs d'onde de 175nm à 3300nm. Dans l'infrarouge, un appareil Perkin Elmer FT-IR/FIR Frontier permettant d'effectuer des enregistrements du proche au moyen IR de 1,5 à 50 μm est utilisé. La Figure 64 représente les spectres de transmission des 5 compositions de verres de germanate comparés à celui du Pyrex.

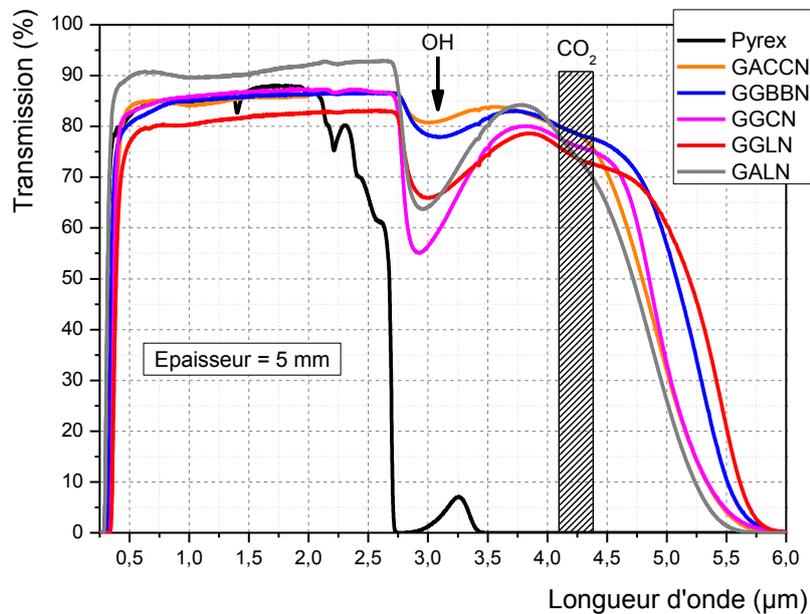


Figure 64. Spectres de transmission optique des 5 verres de germanate, par rapport au Pyrex pour une épaisseur 5 mm.

Pour l'échantillon Pyrex de 5 mm d'épaisseur, la coupure multiphonon est située à 2,7 μm , tandis que pour tous les verres de germanate, la transmission s'étend jusqu'à 5,7 μm . On observe la présence d'impureté OH résiduelle à 2,9 μm . Cependant la bande d'absorption OH ne chevauche que très superficiellement celle du CO_2 centrée à 4,3 μm . Ainsi du point de vue de la transparence optique, tous ces verres de germanates peuvent potentiellement être utilisés pour l'application visée d'autant plus que le taux d'hydroxyle peut être diminué lors du procédé de synthèse. C'est pourquoi, le développement d'un verre purifié avec une absorption liée aux groupements OH limitée

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

peut s'avérer utile bien que non essentiel à ce stade du développement pour démontrer le potentiel de ces verres pour les applications microfluidiques HP / HT.

6) Propriétés thermiques

Les températures caractéristiques des verres (T_g et T_x) sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) avec un appareil Netzsch DSC 404 F3 Pegasus pouvant effectuer des mesures entre -120 °C et 1550 °C avec une précision de $\pm 2\text{ °C}$. Les mesures sont effectuées avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min jusqu'à 1200 °C sur un morceau de verre d'une masse d'environ 20 mg placé dans un creuset de platine.

Les mesures de coefficient d'expansion thermique sont effectuées avec un appareil Netzsch TMA 402 F1 Hyperion pouvant fonctionner entre -150 °C et 1000 °C avec une précision sur les mesures de l'ordre de $\pm 0,1\ 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Les enregistrements seront réalisés en mode expansion jusqu'à $T_g - 10\text{ °C}$ avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min sur des échantillons cylindriques de diamètre 10 mm et d'épaisseur 5 mm . Les coefficients d'expansion thermique sont ensuite déterminés entre 100 et 400 °C . Le Tableau 17 résume les propriétés thermiques des cinq verres germanate et du Pyrex. A noter que les mesures ont également été effectuées sur un échantillon de Pyrex commercial, les valeurs obtenues correspondent à celles répertoriées dans la littérature [44]. Pour les échantillons GGCN et Pyrex, le pic de cristallisation n'a pas été observé sur les enregistrements DSC effectués jusqu'à 1200 °C , donc la stabilité thermique vis à vis de la cristallisation $T_x - T_g$ n'a pas été déterminée.

Tableau 17. Coefficient d'expansion thermique α , température de transition vitreuse T_g et stabilité $T_x - T_g$ des verres de germanate, comparés au Pyrex.

Acronyme	$\alpha [\pm 0,1\ 10^{-6}\text{ K}^{-1}]$	$T_g [\pm 2\text{ °C}]$	$T_x - T_g [\pm 4\text{ °C}]$
Pyrex	3,3	560	*
GACCN	8,7	568	157
GGBBN	8,8	552	162
GGCN	6,7	550	*
GGLN	6,5	676	130
GALN	6,9	690	216

Les cinq verres de germanate préparés ont des coefficients d'expansion thermique supérieurs à celui du Pyrex, comme attendu. En effet, les valeurs observées se situent entre $6,9$ et $8,7\ 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Ces valeurs constituent un facteur limitant pour

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

certaines applications en microfluidique HP / HT nécessitant de fortes montées en température ou des variations thermiques rapides, car cela entraînera un stress thermique à l'interface entre le verre et le silicium lorsque la température du système augmentera.

Concernant les mesures thermiques réalisées par DSC, tous les verres de germanate ont une T_g supérieures à celle du Pyrex. La température de transition vitreuse la plus élevée est mesurée à 690 °C pour le verre GALN. Cela signifie que tous ces verres peuvent être utilisés à des températures plus élevées que la T_g du Pyrex, sans risque de déformation par ramollissement en raison de la diminution de la viscosité à une température supérieure à la T_g . Les stabilités thermiques T_x-T_g de ces verres sont toutes supérieures à 100 °C, donc ils peuvent a priori être mis en forme aisément sans risque de cristallisation.

Globalement, en ce qui concerne les propriétés thermiques, les verres GALN et GGLN présentent les valeurs de α , T_g et T_x-T_g les plus intéressantes pour l'application ciblée. En effet, ces deux verres présentent les coefficients d'expansion thermique les plus faibles et les températures de transition vitreuse les plus élevées. Ils peuvent potentiellement être utilisés à une température plus élevée que la T_g du Pyrex, malgré des coefficients d'expansion thermique de $6,5$ et $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectivement pour GGLN et GALN, ce qui signifie qu'il existe un risque de rupture par choc thermique si la vitesse de montée en température est trop rapide.

7) Conductivité électrique

Afin de déterminer les paramètres de collage anodique, le comportement des propriétés électriques de ces verres a été étudié et comparé à celui du Pyrex.

La conductivité électrique en science des matériaux est constituée de deux contributions : la conductivité électronique issue de la contribution des porteurs de charges électroniques (e^-), et la conductivité ionique provenant de la mobilité des ions (généralement des cations). La conductivité électronique est caractéristique des matériaux conducteurs (métaux, supraconducteur) et semi-conducteurs en utilisant la théorie des bandes (valence/conduction). La conductivité ionique implique un transport de matière, en l'occurrence les cations, qui se déplacent de site en site à travers le

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

matériau. La conductivité électrique dans les matériaux vitreux de notre étude est majoritairement contrôlée par la mobilité des ions Na^+ .

La spectroscopie d'impédance est utilisée pour mesurer l'impédance complexe d'un matériau en fonction de la fréquence ω (Hz). A partir de ces mesures, la conductivité électrique σ (S.cm^{-1}) peut être déterminée en utilisant la relation :

$$\sigma(\omega) = \frac{e}{SZ(\omega)}$$

Où e et S sont l'épaisseur et la surface de l'échantillon (cm) respectivement, et Z l'impédance électrique (Ohms).

Des mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur les mêmes échantillons cylindriques, en utilisant un spectromètre d'impédance 1260 Solartron avec une tension appliquée de 5 Volts. Les mesures sont réalisées en courant alternatif dans la gamme de fréquences de 1 Hz à 1 MHz, en utilisant deux électrodes de platine au sein d'une sonde Probostat TM Norecs placée dans un four tubulaire. Les mesures en température sont réalisées sous atmosphère ambiante de 25 °C jusqu'à 500-650 °C en fonction de la température de transition vitreuse des échantillons. Tout d'abord, les mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur un échantillon non métallisé et sur le même échantillon avec un dépôt Au/Rh à la surface. Cette expérience n'a révélé aucune différence significative entre les deux mesures. Par la suite, les mesures présentées à la Figure 66 ont été réalisées sur des échantillons non métallisés.

Le dispositif de mesure placé dans le four tubulaire est illustré à la Figure 65. Un support en alumine est utilisé afin de maintenir un poids sur l'ensemble électrode/échantillon/électrode et ainsi assurer le contact entre le platine et la surface de l'échantillon.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

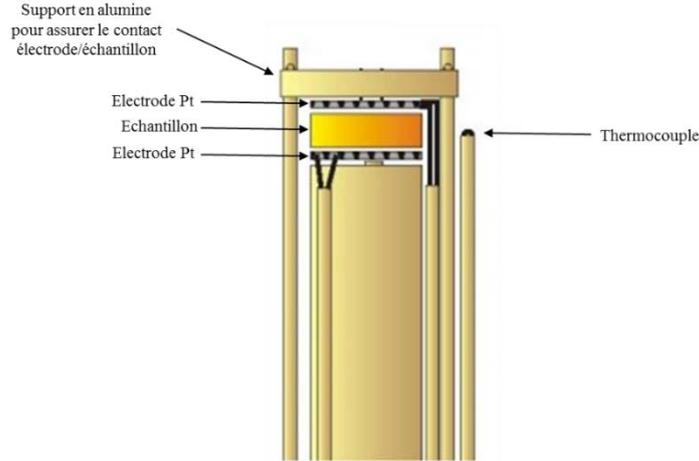


Figure 65. Schéma du dispositif de mesures de conductivité électrique placé dans le four tubulaire.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 66. Compte tenu de la forte mobilité des ions Na^+ en position interstitielle dans la matrice vitreuse (Figure 72) [92, 93], la mesure de la conductivité électrique dans ce type de matériaux vitreux est essentielle pour évaluer l'efficacité de la migration ionique lors du processus de collage anodique.

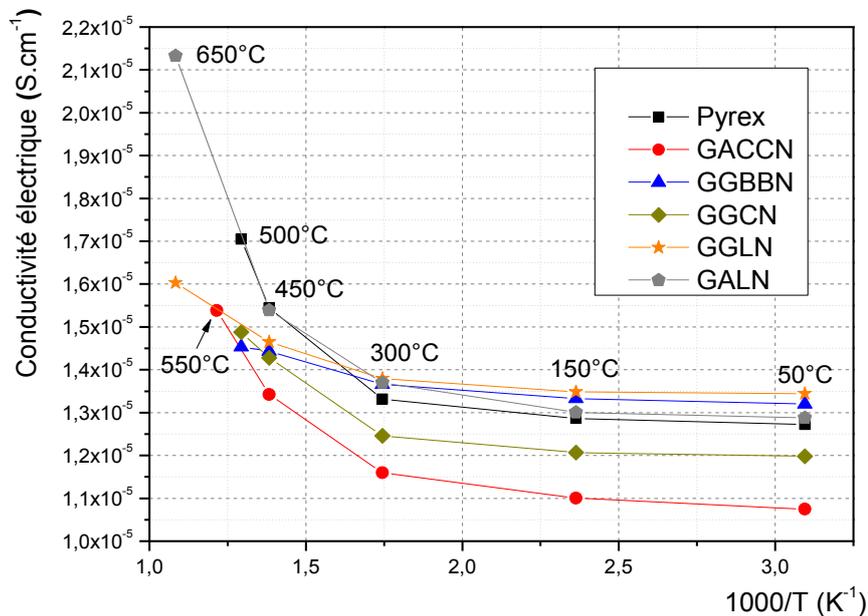


Figure 66. Conductivité électrique des verres de germanate par rapport au Pyrex.

Les valeurs de conductivité électrique des verres présentés à la Figure 66, y compris du Pyrex, sont comprises entre $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Lorsque la

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

température augmente, la conductivité électrique due aux ions Na^+ augmente linéairement entre 50 et 300 °C, puis elle croît rapidement pour des températures situées 300 et 650 °C en fonction de la composition du verre. Comme on peut l'observer sur la Figure 66, les valeurs obtenues pour le verre GALN sont très proches de celles du Pyrex jusqu'à 500 °C, ce qui correspond à la température la plus élevée mesurée à cause de la T_g plus basse de ce verre ($T_g(\text{Pyrex}) = 560$ °C) comparativement à celle du GALN. Pour les températures supérieures à 500 °C, la conductivité électrique du verre GALN augmente rapidement, jusqu'à atteindre environ $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 650 °C.

Les propriétés électriques en fonction de la température du verre aluminogermanate GALN sont donc très semblables à celles du Pyrex. De plus, ce matériau peut supporter une température plus élevée en raison de sa T_g plus élevée permettant d'accroître encore la mobilité des ions Na^+ . C'est pourquoi nous avons sélectionné ce verre GALN pour effectuer les tests de collage anodique.

8) Propriétés mécaniques

En vue de l'application finale, une étude des propriétés mécaniques des échantillons est primordiale pour déterminer leur résistance aux agressions extérieures. Pour cela, plusieurs caractéristiques ont été mesurées, dont le module d'Young E (module d'élasticité longitudinale d'un matériau élastique isotrope) et celui de Coulomb G (module de cisaillement), le coefficients de Poisson (quotient de la déformation latérale et de la déformation axiale correspondant à une des constantes élastiques) et la dureté Vickers ont été mesurés avec trois techniques différentes. Les mesures mécaniques ont été réalisées par Fabrice Célarié au département Mécaniques & Verres de l'Institut de Physique de Rennes.

A température ambiante, la méthode d'indentation est utilisée pour déterminer la dureté Vickers et le module d'Young. L'échographie ultrasonore est utilisée pour déterminer les coefficients de Poisson, les modules d'Young (E) et de Coulomb (G). La RFDA (Resonance Frequency and Damping Analysis) est utilisée pour étudier l'évolution des modules d'élasticité (E et G) en fonction de la température. Ainsi pour un matériau élastique isotrope, les modules élastiques E et G (GPa) et le coefficient de Poisson ν sont reliés par la relation :

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

$$\nu = \frac{E}{2G}$$

La technique d'échographie ultrasonore (USE : UltraSonic Echography) est basée sur la propagation d'une onde acoustique dans le matériau à température et pression ambiantes qui provoque localement une déformation élastique du matériau. Le schéma de la méthode USE est présenté à la Figure 67.

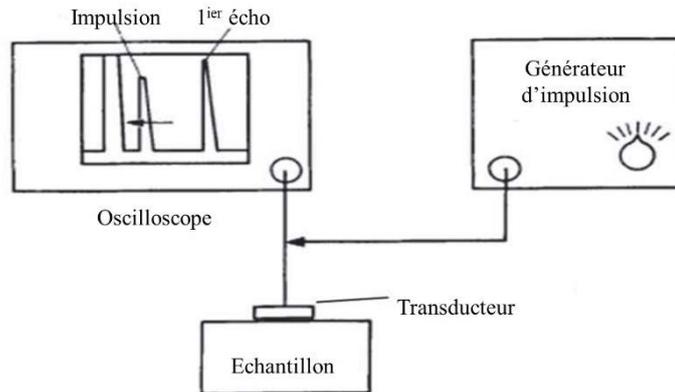


Figure 67. Schéma de principe de la mesure des modules élastiques par échographie ultrasonore [94, 95].

L'onde acoustique provenant du générateur d'impulsions est envoyée dans l'échantillon avec un transducteur piézoélectrique, puis se propage dans le matériau avant d'être réfléchi sur la face opposée en respectant les lois de Snell-Descartes. Le signal réfléchi est récupéré avec le transducteur puis transmis vers l'oscilloscope. Le signal observé sur l'oscilloscope est composé de l'impulsion d'origine et de ses échos. A partir de l'écart entre deux échos il est possible de déterminer la vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans le matériau. Deux types d'ondes se propagent dans le matériau, les ondes longitudinales et transversales. Leurs vitesses respectives étant dépendantes des propriétés élastiques du matériau, on comprend ainsi que les vitesses de propagation des ondes acoustiques longitudinales V_L et transversales V_T soient reliées notamment au module d'Young et de Coulomb. Les équations permettant de calculer les modules élastiques à partir de la masse volumique ρ et des vitesses de propagation V_L et V_T sont les suivantes :

$$E = \rho \left(\frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\left(\frac{V_L^2}{V_T^2}\right) - 1} \right) \qquad G = \rho V_T^2$$

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

Cette méthode a l'avantage d'être non destructive et simple à mettre en œuvre. Elle permet de déterminer le module d'Young, le module de Coulomb et le coefficient Poisson des échantillons à partir de la masse volumique et de leurs épaisseurs. Ces mesures ont été réalisées sur les mêmes échantillons cylindriques utilisés pour les enregistrements des spectres de transmission optique. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau 18.

Tableau 18. Valeurs de masse volumique, modules d'Young, modules de Coulomb et coefficients de Poisson obtenus par échographie ultrasonore à température et pression ambiantes pour les différents verres.

<i>Acronyme</i>	<i>Masse volumique [$\pm 0,005 \text{ g.cm}^{-3}$]</i>	<i>Module d'Young [$\pm 0,1 \text{ GPa}$]</i>	<i>Module de Coulomb [$\pm 0,1 \text{ GPa}$]</i>	<i>Coefficient Poisson [$\pm 0,01$]</i>
<i>Pyrex</i>	2,228	64,1	27,7	0,16
GACCN	3,625	72,0	28,5	0,26
GGBBN	4,383	64,0	25,0	0,28
GGCN	3,914	63,6	25,5	0,25
GGLN	4,205	90,6	34,6	0,31
GALN	4,238	80,8	31,4	0,29

Les échantillons GGBBN et GGCN présentent des valeurs de module élastique légèrement inférieures à celles du Pyrex. En effet, les modules de Coulomb obtenus sont respectivement de 25,0 et 25,5 GPa pour GGBBN et GGCN, tandis que le Pyrex présente une valeur de 27,7 GPa. Les modules d'Young pour ces trois échantillons sont sensiblement identiques (environ 64 GPa) compte tenu de la précision de mesure ($\pm 0,1$ GPa). Ces valeurs de modules d'Young relativement basses peuvent s'expliquer par un volume libre plus important et de réseaux vitreux plus dé-réticulés. De plus la présence d'oxyde d'alcalin Na_2O tend à abaisser le module d'Young. Les valeurs des modules élastiques pour les échantillons GACCN, GGLN et GALN sont supérieures à celles du Pyrex. Les échantillons GGLN et GALN possèdent les modules d'Young les plus élevés avec des valeurs respectives de 90,6 et 80,8 GPa. Les coefficients de Poisson pour ces deux verres sont également supérieurs à celui du Pyrex, ce qui indique que la réticulation du réseau vitreux est plus faible dans les verres de germanate comparé à celle du Pyrex. Dans ces deux verres, l'ajout de cations à forte intensité de champs (Al_2O_3 et Ga_2O_3) en plus grande proportion va augmenter la densité moyenne d'énergie de liaison et ainsi augmenter les valeurs de module d'Young. Au regard de ces valeurs, les verres GGLN et GALN sont les échantillons présentant les meilleures résistances aux agressions physiques extérieures.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

La dureté des verres a également été mesurée par indentation Vickers. Cette technique permet de quantifier l'endommagement du matériau sous l'application d'une charge ponctuelle. Elle consiste à marquer la surface avec un indenteur en forme de pyramide à base carrée en appliquant une charge. Le schéma typique d'une empreinte obtenue par indentation Vickers est présenté à la Figure 68.

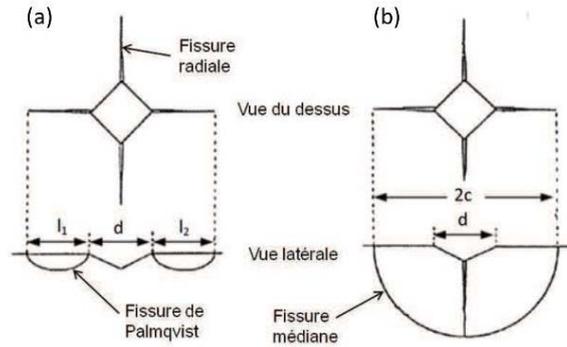


Figure 68. Schéma d'une empreinte obtenu par indentation Vickers représentant les différents types de fissures observables: (a) la fissure reste en surface (Palmqvist ou radiale) et (b) la fissure se propage dans le matériau en forme de demi-cercle (médiane) [94, 96-98].

L'appareil utilisé pour ces mesures est un Fisherscope H100C avec un indenteur possédant une pointe en pyramide à base carrée en diamant. Cet appareil permet d'effectuer des mesures sous des forces comprises entre 50 mN et 1 N. La dureté Vickers H_V ($\text{kg}_f \cdot \text{mm}^{-2}$) est calculée à partir de la force appliquée F (N) et de la taille moyenne de l'empreinte d (mm) selon l'équation :

$$H_V = \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{9,80665 d^2} \cong 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

Les valeurs de dureté obtenues pour les différents verres sous une charge de 1 N ainsi que les photographies des empreintes après indentation sont présentées à la Figure 69. Le temps de palier à la charge maximale et la vitesse de montée en charge sont respectivement de 20 secondes et 50 mN/seconde.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

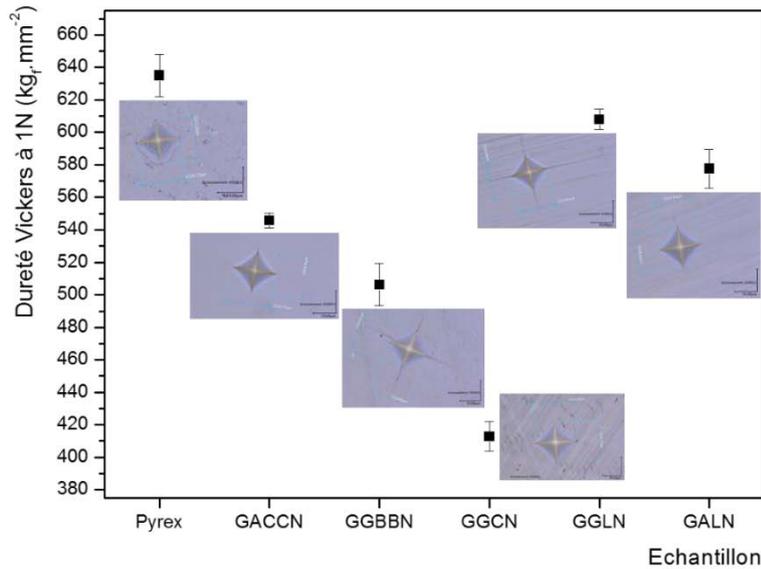


Figure 69. Duretés Vickers et photographies des empreintes obtenues par indentation pour les différents verres.

Globalement, la dureté Vickers des verres de germanate est inférieure à celle du verre Pyrex qui est de $634 \text{ kg}_f.\text{mm}^{-2}$. Les échantillons GGLN et GALN présentent des valeurs de dureté respectivement de 609 (3,9% plus faible) et $578 \text{ kg}_f.\text{mm}^{-2}$ (8,8% plus faible), ce qui reste proche de la dureté du Pyrex. Cependant les valeurs de dureté obtenues pour les verres GGLN et GALN sont supérieures à celles répertoriées dans la littérature pour les verres $70\text{GeO}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}15\text{BaO}$ et celles issues du système $70\text{GeO}_2\text{-}15(1-x)\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}15x\text{In}_2\text{O}_3\text{-}15\text{BaO}$ (x entre 0,1 et 0,5) qui présentent des valeurs de 388 et entre $405\text{-}455 \text{ kg}_f.\text{mm}^{-2}$ [99]. Il en est de même pour le verre $70\text{GeO}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{BaO}\text{-}15\text{BaF}_2$ qui présente une valeur de dureté de $490 \text{ kg}_f.\text{mm}^{-2}$ [86].

L'élasticité du matériau en fonction de la température est également primordiale en vue de la mise au point du procédé de collage anodique pour le verre de germanate, mais également lors de son utilisation finale puisque le microsystème sera soumis éventuellement à des variations de température.

Pour déterminer les modules élastiques en fonction de la température, la technique RFDA est alors utilisée. Les mesures ont été réalisées directement sur les plaques de verre finales utilisées pour effectuer le collage anodique. Cette technique consiste à appliquer une impulsion mécanique ponctuelle sur l'échantillon et à analyser la vibration du matériau à l'aide d'un microphone. Le spectre de vibration produit par la

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

dissipation d'énergie permet de déterminer les propriétés élastiques du matériau à partir de sa masse volumique et de sa géométrie. La Figure 70 illustre les étapes successives de traitement du spectre de vibration. Une FFT (Fast Fourier Transformation) est effectuée à partir du spectre enregistré, ce qui permet de déterminer les premières fréquences de résonance f_f et f_t en flexion et torsion, respectivement.



Figure 70. Étapes successives de traitement du signal pour déterminer le module d'Young par RFDA.

En flexion, Le module d'Young peut ainsi être déterminé en utilisant l'équation :

$$E = 0,9465 \left(\frac{m f_f^2}{l} \right) \left(\frac{L^3}{e^3} \right) T_1$$

Où E est le module d'Young (GPa), m la masse de l'échantillon (g), l, L et e sont respectivement la largeur, la longueur et l'épaisseur de l'échantillon (mm), f_f la première fréquence de résonance en flexion (Hz) et T_1 un facteur de correction qui dépend de la géométrie de l'échantillon.

En torsion, le module de Coulomb est calculé à partir de l'équation :

$$G = \left(\frac{4Lm f_t^2}{le} \right) \left(\frac{B}{1+A} \right)$$

Où G est le module de Coulomb (GPa), f_t la première fréquence de résonance en torsion, A et B des facteurs de corrections dépendant de la géométrie de l'échantillon.

Le dispositif est placé dans un four résistif. Les mesures ont été effectuées pour l'échantillon Pyrex et pour le verre de germanate GALN de 25 °C jusqu'à une température de T_g+50 °C, c'est-à-dire 610 et 740 °C respectivement. Cette mesure a été réalisée uniquement sur les verres GALN et Pyrex car ils présentent des valeurs de conductivité électrique très proches entre la température ambiante et 500°C, c'est pourquoi seulement ce verre de germanate a été retenu pour effectuer les tests de collage anodique.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

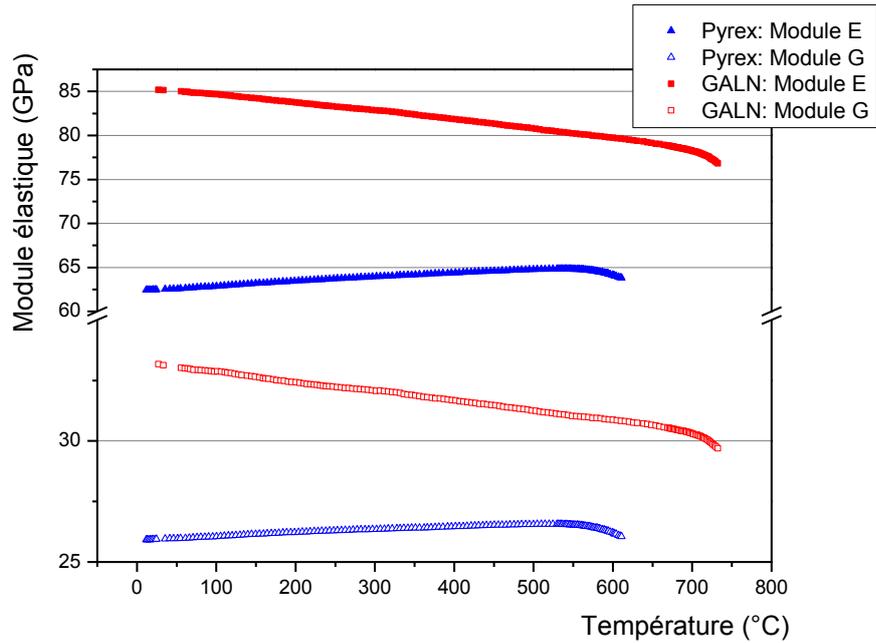


Figure 71. Modules élastiques des échantillons Pyrex et GALN obtenus par RFDA.

Tout d'abord, la Figure 71 montre que les modules d'élasticité ont des comportements différents entre le verre GALN et le Pyrex. En effet, les modules E et G pour le Pyrex augmentent avec l'élévation de la température tandis que ceux du verre GALN diminuent. Ce comportement est bien connu dans la littérature des verres de silicate, ceci s'explique par un effet de pantographe qui diminue les déformations due à l'alignement des chaînes fermées Si-O-Si. Pour les verres de germanate, la déformation des liaisons Ge-O-Ge est plus importante, résultant des effets d'étirements et de changements des angles de liaison quand la température augmente. Au-delà de la température de transition vitreuse, les modules d'élasticités diminuent rapidement pour les deux verres car c'est à cette température que le passage du solide élastique isotrope vers un état viscoélastique (liquide visqueux) commence à se produire. Les modules élastiques vont donc s'effondrer.

Cependant les valeurs de modules élastiques restent plus élevées pour le verre GALN quelle que soit la température. Les valeurs de modules de Coulomb G pour le Pyrex varient de 26,0 à 26,6 GPa entre 20 et 560 °C ($T_g(\text{Pyrex})$) tandis que les valeurs pour GALN varient de 33,2 à 30,5 GPa entre 30 et 690 °C ($T_g(\text{GALN})$). De même pour le module d'Young E qui évolue de 62,6 à 64,9 GPa entre 20 et 560 °C pour le Pyrex, et de 85,4 à 78,5 GPa entre 30 et 690 °C pour GALN. Notons que ces valeurs sont dans l'ensemble cohérentes avec celles mesurées par échographie ultrasonore. Finalement,

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

malgré une dureté plus faible pour le verre GALN par rapport au Pyrex, ce verre de germanate présente une tenue mécanique supérieure quelle que soit la température.

9) Collage anodique

Comme cela a été indiqué au Chapitre 1 partie 7, cette méthode de collage est actuellement utilisée dans la fabrication des microsystèmes HP/HT silicium/Pyrex actuels. Nous avons pu observer en caractérisant la conductivité ionique de nos verres de germanate que les ions Na^+ introduits dans le verre sont très peu mobiles à température ambiante, dans ces conditions le collage anodique n'est pas réalisable. Une augmentation de la température permet d'induire une plus grande mobilité des cations et ainsi de pouvoir les faire migrer dans le verre à l'aide d'un champ électrique [100, 101].

Comme pour tout procédé de collage classique, les plaques de verre à coller sont d'abord mises en contact avec le substrat en silicium, une force de pré-collage apparaît à ce moment entre les deux matériaux par compression. Puis l'ensemble est polarisé avec une tension entre 200 et 1000 Volts en stabilisant le courant continu à 1,5 mA pour éviter tout claquage diélectrique du matériau avec une température comprise entre 200 et 400 °C. La plaque de verre est placée au niveau de la cathode et le silicium à l'anode. Sous l'effet combiné du chauffage et de la haute tension appliquée au système, les ions Na^+ vont alors se déplacer vers la cathode tandis que les anions O^{2-} vont se diriger vers l'interface verre/silicium. Ce phénomène est facilité par la position des ions Na^+ dans la structure du verre. En effet ces ions sont uniquement liés à des oxygènes non-pontants aux chaînes de tétraèdres, comme le montre la Figure 72 représentant un schéma de la structure d'un verre de germanate contenant de l'oxyde de sodium.

**Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique
adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge**

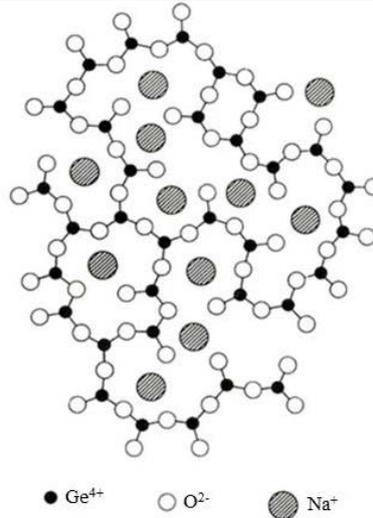


Figure 72: Schéma représentatif du réseau vitreux d'un verre de germanate contenant du Na_2O .

Le chauffage du système permet donc une mobilité accrue des ions, notamment des plus petits et des moins liés tels que les cations Na^+ . Par ailleurs, la haute tension électrique imposée au système va forcer les éléments chargés, en l'occurrence ici les cations Na^+ et les anions O^{2-} , à se déplacer le long du champ électrique, provoquant donc leur migration. C'est à ce moment que la réaction chimique permettant de coller les plaques se produit. Les anions O^{2-} vont former des liaisons iono-covalentes avec les atomes de silicium et donc former un film d'oxyde de silicium SiO_2 à l'interface. Le substrat et la plaque de verre sont alors intimement liés. La Figure 73 schématise le principe de collage anodique ainsi que les processus mis en jeu.

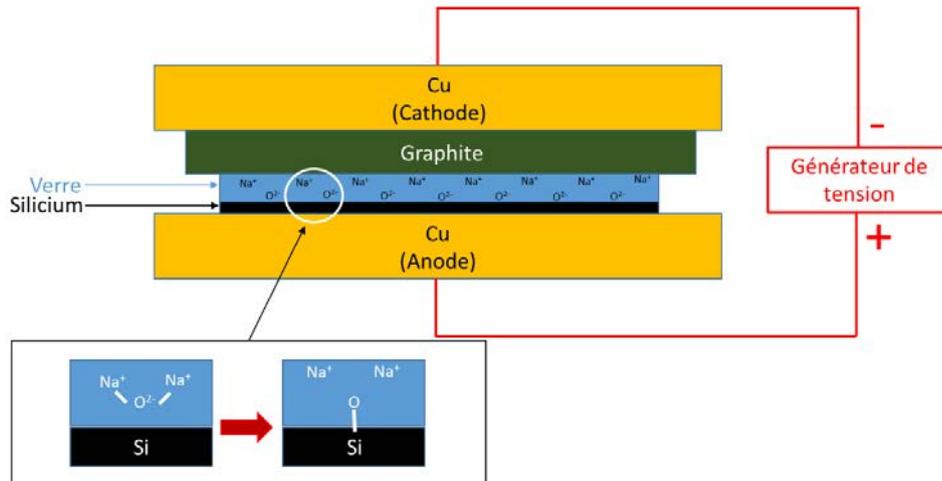


Figure 73. Schéma de principe du collage anodique d'une plaque de verre sur un substrat de silicium.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

Les principales variables à contrôler lors du processus sont la tension, la température et le temps d'exposition. Ce dernier est généralement de l'ordre de quelques minutes, selon les tensions et les températures appliquées.

Il convient de noter qu'il faut porter attention à ne pas dépasser la température de transition vitreuse du verre. Bien que la mobilité des ions se trouve accrue par un effet coopératif de la matrice en augmentant la température, la déformation du verre à relier au coefficient de dilatation peut potentiellement boucher les canaux gravés au préalable sur le substrat de silicium. Il faut également veiller à ce que leur état de surface respectif, notamment la rugosité et la planéité, ainsi que la propreté des deux plaques soient optimales pour obtenir un collage sans défauts.

❖ Préparation des substrats

Le processus de collage anodique a été réalisé avec des plaques de verre GALN de 5 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur présentées à la Figure 75(a). Comme le polissage a été réalisé avec une finition de 1 μm , on peut s'attendre à des variations d'épaisseur du même ordre de grandeur. Après polissage, la surface des échantillons a été analysé par Stéphan Gagnon (COPL) avec un interféromètre de contrôle d'état de surface optique Zygo MetroPro OMP-0347K. Les images obtenues pour le Pyrex commercial et le verre GALN sont présentés Figure 74 et Figure 75, respectivement.

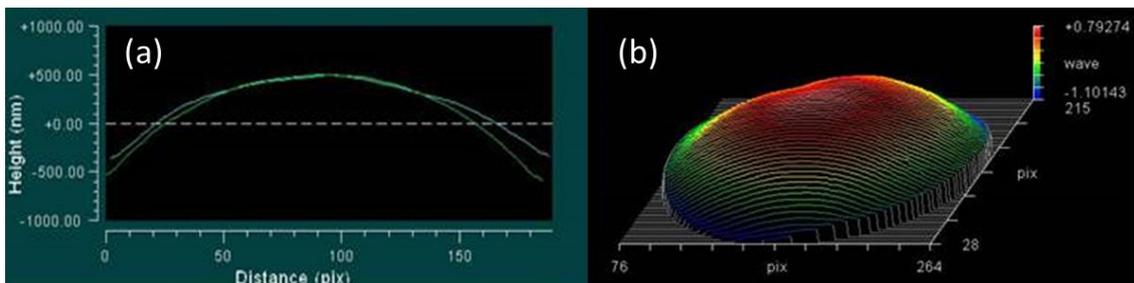


Figure 74. (a) Profil 2D et (b) Cartographie 3D de la surface de l'échantillon Pyrex commercial utilisé pour les tests de collage anodique.

Cette analyse a démontré que la surface du Pyrex et du verre GALN présente une forme concave. En effet celle du Pyrex possède une différence de 1 μm (Figure 74(a) et (b)) tandis que celle du verre GALN a une différence d'environ 3 μm entre le centre et le bord de la plaque (Figure 75(b) et (c)). Cette variation d'épaisseurs peut impacter la qualité du collage en induisant un contact partiel à l'interface silicium/verre. Des wafers Si (type p) de diamètre 3 pouces et d'épaisseur 1 mm avec une résistivité

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

entre 1 et 10 ohm.cm^{-1} sont utilisés. Le silicium présente une orientation $\langle 100 \rangle$ et ses deux faces polies. Tout le processus de nettoyage des substrats a été réalisé dans une salle blanche de classe 1000.

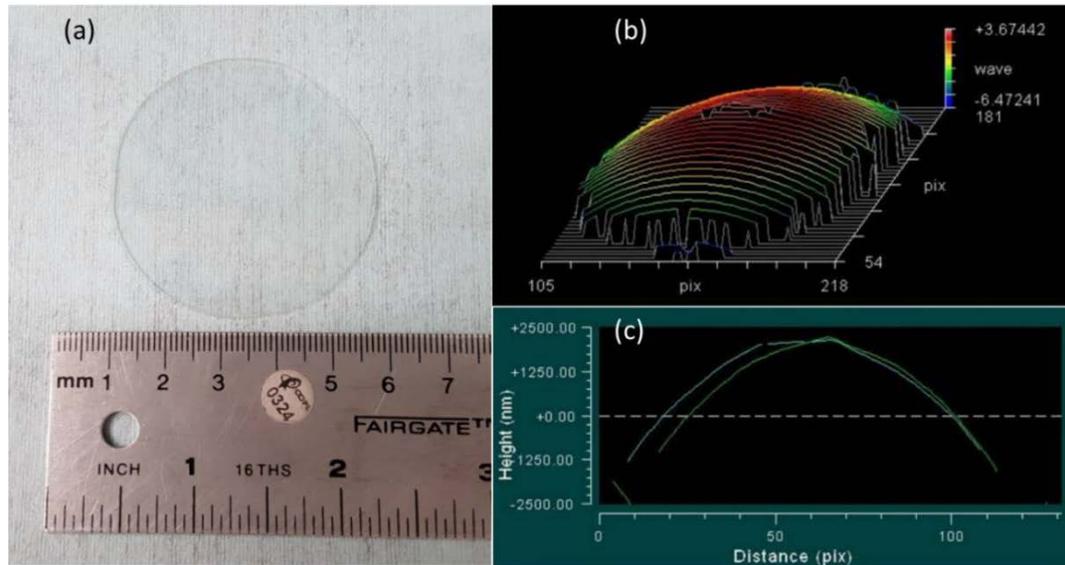


Figure 75. Plaque de verre GALN (5 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) utilisée pour les essais de collage anodique: (a) Photographie. (b) Cartographie 3D de la surface. (c) Profil 2D de surface.

Tout d'abord, les wafers de silicium sont nettoyés successivement au HF (50% volumique) pour éliminer la couche d'oxyde passive de SiO_2 à la surface et avec une solution de piranha pour éliminer les composés organiques résiduels. Ensuite, ils sont rincés successivement avec de l'eau déionisée, de l'acétone et de l'éthanol. Les plaques de verre sont directement lavées avec de l'eau déionisée, de l'acétone et de l'éthanol. Enfin, les deux plaques sont séchées avec un jet d'azote comprimé et mises en contact ensemble pour un pré-collage avant de commencer le processus de polarisation avec une montée en tension et température. La photographie d'une plaque de verre GALN obtenu après nettoyage est présentée à la Figure 76.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge



Figure 76. Plaque de verre GALN obtenue après nettoyage.

❖ Appareillage de collage anodique

Le système de collage anodique a été développé au COPL lors de ma thèse. La configuration est similaire à celle déjà utilisée pour la fabrication de microsystemes Pyrex / silicium à l'ICMCB grâce à une collaboration avec Samuel Marre et ses collègues. Elle est composée de deux électrodes de cuivre et d'une plaque de graphite pour protéger la plaque de verre et permettre le passage du courant. Tout le système de collage est placé dans un four pour avoir un chauffage homogène, en raison de l'inertie thermique de l'ensemble du système qui pourrait induire un gradient thermique entre les deux électrodes. Avant d'effectuer les essais sur verre GALN, la validité du montage a été vérifiée en réalisant des collages avec le Pyrex commercial. Une fois les paramètres déterminés pour le Pyrex avec notre appareillage, ceux-ci ont ensuite été adaptés au verre de germanate GALN.

Les tests de collage sont réalisés dans un four Nabertherm à une température comprise entre 250 et 375 °C. Un intervalle de tension compris entre 250-1750 Volts est appliqué avec une alimentation HP 6110 DC. Cet appareil permet d'appliquer un courant continu de 6 mA maximum et des tensions allant jusqu'à 3000 V. Une photographie du montage introduit dans le four est présentée à la Figure 77.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge



Figure 77. Photographie de la configuration de collage anodique introduit dans le four.

Pour un meilleur contrôle de la température, un thermocouple est placé à proximité des électrodes de cuivre pour s'assurer de sa valeur, en complément de celle indiquée par la programmation du four. Les plaques de cuivre sont de dimensions 15,24x15,24x2,54 cm et une masse de 5,3 kg chacune. La plaque de graphite est de dimensions 15,24x10,16x1,27 cm (~ 0,4 kg).

❖ Paramètres de collage anodique

Les trois paramètres principaux qui déterminent la qualité du collage sont la température, la tension et le temps d'exposition [101]. Ces valeurs dépendent de la composition du verre. Après plusieurs tests afin d'évaluer les températures du processus de liaison, celle-ci sont fixées à 250 °C et 375 °C respectivement pour le Pyrex et le verre de germanate, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Les paramètres de tension, de temps d'exposition et de courant pour les verres Pyrex et GALN sont présentés dans le Tableau 19.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

Tableau 19. Paramètres de collage anodique utilisés pour: (a) verre Pyrex. (b) verre GALN.

(a)			(b)		
Pyrex (250 °C)			GALN (375 °C)		
Tension [V]	Temps [min]	Courant [mA]	Tension [V]	Temps [min]	Courant [mA]
250	1	0,5	250	1	0,5
450	1	0,9	450	1	0,9
550	1	1,0	650	1	1,2
650	1	1,1	750	1	1,4
750	2	1,4	850	2	1,6
850	5	1,6	950	2	1,8
950	5	1,9	1050	2	2,0
1050	10	2,0	1150	5	2,2
1150	10	2,2	1250	5	2,4
1250	15	2,5	1350	10	2,6
250	10	0,5	1450	10	2,9
			1550	15	3,0
			250	5	0,5

La tension est appliquée par paliers, jusqu'à 1250 et 1550 Volts respectivement pour le Pyrex (Tableau 19(a)) et le verre GALN (Tableau 19(b)). Tout d'abord, une faible tension est appliquée avec une courte période, typiquement entre 1 et 2 minutes. Ensuite, les temps d'exposition augmentent jusqu'à 5 à 15 minutes sous haute tension pour assurer la migration du sodium et maximiser la qualité du collage. Une dernière étape à 250 V est réalisée avant d'éteindre l'alimentation pour éviter une relaxation rapide du système. Pour terminer, le système est refroidi lentement grâce à l'inertie des plaques de cuivre jusqu'à la température ambiante.

❖ Résultats

La Figure 78 illustre le résultat du collage anodique pour le Pyrex et le verre GALN. Les deux matériaux sont liés au wafer de silicium, mais la qualité du contact est variable.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

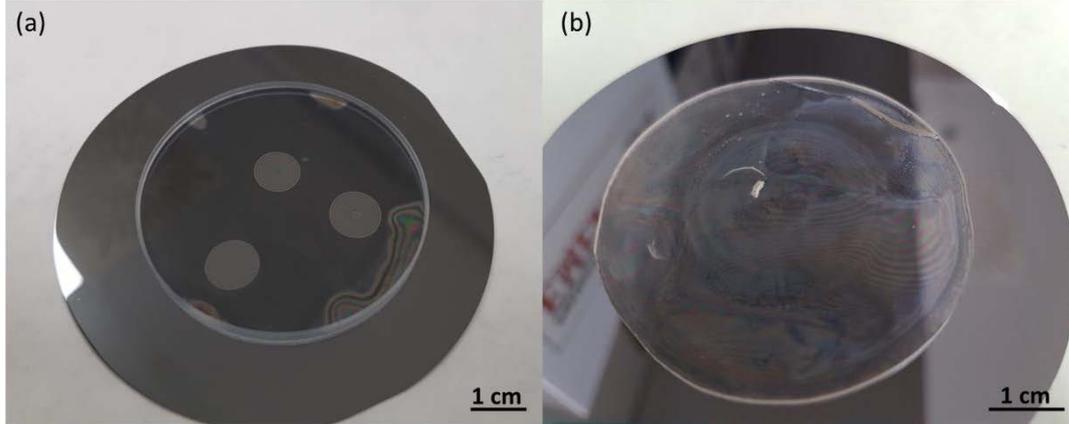


Figure 78. (a) Photographie des systèmes obtenus après collage anodique pour: (a) verre Pyrex. (b) verre GALN.

Pour le Pyrex, le collage est presque complet, on peut observer des bulles et des franges d'interférences à l'interface. Le processus de nettoyage est adapté car on n'observe aucune présence de poussière entre les substrats. Lorsque les paramètres de température / tension / temps d'exposition sont trop élevés, alors le verre peut se briser, ou bien la couche de silice formée peut devenir trop épaisse et altérer la qualité du collage comme on peut l'observer sur la Figure 79 qui représente un test de collage de Pyrex à 400 °C. Ces paramètres doivent donc être ajustés précisément pour éviter la formation d'agrégats de SiO₂ cristallins à l'interface et le claquage du verre, tout en permettant la migration des ions Na⁺ dans la matrice vitreuse.

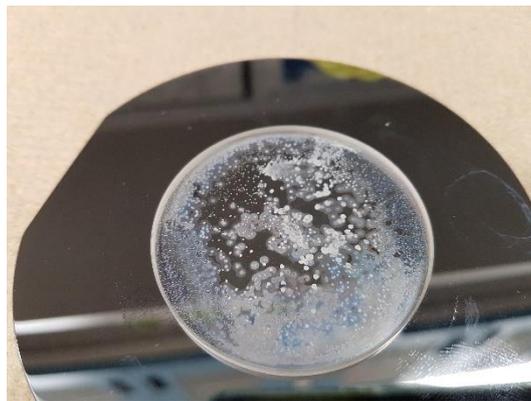


Figure 79. Test de collage non réussi du Pyrex effectué à 400 °C.

En ce qui concerne le verre GALN, on observe la présence de fissures en raison de la contrainte thermique induite par les étapes de chauffage / refroidissement. L'interface présente également des franges d'interférences due à un espacement entre la plaque de verre et le wafer de silicium, ce qui signifie que la procédure n'est pas encore optimale pour obtenir une qualité de collage parfaite. La différence entre les coefficients

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

d'expansion thermique entre le verre GALN et le Pyrex ($6,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour GALN et $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le Pyrex) peut expliquer ces observations. Une solution pour éliminer ce phénomène consiste à diminuer les pentes des rampes de chauffage / refroidissement. Une alternative est de réduire la température de collage, mais alors, la tension ou les temps d'exposition doivent être augmentés pour permettre la migration des ions et assurer le maximum de formation de liaisons Si-O-Ge(Al). L'augmentation de la température entraînerait potentiellement la formation de silice à l'interface, c'est pourquoi cette solution n'est pas privilégiée. Enfin, pour optimiser la qualité de collage, nous devons effectuer un polissage optique et partir d'une plaque de verre parfaitement plate pour maximiser la surface de contact.

10) **Conclusion**

Les verres de germanate contenant de l'oxyde de sodium possédant une transparence étendue jusqu'à $5 \mu\text{m}$ dans l'infrarouge semblent adaptés à la fabrication de microréacteur HP/HT via la technique de collage anodique. Leurs propriétés optiques, thermiques, mécaniques et électriques ont été étudiées et comparées à celle du Pyrex. Les caractérisations réalisées au cours de cette étude ont révélé que le meilleur candidat pour une telle application était le verre GALN de composition $70\text{GeO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ (%mol.).

Ce verre présente une transmission optique adaptée plus étendue que le Pyrex dans l'infrarouge. D'un point de vue mécanique, ce verre présente une déformation moins importante que le Pyrex sous l'effet d'une contrainte, malgré une dureté Vickers légèrement plus faible. La T_g de ce verre permet une utilisation à des températures plus élevées que le Pyrex, cependant le coefficient d'expansion thermique est également plus élevé donc la probabilité d'entraîner une rupture du matériau en cas de choc de thermique est plus élevée. La conductivité électrique de GALN en fonction de la température est très proche de celle du Pyrex ce qui permet de réaliser un collage anodique.

La procédure de nettoyage des substrats et les paramètres de collage anodique ont été déterminés pour le verre GALN. Ce verre semble donc être un bon candidat pour être utilisé dans de nouveaux systèmes microfluidiques HP / HT fonctionnant dans le moyen IR pour des applications telles que la spectroscopie infrarouge pour l'étude du

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

stockage du CO₂ supercritique via l'utilisation de laboratoires géologiques sur puce. Cependant la qualité de polissage des plaques de verres reste à améliorer et les paramètres optimaux de collage anodique à déterminer (température entre 350-400 °C et tension entre 1250-1550 V). Des essais de collage sur des puces gravées sont actuellement en cours.

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

11) Références

1. R. L. Hartman and K. F. Jensen, "Microchemical systems for continuous-flow synthesis" *Lab Chip* **9**, 2495-2507 (2009).
2. K. F. Jensen, B. J. Reizman, and S. G. Newman, "Tools for chemical synthesis in microsystems" *Lab Chip* **14**, 3206-3212 (2014).
3. C. P. Park and D.-P. Kim, "Dual-channel microreactor for gas-liquid syntheses" *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10102-10106 (2010).
4. K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, and M. Baerns, "Chemistry in Microstructured Reactors" *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 406-446 (2004).
5. T. A. Duncombe, A. M. Tentori, and A. E. Herr, "Microfluidics: Reframing biological enquiry" *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.* **16(9)**, 554-567 (2015).
6. J. El-Ali, P. K. Sorger, and K. F. Jensen, "Cells on chips" *Nature* **442**, 403-411 (2006).
7. C. Hansen and S. R. Quake, "Microfluidics in structural biology: smaller, faster... better" *Curr. Opin. Struct. Biol.* **13**, 538-544 (2003).
8. S. Marre and K. F. Jensen, "Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems" *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1183-1202 (2010).
9. K. F. Jensen, "Silicon-based microchemical systems: Characteristics and applications" *MRS Bull.* **31**, 101-107 (2006).
10. J. A. Rogers, "10 emerging technologies that will change the world," MIT Technology Review (2004).
11. Micronit, "<https://www.micronit.com/products/microreactors.html>."
12. J. Keybl and K. F. Jensen, "Microreactor system for high-pressure continuous flow homogeneous catalysis measurements" *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 11013-11022 (2011).
13. S. Das and V. C. Srivastava, "Microfluidic-based photocatalytic microreactor for environmental application: a review of fabrication substrates and techniques, and operating parameters" *Photochem. Photobiol. Sci.* **15**, 714-730 (2016).
14. S. Marre, J. Park, J. Rempel, J. Guan, M. G. Bawendi, and K. F. Jensen, "Supercritical Continuous-Microflow Synthesis of Narrow Size Distribution Quantum Dots" *Adv. Mater.* **20**, 4830-4834 (2008).
15. J. Baek, P. M. Allen, M. G. Bawendi, and K. F. Jensen, "Investigation of Indium Phosphide Nanocrystal Synthesis Using a High-Temperature and High-Pressure Continuous Flow Microreactor" *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 627-630 (2011).
16. B. Pinho, S. Girardon, F. Bazer-Bachi, G. Bergeot, S. Marre, and C. Aymonier, "A microfluidic approach for investigating multicomponent system thermodynamics at high pressures and temperatures" *Lab Chip* **14**, 3843-3849 (2014).
17. N. S. K. Gunda, B. Bera, N. K. Karadimitriou, S. K. Mitra, and S. M. Hassanizadeh, "Reservoir-on-a-Chip (ROC): A new paradigm in reservoir engineering" *Lab Chip* **11**, 3785-3792 (2011).
18. W. Song, T. W. de Haas, H. Fadaei, and D. Sinton, "Chip-off-the-old-rock: the study of reservoir-relevant geological processes with real-rock micromodels" *Lab Chip* **14**, 4382-4390 (2014).
19. S. Morais, N. Liu, A. Diouf, D. Bernard, C. Lecoutre, Y. Garrabos, and S. Marre, "Monitoring CO₂ invasion processes at the pore scale using geological labs on chip" *Lab Chip* **16**, 3493-3502 (2016).

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

20. S. Morais, "Applications des laboratoires géologiques sur puce pour les problématiques du stockage du CO₂," Thèse Université de Bordeaux (2017).
21. G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics" *Nature* **442**, 368-373 (2006).
22. L. Rindorf, P. E. Høiby, J. B. Jensen, L. H. Pedersen, O. Bang, and O. Geschke, "Towards biochips using microstructured optical fiber sensors" *Anal. Bioanal. Chem.* **385**, 1370 (2006).
23. M. Bowden, L. Song, and D. R. Walt, "Development of a microfluidic platform with an optical imaging microarray capable of attomolar target DNA detection" *Anal. Chem.* **77**, 5583-5588 (2005).
24. D. Psaltis, S. R. Quake, and C. Yang, "Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics" *Nature* **442**, 381-386 (2006).
25. J. Yue, F. H. Falke, J. C. Schouten, and T. A. Nijhuis, "Microreactors with integrated UV/Vis spectroscopic detection for online process analysis under segmented flow" *Lab Chip* **13**, 4855-4863 (2013).
26. N. Liu, C. Aymonier, C. Lecoutre, Y. Garrabos, and S. Marre, "Microfluidic approach for studying CO₂ solubility in water and brine using confocal Raman spectroscopy" *Chem. Phys. Lett.* **551**, 139-143 (2012).
27. S. Dochow, M. Becker, R. Spittel, C. Beleites, S. Stanca, I. Latka, K. Schuster, J. Kobelke, S. Unger, and T. Henkel, "Raman-on-chip device and detection fibres with fibre Bragg grating for analysis of solutions and particles" *Lab Chip* **13**, 1109-1113 (2013).
28. C. Wagner, W. Buchegger, M. Vellekoop, M. Kraft, and B. Lendl, "Time-resolved mid-IR spectroscopy of (bio) chemical reactions in solution utilizing a new generation of continuous-flow micro-mixers" *Anal. Bioanal. Chem.* **400**, 2487-2497 (2011).
29. D. P. Kise, D. Magana, M. J. Reddish, and R. B. Dyer, "Submillisecond mixing in a continuous-flow, microfluidic mixer utilizing mid-infrared hyperspectral imaging detection" *Lab Chip* **14**, 584-591 (2014).
30. K. A. Chan, X. Niu, A. J. de Mello, and S. G. Kazarian, "Rapid prototyping of microfluidic devices for integrating with FT-IR spectroscopic imaging" *Lab Chip* **10**, 2170-2174 (2010).
31. T. Pan, R. T. Kelly, M. C. Asplund, and A. T. Woolley, "Fabrication of calcium fluoride capillary electrophoresis microdevices for on-chip infrared detection" *J. Chromatogr. A* **1027**, 231-235 (2004).
32. F. Starecki, S. Morais, R. Chahal, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, F. Palencia, C. Lecoutre, Y. Garrabos, S. Marre, and V. Nazabal, "IR emitting Dy₃₊ doped chalcogenide fibers for in situ CO₂ monitoring in high pressure microsystems" *Int. J. Greenh. Gas Control* **55**, 36-41 (2016).
33. A. L. Pelé, A. Braud, J. L. Doualan, F. Starecki, V. Nazabal, R. Chahal, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, R. Moncorgé, and P. Camy, "Dy³⁺ doped GeGaSbS fluorescent fiber at 4.4 μm for optical gas sensing: Comparison of simulation and experiment" *Opt. Mater.* **61**, 37-44 (2016).
34. S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, and K. F. Jensen, "Design and Packaging of Microreactors for High Pressure and High Temperature Applications" *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 11310-11320 (2010).
35. R. M. Tiggelaar, F. Benito-López, D. C. Hermes, H. Rathgen, R. J. M. Egberink, F. G. Mugele, D. N. Reinhoudt, A. van den Berg, W. Verboom, and H. J. G. E. Gardeniers, "Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips" *Chem. Eng. J.* **131**, 163-170 (2007).

Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge

36. F. Trachsel, C. Hutter, and P. R. von Rohr, "Transparent silicon/glass microreactor for high-pressure and high-temperature reactions" *Chem. Eng. J.* **135**, 309-S316 (2008).
37. A. Perro, G. Lebourdon, S. Henry, S. Lecomte, L. Servant, and S. Marre, "Combining microfluidics and FT-IR spectroscopy: towards spatially resolved information on chemical processes" *Reac. Chem. Eng.* **1**, 577-594 (2016).
38. Corning, "https://lightmachinery.com/media/1542/h0607_caf2_product_sheet.pdf."
39. X. Jiang, J. Lousteau, B. Richards, and A. Jha, "Investigation on germanium oxide-based glasses for infrared optical fibre development" *Opt. Mater.* **31**, 1701-1706 (2009).
40. J. T. Kohli and J. E. Shelby, "Rare-Earth Aluminogermanate Glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1031-1035 (1991).
41. G. Cao, F. Lin, H. Hu, and F. Gan, "A new fluorogermanate glass" *J. Non-Cryst. Solids* **326-327**, 170-176 (2003).
42. M. C. Wang, J. S. Wang, and M. H. Hon, "Effect of Na₂O addition on the properties and structure of germanate glass" *Ceram. Int.* **21**, 113-118 (1995).
43. J. E. Shelby, "Thermal expansion of mixed-alkali germanate glasses" *J. Appl. Phys.* **46**, 193-196 (1975).
44. Corning, "<http://glassfab.com/wp-content/uploads/2015/08/Corning-Pyrex.pdf>."
45. M. Guignard, V. Nazabal, F. d. r. Smektala, J. L. Adam, O. Bohnke, C. Duverger, A. Moréac, H. Zeglache, A. Kudlinski, G. Martinelli, and Y. Quiquempois, "Chalcogenide glasses based on germanium disulfide for second harmonic generation" *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3284-3294 (2007).
46. A. B. Seddon, "Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications" *J. Non-Cryst. Solids* **184**, 44-50 (1995).
47. P. P. Fedorov, R. M. Zakalyukin, L. N. Ignat'eva, and V. M. Bouzник, "Fluoroindate glasses" *Russ. Chem. Rev.* **69**, 705-716 (2000).
48. Crystran, "<https://www.crystran.co.uk/userfiles/files/silica-glass-sio2-data-sheet.pdf>."
49. D. Hubbard and E. H. Hamilton, "*Studies of the chemical durability of glass by an interferometer method*" (US Government Printing Office, 1941).
50. M. Takahashi and K. Ikeuchi, "*Anodic Bonding of Glass to Metal through Migration of Ag Ions*" *Brazing and Soldering, Proceedings* (Asm International, Materials Park, 2006), pp. 60-66.
51. M. Takahashi and K. Ikeuchi, "Anodic bonding of Ag-impregnated glass and reaction of derived joints to reverse voltage" in *Thermec 2006, Pts 1-5*, T. Chandra, K. Tsuzaki, M. Militzer, and C. Ravindran, eds. (Trans Tech Publications Ltd, Durnten-Zurich, 2007), pp. 3931.
52. S. Shoji, H. Kikuchi, and H. Torigoe, "Low-temperature anodic bonding using lithium aluminosilicate-β-quartz glass ceramic" *Sens. Actuator A-Phys.* **64**, 95-100 (1998).
53. J. Isard, "The mixed alkali effect in glass" *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 235-261 (1969).
54. Y. Zhao and D. Shi, "Effect of alkali metal oxides R₂O (R= Na, K) on 1.53 μm luminescence of Er³⁺-doped Ga₂O₃-GeO₂ glasses for optical amplification" *J. Rare Earths* **31**, 857-863 (2013).
55. J. E. Shelby, "A limited review of water diffusivity and solubility in glasses and melts" *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 703-708 (2008).

**Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique
adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge**

56. J. Shelby, "Viscosity and thermal expansion of alkali germanate glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 436-439 (1974).
57. G. Wallis, "Direct-Current Polarization During Field-Assisted Glass-Metal Sealing" *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 563-567 (1970).
58. A. K. Varshneya, "Some comments on physical properties of chalcogenide glasses" *J. Non-Cryst. Solids* **273**, 1-7 (2000).
59. A. P. Savikin, I. A. Grishin, V. V. Sharkov, and A. V. Budruev, "Luminescence of erbium ions in tellurite glasses" *J. Solid State Chem.* **207**, 80-86 (2013).
60. M. Boivin, M. El-Amraoui, Y. Ledemi, F. Celarie, R. Vallee, and Y. Messaddeq, "Thermal stress analysis and supercontinuum generation in germanate-tellurite composite fibers" *Opt. Mater. Express* **6**, 1653-1662 (2016).
61. M. Boivin, "Développement de fibres optiques composites pour la génération du supercontinuum dans l'infrarouge" Thèse Université Laval (2016).
62. J. Adam, F. Smektala, and J. Lucas, "Active fluoride glass optical waveguides for laser sources" *Opt. Mater.* **4**, 85-90 (1994).
63. D. Ehrt and W. Vogel, "Fluoroaluminate glass" *J. Fluorine Chem.* **29**, 54 (1985).
64. J. M. Reau and M. Poulain, "Ionic-conductivity in fluorine-containing glasses" *Mater. Chem. Phys.* **23**, 189-209 (1989).
65. J. Bei, H. T. C. Foo, G. Qian, T. M. Monro, A. Hemming, and H. Ebendorff-Heidepriem, "Experimental study of chemical durability of fluorozirconate and fluorindate glasses in deionized water" *Opt. Mater. Express* **4**, 1213-1226 (2014).
66. D. C. Harris, "Durable 3–5 μm transmitting infrared window materials," *Infrared Phys Technol.* **39**, 185-201 (1998).
67. J. E. Shelby, "Formation and properties of calcium aluminosilicate glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 155-158 (1985).
68. P. R. Foy, *Fabrication and characterization of calcium aluminate glass fibers* Thesis Rutgers University (2008).
69. L. D. Pye, "Aluminate Glasses-A Review" in *1988 Orlando Technical Symposium*, (International Society for Optics and Photonics, 1988), 149-156.
70. L. G. Hwa and G. W. Lee, "Influence of water on the physical properties of calcium aluminate oxide glasses" *Mater. Chem. Phys.* **58**, 191-194 (1999).
71. F. T. Wallenberger and S. D. Brown, "High-modulus glass-fibers for new transportation and infrastructure composites and new infrared uses" *Compos. Sci. Technol.* **51**, 243-263 (1994).
72. J. E. Shelby, C. M. Shaw, and M. S. Spess, "Calcium fluoroaluminate glasses" *J. Appl. Phys.* **66**, 1149-1154 (1989).
73. M. K. Murthy and B. Scroggie, "Properties and structure of glasses in system $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ (M=Li, Na, K)" *Phys. Chem. Glasses* **6**, 162-167 (1965).
74. J. M. Jewell, P. L. Higby, and I. D. Aggarwal, "Properties of $\text{BaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ (R = Y, Al, La, and Gd) Glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 697-700 (1994).
75. J. M. Jewell, "Alkaline-earth gallogermanate glasses" *Key Eng. Mat.* **94-9**, 317-343 (1994).
76. V. Nazabal, S. Todoroki, A. Nukui, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, S. Inoue, C. Rivero, and T. Cardinal, "Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: thermal analysis, structural organization and spectral properties" *J. Non-Cryst. Solids* **325**, 85-102 (2003).
77. K. Fukumi and S. Sakka, "Properties of $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ glasses" *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 1064-1066 (1989).

**Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique
adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge**

78. P. Hee, "Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique," Thèse cotutelle Université de Bordeaux et Université Laval, (2014).
79. T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, "Formation and optical properties of (R₂O or R'O)-TiO₂-Ga₂O₃ glasses" *J. Non-Cryst. Solids* **95**, 547-554 (1987).
80. T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, "Formation and optical properties of (R₂O or R'O)-Nb₂O₅-Ga₂O₃ glasses" *J. Non-Cryst. Solids* **81**, 337-350 (1986).
81. T. Kokubo, Y. Inaka, and S. Sakka, "Glass formation and optical properties of glasses in the systems (R₂O or R'O)-Ta₂O₅-Ga₂O₃" *J. Non-Cryst. Solids* **80**, 518-526 (1986).
82. J. C. Lapp and W. H. Dumbaugh, "Gallium oxide glasses" *Key Eng. Mat.* **94-95**, 257-278 (1994).
83. J. M. Jewell, L. E. Busse, K. K. Crahan, B. B. Harbison, and I. D. Aggarwal, "Optical properties of BaO-Ga₂O₃-GeO₂ glasses for fiber and bulk optical applications" *Proc. SPIE* **2287**, 154-163 (1994).
84. S. Bayya, G. Chin, G. Villalobos, J. Sanghera, and I. Aggarwal, "VIS-IR transmitting windows" *Proc. SPIE* **5078**, 262-271 (2005).
85. L. Hwa, Y. Chang, and W. Chao, "Infrared spectra of lanthanum gallogermanate glasses" *Mater. Chem. Phys.* **85**, 158-162 (2004).
86. S. Zhang, M. Xu, X. Chen, Y. Zhang, L. Calvez, X. Zhang, Y. Xu, Y. Huai, and Y. Jin, "Enhanced thermostability, thermo-optics, and thermomechanical properties of barium gallo-germanium oxyfluoride glasses and glass-ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 2461-2466 (2013).
87. J. Fan, B. Tang, D. Wu, Y. Fan, R. Li, J. Li, D. Chen, L. Calveza, X. Zhang, and L. Zhang, "Dependence of fluorescence properties on substitution of BaF₂ for BaO in barium gallo-germanate glass" *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1106-1109 (2011).
88. X. Wen, G. Tang, J. Wang, X. Chen, Q. Qian, and Z. Yang, "Tm³⁺ doped barium gallo-germanate glass single-mode fibers for 2.0 μm laser" *Opt. Express* **23**, 7722-7731 (2015).
89. S. Szu, C. Shu, and L.-G. Hwa, "Structure and properties of lanthanum galliogermanate glasses" *J. Non-Cryst. Solids* **240**, 22-28 (1998).
90. J. Fan, B. Tang, D. Wu, Y. Fan, R. Li, J. Li, D. Chen, L. Calvez, X. Zhang, and L. Zhang, "Dependence of fluorescence properties on substitution of BaF₂ for BaO in barium gallo-germanate glass" *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1106-1109 (2011).
91. S. Inaba, S. Oda, and K. Morinaga, "Equation for estimating the thermal diffusivity, specific heat and thermal conductivity of oxide glasses" *J. Jpn. Inst. Met.* **65**, 680-687 (2001).
92. S. El-Rabaie, T. Taha, and A. Higazy, "Non-linear optical and electrical properties of germanate glasses" *Physica B: Condens. Matter.* **429**, 1-5 (2013).
93. M. P. Thomas and N. L. Peterson, "Electrical conductivity and tracer diffusion in sodium germanate glasses" *Solid State Ion.* **14**, 297-307 (1984).
94. P. Mezeix, "Verres et vitrocéramiques du système BaO-TiO₂-SiO₂: élaboration, propriétés mécaniques et couplage mécanoélectrique" Thèse Université de Rennes 1 (2017).
95. J. Krautkrämer and H. Krautkrämer, *Ultrasonic Testing of Mat.* (1971).
96. S. Palmqvist, "Occurrence of Crack Formation During Vickers Indentation as a Measure of the Toughness of Hard Metals" *Arch. Eisenhüttenwes* **33**, 629 (1962).

**Chapitre 3 : Verres d'oxydes pour le développement de cellule microfluidique
adaptée au domaine allant du visible vers le moyen infrarouge**

97. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements" *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 533-538 (1981).
98. P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method" *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 539-543 (1981).
99. S. S. Bayya, B. B. Harbison, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "BaO-Ga₂O₃-GeO₂ glasses with enhanced properties" *J. Non-Cryst. Solids* **212**, 198-207 (1997).
100. J. He, F. Yang, W. Wang, L. Zhang, X. Huang, and D. C. Zhang, "Electric current characteristic of anodic bonding," *J. Micromech. Microeng.* **25**, 10 (2015).
101. T. M. H. Lee, D. H. Y. Lee, C. Y. N. Liaw, A. I. K. Lao, and I. M. Hsing, "Detailed characterization of anodic bonding process between glass and thin-film coated silicon substrates" *Sens. Actuators A-Phys.* **86**, 103-107 (2000).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur deux axes principaux s'inscrivant dans un seul et même contexte environnemental, celui de la détection du CO₂ et autres gaz à effet de serre. Le premier axe de recherche concerne le développement de nouvelles fibres optiques intégrables dans des capteurs IR de gaz ; notamment pour des applications de surveillance de sites de stockage de CO₂. Le second axe de recherche concerne le développement d'outil de caractérisation *in situ* dédié aux systèmes microfluidiques HP/HT. Ainsi, le développement d'un verre aux propriétés spécifiques pourrait permettre d'utiliser la spectroscopie infrarouge au sein d'un microsystème afin d'étudier le comportement du CO₂ supercritique tout en préservant l'analyse par spectroscopie Raman dans le visible.

Le premier objectif de cette thèse visait à développer des matériaux vitreux actifs pouvant être intégrés dans des systèmes capables de détecter de faibles concentrations de CO₂ et pouvant être déployés à proximité immédiate des réservoirs de stockage de CO₂. Cet objectif a été atteint grâce au développement de fibres optiques à base de verres de chalcogénures dopés par des ions de terres rares. Elles génèrent une large luminescence entre 2,5 et 5,5 μm, constituant une source dans le moyen infrarouge. Celle-ci permet alors de détecter et de mesurer la concentration de CO₂ avec des sensibilités de l'ordre de 5-15 ppmv, ou de détecter d'autres gaz contribuant à l'effet de serre (CH₄, CO, etc.) possédant également une bande d'absorption dans cet intervalle de longueur d'onde.

En effet, les fibres de sulfures Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ co-dopées Pr³⁺ / Dy³⁺ développées au cours de la thèse sont des matériaux adaptés à la détection de multi-gaz dans le moyen infrarouge, typiquement jusqu'à 6 μm. Ces fibres sulfures ont permis de démontrer la faisabilité d'un co-dopage sans effet préjudiciable sur les deux émissions infrarouges ouvrant de nouvelles perspectives pour des co-dopages aux émissions très ciblées visant une détection plus sélective. Ce type de fibre produit un signal moyen IR étendu et quasi-continu qui permet de détecter sélectivement le CO₂ et le CH₄. Les fibres sélénieuses Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ dopées Pr³⁺ ont également montré un fort potentiel pour la détection de gaz. En effet, ce type de matériau à base de sélénium présente un rendement quantique plus élevé comparé aux verres de sulfures (Chapitre 2 Tableau 10), et donc un seuil de sensibilité plus bas. Les travaux réalisés à partir de ces fibres ont montré qu'il est possible de détecter simultanément et sélectivement différents gaz tels que CH₄, CO₂ et CO, en utilisant une unique fibre et une seule longueur d'onde de

Conclusion générale

pompage. Enfin, les matériaux sulfo-séléniures $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{Se},\text{S})_{65}$ dopés Pr^{3+} ont également été développés et utilisés pour la détection CO_2 . L'incorporation d'une faible quantité de soufre dans la matrice vitreuse rend la mise en forme plus aisée. L'impact de la variation du rapport Se/S dans les sulfo-séléniures est plus significatif sur les propriétés de luminescence (émission et temps de vie) que sur les propriétés générales (T_g , masse volumique, structure du réseau vitreux). L'environnement structural des ions de terres rares dans la matrice vitreuse reste à déterminer. A ce stade, les variations marquées des propriétés spectroscopiques pour de faible taux de soufre laissent à penser que les ions Pr^{3+} se situent préférentiellement dans un environnement constitué d'atomes de soufre.

L'efficacité de tels systèmes pour la détection de gaz a pu être améliorée en réduisant encore la quantité d'impuretés résiduelles hydrogénées et d'oxydes. Les moyens envisagés au cours de la thèse, consistant à effectuer une distillation sous vide dynamique, ont permis de diminuer le fond d'atténuation des fibres, d'éliminer la présence d'oxydes et de réduire fortement la quantité de Se-H dans le verre non dopé. Cependant il faut encore adapter le procédé de synthèse pour permettre l'introduction des ions de terres rares dans le matériau séléniure purifié.

Le second axe de recherche portait sur l'élaboration d'un verre transparent dans l'intervalle de longueur d'onde allant de l'UV-visible jusqu'à $5\ \mu\text{m}$ pour des applications en microfluidique HP/HT. Pour une mise en œuvre fiable et sécurisée de la technologie CSC et également améliorer les capacités de stockage du CO_2 , il est nécessaire de connaître son comportement lors de l'injection et/ou stockage dans son état supercritique. La voie actuellement utilisée consiste à réaliser des études expérimentales sur des laboratoires géologiques sur puces qui permettent de simuler les conditions d'injection et de stockage avant la mise en place à l'échelle industrielle. Dans cette optique, la spectroscopie infrarouge couplée à la spectroscopie de diffusion Raman permettrait de cartographier *in situ* le CO_2 pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. Les travaux de recherche ont été focalisés sur des compositions vitreuses majoritairement à base de GeO_2 . L'étude des propriétés optiques, thermiques, mécaniques et électriques a montré que le verre d'aluminogermanate $70\text{GeO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ (% mol.) synthétisé aux cours de ces travaux de recherche est le mieux adapté au développement des plaques de verres transparentes jusqu'à $5\ \mu\text{m}$, compatibles avec le procédé de collage anodique. Cette technique de collage présente les meilleurs

Conclusion générale

résultats dans la littérature en termes de résistance en pression et température, tout en préservant une mise en forme aisée et une transparence optique. Cependant elle nécessite d'adapter la composition du verre. L'introduction d'un minimum d'ions mobile dans la matrice vitreuse, dans notre cas du Na^+ permet d'effectuer le collage sans impacter significativement les propriétés thermomécaniques du verre.

La mise en forme de plaques de verre de 50 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur a été réalisée avec succès et les paramètres de collage anodique ont été déterminés pour la composition sélectionnée. La fabrication de microsystème silicium/verre avec ce type de verre a été démontrée. Ces plaques de verre peuvent être utilisées pour le développement de nouveaux microréacteurs HP/HT fonctionnant dans le moyen IR. En perspective, la prochaine étape consistera à réaliser un microsystème comprenant un wafer de silicium où les microcanaux sont gravés et une plaque de verre 70GeO_2 - $15\text{Al}_2\text{O}_3$ - $10\text{La}_2\text{O}_3$ - $5\text{Na}_2\text{O}$. La résistance en pression et température de l'assemblage pourra ainsi être testée, mais nous pourrons également démontrer la capacité du matériau vitreux à permettre la détection du CO_2 par spectroscopie infrarouge en réalisant une cartographie *in situ* des fluides. Une autre application envisageable concerne l'étude des mécanismes associés à l'hydrogénation du CO_2 en CH_4 dans un environnement CSC.

