



HAL
open science

Matériaux dopés terres rares pour la détection tout-optique de méthane

Imen Hafienne

► **To cite this version:**

Imen Hafienne. Matériaux dopés terres rares pour la détection tout-optique de méthane. Physique [physics]. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMC220 . tel-03124909

HAL Id: tel-03124909

<https://theses.hal.science/tel-03124909>

Submitted on 29 Jan 2021

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Matériaux dopés terres rares pour la détection tout-optique de méthane

**Présentée et soutenue par
Imen HAFIENNE**

**Thèse soutenue publiquement le 10/12/2020
devant le jury composé de**

M. GÉRARD AKA	Professeur des universités, Université Paris 6 Pierre et Marie Curie	Rapporteur du jury
M. YANNICK GUYOT	Maître de conférences HDR, Université Lyon 1 Claude Bernard	Rapporteur du jury
M. PATRICE CAMY	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Président du jury
M. JEAN-LOUIS DOUALAN	Directeur de recherche au CNRS, Université Caen Normandie	Membre du jury
Mme VIRGINIE NAZABAL	Directeur de recherche au CNRS, Université Rennes 1	Membre du jury
M. ALAIN BRAUD	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par ALAIN BRAUD, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE





Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité: Physique

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Matériaux dopés terres rares pour la détection tout-optique de méthane

Présentée et soutenue par
Imen HAFIENNE

Thèse soutenue publiquement le (10 décembre 2020)
devant le jury composé de

M / Gérard AKA	Professeur des universités / Université Paris 6 Pierre et Marie Curie	Rapporteur
M / Yannick GUYOT	Maître de conférences HDR / Université de Lyon 1 Claude Bernard	Rapporteur
M / Patrice CAMY	Professeur des universités / Université Caen Normandie	Examineur
M / Jean Louis DOUALAN	Directeur de recherche au CNRS / Université Caen Normandie	Examineur
Mme / Virginie NAZABAL	Directeur de recherche au CNRS / Université Rennes 1	Examineur
M / Alain BRAUD	Professeur des universités / Université Caen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Alain BRAUD, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Centre de recherche sur les Ions, les MATériaux et Photoniques « CIMAP » de Caen. Je tiens tout d'abord à remercier M. Amine CASSIMI, Directeur du CIMAP de m'avoir accueillie dans ses locaux.

Mes plus sincères remerciements vont à mon Directeur de thèse, M. Alain BRAUD, Professeur à l'université de Caen Normandie, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail. Son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour le temps et l'attention qu'il m'a accordés tout au long de ces années. J'espère avoir été à la hauteur. Il a su m'encadrer avec beaucoup de tact et avec une disponibilité et une implication exemplaires. Je t'en suis très reconnaissante.

Je remercie M. Gérard AKA, Professeur à l'université de Paris 6 Pierre et Marie Curie, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant d'en être rapporteur. J'exprime ma reconnaissance à M. Yannick GUYOT, maître de conférences HDR à l'université Claude Bernard Lyon 1, d'avoir accepté d'être rapporteur de mon travail de thèse et d'avoir lu en détail ce travail. Je désire témoigner ma gratitude à M Jean-Louis DOUALAN, Directeur de recherches au CNRS au CIMAP, à M. Patrice CAMY, Professeur à l'université de Caen Normandie et Mme Virginie NAZABAL, Directrice de recherches au CNRS à l'ISCR de Rennes d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier spécialement Virginie NAZABAL, directrice de recherche CNRS au sein de l'équipe Verres et Céramiques de l'ISCR de Rennes et Geoffrey Louvet pour tous les fibrages réalisés, et plus généralement ces verres de chalcogénures qui occupent une place importante dans ce travail de thèse.

Je désire grandement remercier toute l'équipe OML pour leur aide et leur soutien. Je commencerai par remercier Patrice CAMY, responsable de l'équipe pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de l'équipe. Un grand merci à Jean-Louis DOUALAN, pour sa bienveillance et ses conseils précieux. Il est plus que nécessaire de remercier Vivien, Gurvan, Hervé, Mathieu, Sylvain et Abdel, pour leur encouragement et soutien moral ainsi que pour l'ambiance amicale. Nous avons partagé des moments agréables! Une dédicace spéciale à Florent STARECKI pour son aide, ses remarques, sa bonne humeur, sa rigueur dans le travail et surtout son soutien. Je le remercie pour tout cela.

Merci aux doctorants de ma génération, Farah et Romain et je souhaite évidemment bon courage à Lauren, Killian et Cesare pour la fin de leurs thèses.

Merci enfin à mes amis, et à ma famille pour leurs chaleureux soutiens depuis le début de mes études et dans la période difficile du Covid19. Je remercie mon frère et mes sœurs, Karama, Yosra, Nour el houda et Mohamed abdelrahmen. En particulier, un immense merci à mes parents, Brahim et Nafissa qui n'ont jamais douté de ma réussite, m'ont toujours soutenu, et m'ont permis d'étudier si longtemps. Je les remercie pour leur soutien au cours de ces trois années sans lequel je n'en serais pas là aujourd'hui.

INTRODUCTION GENERALE

Le réchauffement climatique dû à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (GES) constitue l'une des principales problématiques auxquelles l'homme doit faire face au 21^{ème} siècle. Depuis le début de la révolution industrielle, la température de la Terre est montée de 0.74°C en moyenne, avec une élévation de 0.65°C durant la seule période de 50 ans entre 1956-2006. L'émission de CO₂ dans l'atmosphère représente la première cause anthropogénique du réchauffement climatique. Ce gaz est principalement émis par la combustion de combustibles fossiles comme le charbon, le pétrole et le 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. Parmi les gaz à effet de serre émis par les activités humaines, on trouve également le méthane (CH₄) provenant entre autres de l'élevage intensif de ruminants et de l'agriculture (rizières etc..), on trouve également le N₂O issu en grande partie de la consommation d'engrais azotés. L'ozone O₃ autre GES provient notablement des zones industrialisées et des centres urbains en lien avec une forte circulation automobile. Les gaz fluorés quant à eux sont utilisés dans les bombes aérosols et les systèmes de réfrigérations et de climatisations. Le CO issu de la combustion incomplète de matières organiques comme le charbon, le bois et les carburants automobiles participe également au réchauffement climatique.

Conséquence de ce réchauffement, la répartition des précipitations s'est modifiée au cours du 20^{ème} siècle et la surface des glaces de mer a connu une décroissance très rapide de 3 millions de km² passant de 8.5 millions de km² en 1975 à 5.5 millions de km² en 2010. Les épaisseurs des calottes polaires ont diminuées et les phénomènes climatiques extrêmes comme les tsunamis ou les tempêtes tropicales sont devenus plus fréquents. Enfin, le niveau des mers s'est élevé de 10 à 20 centimètres selon les endroits du globe.

Au delà du seul problème posé par les GES, la détection du méthane (CH₄) est aujourd'hui une thématique industrielle importante pour la production énergétique, la sécurité et donc l'environnement. Bien que sa concentration soit 200 fois plus faible que celle du dioxyde de carbone (CO₂), 20% du réchauffement climatique lié aux GES imputable à l'activité humaine est dû au méthane. En France, un rapport de 2015 de l'Académie des Technologies indique déjà que ce gaz doit être davantage considéré ; d'une part en raison de la grande facilité de mise en œuvre de solutions permettant la réduction des émissions de méthane par rapport au dioxyde de carbone et d'autre part parce qu'il est aisé de le valoriser en tant que source d'énergie, ce gaz représentant 95% de la composition du gaz naturel.

Afin de répondre à ces problématiques, ces travaux de thèse ont pour but le développement d'un capteur tout-optique de méthane basé sur des matériaux dopés terres rares en partenariat avec l'équipe Verres et Céramiques de l'ISCR de Rennes. Ce manuscrit s'intéresse donc au développement d'un capteur « tout-optique » déporté en utilisant des matériaux à basse énergie de phonons tels que des fibres de chalcogénures GeGaSb(Se)ou(S) « 2S2G » dopées terres-rares. Dans le but de réaliser une détection déportée, loin du point de mesure, il est apparu nécessaire de convertir le signal IR qui sonde le méthane en un signal visible afin de transporter le signal sur de longues distances grâce à des fibres silices commerciales présentant des pertes de propagation largement plus faibles que dans les fibres chalcogénures. Le capteur envisagé comporte deux parties principales, à savoir une source infrarouge autour de 3.5 μm capable de sonder le méthane et un convertisseur de fréquence constitué d'une fibre dopée Er^{3+} . En effet, c'est l'ion Er^{3+} qui s'est avéré être le meilleur candidat pour cette conversion de fréquence adaptée à la détection du méthane. Le principe du capteur est donc de développer tout d'abord une source IR qui génère un signal à 3.5 μm . Ce signal IR est ensuite envoyé dans une cellule de méthane afin d'en sonder l'absorption, à la suite de quoi le signal transmis est injecté dans une fibre dopée Er^{3+} . Dans cette fibre, le signal IR, transmis à travers la cellule de gaz, est converti en un signal visible à 660 nm par un phénomène d'absorption dans l'état excité suite à l'excitation simultanée de la fibre à 808 nm (pompe) et à 3.5 μm (sonde). Ce signal de conversion à 660 nm peut ensuite être transporté sur de longues distances via des fibres silices classiques. Ce manuscrit qui illustre la démarche suivie pour parvenir au développement de ce capteur tout-optique de méthane comporte 4 chapitres :

Le premier chapitre de cette thèse regroupe une présentation détaillée des différents gaz à effet de serre, véritable préoccupation de ces dernières décennies, avec un accent particulier mis sur les sources et la valorisation du méthane. Dans l'optique de surveiller, détecter et mesurer ces gaz, de nombreux capteurs de gaz existent d'ores et déjà et sont présentés succinctement. Une dernière partie de ce chapitre décrit la synthèse des différentes matrices étudiées dans ce manuscrit comme le verre ZBLAN, le monocristal de KPb_2Cl_5 et finalement les matrices chalcogénures. L'accent est mis sur les matrices chalcogénures, particulièrement utiles comme source IR pour le développement de capteurs de gaz, et qui sont donc présentées en détails.

Le second chapitre est dédié à la conversion de fréquence de l'IR vers le visible dans des verres chalcogénures dopés Er^{3+} . Une description des phénomènes d'up-conversion dans les matériaux dopés terres-rares est faite avant la présentation de l'étude spectroscopique de l'ion Er^{3+} dans trois matrices : verres de sulfures, ZBLAN et KPb_2Cl_5 . Une comparaison est faite entre ces trois matrices dopées Er^{3+} pour identifier le meilleur matériau pour une conversion de fréquence efficace. Les résultats de la conversion d'énergie de 3.4 μm vers 660 nm sont discutés d'une part dans des

échantillons massifs et d'autre part dans des fibres dopées Er^{3+} et, dans les deux cas, comparés aux résultats d'une simulation spécifique.

La troisième partie de ce manuscrit est dédiée au développement de la source IR autour de $3.5 \mu\text{m}$ capable de sonder le méthane. Dans ce chapitre quatre matrices différentes : GeGaSbS (2S2G) dopée Pr^{3+} , GeGaSbSe(2S2G) dopée Pr^{3+} , GeGaSbSe (2S2G) dopée Dy^{3+} et ZBLAN dopée Pr^{3+} - Yb^{3+} ont été étudiées en détail dans le but de développer une source IR efficace. Les caractéristiques principales de ces différentes matrices sont présentées au travers d'une étude spectroscopique complète dans le but de caractériser les différents matériaux. Pour finir, une simulation ayant pour objectif l'optimisation de la fluorescence IR dans ces quatre matrices sous forme fibrée est décrite en détail.

Enfin, l'ultime chapitre de cette thèse s'appuie sur les deux chapitres précédents et montre l'assemblage du prototype de capteur tout-optique comprenant la source IR réalisée avec une fibre GeGaSbSe(2S2G) dopée Pr^{3+} et la fibre de conversion de fréquence constituée d'une fibre GeGaSbS(2S2G) dopée Er^{3+} . Plusieurs tests de détection de méthane sont finalement réalisés pour arriver au meilleur compromis entre la source IR et le convertisseur de fréquence afin d'obtenir la meilleure sensibilité de détection. Finalement, un test de détection simultanée de CO_2 avec ce même prototype a été réalisé avec succès en mettant à profit la large bande d'émission de la transition ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} qui couvre à la fois une partie de la bande d'émission du méthane et du dioxyde de carbone.

Chapitre I : Matériaux dopés terres rares pour la détection optique de gaz

1. Les constituants de l'atmosphère	5
1.1 Les gaz à effet de serre.....	5
1.1.1 Vapeur d'eau	6
1.1.2 Dioxyde de carbone	7
1.1.3 Le méthane et le protoxyde d'azote	7
1.1.4 L'Ozone	8
1.1.5 Les gaz fluorés	9
1.2 Signatures dans l'IR des gaz à effet de serre	9
2. Les capteurs optiques de gaz	10
2.1 Détection spectroscopique de gaz	10
2.1.1 Spectroscopie IR	10
2.1.2 Spectroscopie UV/visible	12
2.1.3 Spectroscopie hyperfréquence	12
2.2 Capteurs à guide d'ondes	12
2.3 Capteurs à fibre optique	12
2.3.1 Capteurs à fibre optique intrinsèques	13
2.3.2 Capteurs à fibre optique extrinsèques	14
2.4 Détection par résonance de plasmon de surface (SPR).....	14
3. Vers un détecteur tout-optique de méthane	15
3.1 Sources de méthane	15
3.1.1 Sources humaines ou anthropogéniques de méthane	16
3.1.2 Concentration du méthane dans l'atmosphère	17
3.2 Détection du méthane	18
3.3 Prototype tout-optique de détection du CO ₂	18
3.4 Capteur tout-optique de méthane	21
4. Dopage	22
4.1 Intérêt des matrices à basse énergie de phonon dopées terres-rares:	22
4.2 Incidence de la matrice sur les terres-rares	23
5. Bilan et objectif de cette thèse	27
6. Bibliographie	28

1. Les constituants de l'atmosphère

L'air sec se compose de 78.087 % de diazote, 20.95 % de dioxygène, 0.93 % d'argon, 0.041 % de dioxyde de carbone et des traces d'autres gaz. La vapeur d'eau contenue dans l'air humide représente quant à elle en moyenne 0.25 % de la masse totale de l'atmosphère. Les traces d'autres gaz évoqués précédemment représentent moins de 0.03 % de l'atmosphère. Ce sont en majorité des gaz rares : néon, hélium, krypton, xénon et radon. Dans ces traces de gaz, on retrouve les gaz à effet de serre qui outre la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont le méthane, l'oxyde d'azote et l'ozone. D'autres éléments d'origine naturelle sont présents en plus faible quantité, dont la poussière, le pollen et les spores ainsi que des virus, bactéries. De très nombreux aérosols d'origine naturelle ou anthropique sont aussi présents dans l'air, ainsi que des polluants. Parmi les polluants gazeux émis de façon directe dans l'atmosphère, on retrouve le dioxyde de soufre (SO_2), qui est un gaz dangereux provoquant l'irritation des muqueuses et de la peau et qui est également responsable de l'extinction d'espèces végétales sensibles. On trouve également les oxydes d'azote (NO_x) qui entraînent des irritations de l'appareil respiratoire. On retrouve également le monoxyde de carbone (CO) qui est un gaz incolore, inodore et très diffusible dans l'air. Le dégagement de monoxyde de carbone dans l'atmosphère est provoqué par la combustion incomplète de composés carbonés. Le monoxyde de carbone n'est pas un gaz irritant, comme les SO_2 et NO_x , mais il se fixe à la place du dioxygène sur l'hémoglobine du sang, provoquant un manque d'oxygénation des organes pouvant entraîner la mort suite à une exposition prolongée. Au-delà de ces différents gaz, il existe bien sûr d'autres gaz hautement plus toxiques et dangereux développés par l'homme au cours de l'histoire à des fins militaires.

1.1 Les gaz à effet de serre

Le méthane qui est le gaz visé dans ce travail de thèse fait partie de la famille des gaz à effet de serre (GES) qui sont bien connus pour leur impact sur le réchauffement climatique. La notion d'effet de serre est décrite par tout changement climatique provoqué par des phénomènes, naturelles ou non, produisant des variations des caractéristiques climatiques de la terre. Ces variations peuvent provenir de phénomènes naturels tels que les radiations solaires ou l'activité volcanique, et aussi et surtout de rejets de GES dans l'atmosphère provenant majoritairement des activités humaines. Parmi ces gaz, le méthane (CH_4) représente l'un des GES majeurs produits par l'activité humaine. Le rapport du Groupe Intergouvernemental sur l'évolution du Climat (GIEC) en 2014 alerte sur l'augmentation drastique de la température moyenne (T_m) de la Terre au cours des 50 dernières années et souligne la nécessité de réduire les émissions de ces gaz qui provoquent des

perturbations irréversibles pour l'écosystème terrestre. Chaque gaz à effet de serre contribue à l'effet de serre selon ses caractéristiques, son abondance et les effets indirects qu'il peut causer. Les principaux gaz contribuant à l'effet de serre sont les suivants [1]:

Gaz à effet de serre		
Formule	Gaz	Contribution
H ₂ O	Vapeur d'eau	60%
CO ₂	Dioxyde de carbone	26%
CH ₄ + N ₂ O	Méthane+ protoxyde d'azote	6%
O ₃	Ozone	8%

Tableau 1 – Principaux gaz qui contribuent à l'effet de serre.

En plus des gaz cités dans le tableau 1, il existe d'autres gaz plus rarement répertoriés et qui existent en faible quantité dans l'atmosphère comme le trifluorure d'azote, les hexafluorures de soufre, les hydrofluorocarbures et les hydrocarbures fluorés. Les principaux gaz à effets de serre sont détaillés dans la partie suivante dans l'ordre de leurs contributions au réchauffement climatique :

1.1.1 Vapeur d'eau

La vapeur d'eau représente la phase gazeuse de l'eau et est inodore, incolore et invisible. Cette vapeur est obtenue par vaporisation, évaporation ou ébullition de l'eau liquide ou par sublimation de la glace. Présente en grande quantité dans l'atmosphère, ce gaz est également le principal GES. Sa concentration dans l'atmosphère change sous l'effet de rétroactions climatiques liées au réchauffement de l'atmosphère et non à cause de l'industrialisation. Les molécules de vapeur d'eau à basse atmosphère absorbent la chaleur émise par la surface de la terre. À leur tour, ces molécules émettent de la chaleur dans toutes les directions, dont une partie retourne vers la surface de la Terre. Ainsi, la vapeur d'eau représente une seconde source de chaleur après la lumière solaire arrivant à la surface de la Terre. Cette boucle de rétroaction est représentée sur la figure 1:

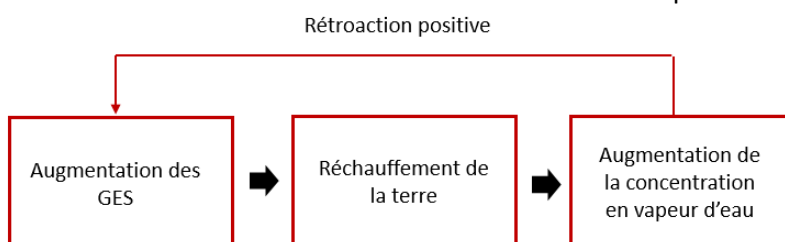


Figure 1 – Boucle de rétroaction de la vapeur d'eau dans l'atmosphère.

À cause de l'effet des GES, le réchauffement climatique provoque une évaporation d'eau (rivières, océans, réservoirs, sols) de plus en plus importante. L'air plus chaud entraîne par conséquent une augmentation de la concentration en vapeur d'eau de l'atmosphère. Les radiations IR provenant de

la Terre seront donc de plus en plus absorbées augmentant encore davantage le réchauffement de l'atmosphère. On se retrouve donc dans une boucle de rétroaction dite « positive ».

1.1.2 Dioxyde de carbone

Le CO₂ est un puissant gaz à effet de serre. Ces rejets dans l'atmosphère proviennent principalement des combustibles fossiles comme le charbon, le gaz naturel ou le pétrole. Pour cette raison, les émissions automobiles et la production industrielle représentent un problème écologique majeur. En 2013, le seuil symbolique des 400 ppm de CO₂ dans l'atmosphère a été atteint à Hawaï. Cette valeur de concentration n'avait pas été atteinte depuis deux millions d'années. La Figure 2 présente l'évolution de la concentration en CO₂ entre le début de l'ère industrielle en 1960 et Juin 2020. Ces mesures ont été réalisées à Mauna Loa Observatory à Hawaï. Le CO₂ a ainsi augmenté dans l'atmosphère de 32% entre 1950 et 2020, soit une augmentation de 315ppm (partie par millions) à 415ppm en 70 ans.

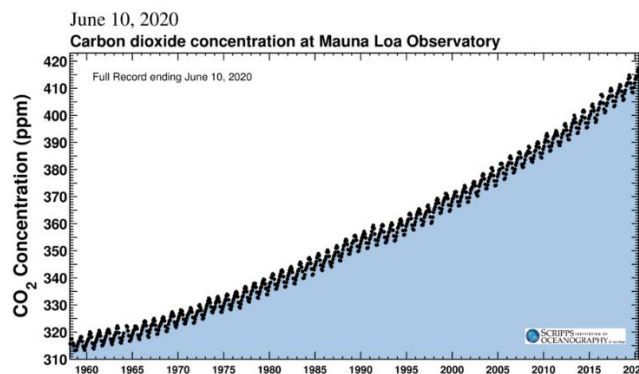


Figure 2 – Évolution de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère jusqu'en 2020.

Même si le CO₂ ne présente pas le pouvoir de réchauffement global (PRG) le plus important des GES, la quantité de CO₂ dans l'atmosphère fait de lui le GES le plus nuisible.

Le PRG représente l'effet de réchauffement d'1kg du gaz considéré, sur une durée de temps de 100 ans, en prenant comme référence le CO₂ pour lequel le PRG vaut 1.

1.1.3 Le méthane et le protoxyde d'azote

Comme on peut l'observer sur la Figure 3, la concentration en méthane (CH₄) et en protoxyde d'azote (N₂O) dans l'atmosphère est en nette augmentation depuis 1984:

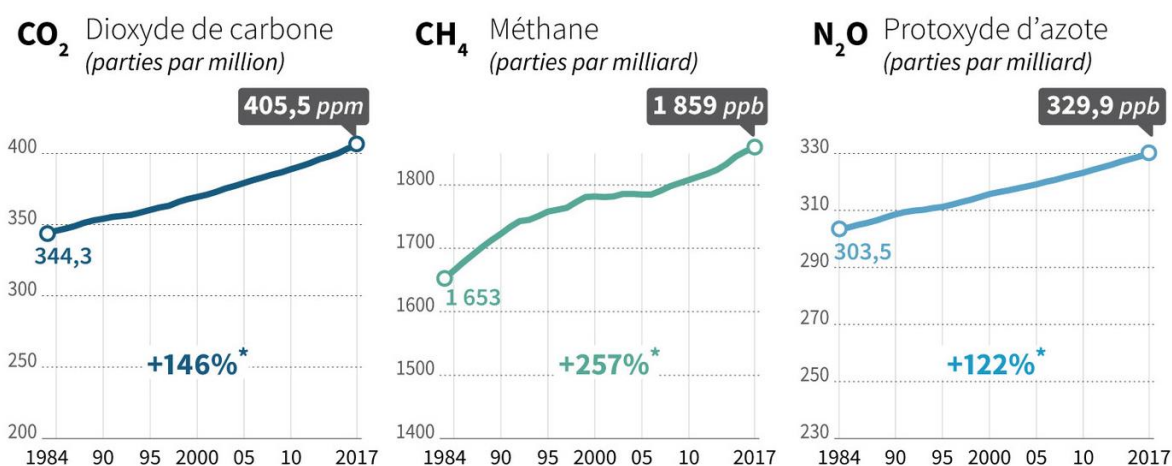


Figure 3 – Évolution de la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère [2].

En 33 ans (entre 1984 et 2017), la teneur en N₂O dans l'atmosphère est passée de 303 ppb (partie par billion) à 329 ppb, soit une augmentation de 8%. Avec un pouvoir de réchauffement global de 310, le protoxyde d'azote est un GES très puissant. 40% des émissions totales de N₂O viennent des activités humaines [2][3]. Les molécules de N₂O restent en outre dans l'atmosphère en moyenne 120 ans à comparer aux 100 ans du CO₂ avant d'être détruits dans la stratosphère.

Le CH₄ a quant à lui augmenté d'environ 12% entre 1984 et 2017 passant de 1653 ppb à 1860 ppb ce qui représente une augmentation flagrante et inquiétante. Malgré le fait que les émissions de méthane soient compensées par les puits naturels qui absorbent environ 97% du méthane relâché dans l'atmosphère, les quantités restantes (3%) demeurent un problème majeur. Ce gaz présente en effet un pouvoir de réchauffement global 28 fois supérieur à celui du CO₂.

1.1.4 L'Ozone

L'ozone est un gaz très réactif avec les molécules qui l'entourent. Son instabilité se manifeste à l'état condensé par une tendance à l'explosion lorsque sa concentration est significative. Les radiations Ultra-violettes (UV) et l'oxygène interagissent pour former l'ozone dans la stratosphère. Présent sous la forme d'une large bande, appelée couche d'ozone, une petite partie de cet ozone descend naturellement jusqu'à la surface de la Terre. Cependant, au cours du 20^{ème} siècle, de l'ozone s'est accumulé, non pas dans la stratosphère, mais dans la troposphère en lien direct avec les activités humaines. Cet ozone contribue de façon importante au smog photochimique. Le terme « smog » fait référence à un mélange toxique de polluants atmosphériques que l'on peut souvent observer sous forme de brume diffuse dans l'air. Selon une recherche concernant l'évolution de l'ozone troposphérique au cours du 20^{ème} siècle, effectuée à partir de l'observatoire du Pic du Midi, il apparaît que la concentration en ozone a été multipliée par 5 depuis la fin du 19^{ème} siècle aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord, passant de 10ppb en 1874 à 50ppb à la fin du 20^{ème} siècle. Ceci correspond à un taux de croissance annuelle de 1.6%, la tendance étant plus forte au cours des dernières décennies avec une croissance de 2.4% par an. En outre, les réactions chimiques complexes

dans la troposphère en lien avec l’ozone ont tendance à accroître l’effet du réchauffement global, notamment en limitant la photosynthèse des plantes, et par conséquent l’absorption du CO₂.

1.1.5 Les gaz fluorés

Il s’agit notamment des hydrofluorocarbures (HC), des perfluorocarbures (PFC) et de l’hexafluorure de soufre (SF₆). La part des gaz fluorés dans les émissions mondiales de gaz à effet de serre est actuellement de 1,1%. Contrairement aux autres GES, les gaz fluorés (HFCs, PFCs et SF₆) sont exclusivement liés à l’activité humaine. Ils ont de longues durées de vie, pouvant aller jusqu’à plusieurs milliers d’années. Ainsi, comme d’autres GES à longue vie atmosphérique, les gaz fluorés sont intimement mélangés à l’atmosphère, se répandant dans le monde entier après leur émission. De façon générale, les gaz fluorés sont les plus puissants et les plus durables des GES produits par l’homme.

1.2 Signatures dans l’IR des gaz à effet de serre

Il est possible de détecter les gaz à effet de serre en utilisant leurs bandes d’absorption dans l’infrarouge (IR) en bande II (3-5µm) comme par exemple à 3.4µm (modes vibrationnelles de liaisons CH) et à 4.3µm pour le CO₂. Chaque gaz est ainsi associé à un spectre d’absorption spécifique en fonction de sa structure moléculaire et des modes vibrationnels.

Les bandes d’absorption de différents GES sont présentées sur la Figure 4. On peut, également, observer des bandes d’absorption autour de 7µm pour le N₂O, autour de 10µm pour l’O₃ et un très large spectre d’absorption pour la vapeur d’eau.

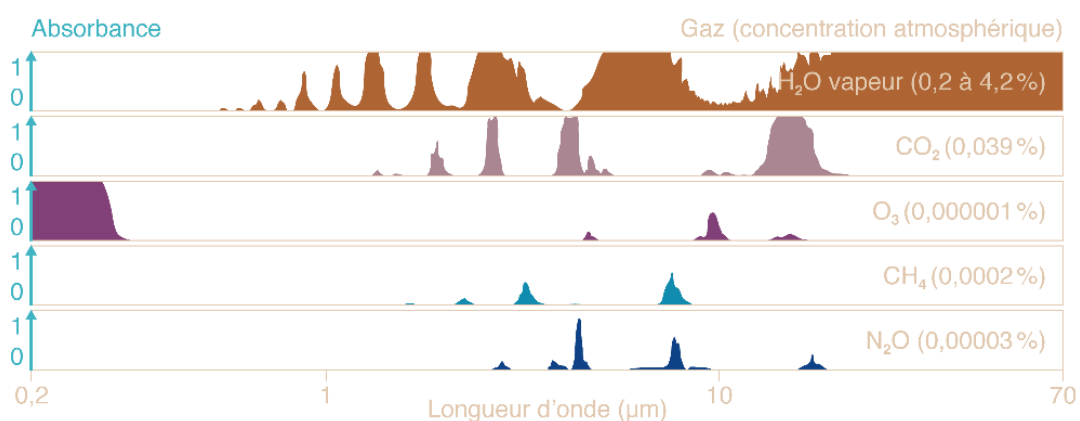


Figure 4 – Bandes d'absorption de différents GES dans l'IR entre 0.2 et 70µm.

2. Les capteurs optiques de gaz

Comme évoqué précédemment, la détection de gaz peut se faire optiquement de façon efficace en utilisant leurs bandes d'absorption dans l'IR. Ce type de mesure basée sur l'absorption IR du gaz peut apporter des réponses rapides avec des constantes de temps inférieures à la seconde, des dérives minimales et une haute sélectivité sans sensibilité croisée, pourvu que la conception du capteur soit soigneusement pensée. Grâce à ces capteurs, il est possible d'effectuer des mesures en temps réel et «in situ » sans perturber l'échantillon de gaz à analyser, ce qui représente un atout majeur dans le cas du contrôle d'un procédé. La mesure optique est intrinsèquement liée aux propriétés physiques d'une molécule donnée, dans ce cas l'absorption, limitant de ce fait les problèmes de dérive. En outre, l'intensité de la lumière incidente pouvant être déterminée avec précision, les mesures sont auto-référencées, ce qui les rend intrinsèquement fiables. Il existe plusieurs modes de détection optique des gaz, dont nous allons illustrer les principaux exemples.

2.1 Détection spectroscopique de gaz

L'absorption de la lumière par un gaz est liée à ses transitions atomiques dans le visible ou l'ultra-violet et à ses modes de vibrations dans le domaine IR ou hyperfréquence. Chaque gaz ou plus généralement chaque molécule a un spectre d'absorption unique et cette unicité peut être utilisée pour son identification et quantification. Il existe deux techniques de spectroscopie optique : une première technique se base sur l'absorption par le gaz d'un rayonnement électromagnétique produit par une source lumineuse, une deuxième technique se base sur l'analyse spectroscopique basée sur la radiation émise par l'échantillon de gaz lui-même. Dans tous les cas, l'étude spectroscopique est possible dans les trois domaines visible/UV, IR et hyperfréquence.

2.1.1 Spectroscopie IR

Ces capteurs sont certainement les derniers technologiquement parlant. La plupart des gaz possède une bande d'absorption dans le proche IR comme illustré sur la Figure 4. Cette absorption est due aux modes de vibration des liaisons moléculaires. Les principales bandes d'absorption des gaz polluants comme le monoxyde d'azote, l'oxyde nitrique ou encore l'oxyde d'azote sont toutes situées dans le moyen infra-rouge (MIR). Le gaz d'intérêt qui sera au cœur de ce travail de thèse, le méthane possède ainsi une bande d'absorption dans le MIR autour de 3.5 μm .

Le principe de fonctionnement de ce genre des capteurs, basé sur l'absorption IR du gaz, permet de remonter de façon simple à la concentration à mesurer. Pour estimer la concentration en gaz, la loi

de Beer-Lambert est utilisée classiquement pour déterminer l'atténuation due au passage d'un faisceau IR à travers un échantillon de gaz :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-L \cdot \sigma(\lambda) \cdot C) \quad (1)$$

Où $I_0(\lambda)$ est l'intensité IR initiale, $I(\lambda)$ l'intensité transmise, L la longueur de la cellule de gaz, C la concentration en gaz et finalement $\sigma(\lambda)$ représente la section efficace d'absorption du gaz à la longueur d'onde de détection (correspondant à l'absorption du gaz d'intérêt). Ces capteurs infrarouges fonctionnent en général sur le principe d'une mesure différentielle. La comparaison entre deux signaux de longueurs d'onde différentes permet de déduire la concentration en gaz. Le principe de fonctionnement est le suivant : en l'absence de gaz, les deux signaux sont identiques puisqu'il n'y a pas d'absorption. Mais, en présence du gaz à détecter, l'intensité du signal centré autour de la longueur d'onde d'absorption du gaz λ_{ON} marque une chute alors que pour la seconde longueur d'onde λ_{OFF} , le signal reste inchangé puisque le gaz d'intérêt n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Un capteur de gaz infrarouge est composé de quatre parties principales : la source IR avec laquelle l'absorption du gaz sera sondée, une chambre de passage du gaz, un filtre en longueur d'onde et un détecteur IR. Le filtre passe-bande permet de sélectionner la longueur d'onde d'intérêt et est placé juste devant l'entrée du détecteur IR (Figure 5).

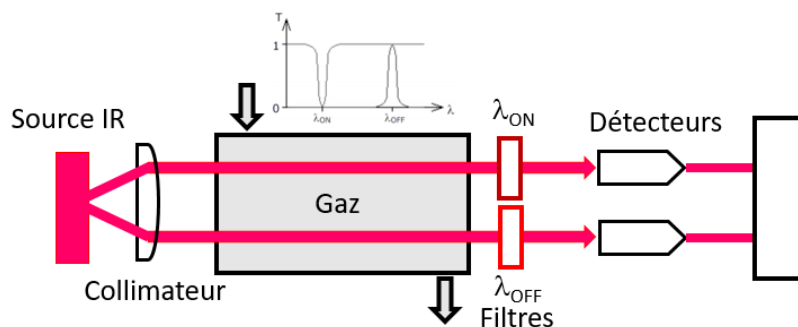


Figure 5 – Principe de la mesure différentielle dans un capteur infrarouge.

Au contraire des autres capteurs cités précédemment, ce type de capteur de gaz ne nécessite pas d'oxygène pour fonctionner. Parmi ses avantages, on peut également citer la stabilité de sa sensibilité et son temps de réponse rapide. Mais, il peut être influencé par les conditions ambiantes et a un coût relativement élevé. La durée de vie de ce genre de capteur est de l'ordre de 1 à 4 ans en fonction de son utilisation.

Les coefficients d'absorption d'un gaz donné ne sont pas les mêmes entre le proche IR et le moyen IR. Dans le proche IR, ces coefficients sont plus faibles et de ce fait la lumière est moins absorbée. En outre, dans ce domaine du proche IR, les pics d'absorption des différents composés sont peu espacés spectralement ce qui diminue la sélectivité des bandes. De ce fait, la détection de gaz dans le Moyen IR a été plus largement privilégiée dans la littérature [4] [5].

2.1.2 Spectroscopie UV/visible

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés en comparaison avec les spectres IR. Néanmoins, ils sont utilisés soit pour une confirmation soit pour une identification.

2.1.3 Spectroscopie hyperfréquence

L'absorption hyperfréquence est un outil permettant d'observer et de mesurer les transitions rotationnelles des molécules possédant un moment dipolaire électrique permanent. L'absorption hyperfréquence peut également être observée dans des conditions appropriées pour des molécules possédant des moments magnétiques comme le dioxygène, l'oxyde d'azote... Contrairement aux spectres IR, il n'existe pas d'absorption hyperfréquence caractéristique des groupes fonctionnels.

Une autre méthode de spectroscopie est également utilisée, et repose sur le principe de la modulation de fréquence. Ainsi, lorsqu'un faisceau modulé en longueur d'onde est émis par une diode laser accordable, le gaz se comporte comme un milieu absorbant et va induire une modulation en amplitude du signal qui sera par la suite détectée et quantifiée.

2.2 Capteurs à guide d'ondes

Les capteurs à guide d'ondes font appel à la théorie de l'optique guidée. Les conditions de propagation d'une onde dans un guide sont fortement perturbées lorsqu'un gaz est absorbé dans le cœur du guide ou dans le milieu adjacent. Cette propriété est mise à profit dans plusieurs types de dispositifs : interféromètres Mach-Zehnder [6], coupleurs de réseaux [7] [8], guides d'onde courbés [9] ou guides d'onde absorbants [10]. Tous ces capteurs sont essentiellement basés sur une configuration à trois couches.

2.3 Capteurs à fibre optique

Une fibre optique est un guide d'onde de lumière généralement constitué de deux couches cylindriques appelées « cœur » et « gaine optique ». L'indice de réfraction du cœur est plus important que celui de la gaine. Ainsi, la lumière est véhiculée dans le cœur de la fibre par réflexion interne totale à l'interface cœur-gaine. Ceci n'est valable que lorsque les dimensions du cœur sont plus grandes que la longueur d'onde de la lumière véhiculée : la fibre à saut d'indice est alors généralement multimode.

Deux cas de figures se présentent lors de l'utilisation de fibre optique en tant que détecteur de gaz. Lorsque la fibre optique est utilisée en tant que guide d'onde pour transporter le faisceau

lumineux, le capteur est dit de type extrinsèque. En revanche, si la fibre fait partie intégrante du système de détection, il s'agit d'un capteur intrinsèque.

2.3.1 Capteurs à fibre optique intrinsèques

La fibre optique constitue l'élément de détection : le principe de fonctionnement des capteurs intrinsèques à fibres fait donc intervenir un changement de propriété optique en présence du gaz à détecter/analyser. En effet, de par sa nature, une fibre optique est intrinsèquement sensible aux changements de son environnement externe (variations de température, application d'une contrainte mécanique). Par modification de l'indice de réfraction des matériaux constitutifs de la fibre, ces paramètres physiques affectent la propagation de la lumière de sorte que des techniques de mesure peuvent être mises en place pour accéder aux variations des propriétés optiques de la fibre. La fibre optique est également sensible à un changement d'indice de réfraction du milieu externe pour peu que le mode de propagation dans le cœur soit placé en contact avec le milieu extérieur.

Cependant, la fibre n'est pas naturellement sensible et sélective à un gaz environnant. La réalisation d'un capteur de gaz sélectif nécessite donc d'associer une fibre optique à un matériau sensible transposant l'effet du gaz en un paramètre mesurable par le biais de la fibre optique. Par conséquent, dans la grande majorité des cas, un capteur regroupe une fibre, un matériau sensible et les composants électro-optiques nécessaires à la collecte d'informations véhiculées dans le cœur de la fibre.

Plusieurs types de capteurs intrinsèques existent : capteurs à onde évanescente [11] basés sur la fluorescence [12], à réseaux de Bragg fibrés [13], à fibres à cristaux photoniques [14] ...

Les capteurs basés sur des fibres optiques peuvent également être subdivisés selon leur schéma de modulation. La classification est la suivante :

- Capteurs à modulation d'intensité
- Capteurs à modulation de phase
- Capteurs à modulation de polarisation
- Capteurs à modulation de fréquence
- Capteurs à modulation de longueur d'onde

Pour les capteurs à modulation d'intensité, le changement dans l'intensité de la lumière transmise est directement lié à la perturbation extérieure. Ces appareils ont besoin de sources relativement intenses pour fonctionner. Cependant, ils sont d'un concept simple et peu coûteux.

Les capteurs à modulation de phase sont basés sur des phénomènes d'interférences. Ainsi, les phases de l'onde se propageant dans une fibre sensible et dans une fibre de référence sont mesurées et comparées. Ces capteurs sont précis et possèdent une large gamme dynamique. Seulement, ils sont plus onéreux que les capteurs à modulation d'intensité.

Dans les capteurs à modulation de polarisation, un grand nombre de paramètres peuvent affecter la polarisation de la lumière. Par exemple, le champ magnétique entraîne une rotation de Faraday de la polarisation d'un angle proportionnel à la force de ce champ.

Le capteur à modulation de fréquence utilise quant à lui l'effet Doppler alors que le capteur à modulation de longueur d'onde est basé sur les phénomènes de fluorescence.

Les avantages des capteurs de gaz à fibre optique sont nombreux et en font de bons candidats pour la détection de nombreuses espèces [15] [16] [17]. Ils sont, entre autre, peu encombrants et légers, rendant ces capteurs relativement faciles à installer ; la puissance lumineuse est faiblement atténuée, permettant ainsi des mesures déportées. Ils ne présentent aucun risque d'explosivité et possèdent une bonne tenue aux hautes températures.

2.3.2 Capteurs à fibre optique extrinsèques

Dans le cas des capteurs à fibre extrinsèques, la fibre ne joue qu'un rôle de transmission du signal entre la source et le détecteur comme schématisé sur la Figure 6. La plupart du temps, un jeu de lentilles est utilisé pour assurer une bonne injection du signal dans la fibre. La longueur d'onde de travail correspond à la longueur d'onde d'absorption du gaz à détecter de telle sorte que la concentration de gaz affecte directement la puissance optique transmise.

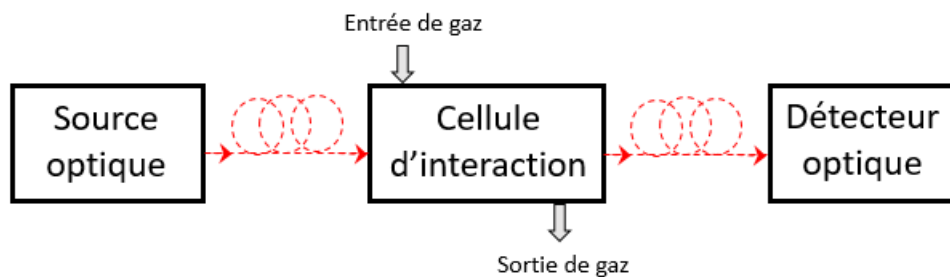


Figure 6 – Principe de fonctionnement d'un capteur extrinsèque.

2.4 Détection par résonance de plasmon de surface (SPR)

En principe, les capteurs à résonance plasmonique (SPR) mesurent le changement dans l'indice de réfraction pouvant avoir lieu à la surface d'un film métallique supportant une résonance de plasmon de surface [18]. Lorsque les plasmons de surface entrent en résonance, ils créent une oscillation collective de charges à l'interface entre deux milieux de permittivités diélectriques opposées (un métal et un diélectrique par exemple) entraînant la production d'une onde se propageant le long de cette même interface. Ces ondes sont polarisées en mode transverse et possèdent un champ électrique dont l'amplitude décroît exponentiellement aussi bien dans le métal que dans le diélectrique. Lorsque les plasmons de surface sont excités par une onde lumineuse, un

transfert d'énergie entre l'onde incidente et l'onde plasmonique peut avoir lieu. Un changement dans l'indice de réfraction du diélectrique en lien avec la présence d'un gaz donne alors lieu à un changement dans la constante de propagation de la surface plasmonique, qui peut ensuite être mesurée.

Les plasmons de surface peuvent être excités par l'intermédiaire d'un prisme, d'un réseau ou encore d'une fibre optique/un guide d'onde comme représenté sur la figure 7.

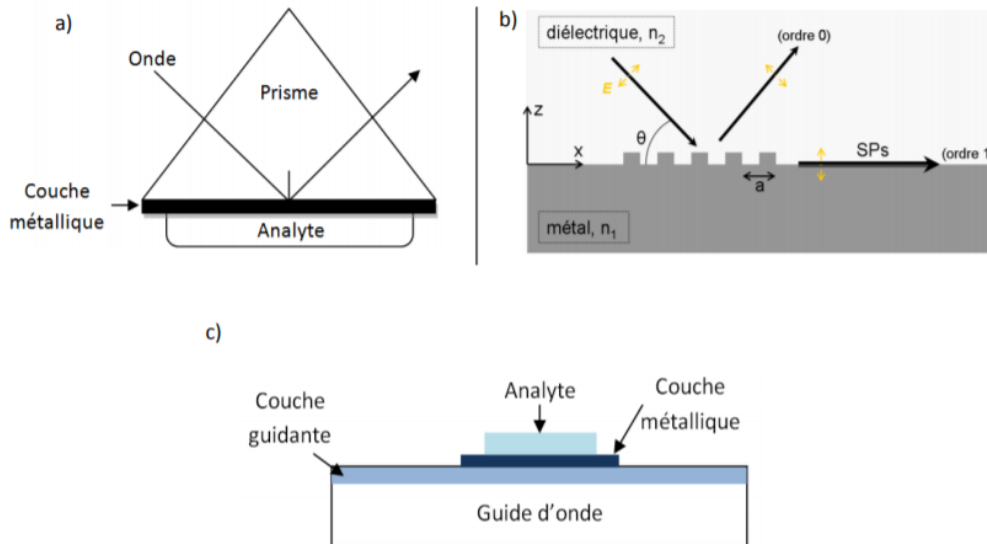


Figure 7 – Capteurs SPR les plus utilisés : a) coupleur à prisme ; b) couplage avec réseau ; c) guide d'onde optique.

3. Vers un détecteur tout-optique de méthane

3.1 Sources de méthane

Les émissions de méthane ont des causes naturelles et humaines. Les sources naturelles ne représentent (cf figure 8) que seulement 29% des émissions de méthane. Les activités humaines créent en effet la majorité des émissions de méthane à travers les décharges, l'élevage, ainsi que la production, le transport et l'utilisation des énergies fossiles. Du fait des activités humaines telles que l'utilisation d'énergies fossiles et l'élevage intensif, la quantité de méthane émis a plus que doublé au cours des 150 dernières années. Cette transformation est manifeste depuis la révolution industrielle, avant laquelle la concentration atmosphérique en méthane était maintenue à des concentrations raisonnables par des puits naturels.

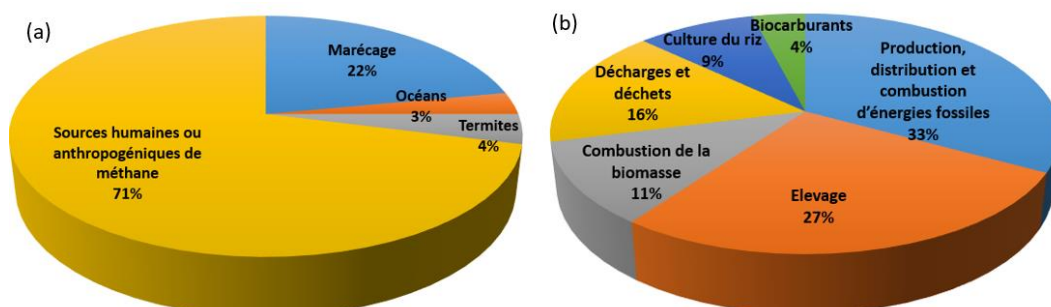


Figure 8 – (a) Différentes sources d'émission de Méthane, (b) Sources humaines ou anthropogéniques de méthane.

3.1.1 Sources humaines ou anthropogéniques de méthane

-Production, distribution et combustion d'énergies fossiles

La production, la distribution et la combustion d'énergie fossile représentent la source majeure des émissions de méthane d'origine anthropogénique. En effet, les émissions de méthane sont produites majoritairement là où se trouvent les énergies fossiles. Il y a ainsi des émissions significatives lors de l'extraction des énergies fossiles comme pour le gaz naturel (GN) (le méthane représente 95% du gaz naturel) ou encore lors du raffinage des combustibles fossiles. Les fuites de méthane représentent 2 % de la production de gaz naturel et ont lieu plus généralement lors de l'extraction, du transport, du traitement et de la distribution du GN.

Plus généralement, l'exploitation et la consommation d'énergies fossiles (charbon, gaz naturel ou pétrole) libèrent 110 millions de tonnes de méthane par an dans l'atmosphère. En particulier, il est à noter que la combustion incomplète des combustibles fossiles conduit à des émissions de méthane.

-L'élevage

La fermentation entérique chez les animaux représente une part importante des émissions de méthane (16%). Les ruminants tels que les vaches, les moutons, ou les porcs sont des exemples d'animaux qui, au cours de leur digestion naturelle produisent de grandes quantités de méthane. On a ainsi environ 100kg de méthane produit par une vache laitière chaque année ce qui correspond à l'échelle mondiale à l'émission de 90 millions de tonnes de méthane par an.

-Les décharges et les déchets

Une autre source humaine importante d'émission de méthane vient des décharges et des déchets. Généralement, le méthane est dégagé lors la fermentation de déchets organiques dans des conditions anaérobiques. Cela représente 16% des émissions de méthane d'origine anthropogénique. Les décharges et déchets produisent ainsi environ 55 millions de tonnes de méthane par an.

-Combustion de la biomasse

La combustion de la biomasse produit 8% des émissions de méthane. La biomasse représente la matière organique d'origine végétale, animale, bactérienne ou fongique, utilisable comme source d'énergie. La combustion non efficace de la biomasse produit du méthane et de grandes quantités peuvent être produites lors de combustions à grand échelle. Ainsi, les grands feux intentionnels pour détruire des restes de récoltes et autres sont des exemples significatifs de libération de méthane. La combustion de la biomasse représente ainsi 38 millions de tonnes de méthane par an.

-Culture du riz

Les rizières sont la plupart du temps des zones marécageuses créées par l'homme. Ces parcelles réservées à la culture du riz se caractérisent par une très forte humidité et beaucoup de matière organique. Cela crée un environnement favorable au développement de micro-organismes qui décomposent la matière organique produisant dans le même temps du méthane. Cette culture est ainsi responsable de 12% des émissions de méthane d'origine anthropogénique.

-Biocarburants

La biomasse utilisée pour la production d'énergie à but domestique, industriel ou dans les transports est appelée biocarburant. Chaque année 12 millions de tonnes de méthane sont émis par la combustion incomplète de biocarburants, ce qui en fait une source de méthane non négligeable. Ils sont ainsi responsables de 4% des émissions anthropogéniques de méthane.

3.1.2 Concentration du méthane dans l'atmosphère

Après le dioxyde de carbone, le méthane (CH_4) est le second gaz à effet de serre (GES) responsable du réchauffement climatique induit par les activités humaines avec 23% des émissions de GES. Le méthane présente une durée de vie dans l'atmosphère de 9 ± 2 ans ce qui fait de lui une cible intéressante pour atténuer le réchauffement climatique. La concentration atmosphérique du méthane a atteint ainsi 1876ppb (partie par billion) en Mars 2020, soit deux fois et demi de plus que durant la période préindustrielle (Figure 9) [19].

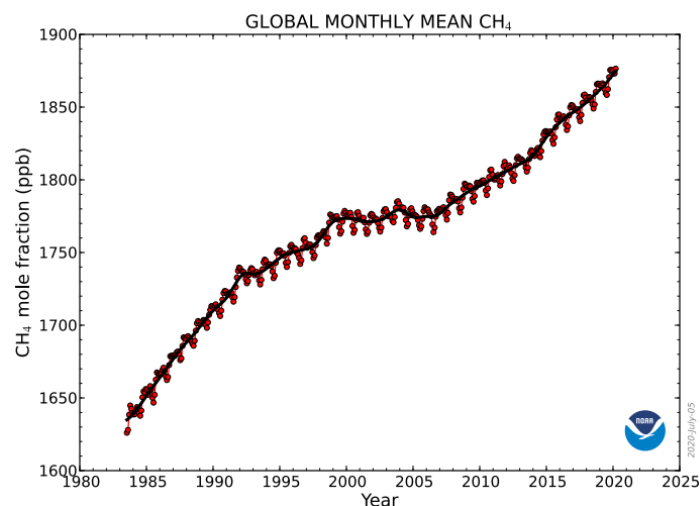


Figure 9 – Évolution de la concentration atmosphérique en méthane jusqu'à Mars 2020 [19].

3.2 Détection du méthane

Lorsque sa concentration dans l'air ambiant dépasse 5%, le méthane présente un risque d'explosion spontanée. Dans les sites sensibles tels que les sites d'exploitation gazière (forage, exploitation, traitement, transport et distribution du méthane), les exploitations minières et l'industrie pétrochimique, il est donc indispensable de surveiller la concentration en méthane et de pouvoir le détecter rapidement. Par exemple, différents terminaux méthaniers (Gaz Naturel Liquide, GNL) existent en France, comme à Montoir-de-Bretagne, Fos-sur-Mer ou plus récemment Dunkerque. Ces sites classés comme des sites présentant des risques d'accidents majeurs sont nécessairement soumis à des plans de prévention incluant des instruments dédiés à la surveillance des concentrations en gaz et à la détection de fuites.

Puisque le méthane est par définition une source d'énergie, sa captation et valorisation suscitent un intérêt croissant. Ainsi les unités de méthanisation ont pour but la valorisation du méthane produit par les déchets organiques d'origine agricole, ou issus de collectivités ou d'entreprises. En France en 2017, on compte 540 installations de méthanisation liés à l'activité agricole, regroupés dans l'Association des Agriculteurs Méthaniseurs de France (AAMF). Un rapport de l'INERIS (Institut nationale de l'environnement industriel et des risques) a notamment étudié pour ces sites les risques d'accidents liés par exemple à la rupture d'une conduite ou d'une fuite, puis de l'explosion d'un local de compression, montrant ainsi la nécessité impérieuse de prévenir ce type d'accident [20].

Toutes ces raisons font que la détection du méthane est une thématique industrielle et environnementale qui intéresse de nombreux acteurs publics et privés. De ce fait, le marché des capteurs de méthane s'est développé de façon significative ces dernières années. On constate que les types de capteurs les plus utilisés pour la détection du méthane sont les capteurs Infrarouges, les capteurs à semi-conducteurs et les capteurs catalytiques, ces trois types ayant été évoqués précédemment dans ce chapitre.

Ce travail de thèse s'intéresse plus particulièrement au développement d'un capteur original car tout-optique pour la détection du méthane. Cette étude fait suite au développement d'un capteur tout-optique pour le CO₂ présenté dans le paragraphe suivant

3.3 Prototype tout-optique de détection du CO₂

Le projet COPTIK (2014-2017) financé par l'ADEME et piloté par l'équipe Verres et Céramiques de l'ISCR de Rennes avait pour but le développement d'un capteur de CO₂ en partenariat avec le laboratoire CIMAP, la société IDIL et le BRGM. Ce capteur a pour but initial la détection de fuites de CO₂ dans des puits de stockage géologiques. Ce projet a tout d'abord permis la réalisation d'un prototype de capteur optique utilisant une fibre de chalcogénure dopée Dy³⁺ comme source infrarouge à 4.3µm pour venir sonder la concentration en CO₂.

Alors que la détection du signal infrarouge après traversée de la cellule de gaz se fait avec un détecteur moyen infrarouge de type PbSe pour ce prototype, le laboratoire CIMAP s'est intéressé au développement d'un capteur tout-optique pour le CO₂ [21]. L'originalité de ce capteur est d'utiliser un convertisseur de fréquence à la sortie de la cellule de gaz pour convertir le signal infrarouge à 4.3μm en un signal à 810 nm permettant ensuite l'utilisation de détecteurs visibles en place des détecteurs moyen-IR utilisés précédemment.

Le principe général de ce type de capteur repose donc sur deux parties principales : le convertisseur de fréquence évoqué précédemment et la source IR qui permet de sonder le gaz. Le signal IR à la longueur d'onde d'absorption du gaz est naturellement atténué lors de la traversée de la cellule de gaz. Après passage dans la cellule de gaz, le signal IR transmis est injecté dans une fibre chalcogénure dite de conversion qui permet de convertir le signal IR en un signal visible ou proche IR (Figure 10).



Figure 10 – Principe de fonctionnement d'un détecteur tout optique de gaz.

Dans le cas du capteur tout-optique de CO₂ la source IR et le convertisseur de fréquence de 4.3μm vers 810 nm ont les caractéristiques suivantes:

- Source IR :

Comme évoqué précédemment, cette source est une fibre de verre de chalcogénure GaGeSbSe dopée Dy³⁺. Comme le montre la figure 11, le dioxyde de carbone, possède une bande d'absorption autour de 4.4μm. C'est cette absorption qui est utilisée par le capteur pour détecter et identifier la présence du CO₂.

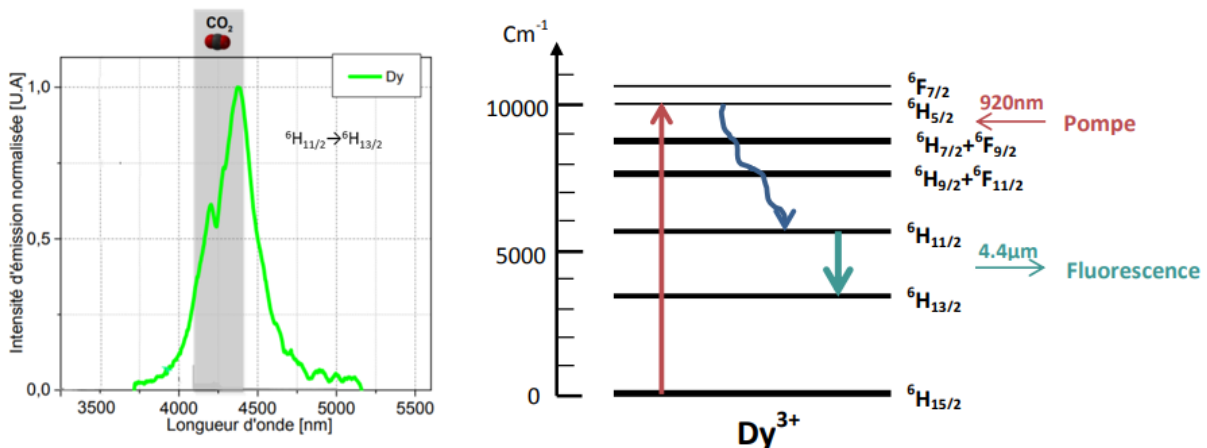


Figure 11 – Bande d'émission de l'ion Dy³⁺ autour de la bande d'absorption du CO₂.

L'ion Dy^{3+} quant à lui possède une large bande d'émission autour de $4.4\mu m$, ce qui en fait l'ion idéal pour sonder la présence de CO_2 . Cette émission à $4.4\mu m$ est possible depuis le niveau ${}^6H_{11/2}$ qui se trouve peuplé suite à une excitation du niveau supérieur ${}^6H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$. En pratique, la fibre de chalcogénure dopée Dy^{3+} est pompée par une diode laser fibrée à $980nm$.

De façon générale, les fibres de chalcogénures dopées TR^{3+} utilisées dans cette thématique des capteurs Tout – optique ont été synthétisées par l'équipe Verres et Céramiques de Rennes (ISCR-Eq. V&C).

- Convertisseur de fréquence de $4.3\mu m$ à $808nm$:

Le processus de conversion de fréquence mis en œuvre dans ce détecteur permet de transformer le signal IR (à $4.3\mu m$) après traversée de la cellule de gaz en un signal Proche-IR (à 810 nm) en utilisant le mécanisme d'absorption dans l'état excité qu'offrent les ions de TR^{3+} . La figure 12 présente le principe de cette conversion de fréquence de $4.4\mu m$ vers 808 nm avec l'ion Er^{3+} . Le signal IR à $4.4\mu m$ qui sort de la cellule de gaz est injecté dans une fibre de chalcogénure $GaGeSbS$ dopée Er^{3+} . Cette fibre dopée Er^{3+} est simultanément pompée par une diode laser à 980 nm . Cette excitation permet de porter les ions Er^{3+} dans le niveau ${}^4I_{11/2}$ comme le montre la figure 12. À partir du niveau ${}^4I_{11/2}$, le signal IR à $4.4\mu m$ est ensuite absorbé par absorption dans l'état excité et est converti en un signal dans le proche Infrarouge à 810 nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Ce signal qui porte l'information sur la concentration en gaz peut ensuite être transporté par des fibres en silice commerciales (sur des centaines de mètre) vers la station de mesure où se trouve le détecteur visible qui permettra la mesure du signal.

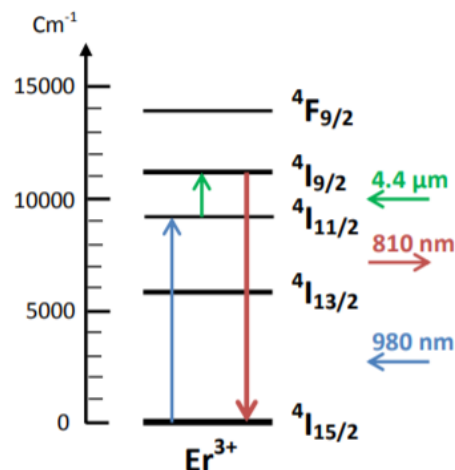


Figure 12 – Principe de conversion de fréquence avec l'ion Er^{3+} .

La figure 13 montre le prototype de capteur tout-optique de CO_2 où on peut voir la source IR (fibre dopée Dy^{3+}), la cellule de gaz et le convertisseur de fréquence (fibre dopée Er^{3+}).

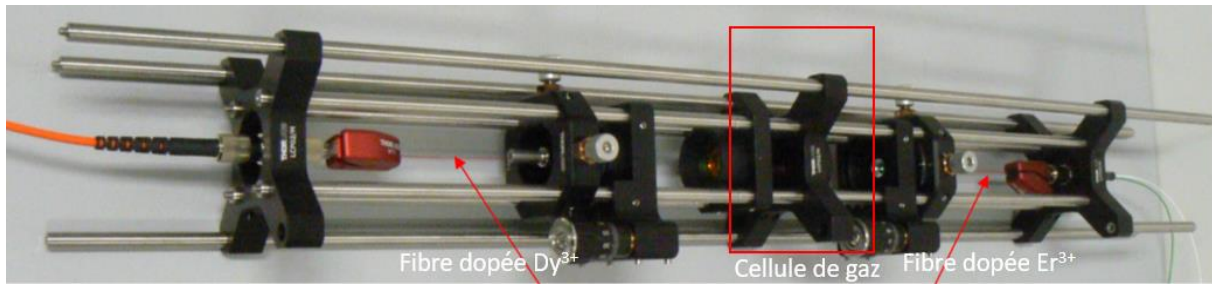


Figure 13 – Photo de la tête de mesure du détecteur tout-optique de CO₂, développé au laboratoire CIMAP.

Ce type de capteur offre plusieurs avantages tels que :

- Déport de la mesure

En utilisant une conversion du signal de l'IR vers le visible ou proche IR dans la tête de mesure, ce capteur rend possible l'utilisation de fibres en silice présentant de faibles pertes de propagation pour transporter le signal sur de longues distances (de l'ordre du km). Ce capteur est donc déportable sur de grandes distances et peut être déployé sous forme de réseaux de fibres dépendant d'une seule et même station de mesure.

- Insensibilité aux perturbations électromagnétiques:

Le capteur étant tout-optique, il est par essence insensible aux perturbations électromagnétiques environnantes puisqu'il y a une grande distance entre le capteur tout-optique lui-même et la station de mesure où a lieu la mesure proprement dite du signal.

- Détection dans le domaine visible ou proche infrarouge :

La conversion d'un signal IR vers le visible/proche IR présente l'avantage majeur de permettre l'utilisation de détecteurs visibles qui présentent des sensibilités supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux détecteurs dans le moyen IR.

3.4 Capteur tout-optique de méthane

Ce travail de thèse porte sur le développement d'un capteur tout-optique pour la détection du méthane. Le prototype que nous souhaitons développer repose sur le même principe que le capteur tout-optique de CO₂ présenté dans le paragraphe précédent. Ce travail est en lien avec le projet DEMETO, projet de maturation piloté par le laboratoire CIMAP et qui a pour vocation de développer ce type de capteur tout-optique de méthane.

Un tel capteur tout-optique de méthane pourrait être déployé en grand nombre et à différents points d'une installation industrielle et permettrait d'établir un bilan de concentration en

méthane en temps réel sur des sites étendus tels que les sites d'exploitation de gaz naturel par exemple, ce qui réduirait les risques de fuites non détectées.

Ce détecteur robuste pourrait être ainsi utilisé pour :

- Le contrôle du fonctionnement d'un compresseur de gaz d'évaporation (terminal gazier).
- La surveillance de cuves de méthanisation (biogaz) ou de cuves de gaz naturel liquide (terminal gazier).
- La surveillance de fuites le long de conduites de gaz.
- La surveillance de tunnels, de galeries minières, d'endroits confinés présentant des émissions de méthane.

Les différents chapitres de ce manuscrit présentent les différentes briques nécessaires au développement de ce capteur tout-optique de méthane.

En effet, pour réaliser ce capteur tout optique de gaz, il est nécessaire de développer un convertisseur de fréquence adapté à la détection du méthane pour convertir de l'IR vers le visible le signal ayant traversé la cellule de gaz (chapitre II de cette thèse) et une source autour de $3.5\mu\text{m}$ correspondant à une bande d'absorption significative du méthane (chapitre III de cette thèse).

Plus précisément, le chapitre II porte sur la conversion de fréquence dans des matrices dopées terres rares, pour laquelle nous avons étudié trois types différents de matériaux susceptibles de donner lieu à une conversion de fréquence efficace, à savoir des verres de chalcogénures, un verre de ZBLAN et un monocristal de KPb_2Cl_5 . Dans le chapitre III, des verres de chalcogénures et un verre de ZBLAN dopés avec différents ions de terres rares ont été étudiés dans le but de développer une source IR adaptée pour sonder l'absorption du méthane. La synthèse et les propriétés de ces différents matériaux sont explicitées en annexe.

4. Dopage

4.1 Intérêt des matrices à basse énergie de phonon dopées terres-rares:

Lorsqu'ils sont dopés par des ions de terres-rares (TR), les matrices à basse énergie de phonon telles que les verres chalcogénures possèdent des propriétés photoluminescentes très intéressantes en particulier leurs émissions dans le domaine IR. Nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse ce type de matrice dans le but double de développer des sources IR pour la détection du méthane mais également de réaliser une conversion d'énergie de l'IR vers le visible ou le proche IR dans le but final de développer un détecteur tout optique de méthane. Les terres-rares intéressantes dans ce cadre sont l' Er^{3+} pour la conversion de fréquence de l'IR vers le visible, le Dy^{3+} pour son émission à $3\mu\text{m}$ et le Pr^{3+} pour ses deux émissions à $3.4\mu\text{m}$ et à $4\mu\text{m}$.

4.2 Incidence de la matrice sur les terres-rares

Contrairement à leur dénomination, les terres rares sont relativement abondantes dans la croûte terrestre. Leurs propriétés électroniques, magnétiques, optiques et aussi catalytiques, en font des éléments intéressants particulièrement recherchés pour des applications industrielles. Les terres-rares (TR), aussi appelés lanthanides, comprennent les éléments de la 6^{ème} ligne du tableau périodique. Les terres rares se caractérisent par une occupation partielle du niveau électronique 4f et des couches externes 5s, 5p et 6s pleines. Grâce à cet effet dit d'écrantage les niveaux d'énergie des TR sont peu sensibles au champ cristallin des matrices dans lesquelles ils sont utilisés comme dopants.

L'effet d'écrantage assuré par les niveaux externes 5s et 5p fait que les transitions radiatives des terres rares dans une matrice solide s'apparentent à celles d'ions libres et fait que le couplage électron-phonon est faible.

La configuration électronique des ions de TR³⁺ est [Xe] 4fⁿ 5d¹ 6s², où [Xe] correspond à la configuration électronique du xénon et n le nombre d'électrons de la couche électronique 4f, n variant de 0 à 14. Lorsque les ions sont insérés dans un matériau, l'état d'oxydation prépondérant est trivalent et les couches électroniques 5d et 6s sont vides. Les états bivalent (Eu²⁺, Yb²⁺ et Sm²⁺) et tétravalent (Ce⁴⁺, Pr⁴⁺ et Tb⁴⁺) sont aussi observés pour quelques ions. Cependant, la valence la plus stable reste l'état trivalent, état pour lequel les électrons 5d et 6s disparaissent.

L'Hamiltonien de l'ion inséré dans une matrice peut s'écrire :

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{cc} = H_0 + H_c + H_{so} + H_{cc} \quad (2)$$

Avec H_0 l'hamiltonien dit de champ central, H_c l'hamiltonien de répulsion électronique, H_{so} l'hamiltonien d'interaction spin-orbite de l'ion libre et finalement H_{cc} correspondant à l'hamiltonien de l'interaction du champ cristallin avec l'ion dopant. H_0 est donné par :

$$H_0 = \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2m} + V(r_i) \right) \quad (3)$$

$\frac{P_i^2}{2m}$ représente l'énergie cinétique dans l'approximation de champ central et $V(r_i)$ l'opérateur énergie potentielle de chaque $i^{\text{ème}}$ électron. H_c est quant à lui donné par :

$$H_c = \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

Avec r_{ij} la distance entre l'électron i et l'électron j . H_{so} est donné par :

$$H_{so} = \sum_i \xi_i(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (5)$$

Avec

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \left(\frac{dU}{dr_i} \right) \quad (6)$$

\vec{l}_i le moment cinétique orbital et \vec{s}_i le moment cinétique du spin de l'électron i .

On considère $H_c \gg H_{so}$ dans l'approximation de Russell-Sanders ou couplage LS pur. Ainsi, les configurations de l'ion libre se décomposent en termes caractérisés par les nombres quantiques L et S avec :

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \sum_i \vec{l}_i : \text{moment orbital total} \\ \vec{S} &= \sum_i \vec{s}_i : \text{moment de spin total} \end{aligned}$$

Les termes ^{2S+1}L sont espacés d'une énergie d'environ 10^4 cm^{-1} (Répulsion Coulombienne). Dans cette approximation, un nouveau nombre quantique J caractérise les états propres et désigne le moment cinétique total comme étant la somme du moment orbital total et du moment de spin total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ où J varie de $|L - S|$ à $|L + S|$. Le couplage spin-orbite produit un éclatement de chaque terme en multiplets $^{2S+1}L_J$. Lorsque l'ion est inséré dans la matrice, le champ cristallin brise la symétrie sphérique de l'ion libre entraînant une levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ qui se décomposent en sous-niveaux Stark, généralement séparés par 10 à 10^2 cm^{-1} . La levée de dégénérescence dépend fortement de la symétrie du site occupé par l'ion de TR. Si J est entier, la levée de dégénérescence est totale ($2J+1$ sous niveaux); si J est demi-entier, la levée de dégénérescence est partielle ($J+1/2$ sous niveaux). En changeant le matériau, la position des niveaux Stark est modifiée et par conséquent l'énergie des transitions. La figure 14 représente les levées de dégénérescence des niveaux d'énergie d'une terre rare en fonction des différentes interactions considérées. La figure 15 présente un exemple d'éclatement des sous niveau Stark pour le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} dans différentes matrices.

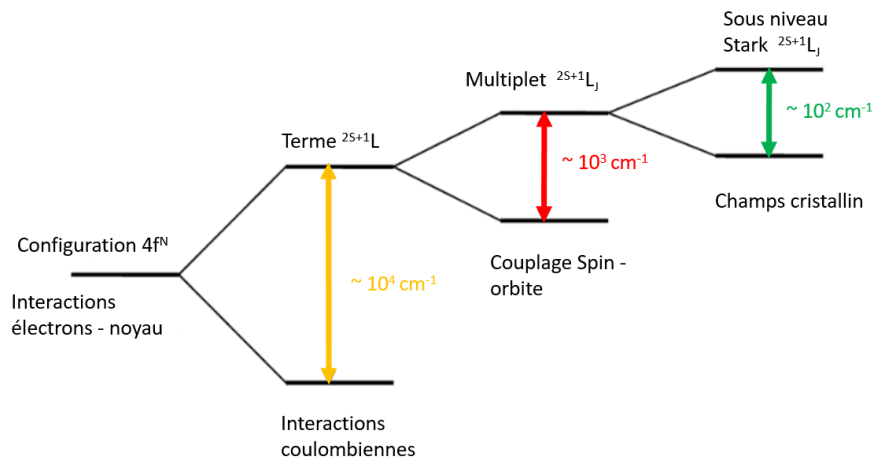


Figure 14 – Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie d'une terre rare en fonction des interactions.

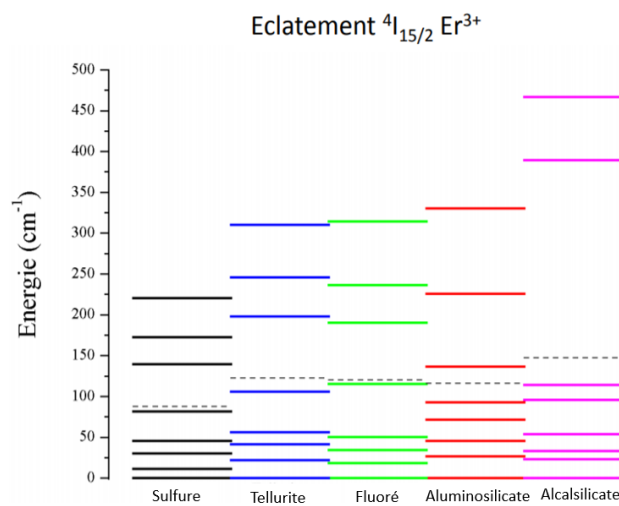


Figure 15 – Éclatement des sous niveaux Stark de l'ion Er³⁺ dans différentes matrices.

L'énergie de phonon de la matrice hôte représente la principale contrainte dans le cas de l'émission IR. En effet, les vibrations du réseau participent aux phénomènes de relaxations non radiatives et conditionnent par conséquent les phénomènes d'émission dans les matériaux dopés. La probabilité de désexcitation totale W_T d'un ion terre-rare d'un état J à un état inférieur J' est donnée par la somme des probabilités de relaxation radiative $A_{JJ'}$ et non radiative W_{nr} :

$$W_T = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{nr} = \frac{1}{\tau_{mes}} \quad (7)$$

Avec τ_{mes} la durée de vie mesurée du niveau considéré. La probabilité de relaxation multi-phonons d'un niveau d'énergie donné en fonction de la température pour une matrice hôte est donnée par la loi du gap [22] :

$$A^{MP}(T, \Delta E) = C \cdot e^{-\alpha \Delta E} \left(\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right)^p \quad (8)$$

Avec $C(\text{s}^{-1})$ et $\alpha(\text{cm})$ deux constantes caractéristiques de la matrice hôte et p désigne le nombre de phonons d'énergie $\hbar\omega$.

La probabilité de relaxation multi-phonon est considérée négligeable lorsque l'écart énergétique entre les deux niveaux considérés est supérieur à 5 fois l'énergie de phonon maximal ($\hbar\omega$) de la matrice. Dans ce cas, la loi peut s'écrire sous la forme suivante :

$$A^{MP}(T, \Delta E) = C'(T) \cdot \exp(-\alpha'(T) \cdot \Delta E) \quad (9)$$

Où ΔE représente l'écart en énergie entre le niveau considéré et le niveau directement inférieur en énergie. La Figure 16 présente un exemple du taux non radiatif mesuré en fonction du gap ΔE pour un verre de sulfure $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$. Dans ce verre, les valeurs des constantes C' et α' à $T=300\text{K}$ et pour des écarts en énergie ΔE inférieurs à 2500 cm^{-1} sont autour de : $C'(300\text{K})=3.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha'(300\text{K})=6.9 \times 10^{-3} \text{ cm}$ [23][24]. Ces paramètres valent $C'(0\text{K})=1.5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ et $\alpha'(300\text{K})=0.04 \text{ cm}$ dans le cas de la matrice de KPb_2Cl_5 [25][26][27].

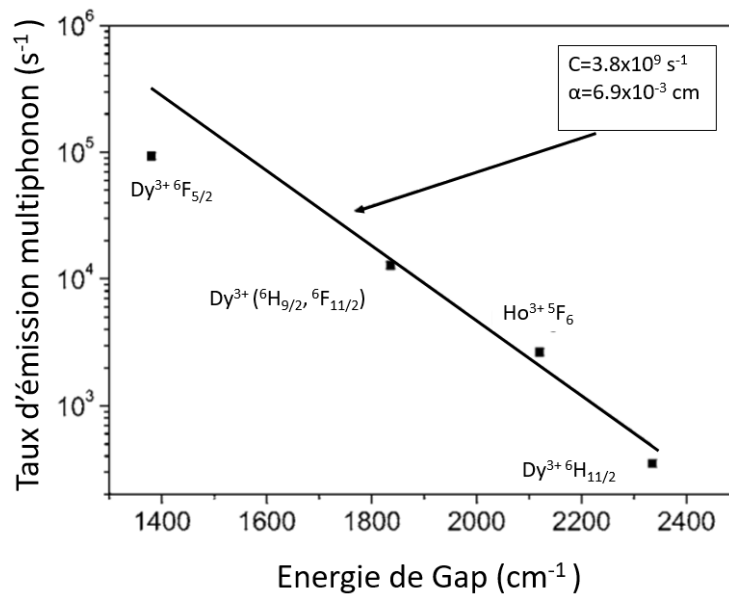


Figure 16 – Taux non radiatifs mesurés pour différentes transitions dans les sulfures (GaGeSbS) en fonction du gap énergétique entre deux niveaux [23].

L'efficacité de l'émission IR dépend de l'énergie de phonon de la matrice. Les durées de vie des différents niveaux d'énergie des ions terres rares insérés dans la matrice sont en étroite corrélation avec les énergies des phonons des matrices employées. Plus l'énergie de phonon est basse, plus les émissions IR seront probables. Les énergies de phonon des principales matrices vitreuses sont

données dans le Tableau 2. Elles mettent en évidence l'intérêt des chalcogénures dans les applications IR.

Matrice	Énergies de Phonon (cm⁻¹)
Oxydes	600-1200
Borates	1400
Phosphates	1200
Silicates	1100
Fluorures	350-650
Sulfures	360
Séléniures	250
Tellurures	200

Tableau 2 – Énergies de phonons pour différentes matrices vitreuses.

5. Bilan et objectif de cette thèse

Le marché des capteurs de gaz s'est fortement développé ces dernières années avec pour but la limitation des émissions de gaz nocifs en particulier les GES, la surveillance de sites, la mesure de concentrations in situ et atmosphérique et la protection des individus. De façon générale, les technologies optiques sont aujourd'hui largement industrialisées, que ce soit dans le domaine de l'aéronautique, de la défense, des télécommunications et autres. La détection et la mesure de concentration en gaz est d'ores et déjà réalisable via de nombreuses technologies de détection, notamment en utilisant des capteurs optiques de gaz. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse. Ils concernent l'élaboration d'un capteur tout-optique de méthane fonctionnant dans l'infrarouge et basé sur la fluorescence des terres rares. L'originalité de ce capteur réside dans son caractère tout-optique qui est rendu possible par ses deux briques essentiels, que sont la source IR et le convertisseur de fréquence. La réalisation d'une source IR pouvant sonder la concentration en gaz repose sur l'utilisation de matériaux à basse énergie de phonon. Différents matériaux (chalcogénure, chlorure et fluorure) ont ainsi été étudiés dans le cadre de cette thèse avec pour but l'obtention d'émissions IR efficaces autour de 3.5µm. La conversion de fréquence quant à elle du signal IR vers un signal visible à la sortie de la cellule de gaz permet ensuite de transporter le signal via des fibres commerciales sur de grandes distances. Ce capteur tout-optique présenterait divers avantages, à savoir une insensibilité aux perturbations électromagnétiques, la possibilité d'un déport de la mesure sur de grandes distances et le remplacement de détecteurs moyen IR par des détecteurs proche-IR ou visibles qui sont beaucoup plus sensibles.

6. Bibliographie

[1] J. Kiel, K.E. Trenberth, «Earth's annual global mean energy budget, » Bulletin of the American Meteorological Society 78 (2), pp 197–208 (1997).

[2]. Concentration record des gaz à effet de serre en 2017 selon l'ONU, <https://www.la-croix.com/Monde/Concentration-record-gaz-effet-serre-2017-selon-ONU-2018-11-22-1300984775>.

[3] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), «Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural»

[4] C.H. Wang, J.G. Crowder, V. Mannheim, T. Ashley, D.T. Dutton, A.D. Johnson, G.J. Pryce, S.D. Smith, «Detection of nitrogen dioxide using a room temperature operation mid-infrared InSb light emitting diode, » Electronics Letters, vol. 34, n°13, pp. 300-301 (1998).

[5] S.D. Smith, A. Vass, P. Bramley, J.G. Crowder, C.H. Wang, «Comparison of IR LED gas sensors with thermal source products, » Optoelectronics IEEE Proceedings, vol. 144, n° 15, pp. 266-270 (1997).

[6] R.G. Heideman, G.J. Veldhuis, E.W.H. Jager, P.V. Lambeck, «Fabrication and packaging of integrated chemo-optical sensors, » Sensors and Actuators B, Vols.1 sur 235-36, pp. 234- 240 (1996).

[7] A. Bernard, H.R. Bosshard, «Real-time monitoring of antigen-antibody recognition on a metal oxide surface by an optical grating coupler sensor, » J. Biochem., vol. 230, pp. 416-423 (1995).

[8] K. Tiefenthaler, W. Lukosz, «Grating couplers as integrated optical humidity and gas sensors, » Electronics and Optics, vol. 126, pp. 205-211 (1985).

[9] G.J. Veldhuis, P.V. Lambeck, «Highly-sensitive passive integrated optical spiral-shaped waveguide refractometer, » Applied Physics Letters, vol. 71, p. 2895 (1997).

[10] A. Brandenburg, R. Edelhäuser, F. Hutter, «Integrated optical gas sensors using organically modified silicates as sensitive films, » Sensors and Actuators B, vol. 11, pp. 361-374 (1993)

[11] H. Tai, H. Tanaka, T. Yoshino, «Fiber-optic evanescent-wave methane-gas sensor using optical absorption for the 3.392 μ m line of a He-Ne laser, » Optics Letters, vol. 12, n° 16, p. 437 (1987)

[12] H.E. Posch, O.S. Wolfbeis, «Optical sensors 13: Fiber-Optic Humidity Sensor based on Fluorescence Quenching, » Sensors and Actuators, vol. 15, pp. 77-83 (1988)

- [13] B. Sutapun, M. Tabib-Azar, A. Kazemi, «Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing, » *Sensors and Actuators B*, vol. 60, pp. 27-34 (1999)
- [14] S.O. Konorov, A.M. Zheltikov, M. Scalora, «Photonic-crystal fiber as a multifunctional optical sensor and sample collector, » *Optics Express*, vol. 13, n° 19 (2005)
- [15] S. Singh, B.D. Gupta, «Simulation of a surface plasmon resonance-based fiber-optic sensor for gas sensing in visible range using films of nanocomposites, » *Measurement Science and Technology*, vol. 21 (2010)
- [16] A.K. Sharma, B.D. Gupta, «Absorption-based fiber optic surface plasmon resonance sensor: a theoretical evaluation,» *Sensors and Actuators B*, vol. 100, pp. 423-431 (2004)
- [17] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire, «Surface plasmon resonance fibre-optic sensor for gas detection,» *Sensors and Actuators B*, Vols. 1 sur 238-39, pp. 407-410 (1997)
- [18] J. Homola, S.S. Yee, G. Gauglitz, «Surface plasmon resonance sensors: review» *Sensors and actuators B*, n° 154, pp. 3-15 (1999).
- [19] Ed Dlugokencky, NOAA/GML (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends_ch4/).
- [20] «Retour d'expérience sur les risques liés au stockage en réservoir déplété: cas de l'accident d'Aliso Canyon (ÉTATS-UNIS) », Ineris - 180582 - 1785835 - v1.0, 15/11/2019. (https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Ineris-180582-1785835-Stockage_AlisoCanyon%20v1.pdf)
- [21] Pelé, A.L., Braud, A., Doualan, J.L., Chahal, R., Nazabal, V., Boussard-Plédel, C., Bureau, B., Moncorgé, R., Camy, P., « Wavelength conversion in Er³⁺ doped chalcogenide fibers for optical gas sensors, ». *Opt. Express* 23, 4163–4172 (2015).
- [22] R.S. Quimby, B.G. Aitken, «Multiphonon energy gap law in rare-earth doped chalcogenide glass, » *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 320, pp. 100-112 (2003).
- [23] V. G. Truong, B. S. Ham, A. M. Jurdyc, B. Jacquier, J. Leperson, V. Nazabal, and J. L. Adam, « Relaxation properties of rare-earth ions in sulfide glasses: Experiment and theory » et al *Phys. Rev. B* 74, 184103 (2006).

[24] R.S. Quimby, B.G. Aitken, «Multiphonon energy gap law in rare-earth doped chalcogenide glass, » Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 320, pp. 100-112 (2003).

[25] A. M. Tkachuk, S. É. Ivanova, L. I. Isaenko, A. P. Yelisseyev, M.-F. Joubert, Y. Guyot, and S. Payne, «Spectroscopic Studies of Erbium-Doped Potassium–Lead Double Chloride Crystals $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$: 1. Optical Spectra and Relaxation of Excited States of the Erbium Ion in Potassium–Lead Double Chloride Crystals, » Optics and Spectroscopy, Vol. 95, No. 5, pp. 722–740 (2003).

[26] L. Isaenko , A. Yelisseyev, A. Tkachuk, S. Ivanova, S. Vatnik, A. Merkulov, S. Payne, R. Page, M. Nostrand, «New laser crystals based on KPb_2Cl_5 for IR region, »Materials Science and Engineering B81 188–190 (2001).

[27] A.M. Tkachuka, S.E. Ivanova, M.-F. Joubert, Y. Guyot, L.I. Isaenko, V.P. Gapontsev, «Upconversion processes in $\text{Er}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ laser crystals, »Journal of Luminescence 125, 271–278 (2007).

Chapitre II : Conversion d'énergie de 3.4 μ m vers 660 nm dans des matériaux dopés Er³⁺

1. Up-conversion dans des matériaux dopés terres-rares (TR)	32
1.1 Mécanismes de transfert d'énergie fondamentaux :.....	32
1.2 Mécanisme d'Upconversion par transfert d'énergie et d'absorption dans l'état excité (AEE):	33
1.3 Conversion de fréquence dans des matériaux dopés Er ³⁺	36
1.3.1 Conversion de fréquence de 3.4 μ m à 660nm :	36
1.3.2 Mécanismes parasites d'émission à 660nm :.....	39
2. Spectroscopie de l'ion Er³⁺ dans des verres chalcogénures GaGeSbS, le ZBLAN et KPb₂Cl₅	41
2.1 Analyse de Judd-Ofelt.....	41
2.1.1 Analyse des transitions optiques : formalisme de Judd-Ofelt.....	41
2.1.2 Spectroscopie d'absorption :.....	44
2.2 Spectroscopie d'émission	47
2.2.1 Dispositifs expérimentaux.....	47
2.2.2 Spectres d'émission	48
2.3 Spectroscopie d'émission et AEE à 3.4 μ m	51
2.4 Dynamique de fluorescence.....	55
3. Conversion d'énergie dans des matrices dopées Er³⁺	59
3.1 Montage expérimental	59
3.2 Résultats de conversion de fréquence	61
3.3 Étude du rapport signal sur bruit (S/B) de conversion.....	63
3.4 Dépendance des intensités de fluorescence à 660nm avec la puissance de pompe: 66	
4. Conversion d'énergie dans une fibre sulfure dopée Er³⁺	67
4.1 Montage expérimental	67
4.2 Modélisation du processus de conversion de fréquence dans une fibre	70
4.3 Résultat du modèle et comparaison expérience - simulation	73
4.4 Approche analytique.....	81
5. Conclusion	84
6. Bibliographie	86

1. Up-conversion dans des matériaux dopés terres-rares (TR)

1.1 Mécanismes de transfert d'énergie fondamentaux :

Des interactions entre ions de TR existent sous forme de transferts d'énergie, lorsque la concentration en dopants dans une matrice hôte devient importante. Ces mécanismes de transfert dépendent fortement de l'écart énergétique entre les deux niveaux d'énergie impliqués dans le mécanisme en question. Au sein de la matrice hôte, les mécanismes de transfert d'énergie ont un effet marqué sur les durées de vie des niveaux d'énergie ainsi que sur l'intensité de fluorescence des niveaux mis en jeu. Le transfert d'énergie consiste en une interaction entre un ion donneur et un ion accepteur où l'ion donneur cède son énergie à un ion proche qui sera considéré comme l'ion accepteur.

Nous allons maintenant décrire brièvement les différents types de transfert d'énergie possibles entre deux ions lorsque l'ion accepteur se trouve dans le niveau fondamental [1][2]:

- Cas du transfert d'énergie radiatif résonant:

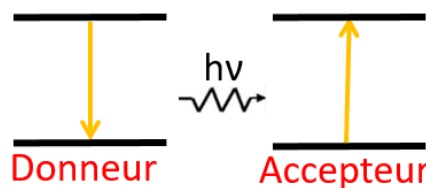


Figure 1 – Transfert d'énergie radiatif résonant.

Le transfert radiatif résonant est un mécanisme qui affecte deux ions ayant des niveaux d'énergie présentant le même écart énergétique comme le montre la figure 1. L'ion accepteur se trouve initialement dans son niveau fondamental. L'ion donneur se désexcite en émettant un photon qui est absorbé par l'ion accepteur.

- Cas des transferts d'énergie non radiatifs:

Les transferts d'énergie présentés dans la figure 2 sont des mécanismes non radiatifs résultant d'interactions électrostatiques entre un ion donneur excité et un ion accepteur initialement dans son niveau fondamental. La figure 2(a) représente le cas du transfert d'énergie non radiatif résonant où l'écart énergétique entre les niveaux des ions accepteur et donneur est identique. La figure 2(b) montre le cas d'un transfert non radiatif non résonant assisté par phonon. Dans ce cas, l'ion donneur libère une énergie supérieure à l'énergie nécessaire pour l'excitation de l'ion accepteur. La différence d'écart énergétique est alors compensée par l'excitation de phonons de la matrice. Ce transfert d'énergie non résonant devient de moins en moins efficace à mesure que le nombre de phonons nécessaires pour satisfaire à la conservation de l'énergie augmente. La dernière figure 2(c) présente

un exemple de relaxation croisée qui est un processus de transfert d'énergie très courant impliquant deux niveaux excités de l'ion donneur et un seul de l'ion accepteur. L'ion donneur qui se trouve initialement dans un niveau excité cède son énergie à un ion voisin accepteur et se désexcite lui-même vers un niveau moins énergétique.

Dans tous les cas, le transfert d'énergie représente une voie supplémentaire de désexcitation pour le niveau excité de l'ion donneur. Par conséquent, la durée de vie du niveau excité du donneur chute et ce d'autant plus que le transfert est efficace.

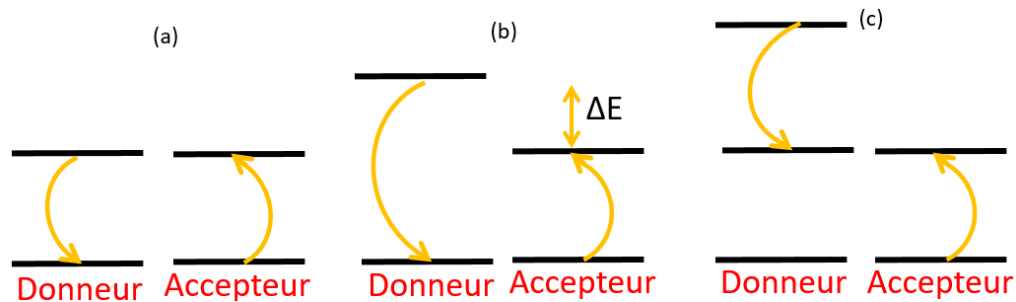


Figure 2 – (a) Transfert d'énergie non radiatif résonant (b) Transfert d'énergie assisté par phonons (c) Relaxation croisée.

1.2 Mécanisme d'Upconversion par transfert d'énergie et d'absorption dans l'état excité (AEE):

L'upconversion est un phénomène qui se traduit par l'absorption d'un photon à une énergie donnée et l'émission d'un autre photon à une énergie supérieure. On peut distinguer deux mécanismes importants responsables de ce phénomène d'upconversion :

- Upconversion par transfert d'énergie « ETU »:

Dans ce cas, un premier transfert d'énergie mène à une excitation de l'ion accepteur dans un premier niveau d'énergie. Ce processus peut être suivi par un second transfert d'énergie lorsque les deux ions accepteur et donneur se trouvent dans un état excité. Ce second transfert mène à l'émission d'un photon de plus haute énergie que le photon incident. Ce phénomène a été décrit et expliqué en 1966 par F. Auzel [3][4].

La figure 3 représente cinq cas typiques d'upconversion impliquant des transferts d'énergie :

Le cas de la figure 3(a) présente un mécanisme débutant par un transfert d'énergie suivi par une absorption dans l'état excité (AEE). Le transfert d'énergie amène l'ion accepteur dans son état excité « 2 ». Ce transfert est suivi par l'absorption d'un photon de pompe par l'ion accepteur qui passe ainsi du niveau « 2 » vers le niveau « 3 ».

Le cas de la figure 3(b) présente le cas de deux transferts successifs où seul l'ion donneur absorbe les photons incidents. Un premier transfert amène à l'excitation de l'ion accepteur vers le niveau « 2 », ce transfert est suivi par un second transfert où un ion donneur excité transfère son énergie et promeut l'ion accepteur vers le niveau « 3 ».

Le cas de la figure 3(c) décrit le cas d'un transfert entre deux ions identiques. Dans ce cas deux photons incidents sont absorbés par l'ion accepteur et l'ion donneur en les portant dans l'état excité « 2 ». S'ensuit un transfert d'énergie entre les ions donneur et accepteur excités, l'accepteur se retrouvant alors dans son niveau excité « 3 » alors que l'ion donneur se désexcite vers son état fondamental.

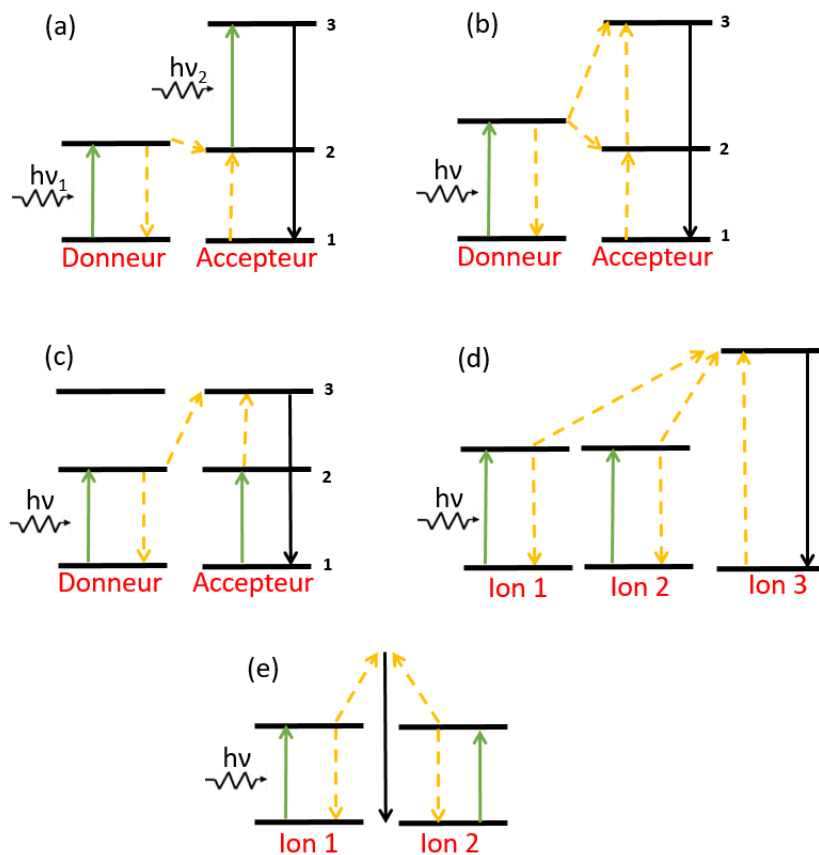


Figure 3 – (a) Transfert d'énergie suivi par absorption dans l'état excité (b) Transfert d'énergie successifs (c) Relaxation croisée. (d) Sensibilisation coopérative (e) luminescence coopérative.

Les cas (d) et (e) de la figure 3 quant à eux mettent en jeu un transfert avec plus de deux ions. Comme illustré sur la figure 3(d), deux ions identiques excités transfèrent leur énergie vers un troisième ion dont le niveau excité a une énergie double du niveau d'énergie « 2 » des ions donneur. Le cas (e) présente un mécanisme similaire impliquant cette fois une émission de lumière depuis un niveau virtuel.

Les processus d'upconversion par transfert d'énergie (ETU) présentés précédemment dépendent fortement de la distance entre ions et donc de la concentration en dopants. Ainsi, plus la

concentration en ions terres rares est élevée, plus la probabilité et l'efficacité de ces mécanismes sont grandes. En outre, si ces transferts d'énergie ne sont pas fortement résonants, des phonons peuvent intervenir pour combler l'écart d'énergie entre le donneur et l'accepteur lors du transfert.

- Upconversion par absorption dans l'état excité « AEE »:

Sans l'intervention de transfert d'énergie et grâce seulement au processus d'absorption dans l'état excité « AEE » le phénomène d'upconversion peut néanmoins avoir lieu. L'AEE permet en effet de générer des photons de haute énergie par l'absorption de photons de plus faible énergie. On peut distinguer deux cas d'UC par AEE : Le premier cas est l'absorption de deux photons de pompe c.-à-d. de même longueur d'onde. Un premier photon de pompe est absorbé et excite l'ion de TR dans le niveau 2; un second photon de pompe est ensuite absorbé et est résonant avec la transition 2→3. Dans ce cas, l'émission anti-stokes résultante est proportionnelle au carré du flux de pompe (ϕ^2).

Le second cas possible d'AEE correspond au cas de l'absorption successive de deux photons de longueurs d'onde différentes. Ce mécanisme a été présenté pour la première fois par Bloembergen [5] dans le but de développer un compteur quantique basé sur l'absorption successive de deux photons.

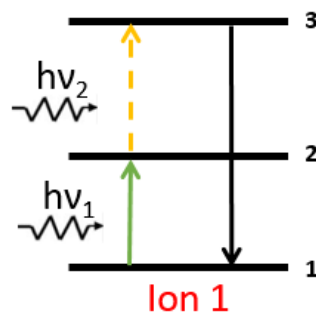


Figure 4 – Le mécanisme d'AEE.

Comme présenté sur la figure 4, les deux longueurs d'onde correspondent à deux transitions électroniques de l'ion. L'absorption des deux photons se termine par la désexcitation de l'ion émettant un photon d'énergie égale à l'écart énergétique entre les niveaux 1 et 3. Dans ce cas, l'intensité de l'émission anti-stokes à partir du niveau excité 3 est proportionnelle au produit des deux flux de photons ($\phi_1\phi_2$). C'est précisément ce mécanisme qui a été mis en œuvre dans ce travail de thèse pour réaliser un convertisseur de fréquence. Les détails de cette conversion sont explicités dans ce chapitre.

- Avalanche de photons:

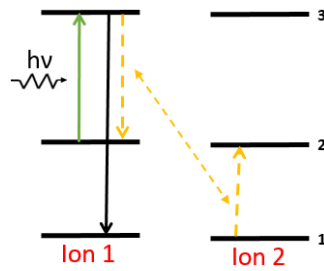


Figure 5 – Mécanisme d’avalanche de photons.

Ce processus comme présenté sur la figure 5 met en jeu les mécanismes d’AEE et de transfert d’énergie. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois dans le cadre du développement de compteurs quantiques infrarouge à base de Pr^{3+} [6] [7]. Ce processus met en jeu un mécanisme de pompage atypique puisqu’il peut mener à une forte fluorescence d’upconversion du niveau final « 3 » sans avoir d’absorption résonante depuis le niveau fondamental. La condition importante à remplir est d’avoir une longueur d’onde de pompe résonante avec la transition du niveau « 2 » vers un autre niveau de plus haute énergie.

Il est possible de mettre en évidence une puissance de pompage critique qui sépare clairement deux régimes [6]. Pour une puissance inférieure à la puissance critique, le cristal reste transparent au faisceau de pompe et l’émission par upconversion est faible. Au-delà de cette valeur critique de pompage, la fluorescence augmente de plusieurs ordres de grandeur. Ce mécanisme démarre avec quelques ions excités de façon non-résonante dans le niveau 2. S’ensuit l’AEE résonante avec la pompe qui porte ces ions dans l’état excité 3. Depuis ce niveau a alors lieu un transfert d’énergie par relaxation croisée entre les deux niveaux « 1 » et « 3 » qui pour un ion dans le niveau 3 porte deux ions dans le niveau 2. Le processus d’AEE recommence alors créant ainsi un processus d’avalanche.

1.3 Conversion de fréquence dans des matériaux dopés Er^{3+}

1.3.1 Conversion de fréquence de $3.4\mu\text{m}$ à 660nm :

L’ion Er^{3+} est un ion connu pour son schéma de niveaux d’énergie relativement complexe constitué de multiples états excités métastables dont les écarts en énergie sont résonants entre eux. Pour cette raison, cet ion est notamment attractif pour des émissions voire effet laser par upconversion. Il donne ainsi lieu à des émissions dans les domaines UV, visible et également infrarouge pourvu que l’énergie des phonons de la matrice soit dans ce cas suffisamment faible. Parmi les émissions obtenues par upconversion, la luminescence verte associée à la transition $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ reste la plus étudiée [8] [9]. En fonction des conditions expérimentales et des propriétés spectroscopiques de la matrice dopée Er^{3+} (densité d’excitation, concentration en ions dopants etc....) le mécanisme d’upconversion mis en jeu varie et peut être ainsi lié à des transferts d’énergie, à de l’AEE ou encore de l’avalanche de photons. Parmi les très nombreux travaux existants sur les

transferts d'énergie impliquant l'ion Er^{3+} , on peut citer le codopage Yb^{3+} - Er^{3+} étudié par F.Auzel. Ce codopage représente le premier exemple d'upconversion par transferts d'énergie successifs à partir d'un ion donneur Yb^{3+} excité à 970nm vers un ion accepteur Er^{3+} . Cet effet a tout d'abord été mis en évidence dans des tungstates mixtes polycrystallins en étudiant l'émission verte du niveau $^4\text{S}_{3/2}$. [3][4]. L'ion « Er^{3+} » a également été utilisé par Brown et Shand pour réaliser une conversion de fréquence par AEE (voir figure 4) dans des fluorures dans le but de développer un compteur quantique IR [10]. Ce mécanisme à deux photons est identique à celui qui est utilisé dans la conversion de fréquence mise en oeuvre dans ce travail de thèse. Les différentes expériences de conversion de fréquence par AEE de Brown et Shand ont été réalisées avec une pompe et une sonde dans le domaine du proche infrarouge tandis que la fluorescence résultante se trouve dans le domaine visible. De même, la conversion de fréquence de l'IR vers le visible (bleu) a été étudiée avec l'ion Pr^{3+} par Brown et Shand [11]. Les différentes expériences de conversion de fréquence de l'IR vers le visible réalisées avec les ions Er^{3+} et Pr^{3+} sont récapitulées dans le tableau ci-dessous:

Schémas Er^{3+} [10]	Excitation IR : pompe + sonde	Fluorescence visible
1	973 nm + 1.96 μm	651 nm (Rouge)
2	1.15 μm + 1.5 μm	
3	651 nm + 780 nm	541 nm (Vert)
4	973 nm + 978 nm	
5	973 nm + 1.13 μm	
Schémas Pr^{3+} [11]	Excitation IR: pompe + sonde	Fluorescence visible
1	1.5 μm + 670 nm	485 nm (Bleu)
2	1.4 μm + 710 nm	
3	1.9 μm + 572 nm	
4	4.2 μm + 540 nm	

Tableau 1 – Schémas de conversion du proche IR vers le visible dans des matrices de fluorures dopées Er^{3+} et Pr^{3+}

Dans le cadre de cette thèse ayant pour but de développer un capteur tout-optique pour la détection du méthane, nous avons cherché à convertir un signal dans le moyen-IR à 3.4 μm en un signal visible à 660nm en utilisant des matrices à faible énergie de phonons. Le schéma de conversion envisagé est illustré sur la figure 6 et reprend le principe d'une addition de photons par AEE:

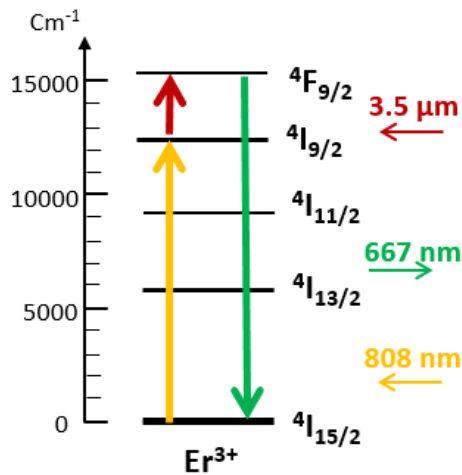


Figure 6 – Schéma de conversion par AEE d'un signal IR en un signal visible. La flèche jaune représente la pompe modulée, la flèche rouge représente la sonde modulée et la flèche verte la fluorescence visible modulée.

Ce processus de conversion de fréquence par AEE dans l'ion Er^{3+} consiste donc en l'addition de deux photons : Un premier photon de pompe à 808 nm qui excite l'ion Er^{3+} vers le niveau $4I_{9/2}$ et un second photon de sonde à $3.5\mu\text{m}$ qui est absorbé par absorption dans l'état excité (AEE) et qui peuple le niveau $4F_{9/2}$. Une émission autour de 660 nm depuis le niveau $4F_{9/2}$ a finalement lieu suite à cette addition de photons. Ce mécanisme constitue une véritable conversion de fréquence d'un signal à $3.5\mu\text{m}$ en un signal à 660 nm puisque l'intensité émise à 660 nm est directement proportionnelle à l'intensité de la sonde infrarouge à $3.5\mu\text{m}$.

Pour que ce processus de conversion de fréquence soit efficace, différentes conditions spectroscopiques importantes liées à la matrice hôte doivent être réunies. Ces conditions sont explicitées brièvement ci-dessous :

- Absorption suffisamment intense de la pompe (niveau $4I_{9/2}$) : La première étape de ce processus de conversion de fréquence par AEE consiste à exciter les ions dans le niveau $4I_{9/2}$ autour de 808nm. De façon générale, il est donc indispensable d'avoir une section efficace d'absorption importante pour optimiser l'absorption de la pompe.

- Absorption suffisamment intense de la sonde par AEE ($4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$) : La seconde étape du processus de conversion de fréquence consiste à promouvoir les ions depuis le niveau excité $4I_{9/2}$ vers le niveau supérieur $4F_{9/2}$ par AEE. Pour que la conversion de fréquence soit optimale, il faut donc que la valeur de la section efficace d'absorption dans l'état excité de cette transition ($4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$) soit suffisamment intense pour que la deuxième étape du processus de conversion de fréquence soit efficace.

- Une durée de vie assez longue du niveau excité par la pompe ($4I_{9/2}$) : Le niveau $4I_{9/2}$ est le niveau à partir duquel le niveau $4F_{9/2}$ est peuplé par AEE. Il est donc important que ce niveau ait une durée de vie assez longue.

- Un bon rendement quantique du niveau émetteur (${}^4F_{9/2}$): Le rendement quantique d'un niveau d'énergie (i) est donné par l'équation (1) :

$$\eta = \frac{\tau_{\text{mesuré (i)}}}{\tau_{\text{radiative (i)}}} \quad (1)$$

Il représente le rapport entre la probabilité d'émission radiative et la probabilité de désexcitation totale du niveau considéré. On trouve ainsi un bon rendement quantique lorsque le temps de vie mesuré c.-à-d. de fluorescence est proche du temps de vie radiatif. Pour que l'émission depuis le niveau ${}^4F_{9/2}$ soit efficace, il faut donc que son rendement quantique soit élevé et également que le rapport de branchement soit grand.

1.3.2 Mécanismes d'émission à 660nm :

Le mécanisme de conversion de fréquence de 3.5 μm vers 660 nm envisagé dans ce travail repose sur une excitation simultanée de la matrice à 808 nm et à 3.5 μm (Figure 6). Or, la seule excitation de l'ion Er^{3+} à 808 nm conduit à une émission à 660 nm par upconversion par transferts d'énergie. Cette émission à 660 nm en l'absence du signal infrarouge à 3.5 μm constitue une émission parasite au regard du mécanisme de conversion voulue. Nous avons donc cherché à identifier les mécanismes conduisant à cette émission à 660 nm suite à une excitation à 808 nm de l'ion Er^{3+} .

L'ion Er^{3+} présente un schéma de niveaux d'énergie avec de nombreux états excités métastables. De multiples études ont permis d'identifier les différents mécanismes de transferts d'énergie dans diverses matrices dopées Er^{3+} et notamment dans les chalcogénures [12] [13] et dans le chlorure KPb_2Cl_5 [14].

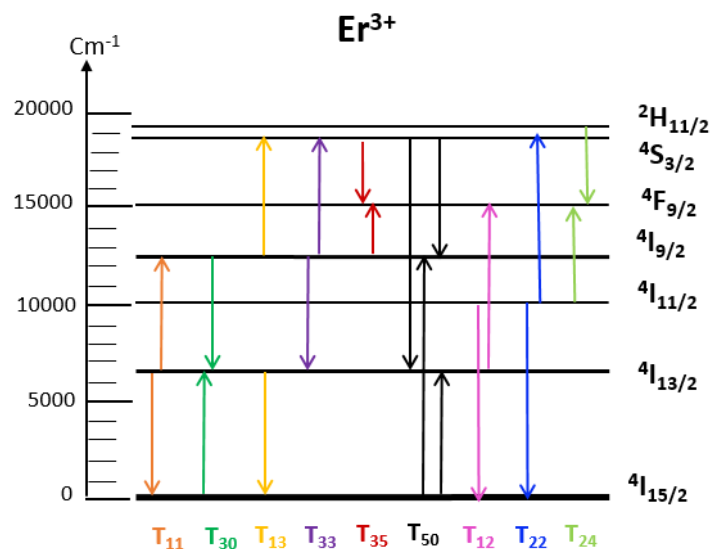


Figure 7 – Différents transferts d'énergie présents dans les matrices dopées Er^{3+}

La figure 7 ci-dessus présente les différents processus de transfert d'énergie dans une matrice dopée Er^{3+} . À l'échelle microscopique, un processus de transfert d'énergie est d'abord lié à la résonance en énergie entre deux transitions données. Dans les matrices à basses énergie de phonons telles que les chalcogénures, ou encore les chlorures et les bromures, les durées de vie des niveaux excités sont longues en comparaison avec d'autres matrices dont l'énergie de phonon est plus élevée. Le nombre de transferts d'énergie pouvant avoir lieu dans des matrices à faible énergie de phonon est de ce fait plus grand. Dans notre étude, nous nous sommes ainsi intéressés à des matériaux à basse énergie de phonons que sont les verres de chalcogénures mais également à un monocristal, à savoir le KPb_2Cl_5 (Chlorure).

Dans les matériaux utilisés dans ce travail de thèse, on peut isoler les principaux transferts d'énergie qui suite à une excitation à 808 nm conduisent à une émission à 660nm en s'appuyant sur la littérature mais également en étudiant l'écart énergétique entre les multiplets de l'ion Er^{3+} . Pour une excitation autour de 808 nm qui est la longueur de pompe pour la conversion d'énergie envisagée (Figure 6), certains transferts d'énergie de la figure 7 apparaissent comme peu probables. En effet, le niveau excité par la pompe à 808 nm étant le niveau $^4\text{I}_{9/2}$, le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ est faiblement peuplé et les transferts d'énergie qui affectent directement le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ comme les transferts T_{12} , T_{22} et T_{24} sont peu efficaces. Le but recherché étant d'identifier les mécanismes conduisant à une émission depuis le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ on peut également négliger les transferts T_{11} et T_{50} qui n'amènent pas au peuplement du niveau $^4\text{F}_{9/2}$.

Il reste donc 4 transferts d'énergie à savoir T_{13} , T_{30} , T_{33} et T_{35} représentés sur la figure 8 et qui sont en accord avec d'autres études traitant de l'excitation à 808nm de l' Er^{3+} [12] [15]. Les deux transferts T_{13} , T_{33} dépeuplent le niveau $^4\text{I}_{9/2}$ au profit du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ à partir duquel les ions se désexcitent non radiativement vers le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ par relaxation radiative et multiphonon. Le transfert T_{30} joue également un rôle non négligeable car il affecte le niveau $^4\text{I}_{9/2}$ par cross-relaxation avec les ions du niveau fondamental et dépeuple le $^4\text{I}_{9/2}$ au profit du niveau $^4\text{I}_{13/2}$. Ce transfert ne conduit pas au peuplement du niveau $^4\text{F}_{9/2}$ comme les deux transferts précédents, mais en réduisant la population du niveau $^4\text{I}_{9/2}$ il réduit d'une part l'effet d'upconversion vers le niveau $^4\text{F}_{9/2}$, mais également le peuplement de ce même niveau par AEE lors de la conversion de fréquence envisagée dans ce travail (Figure 6). Le transfert T_{35} quant à lui dépeuple les niveaux $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$ et conduit au peuplement du niveau $^4\text{F}_{9/2}$ et donc à une émission parasite autour de 660nm. En conclusion, l'émission parasite à 660nm est principalement liée aux 4 transferts T_{13} , T_{30} , T_{33} et T_{35} qui seront discutés plus avant dans la suite de ce chapitre.

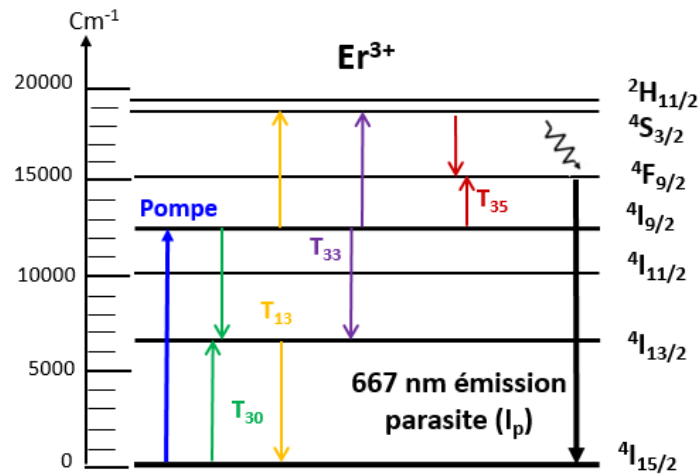


Figure 8 – Les différents transferts d'énergie retenus dans les matrices dopées Er³⁺ suite à une excitation à 808nm.

L'étude de la conversion de fréquence de 3.5µm vers 660 nm et des mécanismes d'upconversion par transfert d'énergie en compétition nécessite tout d'abord une étude détaillée des caractéristiques spectroscopiques de l'ion Er³⁺ dans les différentes matrices étudiées dans ce travail.

2. Spectroscopie de l'ion Er³⁺ dans des verres chalcogénures GaGeSbS, le ZBLAN et KPb₂Cl₅

Afin de mieux comprendre la conversion de fréquence de 3.4µm vers le 660nm obtenue avec l'ion Er³⁺, nous avons réalisé une étude spectroscopique de deux verres de chalcogénure, à savoir Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅: Er³⁺ et Ga₅Ge₂₀Sb₅S₇₀: Er³⁺, un verre de fluorure 53ZrF₄- 20BaF₂- 4LaF₃- 3AlF₃- 20NaF (ZBLAN) et un monocristal de chlorure KPb₂Cl₅: Er³⁺. Les principaux paramètres spectroscopiques nécessaires à la description de cette conversion de fréquence (Figure 6) sont tout d'abord les sections efficaces d'absorption à la longueur d'onde de pompe (808nm) et d'absorption dans l'état excité à la longueur d'onde de la sonde (3.4µm). S'ajoute à cela la détermination des temps de vie radiatifs des niveaux excités ainsi que les différents rapports de branchement et finalement les rendements quantiques des niveaux excités, en particulier le niveau ⁴F_{9/2} qui émet à 660nm.

2.1 Analyse de Judd-Ofelt

2.1.1 Analyse des transitions optiques : formalisme de Judd-Ofelt

Le formalisme bien connu de Judd-Ofelt développé en 1962 se base sur la détermination de trois paramètres semi-empiriques dits de JO (Ω_2 , Ω_4 et Ω_6). Ce formalisme permet d'obtenir des informations sur les paramètres spectroscopiques des ions de TR insérés dans une matrice donnée à partir d'une simple analyse des spectres d'absorption calibrés en section efficace [16] [17]. Les

paramètres de JO permettent ainsi de déterminer les probabilités de transitions radiatives entre les différents niveaux d'énergie des TR. À partir de ces probabilités, on peut ensuite naturellement en déduire les durées de vie radiatives de chaque niveau et les rapports de branchement associés à chacune des transitions possibles.

Les transitions radiatives des ions de TR peuvent être de nature dipolaire magnétique et/ou électriques.

- Transitions dipolaires magnétiques

La force de transition dipolaire magnétique $S_{JJ'}^{DM}$ entre deux multiplets est donnée par la formule suivante:

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 |\langle 4f^n \alpha [L, S] J || \vec{L} + 2\vec{S} || 4f^n \alpha' [L', S'] J' \rangle|^2 \quad (2)$$

Avec $\langle || \vec{L} + 2\vec{S} || \rangle$ les éléments de matrice réduits de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$ en couplage intermédiaire. Ces éléments ne dépendent pas de la matrice dopée TR. Ces éléments de matrice ne sont non nuls que si les nombres quantiques associés aux états $4f^n \alpha [L, S] J$ et $4f^n \alpha' [L', S'] J'$ satisfont entre eux aux "règles de sélection". Les transitions DM sont ainsi permises entre états de même parité, et les règles de sélection en couplage intermédiaire sont :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{et} \quad J = 0 \rightarrow J' = 0 \quad \text{interdite}$$

En 1965 et 1967 les travaux de Weber [18] et Carnall [19] ont explicités le calcul de ces éléments de matrice pour les différents ions de TR.

- Transitions dipolaires électriques

Les transitions dipolaires électriques entre états de même configuration sont interdites puisqu'elles ne vérifient pas la règle de la Laporte ($\Delta l = \pm 1$) ce qui est le cas pour les transitions entre états $4f^n$ des ions de TR. Dans le cas d'un champ cristallin ne présentant pas de symétrie d'inversion, la composante impaire du champ cristallin mélange à la configuration $4f^n$ un peu des configurations de parités opposées telle que la configuration $4f^{n-1} 5d$. Des transitions dipolaires électriques deviennent alors possibles et sont dites forcées. Judd et Ofelt ont proposé une série d'approximations pour déterminer l'expression de ces forces de transitions dipolaires électriques :

- L'écart en énergie entre les configurations consécutives $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$ est très grand devant l'éclatement de la configuration électronique $4f^n$.
- Il y a équipartition des populations entre les niveaux Stark d'un multiplet donné.

L'expression de la force de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DEcal}$ s'écrit alors sous la forme suivante

$$S_{JJ'}^{DEcal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4f^n \alpha[L, S] J \| U^{(t)} \| 4f^n \alpha'[L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad (3)$$

Où $\langle \| U^{(t)} \| \rangle$ représente les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang t . Comme dans le cas des transitions dipolaires magnétiques, ces éléments ne dépendent pas de la matrice hôte et sont tabulés par Carnall en 1977 [20] et Kaminskii en 1990 [21]. Les trois paramètres Ω_t sont quant à eux caractéristiques du couple ion TR³⁺-matrice.

À partir des sections efficaces d'absorption mesurées pour différentes transitions, les forces de transitions dipolaires électriques peuvent ensuite être déterminées expérimentalement comme le montre l'expression (4) :

$$S_{JJ'}^{DEmes} = \frac{9n(\lambda)}{(n(\lambda)^2 + 2)^2} \left(\frac{3hc(2J + 1)\epsilon_0}{2\pi^2 e^2 \bar{\lambda}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_a^{JJ'}(\lambda) d\lambda - n(\lambda) S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (4)$$

Avec $n(\lambda)$ l'indice de réfraction du matériau, h la constante de Planck, ϵ_0 la permittivité électrique du vide, c la célérité de la lumière et $\bar{\lambda}$ la longueur d'onde moyenne de la transition définie comme :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma_a^{JJ'}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_a^{JJ'}(\lambda) d\lambda} \quad (5)$$

- Paramètres de Judd-Ofelt (JO) :

Après avoir déterminé les forces de transitions dipolaires électriques mesurées $S_{JJ'}^{DEmes}$, les valeurs obtenues sont comparées aux valeurs calculées $S_{JJ'}^{DEcal}$ afin d'en déduire les valeurs des paramètres de JO. La méthode des moindres carrés permet d'ajuster les valeurs des paramètres Ω_t afin de minimiser l'écart entre les valeurs mesurées et calculées de la force de transition électrique. L'écart-type entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées qui a été minimisé permet d'estimer la qualité de l'ajustement:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q \left((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i \right)^2}{q - p}} \quad (6)$$

Après avoir déterminé les paramètres de JO, on peut en déduire plusieurs grandeurs spectroscopiques caractéristiques de l'ion de TR inséré dans la matrice hôte, à commencer par la probabilité d'émission spontanée $A_{JJ'}^{TOT}$ qui s'exprime comme :

$$A_{JJ'}^{TOT} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J + 1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \left(\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{JJ'}^{DEcal} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (7)$$

À partir d' $A_{JJ'}^{TOT}$, les rapports de branchement $\beta_{JJ'}$, qui caractérisent la proportion de désexcitation radiative d'un niveau $^{2S+1}L_J$ vers un niveau inférieur sont déduits par la formule suivante:

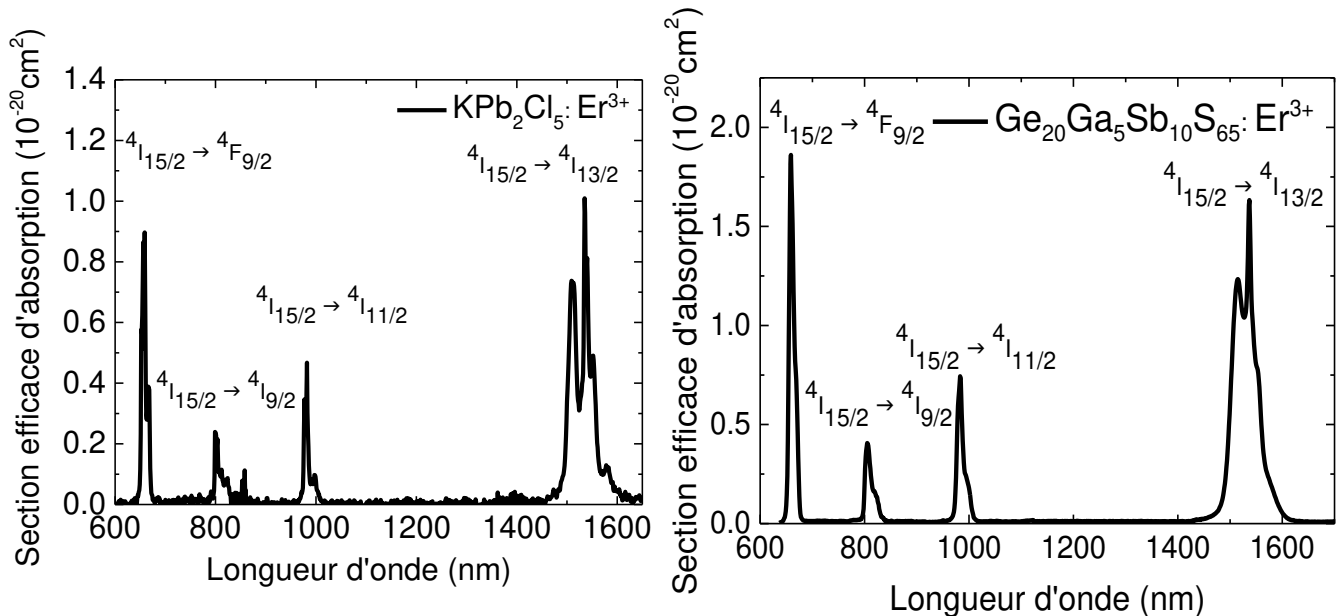
$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{TOT}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{TOT}} \quad (8)$$

Finalement, la durée de vie radiative du niveau $^{2S+1}L_J$ est déterminée par l'expression (9) :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{TOT}} \quad (9)$$

2.1.2 Spectroscopie d'absorption :

Un spectrophotomètre « Perkin Elmer lambda 1050 » à double faisceaux a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption dans les 4 matrices étudiées : sulfure ($Ge_{20}Ga_5Sb_5S_{70}$ et $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{65}$), fluorure 53 ZrF_4 -20 BaF_2 -4 LaF_3 -3 AlF_3 -20 NaF s (ZBLAN) et chlorure (KPb_2Cl_5). Le spectrophotomètre est équipé d'un module photomultiplicateur et de détecteurs InGaAs et PbS pour le visible, le proche et moyen infrarouge. La dispersion d'un faisceau de lumière blanche par un monochromateur est faite pour sélectionner une longueur d'onde donnée. Ce faisceau est ensuite séparé en deux faisceaux de même intensité : un faisceau de référence $I_0(\lambda)$ et un faisceau passant à travers l'échantillon dont on mesure l'intensité transmise $I(\lambda)$. En comparant les intensités des deux faisceaux, on obtient, selon le choix, la transmission, l'absorbance ou encore la densité optique de l'échantillon étudié.



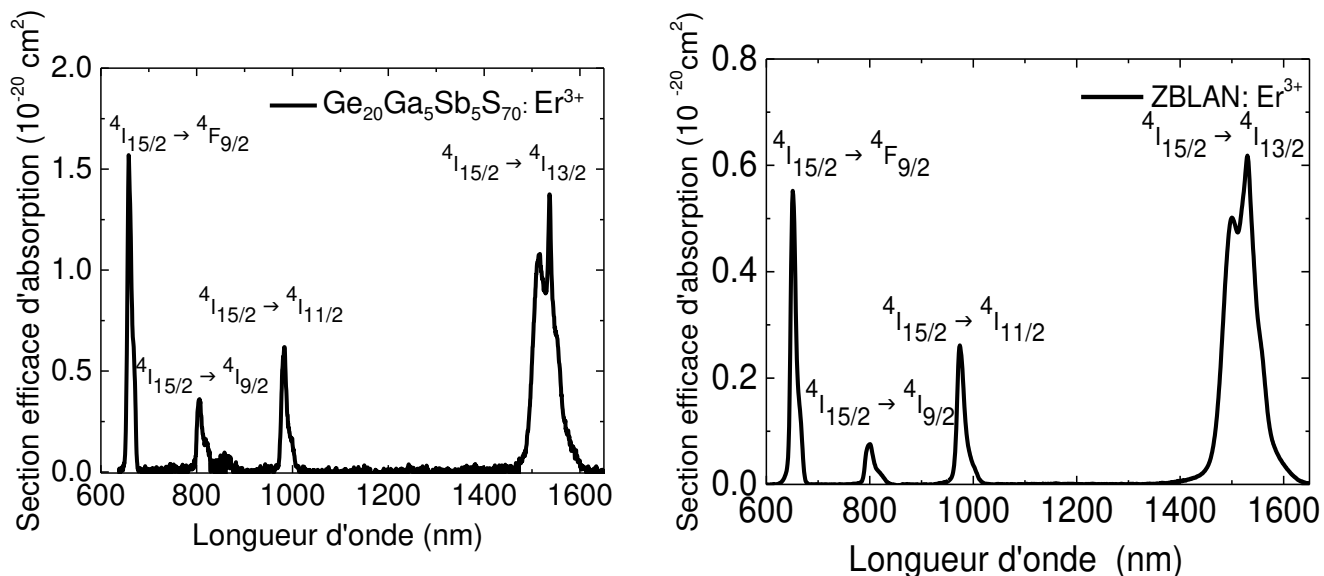


Figure 9 – Spectres d'absorption calibrés en section efficace dans les quatre matrices dopées Er³⁺

La figure 9 présente les spectres d'absorption calibrés en section efficace obtenus avec des échantillons Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ : Er³⁺, Ga₅Ge₂₀Sb₅S₇₀ : Er³⁺, ZBLAN : Er³⁺ et KPb₂Cl₅ : Er³⁺ de 0.32, 0.22, 0.62 et 0.52cm d'épaisseur respectivement. Ces matériaux sont dopés respectivement à hauteur de 10000 ppm, 3300ppm, 50000ppm massique pour les 3 verres et 1% at. pour le KPb₂Cl₅, soit une concentration de 1.19×10^{20} ions.cm⁻³ (Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ : Er³⁺), 0.39×10^{20} ions.cm⁻³ (Ga₅Ge₂₀Sb₅S₇₀ : Er³⁺), 6.85×10^{20} ions.cm⁻³ (ZBLAN : Er³⁺) et 4×10^{19} ions.cm⁻³ (KPb₂Cl₅ : Er³⁺). Les spectres d'absorption de la figure 9 montrent clairement les différentes transitions depuis le niveau fondamental ⁴I_{15/2} vers les niveaux excités de l'ion Er³⁺ qui sont explicitées sur le diagramme de la figure 10. On remarque nettement sur la figure 9 les raies fines d'absorption du KPb₂Cl₅ par rapport aux autres matrices. Cet aspect plus structuré du spectre d'absorption est bien évidemment dû au caractère monocristallin du KPb₂Cl₅ qui donne lieu à des élargissements inhomogènes beaucoup plus faibles que dans les 3 autres matrices qui sont des verres.

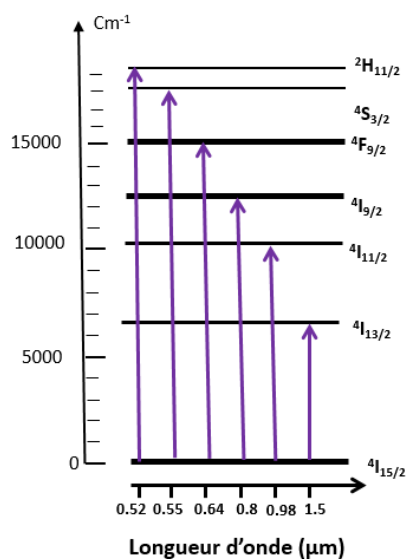


Figure 10 – Diagramme d'énergie des niveaux de l'ion Er³⁺.

En se basant sur le formalisme de Judd-Ofelt et à partir des spectres d'absorption enregistrés pour la matrice $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70} : \text{Er}^{3+}$, nous avons pu déterminer les trois paramètres Ω_t de JO avec un écart type δ de $0.19 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. Ces mêmes 3 paramètres sont en outre disponibles dans la littérature pour les 3 autres matrices. Le tableau 2 rassemble les valeurs des paramètres Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 obtenus pour le verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70} : \text{Er}^{3+}$ ainsi que pour les trois autres matrices.

	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ [ce travail]	7.97	2.35	1.26
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ [22]	8.49	2.49	1.37
KPb_2Cl_5 [23]	8.73	1.87	0.78
ZBLAN [24]	2.67	1.41	1.02

Tableau 2 – Paramètres de Judd-Ofelt des différentes matrices dopées Er^{3+} étudiées.

Les paramètres de JO de la matrice $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ sont relativement proches des valeurs calculées pour la matrice $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, ce qui est attendu au regard de la proximité stœchiométrique de ces deux composés. On peut noter que le paramètre Ω_2 pour les deux verres de sulfures ainsi que pour le KPC présente une valeur importante par rapport au ZBLAN. Cette tendance est à rapprocher du caractère covalent des sulfures et du chlorure par rapport au fluorure (ZBLAN) qui présente un caractère plus ionique [24].

Comme expliqué précédemment, la théorie de Judd-Ofelt permet de déterminer les probabilités d'émission radiative à partir des sections efficaces intégrées d'absorption. Le tableau 3 regroupe les valeurs de rapports de branchements β et les durées de vie radiatives des différents niveaux de l'ion erbium dans les matrices considérées.

Matrice		Ge ₂₀ Ga ₅ Sb ₁₀ S ₆₅ [22]		Ge ₂₀ Ga ₅ Sb ₅ S ₇₀		KPb ₂ Cl ₅ [23]		ZBLAN[24]	
Transition	λ_{moy} (nm)	β (%)	τ_{rad} (ms)	β (%)	τ_{rad} (ms)	β (%)	τ_{rad} (ms)	β (%)	τ_{rad} (ms)
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1523	100	1.8	100	1.9	100	5.9	100	9.52
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	972	86.2	1.4	85	1.4	90	3.2	13	8.69
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	2697	13.8		14		10		87	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	803	80.4	1.1	80	1.11	84	2.33	67	8.3
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	1695	18.8		18		16		-	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	4591	0.8		0.7		0.2		-	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	656	92.0	0.12	91	0.13	90	0.32	91	0.93
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	1141	4.3		4.5		5		-	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	2021	3.3		3.2		4		-	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	3610	0.4		0.3		0.5		-	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545	71.0	0.13	70.0	0.13	65	0.42	67	0.7
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	849	24		25		28		27	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	1240	1.8		1.8		2		2	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	1699	3.1		3.1		5		4	
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	3211	0.1		0.1		0.04		-	

Tableau 3 – Paramètres spectroscopiques pour les quatre matrices dopées Er³⁺.

Les durées de vie radiatives calculées pour la matrice Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀ sont comme attendu très proches des valeurs connues pour la matrice Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅ [22]. En outre, on remarque que ces durées de vie radiatives sont beaucoup plus courtes dans le cas des verres sulfures que dans le cas du verre ZBLAN. Ce résultat est à rapprocher en premier chef de l'indice de réfraction qui est plus élevé dans les verres sulfure (n=2.3) par rapport au verre ZBLAN (n=1.5). En effet, les probabilités de désexcitation radiative augmentent largement avec l'indice de réfraction (voir équation 7).

Pour la conversion de fréquence recherchée dans ce travail de thèse, on s'intéresse en particulier à la probabilité d'émission de la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ à 660 nm (Figure 6). Dans toutes les matrices, le rapport de branchement de la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ est de l'ordre de 90% ce qui implique une émission prépondérante autour de 660 nm.

2.2 Spectroscopie d'émission

2.2.1 Dispositifs expérimentaux

Les différents spectres de fluorescence visibles des échantillons massifs dopés Er³⁺ (Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅, Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀, KPb₂Cl₅ et ZBLAN) ont été enregistrés à l'aide du montage de la figure 11. Ce banc expérimental est composé d'un monochromateur (Jobin-Yvon HRS2) pour la sélection en

longueur d'onde sur la plage [500-700] nm, une source de pompe à 808 nm (laser Sa:Ti) modulé par un modulateur acousto-optique à 273Hz pour l'excitation directe du niveau $^4I_{9/2}$, un filtre passe-bas à 750nm pour filtrer les émissions parasites et finalement un préamplificateur associé à un photomultiplicateur (PMT) pour la détection du signal.

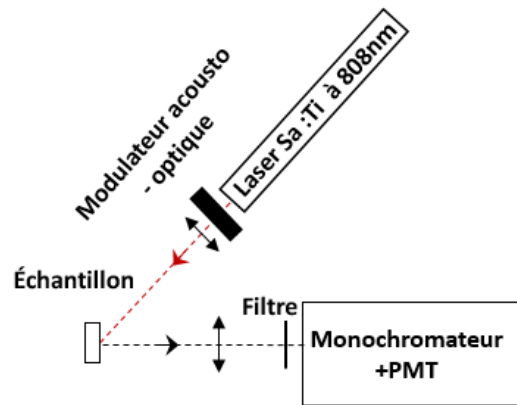
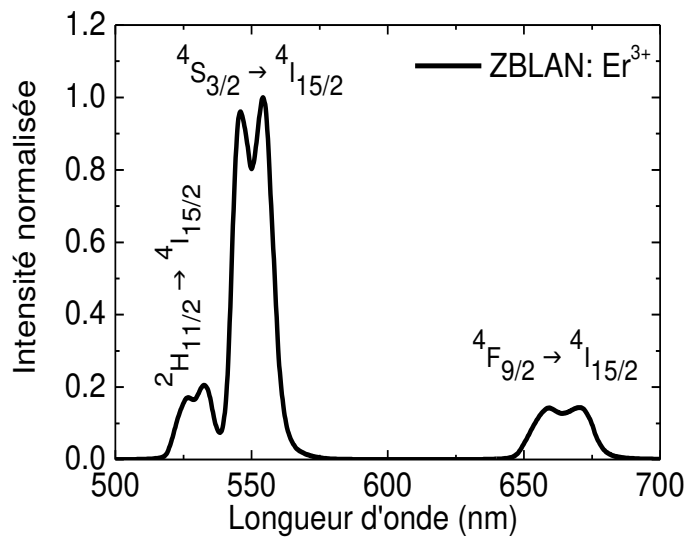
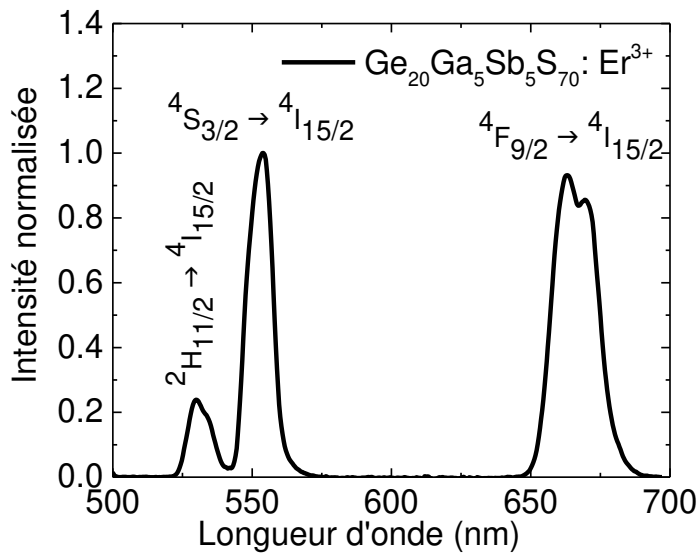
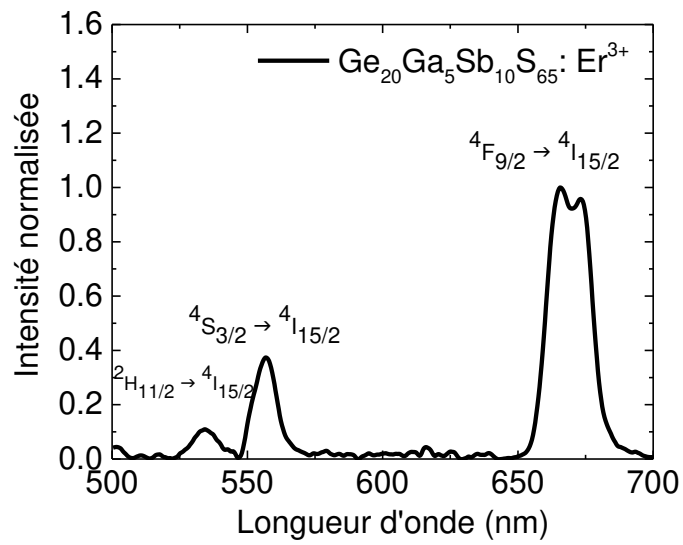


Figure 11 – Dispositif expérimental pour l'enregistrement des spectres de fluorescence dans les matrices dopées Er³⁺.

2.2.2 Spectres d'émission

Pour la conversion de fréquence l'émission qui nous intéresse est l'émission du niveau $^4F_{9/2}$ autour de 660 nm (figure 6). Suite à une excitation à 808nm, l'émission de l'Er³⁺ à 660nm peut être observée suite aux processus d'upconversion par transfert d'énergie discutés dans le paragraphe 1.3.2. La figure 12 présente les spectres de fluorescence des transitions émanant non seulement du niveau $^4F_{9/2}$, mais également des niveaux $^2H_{11/2}$ (à 530nm) et $^4S_{3/2}$ (à 550nm) vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ pour les quatre différentes matrices étudiées.



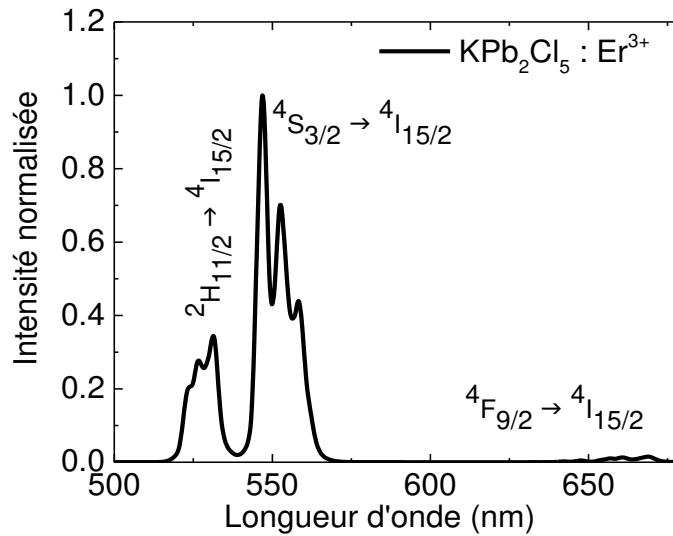


Figure 12 – Spectres d'émissions normalisés dans le domaine visible des quatre matrices dopées Er³⁺ suite à une excitation à 808nm.

Toutes ces émissions anti-Stokes sont dues aux mécanismes d'up-conversion par transfert d'énergie que sont les transferts T₁₃ et T₃₃ (Figure 8). Ces transferts peuplent les niveaux ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2}, puis le niveau ⁴F_{9/2} par relaxation radiative et multiphonon.

Pour l'échantillon de KPb₂Cl₅ on remarque que la fluorescence du niveau ⁴F_{9/2} est très faible par rapport à l'émission du niveau ⁴S_{3/2} ce qui est moins prononcé dans le cas de la matrice de ZBLAN. Ce résultat est lié à l'énergie de phonon plus faible dans les chlorures que dans les fluorures ($E_{\text{KPb}_2\text{Cl}_5} = 204\text{cm}^{-1} < E_{\text{ZBLAN}} = 575\text{cm}^{-1}$). Par conséquent la relaxation multiphonon qui vient peupler le niveau ⁴F_{9/2} à partir du niveau ⁴S_{3/2} est moins probable.

Les deux verres de chalcogénure présentent quant à eux une bande à 660 nm intense par rapport à la bande d'émission du ⁴S_{3/2}. Plus encore, une différence notable apparaît entre ces deux verres en ce qui concerne ces deux émissions. En effet, dans le cas de la matrice Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀ le rapport des émissions intégrées des deux transitions ($I_{660\text{ nm}}/I_{550\text{ nm}}$) vaut 1.3 tandis que ce même rapport vaut 3.37 pour la matrice Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅. Cet effet est lié à la différence de largeur de la bande interdite entre ces deux matrices. La figure 13 montre l'absorbance dans le domaine visible des deux matrices Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀ : Er³⁺ et Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅ : Er³⁺.

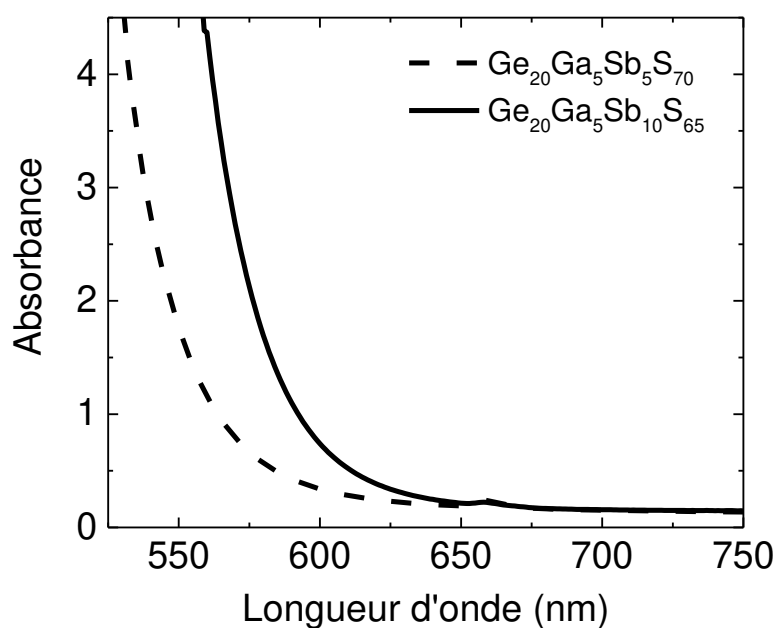


Figure 13 – Comparaison d'absorbance entre les deux verres de sulfure dopées Er³⁺.

On observe clairement un plus large domaine de transparence pour le verre Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀. Pour la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, par exemple, qui est centrée autour de 557nm la réabsorption par la matrice de l'émission verte du $^4S_{3/2}$ est très marquée dans la matrice Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅ car cette émission coïncide avec le flanc de l'absorption bande à bande du verre. Dans la matrice Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀ cet effet est moins marqué expliquant par la même pourquoi l'émission verte est plus intense dans ce verre par rapport au Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅. Si on compare maintenant ces deux verres de chalcogénure au KPC et au ZBLAN, du fait de leur bande interdite relativement étroite, ces chalcogénures présentent tous les deux des émissions vertes moins intenses que le KPC et le ZBLAN qui ont des bandes interdites beaucoup plus larges.

2.3 Spectroscopie d'émission et AEE à 3.4μm

La conversion de fréquence recherchée de 3.4μm vers 660 nm (Figure 6) est basée sur l'absorption dans l'état excité (AEE) de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. La détermination directe de la section efficace d'AEE autour de 3.4μm n'est pas aisée. Nous avons donc décidé de calculer cette section efficace d'AEE à partir du spectre d'émission de la transition inverse $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ calibré en section efficace.

Pour rappel, il est possible de déterminer la section efficace d'émission d'une transition des ions de TR à partir du spectre d'absorption ou du spectre de fluorescence, grâce à deux méthodes distinctes : La méthode de réciprocity de McCumber [25] et la méthode de Füchtbauer-Ladenburg

[26] [27]. Le paragraphe suivant présente une description succincte de la méthode de réciprocité de McCumber :

- Méthode de Réciprocité de McCumber :

Cette méthode se base sur la relation entre les coefficients d'Einstein B_{if} et B_{fi} entre deux niveaux initial « i » en absorption et final « f » en émission. Il est possible de déterminer la section efficace d'émission $\sigma_e(\lambda)$ en utilisant le spectre d'absorption et les fonctions de partition des niveaux mis en jeu dans la transition [28] avec la relation suivante:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \cdot \frac{Z_F}{Z_E} \cdot \exp \left\{ \frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{ZL}} - \frac{1}{\lambda} \right) \right\} \quad (10)$$

Z_E et Z_F présentent les fonctions de partition des niveaux initial et final de la transition considérée respectivement et λ_{ZL} la longueur d'onde de la zéro-line, qui correspond à la transition entre les plus bas des sous-niveaux Stark des niveaux initial et final. Le rapport entre ces deux fonctions de partition est donné par la formule suivante :

$$\frac{Z_F}{Z_E} = \frac{\sum_{j=1}^{g_1} \exp \left(-\frac{\delta E_{1j}}{kT} \right)}{\sum_{j=1}^{g_2} \exp \left(-\frac{\delta E_{2j}}{kT} \right)} \quad (11)$$

L'écart énergétique entre le sous-niveau Stark d'énergie « j » et le sous-niveau Stark le plus bas « 1 » à l'intérieur du multiplet est présenté par $\delta E_{1j} = E_j - E_1$ (de même pour $\delta E_{2j} = E_j - E_2$).

- Méthode de Füchtbauer-Ladenburg :

La seconde méthode pour déterminer la section efficace d'émission est basée sur le spectre de fluorescence $I(\lambda)$. La section efficace d'émission est en effet relié à l'indice de réfraction $n(\lambda)$ du matériau, la durée de vie radiative du niveau émetteur τ_{rad} et le rapport de branchement β de la transition considérée:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta}{8 \cdot \pi \cdot n(\lambda)^2 \cdot c \cdot \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 \cdot I(\lambda)}{\int \lambda \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (12)$$

Cette méthode repose sur l'hypothèse de l'équipartition des populations à l'intérieur des niveaux Stark d'un multiplet. Donc pour des mesures à basses températures la méthode de Füchtbauer-Ladenburg ne peut être raisonnablement utilisée pour le calcul de la section efficace d'émission.

Un banc expérimental, similaire à celui de la figure 11 a été utilisé pour enregistrer les spectres de fluorescence des matrices dopées Er^{3+} autour de $3.5\mu m$ (transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) suite à une excitation

directe du niveau émetteur ${}^4F_{9/2}$ à 660nm (figure 14). Pour ce faire, une diode laser à 660nm a été utilisée comme source de pompe du niveau ${}^4F_{9/2}$. Le banc expérimental en lui-même est composé d'un monochromateur Newport associé à un filtre passe – haut à 2.44 μ m pour filtrer les émissions parasites et un détecteur InSb refroidi à l'azote liquide pour la détection du signal.

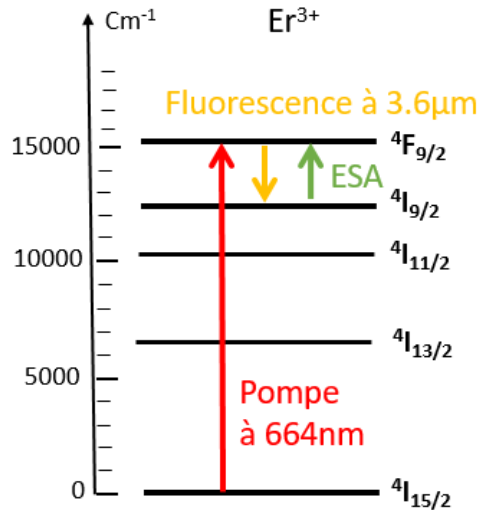


Figure 14 – Diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} et émission observée.

La section efficace d'émission est tout d'abord déduite du spectre de fluorescence enregistré autour de 3.5 μ m grâce à la méthode de Fuchtbaüer-Ladenburg (équation 12). Dans une seconde étape, nous avons utilisé la méthode de McCumber pour déterminer la section efficace d'absorption dans l'état excité à partir de la section efficace d'émission grâce à l'équation (10).

Pour appliquer la méthode de McCumber, il est nécessaire de connaître la position des sous-niveaux Stark de l'ion Er^{3+} dans les différentes matrices pour calculer les fonctions de partition. Pour le verre $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{65}$, ces positions ont été déterminées dans la littérature et sont pour le niveau ${}^4I_{9/2}$: 12304, 12364, 12395, 12442, 12474 cm^{-1} et pour le niveau ${}^4F_{9/2}$: 15081, 15157, 15192, 15209 et 15230 cm^{-1} [29]. La spectroscopie du verre $Ge_{20}Ga_5Sb_5S_{70}$ étant très proche du $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{65}$, on peut considérer pour ces deux verres les mêmes fonctions de partition. Pour le KPb_2Cl_5 , les positions des sous-niveaux Stark sont également connues et sont pour le niveau ${}^4I_{9/2}$: 12360, 12434, 12451, 12509, 12522 cm^{-1} et pour le niveau ${}^4F_{9/2}$: 15198, 15221, 15192, 15246 et 15289 [30]. À partir de ces valeurs et de l'équation (11), les fonctions de partition des deux multiplets de la transition ont été calculées et sont, respectivement, $Z_F=2.02$ et $Z_E=2.32$ pour le verre 2S2G et $Z_F=2.24$ et $Z_E=2.84$ pour le KPb_2Cl_5 .

Les spectres calibrés en section efficace d'émission « $\sigma_{\text{émission}}$ », puis les sections efficaces d'absorption dans l'état excité sont présentés sur la figure 15 pour les trois matrices $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{70}:\text{Er}^{3+}$, $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$ et $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$. Les sections efficaces maximales dans les 3 matrices sont en outre regroupées dans le tableau 4. La valeur de $\sigma_{\text{émission}}$ dans le sulfure est cohérente avec des résultats trouvés dans la littérature [31] pour une matrice à base de soufre : $70\text{Ga}_2\text{S}_3:30\text{La}_2\text{S}_3$ la section efficace d'émission à $3.62\mu\text{m}$ de la transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ vaut $\sigma_{\text{émission}} = 4.3 \times 10^{-21} \text{cm}^2$.

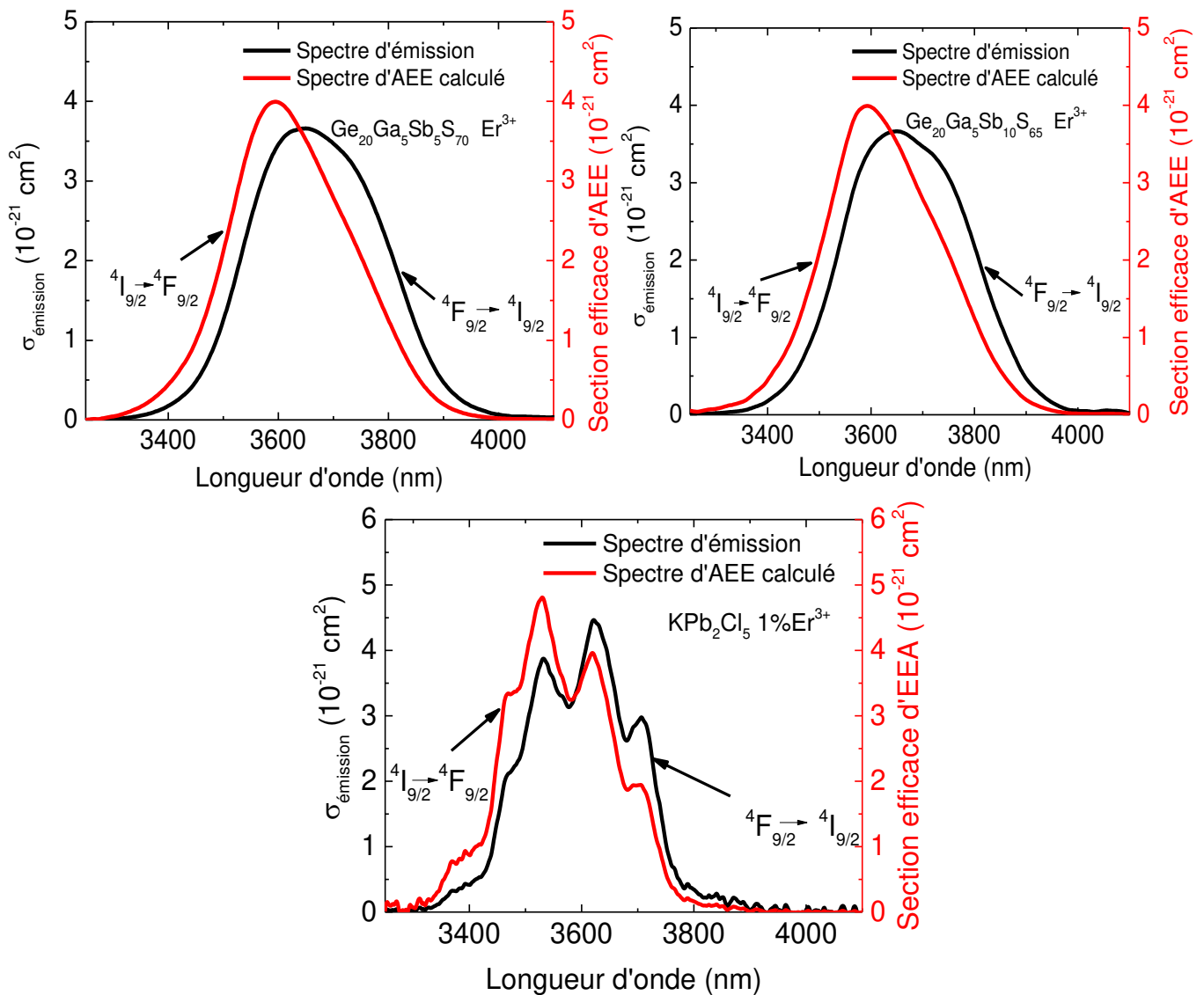


Figure 15 – Spectre d'émission et d'AEE à $3.5\mu\text{m}$ dans les deux verres de sulfure et le cristal de chlorure dopés Er^{3+}

Il est à noter que dans le cas du verre du ZBLAN, il a été très difficile d'enregistrer la fluorescence du niveau ${}^4\text{F}_{9/2}$ autour de $3.5\mu\text{m}$ car les relaxations multiphonon affectent de façon prononcée ce niveau dans cette matrice.

	$\sigma_{\text{AEE}} (\times 10^{-21} \text{ cm}^2)$	$\sigma_{\text{émission}} (\times 10^{-21} \text{ cm}^2)$
Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀	4 ($\lambda = 3.59\mu\text{m}$)	3.65 ($\lambda = 3.65\mu\text{m}$)
Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅	4 ($\lambda = 3.59\mu\text{m}$)	3.66 ($\lambda = 3.65\mu\text{m}$)
KPb₂Cl₅	4.84 ($\lambda = 3.52\mu\text{m}$)	4.46 ($\lambda = 3.62\mu\text{m}$)

Tableau 4 – Section efficace d'émission et d'AEE à 3.5 μm dans les deux verres de sulfure et le KPb₂Cl₅ dopés Er³⁺.

Pour les deux verres de chalcogénures et le monocristal de KPb₂Cl₅, on trouve des valeurs similaires de section efficace d'émission ($\sigma_{\text{émission}}$ autour de $4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) et de section efficace d'absorption dans l'état excité (σ_{AEE} autour de $4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$).

L'étude des dynamiques de fluorescence des différents niveaux excités de l'ion Er³⁺ vient compléter cette étude spectroscopique avec une attention particulière pour le niveau ⁴F_{9/2}.

2.4 Dynamique de fluorescence

Les déclin de fluorescence qui correspondent à la décroissance de l'intensité lumineuse au cours de temps sont décrits dans le cas d'une décroissance exponentielle par la formule simple :

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (13)$$

Dans le cas, où existent des transferts d'énergie qui affectent directement le temps de vie du niveau considéré, le déclin de fluorescence n'est plus décrit par une simple exponentielle. Dans ce cas on privilégiera une valeur moyenne de durée de vie " τ " déterminée par l'expression suivante :

$$\tau = \frac{1}{I_0} \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (14)$$

Pour l'enregistrement des déclin de fluorescence, les différents échantillons ont été excités grâce à un oscillateur paramétrique optique (OPO). Ce laser impulsionnel est accordable entre 400 et 2400 nm et est pompé par un laser Nd³⁺ : YAG triplé en fréquence à 355nm. L'excitation se fait grâce à des impulsions laser de 6 ns et à une fréquence de 10Hz. La fluorescence obtenue est focalisé à l'entrée d'un monochromateur par une lentille CaF₂ et l'enregistrement du déclin de fluorescence se fait à l'aide d'un oscilloscope Tektronix TDS 2030.

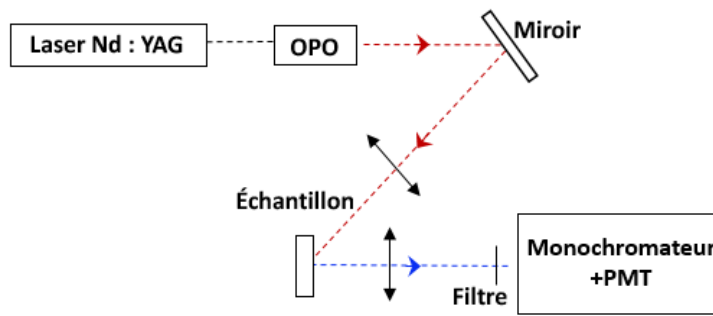
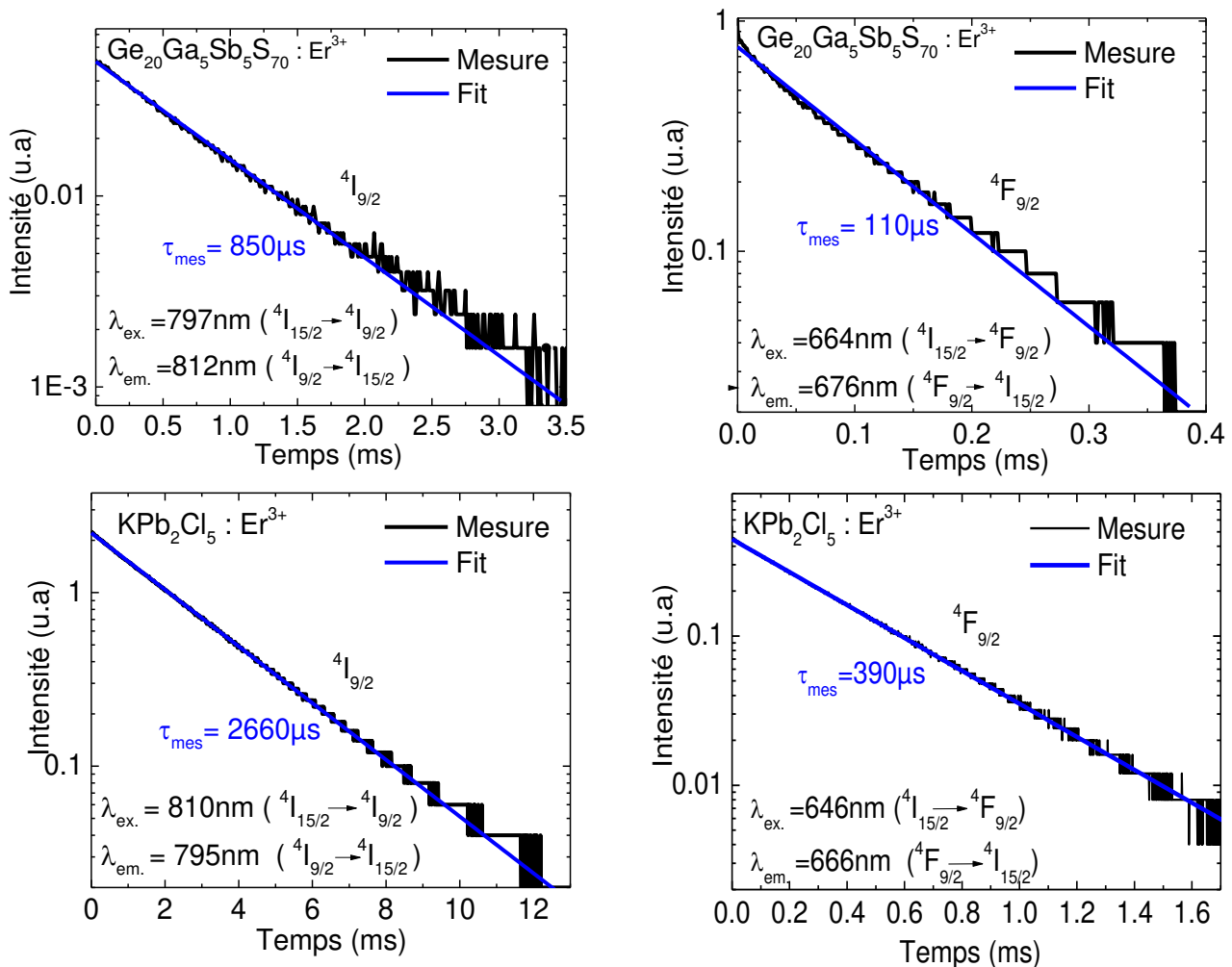


Figure 16 – Dispositif expérimental pour l’enregistrement des déclin de fluorescence dans les matrices dopées Er³⁺.

La figure 17 rassemble les déclin de fluorescence obtenus pour les deux niveaux ⁴F_{9/2} et ⁴I_{9/2} suite à une excitation directe des niveaux dans quatre matrices : 5000ppm Er³⁺ : Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅, 5000ppm Er³⁺ : Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀, 2500ppm Er³⁺ : ZBLAN et 1% Er³⁺ : KPb₂Cl₅. Ces deux niveaux d’énergie sont particulièrement importants car ils sont au cœur du mécanisme de conversion de fréquence recherché. On remarque que les déclin ne sont pas toujours exponentiels illustrant par la même la présence de transferts d’énergie entre les ions.



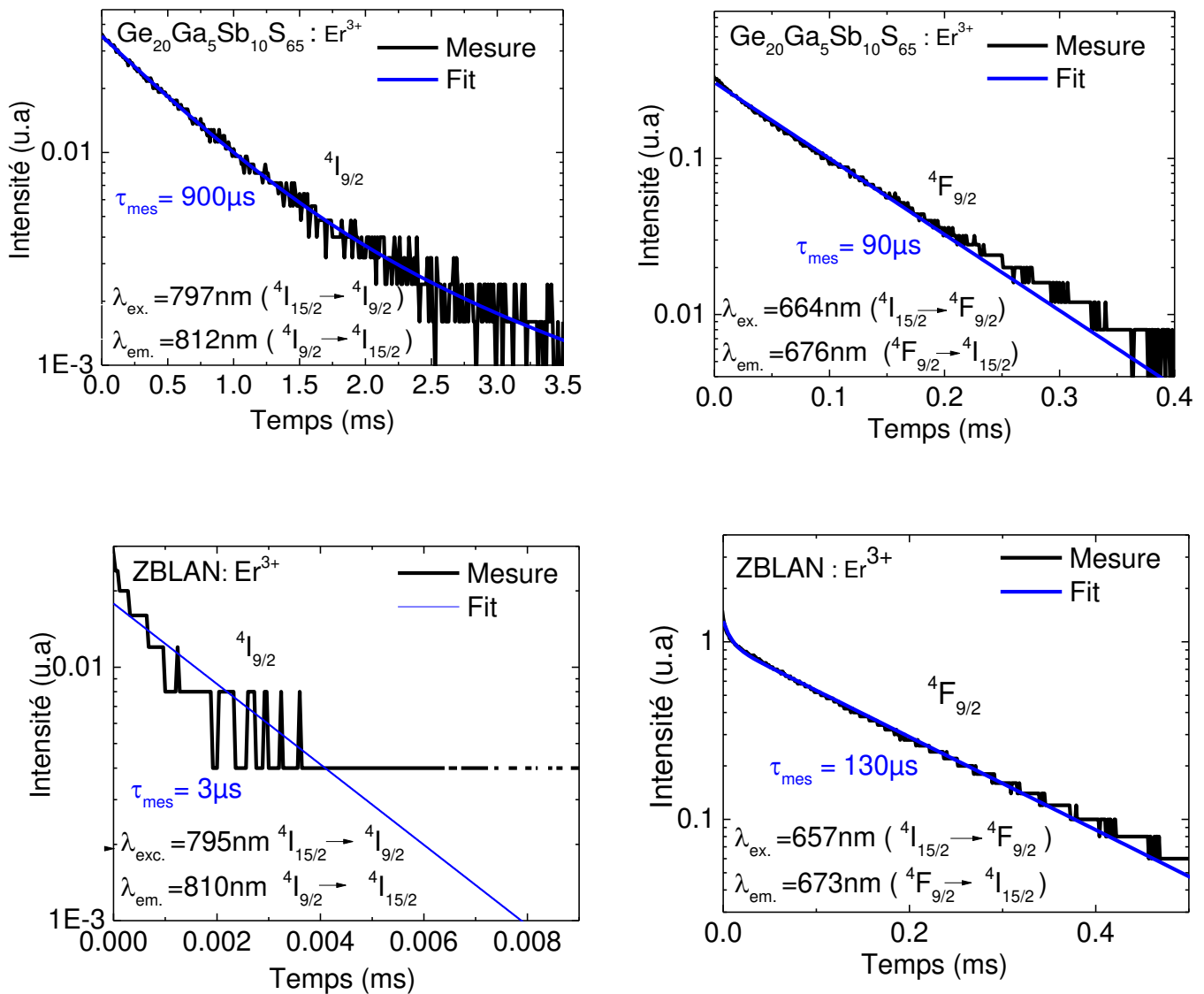


Figure 17 – Déclins de fluorescences de deux niveaux $^4F_{9/2}$ et $^4I_{9/2}$ dans les quatre matrices dopées Er^{3+}

L'ensemble des durées de vie pour les différentes matrices sont regroupées dans le tableau 5, ainsi que les durées de vie radiatives déterminées par la méthode de Judd-Ofelt. La comparaison entre les durées de vie radiative et mesurée τ_{rad} et τ_{mes} (équation 1) permet la détermination du rendement quantique représenté par la dernière colonne du tableau.

Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅0.5% Er³⁺	τ_{mes} (ms)	τ_{rad} (ms)	η (%)
⁴ I _{13/2}	1.8	1.8	100
⁴ I _{11/2}	1.4	1.4	100
⁴ I _{9/2}	0.9	1.1	82
<u>⁴F_{9/2}</u>	<u>0.09</u>	<u>0.12</u>	<u>75</u>
Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀ 0.5% Er³⁺	τ_{mes} (ms)	τ_{rad} (ms)	η (%)
⁴ I _{13/2}	1.9	1.9	100
⁴ I _{11/2}	1.16	1.4	83
⁴ I _{9/2}	0.85	1.11	76
<u>⁴F_{9/2}</u>	<u>0.11</u>	<u>0.13</u>	<u>85</u>
ZBLAN 0.25% Er³⁺	τ_{mes} (ms)	τ_{rad} (ms)	η (%)
⁴ I _{13/2}	11	9.52	100
⁴ I _{11/2}	7.95	8.69	100
⁴ I _{9/2}	0.003	7.1	0.04
<u>⁴F_{9/2}</u>	<u>0.13</u>	<u>0.84</u>	<u>15</u>
KPb₂Cl₅ 1% Er³⁺	τ_{mes} (ms)	τ_{rad} (ms)	η (%)
⁴ I _{13/2}	5	5.2	96
⁴ I _{11/2}	3.2	4.4	72
⁴ I _{9/2}	2.6	3	86
<u>⁴F_{9/2}</u>	<u>0.39</u>	<u>0.34</u>	<u>100</u>

Tableau 5 – τ_{mes} et τ_{rad} déterminés pour les quatre matrices dopées Er³⁺.

Un processus de conversion efficace nécessite une longue durée de vie de fluorescence du niveau ⁴I_{9/2} et une bonne efficacité quantique du niveau ⁴F_{9/2} émettant à 660nm (figure 6). C'est le cas dans les deux verres de sulfure et le KPb₂Cl₅. Dans le cas du verre ZBLAN, la durée de vie de fluorescence du ⁴I_{9/2} est d'environ 3 μ s ce qui rend l'AEE vers l'état ⁴F_{9/2} peu efficace car le niveau ⁴I_{9/2} se désexcite rapidement vers le niveau inférieur ⁴I_{11/2}. Le rendement quantique du niveau ⁴F_{9/2} est logiquement maximal pour le KPb₂Cl₅, car ce dernier possède la plus faible énergie de phonon (203 cm⁻¹) par rapport aux sulfures (350-360 cm⁻¹) et au ZBLAN (575 cm⁻¹).

Le niveau ⁴F_{9/2} est en effet affecté par des désexcitations non radiatives dues aux relaxations multiphonons liée à la matrice hôte qui sont logiquement très prononcées dans le ZBLAN.

En conclusion, dans cette partie, nous avons présenté une étude spectroscopique détaillée de quatre matrices dopées Er³⁺ issues de différentes familles de matériaux: deux verres de sulfures (Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅ et Ge₂₀Ga₅Sb₅S₇₀), un monocristal de chlorure (KPb₂Cl₅) et un verre de fluorure (ZBLAN). Cette étude montre qu'une conversion de fréquence (figure 6) est possible et envisageable

dans les trois premières matrices puisqu'elles satisfont aux différents critères pour une conversion efficace. Ces matrices présentent en effet une absorption de la pompe à 808nm et une absorption dans l'état excité à 3.5 μ m efficaces ainsi que des durées de vie longues du niveau pompé $^4I_{9/2}$ et finalement des rendements quantiques supérieurs à 75% du niveau émetteur à 660 nm $^4F_{9/2}$. Dans le cas du ZBLAN, la conversion de fréquence paraît peu probable du fait de la trop courte durée de vie du niveau $^4I_{9/2}$ et du faible rendement quantique du niveau $^4F_{9/2}$ en lien avec la plus grande énergie de phonons dans ce matériau.

Dans la partie suivante de ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences de conversion de fréquence réalisées avec ces mêmes matrices et une comparaison entre elles afin de déterminer le matériau le plus efficace.

3. Conversion d'énergie dans des matrices dopées Er³⁺

3.1 Montage expérimental

La conversion de longueur d'onde mise en œuvre dans ce travail implique diverses contraintes, la première d'entre elles est qu'il s'agit d'un processus à deux photons qui nécessite donc le recouvrement spatial des deux faisceaux de pompe et de sonde dans le matériau convertisseur (cf Figure 6). De plus, la fluorescence à 660 nm résultante de l'addition des photons dans le matériau se doit d'être collectée d'une manière efficace.

Afin de répondre à ces différentes exigences, le banc expérimental de la figure 18 a été réalisé. Ce banc de mesure comprend comme source infrarouge un laser He-Ne à 3,39 μ m, modulé par un hacheur mécanique à une fréquence $F_{\text{sonde}} = 27\text{Hz}$ et associé à un filtre passe-bande (centré à 3317 nm avec une largeur à mi-hauteur de 215 nm). Une lentille CaF₂ est utilisée pour focaliser le signal IR sur la face « 1 » du matériau de conversion. Cette sonde infrarouge à 3.39 μ m délivre une puissance constante de 2.7 mW sur l'échantillon.

L'excitation des ions Er³⁺ vers le niveau $^4I_{9/2}$ est réalisée par un laser Sa:Ti accordé à 808 nm et modulé à l'aide d'un modulateur acousto-optique à une fréquence de $F_{\text{pompe}} = 168\text{Hz}$. Ce faisceau est focalisé sur la face « 2 » de l'échantillon. Les faisceaux de pompe et de sonde IR se recouvrent ainsi dans le matériau de conversion. Ces derniers sont ajustés de façon à être le plus colinéaire possible entre eux afin de maximiser leur recouvrement spatial et par conséquent de favoriser l'AEE à 3.4 μ m. Le signal de fluorescence à 660nm est ensuite collecté et renvoyé vers l'entrée du monochromateur à l'aide d'un miroir dichroïque avec une longueur d'onde de coupure de 750 nm et qui donc transmet la pompe à 808 nm tout en réfléchissant la fluorescence à 660nm. Un filtre passe-bande centré à 658nm avec une largeur à mi-hauteur de 40nm est monté à l'entrée du monochromateur de manière à filtrer les émissions parasites et à ne laisser passer que l'émission issue du niveau $^4F_{9/2}$. Un photomultiplicateur associé à un préamplificateur permettent en fin de montage la détection du signal visible.

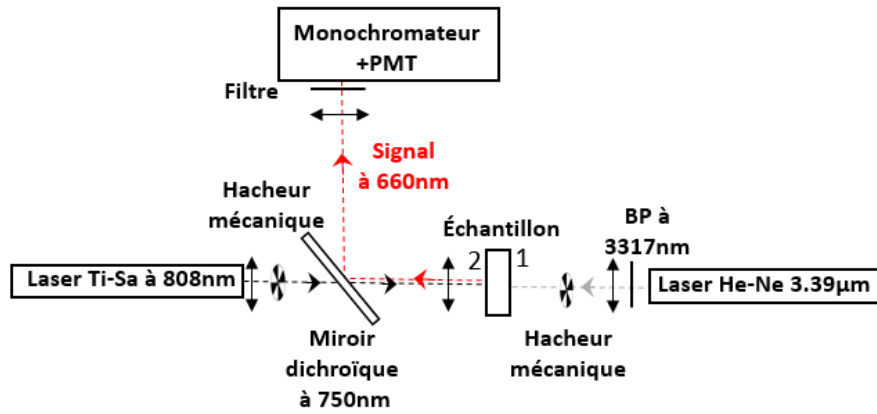


Figure 18 – Montage de conversion de fréquence dans les matrices dopées Er³⁺.

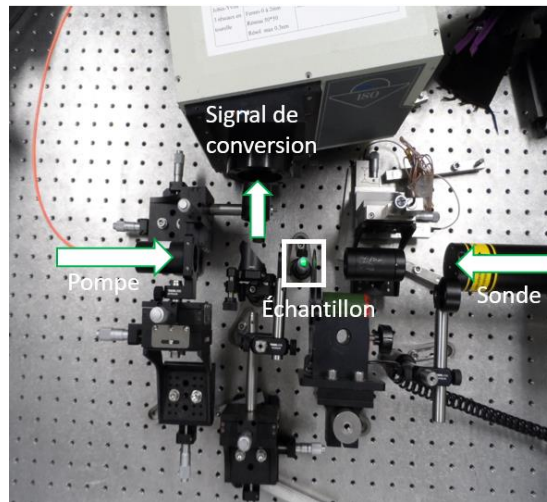


Figure 19 – Photo du montage de conversion de fréquence dans les matrices dopées Er³⁺.

Les expériences de conversion de fréquence ont été réalisées avec les 4 matrices dopées Er³⁺ présentées précédemment. La figure 20 montre une photo des échantillons utilisés pour ces expériences :

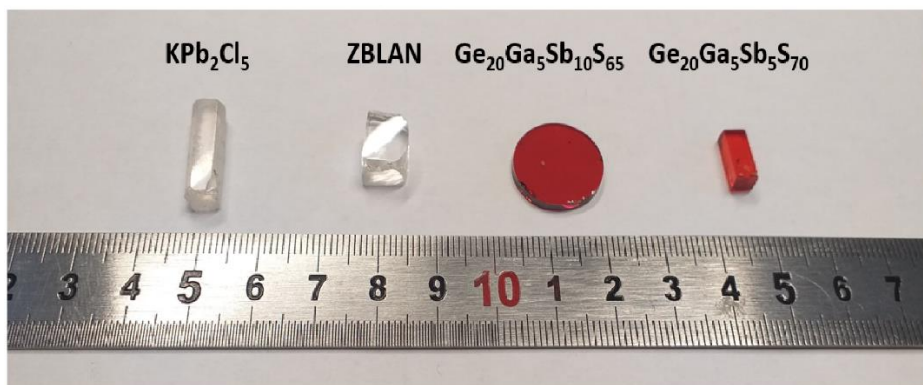


Figure 20 – Photo des échantillons dopés Er³⁺.

Deux signaux ont été enregistrés au cours de ces expériences. Tout d'abord le signal de conversion d'intensité notée I_c qui représente l'intensité à 660nm due au mécanisme de conversion de fréquence d'upconversion par AEE à 3.5μm (Figure 6). Le second signal d'intensité I_p représente

l'intensité émise à 660nm avec seulement la pompe à 808 nm et qui est due aux mécanismes parasites peuplant le niveau $^4F_{9/2}$ par upconversion par transferts d'énergie: (Figure 8). Ces deux signaux d'intensité I_p et I_c sont filtrés en fréquence par deux détections synchrones qui sont verrouillées pour l'une à la fréquence de la pompe pour mesurer I_p et l'autre à la fréquence de la sonde IR pour mesurer I_c .

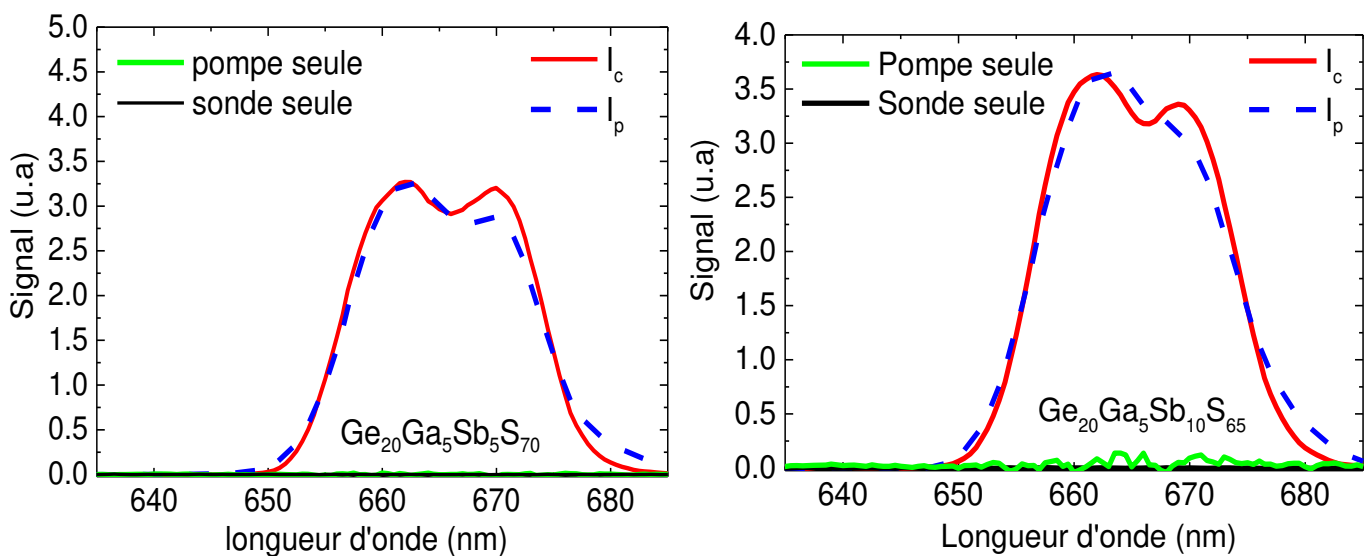
3.2 Résultats de conversion de fréquence

Aucun signal de conversion n'a pu être obtenu dans le cas de l'échantillon ZBLAN : Er^{3+} . Ce résultat n'est pas surprenant puisque la durée de vie de fluorescence du niveau $^4I_{9/2}$ est très courte (0.003ms) illustrant par la même une efficacité quantique trop faible (Tableau 5) pour permettre une AEE efficace à partir de ce niveau. Le mécanisme de conversion a été observé sans difficulté dans les trois autres matrices (deux verres de sulfure et KPb_2Cl_5).

Afin de caractériser en détail et sans équivoque le mécanisme de conversion de 3.4 μ m vers 660 nm, trois mesures ont été faites en détectant le signal à la fréquence de modulation de la sonde IR (27Hz) dans les trois matrices :

- Pompe et sonde IR simultanément sur l'échantillon (Intensité I_c)
- Pompe seule
- Sonde seule

En outre, un quatrième signal a été détecté quant à lui à la fréquence de la pompe (187Hz) en présence de la pompe seule (Intensité I_p). Comme expliqué précédemment, ce signal d'intensité I_p représente la fluorescence autour de 660 nm due aux mécanismes parasites qui viennent peupler le niveau $^4F_{9/2}$ avec la seule pompe à 808 nm.



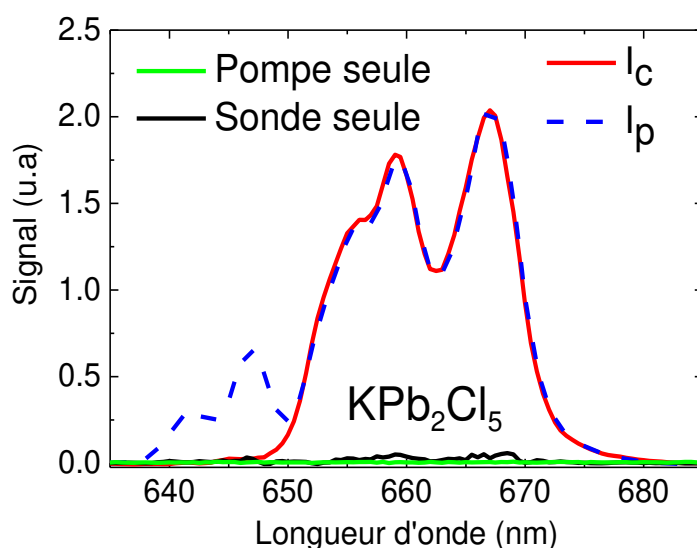


Figure 21 – Spectres de fluorescence autour de 660nm pour 4 configurations différentes dans les matrices dopées Er³⁺.

La figure 21 présente les spectres enregistrés autour de 660nm dans les différents matériaux étudiés. On constate que lorsque la pompe ou la sonde est envoyée seule dans le matériau de conversion, aucun signal de conversion à 660 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) n'est enregistré à la fréquence de modulation de la sonde IR. Toutefois, dans le cas du KPC, on observe un signal très faible avec la sonde seule. Cette émission peut être expliquée par des mécanismes d'addition de photons par transfert d'énergie ou AEE dans cette matrice qui présente les énergies de phonon les plus basses.

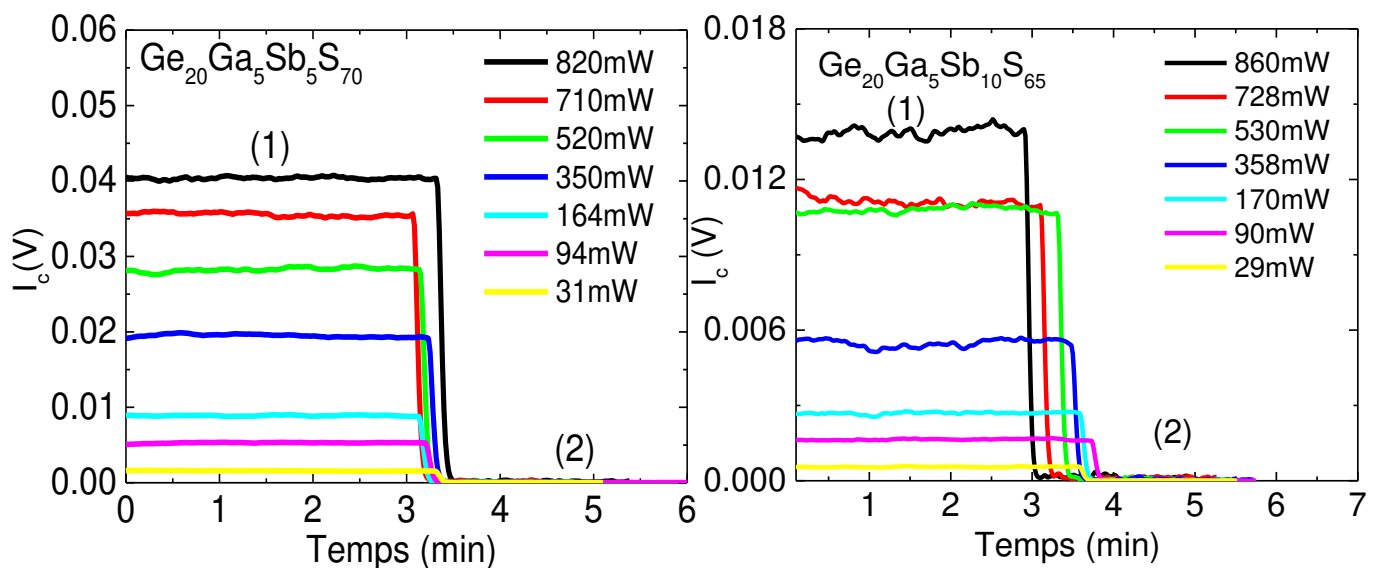
La condition pour obtenir une véritable conversion de fréquence de $3.4\mu\text{m}$ vers le 660nm est d'envoyer simultanément les deux faisceaux de pompe et de sonde sur l'échantillon. Les spectres de conversion en rouge (notés I_c) obtenus dans les trois matrices montrent bien que l'effet est manifeste et l'absence de signal avec la pompe ou la sonde seule indique que le signal obtenu (I_c) n'est pas un artefact lié à un processus parasite.

La forme du spectre de conversion (I_c) sur la figure 21 est dans toutes les matrices similaires à celle du spectre de fluorescence (I_p) enregistré à la fréquence de la pompe. Ce résultat est attendu et montre bien qu'il s'agit de l'émission provenant de la même transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Dans le cas du KPb_2Cl_5 , le spectre d'émission enregistré à la fréquence de la pompe (I_p) présente une contribution supplémentaire autour de 645nm. Cette émission est associée à la transition ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Cette transition n'est pas observée dans les deux autres matrices de sulfure. Ce résultat est tout d'abord lié au fait que ces deux matrices présentent des énergies de phonon ($\sim 350\text{ cm}^{-1}$) supérieures au KPb_2Cl_5 ($\sim 200\text{ cm}^{-1}$), ce qui a pour conséquence de réduire drastiquement la durée de vie du niveau émetteur ${}^4F_{5/2}$ par relaxation multiphonon dans les matrices sulfures.

3.3 Étude du rapport signal sur bruit (S/B) de conversion

Les trois matrices étudiées permettent donc de réaliser la conversion voulue (Figure 21). Néanmoins, il nous faut maintenant isoler la meilleure matrice ainsi que les conditions optimales de fonctionnement. La meilleure conversion n'est pas nécessairement obtenue simplement lorsqu'on obtient un maximum d'intensité I_c de conversion à 660nm. En effet, le meilleur critère pour juger de la qualité de conversion est le rapport signal / bruit (S/B) du signal de conversion. Pour étudier ce rapport signal / bruit (I_c) dans les différentes matrices, nous avons enregistré le signal de conversion I_c au cours de temps en fixant la longueur d'onde de détection à la longueur d'onde de fluorescence maximale (pour KPb_2Cl_5 $\lambda_{\text{max}} = 666\text{nm}$ et pour les deux verres de sulfure $\lambda_{\text{max}} = 663\text{nm}$). L'intensité de conversion « I_c » a été ainsi enregistrée à la fréquence de la sonde IR ($F=27\text{Hz}$) dans deux configurations successives: (1) en envoyant simultanément la pompe à 808 nm et la sonde à $3,39 \mu\text{m}$ et (2) en coupant la sonde IR et en envoyant seulement le faisceau de pompe sur l'échantillon. En coupant le faisceau de sonde, on supprime nécessairement le signal de conversion. Le but de cette expérience est de mesurer le rapport signal / bruit pour différentes puissances de pompe afin d'identifier les matériaux les plus prometteurs, mais également de déterminer la puissance de pompe optimale qui maximise le rapport signal/bruit.

Pour les trois matrices étudiées ($\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ et KPb_2Cl_5) comme le montre la figure 22, le signal de conversion I_c (zone 1) est assez stable et n'est que peu bruité. En outre, lorsqu'on coupe le faisceau de sonde IR (zone 2) on observe un retour à zéro du signal de conversion, montrant par la même que le signal est peu bruité en présence de la pompe seule.



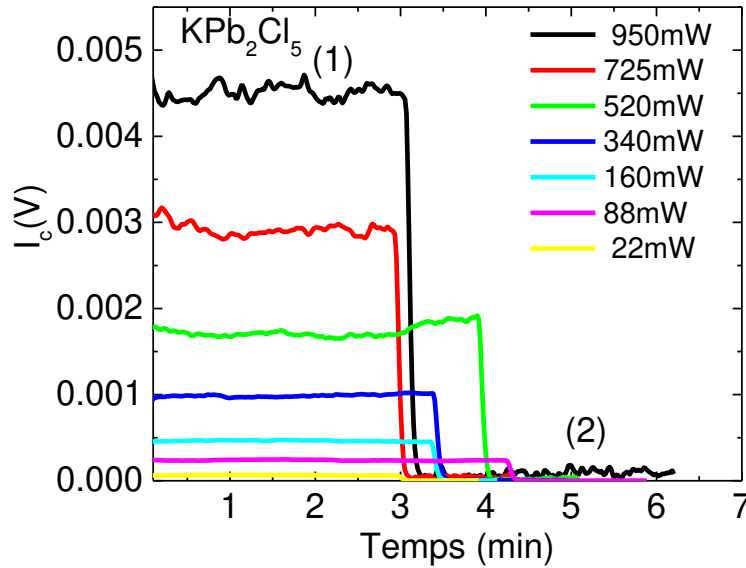


Figure 22 – Intensité de conversion I_c dans les trois matrices dopées Er^{3+} mesurée au cours du temps dans deux configurations : (1) Pompe et sonde IR ensemble ; (2) pompe seule.

Le rapport signal sur bruit est calculé à partir des signaux de conversion de la figure 22 qui montre l'évolution du signal de conversion au cours du temps dans les configurations (1) et (2) pour différentes valeurs de puissance de pompe dans les trois matrices. La valeur du signal de conversion est calculée en faisant la moyenne de l'intensité I_c du signal de la zone 1 sur plusieurs minutes. Le bruit est quant à lui pris comme l'écart-type (SD) de ce même signal de conversion sur la même période de régime stationnaire. Finalement, le rapport signal sur bruit s'écrit :

$$\frac{\text{signal}}{\text{bruit}} = \frac{I_c \text{ moyenne}}{SD} \quad (17)$$

La figure 23 montre pour les différentes matrices, les rapports Signal/Bruit en fonction de la puissance d'excitation à 808nm pour des valeurs de puissance variant de quelques dizaines à quelques centaines de mW. On remarque que la valeur la plus élevée ($S/B= 157$) est obtenue avec la matrice $Ga_5Ge_{20}Sb_5S_{70}: Er^{3+}$ pour une puissance d'excitation de 520 mW. Ce meilleur résultat obtenu avec le $Ga_5Ge_{20}Sb_5S_{70}$ par rapport au $Ga_5Ge_{20}Sb_5S_{65}$ qui a pourtant une composition proche s'explique par la différence de bande interdite entre les deux verres. En effet, le verre $Ga_5Ge_{20}Sb_5S_{70}$ présente une bande interdite plus large (Figure 13) ce qui va donc minimiser les effets de réabsorption délétères de l'émission voulue autour de 660 nm.

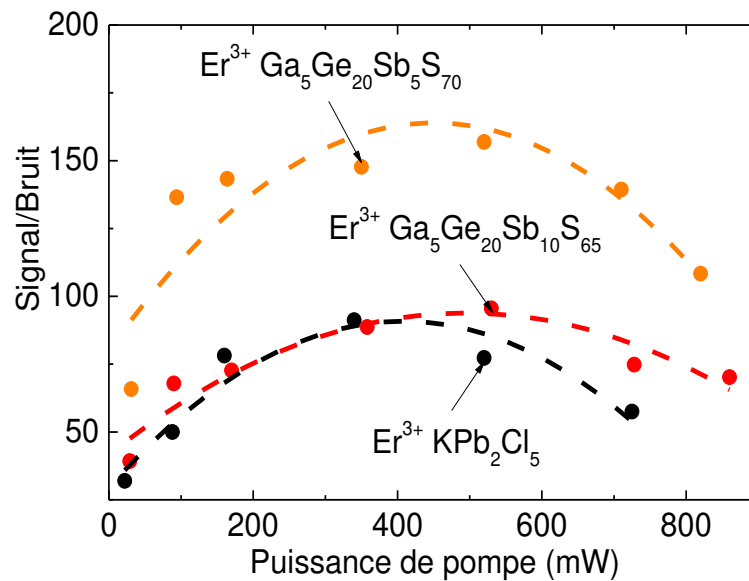


Figure 23 – Rapport Signal/bruit dans les trois matrices dopées Er³⁺ en fonction de la puissance de pompe à 808nm.

La dépendance du rapport Signal/Bruit avec la puissance d'excitation de pompe autour de 808nm est similaire dans les trois matrices. Le rapport Signal/Bruit augmente puis diminue avec la puissance de pompe mettant en évidence une valeur de puissance optimale.

La diminution du rapport Signal/Bruit à forte puissance d'excitation s'explique par les mécanismes parasites d'upconversion par transferts d'énergie qui peuplent le niveau ⁴F_{9/2} et qui donnent lieu à l'émission parasite I_p autour de 660nm. Cette émission parasite liée à l'upconversion implique une interaction entre deux ions excités et a par conséquent une dépendance quadratique attendue avec la puissance de pompe. Ainsi, plus la puissance de pompe augmente, plus cette émission s'intensifie. Cette émission est filtrée par la détection synchrone puisque la fréquence de la sonde est distincte de la fréquence de pompe. Néanmoins, cette émission parasite intense apporte un bruit sur le signal I_c qui s'intensifie à mesure qu'on augmente la puissance de pompage.

Pour les valeurs à plus faible puissance de pompage, la chute du rapport Signal/Bruit est liée à la petitesse des signaux détectés et donc au bruit de l'électronique de détection du signal de conversion (Photomultiplicateur, Préamplificateur etc..).

Le tableau 6 résume les valeurs optimales du rapport Signal/Bruit (S/B) dans les trois matrices ainsi que la puissance de pompage associée.

Matrice	Puissance optimale de pompe	S/B
KPb ₂ Cl ₅	350 mW	92
Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₅	500 mW	98
Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₅ S ₇₀	500 mW	157

Tableau 6 – Valeurs maximales du rapport signal/bruit dans les trois matrices étudiées.

3.4 Dépendance des intensités de fluorescence à 660nm avec la puissance de pompe:

Pour mieux comprendre les mécanismes de peuplement du niveau $^4F_{9/2}$ qui conduit à une émission de conversion d'intensité I_c et à une émission parasite autour de 660nm d'intensité I_p , les intensités I_p et I_c ont été enregistrées en fonction de la puissance d'excitation de pompe à 808nm et sont représentées sur la figure 24. Les dépendances de I_c et I_p en fonction de la puissance de pompage à 808nm ont été ajustées par une fonction P^n pour les trois échantillons $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}:\text{Er}^{3+}$, $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$ et $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$. Les courbes en pointillés présentent cet ajustement dans les trois matériaux.

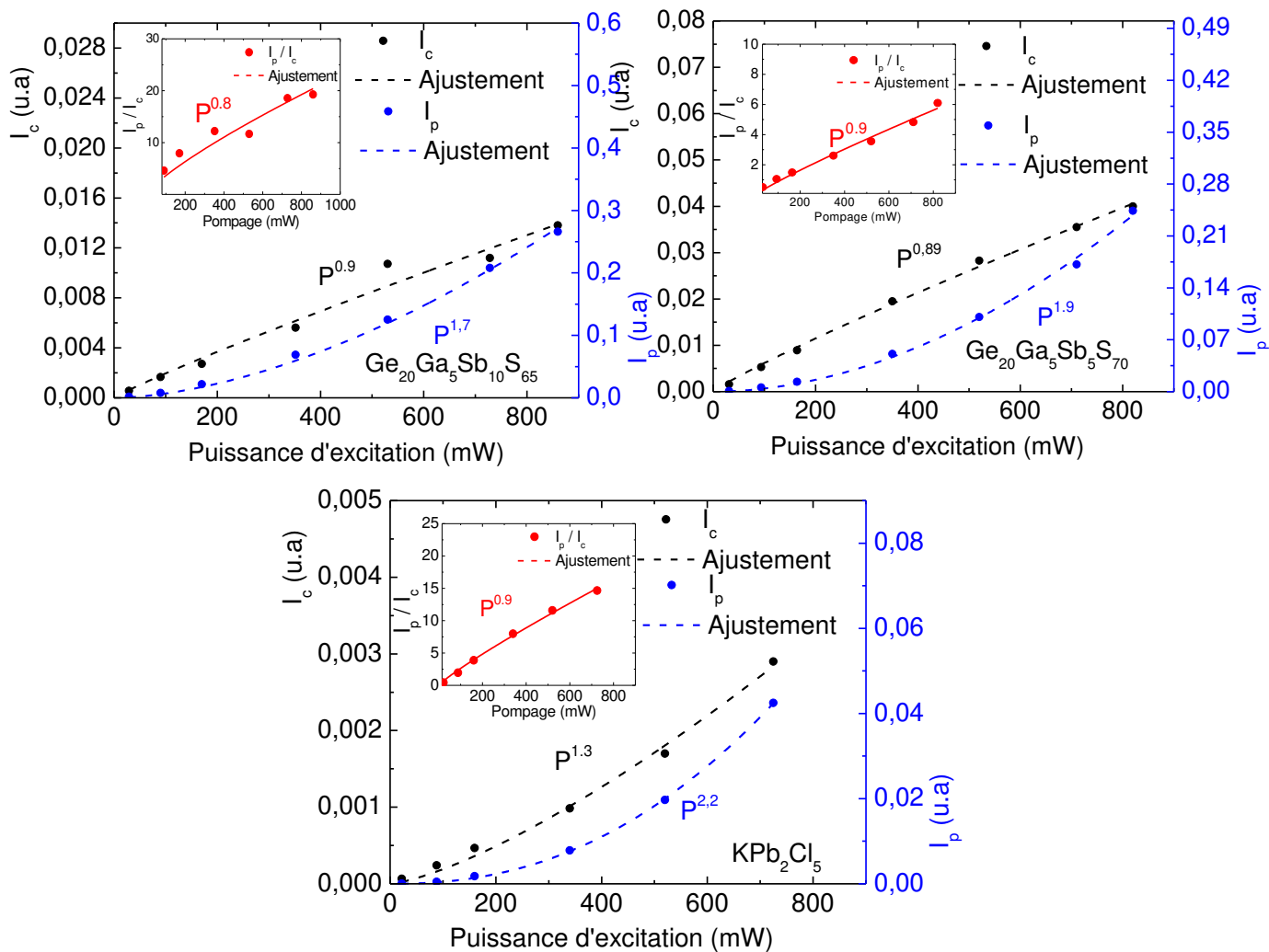


Figure 24 – Intensités d'émission à 660 nm en fonction de la puissance de pompe dans les trois matrices dopées Er^{3+} . I_p représente l'intensité d'Upconversion lorsque l'échantillon est seulement excité par la pompe et I_c l'intensité de conversion enregistrée sous excitation simultanée de la sonde ($P= 2.7\text{mW}$) et de la pompe. Fenêtre: Rapport I_c/I_p en fonction de la puissance de pompe.

La première remarque commune pour tous les échantillons est qu'une dépendance quasi-quadratique est observée pour le signal I_p ($n= 1.9$ pour le $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}:\text{Er}^{3+}$, $n= 1.7$ pour le

$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$: Er^{3+} et $n= 2.2$ pour le KPB_2Cl_5 : Er^{3+}). Comme évoqué précédemment, cette dépendance est attendue puisqu'il s'agit d'une émission ayant pour origine des mécanismes d'interaction entre deux ions excités.

De même, pour toutes les matrices dopées Er^{3+} , une dépendance linéaire est obtenue entre le signal de conversion I_c et la puissance d'excitation du niveau $^4I_{9/2}$ ($n= 0.9$ pour le $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$: Er^{3+} , $n = 0.9$ pour le $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$: Er^{3+} et $n= 1.3$ pour le KPB_2Cl_5 : Er^{3+}). Ce résultat vient confirmer le fait qu'il s'agit bien là du processus de conversion envisagé où la pompe à 808 nm joue le rôle de premier photon venant peupler le niveau $^4I_{9/2}$ avant l'absorption du photon IR.

La figure 24 montre également les rapports I_p/I_c en fonction de la puissance de pompe. On observe logiquement une croissance de ce rapport avec la puissance de pompe qui de nouveau peut être ajustée par une fonction P^n . Cette croissance illustre le fait que très rapidement l'intensité parasite I_p devient supérieure à l'intensité de conversion I_c .

Cette étude faite sur les quatre matrices dopées Er^{3+} : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$, $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, KPB_2Cl_5 et ZBLAN avait pour but de déterminer le matériau optimal pour la conversion de fréquence la plus efficace possible. Cette efficacité de conversion est illustrée par le paramètre clé qu'est le rapport signal sur bruit qui se révèle maximal dans le cas du verre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$: Er^{3+} avec une valeur de 157 pour une puissance d'excitation autour de 500mW.

La partie suivante de ce chapitre a donc maintenant pour but de réaliser cette même conversion de fréquence dans un verre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$: Er^{3+} , mais cette fois sous forme fibrée et de développer en parallèle une simulation de cette conversion basée sur la résolution des équations de population et des équations de propagation de la pompe et de la sonde dans la fibre.

4. Conversion d'énergie dans une fibre sulfure dopée Er^{3+}

4.1 Montage expérimental

La figure 25 présente le montage utilisé pour réaliser l'expérience de conversion de fréquence dans une fibre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ dopée 3300ppm Er^{3+} . Le banc expérimental comprend toujours comme source IR un laser He-Ne à 3.39 μm et un laser Sa: Ti accordé à 808 nm comme source de pompe. Les deux sources lasers sont de nouveau modulées à deux fréquences différentes. Un bundle de fibres en silice de deux diamètres différents de 125 μm et 205 μm est couplé à la fibre de conversion. La fibre de diamètre 125 μm est utilisé pour injecter la pompe dans la fibre de conversion et l'autre fibre de 205 μm du bundle pour collecter du même côté de la fibre de conversion le signal de fluorescence. Le même système à double détections synchrones est utilisé pour la détection des deux intensités de fluorescence à 660nm que sont I_p l'intensité venant de l'upconversion mesurée à la fréquence de pompe et I_c l'intensité du signal de conversion enregistrée à la fréquence de la sonde.

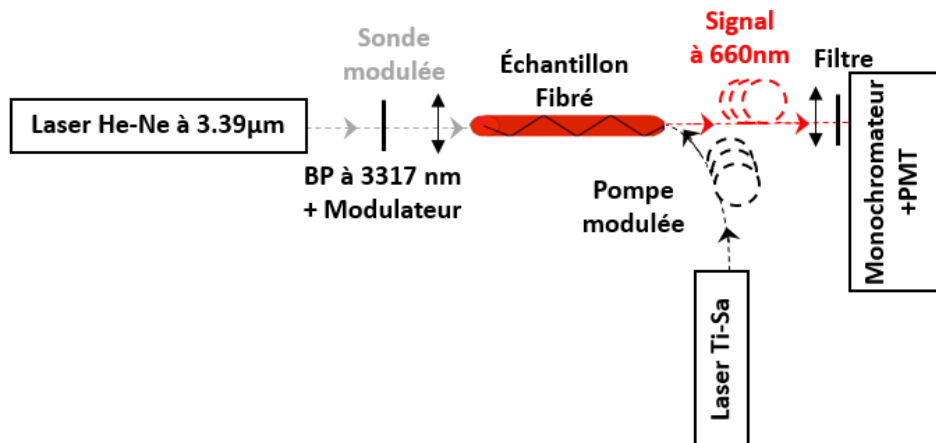


Figure 25 – Montage de conversion de fréquence dans une matrice fibrée.

La conversion du signal à 3.5μm est représentée dans la figure 26 dans une fibre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ dopée 3300ppm Er^{3+} , de diamètre 350μm et de longueur 7.5 cm.

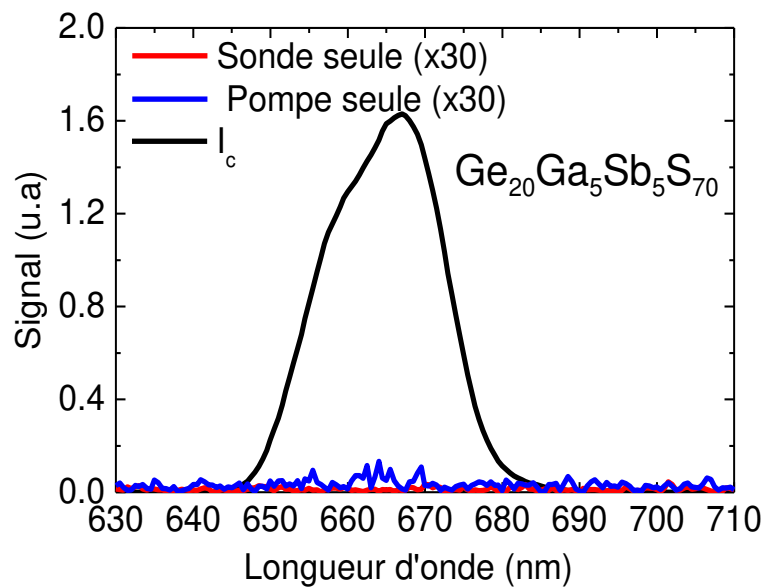


Figure 26 – Émission enregistrée autour de 660 nm dans une fibre de sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ dopée 3300ppm Er^{3+} dans trois configurations différentes. Rouge: Sonde IR seule modulée, Bleu : Pompe modulée à 808 nm seule et Noir : Excitation simultanée avec pompe et de sonde IR.

De la même façon que dans les échantillons massifs, nous avons pu déterminer le rapport Signal sur bruit dans la fibre sulfure $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ dopée 3300ppm Er^{3+} en fonction de la puissance de pompe. Nous avons ainsi enregistré au cours de temps le signal de conversion de fréquence (I_c) pour différentes puissances de pompe comme le montre la figure 27 ci-dessous :

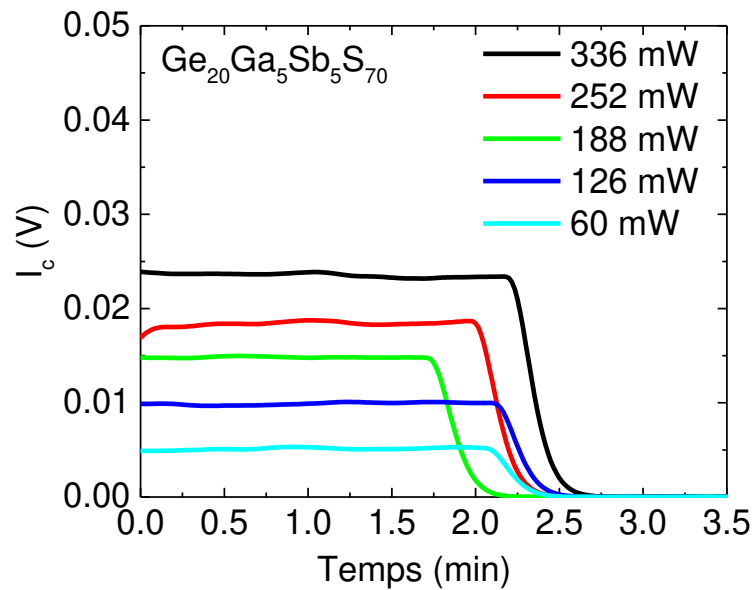


Figure 27 – Intensité de conversion I_c au cours de temps dans deux configurations dans la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ dopée 3300ppm Er^{3+} .

Comme pour les échantillons massifs (figure 22) la figure 27 montre deux zones successives, la première où la sonde et la pompe sont injectées dans la fibre de conversion, puis une seconde zone associée à une brusque chute du signal de conversion suite au blocage de la sonde IR.

À partir des enregistrements de la figure 27, on peut en déduire, comme précédemment, les valeurs du rapport Signal/bruit qui sont reportées sur la figure 28. Une valeur maximale du rapport S/B de 243 est obtenue pour une puissance autour de 180mW. Comme pour les échantillons massifs et pour les mêmes raisons, le rapport signal/bruit présente une dépendance parabolique avec la puissance de pompage à 808nm. On remarque que les valeurs du rapport S/B sont plus élevées que dans les cas des échantillons massifs (tableau 6), ce qui justifie d'emblée l'utilisation d'une fibre à la place d'échantillons massifs. La principale raison est liée au meilleur recouvrement spatial des faisceaux de sonde et de pompe dans la fibre puisque les faisceaux sont guidés alors que ce recouvrement spatial en optique libre est moins bon dans le cas des échantillons massifs. Les deux matériaux qui peuvent être utilisés sous forme fibrée sont les deux verres de chalcogénures $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ et $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ contrairement au cristal de KPB_2Cl_5 . Outre le verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$, le verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ sous forme fibrée constitue donc également un bon candidat pour la conversion d'énergie recherchée, comme cela sera expliqué dans le chapitre IV.

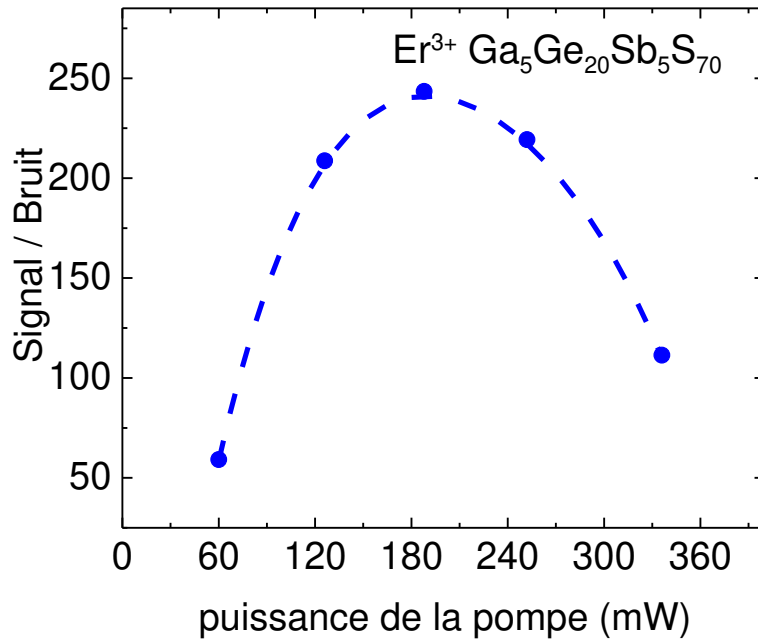


Figure 28 – Rapport Signal/bruit en fonction de la puissance de pompage dans la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ dopée 3300ppm Er^{3+} .

4.2 Modélisation du processus de conversion de fréquence dans une fibre

Dans le but de comprendre et de caractériser plus en détail le processus de conversion de fréquence par AEE à $3.5\mu\text{m}$ dans une fibre dopée Er^{3+} un modèle basé sur la résolution des équations de population et des équations de propagation de la pompe, la sonde et la fluorescence à 660nm a été développé. Six équations de populations sont considérées dans le modèle et correspondent aux six premiers niveaux excités de l'ion Er^{3+} . Les trois niveaux $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{F}_{7/2}$ sont considérés comme un seul et même niveau d'énergie puisque l'écart en énergie entre ces trois niveaux est suffisamment petit pour que la relaxation multiphonon des deux niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{F}_{7/2}$ vers le niveau inférieur $^4\text{S}_{3/2}$ domine. Les paramètres utilisés dans les équations de population sont regroupés dans le Tableau 7.

λ_p (nm)	Longueur d'onde de pompe à 808 nm
τ_{mesi} (s)	Temps de vie mesuré du niveau i
A_1^{MP}	Taux de désexcitation multiphonon du niveau i
A_{ij}^{R}	Taux de désexcitation radiatif du niveau i vers le niveau j
P (W)	Puissance de pompe
S_p (cm ²)	Surface du faisceau de pompe
S_s (cm ²)	Surface du faisceau sonde
Φ_p (s ⁻¹ .cm ⁻²)	Flux de pompe défini comme $\Phi_p = \frac{P \cdot \lambda_p}{hc \cdot S_p}$
Φ_s (s ⁻¹ .cm ⁻²)	Flux de sonde défini comme $\Phi_s = \frac{P_s \cdot \lambda_s}{hc \cdot S_s}$
σ_p (cm ²)	Section efficace d'absorption de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (pompe)
σ_{AEEs} (cm ²)	Section efficace d'AEE de la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (sonde)
W_{13}, W_{30}, W_{33} et W_{35} (cm ³ .s ⁻¹)	Paramètre de transfert d'énergie T_{13}, T_{30}, T_{33} et T_{35}

Tableau 7 – Paramètres utilisés pour la résolution des équations de population.

Les équations de populations sont résolues en régime stationnaire et s'écrivent alors :

$${}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2} + {}^4F_{7/2} \quad - \frac{N_5}{\tau_{\text{mes5}}} + W_{33} \cdot N_3^2 - W_{35} \cdot N_5 \cdot N_3 + W_{13} \cdot N_1 \cdot N_3 = 0 \quad (18)$$

$${}^4F_{9/2} \quad N_5 \cdot (A_{54}^{\text{R}} + A_5^{\text{MP}}) - \frac{N_4}{\tau_{\text{mes4}}} + 2 \cdot W_{35} \cdot N_5 \cdot N_3 + \sigma_{\text{AEEs}} \cdot \Phi_s(P_s) \cdot N_3 = 0 \quad (19)$$

$${}^4I_{9/2} \quad N_4 \cdot (A_{43}^{\text{R}} + A_4^{\text{MP}}) + A_{53}^{\text{R}} \cdot N_5 - \frac{N_3}{\tau_{\text{mes3}}} + \sigma_p \cdot \Phi_p(P_p) \cdot N_0 - 2 \cdot W_{33} \cdot N_3^2 - W_{13} \cdot N_1 \cdot N_3 - W_{30} \cdot N_0 \cdot N_3 - W_{35} \cdot N_5 \cdot N_3 - \sigma_{\text{AEEs}} \cdot \Phi_s(P_s) \cdot N_3 = 0 \quad (20)$$

$${}^4I_{11/2} \quad N_3 \cdot (A_{32}^{\text{R}} + A_3^{\text{MP}}) + A_{42}^{\text{R}} \cdot N_4 + A_{52}^{\text{R}} \cdot N_5 - \frac{N_2}{\tau_{\text{mes2}}} = 0 \quad (21)$$

$${}^4I_{13/2} \quad A_{21}^{\text{R}} \cdot N_2 + A_{31}^{\text{R}} \cdot N_3 + A_{41}^{\text{R}} \cdot N_4 + A_{51}^{\text{R}} \cdot N_5 - \frac{N_1}{\tau_{\text{mes1}}} + 2 \cdot W_{30} \cdot N_3 \cdot N_0 - W_{13} \cdot N_3 \cdot N_1 + W_{33} \cdot N_3^2 = 0 \quad (22)$$

$$N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 = N_T \quad (23)$$

Les deux termes clés dans ces équations de population sont d'une part le terme de pompage ($\sigma_p \cdot \phi_p \cdot N_0$) qui dépeuple le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ au profit du niveau $^4I_{9/2}$ et le terme d'AEE de la sonde ($\sigma_{AEEs} \cdot \phi_s \cdot N_3$) qui dépeuple le niveau $^4I_{9/2}$ au profit du niveau $^4F_{9/2}$.

La modélisation du processus de conversion de fréquence dans une fibre impose également la résolution des équations de propagation de la fluorescence à 660nm, du faisceau de sonde à 3.4 μm et du faisceau de pompe à 808 nm qui se trouvent guidés à l'intérieur de la fibre. Ces équations décrivent l'évolution de la puissance de ces signaux le long de la fibre en la décomposant en tranches d'épaisseur dz . La résolution simultanée de ces équations est réalisée grâce au logiciel Mathcad dans chaque tranche dz , tout au long de la fibre, comme le montre la figure 29 :

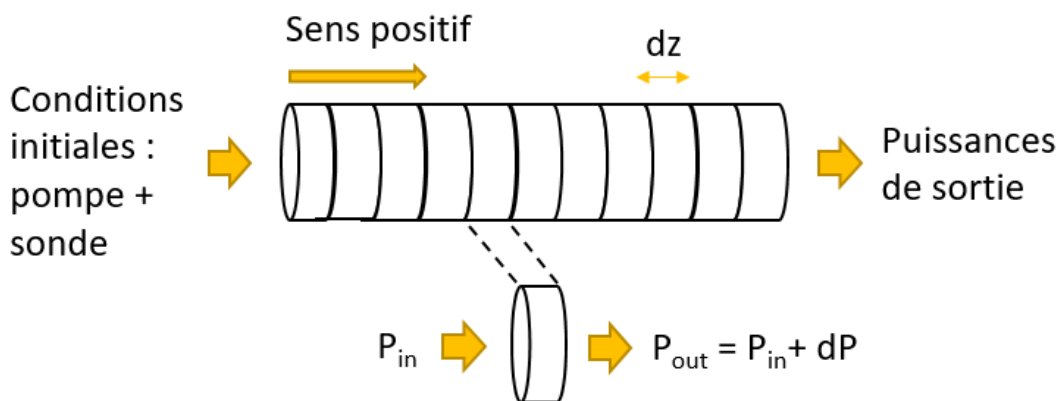


Figure 29 – Décomposition longitudinale de la fibre dopée Er^{3+} en x sections de longueur dz .

Dans chaque tranche de la fibre, la puissance de la fluorescence visible à 660nm est calculée par itération en fonction des paramètres de la tranche précédente (puissance de pompe, sonde IR et de fluorescence, ainsi que les populations de chaque niveau d'énergie). Dans le cas du convertisseur de fréquence fibrée, les surfaces de pompe et la sonde sont égales à la section de la fibre. Les fibres utilisées ont en effet un diamètre de l'ordre de 350 μm . De ce fait, elles sont hautement multimodes et se comportent comme des guides de lumière régis par les lois de l'optique géométrique. De plus, la densité de puissance de pompage étant modérée dans de telles fibres (env. 200W/cm²) et la transition à 660 nm ne présentant pas dans ces conditions de gain laser, l'amplification de l'émission spontanée (ASE) n'existe pas. La puissance émise par la fibre provient uniquement de l'émission spontanée des ions Er^{3+} . Les équations de propagation de la pompe, de la sonde et de la fluorescence à 660nm sont présentées ci-dessous :

$$\text{Pompe} \quad \frac{dP}{dz} = (-\sigma_p \cdot N_0 - \alpha_p) \cdot P \quad (24)$$

$$\text{Sonde} \quad \frac{dP_s}{dz} = (-\sigma_{AEEs} \cdot N_3 - \alpha_{ps}) \cdot P_s \quad (25)$$

$$\text{Fluorescence à 660nm} \quad \frac{dP_{40}}{dz} = (\sigma_{40} \cdot N_4 - \sigma_{04} \cdot N_0 - \alpha_{p40}) \cdot P_{40} + A_{40}^R \cdot \eta \cdot h \cdot \nu_{40} \cdot S_f \cdot N_3 \quad (26)$$

Avec σ_{40} et σ_{04} les sections efficaces d'émission stimulée et d'absorption de la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $h\nu_{40}$ l'énergie des photons à 660nm, α_p et α_{p40} les pertes de propagation à la longueur d'onde de pompe à 808nm et d'émission à 660nm. Le premier terme de l'équation 24 ($\sigma_p \cdot N_0 \cdot P$) décrit l'absorption de la pompe et le deuxième terme ($\alpha_p \cdot P$) représente les pertes de propagation à 808nm. De la même façon, les deux termes de l'équation 25 ($\sigma_{AEEs} \cdot N_3 \cdot Ps$) et ($\alpha_{ps} \cdot Ps$) représentent respectivement l'absorption de la sonde par AEE et les pertes de propagation à 660nm dans la fibre. Le terme de l'équation 26 ($\sigma_{40} \cdot N_4 - \sigma_{04} \cdot N_0$) représente le terme de gain qui est prépondérant dans les fibres dopées TR^{3+} présentant une amplification de l'émission spontanée, et est dans notre cas très faible étant donné les faibles densités de pompage utilisées dans cette étude.

L'équation 26 décrit l'évolution de la fluorescence à 3.5 μm avec le second terme de l'équation 26 où $A_{40}^R \cdot \eta \cdot h \cdot \nu_{40} \cdot S_f \cdot N_3$, représente la puissance de fluorescence IR émise à l'intérieur de l'angle solide de guidage.

En effet, seule la fraction η de la fluorescence visible à 660nm émise par les ions Er^{3+} , qui se trouve guidée le long de la fibre, doit être prise en compte dans la simulation. Cette fraction η est déduite de la condition de réflexion totale des rayons lumineux dans la fibre, qui est satisfaite pour tout angle supérieur à l'angle critique θ_c . Dans la matrice de sulfure que nous utilisons dans cette étude, cet angle θ_c est de $26,4^\circ$ à 660nm. À partir de cet angle critique, il est possible de définir l'angle solide Ω à l'intérieur duquel les rayons sont guidés comme étant :

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos(\theta)) \quad (27)$$

Avec $\theta = \pi/2 - \theta_c = 63.6^\circ$. La fraction guidée est donnée finalement par $\eta = \Omega/4\pi = 0.28$, en ne considérant que la luminescence guidée vers l'une des extrémités de la fibre. De même, un phénomène de réflexion totale a lieu sur la face de sortie de la fibre, réduisant la fluorescence émise à 660nm. Du fait du guidage de la lumière dans la fibre, les rayons lumineux arrivent sur la face de sortie avec un angle d'incidence compris entre 0° et 63.6° . Sur l'ensemble de ces rayons, seuls ceux qui sont compris dans un cône de demi-angle au sommet θ_c peuvent s'extraire de la fibre, les autres étant réfléchis. La fraction des rayons sortants est donc de $(1 - \cos(26.4^\circ))/(1 - \cos(63.6^\circ)) = 0.19$.

4.3 Résultat du modèle et comparaison expérience – simulation

Les différents paramètres utilisés dans le modèle de conversion de fréquence par AEE à 3.5 μm sont regroupés dans le tableau 8 ci-dessous.

Paramètre	Valeur
$W_{33}(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$2 \cdot 10^{-18}$
$W_{13}(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$2 \cdot 10^{-18}$
$W_{30}(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$5 \cdot 10^{-17}$
$W_{35}(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$1,5 \cdot 10^{-18}$
$S_p = S_s = S_f (\text{cm}^2)$	$S_p = \pi \cdot \frac{d_f^2}{4} = 0.019$
$P_s (\text{mW})$	2.7
$\alpha_p (\text{dB} \cdot \text{cm}^{-1})$	0.35
$\alpha_{p40} (\text{dB} \cdot \text{cm}^{-1})$	2
$\alpha_s (\text{dB} \cdot \text{cm}^{-1})$	0.07
$\sigma_{40}(\text{cm}^2)$	$1.76 \cdot 10^{-20}$
$\sigma_p(\text{cm}^2)$	$3,6 \cdot 10^{-21}$
$\sigma_{EEAs}(\text{cm}^2)$	$0,4 \cdot 10^{-21}$
$\lambda_p (\text{nm})$	808
$\lambda_s (\mu\text{m})$	3.39

Tableau 8 – Paramètre utilisés pour la simulation.

Les valeurs des sections efficaces sont issues de l'étude spectroscopique présentée précédemment. Les valeurs des pertes de propagation sont issues de la thèse d'A.L.Pelé et ont été mesurées sur une fibre similaire avec un dopage Er^{3+} de 1000 ppm [22].

Les seuls paramètres ajustables dans le modèle sont les valeurs des paramètres de transferts W_{13}, W_{30}, W_{33} et W_{35} . On retrouve dans la littérature ces mêmes valeurs de transfert d'énergie $W_{13} = 2 \times 10^{-18} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $W_{30} = 5 \times 10^{-17} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $W_{33} = 2 \times 10^{-18} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ dans une matrice sulfure $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ [12][32].

Dans le but de valider ce modèle basé sur la résolution simultanée des équations de population et des équations de propagation dans la fibre, nous avons tout d'abord enregistré l'intensité du signal de conversion I_c en fonction de la puissance de pompe et de la puissance de sonde (Figure 30). On observe une dépendance linéaire du signal de conversion avec les deux puissances de pompe et de sonde ce qui est cohérent avec le mécanisme d'addition de photons à l'origine du signal de conversion. La figure 30 montre la comparaison entre ces dépendances et les résultats du modèle et on peut constater que la modélisation reproduit efficacement les dépendances attendues. Pour tester plus avant la solidité de la modélisation, nous avons comparé le rapport I_p/I_c mesuré expérimentalement en fonction de la puissance de pompe et ce même rapport issu du modèle pour une fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ dopée 3300ppm Er^{3+} de longueur 7.5cm et de diamètre 350 μm

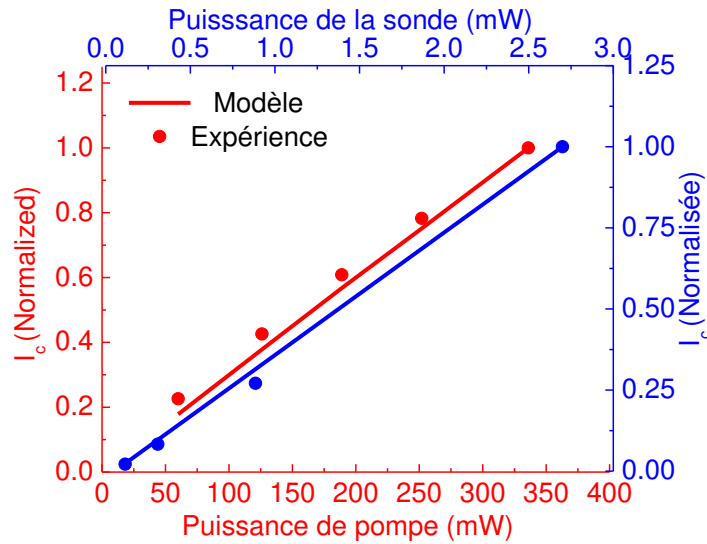


Figure 30 – Comparaison Modèle-expérience du I_c en fonction de la puissance de la pompe et la puissance de la sonde pour une fibre dopée 3300ppm Er^{3+} de 7.5 cm.

Cette comparaison est représentée sur la figure 31 qui montre un bon accord entre la simulation et les mesures expérimentales du rapport I_p/I_c en fonction de la puissance de pompe. On remarque en outre que le rapport I_p/I_c est largement inférieur à 1 ce qui montre bien l'efficacité du processus de conversion de fréquence par rapport aux mécanismes parasites de transferts d'énergie à l'origine du signal I_p . En outre, on observe une croissance linéaire du rapport I_p/I_c en adéquation avec les observations faites sur les échantillons massifs, puisque le signal I_p augmente de façon quadratique alors que le signal I_c augmente linéairement avec la pompe.

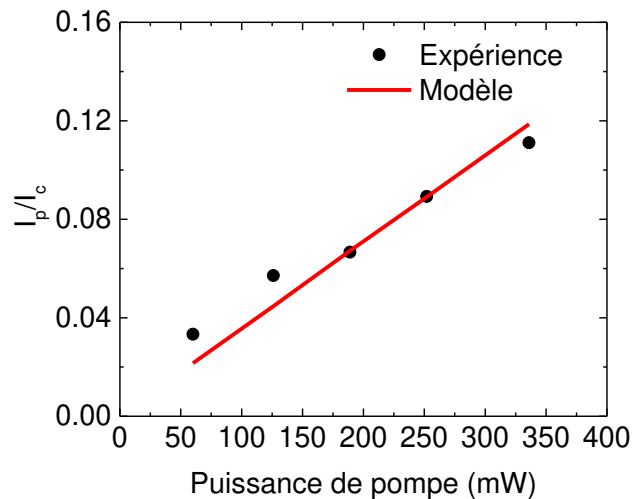


Figure 31 – Comparaison entre simulation et expérience dans une fibre $Ga_5Ge_{20}Sb_5S_{70}$ dopée 3300ppm Er^{3+} de 7.5cm de long et 350 μ m de diamètre.

L'ajustement du modèle pour reproduire ce rapport I_p/I_c est très exigeant car il s'agit non seulement de reproduire la croissance du rapport I_p/I_c , mais de façon plus drastique le modèle permet de retrouver les valeurs exactes du rapport I_p/I_c , en fonction de la puissance de pompe. Le

bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs issues du modèle confirme ainsi la pertinence du modèle développé.

- **Exploitation du modèle**

La comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle étant concluante, il est possible d'utiliser le modèle pour étudier plus en détail l'influence de chaque paramètre sur le mécanisme de conversion de fréquence.

Nous avons ainsi utilisé le modèle pour décrire l'évolution des populations des niveaux $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$ et $^4S_{3/2}$ en fonction de la pompe à 808 nm :

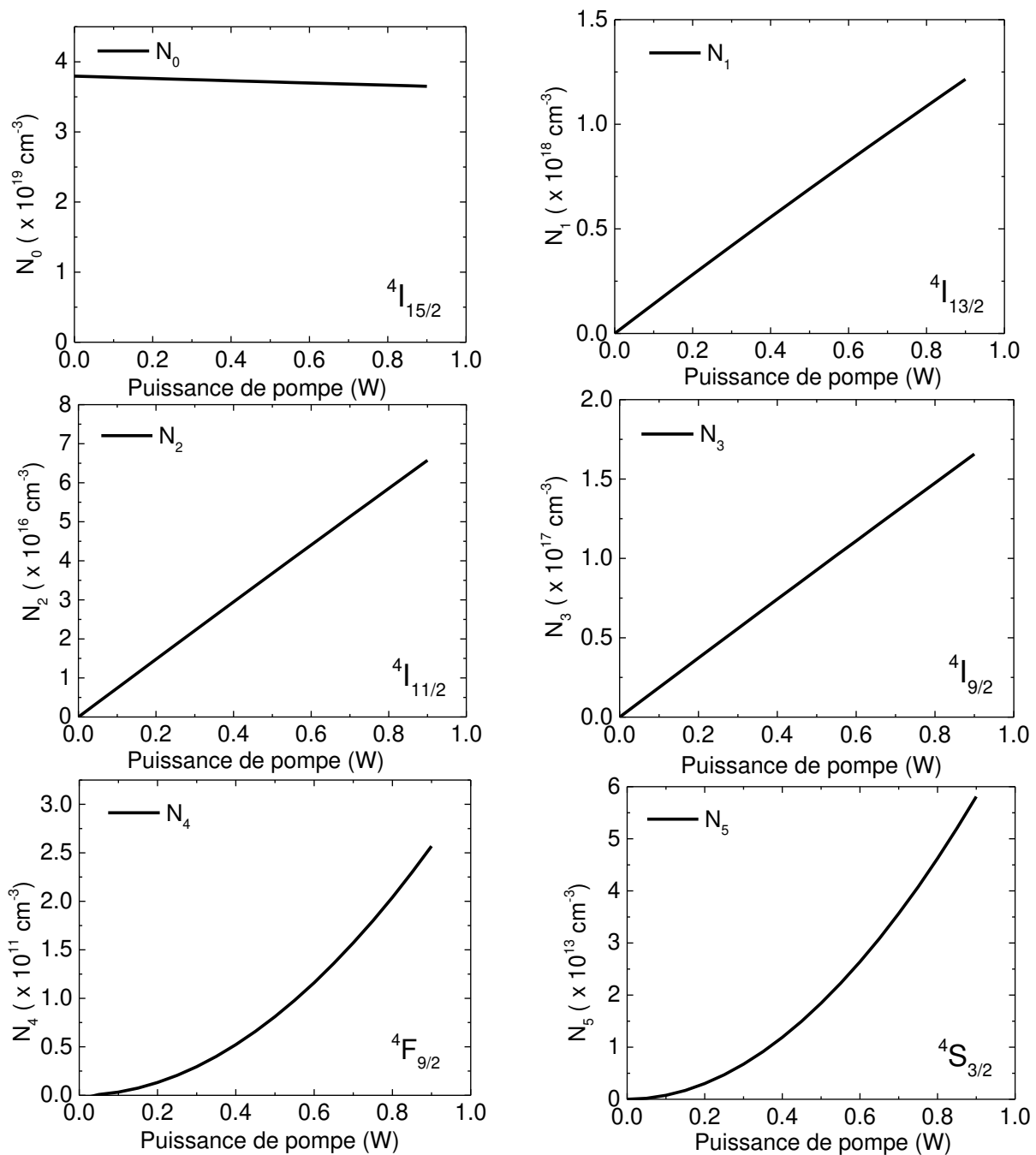


Figure 32 – Évolution des populations des cinq niveaux considérés dans les équations de population en fonction de la puissance de pompe dans la fibre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ dopée Er^{3+} .

La première remarque à faire concerne le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ qui varie peu avec la puissance de pompe à 808nm. En effet, le régime de pompage étant faible, il est attendu que peu d'ions Er^{3+} soient promus dans les niveaux excités. Le niveau $^4I_{11/2}$ présente quant à lui une dépendance linéaire avec le flux de pompage puisqu'il est peuplé majoritairement par la relaxation radiative et non radiative depuis le niveau $^4I_{9/2}$, qui est le niveau directement peuplé par la pompe. Le niveau $^4I_{13/2}$ varie aussi linéairement avec la puissance de pompe puisqu'il est peuplé majoritairement par relaxation radiative et non radiative depuis le niveau $^4I_{11/2}$, évoqué précédemment. Le peuplement du niveau $^4I_{9/2}$ est dû à l'excitation directe par la pompe à 808nm et est donc proportionnel au flux de pompage. Ce niveau est logiquement le plus peuplé. La population du niveau $^4F_{9/2}$ présente quant à elle une dépendance quadratique avec la puissance de pompe, qui correspond aux mécanismes de transferts d'énergie évoqués précédemment.

Au-delà de l'étude des populations des différents niveaux d'énergie, il est également possible, en se basant sur le modèle d'étudier l'évolution du signal de conversion I_c le long de la fibre en fonction de différents paramètres comme les pertes de propagation, la concentration en dopants ou encore les transferts d'énergie.

- Influence des pertes de propagation sur la conversion à 660nm

Dans le but d'illustrer l'impact des pertes de propagation à la longueur d'onde de pompe, de sonde IR et de conversion à 660 nm, l'intensité de conversion I_c en fonction de la longueur de la fibre est simulée dans trois cas distincts pour la fibre sulfure dopée 3300ppm Er^{3+} (Figure 33) :

- (a) sans pertes
- (b) avec pertes à la longueur d'onde de pompe de 0.35dB/cm et de sonde de 0.07dB/cm.
- (c) avec toutes les pertes en ajoutant les pertes de 2 dB/cm à la longueur d'onde de fluorescence de 660nm.

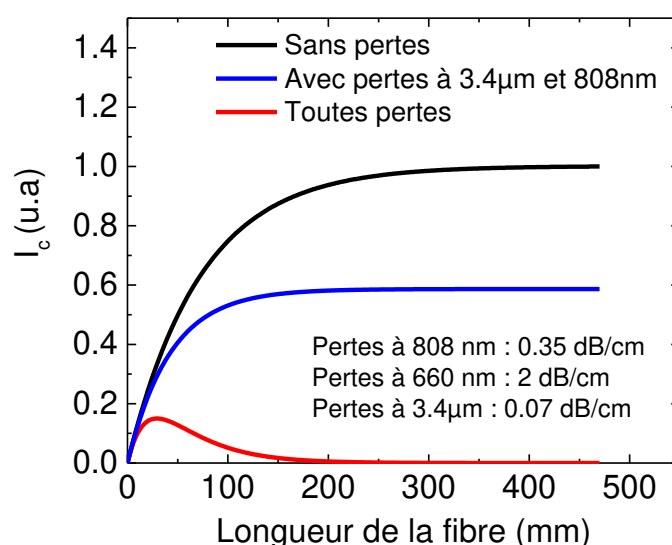


Figure 33 – Intensité de fluorescence en fonction de la longueur de la fibre 2S2G: Er^{3+} et des pertes de propagation.

Il est attendu que dans le cas où on considère la fibre sans pertes de propagation (courbe noir), la puissance de fluorescence augmente jusqu'à tendre vers une asymptote, En effet, en l'absence de pertes, le signal I_c commence par augmenter du fait de l'absorption de la pompe le long de la fibre. Après une certaine longueur de fibre, la pompe est totalement absorbée et chaque nouvelle tranche de fibre ne contribue plus à l'augmentation du signal. L'intensité du signal de conversion stagne alors et le signal se propage le long de la fibre sans être atténué. Si on ajoute les pertes à la longueur de pompe et de la sonde (courbe bleu), on observe le même comportement que précédemment. Ces pertes ont pour effet de faire diminuer l'intensité de conversion puisqu'elles amènent à l'excitation de moins d'ions Er^{3+} .

Finalement la dernière courbe en rouge, représente l'intensité de conversion I_c dans une fibre présentant toutes les pertes et donc en particulier les pertes à la longueur d'onde de conversion de 660 nm. Dans ce cas, le signal de conversion augmente jusqu'à une valeur maximale pour une longueur de fibre autour de 3cm avant de décroître. Comme dans les deux cas précédents la pompe excite les ions Er^{3+} jusqu'à sa complète absorption. Mais dans le cas (c), la fluorescence se trouve affectée par les pertes de propagation à 660 nm et les photons de conversion émis sont en partie perdus lors de leur propagation le long de la fibre. Au début de la fibre, cette perte est compensée par un mécanisme de conversion efficace lié au grand nombre d'ions Er^{3+} excités. Cependant, après une certaine distance, la pompe étant complètement absorbée, plus aucun photon de conversion n'est généré ; l'effet des pertes de propagation à 660 nm devient alors manifeste et la fluorescence décroît.

- **Influence de la concentration en dopants sur la conversion à 660nm**

La dépendance entre la fluorescence à 660nm et la concentration en ions Er^{3+} dans la matrice de sulfure est présentée pour 3 concentrations différentes de 500ppm, 1000ppm et 3300ppm.

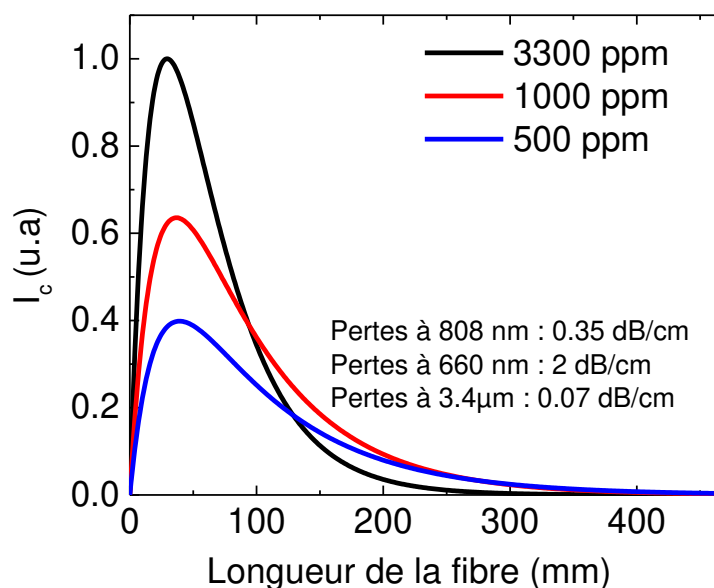


Figure 34 – Intensité du signal de conversion en fonction de la longueur de la fibre 2S2G: Er^{3+} pour trois concentrations différentes en ions dopants.

On retrouve pour chaque concentration une longueur optimale de fibre et on observe que les maxima de fluorescence à 660nm se décalent vers les courtes longueurs avec le taux de dopage, passant ainsi d'une longueur de 4 cm pour un dopage de 500ppm à 3 cm pour un dopage de 3300 ppm. Ce décalage de longueur optimale est faible et est toujours suivie d'une diminution rapide de la fluorescence à 660 nm avec la longueur de la fibre, atteignant presque zéro à 40 cm.

On remarque que plus la concentration en ions Er^{3+} est importante, plus le maximum d'intensité I_c à 660nm est grand. Ce résultat est attendu puisque plus la fibre est dopée, plus la pompe se trouve rapidement absorbée sur une petite longueur. De ce fait, l'intensité de conversion est plus intense car d'une part davantage d'ions se trouvent excités et d'autre part le signal sur une petite longueur de fibre est peu affecté par les pertes de propagation à la fois à la longueur d'onde de pompe et à la longueur d'onde de conversion.

En conclusion, la fibre optimale devrait donc avoir une concentration en ions dopants suffisant de l'ordre de 3000 ppm et une longueur assez courte de l'ordre de 3 cm.

- **Influence des transferts d'énergie sur la conversion à 660nm :**

Nous rappelons que dans le cas d' Er^{3+} , quatre transferts d'énergie peuvent être envisagés, affectant les niveaux $^4F_{9/2}$ et $^4I_{9/2}$:

$$- (W_{30}) : (^4I_{9/2} + ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{13/2} + ^4I_{13/2})$$

$$- (W_{33}) : (^4I_{9/2} + ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4S_{3/2} + ^4I_{13/2})$$

$$- (W_{13}) : (^4I_{9/2} + ^4I_{13/2}) \rightarrow (^4S_{3/2} + ^4I_{15/2})$$

$$- (W_{35}) : (^4I_{9/2} + ^4S_{3/2}) \rightarrow (^4F_{9/2} + ^4F_{9/2})$$

L'étude de l'influence des paramètres de transfert W_{33} , W_{13} et W_{35} montre que l'intensité de conversion I_c est peu affectée par ces trois processus de transferts d'énergie, montrant par la même que les populations des niveaux $^4I_{9/2}$ et $^4F_{9/2}$ sont peu touchées par ces transferts dans la gamme de densité de pompage utilisée dans ces expériences de conversion. Pour illustration, les trois courbes de I_c simulées en fonction de W_{13} sont confondues sur la Figure 35(a). Par contre, l'augmentation du paramètre de transfert W_{30} entraîne une diminution de l'intensité de conversion I_c traduisant ainsi le fait que le dépeuplement du niveau $^4I_{9/2}$ par ce processus de transfert d'énergie est suffisant pour entraîner un changement de population et donc pour affecter le phénomène d'AEE) l'origine de l'intensité de conversion I_c . En effet, ce transfert d'énergie a lieu entre les deux niveaux les plus peuplés à savoir l'état fondamental $^4I_{15/2}$ et le niveau $^4I_{9/2}$ qui est directement peuplé par la pompe à 808nm. L'effet du paramètre de transfert W_{30} sur I_c est représenté sur la figure 35(b).

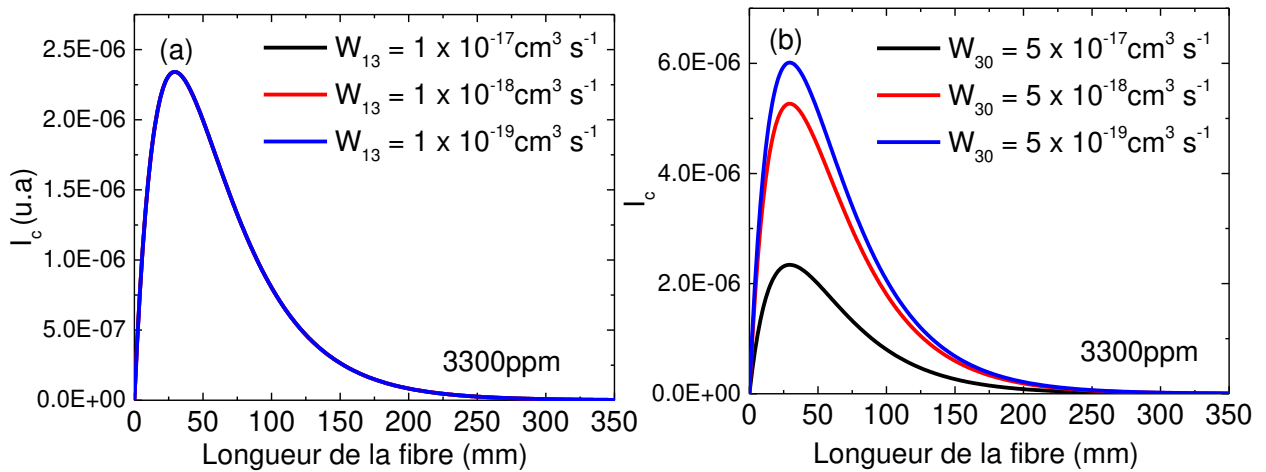


Figure 35 – Dépendance de l'intensité de conversion I_c en fonction de la longueur de la fibre Er^{3+} et des paramètres de transferts d'énergie (a) W_{13} et (b) W_{30} .

L'intensité de conversion ne varie donc pas avec les paramètres de transfert W_{33} et W_{13} , mais l'intensité d'Up conversion I_p , au contraire dépend de ces transferts. On s'attend donc à ce que le rapport I_p/I_c varie avec les transferts W_{33} , W_{13} , mais également avec le transfert W_{30} ce qui est illustré par la figure 36(a) (b) (c). Seul le paramètre de transfert W_{35} n'apporte aucun effet sur I_c ou le rapport I_p/I_c (figure 36(d)) traduisant le fait que ce transfert d'énergie ne crée pas de changement significatif de population du niveau $^4I_{9/2}$.

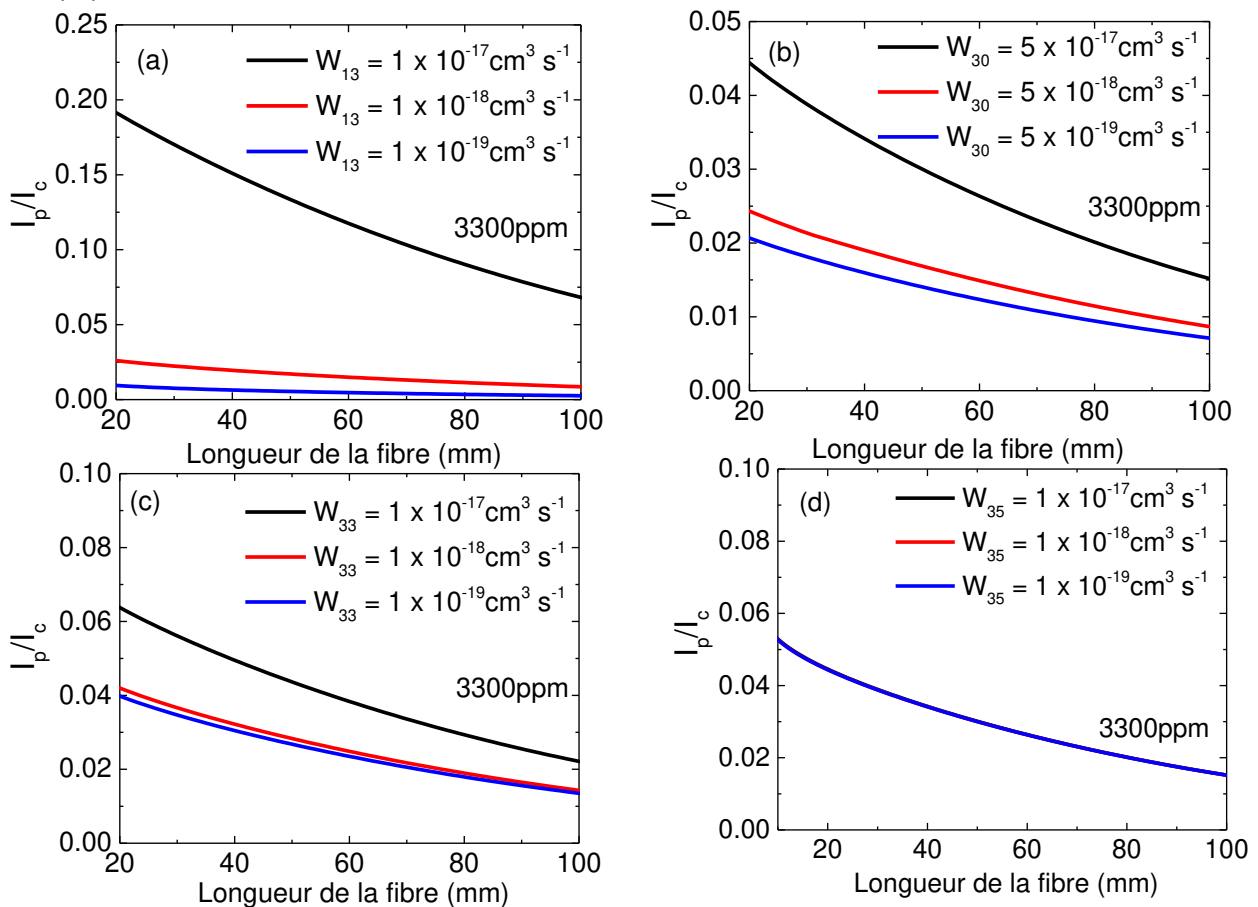


Figure 36 – Dépendance du rapport I_p/I_c en fonction de la longueur de la fibre Er^{3+} et des paramètres de transfert d'énergie W_{13} , W_{33} , W_{30} et W_{35} ($W_{13} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $W_{33} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $W_{30} = 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $W_{35} = 1.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

En prenant une longueur fixe de fibre, on constate que le rapport I_p/I_c augmente à mesure qu'augmentent les paramètres de transfert d'énergie. Par exemple, pour un paramètre de transfert d'énergie W_{13} élevé de $1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ et une longueur de 6 cm, le rapport I_p/I_c augmente d'un facteur 8 par rapport à la valeur de 0.014 obtenue avec le même paramètre de transfert 10 fois moins grand ($W_{13} = 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$). Si au contraire, on divise par 10 ce paramètre de transfert avec $W_{13} = 1 \times 10^{-19} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, on trouve un facteur 3.5 avec la valeur de référence de 0.014. On retrouve donc bien le fait que l'influence des transferts d'énergie sur le rapport I_p/I_c n'est pas linéaire. Enfin, en utilisant le modèle et les différents paramètres du tableau 8, les intensités I_c et I_p ont été tracées en fonction de la longueur de la fibre dopée Er^{3+} (figure 37)

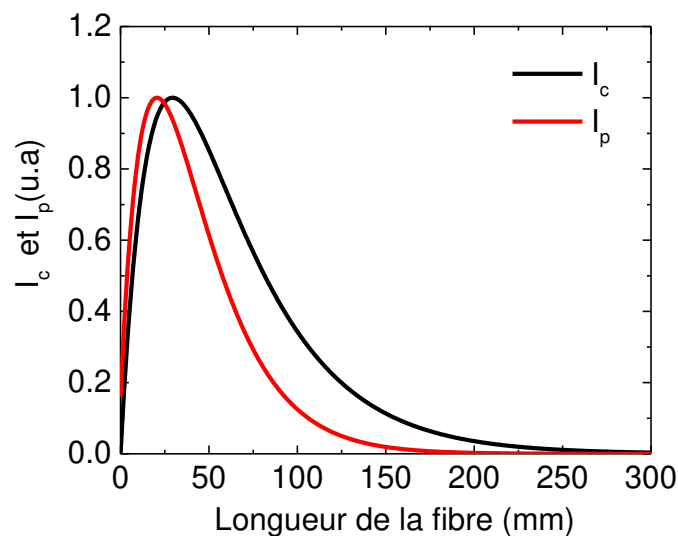


Figure 37 – Intensité I_c et I_p normalisées en fonction de la longueur de la fibre pour un dopage de 3300ppm.

On peut voir sur la figure 37 que I_p augmente jusqu'à atteindre un maximum plus rapidement que I_c et décroît aussi de façon plus rapide. Cette différence est de nouveau due au caractère quadratique du peuplement du niveau émetteur $^4F_{9/2}$ pour I_p et linéaire pour I_c expliqué précédemment. Du fait de l'absorption de la pompe le long de la fibre, la puissance de pompe décroît avec la longueur. Ainsi, la diminution de la puissance de pompe avec la longueur alliée au processus de peuplement quadratique dont est issue I_p explique la diminution plus marquée d' I_p avec la longueur de fibre par rapport à I_c .

4.4 Approche analytique

Il est possible d'obtenir des solutions analytiques pour les émissions à 660 nm I_c et I_p à partir des équations de population à condition de simplifier ces équations en négligeant les termes les plus petits [22].

- **Évolution des populations des niveaux N_3 ($^4I_{9/2}$) et N_4 ($^4F_{9/2}$) pour une excitation à 808 nm en l'absence de sonde IR :**

Le niveau $^4I_{9/2}$ joue un rôle clé dans cette étude car c'est le niveau à partir duquel a lieu l'AEE de la sonde IR. Les évolutions des populations des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} de la Figure 32 nous permettent de négliger la participation des niveaux 4 et 5 dans le peuplement du niveau $^4I_{9/2}$. L'équation (20) peut donc être simplifiée et devient en l'absence de sonde IR:

$$-\frac{N_3}{\tau_3} + \sigma_p \cdot \phi_p \cdot N_0 - 2 \cdot W_{33} \cdot N_3^2 = 0 \quad (28)$$

Pour un flux de pompe faible (de l'ordre de $100W/cm^2$, flux correspondant à nos conditions expérimentales), on peut négliger tout blanchiment du niveau fondamental (N_0) et la population N_3 du niveau $^4I_{9/2}$ s'écrit alors à partir de l'équation (28):

$$N_3 = \frac{1}{4 \cdot W_{33} \cdot \tau_3} \left(-1 + \sqrt{1 + 8 \cdot \sigma_p \cdot \phi_p \cdot N_T \cdot W_{33} \cdot \tau_3^2} \right) \quad (29)$$

Nous avons dans notre cas $\sigma_p = 3.6 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$, $N_T = 0,59 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour un dopage de 3300ppm, $\tau_3 = 0,85 \text{ ms}$ et $W_{33} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 8). Le terme $8 \cdot \sigma_p \cdot \phi_p \cdot N_T \cdot W_{33} \cdot \tau_3^2$ est alors égal à 0.0009 et est donc très petit devant 1. Un développement limité est alors possible pour simplifier l'expression de N_3 et on obtient :

$$N_3 = \sigma_p \cdot \phi_p \cdot N_T \cdot \tau_3 \quad (30)$$

On constate que dans ces conditions le mécanisme d'upconversion T_{33} a une influence négligeable sur la population du niveau $^4I_{9/2}$.

On peut ensuite s'intéresser au niveau N_4 ($^4F_{9/2}$) toujours en l'absence de sonde IR. La population du niveau $^4F_{9/2}$ s'écrit à partir des équations 18 et 19 qui tiennent compte du peuplement du niveau $^4F_{9/2}$ par les niveaux supérieurs (niveau N_5) :

$$N_4 = (A_{54}^R + A_5^{MP}) \cdot \tau_4 \cdot \tau_5 \cdot W_{33} (N_3)^2 \quad (31)$$

En remplaçant N_3 par son expression trouvée précédemment (équation 26), on obtient alors:

$$N_4 = (A_{54}^R + A_5^{MP}) \cdot \tau_4 \cdot \tau_5 \cdot W_{33} (\sigma_p \cdot \phi_p \cdot N_T \cdot \tau_3)^2 \quad (32)$$

On observe dans ce cas une dépendance quadratique de N_4 ($^4F_{9/2}$) avec le flux d'excitation ϕ_p ce qui explique la dépendance quadratique observée expérimentalement entre le flux de pompe et l'intensité d'émission I_p à 660nm issue de l'Upconversion par transferts d'énergie discutée précédemment.

On peut également utiliser ces équations de population pour explorer le cas où le transfert d'énergie T_{33} serait intense :

Le terme $8 \cdot \sigma_p \cdot \Phi_p \cdot N_T \cdot W_{33} \cdot \tau_3^2$ devient alors très grand devant 1 et N_3 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$N_3 = \left(\sqrt{\frac{\sigma_p \cdot \Phi_p \cdot N_T}{2 \cdot W_{33}}} \right) \quad (33)$$

Dans ce cas, la population N_3 varie non plus de façon linéaire avec le flux de pompe, mais en $\sqrt{\Phi_p}$. Si on utilise cette nouvelle expression de N_3 pour trouver la population du niveau ${}^4F_{9/2}$ (N_4), on trouve alors une dépendance linéaire entre la population de ce niveau et le flux de pompe :

$$N_4 = (A_{54}^R + A_5^{MP}) \cdot \tau_4 \cdot \tau_5 \cdot \frac{\sigma_p \cdot \Phi_p \cdot N_T}{2} \quad (34)$$

On voit alors disparaître le mécanisme d'upconversion T_{33} et tout se passe dans ce cas comme si le niveau ${}^4F_{9/2}$ était directement peuplé par la pompe.

- Evolution du rapport des niveaux N_3 (${}^4I_{9/2}$) et N_4 (${}^4F_{9/2}$) pour une excitation à 808 nm avec sonde IR

En se basant sur les équations de population, il est également possible, de décrire le rapport I_c/I_p en introduisant le terme d'AEE de la sonde IR dans les équations des populations des niveaux ${}^4F_{9/2}$ (N_4) et ${}^4I_{9/2}$ (N_3), et en considérant, toujours, le cas d'une faible densité de puissance de pompe. Le signal de conversion I_c issu du niveau ${}^4F_{9/2}$ (N_4) s'écrit alors sous la forme :

$$N_4^{I_c} = \sigma_{AEEs} \cdot \Phi_s \cdot N_3 \cdot \tau_4 \quad (35)$$

Cette équation ne tient pas compte de l'UC T_{33} et donc du peuplement du niveau N_4 par le niveau N_5 puisque dans le système pompe-sonde, la modulation de la sonde permet de filtrer cette contribution. Le rapport I_c/I_p est simplement le rapport entre la population $N_4^{I_c}$ en présence de la sonde (équation 35) et N_4 en l'absence de la sonde (équation 31) :

$$\frac{I_c}{I_p} = \frac{N_4^{I_c}}{N_4} = \frac{\sigma_{AEEs} \cdot \Phi_s \cdot N_3 \cdot \tau_4}{(A_{54}^R + A_5^{MP}) \cdot \tau_4 \cdot \tau_5 \cdot W_{33} (N_3)^2} \quad (36)$$

Et en remplaçant N_3 par son expression (équation 30) on obtient :

$$\frac{I_c}{I_p} = \frac{N_4^{I_c}}{N_4} = \frac{\sigma_{AEEs} \cdot \Phi_s}{(A_{54}^R + A_5^{MP}) \cdot \tau_5 \cdot W_{33} \cdot \sigma_p \cdot \Phi_p \cdot N_T \cdot \tau_3} \quad (37)$$

L'équation 36 montre clairement que le rapport I_c/I_p évolue de façon inversement proportionnelle au flux de pompe, ce qui est en accord avec l'ajustement en P^{-1} des valeurs expérimentales du rapport I_c/I_p présenté précédemment (cf figure 24). De plus, l'équation 36 montre que le rapport I_c/I_p diminue avec la concentration en dopants du fait des dépendances quadratique et linéaire de I_p et I_c avec le flux de pompe respectivement.

5. Conclusion

Une étude spectroscopique a tout d'abord été réalisée sur deux verres sulfures $Ga_5Ge_{20}Sb_5S_{70}$ et $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$, un monocristal de chlorure KPb_2Cl_5 et un verre de fluorure ZBLAN dopés Er^{3+} dans le but d'estimer la possibilité d'une conversion d'énergie par absorption dans l'état excité d'un signal IR à $3.5\mu m$ en un signal à 660 nm . Cette étude spectroscopique a consisté en l'analyse de Judd-Ofelt ainsi que l'étude des spectres d'émission, des déclin de fluorescence et des spectres d'AEE à $3.5\mu m$ dans les différentes matrices. Cette étude spectroscopique montre clairement que la conversion de fréquence est envisageable dans les trois premières matrices, mais pas dans le cas du ZBLAN en raison du faible rendement quantique du niveau $^4F_{9/2}$ et de la courte durée de vie du niveau $^4I_{9/2}$.

Nous avons ensuite réalisé avec succès l'expérience de conversion de fréquence de $3.5\mu m$ vers 660 nm dans les deux verres de sulfures et le monocristal de chlorure KPb_2Cl_5 . Cette expérience de conversion a été réalisée en excitant simultanément les échantillons avec une pompe à 808 nm et une sonde à $3.4\mu m$. L'excitation à 808 nm permet de promouvoir les ions Er^{3+} dans leur niveau excité $^4I_{9/2}$ tandis que la sonde IR rend possible la conversion par une absorption suffisante dans l'état excité du niveau $^4I_{9/2}$ vers le niveau $^4F_{9/2}$, à partir duquel est issue l'émission à 660 nm . Cependant, des mécanismes parasites liés à l'up-conversion par transferts d'énergie entre ions Er^{3+} excités entraînent également une émission parasite à 660 nm (notée I_p) à partir du niveau $^4F_{9/2}$. Ce signal d'Upconversion parasite rajoute du bruit sur la mesure du signal de conversion de fréquence. Le paramètre clé pour caractériser l'efficacité de la conversion de fréquence n'est pas donc pas l'intensité de conversion (notée I_c) à proprement parler, mais le rapport Signal/ bruit qui s'avère être maximal pour le verre de sulfure $Ga_5Ge_{20}Sb_5S_{70}$ dopé Er^{3+} ($S/B= 157$) pour une puissance de pompage de 500 mW à 808 nm .

A la suite de cette étude, nous avons réalisé avec succès la conversion d'un signal IR autour de $3.4\mu m$ en un signal centré à 660 nm dans une fibre de sulfure $Ga_5Ge_{20}Sb_5S_{70}$ dopée Er^{3+} . Nous avons obtenu dans ce cas un rapport signal/bruit de 243 pour une puissance d'excitation de 180 mW à 808 nm . Le gain significatif en termes de rapport sur signal/bruit obtenu avec un échantillon sous forme fibrée par rapport à un échantillon massif montre l'importance d'utiliser un matériau fibré pour ce type de conversion de fréquence. Ainsi, les deux matériaux prometteurs pour la réalisation d'un prototype de capteur tout-optique sont les deux verres de chalcogénures $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$ et $Ga_5Ge_{20}Sb_5S_{70}$ dopée Er^{3+} sous forme fibrée.

Un modèle basé sur la résolution simultanée des équations de population et de propagation de la pompe à 808 nm, de la sonde à 3.4 μ m et de la fluorescence de conversion à 660 nm dans la fibre a été développé. Le but de ce modèle est de prédire le comportement de la fluorescence de conversion provenant de la transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ à 660 nm en fonction des différents paramètres caractéristiques de la matrice dopée Er^{3+} ainsi que des conditions expérimentales, à savoir entre autres le flux de pompage, la concentration en dopants, les pertes de propagation dans la fibre et la longueur de la fibre. Les résultats du modèle ont été comparés avec succès avec les mesures expérimentales. Le modèle en lui-même montre notamment que les pertes de propagation à la longueur de conversion de 660nm joue un rôle prépondérant et implique l'existence d'une longueur optimale de fibre pour la conversion. Cette longueur optimale varie avec la concentration en dopant et vaut par exemple 4 cm pour un dopage de 500ppm. On peut ainsi déduire du modèle qu'une fibre optimisée devrait avoir une concentration de l'ordre de 3000ppm et une longueur de l'ordre de 3 cm.

Des approches analytiques ont également été mises en évidence dans le but d'expliquer en termes simples les évolutions des populations des niveaux d'énergie N_3 (${}^4I_{9/2}$) et N_4 (${}^4F_{9/2}$) mis en jeu dans le mécanisme de conversion de fréquence par AEE et aussi pour exprimer la dépendance du rapport I_c/I_p en fonction de la puissance de pompe.

6. Bibliographie

- [1] D. L. Dexter, «A Theory of sensitized Luminescence in Solids», J. Chem. Phys. Vol 21 N5, 833 (1953).
- [2] M. Inokuti and F. Hirayama, «Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence», J. Chem. Phys. Vol 43 N6 (1965).
- [3] F. Auzel, «Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre» C.R. Acad. Sci. Paris, vol. 262, pp. 1016-1019 (1966).
- [4] F. Auzel, «Materials and devices using double pumped phosphors with energy transfer» Proceedings of the IEEE, vol. 61, N 6 (1973).
- [5] N. Bloembergen, «Solid state infrared quantum counters» Physical Review Letters, vol. 2, (1959)
- [6] J.S. Chivian, W.E. Case, D.D. Eden, « The photon avalanche: A new phenomenon in Pr³⁺-based infrared quantum counters » Appl. Phys. Lett. 35, 124 (1979).
- [7] A.W. Kueny, W.E. Case, M.E. Koch, « Nonlinear-optical absorption through photon avalanche » J. Opt. Soc. Am. B 6, 639 (1989).
- [8] R. Scheps, «Upconversion in Er³⁺:YAlO₃ produced by metastable state absorption» Optical Materials, vol. 7, pp. 75-88 (1997).
- [9] L. Shi, Q. Shen, Z. Qiu, «Concentration-dependent upconversion emission in Er-doped and Er/Yb-codoped LiTaO₃ polycrystals» Journal of luminescence, vol. 148, pp. 94-97 (2014).
- [10] M. R. Brown and W. A. Shand, «Infrared Quantum Counter Action in Er-Doped Fluoride Lattices, » Phys. Rev. Lett. 12 (13), 367–369 (1964).
- [11] M.R. Brown, W.A. Shand, «Infrared Quantum Counter action in Pr-doped fluoride lattices» Physical Review Letters, vol. 11 .N8,(1963).
- [12] K. Kadono, T. Yazawa, S. Jiang, J. Porque, B.C. Hwang, N. Peyghambarian, «Rate equation analysis and energy transfer of Er³⁺-doped Ga₂S₃-GeS₂-La₂S₃ glass» Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 331, pp. 79-90 (2003).
- [13] F. Prudenzano, L. Mescia, L. Allegretti, M. De Sario, F. Smektala, V. Moizan, V. Nazabal, J. Troles, J.L. Doualan, G. Canat, J.L. Adam, B. Boulard, «Simulation of mid-IR amplification in Er³⁺ -doped chalcogenide microstructured optical fiber» Optical Materials, vol. 31, pp. 1292-1295 (2009).
- [14] A.M. Tkachuka, S.E. Ivanova, M.-F. Joubert, Y. Guyot, L.I. Isaenko, V.P. Gapontsev, « Upconversion processes in Er³⁺: KPb₂Cl₅ laser crystals », Journal of Luminescence 125, 271–278, (2007).

- [15] C. Labbé, J.L. Doualan, R. Moncorgé, A. Braud, P. Camy, « Excited-state absorption and fluorescence dynamics of $\text{Er}^{3+}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$ » *Optical materials*, vol. 9, 279-288 (2018).
- [16] B. Judd, «Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions» *Physical Review*, vol. 127, n°13 (1962).
- [17] G. Ofelt, «Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions» *the Journal of Chemical Physics*, vol. 37 (1962).
- [18] M. Weber, «Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3 » *Physical Review*, vol. 157, N 12 (1967).
- [19] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne, «Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} » *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, p. 3797 (1965).
- [20] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, «Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 » (1977).
- [21] A. Kaminskii, *Laser crystal: their physics and properties*, New-York: Springer-Verlag (1990).
- [22] Anne laure Pélé, « Conversion d'énergie dans des matériaux dopés terres rares pour capteur tout optique de gaz »Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie (2015).
- [23] A. M. Tkachuk, S. É. Ivanova, L. I. Isaenko, A. P. Yelisseyev, M.-F. Joubert, Y. Guyot, and S. Payne, «Spectroscopic Studies of Erbium-Doped Potassium–Lead Double Chloride Crystals $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$: 1. Optical Spectra and Relaxation of Excited States of the Erbium Ion in Potassium–Lead Double Chloride Crystals, » *Optics and Spectroscopy*, Vol. 95, No. 5, pp. 722–740 (2003).
- [24] J. Adam, «Lanthanides in Non-Oxides Glasses, » *Chemical Review*, vol. 102, pp. 2461-2476 (2002).
- [25] D.E. McCumber, «Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra» *Physical Review*, vol. 136, n 14A (1964).
- [26] W.F. Krupke, M.D. Shinn, J.E. Marion, J.A. Caird, S.E. Stokowski, «Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium-doped gadolinium scandium gallium garnet» *Journal of the Optical Society of America*, vol. 3, p. 102 (1986).
- [27] W.L. Barnes, R.I. Laming, E.J. Tarbox, P.R. Morkel, «Absorption and emission cross section of Er^{3+} doped silica fibers» *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 27, p. 1004 (1991).
- [28] S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, L. Kway, W.F. Krupke, «Infrared Cross-Section Measurements for Crystals Doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} » *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 28, n 111, p. 2619 (1992).
- [29] Virginie Moizan, «Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures» Thèse de l'Université de Rennes (2008).

[30] Alban Ferrier, « Croissance et caractérisation de chlorures et bromures monocristallins dopés par des ions de terres rares pour l'amplification optique dans l'infrarouge moyen » Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie (2006).

[31] T. Schweizer, D.J. Brady and D.W. Hewak, «Fabrication and spectroscopy of erbium doped gallium lanthanum sulphide glass fibres for mid-infrared laser applications» Optics express, vol. 1, n 4, p. 102 (1997).

[32] F. Prudenzano, L. Mescia, L. Allegretti, M. De Sario, T. Palmisano, F. Smektala, V. Moizan, V. Nazabal, J. Troles, «Design of Er³⁺ - doped chalcogenide glass laser for MID-IR application» Journal of Non-Crystalline Solids, 355, 1145–1148 (2009).

Chapitre III : Source infrarouge dopée TR³⁺ pour la détection du méthane

1. Introduction.....	91
2. Étude spectroscopique du Pr³⁺ - Yb³⁺; ZBLAN.....	94
2.1 Introduction	94
2.2 Caractérisation spectroscopique du ZBLAN : Pr ³⁺ - Yb ³⁺	96
2.2.1 Mécanismes de transfert d'énergie:	96
2.2.2 Spectroscopie d'émission	97
2.2.3 Dynamique de fluorescence	99
2.3 Modélisation du codopage Yb ³⁺ - Pr ³⁺ dans la matrice ZBLAN.....	101
2.3.1 Approche stationnaire	102
2.3.2 Approche dynamique	108
2.3.3 Mesure directe de la population du niveau ¹ G ₄	110
2.3.4 Mesure de la fluorescence autour de 3.5 μm d'une fibre ZBLAN :Yb,Pr	112
3. Étude spectroscopique de verres de chalcogénures dopés Pr³⁺ comme source IR autour de 3.5 μm.....	113
3.1 Spectroscopie des verres de chalcogénures dopés Pr ³⁺	113
3.1.1 Analyse de Judd-Ofelt	114
3.1.2 Spectroscopie d'émission de la transition ¹ G ₄ → ³ F ₄ + ³ F ₃ autour de 3.4μm dans des verres de chalcogénures dopés Pr ³⁺	116
3.1.3 Durée de vie du niveau excité ¹ G ₄	117
3.2 Modélisation d'une fibre émettant autour de 3.5 μm dans des verres de chalcogénures dopés Pr ³⁺	117
3.2.1 Modèle	117
3.2.2 Comparaison entre modèle et expérience.....	122
3.3 Étude de la transition ³ H ₆ → ³ H ₅ dans des verres de chalcogénures dopés Pr ³⁺	124
3.3.1 Étude spectroscopique de la transition ³ H ₆ → ³ H ₅	124
3.3.2 Durée de vie du niveau excité ³ H ₆	126
3.4 Modélisation de l'émission liée à la transition ³ H ₆ → ³ H ₅ dans des verres de chalcogénures dopés Pr ³⁺	127
3.5 Courbes d'atténuation dans des fibres de chalcogénures dopées Pr ³⁺	130
4. Spectroscopie des verres de chalcogénures dopés Dy³⁺	132
4.1 Analyse de Judd-Ofelt dans des chalcogénures dopés Dy ³⁺	132
4.2 Spectroscopie d'émission à 3μm dans les verres de chalcogénures dopés Dy ³⁺ ..	134

4.3 Durée de vie	135
4.4 Courbes d'atténuation dans des fibres de chalcogénures dopées Dy³⁺	136
4.5 Modélisation de l'émission à partir du niveau ⁶H_{13/2} dans des verres de sélénures dopés Dy³⁺	137
5. Tests des sources IR pour la détection du CH₄	140
6. Conclusion	143
7. Bibliographie	146

1. Introduction

Comme évoqué dans les chapitres précédents, le détecteur tout-optique que nous souhaitons développer dans ce travail de thèse est basé sur l'absorption IR de ce gaz.

Dans le domaine [1.5 - 4 μm], le CH_4 possède plusieurs bandes d'absorption (figure 1): l'une à 2.3 μm et l'autre autour de 3.4 μm . L'absorption la plus intense centrée à 3.4 μm est celle utilisée dans le cadre de ce travail.

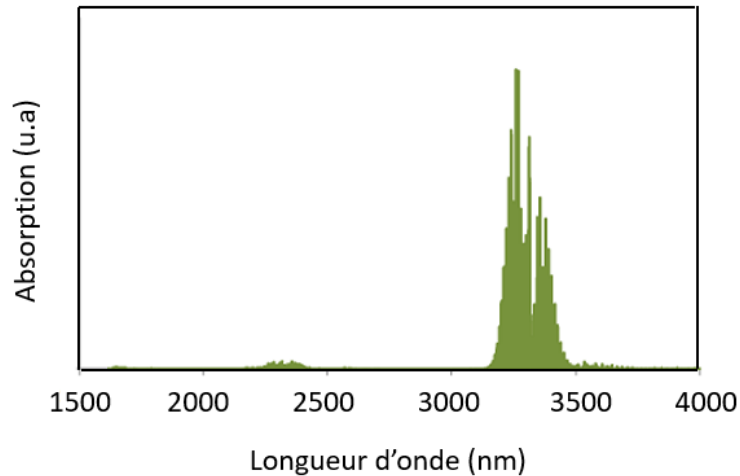


Figure 1 – Bandes d'absorption du méthane dans le domaine IR [1500-4000] nm.

Le chapitre II a montré que la conversion de fréquence nécessaire pour réaliser un capteur tout-optique de méthane était validée. Il nous faut donc désormais développer une source de fluorescence fibrée émettant autour de 3.4 μm . Plusieurs ions de terres rares émettent dans la gamme de 2.7 à 4.2 μm , comme le montre la figure 2 avec quatre transitions possibles.

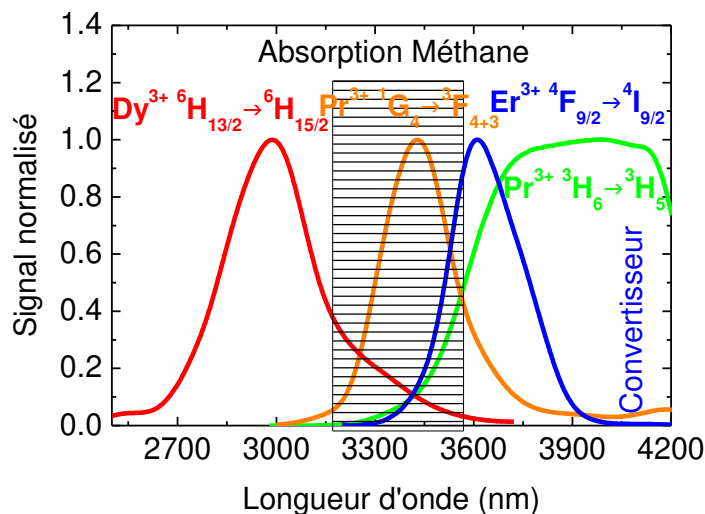


Figure 2 – Émission dans l'IR de certains ions de terres rares dans la bande d'absorption du méthane.

Les trois ions terres rares Pr^{3+} , Dy^{3+} et Er^{3+} possèdent des bandes d'émissions larges qui recouvrent la bande d'absorption du méthane autour de $3.4 \mu\text{m}$ ce qui en fait des ions candidats pour sonder l'absorption de ce gaz.

De façon générale, une source de fluorescence IR à partir de fibres dopées TR^{3+} possède différents avantages par rapport aux sources infrarouges commerciales actuellement disponibles :

- La possibilité de mettre en forme la source IR sous forme de fibre optique couplé à une pompe également fibrée permet de déporter la source sur de très longues distances, (cf chapitre I).
- La présence de larges bandes d'émission IR permet potentiellement la détection de plusieurs gaz de manière différentielle avec la même fibre d'émission (figure 2).
- Une brillance supérieure aux sources de type corps noir actuellement commercialisées.
- Un coût compétitif par rapport aux sources actuellement commercialisées type QCL (Quantum Cascade Laser).

Le tableau 1 récapitule les différentes sources existantes pour la réalisation de détecteurs optiques avec leurs avantages et inconvénients respectifs:

Source	Corps noir	LED	QCL	Fibre dopée TR^{3+}
Brillance	+	++	+++	++
Coût	Faible	intermédiaire	Élevé	Intermédiaire/ faible
Opération à distance	Non	Non	Non	Oui
Puissance émise dans la bande d'intérêt	$1\mu\text{W}$	$10\mu\text{W}$	$50\mu\text{W}$	$100\mu\text{W}$

Tableau 1 – Comparaison entre les sources IR existantes et les fibres dopées TR^{3+}

Parmi les trois ions Pr^{3+} , Dy^{3+} et Er^{3+} mentionnés précédemment comme candidats pour sonder l'absorption du CH_4 , le cas de l' Er^{3+} et de sa transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ autour de $3.6 \mu\text{m}$ semble particulièrement intéressant car très résonant avec l'absorption du méthane. Cette transition a déjà fait l'objet d'un effet laser dans des fibres ZBLAN en utilisant un schéma de pompage à deux longueurs d'onde [1] [2]. Ce schéma de pompage par up conversion nécessite l'utilisation de deux sources de pompage à deux longueurs d'onde distinctes à $1.97\mu\text{m}$ et 980nm (figure 3(a)), ce qui rend le montage complexe. Dans le cas du Pr^{3+} et du Dy^{3+} (figure 3(b, c, d)), la fluorescence autour de $3.5\mu\text{m}$ ne nécessite qu'une seule source de pompage, rendant par la même le montage d'excitation plus simple.

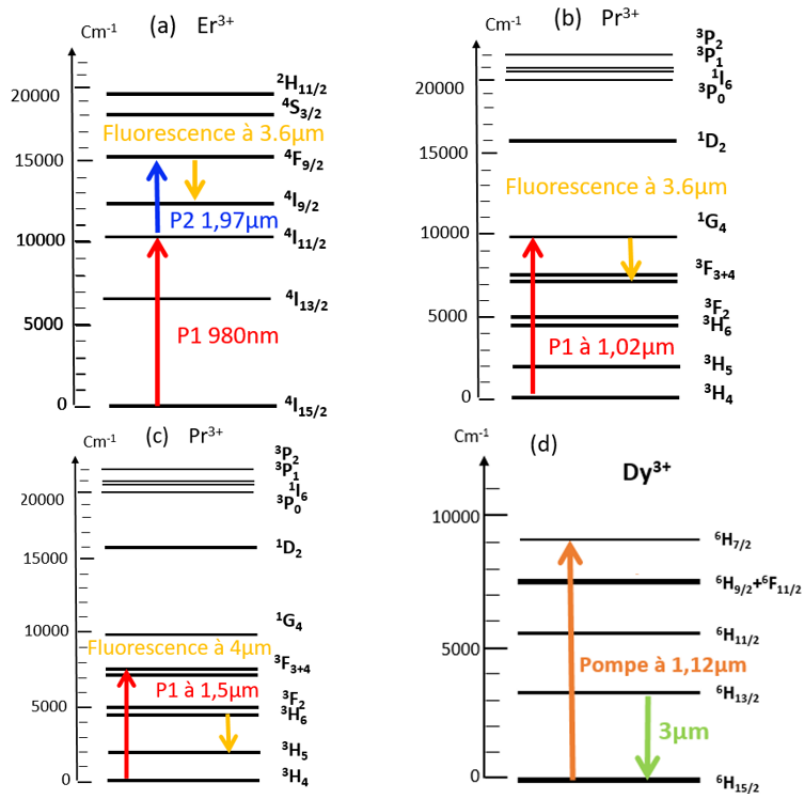


Figure 3 – Schéma de fluorescence autour de 3.6µm avec (a) l’ion Er³⁺ utilisant deux sources de pompe, (b)(c) l’ion Pr³⁺et (d) l’ion Dy³⁺.

Nous avons donc réalisé une étude spectroscopique détaillée de deux des transitions de l’ion Pr³⁺ $^1G_4 \rightarrow ^3F_{3+4}$ et $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ susceptibles d’émettre autour de 3.5µm et de la transition $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ du Dy³⁺. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons une étude approfondie de la transition $^1G_4 \rightarrow ^3F_{3+4}$ de l’ion Pr³⁺ dans un verre ZBLAN. Bien que cette matrice ne soit pas la meilleure pour obtenir un bon rendement quantique du niveau 1G_4 (énergie de phonon plus élevée que les chalcogénures) nous avons voulu étudier l’émission de ce niveau non seulement pour son émission à 3.5µm mais également pour son émission à 1.3µm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_5$). En effet, cette dernière transition est particulièrement intéressante pour le développement d’amplificateur fibré pour les télécommunications.

Néanmoins, le premier problème que se pose est que la transition en absorption $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ depuis le niveau fondamental est très faible. Donc l’utilisation d’un codopage avec l’Yb³⁺ permet de mettre à profit le transfert d’énergie depuis le niveau $^2F_{5/2}$ de l’Yb³⁺ pour garantir un peuplement efficace du niveau 1G_4 et par conséquent une émission autour de 3.6µm depuis ce niveau. Nous avons ainsi étudié en détail les différents processus de transfert d’énergie existants dans le couple Yb³⁺- Pr³⁺ suite à une excitation des ions Yb³⁺. Afin de déterminer les valeurs de ces différents paramètres de transferts d’énergie, nous avons mené une comparaison entre d’une part une simulation et d’autre part des résultats expérimentaux dans le cadre d’une approche stationnaire, mais également dans une approche dynamique.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de l'émission dans le moyen-IR des ions Pr^{3+} et Dy^{3+} dans des verres de chalcogénures. Dans cette partie, les transitions $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{3+4}$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ du Pr^{3+} et $^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ du Dy^{3+} sont étudiées suite à des excitations respectivement à 1020nm, 1,5 μm et 1.12 μm . La fluorescence de ces transitions dans le MIR autour de 3.6 μm dans des fibres sulfure et séléniure est caractérisée expérimentalement et est comparée à une simulation.

2. Étude spectroscopique du Pr^{3+} - Yb^{3+} : ZBLAN

2.1 Introduction

Comme précisé précédemment, nous avons étudié de façon détaillée la spectroscopie du ZBLAN codopé Yb^{3+} - Pr^{3+} avec pour but spécifique la quantification des mécanismes de transferts d'énergie entre ces deux ions terres rares suite à une excitation directe des ions Yb^{3+} . Nous avons ainsi développé deux approches expérimentales distinctes pour quantifier ces paramètres de transferts en lien avec un modèle théorique. Le but de cette démarche est notamment de déterminer les concentrations optimales en Yb^{3+} et Pr^{3+} pour maximiser l'émission du niveau $^1\text{G}_4$ du Pr^{3+} et pour ensuite comparer cette matrice à d'autres candidats comme source IR autour de 3.6 μm pour la détection du méthane.

Comme évoqué précédemment, la nécessité de codoper l'ion Pr^{3+} avec l'ion Yb^{3+} vient de la faible absorption de la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ qui est connue pour être peu efficace dans de nombreuses matrices [3]. La figure 4 montre le spectre d'absorption calibré en section efficace de l'ion Pr^{3+} dans le ZBLAN (enregistré avec un échantillon dopé avec 5000ppm Pr^{3+}). Le dispositif expérimental utilisé est le même que dans le chapitre II (voir II-Paragraphe 2.1.2). On constate que la section efficace d'absorption de la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ est effectivement très faible et est de l'ordre de 4.10^{-22} cm^2 rendant l'excitation directe de ce niveau peu efficace. On observe également sur la figure 5 le spectre d'absorption de l' Yb^{3+} avec une section efficace d'absorption de $1.19 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 974nm soit 30 fois plus que pour la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$.

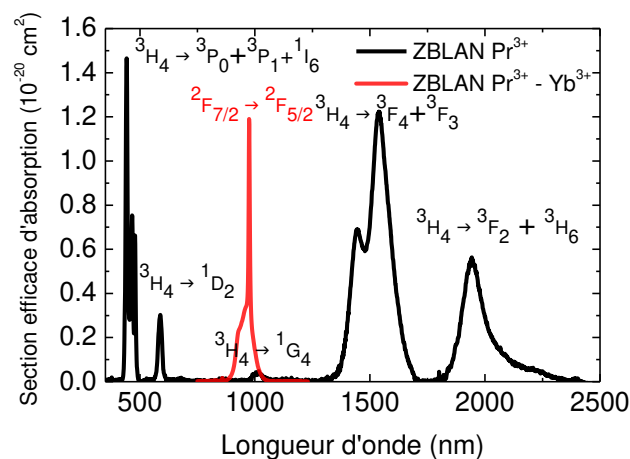


Figure 4 – Spectre d'absorption calibré en section efficace du ZBLAN: Pr^{3+} .

Le codopage $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ a déjà été étudié dans la littérature afin de tirer profit des transferts d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} dans différents matériaux tels que LaF_3 [4], YF_3 [5], SrF_2 [6], LiYF_4 [7], $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [8], $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ [9] et des verres [10] pour diverses applications. Parmi ces applications on peut citer l'up conversion (conversion vers les hautes fréquences) et la down conversion (conversion vers les basses fréquences) avec pour but l'augmentation du rendement des cellules solaires [11] [12] [13] [14]. Le processus d'avalanche dans le codopage $\text{Pr}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ a également été étudié dans des matériaux hôtes tels que YLF [15] [16] et BaY_2F_8 [17]. Comme présenté au chapitre II (Paragraphe 1.3.1) ce processus implique à la fois des mécanismes de transfert d'énergie et d'AEE. Ce type de pompage original conduit à une forte émission par up conversion sans absorption résonnante à partir du niveau fondamental.

S.Jackson et al. ont montré que la transition ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_3$) autour de $3,6 \mu\text{m}$ était non seulement intéressante, mais qu'elle pouvait donner lieu à un effet laser [18]. L'autre intérêt du niveau $^1\text{G}_4$ est la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ qui donne lieu à une émission dans le proche infrarouge à $1,3 \mu\text{m}$ qui continue à susciter beaucoup d'intérêt pour le développement de nouveaux amplificateurs optiques pour les télécommunications [19].

La figure 5 précise le schéma d'excitation envisagé avec tout d'abord une excitation du niveau $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) à 980nm , suivi d'un transfert d'énergie résonnant vers le niveau $^1\text{G}_4$. S'ensuit l'émission autour de $3.6 \mu\text{m}$ vers le niveau inférieur $^3\text{F}_{3+4}$ qui nous intéresse. [20].

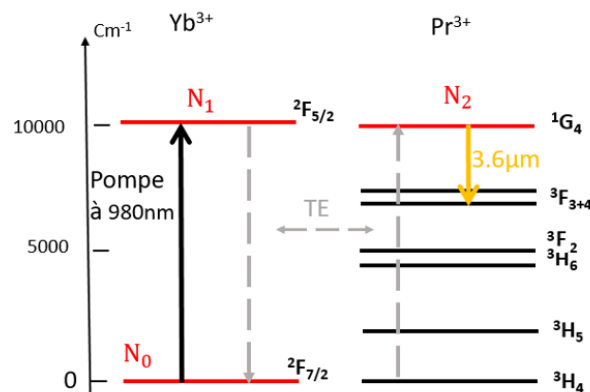


Figure 5 – Mécanisme de transfert d'énergie entre l'ion Yb^{3+} et le Pr^{3+} suite à une excitation du niveau $^2\text{F}_{5/2}$ de l' Yb^{3+}

Dans le cadre de cette étude du codopage $\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$ dans le ZBLAN, six échantillons massifs de ce verre ont été préparés. Ces échantillons ont tous la même géométrie avec en particulier la même épaisseur de 3 mm . Pour chaque triplet d'échantillons, nous avons le même dopage en Pr^{3+} et trois dopages différents en Yb^{3+} comme le montre le tableau 2. La faible valeur des concentrations en ions Pr^{3+} permet de garantir que la durée de vie du niveau émetteur $^1\text{G}_4$ est peu affectée par les relaxations croisées qui viennent réduire la population du niveau $^1\text{G}_4$. En outre, la proximité des deux

valeurs de 0.15% et 0.2% Pr^{3+} permet d'étudier l'influence d'une telle variation sur les propriétés d'émission de ces matériaux.

ZBLAN	
0.15% Pr^{3+}	1.5% Yb^{3+}
	0.825% Yb^{3+}
	0.45% Yb^{3+}
0.2% Pr^{3+}	2% Yb^{3+}
	1.1% Yb^{3+}
	0.6% Yb^{3+}

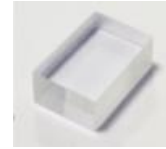


Tableau 2 – Dopages des échantillons massifs de ZBLAN Yb^{3+} - Pr^{3+} .

2.2 Caractérisation spectroscopique du ZBLAN : Pr^{3+} - Yb^{3+}

2.2.1 Mécanismes de transfert d'énergie:

Deux mécanismes de transferts d'énergie sont dominants dans le système Yb^{3+} - Pr^{3+} suite à l'excitation des ions Yb^{3+} . Ces mécanismes de transferts sont présentés sur la figure 6 :

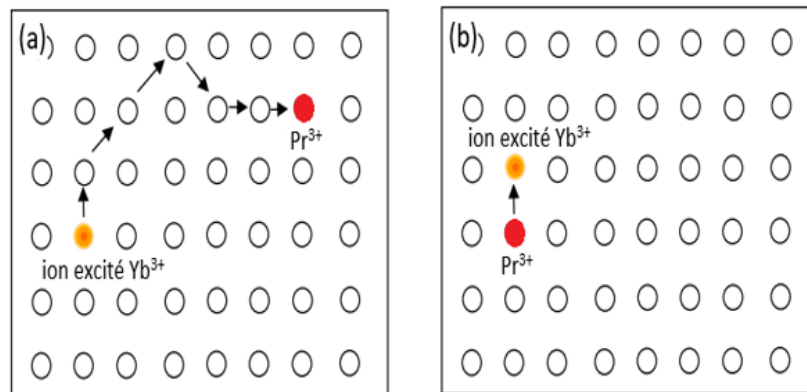


Figure 6 – Mécanismes de transferts d'énergie dominants dans le système Yb^{3+} - Pr^{3+} suite à l'excitation d' Yb^{3+} (a) transfert d'énergie vers le Pr^{3+} assisté par migration entre ions Yb^{3+} (b) Rétro transfert du Pr^{3+} vers Yb^{3+}

- (a) Transfert d'énergie vers le Pr^{3+} assisté par migration entre Yb^{3+} :

Comme le montre le tableau 2, les codopages utilisés dans cette étude sont dominés par les ions Yb^{3+} . En effet, les échantillons possèdent entre 3 et 10 fois plus d'ions Yb^{3+} que d'ions Pr^{3+} . Avec de telles concentrations en Yb^{3+} , la probabilité est plus grande pour un ion Yb^{3+} excité de transférer son énergie vers un autre ion Yb^{3+} que vers un ion Pr^{3+} . On assiste donc à une migration d'énergie entre ions Yb^{3+} avant qu'il y ait transfert vers le Pr^{3+} . Comme le montre la figure 6(a), l'énergie d'excitation passe d'un ion Yb^{3+} vers un autre ion Yb^{3+} voisin jusqu'à arriver à un ion Pr^{3+} suffisamment proche pour

que le processus de transfert soit efficace. On parle alors de transfert d'énergie assisté par migration [21] [22] [23].

- (b) Rétro transfert du Pr³⁺ vers l'Yb³⁺ :

Le rétro-transfert de l'ion Pr³⁺ vers l'ion Yb³⁺ est également un processus probable puisqu'il y a résonance en énergie entre la transition d'émission (¹G₄ → ³H₄) du Pr³⁺ et la transition en absorption de l'Yb³⁺ (²F_{7/2} → ²F_{5/2}).

D'une manière générale, le transfert et le rétro transfert entre les deux niveaux Yb³⁺ (²F_{5/2}) et Pr³⁺ (¹G₄) sont similaires au cas du couple d'ions Tm³⁺ (³F₄) et Ho³⁺ (⁵I₇) étudié dans la littérature [24] [25] [26]. En effet, ce couple d'ions est lié par un transfert d'énergie directe et un rétro transfert et ces deux processus de transferts réciproques créent une forme d'équilibre thermodynamique entre ces deux niveaux d'énergie. Dans le cas du couple d'ions Yb³⁺ (²F_{5/2}) et Pr³⁺ (¹G₄) cet équilibre est encore plus manifeste puisque l'écart d'énergie entre ces deux niveaux est plus faible que dans le cas du Tm³⁺ (³F₄) - Ho³⁺ (⁵I₇).

2.2.2 Spectroscopie d'émission

Dans le but de caractériser l'émission du niveau ¹G₄, des spectres d'émission ont été enregistrés sur la gamme spectrale [950-1550] nm avec les différents échantillons présentés dans le tableau 2. Pour tous les échantillons, les spectres d'émission ont été enregistrés dans la même configuration que celle présentée dans le chapitre II (Paragraphe 2.2.1), en utilisant un détecteur InGaAs pour la gamme spectrale [950-1550] nm et un filtre passe-haut à 950 nm pour filtrer les émissions parasites et le signal laser de pompe. Les spectres d'émission ont été enregistrés suite à une excitation du niveau ²F_{5/2} de l'ion Yb³⁺ à 930 nm par un laser Sa : Ti dont l'intensité est modulée pour s'affranchir, via une détection synchrone, des signaux parasites pouvant affecter la mesure.

Les deux principales transitions des niveaux ¹G₄ et ²F_{5/2} peuvent être observées suite à l'excitation de l'Yb³⁺ à 930 nm (Figure 7). Une large bande d'émission de l'Yb³⁺ autour de 1 μm est attribuée à la transition ²F_{5/2} → ²F_{7/2} et une seconde bande large mais d'intensité plus faible autour de 1,3 μm est associée à la transition ¹G₄ → ³H₅ du Pr³⁺. L'émission IR autour de 1.3 μm du Pr³⁺ constitue une première preuve du transfert d'énergie de l'Yb³⁺ vers le Pr³⁺.

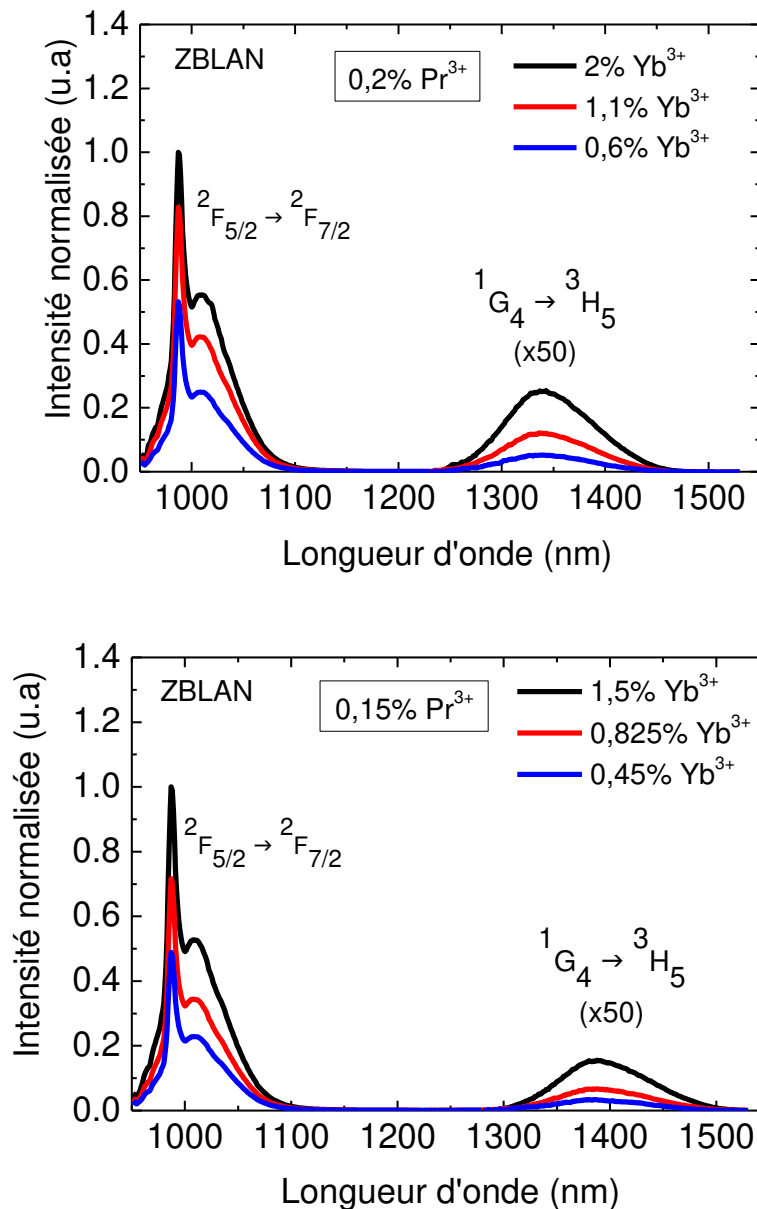


Figure 7 – Spectres d'émission normalisés des échantillons ZBLAN codopés Yb³⁺ - Pr³⁺ suite à une excitation du niveau ²F_{5/2} à 930nm dans le ZBLAN: 0.15%Pr³⁺-x%Yb³⁺ (x=1.5, 0.825, 0.45) et ZBLAN: 0.2%Pr³⁺-x%Yb³⁺ (x=2, 1.1, 0.6).

Pour la même concentration en Pr³⁺ et des concentrations différentes en Yb³⁺, comme attendu on observe que l'émission de l'Yb³⁺ diminue proportionnellement avec la concentration en Yb³⁺.

L'émission autour de 1.3µm du Pr³⁺ suit la même tendance pour une même concentration en Pr³⁺ et diminue à mesure que la concentration en ions Yb³⁺ diminue. Cette chute illustre le fait que le transfert de l'Yb³⁺ vers le Pr³⁺ perd en efficacité lorsque la concentration en ions Yb³⁺ diminue.

Il est à noter que le seul fait que cette émission du Pr³⁺ autour de 1.3µm soit observée est lié à la faible énergie de phonon ($\hbar\omega=550\text{ cm}^{-1}$) des fluorures auxquels appartient le ZBLAN. En effet, si on prend le cas d'autres matrices tels que les oxydes où l'énergie de phonon dépasse 1000 cm⁻¹, cette émission

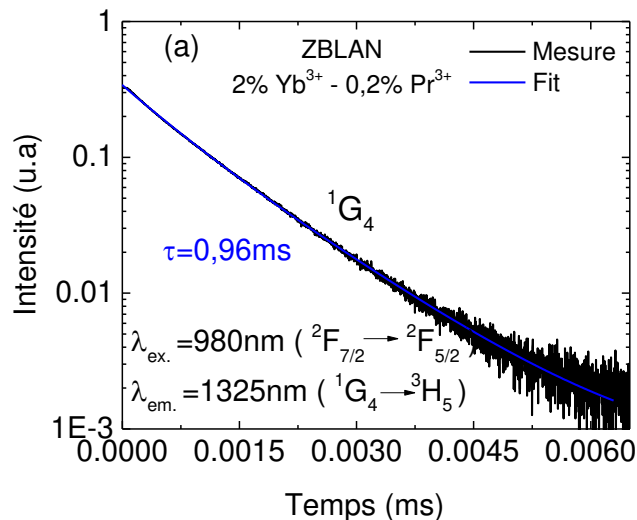
n'est pas observée car lorsque le niveau 1G_4 est excité, il se désexcite rapidement par relaxation multiphonon vers le niveau inférieur 3F_4 .

2.2.3 Dynamique de fluorescence

Les durées de vie des niveaux $^2F_{5/2}$ et 1G_4 des ions Yb^{3+} et Pr^{3+} dans le ZBLAN ont été déterminées à partir de l'enregistrement des déclin de fluorescence suite à une excitation directe du niveau $^2F_{5/2}$. Comme expliqué dans le chapitre II, dans le cas où le niveau d'énergie étudié est le siège de transferts d'énergie, alors le déclin de fluorescence peut être non-exponentiel. Dans ce cas on privilégie la mesure d'une valeur moyenne de durée de vie " τ " donnée par l'expression suivante :

$$I(t) = \frac{1}{I_0} \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (1)$$

Pour l'enregistrement des déclin de fluorescence, le même montage expérimental que dans le chapitre II (Paragraphe 2.4) a été utilisé. La figure 8 montre des exemples de déclin de fluorescence des deux niveaux $^2F_{5/2}$ et 1G_4 obtenus avec le ZBLAN : 2% Yb^{3+} - 0.2% Pr^{3+} . La première remarque importante que l'on puisse faire est que la même valeur de durée de vie est enregistrée pour les deux niveaux $^2F_{5/2}$ et 1G_4 et vaut dans le cas de cet échantillon 960 μ s. Le fait que ces deux durées de vie soient identiques est lié aux deux transferts d'énergie évoqués précédemment, le transfert de l' Yb^{3+} vers le Pr^{3+} et le rétro transfert (transfert inverse) du Pr^{3+} vers l' Yb^{3+} créant un système couplé en équilibre thermique. Cet équilibre thermique a pour conséquence que les durées de vie des deux niveaux $^2F_{5/2}$ et 1G_4 sont très proches dans chaque échantillon comme le montre le tableau 3. Comme évoqué précédemment, on retrouve ce type d'équilibre thermique entre niveaux dans le codopage Ho^{3+} - Tm^{3+} [25] [26].



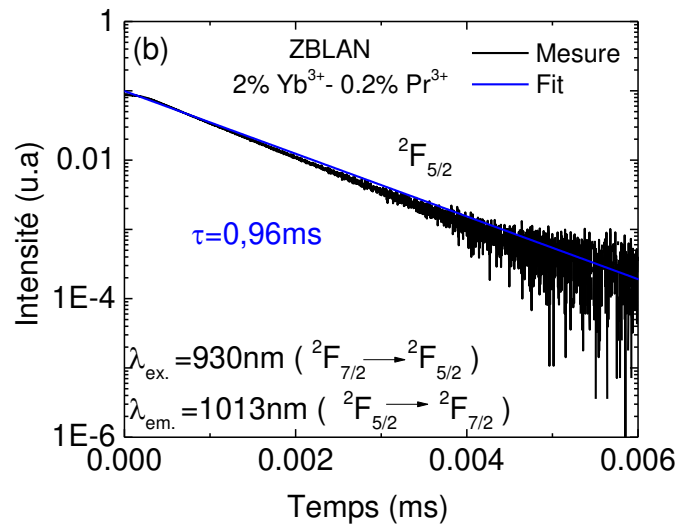


Figure 8 – Déclins de fluorescence du niveau 1G_4 (a) et $^2F_{5/2}$ (b) dans le ZBLAN:2%Yb $^{3+}$ - 0.2%Pr $^{3+}$ suite à une excitation du niveau $^2F_{5/2}$ de l'Yb $^{3+}$.

ZBLAN			
% Pr $^{3+}$	% Yb $^{3+}$	τ (μ s) $^2F_{5/2}$	τ (μ s) 1G_4
0% Pr $^{3+}$	% Yb $^{3+}$	2130	-
% Pr $^{3+}$	0% Yb $^{3+}$	-	100
0,15%Pr $^{3+}$	1,5%Yb $^{3+}$	1200	1220
	0,825%Yb $^{3+}$	1340	1250
	0,45%Yb $^{3+}$	1500	1280
0,2%Pr $^{3+}$	2%Yb $^{3+}$	960	961
	1,1%Yb $^{3+}$	1200	1160
	0,6%Yb $^{3+}$	1350	1170

Tableau 3 – Durées de vie des niveaux 1G_4 et $^2F_{5/2}$ dans le ZBLAN: Yb $^{3+}$ - Pr $^{3+}$ suite à une excitation du niveau $^2F_{5/2}$ de l'Yb $^{3+}$.

Outre la similarité des durées de vie des niveaux $^2F_{5/2}$ et 1G_4 , on observe une diminution attendue des durées de vie avec l'augmentation de la concentration en Yb $^{3+}$. En effet, plus la concentration en Yb $^{3+}$ augmente, plus le niveau $^2F_{5/2}$ est affecté par le transfert d'énergie vers le Pr $^{3+}$ entraînant une chute de la durée de vie.

Les résultats de cette étude spectroscopique des niveaux 1G_4 (Pr^{3+}) et $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) suite à une excitation des ions Yb^{3+} pourront être comparés à un modèle basé sur la résolution des équations de population. Dans la partie suivante, la modélisation du codopage Pr^{3+} - Yb^{3+} est présentée avec pour but la détermination des paramètres de transferts d'énergie et le calcul de la population dans le niveau 1G_4 du Pr^{3+} . La comparaison entre la simulation et les mesures expérimentales est faite à la fois dans une approche stationnaire (étude des intensités d'émissions du Pr^{3+} et de Yb^{3+}), mais également dans une approche dynamique (déclins de fluorescence).

2.3 Modélisation du codopage Yb^{3+} - Pr^{3+} dans la matrice ZBLAN

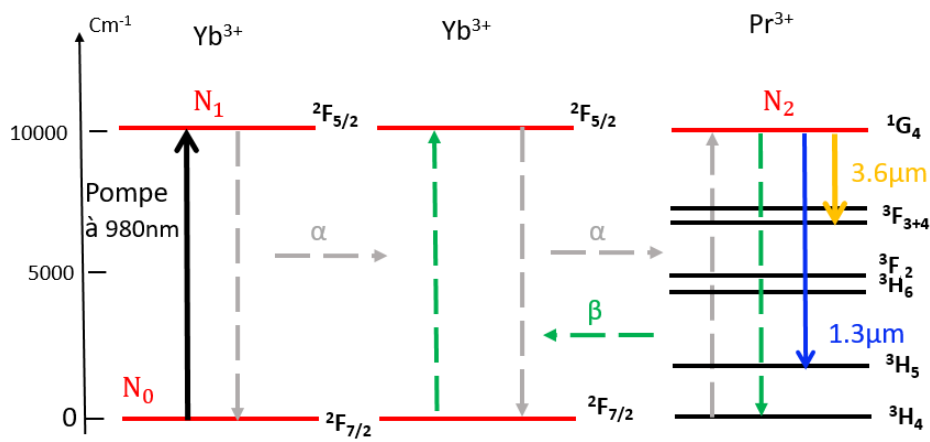


Figure 9 – Processus de transferts d'énergie pris en considération dans la modélisation du ZBLAN: Yb^{3+} - Pr^{3+} suite à une excitation des ions Yb^{3+} .

Comme mentionné précédemment, le modèle prend en compte deux transferts d'énergie schématisés sur la figure 9, à savoir le transfert d'énergie de Yb^{3+} vers le Pr^{3+} assisté par migration entre les ions Yb^{3+} dont le taux de transfert α est donné par l'équation (2) [27] [28] et le rétro-transfert dans le sens inverse du Pr^{3+} vers Yb^{3+} auquel est associé le taux de transfert β (équation (3)).

$$\alpha = K_{\alpha} \cdot N_{\text{Yb}^{3+}} \cdot N_{\text{Pr}^{3+}} \quad (2)$$

$$\beta = P_{\beta} \cdot N_{\text{Yb}^{3+}} \quad (3)$$

Avec K_{α} le coefficient de transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ assisté par migration et P_{β} le paramètre de rétro-transfert $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. On retrouve ici le fait qu'un taux de transfert d'énergie assisté par migration est proportionnel aux concentrations en accepteurs et en donneurs [29] alors que le taux de transfert direct comme ici le rétro-transfert est proportionnel à la concentration en accepteurs, en l'occurrence les ions Yb^{3+} .

Les équations de population du niveau $^2F_{5/2}$ (n_1) de l'Yb³⁺ et du niveau 1G_4 (n_2) du Pr³⁺ sont les suivantes :

$$\frac{dn_1}{dt} = N_{Yb} \cdot \sigma_{abs} \cdot \phi - \frac{n_1}{\tau_1} - \alpha \cdot n_1 + \beta \cdot n_2 \quad ^2F_{5/2} \quad (4)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2} + \alpha \cdot n_1 - \beta \cdot n_2 \quad ^1G_4 \quad (5)$$

Le tableau 4 explicite les différents termes utilisés dans ces équations de population :

λ_p (nm)	Longueur d'onde de pompe à 980nm
τ_1 (s)	Temps de vie mesuré du niveau 1 $^2F_{5/2}$ (Yb ³⁺)
τ_2 (s)	Temps de vie mesuré du niveau 2 1G_4 (Pr ³⁺)
P (W)	Puissance de pompe
S_p (cm ²)	Surface du faisceau de pompe ($S_p = \pi \cdot \omega^2$)
ϕ_p (s ⁻¹ .cm ⁻²)	Flux de pompe défini comme $\phi_p = \frac{P \cdot \lambda_p}{hc \cdot S_p}$
σ_{abs} (cm ²)	Section efficace d'absorption de la transition $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ (pompe)
N_{Yb} (cm ⁻³)	Concentration totale en Yb ³⁺

Tableau 4 – Paramètres utilisés pour la résolution des équations de population.

Les durées de vie mesurées τ_2 and τ_1 des niveaux 1G_4 et $^2F_{5/2}$ sans codopant sont les suivantes : τ_2 (0.2%Pr³⁺)= 68μs, τ_2 (0.15%Pr³⁺)= 74μs et pour l'Yb³⁺ τ_1 (Yb³⁺)= 2.13ms. L'effet de la concentration en Pr³⁺ sur la durée de vie du niveau 1G_4 est dû majoritairement au processus de relaxation croisée [18] .

Comme évoqué précédemment, nous avons utilisé deux méthodes différentes afin de déterminer les valeurs des paramètres de transferts d'énergie K_α et P_β entre le Pr³⁺ et l'Yb³⁺ La première méthode repose sur une approche stationnaire c.-à-d. la résolution des équations des populations en régime stationnaire ($dn/dt = 0$). La seconde méthode repose quant à elle sur une approche dynamique où les équations de population sont résolues en fonction du temps. Cette approche conduit à une comparaison entre les durées de vie théoriques et expérimentales des niveaux 1G_4 et $^2F_{5/2}$.

2.3.1 Approche stationnaire

En régime stationnaire, les équations de population sont les suivantes [12]:

$$N_{Yb} \cdot \sigma_{abs} \cdot \phi - \frac{n_1}{\tau_1} - \alpha \cdot n_1 + \beta \cdot n_2 = 0 \quad (6)$$

$$-\frac{n_2}{\tau_2} + \alpha \cdot n_1 - \beta \cdot n_2 = 0 \quad (7)$$

La résolution de ces équations permet d'aboutir au rapport de population entre les deux niveaux n_1 ($^2F_{5/2}$) et n_2 (1G_4):

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{(\beta + \frac{1}{\tau_2})}{\alpha} \quad (8)$$

D'un point de vue purement expérimental, il est possible de déterminer les valeurs expérimentales du rapport n_1/n_2 à partir des spectres de fluorescence enregistrés précédemment (figure 7) [12].

$$\frac{n_1(2F_{5/2})}{n_2(1G_4)} = \frac{\beta_{1G_4 \rightarrow 3H_5}}{\beta_{2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}}} \cdot \frac{\tau_{2F_{5/2}}^{rad}}{\tau_{1G_4}^{rad}} \cdot \frac{\lambda_{2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}}}{\lambda_{1G_4 \rightarrow 3H_5}} \cdot \frac{\int I_{2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}}}{\int I_{1G_4 \rightarrow 3H_5}} \quad (9)$$

Où β est le rapport de branchement de la transition considérée, τ^{rad} la durée de vie radiative du niveau considéré (Judd-Ofelt), λ la longueur moyenne de la transition et $\int I$ l'intégrale du spectre d'émission de la transition considérée (Figure 7).

Les valeurs des paramètres utilisés pour le calcul des rapports sont données dans le tableau 5:

ZBLAN	
$\beta_{1G_4 \rightarrow 3H_5}$	64% [18]
$\beta_{2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}}$	100%
$\tau_{2F_{5/2}}^{rad}$	2.13ms [18]
$\tau_{1G_4}^{rad}$	2.43ms [18]
$\lambda_{2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}}$	1011nm
$\lambda_{1G_4 \rightarrow 3H_5}$	1349nm

Tableau 5 – Paramètres utilisés pour le calcul des rapports de population $\frac{n_1}{n_2}$.

En utilisant ces valeurs, le rapport n_1/n_2 s'écrit alors simplement:

$$\frac{n_1}{n_2} = 0.42 \cdot \frac{\int I_{2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}}}{\int I_{1G_4 \rightarrow 3H_5}} \quad (10)$$

Les rapports n_1/n_2 sont ainsi calculés en utilisant le rapport des intégrales des deux bandes d'émissions des transitions $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ et $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ notés respectivement I_1 et I_2 et sont donnés dans le tableau 6 :

ZBLAN		I_1	I_2	I_1/I_2	n_1/n_2
0.15%Pr ³⁺	1.5%Yb ³⁺	1.5	0.012	125	52.5
	0.825%Yb ³⁺	0.996	0.00513	194	81.5
	0.45%Yb ³⁺	0.667	0.0025	267	112
0.2%Pr ³⁺	2%Yb ³⁺	1.517	0.0186	81.5	34
	1.1%Yb ³⁺	1.16	0.009	129	54
	0.6%Yb ³⁺	0.697	0.0038	183	77

Tableau 6 – Rapports de population n_1/n_2 déterminés expérimentalement dans le ZBLAN: Yb³⁺/ Pr³⁺.

On remarque dans le tableau 6 que l'intensité intégrée « I_1 » de la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ est logiquement proportionnelle à la concentration en Yb³⁺ pour les deux codopages 0.15%Pr³⁺ et 0.2%Pr³⁺. Le même effet est observé pour les intégrales des bandes d'émission d'intensité « I_2 » autour de 1.3 μ m de la transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ puisque I_2 est proportionnelle au taux de dopage en Yb³⁺. Cette dépendance est liée au fait que le niveau 1G_4 est peuplé par un transfert d'énergie direct depuis le niveau excité ${}^2F_{5/2}$ dont la population est proportionnelle à la concentration totale en Yb³⁺.

La figure 10 présente le rapport n_1/n_2 en fonction de la concentration en Yb³⁺. Les courbes continues sont des ajustements théoriques qui seront discutés ultérieurement dans le texte.

Alors même que les intensités I_1 et I_2 augmentent avec la concentration en Yb³⁺, le rapport I_1 / I_2 et donc le rapport n_1/n_2 diminue avec la concentration en Yb³⁺ comme le montre la figure 10. Cette décroissance montre que l'augmentation de la population dans l'état excité est plus marquée pour le niveau 1G_4 que pour le niveau ${}^2F_{5/2}$. Cet effet sera discuté plus en détail par la suite en lien avec le processus de migration entre ions Yb³⁺.

En outre, on observe que le rapport n_1/n_2 diminue avec la concentration en Pr³⁺. Cette dépendance est liée au fait que le niveau 1G_4 est directement peuplé par transfert d'énergie depuis le niveau ${}^2F_{5/2}$. Le taux α de ce transfert (équation (3)) est proportionnel à la concentration en accepteurs ($N_{Pr^{3+}}$). Ainsi quand $N_{Pr^{3+}}$ augmente, la population n_2 de 1G_4 croît et le rapport n_1/n_2 diminue.

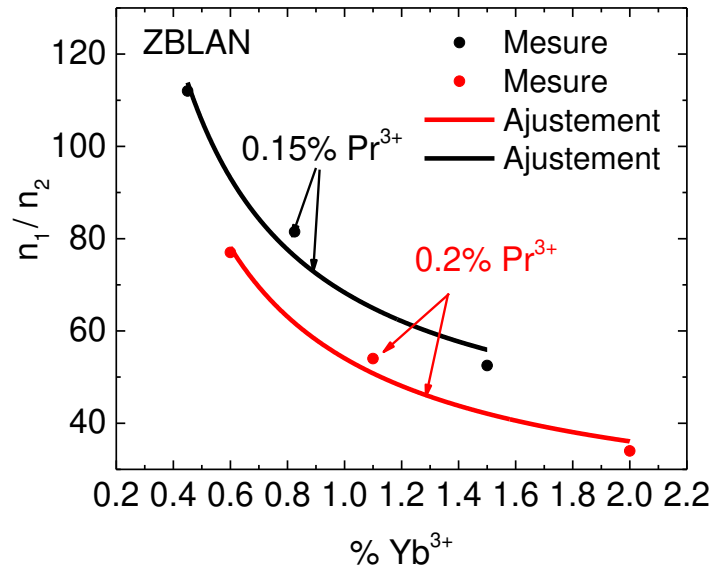


Figure 10 – Rapports n_1/n_2 des populations en fonction de la concentration en Yb^{3+} dans la matrice ZBLAN.

Afin de mieux comprendre les dépendances illustrées par la figure 10, on peut s'intéresser au cas où la migration entre ions Yb^{3+} avant le transfert vers l'ion Pr^{3+} serait négligeable. Ainsi on aurait un transfert d'énergie direct vers le Pr^{3+} sans aucune migration entre ions Yb^{3+} . Dans un tel cas, le taux de transfert d'énergie s'écrirait :

$$\alpha = P_{\alpha} \cdot N_{Pr^{3+}} \quad (11)$$

En introduisant cette expression de α dans l'équation (8) décrivant le rapport n_1/n_2 , on obtient alors:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{P_{\beta} \cdot N_{Yb^{3+}}}{P_{\alpha} \cdot N_{Pr^{3+}}} + \frac{1}{\tau_2 \cdot P_{\alpha} \cdot N_{Pr^{3+}}} = a \cdot N_{Yb^{3+}} + b \quad (12)$$

On constate que pour une concentration fixe en ions Pr^{3+} , le rapport n_1/n_2 affiche une dépendance linéaire avec la concentration en ions Yb^{3+} , ce qui est en contradiction complète avec les résultats expérimentaux présentés sur la figure 10.

Il faut donc bel et bien tenir compte de la migration entre ions Yb^{3+} et on obtient alors une nouvelle expression du rapport n_1/n_2 en utilisant l'équation (2) pour α :

$$\begin{aligned} \frac{n_1}{n_2} &= \frac{P_{\beta} \cdot N_{Yb^{3+}}}{K_{\alpha} \cdot N_{Yb^{3+}} \cdot N_{Pr^{3+}}} + \frac{1}{\tau_2 \cdot K_{\alpha} \cdot N_{Yb^{3+}} \cdot N_{Pr^{3+}}} = \frac{P_{\beta}}{K_{\alpha} \cdot N_{Pr^{3+}}} + \frac{1}{\tau_2 \cdot K_{\alpha} \cdot N_{Yb^{3+}} \cdot N_{Pr^{3+}}} \\ &= a + \frac{b}{N_{Yb^{3+}}} \end{aligned} \quad (13)$$

On obtient cette fois-ci une dépendance en $(a + \frac{b}{N_{Yb^{3+}}})$ où $a = \frac{P_\beta}{K_\alpha \cdot N_{Pr^{3+}}}$ et $b = \frac{1}{\tau_2 \cdot K_\alpha \cdot N_{Pr^{3+}}}$. Les valeurs expérimentales du rapport n_1/n_2 en fonction de la concentration en Yb^{3+} ont donc été ajustées à l'aide de la formule (13) et sont représentés par les courbes continues sur la figure 10. Cet ajustement permet de déterminer les valeurs des paramètres a et b et donc d'en déduire les deux paramètres de transferts $K_\alpha = 12.10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ et $P_\beta = 68.10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. On constate que ces valeurs de K_α et P_β permettent de décrire avec précision l'évolution du rapport $\frac{n_1}{n_2}$ pour les deux concentrations en ions Pr^{3+} .

- Calcul de la population n_2 du niveau 1G_4

Nous nous sommes ensuite intéressés plus particulièrement à la population du niveau émetteur 1G_4 qui est le niveau d'énergie à l'origine du rayonnement à $3.5\mu\text{m}$ que nous recherchons. À partir de la résolution des équations de population 6 et 7, il est possible de déterminer l'expression de la population n_2 du niveau 1G_4 :

$$n_2 = \frac{\alpha \cdot N_{Yb} \cdot \sigma_{abs} \cdot \Phi}{\frac{\beta}{\tau_2} + \frac{\alpha}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2 \cdot \tau_1}} \quad (14)$$

Connaissant les valeurs des paramètres de transferts K_α et P_β , la section efficace d'absorption ($\sigma_a = 0.15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), les valeurs des durées de vie τ_1 et τ_2 ($\tau_1 (Yb^{3+}) = 2.13 \text{ ms}$), nous avons ainsi pu calculer et tracer l'évolution de la population n_2 du niveau 1G_4 en fonction de la concentration en Pr^{3+} et Yb^{3+} comme le montre la figure 13 pour un flux de pompage $\Phi = 2.9 \times 10^{26} \text{ photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La durée de vie τ_2 du niveau 1G_4 dépend de la concentration en ions Pr^{3+} comme le montre la figure 11. L'ajustement linéaire des données de la figure 11 permet de déterminer l'expression de τ_2 en fonction de la concentration en ion dopant dans le ZBLAN simplement dopé Pr^{3+} .

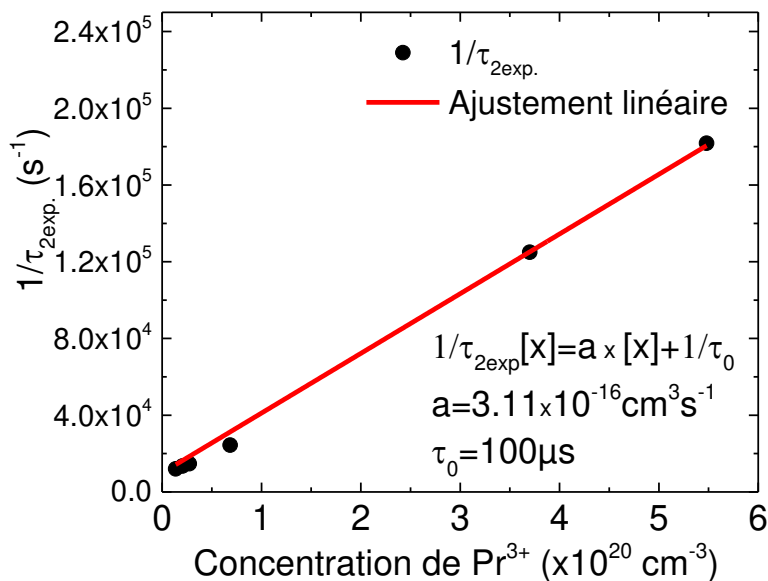


Figure 11 – Dépendance entre le temps de vie mesuré du niveau 1G_4 et la concentration en Pr^{3+} dans la matrice de ZBLAN ($1\%Pr = 1.37 \cdot 10^{20} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-3}$).

La chute de durée de vie du niveau 1G_4 est liée au phénomène bien connu de « concentration quenching » qui apparaît lorsque des transferts d'énergie ont lieu entre deux ions Pr^{3+} proches l'un de l'autre. Ces transferts d'énergie augmentent la probabilité de relaxation non radiative, entraînant la diminution de la durée de vie du multiplet considéré avec la concentration en ions dopants.

Dans le cas du Pr^{3+} , deux relaxations croisées rassemblées dans le paramètre de transfert W_{20} viennent affecter le niveau 1G_4 : $(^1G_4 + ^3H_4) \rightarrow (^3H_6 + ^3F_2 + ^3H_6 + ^3F_2)$ et $(^1G_4 + ^3H_4) \rightarrow (^3H_5 + ^3F_{3+4})$

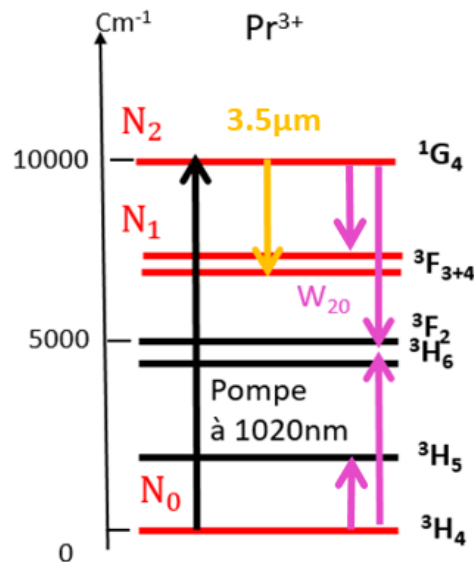


Figure 12 – Transfert d'énergie intervenant dans la matrice de ZBLAN dopée Pr^{3+} suite à l'excitation du niveau 1G_4 .

La figure 13 montre que la population du niveau 1G_4 atteint un maximum (n_{2max}) pour des valeurs de concentrations en Pr^{3+} et Yb^{3+} relativement faibles. Ainsi, on constate que pour que n_2 soit au moins égal à 95% de n_{2max} , les concentrations en dopants doivent être comprises dans les intervalles [2 – 6%] Yb^{3+} et [0.4 – 0.6%] Pr^{3+} .

La figure 13 montre que la chute de la population n_2 n'est pas la même pour les deux dopages Pr^{3+} et Yb^{3+} . En effet, la décroissance de n_2 est plus rapide avec la concentration en ions Pr^{3+} . En effet, comme évoqué précédemment la durée de vie du niveau 1G_4 chute drastiquement avec l'augmentation de la concentration en ions Pr^{3+} du fait de la relaxation croisée affectant ce niveau.

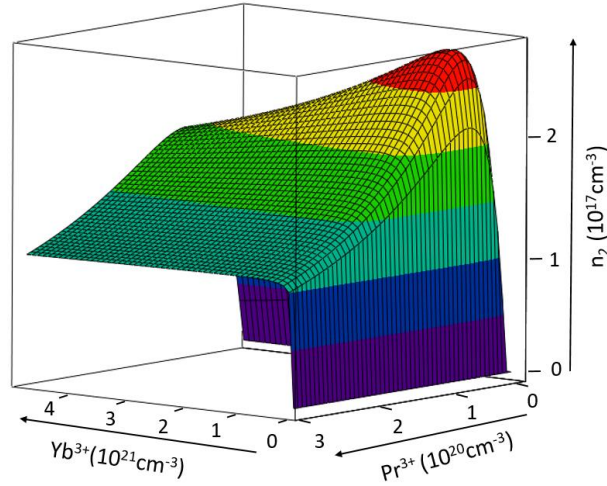


Figure 13 – Population n_2 du niveau 1G_4 en fonction de la concentration en Yb^{3+} et Pr^{3+} dans le ZBLAN.

Comme mentionné précédemment, outre cette première étude en régime stationnaire, une approche dynamique basée sur la résolution des équations de population au cours de temps a été développée dans le but de déterminer par une autre méthode les paramètres de transferts K_α et P_β .

2.3.2 Approche dynamique

La résolution des équations de populations (4) et (5) au cours de temps aboutit aux expressions suivantes des deux populations n_1 ($^2F_{5/2}$) et n_2 (1G_4)[12]:

$$n_1(t) = \frac{\sqrt{\Delta} - \beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}}{2\sqrt{\Delta}} \cdot e^{-\frac{1}{2}(\sqrt{\Delta} + \beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2})t} - \frac{-\sqrt{\Delta} - \beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}}{2\sqrt{\Delta}} \cdot e^{-\frac{1}{2}(-\sqrt{\Delta} + \beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2})t} \quad (15)$$

$$n_2(t) = \frac{\alpha}{\sqrt{\Delta}} \cdot \left(e^{-\frac{1}{2}(-\sqrt{\Delta} + \beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2})t} - e^{-\frac{1}{2}(\sqrt{\Delta} + \beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2})t} \right) \quad (16)$$

Avec

$$\sqrt{\Delta} = \left(\beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \sqrt{1 - \frac{4\left(\frac{1}{\tau_2} \left(\frac{1}{\tau_1} + \alpha\right) + \beta\left(\frac{1}{\tau_1}\right)\right)}{\left(\beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)^2}} \quad (17)$$

Les termes communs entre les deux expressions de $n_2(t)$ et $n_1(t)$ sont les termes en exponentielle qui correspondent à un temps de montée rapide et à un temps de déclin lent de la fluorescence des deux niveaux n_1 ($^2F_{5/2}$) et n_2 (1G_4):

$$\frac{1}{\tau_{\text{rapide}}^{\text{montée}}} = \frac{1}{2} \left(+\sqrt{\Delta} + \beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (18)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{lent}}^{\text{déclin}}} = \frac{1}{2} \left(-\sqrt{\Delta} + \beta + \alpha + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) = \frac{1}{\tau_{\text{eq}}} \quad (19)$$

Le fait de trouver la même composante lente de déclin entre les deux niveaux 1G_4 et $^2F_{5/2}$ ($\frac{1}{\tau_{\text{lente}}}$) confirme et explique la similitude des durées de vie des niveaux 1G_4 et $^2F_{5/2}$ trouvée expérimentalement (tableau 4). Comme évoqué précédemment (paragraphe 2.2.3), les deux niveaux 1G_4 et $^2F_{5/2}$ se trouvent dans un état d'équilibre thermique. L'équation (19) donne l'expression de cette durée de vie d'équilibre τ_{eq} entre les deux niveaux 1G_4 et $^2F_{5/2}$ en fonction des deux paramètres de transfert d'énergie K_α et P_β ,

Nous avons donc pu utiliser cette équation (19) de τ_{eq} pour ajuster les valeurs des deux paramètres K_α et P_β afin de reproduire les valeurs expérimentales de τ_{eq} (Tableau 4).

Le couple de paramètres de transfert $K_\alpha = 16.10^{-38} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ et $P_\beta = 55.10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ minimise l'écart entre $\tau_{\text{eq,mes}}$ et $\tau_{\text{eq,théo}}$ pour les six échantillons ZBLAN: Pr $^{3+}$ - Yb $^{3+}$. La figure 14 montre la comparaison entre la modélisation et les valeurs expérimentales des durées de vie du niveau $^2F_{5/2}$. Le modèle reproduit avec une bonne précision la décroissance des durées de vie en fonction de la concentration en Yb $^{3+}$ observées expérimentalement ainsi que les valeurs elles-mêmes des temps de vie.

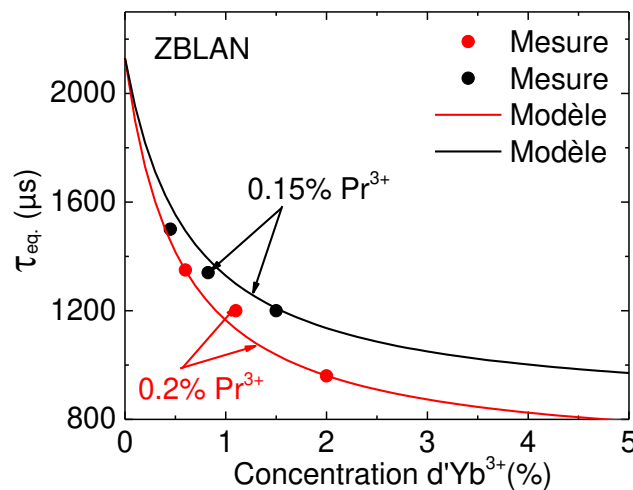


Figure 14 – Comparaison modèle - expérience des durées de vie d'équilibre τ_{eq} dans le ZBLAN en fonction de la concentration en Yb $^{3+}$.

Les paramètres de transferts $K_\alpha = 16.10^{-38} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ et $P_\beta = 55.10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ trouvés par cette méthode sont proches des valeurs trouvées avec l'approche stationnaire $K_\alpha = 11.9.10^{-38} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ et $P_\beta = 68.10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

Cette concordance des valeurs vient renforcer la crédibilité de la modélisation et notamment la plage de concentrations optimales en Pr^{3+} et Yb^{3+} , à savoir [2 – 6%] Yb^{3+} et [0.4 – 0.6%] Pr^{3+} .

2.3.3 Mesure directe de la population du niveau $^1\text{G}_4$

Dans le but de confirmer la fiabilité de la modélisation et les valeurs des paramètres de transferts K_α et P_β trouvés par les deux approches stationnaire et dynamique, nous avons cherché à déterminer expérimentalement la valeur de la population n_2 du niveau émetteur $^1\text{G}_4$ et à la comparer à la valeur théorique calculée.

Pour mener à bien cette mesure directe de la population n_2 , nous avons excité un échantillon de ZBLAN dopée 0.2% Pr^{3+} - 2% Yb^{3+} d'une épaisseur de 350 μm à l'aide d'un laser Sa: Ti accordé à 920nm pour l'excitation des ions Yb^{3+} . La détection de la fluorescence se fait grâce à un analyseur de spectre optique (ou Optical Spectrum Analyser (OSA)) associé à un filtre passe-haut à 980nm pour supprimer les signaux parasites, à commencer par le signal de pompe. Nous avons ainsi pu enregistrer le spectre d'émission de la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ autour de 1.3 μm . Une telle expérience n'a de sens que si elle est calibrée de façon rigoureuse afin de faire le lien entre l'intensité intégrée de la transition considérée et le nombre d'ions excités dans le niveau émetteur ici le niveau $^1\text{G}_4$.

Pour ce faire, nous avons cherché à calibrer le montage utilisé en utilisant un échantillon "étalon". Il s'agit en l'occurrence d'une lame de ZBLAN simplement dopée Yb^{3+} (1%) d'une épaisseur de 350 μm . L'intérêt d'un tel échantillon est que d'une part l'ion Yb^{3+} ne présente qu'une seule bande d'émission correspondant à la transition $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$. L'idée de cette calibration est de venir saturer la fluorescence de l'ion Yb^{3+} en créant un blanchiment du niveau fondamental $^2\text{F}_{7/2}$ suite à une très forte excitation du matériau à 920nm. Il devient alors possible de modéliser cette saturation afin d'en déduire le nombre d'ions dans l'état excité et ainsi de calibrer l'intensité du signal de fluorescence détecté en terme de nombre d'ions dans l'état excité.

La figure 15 montre ainsi la saturation de la fluorescence de la lame mince ZBLAN: 1% Yb^{3+} suite à son excitation à forte puissance.

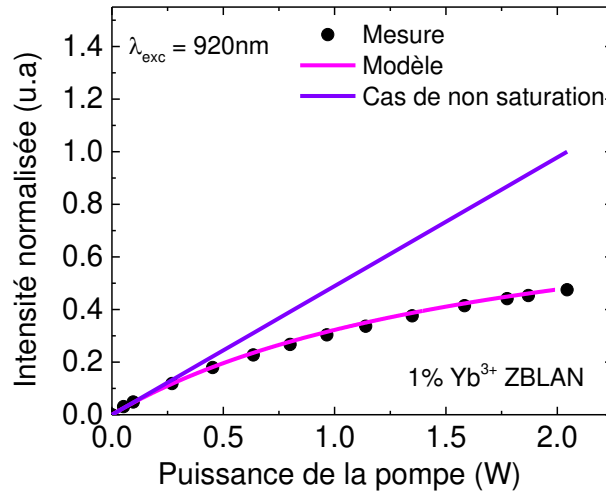


Figure 15 – Saturation de la fluorescence autour de 1µm d'une lame mince ZBLAN: 1% Yb³⁺. Courbe magenta : modélisation de l'intensité d'émission de l'Yb³⁺ en fonction de la puissance d'excitation. Points noirs : Mesures expérimentales. Courbe bleue : Cas d'une non-saturation de la fluorescence autour de 1µm illustrant le régime linéaire entre l'émission du niveau ²F_{5/2} et la puissance de pompe.

Les points noirs de la figure 15 montrent clairement le phénomène de saturation du niveau ²F_{5/2} pour une puissance de pompage supérieure à 300mW. L'ajustement des valeurs expérimentales a été réalisé avec l'expression typique de la saturation d'un niveau émetteur donné où l'intensité mesurée est proportionnelle au nombre d'ions excités dans ce niveau.

$$I(p) = A \cdot N_{2F_{5/2}} = A \cdot \frac{N_{Yb}}{1 + \frac{1}{\tau_1 \cdot \sigma_{abs} \cdot \Phi(p)}} = A \cdot \frac{1.37 \cdot 10^{20}}{1 + \frac{1}{0.549 \cdot p}} \quad (20)$$

Où p représente la puissance de pompe. Cet ajustement (courbe magenta de la figure 15) montre que l'équation 20 reproduit fidèlement le blanchiment du niveau fondamental ²F_{7/2}. L'ajustement des valeurs expérimentales permet de déterminer la valeur du facteur géométrique $A = 674 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$, qui représente le coefficient d'étalonnage entre l'intensité mesurée et le nombre d'ions dans l'état excité. Néanmoins pour s'assurer que ce coefficient d'étalonnage garde tout son sens entre les mesures sur la lame de ZBLAN : 0.2%Pr³⁺ - 2%Yb³⁺ et la lame ZBLAN: 1% Yb³⁺, il est important de conserver les mêmes conditions expérimentales (géométries d'excitation et de détection, même longueur d'onde d'excitation de l'Yb³⁺ à 920 nm) pour les deux mesures. En outre, les échantillons ont la même faible épaisseur de 350 µm ce qui permet de ne pas avoir à tenir compte de la décroissance exponentielle de la pompe dans l'échantillon.

Enfin comme expliqué au paragraphe 2.3.1 avec l'équation 9, il faut corriger les intensités intégrées des transitions ²F_{5/2}→²F_{7/2} et ¹G₄→³H₅, des rapports de branchements et durées de vie radiatives respectifs.

$$\frac{n_{2F_5}}{n_{1G_4}} = \frac{\beta_{1G_4 \rightarrow 3H_5}}{\beta_{2F_5 \rightarrow 2F_7}} \cdot \frac{\tau_{2F_5}^{rad}}{\tau_{1G_4}^{rad}} \cdot \frac{\lambda_{2F_5 \rightarrow 2F_7}}{\lambda_{1G_4 \rightarrow 3H_5}} \cdot \frac{\int I_{2F_5 \rightarrow 2F_7}}{\int I_{1G_4 \rightarrow 3H_5}} \quad (21)$$

Nous avons donc mesuré l'intensité d'émission de la transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ autour de $1.3 \mu\text{m}$ suite à l'excitation du niveau 1G_4 par le laser Sa: Ti à 920nm et nous avons ainsi pu calculer la valeur de la population $n_{2\text{expérimental}} ({}^1G_4)$. Nous avons obtenu une valeur $n_{2\text{exp.}} = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour une puissance de pompe de 400 mW et un waist du faisceau de pompe de $45 \mu\text{m}$ (mesuré par la méthode du "Knife edge")

Comme évoqué précédemment, l'expression théorique de la population n_2 du niveau 1G_4 est donnée par l'équation 15. En insérant dans cette équation le flux de pompe utilisé lors de notre expérience et les différents paramètres spectroscopiques discutés précédemment, en particulier les paramètres de transfert $K_\alpha = 11.9 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ et $P_\beta = 68 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, nous avons obtenu une valeur théorique de la population $n_{2\text{théorique}} = 2,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ très proche de la valeur mesurée. Cette adéquation entre modèle et expérience montre la solidité du modèle et des valeurs des paramètres spectroscopiques utilisés.

2.3.4 Mesure de la fluorescence autour de $3.5 \mu\text{m}$ d'une fibre ZBLAN :Yb,Pr

Cette étude spectroscopique du ZBLAN : Yb³⁺ - Pr³⁺ nous a montré que l'optimum de concentrations en Pr³⁺ et Yb³⁺ se situait dans les intervalles: $[2 - 6\%]$ Yb³⁺ et $[0.4 - 0.6\%]$ Pr³⁺ pour une émission depuis le niveau 1G_4 . Nous avons donc cherché à mesurer le signal de fluorescence qui nous intéresse pour la détection du méthane autour de $3.5\mu\text{m}$ (transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$) avec une fibre ZBLAN codopée $2\% \text{ Yb}^{3+} - 0.3\% \text{ Pr}^{3+}$. En effet, ces concentrations sont proches des concentrations optimales. Cette fibre synthétisée par la compagnie 'le verre Fluoré" de 5m de longueur présente une double gaine de diamètres (en μm) $\phi = 5/125/200\mu\text{m}$ où $5\mu\text{m}$ représente le diamètre du cœur.

Une diode laser à 980nm de 4 W modulée à 45Hz de puissance a été utilisée comme source d'excitation. Un filtre passe-haut à $2.4\mu\text{m}$ est quant à lui placé en sortie de fibre, pour ne collecter que le signal autour de $3.5\mu\text{m}$. Enfin, la détection du signal de fluorescence se fait grâce à un détecteur de puissance Gentec lié à une détection synchrone (figure 16). Le résultat de cette mesure s'est avéré décevant puisque le signal de fluorescence autour de $3.5 \mu\text{m}$ est très faible et difficile à mesurer. Ce faible de signal peut avoir plusieurs causes concomitantes. La première limitation de ce type de fibre en tant que source de fluorescence vient du faible contraste d'indice entre le cœur et la gaine ($\Delta n = 0.01$). En effet, ce faible contraste entraîne qu'une partie seulement limitée de la fluorescence se trouve guidée le long de la fibre (voir paragraphe 4.2 chapitre II). Une autre raison sans doute de moindre importance vient de la fluorescence blanche observée dans la fibre (voir figure 16) qui résulte de phénomènes d'up conversion vers les niveaux supérieurs de l'ion Pr³⁺: ${}^3P_2 + {}^3P_1 + {}^1I_6 + {}^3P_0$. Ces processus de transfert d'énergie amènent à des émissions dans le visible qui combinées entre elles donnent une fluorescence blanche (Figure 16). Ces transferts par upconversion dépeuplent le niveau 1G_4 et réduisent d'autant l'émission de ce niveau.

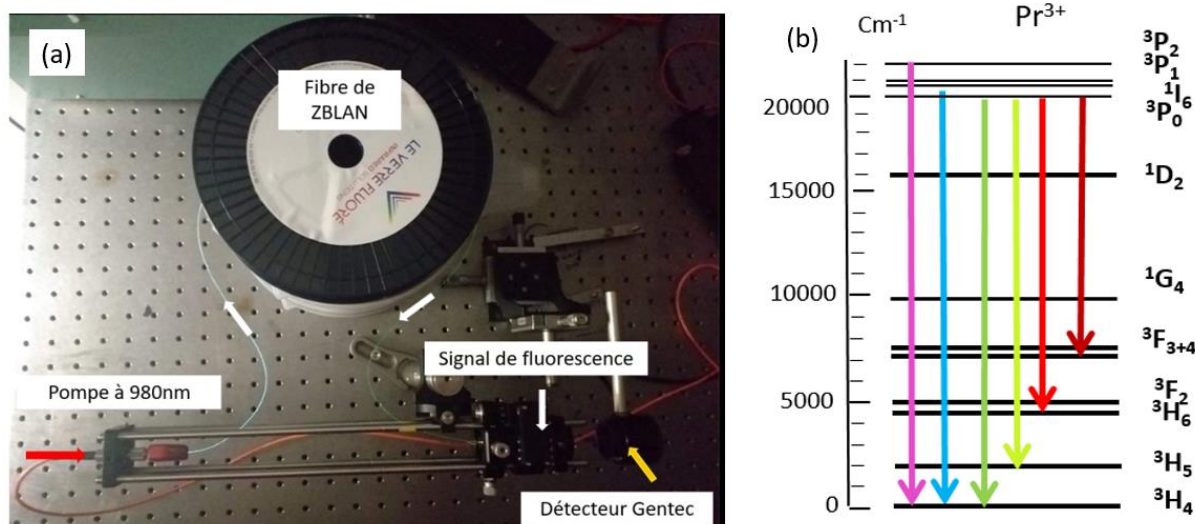


Figure 16 – (a) Montage de détection de fluorescence IR dans une fibre ZBLAN codopée Pr³⁺- Yb³⁺ et (b) fluorescence dans le visible de l'ion Pr³⁺.

En conclusion, l'étude spectroscopique détaillée réalisée dans la première partie de ce chapitre, nous a permis d'avoir une bonne compréhension des mécanismes de transfert au sein du codopage Yb³⁺-Pr³⁺ dans le ZBLAN menant à l'émission du niveau ¹G₄. Malheureusement, la faible fluorescence autour de 3.6µm observée dans une fibre ZBLAN: Pr³⁺-Yb³⁺ nous amène à rechercher d'autres matériaux pour le développement d'une source IR pour sonder l'absorption du méthane. À ce titre, les matrices chalcogénures à base de sulfure et de sélénure représentent des candidats intéressants pour cette source autour de 3.6 µm. En effet, la diminution de l'énergie de phonon du verre hôte par rapport au ZBLAN permet d'augmenter le rendement du niveau ¹G₄ et d'autres niveaux émetteurs en général. Dans la partie suivante de ce chapitre nous allons présenter une étude spectroscopique de verres de chalcogénures simplement dopés Dy³⁺ et Pr³⁺. En effet, outre la transition ¹G₄→³F₄ du Pr³⁺, d'autres transitions sont susceptibles de donner lieu à une émission autour de 3.6 µm, à savoir la transition ³H₆→³H₅ du Pr³⁺ et la transition ⁶H_{13/2}→⁶H_{15/2} du Dy³⁺ comme évoqué précédemment (Figures 2 et 3).

3. Étude spectroscopique de verres de chalcogénures dopés Pr³⁺ comme source IR autour de 3.5 µm

3.1 Spectroscopie des verres de chalcogénures dopés Pr³⁺

Les verres de chalcogénures ont plusieurs propriétés qui les rendent très attractifs comme matrices hôtes pour des applications IR avec les ions de terres rares (RE³⁺) à commencer par leurs faibles énergies de phonon $\hbar\omega_{\text{Sulfure}} = 350 - 360 \text{ cm}^{-1}$ et $\hbar\omega_{\text{Sélénure}} = 250 \text{ cm}^{-1}$.

De façon générale, la coupure de transmission aux grandes longueurs d'ondes d'un verre est déterminée par l'absorption multiphonon qui est à son tour régie par les harmoniques des résonances vibrationnelles propres au réseau de la matrice. Plus l'énergie de phonon est faible, plus la coupure de transmission interviendra loin dans l'infrarouge. Pour les verres de chalcogénures, la résonance

vibrationnelle va ainsi conduire à un déplacement de la coupure de transmission infrarouge vers de plus grandes longueurs d'ondes.

Enfin, les verres de chalcogénures sont caractérisés par des indices de réfraction élevés (>2) ce qui augmente les probabilités de désexcitation radiative.

3.1.1 Analyse de Judd-Ofelt

Nous avons réalisé une analyse par la méthode de Judd-Ofelt de deux verres de chalcogénures dopés Pr^{3+} (un sélénure et un sulfure): $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ et $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$. Comme explicité au paragraphe 2.1.2 du chapitre II, cette analyse débute avec l'enregistrement des spectres d'absorption dans la gamme spectrale [950 – 2600] nm. Les deux échantillons utilisés $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65} : \text{Pr}^{3+}$ et $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65} : \text{Pr}^{3+}$ ont des épaisseurs de 0.48 cm, 0.59 cm et sont dopés à hauteur de 1000 ppm et 3000ppm respectivement. Les spectres d'absorption calibrés en section efficace sont donnés dans la figure 17 (a). Les pics figurants sur les spectres d'absorption représentent les transitions depuis le niveau fondamental $^3\text{H}_4$ vers les niveaux excités de l'ion Pr^{3+} (Figure 17 (b)).

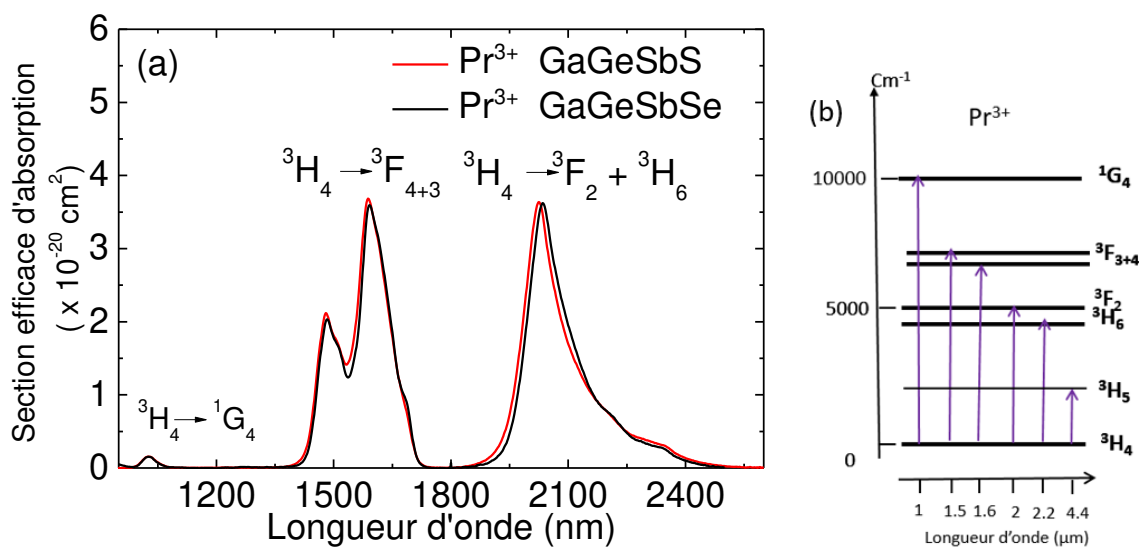


Figure 17 – (a) Spectres d'absorption calibrés en section efficace dans les deux matrices GaGeSbS - GaGeSbSe dopées Pr^{3+} . (b): Position des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} .

Il est à noter que la transition en absorption $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ qui permet d'exciter directement le $^1\text{G}_4$ bien que faible est plus intense dans les verres de chalcogénures que dans les fluorures tels que le ZBLAN. En effet, la section efficace d'absorption dans ces verres de chalcogénures est de $1.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ à 1020 nm alors qu'elle n'est que de $0.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ dans le ZBLAN (Figure 4). Cette plus grande section efficace permet donc d'envisager l'utilisation de matériaux simplement dopés Pr^{3+} et excités à 1020 nm.

Comme expliqué dans le Chapitre II, le formalisme de Judd-Ofelt permet de déterminer les probabilités d'émission radiative à partir des aires intégrées des sections efficaces de chaque transition observable de l'ion Pr^{3+} situées à 1, 1.5, 1.6, 2 et 2.2 μm . Les forces de transitions dipolaires électriques sont

calculées à l'aide de la relation (3) du chapitre II et sont comparées aux forces de transitions dipolaires électriques expérimentales déterminées par la relation (4) (cf chapitre II). Le Tableau 7 rassemble les valeurs des paramètres Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 obtenus dans la littérature pour les deux verres de chalcogénures dopés Pr^{3+} .

Matrice	Ω_2	Ω_4	Ω_6
GaGeSbS[30]	7,06	2,16	8,68
GaGeSbSe[30]	7,83	4,76	7,76

Tableau 7 – Paramètres de Judd – Ofelt dans deux verres de chalcogénures dopés Pr^{3+} .

Transition	λ_{moy}	GaGeSbS[30]		GaGeSbSe[30]	
		B	τ (μs)	β	τ (μs)
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$	4421,0	100,0%	15913	100,0%	10565
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$	4261,9	39,7%	7762	41,8%	4804
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	2170,0	60,3%		58,2%	
$^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$	30082,7	0,0%	742	0,0%	376
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	3733,0	15,1%		13,1%	
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	2024,0	84,9%		86,9%	
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{F}_2$	7799,9	0,1%	370	0,1%	212
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	6193,9	2,0%		1,7%	
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	2524,7	14,8%		17,6%	
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	1607,0	83,1%		80,6%	
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$	21246,5	0,0%	518	0,0%	325
$\rightarrow ^3\text{F}_2$	5705,4	0,2%		0,2%	
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	4795,8	5,7%		6,4%	
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	2256,6	24,4%		26,8%	
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	1494,0	69,7%		66,5%	
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$	3295,8	4,2%	477	4,2%	280
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	2853,2	1,0%		0,8%	
$\rightarrow ^3\text{F}_2$	2089,0	0,3%		0,5%	
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	1953,4	23,1%		25,1%	
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	1339,5	65,5%		63,4%	
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	1028,0	5,9%		6,1%	

Tableau 8 – Propriétés radiatives de l'ion Pr^{3+} dans les deux verres 2S2G déduits de l'analyse de Judd-Ofelt.

Les deux matrices présentent des valeurs très proches de paramètres de Judd-Ofelt. Le paramètre Ω_2 est connu pour caractériser le degré de covalence des liaisons chimiques entre les ligands coordonnants et l'ion TR^{3+} dans une matrice dopée TR^{3+} [31]. La valeur élevée du paramètre Ω_2 est ainsi

cohérente avec la prévalence des liaisons covalentes entre les ions Pr^{3+} et les ligands environnants dans un verre de chalcogénure.

À partir des paramètres de Judd-Ofelt Ω_t , il est possible de calculer les paramètres radiatifs du Pr^{3+} tels que les rapports de branchements β et les durées de vie radiatives τ des différentes transitions (Tableau 8).

La différence entre les deux matrices 2S2G dopées Pr^{3+} en termes de durées de vie radiatives est liée à la différence d'indice de réfraction entre ces deux matériaux ($n_{\text{sélénure}} = 2.6 > n_{\text{sulfure}} = 2.25$). On observe ainsi des probabilités de désexcitation radiative plus élevées avec le sélénure qu'avec le sulfure en adéquation avec l'équation (7) du chapitre II. Il est à noter que ces résultats issus du formalisme de Judd-Ofelt dans le cas du Pr^{3+} sont entachés d'incertitude. En effet, le faible nombre de transitions en absorption considérées et la multiplication des valeurs nulles des éléments de matrice réduits dans le cas du Pr^{3+} font que l'analyse de Judd-Ofelt donnent des résultats intéressants, mais à manier avec précaution [30].

3.1.2 Spectroscopie d'émission de la transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4 + {}^3F_3$ autour de $3.4\mu\text{m}$ dans des verres de chalcogénures dopés Pr^{3+}

Un banc expérimental dédié a été utilisé pour l'enregistrement des spectres de fluorescence de la transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4 + {}^3F_3$ autour de $3.4\mu\text{m}$ en excitant à 1020 nm deux verres de chalcogénures $\text{GaGeSbS} : \text{Pr}^{3+}$ et $\text{GaGeSbSe} : \text{Pr}^{3+}$. À l'image des autres bancs de mesures de fluorescence, ce banc expérimental comprend un monochromateur « Spectrogon » pour la sélection en longueur d'onde sur la plage spectrale [3000-4000] nm, une diode laser à 1020 nm comme source d'excitation, un filtre passe – haut à 3000 nm pour filtrer les émissions parasites et finalement un détecteur InSb pour la détection du signal dans le MIR.

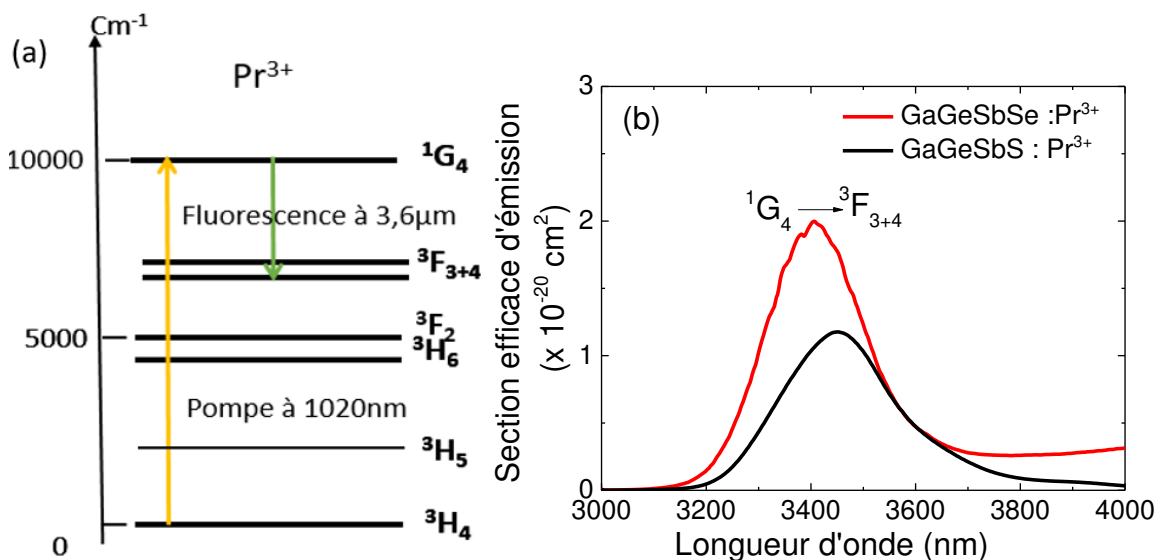


Figure 18 – (a): Diagramme d'énergie de l'ion Pr^{3+} . (b) : Spectres d'émission à $3.5\mu\text{m}$ dans une fibre de 150 mm de long et un dopage de 1000 ppm Pr^{3+} suite à une excitation du niveau émetteur 1G_4 .

Les sections efficaces d'émission stimulées ont été calculées par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (équation (12) du chapitre II). Les deux matrices de chalcogénures GaGeSbS : Pr³⁺ et GaGeSbSe : Pr³⁺ présentent respectivement une section efficace d'émission $\sigma_{\text{ém.max}}(3450\text{nm}) = 1.2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ et $\sigma_{\text{ém.max}}(3406\text{nm}) = 2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Les deux matrices ayant le même rapport de branchement pour la transition $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ($\beta = 4.2\%$) la différence entre les deux sections efficaces d'émission est liée à la durée de vie radiative du niveau 1G_4 qui est plus longue dans le cas du sulfure ($\tau_{\text{rad Sulfure}} = 477\mu\text{s} > \tau_{\text{rad sélénure}} = 280\mu\text{s}$). Comme expliqué en annexe, il existe des bandes d'absorption parasites due aux liaisons Se-H et S-H respectivement autour de $3.45\mu\text{m}$ et $3.1\mu\text{m}$ dans les verres de chalcogénures (voir tableau 1, annexe). Ces impuretés viennent déformer le spectre de fluorescence autour de $3.5\mu\text{m}$ et explique le décalage entre les longueurs d'onde de fluorescence maximales observées sur la figure 18 entre les deux matrices de chalcogénures.

3.1.3 Durée de vie du niveau excité 1G_4

En utilisant un montage semblable à la figure 16 du chapitre II, le niveau 1G_4 a été excité directement à 1020 nm , le signal de fluorescence collecté autour de $1,3\mu\text{m}$ et un filtre passe – haut à $1.2\mu\text{m}$ a été placé à l'entrée du monochromateur. Les valeurs des durées de vie sont rassemblées dans le tableau 9 :

Sulfure : Pr ³⁺			Sélénure : Pr ³⁺		
Dopage	τ_{1G_4}	$\eta_{\text{quantique}}$	Dopage	τ_{1G_4}	$\eta_{\text{quantique}}$
1000ppm	288 μs	60%	500ppm	177 μs	63%
2000ppm	200 μs	28%	1000ppm	173 μs	62%
3000ppm	137 μs		1500ppm	171 μs	61%

Tableau 9 – Durées de vies mesurées et le rendement quantique du niveau 1G_4 dans les deux matrices 2S2G : Pr³⁺
La décroissance des durées de vie mesurées en fonction de la concentration en Pr³⁺ est liée au phénomène de relaxation croisée qui dépeuple le niveau 1G_4 au profit d'autres niveaux d'énergie. Pour un même dopage à hauteur de 1000ppm Pr³⁺ on retrouve comme pour les durées de vie radiatives le fait que la durée de vie est plus longue dans un sulfure que dans un sélénure ($\tau_{1G_4 \text{ sulfure}} = 288\mu\text{s} > \tau_{1G_4 \text{ sélénure}} = 173\mu\text{s}$).

3.2 Modélisation d'une fibre émettant autour de $3.5\mu\text{m}$ dans des verres de chalcogénures dopés Pr³⁺

3.2.1 Modèle

Afin de mieux comprendre comment l'émission de la transition $^1G_4 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_3$ pourrait constituer une source IR autour de $3.5\mu\text{m}$, nous avons développé un modèle décrivant la fluorescence générée dans une fibre de chalcogénure dopée Pr³⁺. Ce modèle est basé sur la résolution des équations

de populations suite à une excitation directe du niveau 1G_4 . Le système d'équations utilisé est simple et prend en compte le phénomène de relaxation croisée affectant le niveau 1G_4 .

Afin de décrire de façon simple la fluorescence émise autour de $3.4\mu\text{m}$ dans une fibre suite à l'excitation des ions Pr^{3+} à 1020nm , deux niveaux d'énergie sont considérés dans la simulation, 1G_4 et 3H_4 nommés N_0 et N_2 respectivement (Figure 12) :

$$^1G_4 \quad N_0 \cdot \sigma_{\text{abs}} \cdot \phi(p) - \frac{N_2}{\tau_2} - N_0 \cdot N_2 \cdot W_{20} = 0 \quad (22)$$

$$^3H_4 \quad N_0 + N_2 = N_T \quad (23)$$

N_T est la concentration totale en ions Pr^{3+} . Le tableau 10 récapitule les paramètres utilisés dans le modèle :

τ_2 (s)	Temps de vie mesuré du niveau 1G_4
N_i	Population du niveau considéré
P (W)	Puissance de pompe
S_p (cm^2)	Surface du faisceau de pompe définie comme la surface de la fibre.
ϕ ($\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	Flux de pompe défini comme $\phi_p = \frac{P \cdot \lambda_p}{hc \cdot S_p}$
σ_{abs} (cm^2)	Section efficace d'absorption de la transition $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ (pompe)

Tableau 10 – Paramètres utilisés pour la résolution des équations de population.

Comme expliqué précédemment la durée de vie mesurée du niveau 1G_4 diminue avec le dopage en Pr^{3+} du fait des relaxations croisées affectant ce niveau. Pour les deux matrices, nous avons pu établir la relation entre la durée de vie τ_2 mesurée et la concentration en ions Pr. Les ajustements linéaires de la figure 19 ont pour résultats:

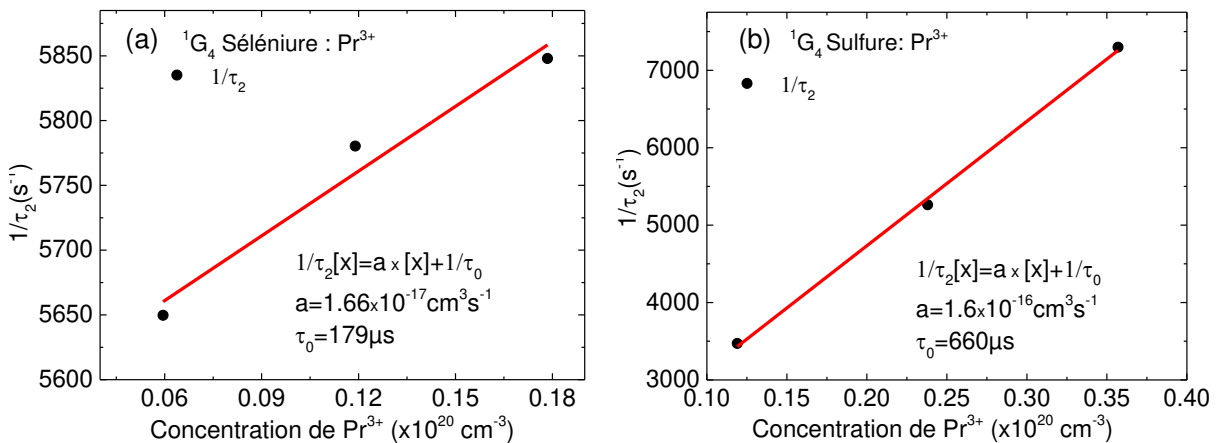


Figure 19 – Dépendance entre le temps de vie mesuré du niveau 1G_4 et la concentration en Pr^{3+} dans un verre de (a) sélénium et (b) sulfure.

$$\text{Sulfure} \quad \tau_2(\text{s}) = \frac{1}{1.6 \cdot 10^{-16} N_{\text{Pr}} + 1515} = \frac{1}{A_{2\text{TOT}}} \quad (24)$$

$$\text{Sélénium} \quad \tau_2(\text{s}) = \frac{1}{1.66 \cdot 10^{-17} N_{Pr} + 5561} = \frac{1}{A_{2TOT}} \quad (25)$$

En extrapolant l'ajustement linéaire fait pour les durées de vie mesurées du niveau 1G_4 pour une concentration nulle en Pr^{3+} ($N_{Pr}=0$), nous pouvons déduire la durée de vie intrinsèque τ_0 de ce dernier, c'est-à-dire sans transfert d'énergie. Nous trouvons ainsi une durée de vie τ_0 de $660\mu\text{s}$ pour le verre de sulfure et $\tau_0 = 179\mu\text{s}$ pour le sélénium. La valeur de $179\mu\text{s}$ est proche de celle mesurée pour le déclin de fluorescence à 500ppm ce qui montre que pour un tel dopage, le niveau 1G_4 n'est pas presque affecté par ce processus de transfert d'énergie.

Pour caractériser la fluorescence du niveau 1G_4 le long de la fibre, des équations de propagation de la fluorescence et de la pompe sont utilisés comme dans le chapitre II (paragraphe 4.2). Ces équations décrivent l'évolution de la puissance de pompe et de fluorescence à l'intérieur de la fibre en la décomposant en tranches d'épaisseur dz . La résolution simultanée de ces équations est réalisée dans chaque tranche dz , tout au long de la fibre (cf chapitre II). Ces équations s'écrivent de la manière suivante :

$$\text{Pompe} \quad \frac{dP}{dz} = (-\sigma_p \cdot N_0 - \alpha_p) \cdot P \quad (26)$$

$$\text{Fluorescence dans l'IR} \quad \frac{dP_{21}}{dz} = (\sigma_{ém} \cdot N_2 - \alpha_{p21}) \cdot P_{21} + A_{21}^R \cdot \eta \cdot h \cdot \nu_{21} \cdot S_f \cdot N_2 \quad (27)$$

Avec $h\nu_{20}$ l'énergie de la transition considérée, α_p et α_{p21} les pertes de propagation à la longueur d'onde de pompe et d'émission respectivement. $\sigma_{ém}$ représente la section efficace d'émission spontanée à $3.4\mu\text{m}$ pour le verre de sélénium et à $3.45\mu\text{m}$ pour le verre de sulfure, paramètre qui joue un rôle négligeable dans cette simulation puisque l'ASE (amplified spontaneous emission) y est inexistante.

Le premier terme de l'équation (26) « $\sigma_p \cdot N_0 \cdot P$ » décrit l'absorption de la pompe et le second terme « $\alpha_p \cdot P$ » représente les pertes de propagation à la longueur d'onde de pompe. L'équation (27) décrit l'évolution de la fluorescence dans l'IR avec le terme $A_{21} \cdot \eta \cdot h \cdot \nu_{21} \cdot S_f \cdot N_2$ qui représente la puissance de fluorescence IR à $3.4\mu\text{m}$ émise à l'intérieur de l'angle solide de guidage (voir paragraphe 4.2, chapitre II). La simulation a été faite pour une fibre de sulfure dopée à 3000ppm Pr^{3+} et pour une fibre de sélénium dopée 1500ppm Pr^{3+} , toutes deux de diamètre $350\mu\text{m}$. Ce choix de dopage correspond aux fibres dont nous disposons et les résultats de la modélisation seront par la suite comparées aux mesures d'émission IR de ces fibres.

Les paramètres utilisés pour la simulation sont regroupés dans le Tableau 11:

Matrice	Sulfure	Séléniure
Paramètre	Valeur	Valeur
Densité (ion.cm ⁻³)	0.35×10 ²⁰	0.18×10 ²⁰
W ₂₀ (cm ³ .s ⁻¹) (figure 19)	1.6×10 ⁻¹⁶ .N _{Pr}	1.66×10 ⁻¹⁷ .N _{Pr}
σ _p (cm ²) (figure 17(a))	0.14×10 ⁻²⁰	0.14×10 ⁻²⁰
σ _{ém.} (cm ²) (figure 18(b))	1.17×10 ⁻²⁰	1.98×10 ⁻²⁰
h. ν ₂₁ (J)	5.75×10 ⁻²⁰	5.84×10 ⁻²⁰
η	0.278	0.305
S _r (cm ²)	0.96×10 ⁻³	0.96×10 ⁻³
α _p (dB/m ⁻¹)	15 (3000ppm)	60 (1500ppm)
α _{p21} (dB/m ⁻¹)	40 (3000ppm)	40 (1500ppm)

Tableau 11 – Paramètres utilisés pour la simulation pour une fibre de sulfure dopée 3000ppm Pr³⁺ et dans une fibre de séléniure dopée 1500ppm Pr³⁺ toutes deux de diamètre 350 μm.

Ces différents paramètres sont issus de l'analyse spectroscopique précédente. Les valeurs de pertes par atténuation ont été ajustées de manière à rendre compte des résultats expérimentaux. Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures d'atténuation réalisées sur ces fibres et seront discutées dans la partie 3.5 de ce chapitre.

Cette simulation peut tout d'abord être utilisée pour illustrer l'impact des pertes de propagation et de la concentration en dopants sur la fluorescence IR générée par la fibre.

- **Influence des pertes de propagation et de la concentration en dopants :**

La Figure 20 présente l'évolution de la fluorescence à 3.45μm dans une fibre de sulfure pour quatre dopages différents de 500ppm, 1500ppm, 3000ppm et 6000ppm en ions Pr³⁺ et en considérant des pertes de propagation constantes.

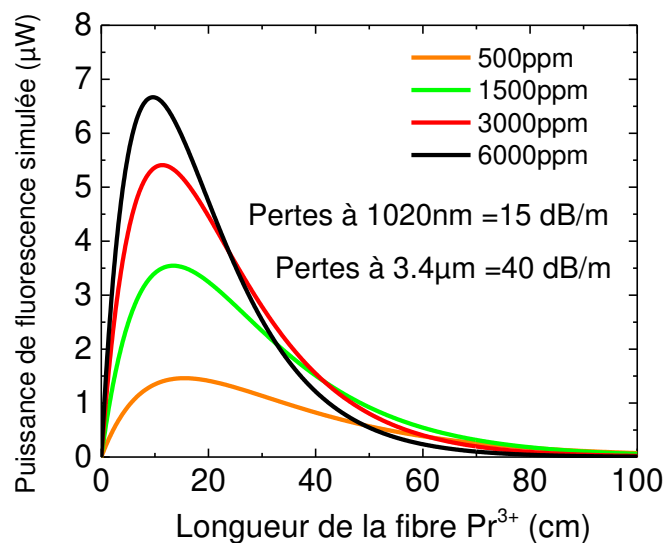


Figure 20 – Intensité de fluorescence en fonction de la longueur de la fibre de sulfure Pr³⁺ et du dopage pour une puissance de pompe de 625 mW.

Comme dans le cas des fibres dopées Er^{3+} , on retrouve le fait que la fluorescence IR atteint un maximum avant de décroître. Plus le dopage en ions TR^{3+} est grand, plus la fluorescence maximale est atteinte rapidement. Ainsi, pour un dopage de 6000ppm la longueur donnant un maximum de fluorescence IR est égale à 9.6 cm tandis que pour une concentration beaucoup plus faible de 500ppm, le maximum de fluorescence est atteint pour une longueur de fibre de 15.5 cm.

De plus, nous constatons que plus la concentration en ions Pr^{3+} est grande, plus le maximum de fluorescence IR émise est grand. Cet effet est expliqué par le fait que plus la fibre est dopée, plus la pompe se trouve absorbée rapidement sur une petite distance et la fluorescence IR émise est alors peu affectée par les pertes de propagation à la fois à la longueur d'onde de pompe et d'émission IR. Si l'on envisage maintenant de très grandes longueurs de fibre ($L > 30\text{cm}$), la fluorescence décroît quel que soit le dopage puisque la pompe est entièrement absorbée et que la fluorescence à $3.4\mu\text{m}$ s'atténue à mesure qu'elle se propage dans la fibre non pompée du fait des pertes de propagation à la longueur d'onde d'émission IR.

Nous pouvons également constater que les pentes des courbes en début de fibre avant d'atteindre le maximum de fluorescence reflètent directement la concentration en ions TR^{3+} . En effet, en début de fibre, les pertes de propagation sont encore faibles et la puissance de fluorescence IR a alors une dépendance linéaire avec la puissance de pompe absorbée. Cette puissance absorbée étant dans ce cas proportionnelle à la concentration en dopants, la puissance de fluorescence IR est donc douze fois plus élevée à 6000ppm qu'à 500ppm pour une longueur de fibre donnée. Néanmoins, ce rapport n'est vrai qu'au tout début de la fibre lorsqu'on se trouve encore dans un régime linéaire de dépendance avec la longueur de la fibre.

- Longueur optimale de la fibre :

La figure 21 illustre la dépendance entre la longueur optimale de la fibre correspondant à une fluorescence IR maximale et la concentration en dopants et ce pour différentes valeurs de pertes de propagation à la longueur d'onde d'émission. Trois courbes différentes en fonction de la concentration en dopants et des pertes à $3.4\mu\text{m}$ sont présentées sur la Figure 21. Les pertes à la longueur d'onde de pompe n'ont quant à elles pas d'influence sur la longueur optimale de la fibre.

On observe sur la figure 21 la diminution de la longueur optimale de fibre avec la concentration. Comme expliqué précédemment (figure 20), pour des valeurs de pertes constantes, la pompe est absorbée sur une plus courte distance à mesure que le dopage augmente et la longueur optimale de fibre diminue avec la concentration. Une seconde remarque concerne la dépendance de la longueur optimale de la fibre avec les pertes à la longueur d'onde d'émission. Les pertes de propagation dans l'IR à $3.4\mu\text{m}$ jouent un rôle primordial sur la distance parcourue par le signal IR dans la fibre avant d'être atténué. À concentration constante, plus les pertes sont importantes et plus elles limitent la longueur de fibre pour laquelle l'émission spontanée parvient à compenser les pertes de propagation.

Les longueurs optimales sont donc plus courtes pour des pertes de 80 dB/m que pour des pertes de 20 dB/m.

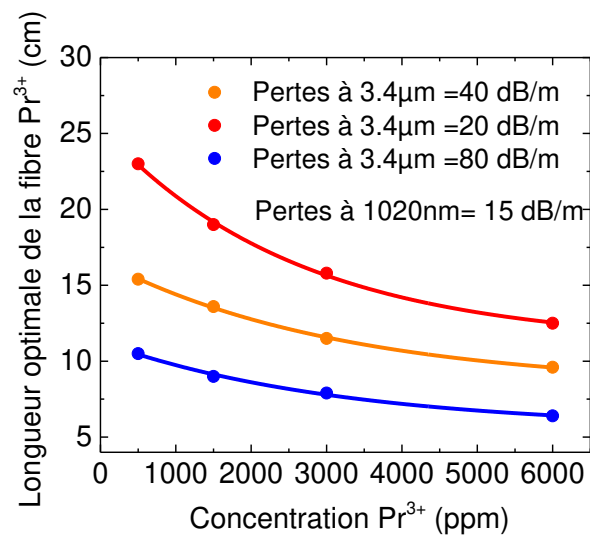


Figure 21 – Évolution de la fluorescence à 3.4 μm de la fibre sulfure dopée Pr³⁺ pour différentes concentrations et différentes pertes de propagation à 3.4 μm pour une puissance de pompe de 625 mW.

3.2.2 Comparaison entre modèle et expérience

Pour confirmer la fiabilité du modèle présenté précédemment, une mesure de la puissance IR émise autour de 3.4 μm a été réalisée en fonction de la longueur de fibre pour les deux fibres de sulfure dopée 3000ppm Pr³⁺ et de sélénure dopée 1500ppm Pr³⁺. La fibre est pompée par une diode laser à 1020 nm modulée à 20Hz. Le banc expérimental (figure 22) comporte en outre deux filtres passe haut à 2.5 μm et 2.44 μm pour ne sélectionner que la fluorescence recherchée et sont placés devant un détecteur PbSe.

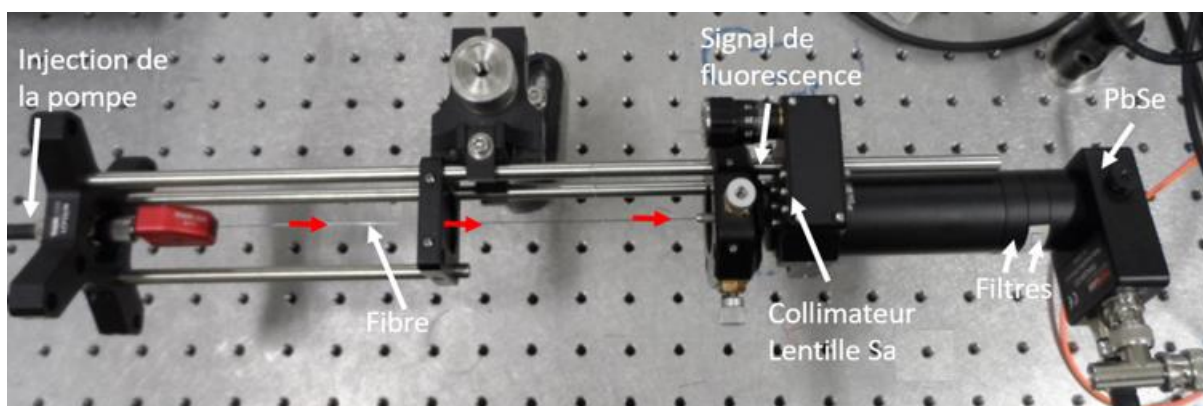


Figure 22 – Mesure de la fluorescence IR dans les fibres de chalcogénures dopées Pr³⁺

La puissance de pompe utilisée est très proche pour les deux fibres ($P_{\text{pompe}}(\text{S})= 625\text{mW}$ et $P_{\text{pompe}}(\text{Se})= 500\text{mW}$). Une mesure de la puissance de fluorescence à $3.4\mu\text{m}$ a ainsi été faite pour différentes longueurs de fibre. Pour ce faire, des clives successives de la face de sortie de la fibre ont été faites tout en conservant la même face d'entrée polie. En outre, pour que les mesures puissent être comparées entre elles, la distance entre le collimateur de sortie de fibre et le détecteur PbSe est gardée constante pour chaque mesure. Le résultat des mesures peut ainsi être comparé aux simulations présentées précédemment (figure 23) :

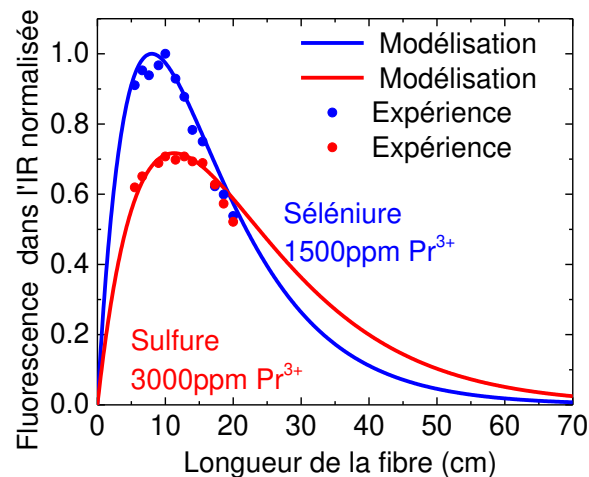


Figure 23 – Intensité de fluorescence IR normalisée dans une fibre de sulfure dopée à hauteur de 3000ppm Pr^{3+} en fonction de la longueur de la fibre et dans une fibre sélénium dopée à hauteur de 1500ppm Pr^{3+} .

La Figure 23 montre clairement que la simulation reproduit fidèlement la dépendance entre l'intensité de fluorescence IR mesurée et la longueur de fibre. La longueur de la fibre atteint un maximum de fluorescence pour une longueur de 12 cm pour la fibre de sulfure et 8cm pour la fibre de sélénium. La simulation et les mesures expérimentales montrent que la matrice de sélénium dopée à hauteur de 1500ppm Pr^{3+} a une émission plus intense que celle de la fibre sulfure dopée à hauteur de 3000ppm Pr^{3+} . La principale raison pour cette intensité plus faible du verre de sulfure tient à la durée de vie du niveau $^1\text{G}_4$ qui chute de façon significative pour un dopage à 3000 ppm (voir Tableau 9). Le rendement quantique de ce niveau est en effet de 28% pour un verre de sulfure contre 61% pour le verre de sélénium dopé à hauteur de 1500 ppm.

La fluorescence IR a en outre été enregistrée en fonction de la puissance de pompe avec une fibre sélénium dopée à 500ppm Pr^{3+} (Figure 24) de 9.5 cm de long et de diamètre $350\mu\text{m}$ et est comparée à une simulation de cette même fibre. La figure 24 montre que l'évolution de la puissance IR mesurée et simulée est identique confirmant ainsi la fiabilité du modèle développé.

On peut noter que le diamètre de la fibre étant grand, les valeurs de puissance utilisées n'amènent pas de saturation de la fluorescence lié à un blanchiment du niveau fondamental $^3\text{H}_4$. On observe ainsi que la puissance de fluorescence varie linéairement avec la puissance de pompe.

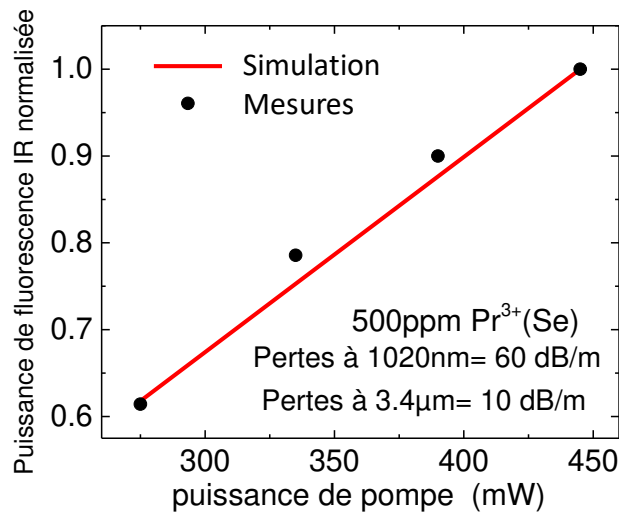


Figure 24 – Intensité de fluorescence IR normalisée dans une fibre sélénurie dopée 500ppm Pr³⁺ en fonction de la puissance de la pompe.

3.3 Étude de la transition ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ dans des verres de chalcogénures dopés Pr³⁺

3.3.1 Étude spectroscopique de la transition ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$

Outre la transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$, l'ion Pr³⁺ présente une transition autour de 4μm de 3H_6 vers 3H_5 qui pourrait être intéressante pour le développement de la source IR pour sonder l'absorption du méthane. Cette émission peut être obtenue suite à l'excitation du niveau ${}^3F_{3+4}$ à 1.55μm (figure 25(a)), qui est suivie par une désexcitation non radiative vers le niveau ${}^3H_6 + {}^3F_2$. L'émission depuis le niveau 3H_6 dans la gamme spectrale [3000-6000] nm a été enregistrée avec deux fibres GaGeSbSe : Pr³⁺ dopées à hauteur de 1500 ppm de différentes longueurs ($L_1 = 105$ mm et $L_2 = 125$ mm). Le même type de montage que pour la transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_{3+4}$ a été utilisé (Paragraphe 3.1.2) en y associant un filtre passe-haut à 2.44μm pour éliminer les émissions parasites. Le niveau excité 3H_6 possède un temps de vie beaucoup plus court dans la matrice sulfure que dans la matrice sélénurie en raison de la plus grande énergie de phonon des verres sulfures. Pour cette raison, il est très difficile d'observer la transition ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ dans un verre de sulfure et nous nous sommes donc concentrés sur le sélénurie GaGeSbSe : Pr³⁺.

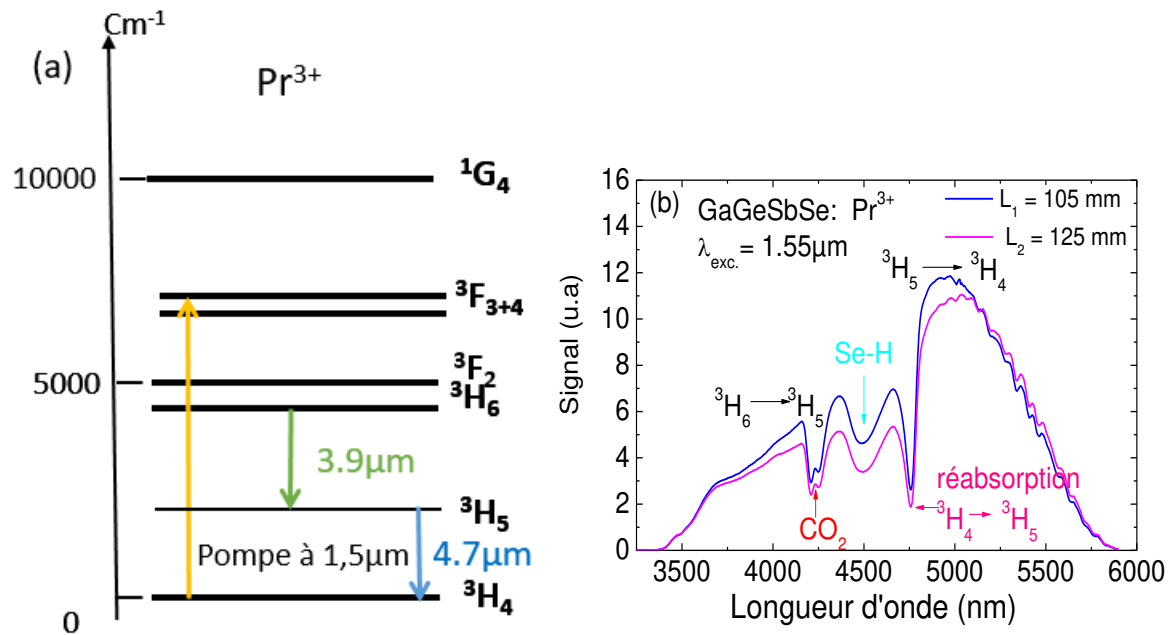


Figure 25 – (a): Diagramme d'énergie de l'ion Pr^{3+} - (b): Spectre d'émission autour de $4\mu\text{m}$ dans le GaGeSbSe : 15000 ppm Pr^{3+} suite à une excitation à $1.55\mu\text{m}$.

Suite à l'excitation du niveau ${}^3\text{F}_{3+4}$ on observe non seulement l'émission liée à la transition ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ autour de $4\mu\text{m}$, mais également l'émission liée à la transition ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ autour de $5.2\mu\text{m}$.

On observe en outre sur la figure 25 (b) que l'intensité d'émission entre 3.6 et $5.2\mu\text{m}$ diminue quand la longueur de fibre augmente. Cette diminution est liée à la réabsorption du signal IR d'une part par la transition en absorption ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, mais également par les groupes Se-H qui absorbent dans ce même domaine de longueurs d'onde.

Enfin, on peut remarquer la présence de la bande d'absorption du CO_2 atmosphérique à $4,3\mu\text{m}$ dans le spectre de fluorescence de la figure 25 (b). Cette absorption est due au CO_2 présent entre la sortie de la fibre et le détecteur.

Finalement, on comprend que cette émission large bande du Pr entre 3.4 et $6\mu\text{m}$ peut permettre non seulement la détection du méthane, mais également celle du CO_2 . La Figure 26 illustre cette idée en montrant ce même spectre d'émission suite à une excitation à 1550nm associé aux bandes d'absorption de ces deux gaz.

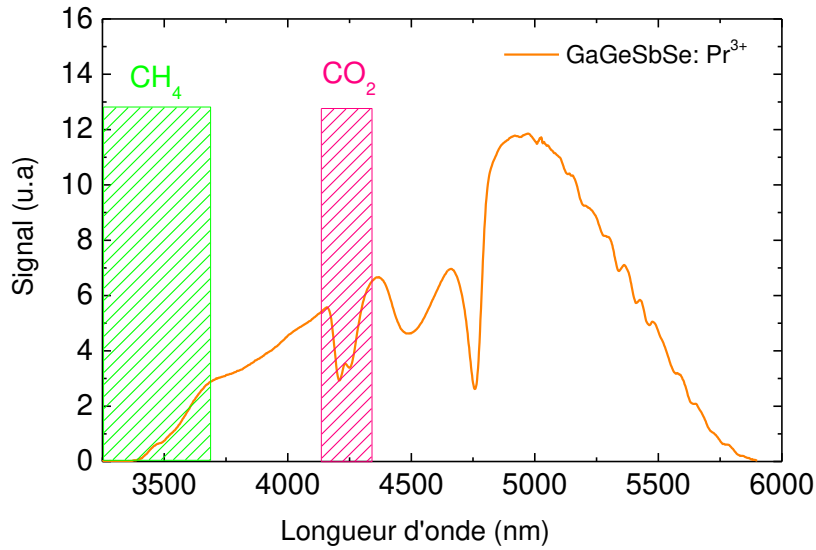


Figure 26 – Spectre d'émission entre 3 et 6 μm d'une fibre GaGeSbSe dopée 1500 ppm Pr³⁺ sous excitation à 1550 nm. Les domaines d'absorption du dioxyde de carbone et du méthane dans la même région spectrale sont également présentés.

3.3.2 Durée de vie du niveau excité ³H₆

Les déclin de fluorescence du niveau ³H₆ ont été enregistrés en excitant les échantillons à l'aide d'une diode laser accordée à 1.55μm modulée à 20Hz et le signal de fluorescence collecté autour de 3.8μm au maximum d'émission de la transition ³H₆ → ³H₅. Le montage est semblable à celui de la figure 16 du chapitre II. Les durées de vie du niveau émetteur ³H₆ ont été déterminées pour différents dopages en Pr³⁺ dans les deux matrices GaGeSbS et GaGeSbSe afin de mieux caractériser cette transition. Les valeurs trouvées sont résumées dans le tableau 12:

Sulfure: GaGeSbS: Pr ³⁺			Sélénure: GaGeSbSe: Pr ³⁺		
Dopage	τ_{3H_6}	$\eta_{\text{quantique}}$	Dopage	τ_{3H_6}	$\eta_{\text{quantique}}$
500ppm	200μs	2.5%	500ppm	2640μs	55%
1000ppm	179μs	2.3%	1000ppm	2160μs	45%
3000ppm	132μs	1.7%	1500ppm	2080μs	43%

Tableau 12 – Durées de vies mesurées des niveaux ³H₆ et rendement quantique dans les deux matrices 2S2G : Pr³⁺

La durée de vie du niveau ³H₆ passe de quelques centaines de μs dans le verre de sulfure à quelques milliers de μs dans le verre de sélénure. Ainsi, le rendement quantique du niveau ³H₆ dans les sulfures ne dépasse pas 3% ce qui confirme le peu d'intérêt de la transition ³H₆ → ³H₅ autour de 4μm dans cette matrice. Cette différence flagrante dans les durées de vie s'explique par la relaxation multiphonon directe du niveau ³H₆ vers le niveau ³H₅ qui est beaucoup plus marquée dans le verre de sulfure. L'écart énergétique entre les niveaux ³H₆ et ³H₅ étant égal à 2346 cm⁻¹, il faut donc seulement 6 phonons pour combler cet écart dans le cas du sulfure ($\hbar\omega_{\text{sulfure}} = 360 \text{ cm}^{-1}$) et 10 phonons dans le cas du sélénure ($\hbar\omega_{\text{sélénure}} = 250 \text{ cm}^{-1}$).

Les déclin de fluorescence des niveaux 3H_5 et $^3F_{3+4}$ ont été aussi enregistrés en excitant les échantillons avec la même source que précédemment (une diode laser à $1.55\mu\text{m}$) et le signal de fluorescence collecté autour de $4.7\mu\text{m}$ au maximum d'émission de la transition $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$ et autour de $1.65\mu\text{m}$ pour la transition $^3F_{3+4} \rightarrow ^3H_4$. Les durées de vie de ces niveaux ont été déterminées pour différents dopages en Pr^{3+} dans la matrice GaGeSbSe et sont tabulées dans le tableau 13:

Sélénium: GaGeSbSe: Pr^{3+}			
Dopage	τ_{3H_5}	τ_{3H_6}	$\tau_{3F_{3+4}}$
500ppm	6760 μs	2640 μs	213 μs
1000ppm	6400 μs	2160 μs	209 μs
1500ppm	6250 μs	2080 μs	206 μs

Tableau 13 – durées de vies mesurées des niveaux 3H_5 , 3H_6 et $^3F_{3+4}$ dans la matrice GaGeSbSe Pr^{3+}

Comme dans le cas du niveau 1G_4 (paragraphe 3.2.1), l'inverse de la durée de vie des niveaux du tableau 13 montre une dépendance linéaire avec la concentration en ions dopants. En extrapolant l'ajustement linéaire fait pour l'inverse des durées de vie mesurées des trois niveaux 3H_5 , 3H_6 et $^3F_{3+4}$ pour une concentration nulle en Pr^{3+} ($N_{\text{Pr}} = 0$), nous pouvons en déduire la durée de vie intrinsèque de ces niveaux. Nous trouvons ainsi une durée de vie de $\tau_1 = 7\text{ms}$ (τ_{3H_5}), $\tau_2 = 2.95\text{ms}$ (τ_{3H_6}) et $\tau_3 = 216\mu\text{s}$ ($\tau_{3F_{3+4}}$).

3.4 Modélisation de l'émission liée à la transition $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ dans des verres de chalcogénures dopés Pr^{3+}

Comme pour le cas de la transition $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, le système d'équations de populations utilisé est simple et les différents processus de transferts d'énergie considérés sont présentés sur la figure 27. Trois processus différents de relaxation croisé sont retenus dans la littérature [32] dans la matrice GeAsGaSe dopée Pr^{3+} .

- (RC₁) : ($^3F_{3+4} + ^3H_4$) \rightarrow ($^3H_5 + ^3H_6 + ^3F_2$)
- (RC₂) : ($^3F_{3+4} + ^3H_4$) \rightarrow ($^3H_6 + ^3F_2 + ^3H_5$)
- (RC₃) : ($^1G_4 + ^3H_6$) \rightarrow ($^3H_6 + ^3F_2 + ^3H_6 + ^3F_2$)

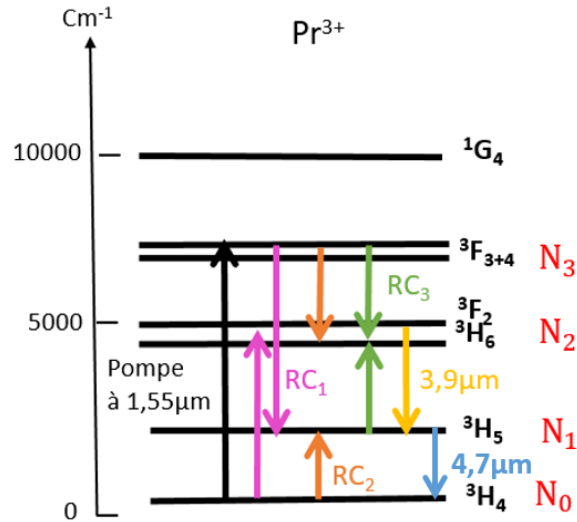


Figure 27 – Diagramme d'énergie partiel de l'ion Pr^{3+} et mécanismes de relaxation croisée.

Pour une excitation à 1550 nm, le transfert d'énergie RC_3 (Figure 27) apparaît comme peu efficace le niveau 3H_5 étant faiblement peuplé par rapport au peuplement du niveau fondamental. En effet, les deux autres processus RC_1 et RC_2 quant à eux impliquent le niveau fondamental et sont donc plus efficaces. En outre, ces deux mécanismes affectent les mêmes niveaux de départ 3H_4 et $^3F_{4+3}$ et niveaux d'arrivée 3H_5 et 3H_6 . Ces deux mécanismes sont donc considérés comme un seul processus de transfert d'énergie qui vient peupler les niveaux émetteurs 3H_5 et 3H_6 qui nous intéressent. La valeur du paramètre de transfert est donnée par Choi et al [32] dans un verre de sélénure : $W_{30} = 2.75 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans ce cas, les équations de population sont résolues en régime stationnaire et s'écrivent alors :

$$^3F_{3+4} \quad \sigma_p \cdot \phi_p \cdot N_0 - \frac{N_3}{\tau_3} - W_{30} \cdot N_3 \cdot N_0 = 0 \quad (28)$$

$$^3H_6 + ^3F_2 \quad N_3 \cdot (A_{32}^R + A_3^{MP}) - \frac{N_2}{\tau_2} + W_{30} \cdot N_3 \cdot N_0 = 0 \quad (29)$$

$$^3H_5 \quad N_3 \cdot A_{31}^R + N_2 (A_{21}^R + A_2^{MP}) - \frac{N_1}{\tau_1} + W_{30} \cdot N_3 \cdot N_0 = 0 \quad (30)$$

$$^3H_4 \quad N_T = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 \quad (31)$$

Grâce aux valeurs de durées de vie intrinsèques des niveaux d'énergie c.-à-d. sans transfert d'énergie et connaissant les durées de vie radiatives, il est possible de calculer la probabilité de relaxation multiphonons $A_{MP}^i (\text{s}^{-1})$ des niveaux 3H_6 et 3F_4 (équation 8, chapitre I).

Les émissions dans l'IR des deux niveaux 3H_5 et 3H_6 respectivement autour de 4.7 μm ($^3H_5 \rightarrow ^3H_4$) et 3.9 μm ($^3H_6 \rightarrow ^3H_5$) se superposent (voir figure 26). En pratique, on mesure la fluorescence combinée issue de ces deux transitions. Pour pouvoir comparer expérience et modélisation, nous avons donc calculé la fluorescence IR liée à ces deux transitions à l'intérieur de la fibre. Pour ce faire, nous avons

résolu les équations de propagation de la pompe et des deux fluorescences IR correspondantes. Ces équations s'écrivent de la manière suivante :

$$\text{Pompe} \quad \frac{dP}{dz} = (-\sigma_p \cdot N_0 - \alpha_p) \cdot P \quad (32)$$

$$\text{Fluorescence IR } (^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5) \quad \frac{dP_{21}}{dz} = (\sigma_{\text{ém}21} \cdot N_2 - \alpha_{p21}) \cdot P_{21} + A_{21}^R \cdot \eta \cdot h \cdot \nu_{21} \cdot S_f \cdot N_2 \quad (33)$$

$$\text{Fluorescence IR } (^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4) \quad \frac{dP_{10}}{dz} = (\sigma_{\text{ém}10} N_1 - \alpha_{p10}) \cdot P_{10} + A_{10}^R \cdot \eta \cdot h \cdot \nu_{10} \cdot S_f \cdot N_1 \quad (34)$$

Les paramètres utilisés pour la simulation sont regroupés dans le Tableau 14:

Sélénium	
Paramètre	Valeur
Dopage	1000ppm
W_{30} ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2.75 \times 10^{-16} \cdot N_{Pr}$ [32]
A_{MP}^2, A_{MP}^3 (s^{-1})	130, 1562
τ_1, τ_2, τ_3 (s)	$7 \times 10^{-3}, 2.95 \times 10^{-3}, 216 \times 10^{-6}$
A_{ij}^R	$\beta_{ij}^R / \tau_i^{\text{rad}}$
A_{32}^R (s^{-1})	197
A_{31}^R (s^{-1})	824
A_{21}^R (s^{-1})	87
σ_p (cm^2)	1.17×10^{-20}
$\sigma_{\text{ém}21}$ (cm^2)	0.7×10^{-20}
$\sigma_{\text{ém}10}$ (cm^2)	1.1×10^{-20}
$h \cdot \nu_{21}$ (J)	5.23×10^{-20}
$h \cdot \nu_{10}$ (J)	4.18×10^{-20}
α_p (dB/m⁻¹)	15
α_{p21} (dB/m⁻¹)	15
α_{p10} (dB/m⁻¹)	15

Tableau 14 – Paramètres utilisés pour la simulation.

Les résultats de cette simulation ont été comparés aux mesures expérimentales de l'évolution de la fluorescence IR au-delà de 3.4 μm en fonction de la longueur de la fibre pour une fibre sélénium dopée 1000ppm Pr³⁺ (figure 28). Le montage expérimental est le même que dans la partie (3.2.2), et contient pour le filtrage deux filtres passe haut à 2.5 μm et 2.44 μm , la fibre étant pompée par une diode laser à

1550nm modulée à 20Hz. Le même procédé de clives successives a été utilisé pour obtenir différentes longueurs de fibres tout en conservant constante la géométrie de détection du signal de fluorescence.

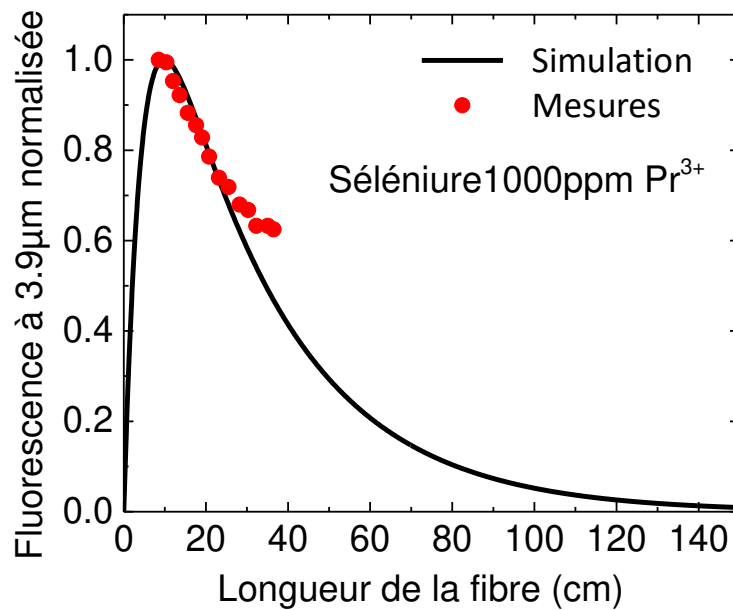


Figure 28 – Intensité de fluorescence IR des transitions (${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$) et (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$) normalisée dans une fibre séléniure dopée 1000ppm Pr^{3+} en fonction de la longueur de la fibre.

L'accord entre la simulation et l'expérience montre que le modèle reproduit correctement les valeurs expérimentales. Nous trouvons dans ce cas une longueur optimale de fibre de 10cm.

3.5 Courbes d'atténuation dans des fibres de chalcogénures dopées Pr^{3+}

Dans une fibre optique, la mesure d'atténuation sur un intervalle de longueur d'onde est une caractéristique essentielle qui permet d'évaluer les pertes optiques à la traversée de la fibre. La méthode du « cut-back » [33] est utilisée pour effectuer cette mesure d'atténuation du signal dans une fibre. Il faut tout d'abord, que les deux extrémités de la fibre soient clivées ou polies, c'est-à-dire que l'on effectue une coupure franche afin d'obtenir une surface lisse, propre et perpendiculaire à l'axe de la fibre. Ensuite, un signal lumineux est injecté à l'entrée de la fibre d'une longueur initiale « L_1 ». L'intensité de l'onde transmise par la fibre est maximale si les paramètres d'injection sont optimisés. Le spectre de transmission $I_1(\lambda)$ de la fibre est alors enregistré. La fibre est ensuite coupée au niveau de la sortie du signal lumineux (afin de conserver les paramètres d'injection optimisés) en une longueur « L_2 ». Un nouveau spectre de transmission $I_2(\lambda)$, correspondant à la deuxième longueur de la fibre L_2 , est enregistré. Ces enregistrements des intensités $I_1(\lambda)$ et $I_2(\lambda)$ permettent le calcul de l'atténuation de la fibre α (en dB/m) en fonction de la longueur d'onde grâce à l'équation :

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_1 - L_2} \text{Log}_{10} \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda)} \quad (35)$$

On distingue trois types de pertes dominantes : les pertes par diffusion extrinsèque, par diffusion intrinsèque et par absorption dues aux impuretés. La diffusion extrinsèque est associée à des centres diffusants discrets (ex : des particules ou des cristallites). Les défauts produisent des changements ponctuels de l'indice de réfraction et créent de la diffusion. Le second type de pertes est lié aux pertes intrinsèques par diffusion Rayleigh. Elles sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde est courte car ces pertes évoluent en $1/\lambda^4$. Ce type de diffusion étant intrinsèque, il détermine la limite ultime de pertes atteignables dans une fibre. Finalement, les pertes par absorption sont les pertes dues aux impuretés qui peuvent être importantes à certaines longueurs d'onde. Comme évoqué en annexe, dans le moyen infrarouge, ces bandes d'absorption sont principalement liées aux vibrations des liaisons chimiques de type O-H, S-H, Se-H, CO₂, C-S ou H₂O. Dans le cas des verres de chalcogénures, les pertes par absorption sont prédominantes et la synthèse des préformes nécessite donc d'être réalisée avec soin et avec des produits de départ de grande pureté.

Les mesures d'atténuation faites sur les fibres de chalcogénures sont présentées dans la figure 29 pour la fibre de sulfure dopée 1000 et 3000ppm Pr³⁺ et la fibre de sélénure dopée à hauteur de 500ppm Pr³⁺ :

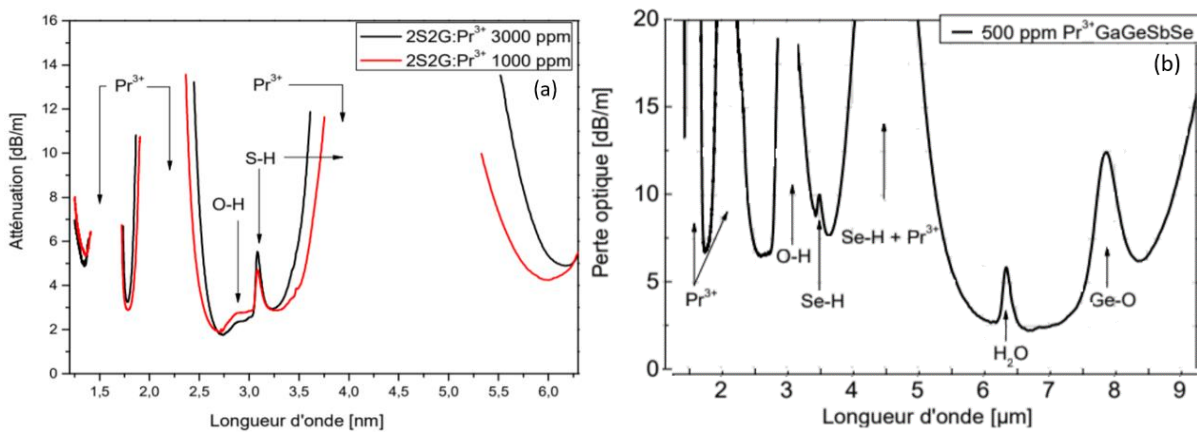


Figure 29 – (a) : Courbe d'atténuation de deux fibres 2S2G à base de sulfure dopées 1000 ppm et 3000ppm Pr³⁺ [34].
(b) : Courbe d'atténuation d'une fibre 2S2G à base de sélénure dopée 500 ppm Pr³⁺ [35].

Les valeurs d'atténuation trouvées restent faibles par rapport à d'autres matrices comme la silice qui présente des valeurs de pertes élevées dans le MIR. On constate qu'il y a pour les fibres 2S2G à base de soufre très peu de différence au niveau du fond continu entre un dopage de 1000 ppm et un dopage de 3000 ppm (Figure 29 (a)). Les bandes d'absorptions du niveau fondamental ³H₄ vers les états excités ³F₄, ³F₃, [³F₂, ³H₆] et ³H₅ de l'ion Pr³⁺ sont observées respectivement à 1,5 μm, 1,6 μm, 2 μm et 4,5 μm. On peut constater que ces bandes d'absorption de l'ion TR³⁺ sont logiquement moins prononcées pour un dopage plus faible.

La courbe d'atténuation de la fibre séléniure dopée 500 ppm Pr^{3+} de la figure 29 (b) est évidemment également affectée par les bandes d'absorption de l'ion TR^{3+} . La valeur d'atténuation la plus basse pour cette fibre est de 2,3 dB/m à 6,69 μm , ce qui illustre le fait que l'atténuation est plus marquée de façon générale dans une fibre séléniure que dans une fibre sulfure. Malgré le stockage des éléments de départ sous atmosphère inerte et les précautions prises lors du processus de synthèse réalisé sous vide, la présence d'impuretés d'hydroxyle (O-H), d'hydrogène (Se-H), d'oxyde (Ge-O) et d'eau (H_2O) est bien observée dans le matériau. Comme le montre la figure 29, il n'est pas toujours évident d'observer l'intensité maximale des pics d'absorption lors d'une mesure d'atténuation. C'est le cas pour tous les pics ayant une intensité maximale supérieure à 60 dB/m, correspondant à la majorité des cas.

Les valeurs d'atténuation utilisées dans les simulations (tableau 11 et 14) ont été ajustées de manière à reproduire au mieux les résultats expérimentaux (figures 23 et 28). Dans le cas du pompage à 1020 nm du niveau $^1\text{G}_4$, l'atténuation à cette longueur d'onde est estimée à 15dB/m dans la fibre sulfure et 60dB/m dans la fibre séléniure (tableau 11). Ces valeurs illustrent le fait que la bande interdite est plus faible dans un séléniure $E_g = 12500\text{cm}^{-1}$ [36] que dans un sulfure $E_g = 17211\text{cm}^{-1}$ [34]. Ainsi à 1020 nm, la queue d'absorption de la transition bande à bande conduit à une atténuation du signal plus marquée dans la fibre de séléniure. Pour ce qui est du pompage à 1.55 μm , cet effet est moins marqué et l'atténuation est estimée à 15dB/m dans la fibre de séléniure (Tableau 14) en accord avec la figure 29 (b). Dans cette même fibre de séléniure, l'atténuation au-delà de 3.5 μm est estimée également à 15dB/m (Tableau 14), ce qui paraît également cohérent avec la figure 29 (b) où l'on peut voir le pic d'absorption du au groupe Se-H et à l'absorption du Pr dans cette gamme de longueur d'onde.

4. Spectroscopie des verres de chalcogénures dopés Dy^{3+}

L'ion Dy^{3+} présente une large bande d'émission entre 2,6 et 3,6 μm correspondant à la transition ($^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$). Cette transition couvre donc une partie de la bande d'absorption du CH_4 . Nous nous sommes donc également intéressés à cette transition dans des fibres de chalcogénures dopées Dy^{3+} toujours pour le développement d'une source IR pour la détection tout optique du méthane.

4.1 Analyse de Judd-Ofelt dans des chalcogénures dopés Dy^{3+}

La spectroscopie de l'ion Dy^{3+} dans les verres de chalcogénures GaGeSbS et GaGeSbSe a été étudiée avec le formalisme de Judd-Ofelt. La Figure 30(a) montre les spectres d'absorption calibrés en section efficace d'absorption de l'ion Dy^{3+} dans le moyen infrarouge pour ces deux matrices 2S2G dopées à 1000ppm Dy^{3+} et d'épaisseur 3.5mm :

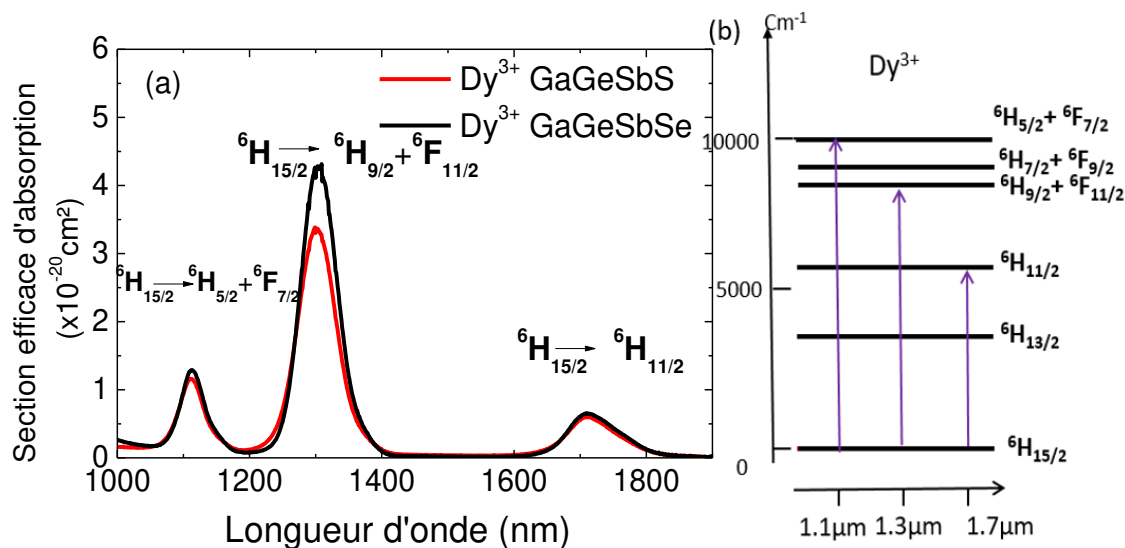


Figure 30 – (a): Spectres d'absorption calibrés en section efficace dans les deux matrices GaGeSbS - GaGeSbSe dopées Dy³⁺. (b): Position des niveaux d'énergie de l'ion Dy³⁺.

Le spectre fait apparaître trois bandes d'absorption représentées sur le diagramme d'énergie du Dy³⁺ (figure 30(b)). Le nombre limité de transitions considérées est lié au faible bandgap du verre séléniure qui empêche de pouvoir explorer des transitions situées à plus haute énergie.

Les paramètres de Judd-Ofelt ont ensuite pu être calculés pour les deux matrices 2S2G : Dy³⁺ et sont donnés dans la littérature:

Matrice	$\Omega_2 \times 10^{-20}$	$\Omega_4 \times 10^{-20}$	$\Omega_6 \times 10^{-20}$
GaGeSbS [37]	11.4	2.2	3.1
GaGeSbSe [38]	9.6	3.9	2.4
GaGeAsSe[39]	8.59	2.23	2.19
GeGaSbS[40]	10.98	2.37	2.34

Tableau 15 – Paramètres de Judd – Ofelt dans différents verres chalcogénures dopés Dy³⁺.

Les paramètres de Judd-Ofelt calculés pour le Dy³⁺ sont comparables à ceux calculés pour d'autres matrices sulfures [41] [42]. On peut de nouveau noter que le paramètre Ω_2 est largement supérieur aux paramètres Ω_4 et Ω_6 dans toutes les matrices reflétant la prévalence des liaisons covalentes entre les ions Dy³⁺ et les ligands environnants dans un verre de chalcogénure.

Les spectres d'absorption de ces verres dopés TR³⁺ permettent de déterminer les probabilités d'émission radiative à partir des intégrales spectrales des sections efficaces des transitions de la Figure 30. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Transition	$\lambda_{\text{moy}}(\text{nm})$	GaGeSbS [37]		GaGeSbSe[38]	
		β	τ (μs)	β	τ (μs)
${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	2888	100%	7800	100%	4170
${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	4243,7	10.4%	2770	13%	1630
	$\rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	1718,5		89.6%	
${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	5551	0.6%	190	1%	110
	$\rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	2370,9	7.9%	8%	
	$\rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	1302,0	91.5%	91%	
${}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$	7573	0.3%	260	0.4%	130
	$\rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	3143	4%	3%	
	$\rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	1805,6	36.7%	31%	
	$\rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	1111,0	59%	65%	

Tableau 16 – Rapports de branchement et durées de vies des transitions radiatives du Dy^{3+} dans les deux matrices GaGeSbS – GaGeSbSe.

L'émission qui nous intéresse correspond à la transition ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ autour de 2.9 μm , longueur d'onde proche de l'absorption du méthane. Comme le tableau 15 le montre, le niveau ${}^6\text{H}_{13/2}$ possède une durée de vie radiative de 7.8 ms plus longue pour le verre de sulfure comparée au 4.1ms pour le verre de sélénure comme observé précédemment dans les verres dopés Pr (tableau 8).

4.2 Spectroscopie d'émission à 3 μm dans les verres de chalcogénures dopés Dy^{3+}

De nombreuses études concernant des matrices dopées Dy^{3+} s'intéressent à des transitions qui se trouvent dans le domaine visible [43]. Or, l'ion Dy^{3+} possède plusieurs bandes d'émission dans le proche/moyen infrarouge avec notamment deux niveaux émettant potentiellement autour de 3 μm et 3,2 μm comme le montre la figure 31 (a). Ces émissions IR ne sont exploitables que dans des matrices à faibles énergies de phonons comme les verres sulfures et sélénures ou encore dans une moindre mesure les fluorures.

Nous avons enregistré les spectres d'émission autour de 3 μm dans les deux matrices GaGeSbS et GaGeSbSe suite à une excitation du niveau ${}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$ à l'aide d'une diode laser à 1.12 μm . Un filtre passe haut à 2.44 μm est monté à l'entrée d'un monochromateur « Newport » et un détecteur InSb est utilisé pour la détection du signal de fluorescence dans la gamme spectrale de [2.5-3.6] μm . La figure 31 (b) montre les spectres d'émissions autour de 3 μm calibrés en section efficace d'émission pour les deux fibres de chalcogénure. Ce spectre est dominé par la transition ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ car la transition à 3.2 μm depuis le niveau ${}^6\text{H}_{9/2}$ (figure 31(a)) souffre de la faible durée de vie de ce niveau (voir paragraphe suivant sur les durées de vie) et n'est pas observée sur la figure 31(b).

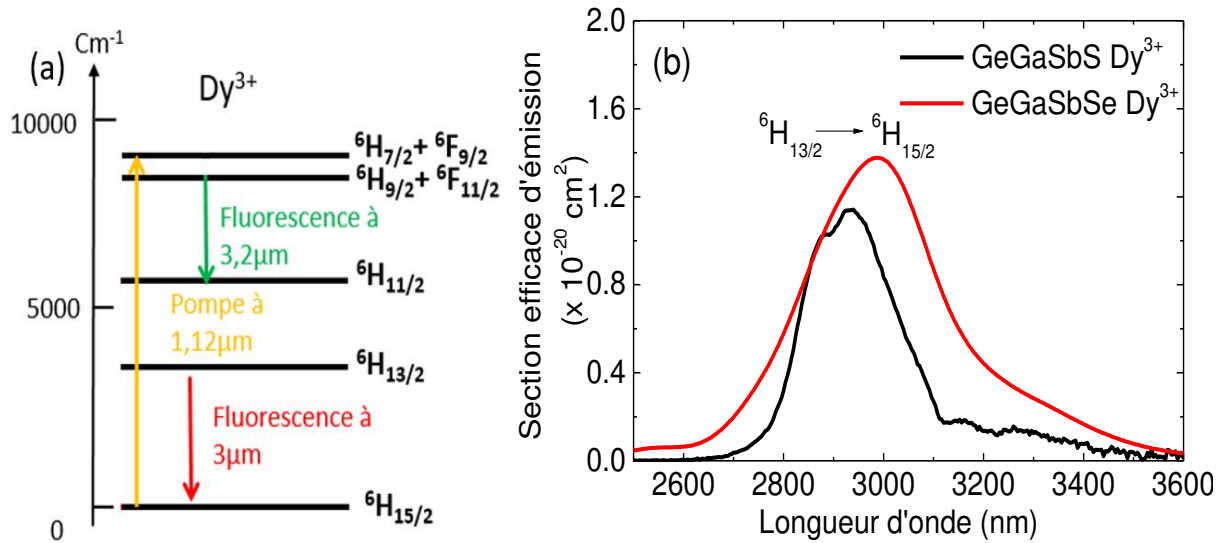


Figure 31 – (a) : Diagramme d'énergie de l'ion Dy^{3+} et émission observée- (b) : Spectres d'émission à $3\mu m$ dans les matrices 2S2G dopées Dy^{3+} calibrés en section efficace d'émission suite à une excitation à $1.12\mu m$.

Les sections efficaces d'émission ont été calculées, comme pour le Pr^{3+} ; par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg. Les deux matrices 2S2G : Dy^{3+} présentent des sections efficaces d'émission maximales $\sigma_{ém.max}(3.0\mu m) = 1.4 \cdot 10^{-20} cm^2$ pour le sélénure et $\sigma_{ém.max}(2940nm) = 1.15 \cdot 10^{-20} cm^2$ pour le sulfure. La plus petite section efficace d'émission dans le verre de sulfure est liée à la durée de vie radiative plus longue dans ce matériau $\tau_{rad\ Sulfure} = 7.8ms > \tau_{rad\ sélénure} = 4.17ms$. On peut noter qu'il existe une bande d'absorption liée aux liaisons S-H autour de $3.1\mu m$ (Tableau 1, annexe). Cette absorption parasite peut déformer le spectre de fluorescence et créer un décalage de la longueur d'onde de fluorescence maximale.

4.3 Durée de vie

Les durées de vies de l'ion Dy^{3+} dans les deux verres 2S2G ont été mesurées pour les niveaux ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{9/2}$, ${}^6H_{11/2}$, et ${}^6H_{13/2}$ à partir des déclinés de fluorescence enregistrés pour différents dopages. Pour ce faire, le niveau ${}^6F_{7/2}$ est excité à $920nm$ en utilisant de nouveau un oscillateur paramétrique optique (voir figure 16, Chapitre II). Les déclinés de fluorescence ont été enregistrés pour le niveau ${}^6H_{7/2}$ autour de $1.12\mu m$, le niveau ${}^6H_{9/2}$ autour de $1.3\mu m$, le niveau ${}^6H_{11/2}$ autour de $1.7\mu m$ et le niveau ${}^6H_{13/2}$ autour de $3\mu m$.

Matrice	Sulfure		Sélénium			
	1000		1000		500	
Dopage(ppm)	1000		1000		500	
Niveau	$\tau_{mes.}$	$\eta_{quantique}$	$\tau_{mes.}$	$\eta_{quantique}$	$\tau_{mes.}$	$\eta_{quantique}$
${}^6H_{7/2}$	3 μs	1.15%	39 μs	30%	61 μs	47%
${}^6H_{9/2}$	34 μs	18%	230 μs	100%	241 μs	100%
${}^6H_{11/2}$	1.3 ms	47%	1.46 ms	89%	0.98 ms	60%
${}^6H_{13/2}$	5.6 ms	71%	3.3 ms	79%	3.1 ms	74%

Tableau 17 – Durées de vies mesurées et rendement quantique des quatre niveaux d'énergie du Dy^{3+} dans les deux matrices 2S2G.

Le rendement quantique du niveau ${}^6H_{13/2}$ reste élevé dans les deux verres de chalcogénures $\eta_{6H_{13/2}}$ (sulfure) = 71% et $\eta_{6H_{13/2}}$ (sélénium) = 79%, ce qui permet d'envisager une certaine efficacité pour l'émission recherchée autour de 3 μm .

À rendement quantique équivalent le niveau ${}^6H_{13/2}$ a une durée de vie plus courte dans le verre de sélénium ce qui est de nouveau cohérent avec sa durée radiative déjà plus courte (tableau 12). On observe une diminution des durées de vie en allant du niveau ${}^6H_{13/2}$ vers le niveau ${}^6H_{7/2}$. Les écarts énergétiques entre niveaux vont en effet en diminuant lorsqu'on se déplace du niveau ${}^6H_{13/2}$ vers le ${}^6H_{7/2}$. De ce fait, le taux de relaxation multiphonon augmente à mesure que cet écart énergétique diminue. En outre, la chute de durée de vie est logiquement beaucoup plus marquée dans le verre de sulfure car son énergie de phonon est plus grande.

4.4 Courbes d'atténuation dans des fibres de chalcogénures dopées Dy^{3+}

La Figure 32 présente les courbes d'atténuation des fibres GaGeSbSe dopées 1000 et 500 ppm Dy^{3+} et GaGeSbS dopée 1000 ppm Dy^{3+} sur la bande IR [1.5 – 6.5] μm .

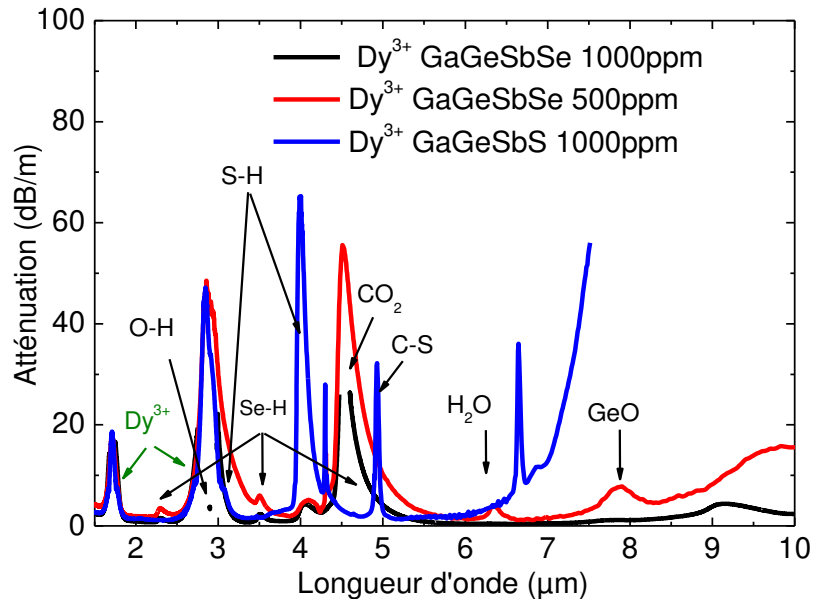


Figure 32 – Courbes d’atténuation des fibres GaGeSbS et GaGeSbSe dopées Dy^{3+} pour différents dopages.

Comme précédemment (figure 32), on peut observer les bandes d’absorption liées à la présence d’impuretés hydrogénées et carbonées. L’absorption du CO_2 autour de $4.3\mu m$ est également visible dans les deux matrices de chalcogénures. On remarque que dans le cas des verres de sélénure, les bandes d’absorption parasites augmentent pour le 500ppm Dy^{3+} par rapport au 1000ppm Dy^{3+} . Cet effet inattendu est dû au processus de purification qui s’est avéré moins bon pour le verre de sélénure dopée 500ppm par rapport à la matrice sélénure dopée 1000ppm. La matrice dopée 1000 ppm a bénéficié d’un processus de purification spécifique utilisant le $TeCl_4$ et le Mg, qui s’avère efficace pour la réduction du taux de groupements parasites dans ces verres [38]. Par exemple pour le groupement Ge-O visible autour de $8\mu m$, on remarque en effet grâce à ce processus de purification une réduction de sa bande d’absorption dans la matrice de sélénure dopée 1000ppm Dy^{3+} par rapport à ce même verre dopé 500ppm.

Dans le verre de sulfure on peut observer les absorptions des impuretés type C-S, et S-H, sachant qu’il est important d’avoir une bande S-H la plus faible possible autour de $3.1\mu m$ car cette absorption vient affecter l’émission du Dy^{3+} .

4.5 Modélisation de l’émission à partir du niveau ${}^6H_{13/2}$ dans des verres de sélénures dopés Dy^{3+}

Les verres de sélénures présentant des énergies de phonon plus basses que les sulfures, nous sommes focalisés sur les sélénures dopés Dy^{3+} pour comparer une simulation avec des mesures expérimentales d’émission autour de $3\mu m$. Afin de décrire cette fluorescence autour de $3\mu m$ suite à l’absorption de la pompe à $1.12\mu m$, cinq niveaux sont considérés : ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$, ${}^6H_{11/2}$, ${}^6H_{13/2}$ et ${}^6H_{15/2}$ nommés N_4 , N_3 , N_2 , N_1 et N_0 respectivement (figure 33)[40].

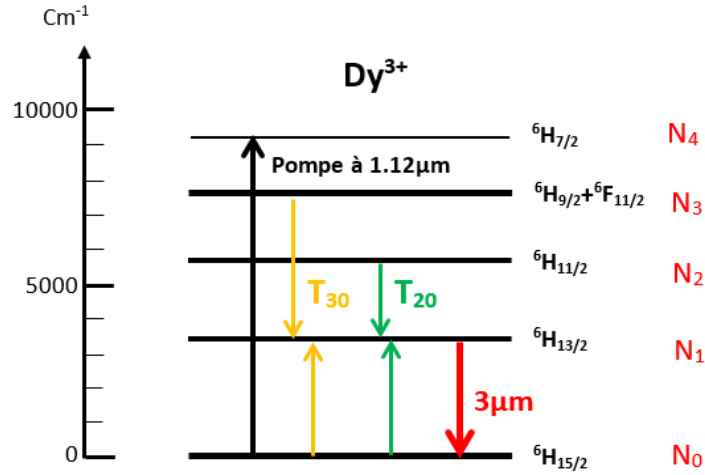


Figure 33 – Diagramme d'énergie de l'ion Dy³⁺, émission à 3μm suite à un pompage à 1.12μm et transferts d'énergie entre ions Dy³⁺

Nous considérons ici deux mécanismes de relaxation croisée, à savoir le T₂₀ et le T₃₀ qui affectent respectivement les niveaux ⁶H_{11/2} et ⁶H_{9/2}. Ces relaxations croisées sont pertinentes dans cette simulation des séléniures puisque les relaxations mutiphonons γ sont faibles. Dans d'autres matériaux les relaxations des niveaux ⁶H_{11/2} et ⁶H_{9/2} qui viennent peupler le niveau émetteur ⁶H_{13/2} sont dominées par les relaxations mutiphonon.

Les équations de population pour les niveaux considérés sont en régime stationnaire :

$${}^6\text{H}_{7/2} \quad \sigma_p \cdot \phi_p \cdot N_0 - \frac{N_4}{\tau_4} = 0 \quad (36)$$

$${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2} \quad N_4 \cdot (A_{43}^R + A_4^{MP}) - \frac{N_3}{\tau_3} - W_{30} \cdot N_3 \cdot N_0 = 0 \quad (37)$$

$${}^6\text{H}_{11/2} \quad N_4 \cdot A_{42}^R + N_3 \cdot (A_{32}^R + A_3^{MP}) - \frac{N_2}{\tau_2} - W_{20} \cdot N_2 \cdot N_0 = 0 \quad (38)$$

$${}^6\text{H}_{13/2} \quad N_4 \cdot A_{41}^R + N_3 \cdot A_{31}^R + N_2 \cdot (A_{21}^R + A_2^{MP}) - \frac{N_1}{\tau_1} + 2 \cdot W_{30} \cdot N_3 \cdot N_0 + 2 \cdot W_{20} \cdot N_2 \cdot N_0 = 0 \quad (39)$$

$$N_T = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + N_4 \quad (40)$$

Comme précédemment, les équations de propagation de la fluorescence à 3μm dans le verre de séléniure ainsi que de la pompe s'écrivent :

$$\text{Pompe} \quad \frac{dP}{dz} = (-\sigma_p \cdot N_0 - \alpha_p) \cdot P \quad (41)$$

Fluorescence
dans l'IR à
3μm

$$\frac{dP_{10}}{dz} = (\sigma_{em10} \cdot N_1 - \alpha_{p10}) \cdot P_{10} + A_{10}^R \cdot \eta \cdot h \cdot \nu_{10} \cdot S_f \cdot N_1 \quad (42)$$

Les paramètres utilisés pour la simulation sont regroupés dans le Tableau 18 :

Transitions		$\tau_i(\text{ms})[40]$	$A_{ij}^R (\text{s}^{-1})[40]$	$A_i^{MP} (\text{s}^{-1})[40]$
${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{15/2}$	6.75	128	20.3
${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{15/2}$	1.54	323.5	2.9×10^2
	${}^6\text{H}_{13/2}$		37.5	
$({}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2}) \rightarrow$	${}^6\text{H}_{15/2}$	0.049	4.8×10^3	1.5×10^4
	${}^6\text{H}_{13/2}$		416	
	${}^6\text{H}_{11/2}$		31.6	
$({}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{H}_{7/2}) \rightarrow$	${}^6\text{H}_{15/2}$	0.0037	2.3×10^3	2.7×10^5
	${}^6\text{H}_{13/2}$		1.4×10^3	
	${}^6\text{H}_{11/2}$		154	
	${}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2}$		11.5	
$W_{30} (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) [40]$			$1.41 \times 10^{-36} \cdot N_{Dy}$	
$W_{20} (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) [40]$			$3.42 \times 10^{-38} \cdot N_{Dy}$	
$\sigma_p (\text{cm}^2)$ (Figure 30(a))			1.17×10^{-20}	
$\sigma_{em10} (\text{cm}^2)$			1.17×10^{-20}	
$h \cdot \nu_{21} (\text{J})$			4.5×10^{-20}	
$\alpha_p (\text{dB/m}^{-1})$			20 (500ppm) et 7 (1000ppm)	
$\alpha_{p10} (\text{dB/m}^{-1})$			23 (500ppm) et 30 (1000ppm)	

Tableau 18 – Paramètres utilisés pour la simulation.

L'intensité de fluorescence IR autour de 3μm en fonction de la longueur de la fibre a été mesuré en fonction de la longueur dans les deux fibres sélénium dopées 500ppm et 1000ppm Dy³⁺ suite à une excitation autour de 1.12μm. Le banc expérimental est le même que précédemment (paragraphe 3.2.2, Figure 22).

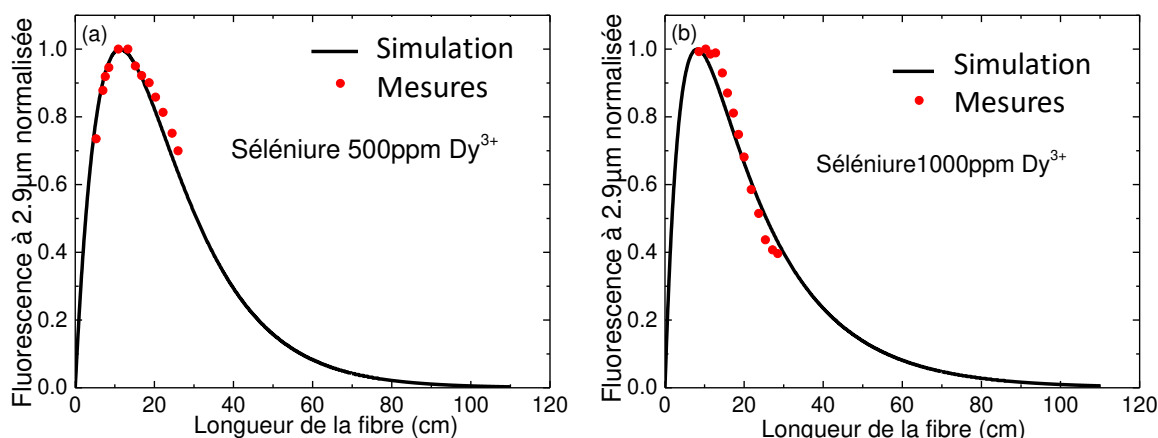


Figure 34 – Intensité de fluorescence IR normalisée en fonction de la longueur de la fibre dans une fibre de sélénite dopée (a) 500ppm Dy³⁺, (b) 1000ppm Dy³⁺

On retrouve de nouveau une bonne adéquation entre la simulation et les mesure expérimentales. Nous trouvons ainsi une longueur optimale de 11.6cm pour le dopage à hauteur de 500ppm Dy³⁺ et de 8.2 cm pour le dopage 1000ppm Dy³⁺. Comme attendu l’optimum de longueur de fibre est court pour un dopage plus élevé. En effet, plus la fibre est dopée, plus la pompe se trouve absorbée sur une petite longueur expliquant l’optimum atteint.

Cette étude des fibres de chalcogénures dopés Pr³⁺ ou Dy³⁺ nous a permis d’avoir une meilleure compréhension de leur émission autour de 3.5µm. Dans le but d’identifier parmi ces sources IR la meilleure pour sonder l’absorption du CH₄, des tests de détection de méthane ont été réalisés et sont présentés dans la partie suivante.

5. Tests des sources IR pour la détection du CH₄

Nous avons cherché dans premier temps à estimer la sensibilité de détection que pourrait offrir les différentes sources IR étudiées précédemment pour la détection du méthane à l’aide d’une photodiode PbSe pour mesurer le signal transmis à la sortie de la cellule de gaz.

La figure 35 présente le banc expérimental utilisé pour cette détection de méthane en utilisant les différentes sources à base de verre de chalcogénures dopés TR³⁺.

Le montage comprend donc l’une des trois sources suivantes :

- Une fibre de GaGeSbSe : Dy³⁺ de 14.5 cm de longueur, dopée à 1000 ppm.
- Une fibre de GaGeSbSe : Pr³⁺ de 11 cm de longueur, dopée à 1000 ppm.
- Une fibre de GaGeSbS : Pr³⁺ de 12.5 cm de longueur, dopée à 3000 ppm.

Suivi par :

- Des optiques de collimation du faisceau infrarouge
- Une cellule étanche de 10 cm de longueur équipée de fenêtres en CaF₂, transparents dans l’infrarouge.

- Un détecteur PbSe équipé d'un filtre passe haut adapté à la fibre testée

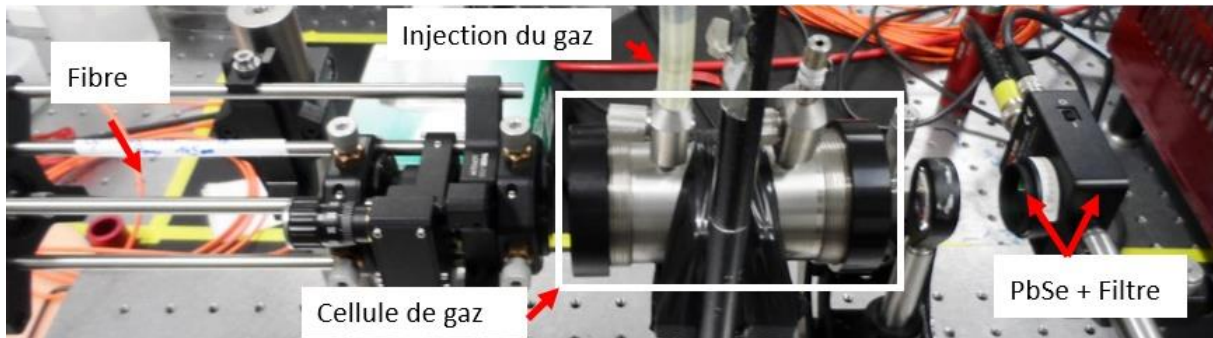


Figure 35 – Photo du montage de détection du méthane formé de la fibre GaGeSbSe(S) dopée TR³⁺, d'une cellule étanche de 10 cm et d'un détecteur PbSe.

Le signal détecté par le PbSe est analysé ensuite par une détection synchrone pour laquelle nous avons choisi une longue constante de temps de détection de 10 s. Nous avons conservé à l'identique les paramètres du montage pour pouvoir comparer de façon rigoureuse les trois sources.

Le gaz utilisé dans ces expériences est un gaz à base d'air auquel de faibles quantités de méthane ont été ajoutées. Nous avons utilisé ici deux échantillons contenant 0.9% et 1.8 % de méthane. La sensibilité de ce détecteur de méthane est donnée par la plus petite variation de teneur en méthane détectable avec un intervalle de confiance de 95%. Cette sensibilité correspond à une incertitude de deux fois l'écart type enregistré en conditions de régime stationnaire. Cette valeur d'incertitude doit être mesurée avec rigueur, en s'assurant que le signal de détection a bien atteint un régime d'équilibre. Ayant mesuré l'écart-type associé au signal de détection en régime stationnaire (SD), la sensibilité $s(2\sigma)$ s'écrit :

$$s(2\sigma) = 2 \cdot SD \cdot \frac{[\text{ppm}]}{\Delta S} \quad (43)$$

Où ΔS est l'écart entre les niveaux de signal issus du détecteur PbSe avec et sans méthane, [ppm] représente la concentration du gaz injecté et SD l'écart-type de la mesure une fois le régime stationnaire atteint en présence de méthane.

Dans le cas de la fibre Dy³⁺: GaGeSbS (figure 36(a)) pompée avec une diode laser à 1.55µm de 1.7W, on observe clairement les successions de purge de la cellule avec de l'argon et d'injection de méthane que ce soit pour des concentrations de 0.9 ou 1.8%. En utilisant les données de la figure 36(a), nous avons pu obtenir une sensibilité avec cette configuration de 0.2% de méthane pour les deux concentrations de méthane de 0.9 et 1.8%.

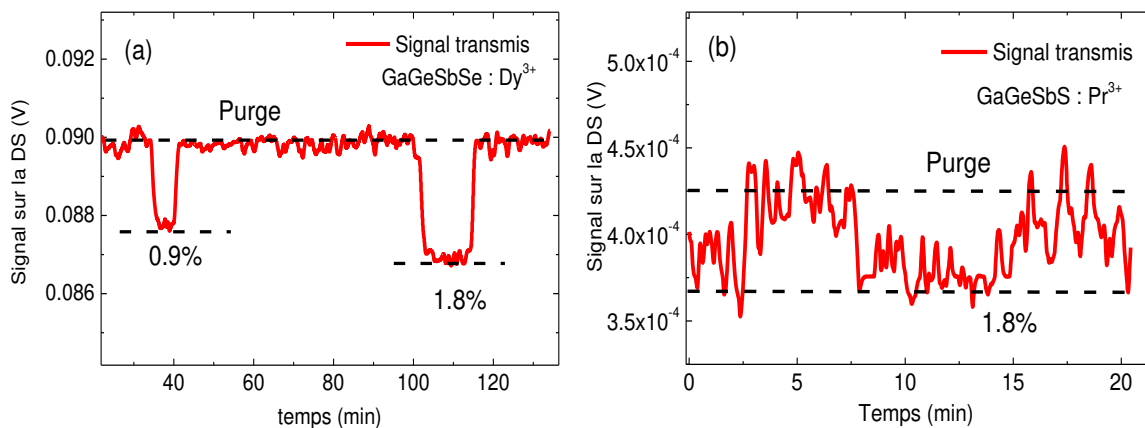
La Figure 36(b) montre le signal mesuré avec la fibre Pr³⁺ GaGeSbS dopée à 3000 ppm et pompée à 1020 nm pour une émission depuis le niveau ¹G₄ avec une puissance de pompe de 2W. L'intensité émise par cette fibre apparaît trop faible et bruitée pour pouvoir détecter avec précision une teneur en méthane de 1.8% et est donc trop faible également pour être utilisée dans un détecteur

tout optique de méthane. Une raison importante pour cette faible intensité émise est liée au faible rapport de branchement de la transition $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ de 4.2 % (Tableau 8) par rapport à la transition du Dy^{3+} ($^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$).

Un meilleur résultat est obtenu pour la fibre Pr^{3+} : GaGeSbSe dopée à 1000 ppm, pompée à $1.55\mu m$ avec une puissance de 1.7 W, pour une émission depuis le niveau 3H_6 (figure 36(c)). L'alternance de purge et d'injection de méthane nous permet d'estimer la sensibilité à 0.14%. Bien que le domaine spectral de fluorescence de la transition $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ de l'ion Pr^{3+} ne soit pas centré sur un domaine de forte absorption du méthane, il présente néanmoins un large étalement spectral qui vient aux courtes longueurs d'onde recouvrir une partie de l'absorption du méthane (cf. figure 2 et figure 26). Le tableau 19 regroupe les sensibilités de détection du méthane obtenues avec les différentes sources de fluorescence.

Fibre	longueur [cm]	dopage [ppm]	puissance pompe [W]	λ_{pompe} [nm]	CH ₄ (V)	Purge (V)	DS _{max} (V)	Sensibilité é
Pr ³⁺ GaGeSbSe	11	1000	1.7	1550	0.0437	0.0477	$1.93 \cdot 10^{-4}$	0.14%
Pr ³⁺ GaGeSbS	12.5	3000	2.0	1020	$4 \cdot 10^{-4}$	$3.76 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	1%
Dy ³⁺ GaGeSbSe	14.5	1000	1.7	1150	0.086	0.09	$0.18 \cdot 10^{-3}$	0.19%

Tableau 19 – Caractéristiques des fibres utilisées, conditions d'utilisation et sensibilité de détection.



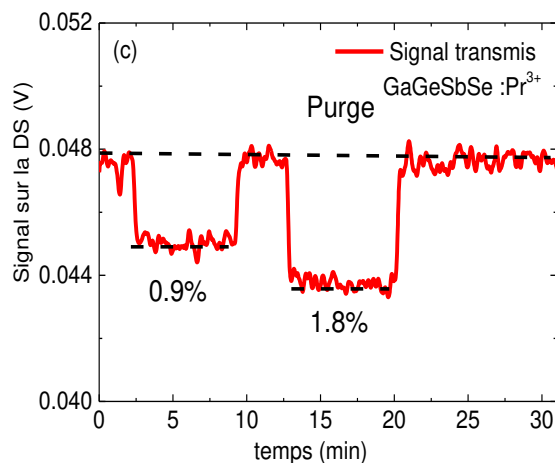


Figure 36 – signal transmis à travers la cellule de méthane et mesuré avec un détecteur PbSe, pour 3 sources de fluorescence IR (a) Pr³⁺: GaGeSbS, (b) Dy³⁺: GaGeSbSe et (c) Pr³⁺: GaGeSbSe.

Comme évoqué précédemment, la puissance émise par la fibre Pr³⁺: GaGeSbS pompée à 1020 nm étant trop faible, cette source ne pourra pas permettre une conversion de fréquence efficace dans un détecteur tout-optique. Elle ne sera donc pas utilisée par la suite.

La sensibilité de détection obtenue avec les différentes fibres n'est pas le seul critère important car le but de ce travail de thèse est bien de développer un capteur tout-optique de méthane. Pour ce faire, il faut que le signal IR puisse être converti au sein du convertisseur de fréquence dopé Er³⁺ présenté au chapitre II. Ainsi pour une détection tout-optique du méthane, la source de fluorescence IR doit présenter un recouvrement spectral non seulement avec la bande d'absorption du méthane mais également avec la bande d'absorption dans l'état excité de l'ion Er³⁺ (Figure 2). La source Pr³⁺: GaGeSbSe apparait ainsi comme la solution la plus prometteuse puisqu'elle doit permettre de générer un signal de conversion efficace par rapport à la fibre Dy³⁺: GaGeSbSe. En effet, les deux fibres présentent des sensibilités de détection équivalentes (tableau 19), mais la fibre Pr³⁺: GaGeSbSe a l'avantage de fournir une bande de fluorescence significative entre 3.25 et 4.0 μm qui s'accorde bien avec l'absorption dans l'état excité de l'ion Er³⁺. La fibre Dy³⁺: GaGeSbSe quant à elle émet à plus courtes longueurs d'onde et n'offre pas de recouvrement spectral significatif avec l'AEE de l'ion Er³⁺. La conversion de fréquence sera donc moins efficace avec cette fibre qu'avec la fibre Pr³⁺: GaGeSbSe.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés spectroscopiques de plusieurs matrices dopées TR³⁺ dans le but de développer une source IR susceptible de venir sonder l'absorption du méthane pour être ensuite utilisée dans un prototype de détecteur tout optique de ce gaz. Nous avons débuté par une étude spectroscopique du ZBLAN codopé Pr³⁺- Yb³⁺ avec pour objectif l'optimisation de la transition ¹G₄ → ³F₄ émettant autour de 3.5 μm. Suite à cette étude, nous avons développé un modèle basé sur la résolution des équations de population afin de comprendre plus en détail les

différents processus de transferts d'énergie ayant lieu au sein de ce codopage. Une approche en régime stationnaire et une approche en régime dynamique nous ont permis de quantifier les paramètres de transferts d'énergie entre les ions Pr^{3+} et Yb^{3+} . La comparaison entre simulation et expérience dans les deux approches ont abouti à des paramètres de transferts équivalents soulignant la cohérence du modèle. À partir de ce modèle, nous avons pu estimer les concentrations optimales en Pr^{3+} et Yb^{3+} pour maximiser l'émission à partir du niveau $^1\text{G}_4$. Malheureusement, l'étude d'une fibre ZBLAN avec des concentrations optimisées en Pr^{3+} et Yb^{3+} a montré une intensité faible de l'émission autour de $3.5 \mu\text{m}$. La principale raison pour cette faible intensité vient du faible guidage de la fluorescence au sein de la fibre lié au faible contraste d'indice entre la gaine et le cœur.

Nous nous sommes ensuite tournés vers des verres de chalcogénures (sulfure et séléniure) qui présentent une plus faible énergie de phonons et donc de meilleurs rendements quantiques d'émission que les fluorures pour des émissions autour de $3.5 \mu\text{m}$.

Trois transitions ont été étudiées pour identifier le meilleur candidat pour le développement d'une source IR susceptibles de sonder le méthane.

- La transition $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ de l'ion Pr^{3+} autour de $3.9 \mu\text{m}$ dans la matrice GaGeSb(Se) suite à une excitation du niveau $^3\text{F}_{3+4}$ à 1550 nm .
- La transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{3+4}$ de l'ion Pr^{3+} autour de $3.4 \mu\text{m}$ dans la matrice GaGeSb(S-Se) suite à une excitation directe du niveau $^1\text{G}_4$ à 1020 nm .
- La transition $^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ de l'ion Dy^{3+} autour de $2.9 \mu\text{m}$ dans la matrice GaGeSb(Se) suite à une excitation du niveau $^6\text{H}_{7/2} + ^6\text{F}_{9/2}$ à 1120 nm

Grâce à l'analyse de Judd-Ofelt, les probabilités de transitions radiatives, ainsi que les durées de vies radiatives ont été déterminées pour les différentes matrices de chalcogénures. Ces paramètres radiatifs ont été complétés par d'autres paramètres spectroscopiques tels que les durées de vies. Ces différents paramètres ont permis de développer une simulation de la fluorescence IR émise dans ces matériaux 2S2G (Se-S) sous forme fibrée dopés Pr^{3+} et Dy^{3+} . Le bon accord entre les mesures expérimentales et les résultats du modèle numérique montre clairement la pertinence du modèle. Ce modèle permet ainsi de comprendre en détail l'influence entre autres du taux de dopage et des pertes de propagation sur la fluorescence IR émise dans l'IR par la fibre. Des longueurs de fibre optimales ont ainsi pu être déduites du modèle en accord avec les mesures expérimentales. Cette étude a notamment permis de confirmer le peu d'intérêt de la transition $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ dans une fibre sulfure lié au faible rendement quantique d'émission de ce niveau dans cette matrice par rapport à ce même niveau dans un verre de séléniure.

Dans la dernière partie de ce chapitre, des tests de détection du méthane ont été réalisés dans le but d'identifier la meilleure source IR pour la détection du méthane. Le tableau 19 résume les différents résultats de détection obtenus avec ces sources IR.

- La transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_{3+4}$ autour de $3.4 \mu\text{m}$ dans une fibre GaGeSb(S) :3000ppm Pr^{3+} de 12.5 cm suite à une excitation directe du niveau 1G_4 avec une diode laser à 1020 nm a permis d'obtenir une sensibilité de détection de 1%.
- La transition ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ autour de $3.9\mu\text{m}$ dans une fibre GaGeSb(Se) : 1000ppm Pr^{3+} de 11cm suite à une excitation à 1550 nm conduit à une sensibilité de détection de 0.14%.
- La transition ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ autour de $2.9\mu\text{m}$ dans une fibre GaGeSb(Se) : 1000ppm Dy^{3+} de 14.5cm suite à une excitation à 1120 nm amène à une sensibilité de détection de 0.19%.

Les deux fibres GaGeSb(Se) : 1000ppm Dy^{3+} et Pr^{3+} présentent des sensibilités de détection équivalentes, mais la fibre Pr^{3+} GaGeSbSe a l'avantage de fournir une bande de fluorescence avec un recouvrement spectral significatif avec l'absorption dans l'état excité de l'ion Er^{3+} . C'est donc cette fibre GaGeSb(Se) : 1000ppm Pr^{3+} qui sera utilisée comme source IR pour développer un détecteur tout-optique de méthane.

7. Bibliographie

- [1] O. Henderson-Sapir, S.D. Jackson, D.J. Ottaway, «Versatile and widely tunable mid-infrared erbium doped ZBLAN fiber laser», *Opt. Lett.* 41 (7) 1676 (2016).
- [2] S. Duval, J.C. Gauthier, L.R. Robichaud, P. Paradis, M. Olivier, V. Fortin, M. Bernier, M. Piuché, R. Vallée, «Watt-level fiber-based femtosecond laser source tunable from 2.8 to 3.6 μm », *Opt. Lett.* 41 (22) 5294 (2016).
- [3] W.G. Jordan, Animesh Jha, M. Lunt, S.T. Davey, R. Wyatt, W.J. Rothwell, «The optical properties of ZrF₄-based glasses with extended Pr³⁺: ¹G₄ → ³H₅ fluorescence lifetimes», *Journal of Non-Crystalline Solids* 184, 5-8 (1995).
- [4] K. Deng, X. Wei, X. Wang, Y. Chen, M. Yin, «Near-infrared quantum cutting via resonant energy transfer from Pr³⁺ to Yb³⁺ in LaF₃», *App. Phys. B* 102, 555 (2011).
- [5] L. Aarts, B. van der Ende, M. F. Reid, A. Meijerink, «Down conversion for Solar Cells in YF₃:Pr³⁺, Yb³⁺», *Spectroscopy Letters* 43, 373-381 (2010).
- [6] B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, «Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaics», *Adv. Mat.* 3073 (2009).
- [7] J. T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T. J. H. Vlugt, M. F. Reid, A. Meijerink, «Energy transfer mechanism for down conversion in the (Pr³⁺, Yb³⁺) couple», *Phys. Rev. B* 81, 155112 (2010).
- [8] Q. Y. Zhang, G. F. Yang, «Cooperative down conversion in GdAl₃(BO₃)₄:RE³⁺, Yb³⁺, RE=Pr, Tb, and Tm», *Appl. Phys. Lett.* 91, 051903 (2007).
- [9] A. Jaffrès, B. Viana, E. van der Kolk, «Photon management in La₂BaZnO₅:Tm³⁺, Yb³⁺ and La₂BaZnO₅:Pr³⁺, Yb³⁺ by two step cross-relaxation and energy transfer», *Chem. Phys. Lett.*, 527, 42 (2012).
- [10] X. Liu, Y. Qiao, G. Dong, S. Ye, B. Zhu, G. Lakshminarayana, D. Chen, J. Qiu, «Cooperative down conversion in Yb³⁺-RE³⁺ (RE=Tm or Pr) codoped lanthanum borogermanate glasses», *Opt. Lett.* 33, 2858 (2008).
- [11] B. Dieudonné, B. Boulard, G. Alombert-Goget, A. Chiasera, Y. Gao, S. Kodjikian, M. Ferrari, «Up- and down-conversion in Yb³⁺-Pr³⁺ co-doped fluoride glasses and glass ceramics», *Journal of Non Crystalline Solids* 377, 105-109 (2013).

- [12] D. Serrano, A. Braud, J. L. Doualan, W. Bolanos, R. Moncorgé, P. Camy, «Two-step quantum cutting efficiency in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped KY₃F₁₀», Physical review B 88, 205144 (2013).
- [13] D. Serrano, A Braud, J.L Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, «Highly efficient energy transfer in Pr³⁺, Yb³⁺ codoped CaF₂ for luminescent solar converters», J. Opt. Soc. Am. B 28, 7 (2011).
- [14] O. Maalej, B.Boulard, B.Dieudonné, M.Ferrari, M.Dammak, «Down conversion in Pr³⁺-Yb³⁺ co-doped ZBLA fluoride glasses», Journal of Luminescence 161, 198–201 (2015).
- [15] V. Lupei, E. Osiac, T. Sandrock, E. Heumann, G. Huber, «Excited state dynamics in sensitized photon avalanche processes», J. Luminesc 76&77, 441-446 (1998).
- [16] G. Huber, E. Heumann, T. Sandrock, K. Petermann, «Up-conversion processes in laser crystals», J. Luminesc 72-74, 1-3 (1997).
- [17] E. Osiac, S. Kuck, E. Heumann, G. Huber, E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli, « Spectroscopic characterisation of the upconversion avalanche mechanism in Pr³⁺, Yb³⁺:BaY₂F₈», Optical materials 24, 537-545 (1997).
- [18] L. Gomes, S. D. Jackson, «Spectroscopic properties of ytterbium, praseodymium-codoped fluorozirconate glass for laser emission at 3.6 μm», J. Opt. Soc. Am. B 30, 6 (2013).
- [19] M.Yu. Sharonov, A.L. Bratus, B.K. Sevastyanov, Z.I. Zhmurova, A.A. Bystrova, E.A. Krivandina, L.N. Demianets, B.P. Sobolev, «The amplification and excited state absorption of Nd-doped nonstoichiometric crystals with fluorite structure in the 1.3 μm region», Optics communications 111, 245-252 (1994).
- [20] B. Dieudonné, B. Boulard, G. Alombert-Goget, Y. Gao, A. Chiasera, S. Varas, M. Ferrari, «Pr³⁺-Yb³⁺-codoped lanthanum fluorozirconate glasses and waveguides for visible laser emission», Journal of Non-Crystalline Solids 358, 2695–2700 (2012).
- [21] M. Yokota, O. Tanimoto, «Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance», J. Phys. Soc. Jpn. 22, 779 (1967).
- [22] A. I. Burshtein, «The influence of the migration mechanism of approaching particles on the energy transfer between them», J. Lum. 21 (3), 317 (1980).

- [23] I. R. Martín, V. D. Rodríguez, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, «Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Tanimoto model for any kind of multipole interaction», *J. Chem. Phys.* 111 (3), 1191 (1999).
- [24] S. A. Payne, L. K. Smith, W. L. Kway, J. B. Tassano, W. F. Krupke, «The mechanism of Tm to Ho energy transfer in LiYF₄», *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (44), 8525 (1992).
- [25] B. M. Walsh, N. P. Barnes, B. D. Bartolo, « On the distribution of energy between the Tm ³F₄ and Ho ⁵I₇, manifolds in Tm-sensitized Ho luminescence », *J. Lum.* 75, 89 (1997).
- [26] B. M. Walsh, N. P. Barnes, B. D. Bartolo, « The temperature dependence of energy transfer between the Tm ³F₄ and Ho ⁵I₇ manifolds of Tm-sensitized Ho luminescence in YAG and YLF», *J. Lum.* 90, 39 (2000).
- [27] M. Yokota, O. Tanimoto, « Effects of diffusion on Energy Transfer by resonance», *J. Phys. Soc. Jpn* 22, 779 (1967).
- [28] A. I. Burshtein, «The influence of the migration mechanism of approaching particles on the energy transfer between them», *J. Lumin* 21, 317 (1980).
- [29] R. K. Watts, H. J. Richter, «Diffusion and Transfer of Optical Excitation in YF₃: Yb, Ho», *Phys. Rev. B* 6 (4), 1584 (1972).
- [30] Florent Starecki, «Epitaxie de LiYF₄ dopé Pr³⁺ pour laser en guide d'onde», Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie (2013).
- [31] J. Adam, «Lanthanides in Non-Oxides Glasses», *Chemical Review*, vol. 102, pp. 2461-2476 (2002).
- [32] Yong Gyu Choi, Bong Je Park, Kyong Hon Kim, Jong Heo, «Cross relaxations between and multiphonon relaxation of near-infrared excited states of Pr³⁺ ions in selenide glasses», *Chemical physics letters*, vol. 368, pp. 625-629 (2003).
- [33] Jinguji K., M. Horiguchi, T. Manabe, «Spectral loss measurement system for IR optical fibers», *Applied Optics*, 21(4): p. 571-572 (1982).
- [34] Radwan Chahal, « Capteurs optiques en fibres de verre de chalcogénure dopées terres rares appliqués à la surveillance du stockage géologique de CO₂», Thèse de doctorat de l'Université de Rennes (2015).

- [35] Ari Julien, «Développement de verres spéciaux adaptés à la photonique moyen infrarouge pour des applications en détection et mesure de gaz», Thèse de doctorat de l'Université de Rennes et de l'Université LAVAL (2017).
- [36] N. Abdellaoui, F. Starecki, Boussard-Plédel, Y. Shpotyuk, J-L. Doualan, A. Braud, E. Baudet, P. Nemeč, F. Cheviré, M. Dussauze, B. Bureau, P. Camy, And V. Nazabal, «Tb³⁺ doped Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se_{65-x}Te_x (x = 0-37.5) chalcogenide glasses and fibers for MWIR and LWIR emissions », *Optical Materials express* 2887, Vol 8, N°9, (2018).
- [37] Starecki, F., F. Charpentier, J-L Doualan, L. Quete, K. Michel, R. Chaha, J. Trole, B. Bureau, A. Braud, P. Camy, V. Moizana, V. Nazabal, «Mid-IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺: Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers. *Sensors and Actuators*», B-Chemical, 207: p. 518-525 (2015).
- [38] F. Starecki, G. Louvet, J. Ari, A. Braud, J-L. Doualan, R. Chahal, I. Hafienne, C. Boussard-Plédel, V. Nazabal et P. Camy, « Dy³⁺ doped GaGeSbSe fiber long-wave infrared emission », *Journal of luminescence* 218, 116853, (2020).
- [39] Ł. Sójka, Z. Tang, H. Zhu, E. Bereś-Pawlik, D. Furniss, A. B. Seddon, T. M. Benson, S. Sujecki, «Study of mid-infrared laser action in chalcogenide rare earth doped glass with Dy³⁺, Pr³⁺ and Tb³⁺ », *Opt. Mater. Express* 2, 1632-1640 (2012).
- [40] Anne laure Pélé, «Conversion d'énergie dans des matériaux dopés terres rares pour capteur tout optique de gaz», Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie (2015).
- [41] Shin. Y.B, J. Heo, « Mid-infrared emissions and energy transfer in Ge-Ga-S glasses doped with Dy³⁺ », *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256: p. 260-265 (1999).
- [42] Hewak, D.W., B. N. Samson, J. A. Medeiros Neto, R. I. Laming, D. N. Layne «Emission at 1.3 μm from dysprosium-doped Ga:La:S glass», *Electronics Letters*, 30 (12): p. 968-970 (1994).
- [43] S. Kaewjaenga, C. Jumpeea, S. Kothana, J. Kaewkhaob, N. Srisittipokakunb H.J. Kimc, « White emission from NaO-BaO-Bi₂O₃-SiO₂ Glass system Doped with Dy³⁺ », *ScienceDirect Materials Today: Proceedings* 17, 1774–1779, (2019).

Chapitre IV : Tests et caractérisations d'un capteur tout-optique de méthane à base de fibres de chalcogénures dopées TR³⁺

1. Introduction.....	151
2. Réalisation du prototype de détecteur tout-optique de méthane	152
2.1 Tests tout-optique sans gaz.....	152
2.1.1 Étude du rapport Signal/Bruit en fonction de la puissance de pompe	156
2.1.2 Étude du rapport Signal/Bruit en fonction de la fréquence de pompe	158
2.2 Tests du prototype tout-optique avec méthane	159
3. Détection tout-optique de CO ₂ avec le même prototype.....	162
3.1 Principe	162
3.2 Réalisation expérimentale du la détection simultanée de CO ₂	164
4. Conclusion	166
5. Bibliographie	168

1. Introduction

Le projet de ce travail de thèse porte sur le développement d'un détecteur spécifique adapté à différentes gammes de concentration en méthane dont le fonctionnement est entièrement optique. Le principe de ce détecteur s'appuie sur une mesure de l'absorption d'un signal optique par le CH₄. Le type de détecteur tout-optique envisagé présente des avantages, évoqués au chapitre I, par rapport aux technologies existantes. En effet, le détecteur étant 100% optique, il offre donc une insensibilité aux perturbations électromagnétiques. Le principe de fonctionnement de ce détecteur met en œuvre une source infrarouge déportée qui est associée à un convertisseur de fréquence original. Un schéma simplifié du prototype tout-optique dédié à la détection du méthane est présenté sur la figure 1.

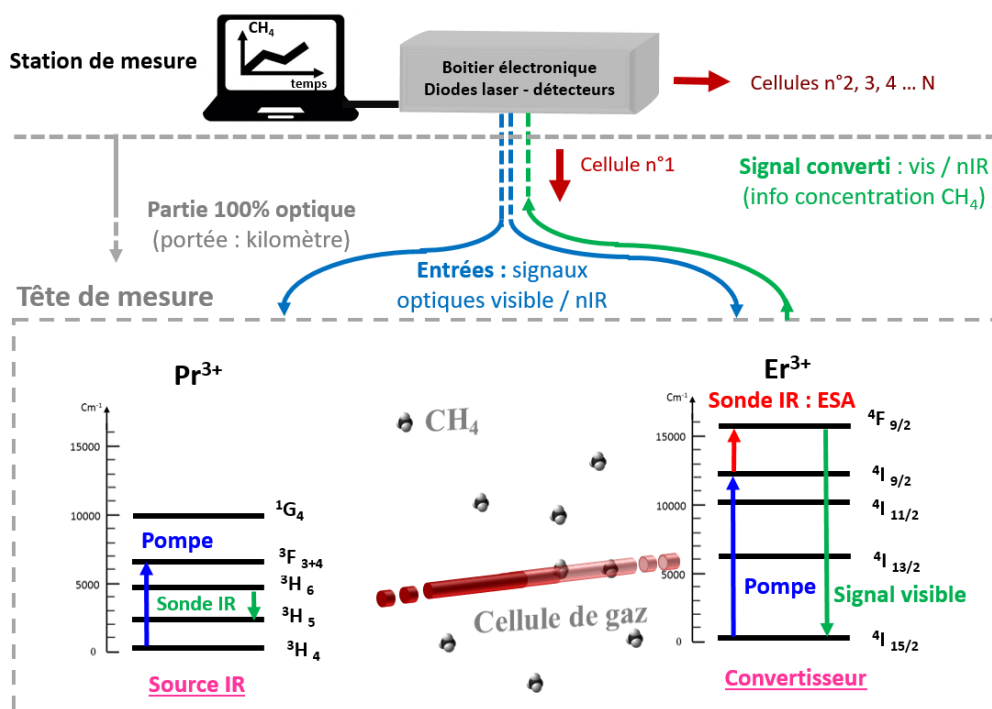


Figure 1 – Schéma simplifié du prototype tout optique dédié à la détection du méthane.

Le principe de base du détecteur proposé dans ce manuscrit est d'utiliser pour la détection du méthane des fibres dopée TR³⁺. Comme expliqué précédemment, ce prototype est composé de deux parties principales:

- Une source IR pour sonder l'absorption des molécules de méthane autour de 3.5µm. Plusieurs matrices dopées TR³⁺ ont été étudiées dans le chapitre III afin de déterminer la matrice la plus prometteuse. Des mesures du signal IR transmis à travers une cellule du gaz de méthane en utilisant trois sources fibrées dopées TR³⁺ différentes: GeGaSbSe: Pr³⁺, GeGaSbSe: Dy³⁺ et GeGaSbS: Pr³⁺ ont abouti au choix final de la matrice GeGaSbSe : Pr³⁺ qui présente une bonne sensibilité de détection de 0.14% associé à un bon recouvrement avec l'AEE de l'Er³⁺.
- Un convertisseur de fréquence du MIR à 3.5 µm vers le visible à 660 nm pour la détection du méthane, ce qui rend le capteur réellement tout-optique. En effet, cette conversion en

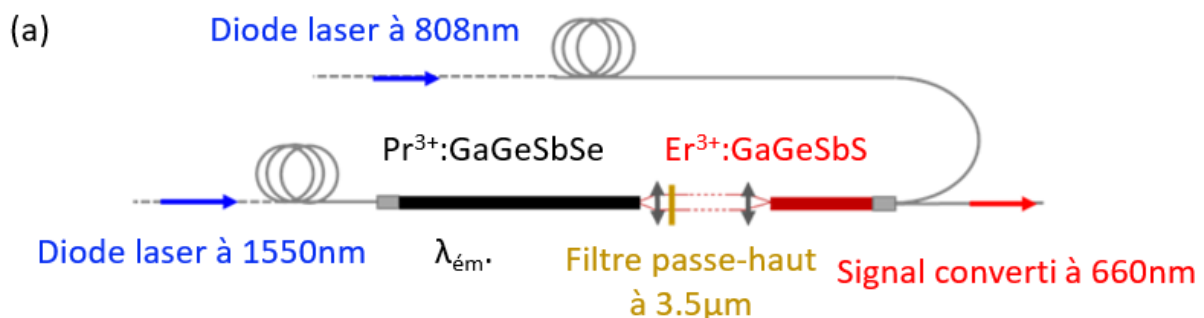
fréquence du MIR vers le visible dans une fibre de chalcogénure dopée Er^{3+} permet ensuite de transporter le signal utile dans des fibres en silice sur des distances de plusieurs kilomètres (fibres vertes sur la figure 1). Ce détecteur tout optique permet ainsi une analyse déportée sans réelle limitation de distance entre la zone de détection et la zone d'analyse des données. Finalement, les résultats des chapitres I et II montrent que la meilleure solution pour ce prototype consiste à utiliser une fibre GaGeSbSe: Pr^{3+} comme source de luminescence à $3.5 \mu\text{m}$ couplée à une fibre de conversion GaGeSbS: Er^{3+} .

2. Réalisation du prototype de détecteur tout-optique de méthane

2.1 Tests tout-optique sans gaz

Le schéma « technique » du prototype est donné par la Figure 2. La fibre dopée Pr^{3+} est connectée à une fibre en silice transportant le faisceau de pompe délivrée par une diode laser à 1550nm . Après pompage de la fibre chalcogénure dopée Pr^{3+} , le signal MIR ainsi généré traverse la cellule de gaz afin de sonder l'absorption du méthane. Après passage dans la cellule de gaz, le signal IR transmis est injecté dans une fibre chalcogénure dopée Er^{3+} . Ce signal est converti en un signal visible à 660nm en utilisant l'absorption dans l'état excité de l'ion Er^{3+} qui vient peupler le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ d'où est issu le signal à 660 nm (Figure 1).

La fibre de conversion dopée Er^{3+} est connectée à une fibre dite « bundle » composée elle-même de deux fibres: une fibre transportant le faisceau de pompe venant d'une diode laser à 808nm et qui vient pomper la fibre dopée Er^{3+} et une fibre de sortie qui permet de venir collecter le signal converti à 660nm .



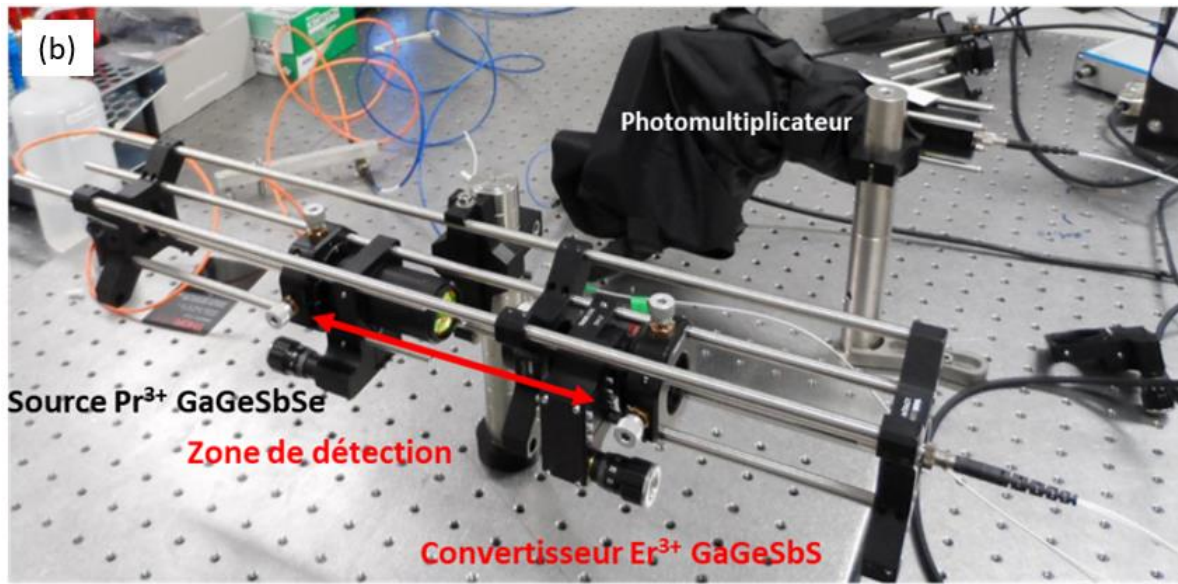


Figure 2 – (a) Schéma et (b) photo réelle du prototype composé d'une fibre de Pr^{3+} GaGeSbSe et d'un convertisseur Er^{3+} GaGeSbS.

Plusieurs versions du couple « source IR – convertisseur de fréquence » ont été testés en optimisant la géométrie du montage et en particulier le type de fibre de conversion dans le but d'optimiser le caractère tout-optique de ce détecteur de méthane. Parmi tous les tests réalisés, nous avons choisi de montrer une comparaison entre trois configurations utilisant différentes fibres de conversion. Les conditions expérimentales pour ces différentes versions du prototype sont regroupées dans le tableau 1:

	Prototype A	Prototype B	Prototype C
Source IR	GaGeSbSe 1000ppm Pr^{3+} , L=13cm, $\Phi = 350\mu\text{m}$		
P_{pompe} à 808nm	110mW		
P_{pompe} à 1.55μm	1.7W		
$\lambda(\text{sonde})$	3.5 μm		
Filtres	Passe Haut 3 μm (sortie source IR) Passe Bande 658nm \pm 40nm et Passe bas 700nm (sortie du convertisseur)		
Convertisseur	GaGeSbS ₆₅ 2000ppm Er^{3+} , L=5cm, $\Phi = 350\mu\text{m}$	GaGeSbS ₆₅ 2000ppm Er^{3+} , L=2.5cm, $\Phi = 350\mu\text{m}$	GaGeSbS ₇₀ 5000ppm Er^{3+} , L=4cm, $\Phi = 350\mu\text{m}$
Fréquence I_c	21Hz		
Fréquence I_p	373Hz		

Tableau 1 – Conditions expérimentales utilisées dans trois versions du prototype tout-optique de détection du méthane.

Trois fibres de conversion de fréquence sont utilisées dans cette étude : GaGeSbS₆₅ 2000ppm Er^{3+} de 5cm de longueur, GaGeSbS₆₅ 2000ppm Er^{3+} de 2.5cm de longueur et GaGeSbS₇₀ 5000ppm Er^{3+} de 4cm de longueur.

Les longueurs choisies correspondent à l'ordre de grandeur de l'optimum de longueur pour l'émission du signal de conversion dans cette gamme de dopage (voir Chapitre II). La conversion de fréquence souhaitée a ainsi pu être obtenue avec les trois fibres de conversion dans le cadre des trois prototypes

A, B et C. Il nous faut maintenant isoler le meilleur prototype de détecteur tout optique ainsi que ses conditions optimales de fonctionnement. Pour ce faire, le meilleur critère pour juger de l'efficacité de chaque prototype reste le rapport signal / bruit (S/B) du signal de conversion comme évoqué au chapitre II. Pour étudier ce rapport signal / bruit dans les trois prototypes, nous avons enregistré le signal de conversion « I_c » à 660 nm au cours du temps en fixant la longueur d'onde de détection à la longueur d'onde de fluorescence maximale. Nous avons ensuite enregistré le signal de conversion à la fréquence de la sonde IR dans deux configurations successives, une première en envoyant simultanément la pompe à 808 nm et la source IR à 3.5 μm et une seconde en bloquant la source IR et en envoyant seulement le faisceau de pompe. Logiquement, en bloquant la source IR, on supprime nécessairement le signal de conversion. L'enregistrement du signal de conversion en fonction de l'état de la sonde infrarouge (ouverte ou fermée) est présenté sur la figure 3 :

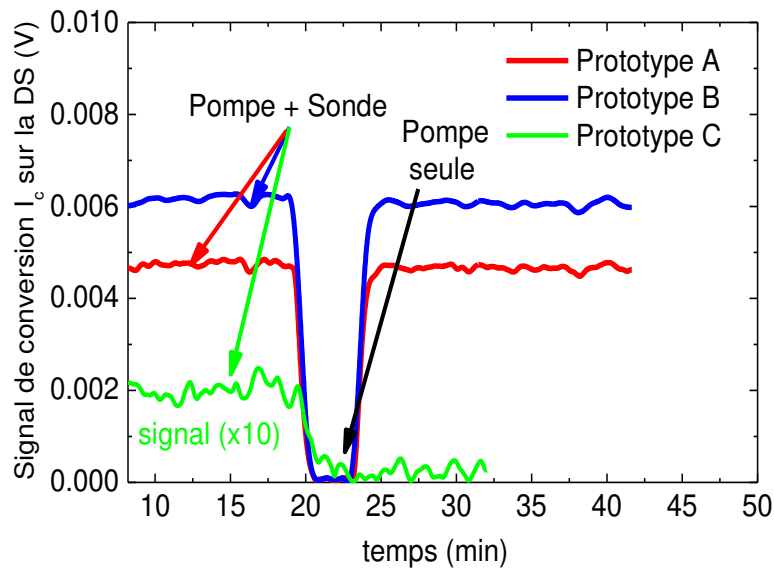


Figure 3 – Observation des variations du signal de conversion I_c à 660 nm au cours du temps en fonction de l'excitation appliquée pour les trois prototypes A, B et C.

Le rapport Signal/Bruit (S/B) est donné par la formule (1) où SD est la déviation standard du signal enregistré au cours du temps comme évoqué précédemment.

$$\frac{\text{Signal}}{\text{Bruit}} = \frac{I_{C(\text{pompe+sonde})} - I_{C(\text{pompe seule})}}{\text{SD}} \quad (1)$$

Le tableau 2 donne la valeur du rapport S/B calculée pour chaque prototype, affichant un maximum de 120 pour le prototype B.

	S/B
Prototype A	90
Prototype B	120
Prototype C	15

Tableau 2 – Rapport S/B pour trois versions du prototype tout-optique dédié à la détection du méthane.

Pour une même source fibrée GaGeSbSe dopée 1000ppm Pr^{3+} de 13cm de longueur, le convertisseur le plus efficace est la matrice GaGeSbS_{65} dopée 2000ppm Er^{3+} de 2.5cm de longueur (courbe bleue, Figure 3). Ce résultat est cohérent avec le modèle développé dans le chapitre II donnant l'optimum de longueur autour de 2-3cm pour un dopage de l'ordre de 2000ppm Er^{3+} . Pour un même dopage (2000ppm Er^{3+}) et une fibre plus longue ($L=5\text{cm}$, prototype A), le signal de conversion se trouve affecté par les pertes de propagation et les photons de conversion émis sont en partie perdus lors de leur propagation le long de la fibre expliquant la moins bonne efficacité que pour le prototype B.

On peut s'étonner que la meilleure efficacité de conversion soit obtenue avec une fibre $\text{GeGaSbS}_{(65)}:\text{Er}^{3+}$ alors que le chapitre II avait montré que la fibre $\text{GeGaSbS}_{(70)}:\text{Er}^{3+}$ donnait de meilleurs résultats de conversion. Or on constate que le prototype C utilisant une fibre GeGaSbS_{70} 5000ppm Er^{3+} de 4cm de longueur aboutit à un rapport signal sur bruit médiocre. Ce résultat ne peut pas s'expliquer simplement en considérant que la longueur de cette fibre est sans doute trop longue au regard de son taux de dopage. En effet, une fibre plus courte ne permettrait pas d'obtenir un rapport sur bruit bien meilleur. Nous nous sommes donc intéressés à la sensibilité chimique du verre $\text{GeGaSbS}_{(70)}:\text{Er}^{3+}$. En effet, ces fibres $\text{GeGaSbS}_{(70)}:\text{Er}^{3+}$ semblent s'être détériorées entre les premières expériences de conversion de fréquence du chapitre II réalisées en 2018 et les différents tests de prototype de ce chapitre faits en 2020. Le verre $\text{GeGaSbS}_{(70)}$ contient davantage de soufre que le verre $\text{GeGaSbS}_{(65)}$ ce qui rend le verre sans doute plus hygroscopique et sensible à l'oxygène du fait de la présence plus importante des bandes S-S (courtes chaînes, chaînes et anneaux) qui peuvent former des liaisons S-H avec l' H_2O de l'atmosphère et réagir également avec l'oxygène.

Pour caractériser cet effet, nous avons cherché à étudier les pertes de propagation autour de $3\mu\text{m}$ en comparant les deux matrices $\text{GeGaSbS}_{70}:\text{Er}^{3+}$ et $\text{GeGaSbS}_{65}:\text{Er}^{3+}$. Pour ce faire, nous avons injecté un signal IR à $3.39\mu\text{m}$ (laser He-Ne) dans deux fibres $\text{GeGaSbS}_{(65)}:\text{Er}^{3+}$ 1000ppm Er^{3+} et $\text{GeGaSbS}_{(70)}:\text{Er}^{3+}$ 3300ppm Er^{3+} et nous avons enregistré le signal transmis pour différentes longueurs de ces deux fibres en utilisant un détecteur IR type PbSe pour la détection du signal. La figure 4 montre l'évolution du signal transmis à $3.39\mu\text{m}$ en fonction de la longueur de fibre pour les deux fibres. On constate que le signal transmis chute fortement dans la fibre $\text{GeGaSbS}_{(70)}:\text{Er}^{3+}$. Les résultats de cette expérience montrent que la matrice $\text{GeGaSbS}_{(65)}:\text{Er}^{3+}$ est plus transparente à la longueur d'onde de la sonde IR et que donc les pertes à cette longueur d'onde sont moins marquées que dans le cas de la fibre $\text{GeGaSbS}_{(70)}:\text{Er}^{3+}$.

On comprend donc la raison pour laquelle le prototype B utilisant une fibre $\text{GeGaSbS}_{(65)}:\text{Er}^{3+}$ est pourvu d'un meilleur rapport Signal/Bruit que le prototype C.

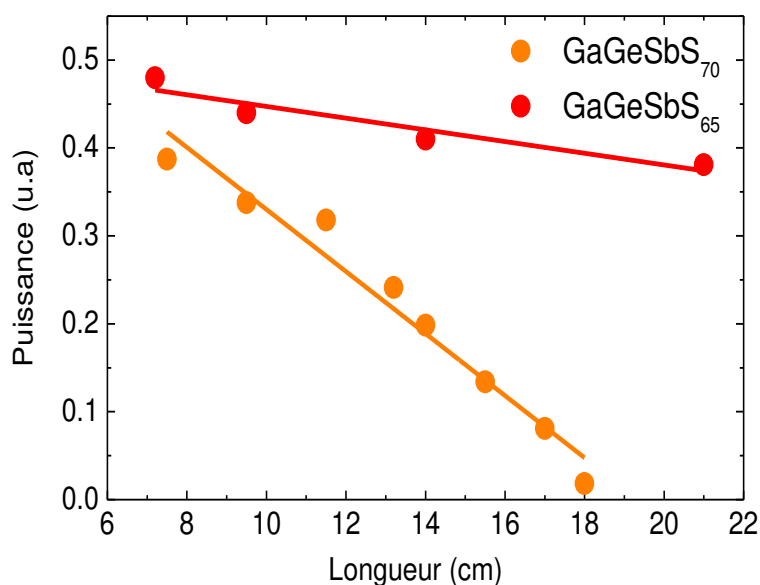


Figure 4 – Signal IR à 3.39μm transmis à travers deux fibres GeGaSbS₆₅: Er³⁺et GeGaSbS₇₀: Er³⁺ en fonction de la longueur de fibre.

Une fois les composants optiques du détecteur déterminés, l'optimisation des paramètres de fonctionnement du détecteur a porté sur l'ajustement des fréquences des pompes appliquées sur la fibre source à 1.55μm et sur la fibre de conversion à 808 nm (Figure 2(a)).

La fréquence de la pompe à 1.55 μm pour la sonde IR est choisie basse en raison du long temps de vie de plusieurs millisecondes (2-3ms) du niveau ³H₆ qui émet la fluorescence de sonde IR (Tableau 1). En effet, la fréquence doit être basse afin de porter un maximum d'ions Pr³⁺ dans l'état excité. Nous avons fait varier cette fréquence de sonde et n'avons pas observé de modification significative du signal de conversion pourvu que cette fréquence reste suffisamment basse.

Nous nous sommes donc concentrés sur l'étude des paramètres que sont la fréquence et la puissance de la pompe du convertisseur à 808 nm. En effet, ces paramètres n'avaient pas été optimisés et étaient fixes pendant la phase précédente d'optimisation des composants optiques.

2.1.1 Étude du rapport Signal/Bruit en fonction de la puissance de pompe

Le rapport signal/bruit du signal de conversion à 660 nm a été étudié pour les prototypes A et B avec donc la fibre GaGeSbS₍₆₅₎ : 2000ppm Er³⁺ et deux longueurs différentes de 5cm et 2.5cm en faisant varier la puissance de pompe à 808nm. Nous avons cherché à trouver le meilleur compromis pour la puissance de pompe en prenant en considération les deux contraintes suivantes :

- le flux de pompe doit être suffisamment intense pour peupler le niveau $^4I_{9/2}$ à partir duquel a lieu le phénomène d'addition de photons (pompe à 808nm + sonde IR à 3.5 μ m) par AEE à l'origine de la conversion de fréquence.

- le flux de pompe ne doit pas être trop élevé sous peine d'entraîner un signal parasite qui évolue de façon quadratique avec la puissance (cf chapitre II). Ce signal parasite (I_p) affecte la qualité du signal converti (I_c) en y ajoutant du bruit.

L'évolution du rapport signal sur bruit du signal de conversion enregistré à la fréquence de la sonde IR est donné par la figure 5 en fonction de la puissance de pompe à 808 nm pour une fréquence fixée à 373 Hz. Ces mesures sont données pour les 2 longueurs de fibres de conversions $\text{Er}^{3+}:\text{GaGeSbS}_{(65)}$.

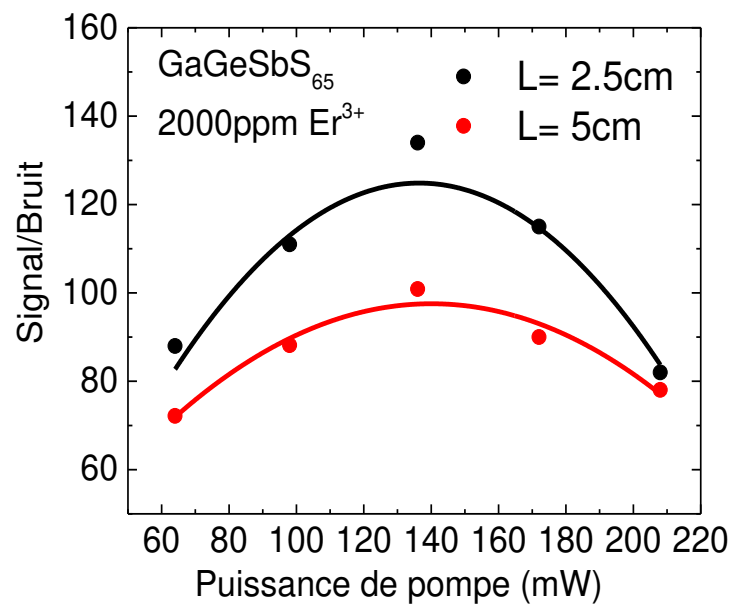


Figure 5 – Évolution du rapport Signal/Bruit à 660 nm en fonction de la puissance de pompe sur la fibre de conversion.

On constate tout d'abord que le rapport signal sur bruit est toujours meilleur pour la plus courte fibre de 2.5 cm ce qui est cohérent avec les résultats exposés auparavant. En outre, on retrouve sur la figure 5 une puissance optimale autour de 130-140 mW qui maximise le rapport signal sur bruit pour les deux longueurs de fibre. A basse puissance, jusqu'à $P_{\text{pompe}}(808\text{nm}) = 135$ mW environ, le signal de conversion reste faible et le bruit dû à l'électronique de détection (amplificateurs électroniques, photomultiplicateur, PMT...) conduit à un mauvais rapport signal sur bruit. A plus forte puissance, le bruit électronique joue un moins grand rôle, puisque le signal de conversion est plus intense. Mais ce signal apparaît plus bruité et le rapport S/B se dégrade en raison du signal parasite (I_p) évoqué précédemment provenant des mécanismes parasites d'up conversion liés à la pompe seule.

2.1.2 Étude du rapport Signal/Bruit en fonction de la fréquence de pompe

La fréquence de la pompe joue un rôle similaire à la puissance évoqué dans le paragraphe précédent. Comme le montre la figure 6 pour une puissance de pompe fixe de 100 mW, on retrouve le fait que le rapport S/B du signal de conversion à 660 nm est toujours meilleur pour une fibre plus courte. D'autre part, comme précédemment, on voit se dessiner une fréquence optimale qui permet de maximiser le rapport S/B. La raison de cet optimum est tout d'abord lié à la durée de vie du niveau $^4I_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} qui est d'environ 1ms dans ce matériau (voir Tableau 5, chapitre II). La fréquence optimale se situe autour de 373 Hz ce qui correspond donc à un temps d'excitation de 1.3ms soit un peu plus que la durée de vie du niveau $^4I_{9/2}$. Pour des fréquences supérieures, on observe une dégradation du rapport S/B puisque le temps de pompage n'est plus assez long pour exciter efficacement les ions Er^{3+} .

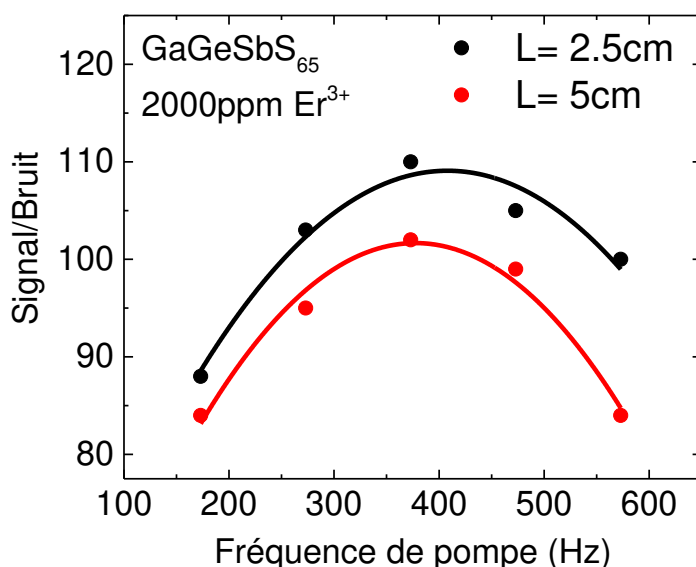


Figure 6 – Évolution du rapport signal/bruit du signal de conversion à 660 nm en fonction de la fréquence de pompe du convertisseur.

A plus basses fréquences, on retrouve une détérioration du rapport S/B du signal de conversion en lien avec le signal parasite (I_p), qui apporte davantage de bruit à la mesure.

Finalement, toutes ces caractérisations sans gaz aboutissent à la définition d'un prototype de détecteur tout-optique de méthane comportant une source IR fibrée GaGeSbSe : 1000ppm Pr³⁺ de 13cm de long et un convertisseur fibrée GaGeSbS₆₅ : 2000ppm Er³⁺ de 2.5cm. Le point de fonctionnement optimal de ce prototype correspond à une puissance P_{pompe} (808nm) de 135 mW et une fréquence F_{pompe} de 373Hz.

2.2 Tests du prototype tout-optique avec méthane

Ces tests constituent l'achèvement de cette démarche visant à développer un prototype de détecteur tout-optique de méthane. Diverses expériences de détection de gaz sont menées avec le prototype B pour différentes concentrations de gaz dans le but de déterminer la sensibilité du capteur.

Le prototype est ainsi monté dans un tube PVC étanche afin de permettre une circulation confinée du gaz (Figure 7(a)). Les fibres transportant les faisceaux de pompe à 1.55 μm et 808 nm ainsi que le signal de conversion à 660 nm sont regroupées en une tresse et extraites par une seule et même extrémité du tube PVC. L'arrivée du gaz se fait quant à elle par une extrémité et la sortie par l'autre extrémité du tube. Sur un chariot mobile sont installés le système de pilotage électronique comportant le PMT, les détections synchrones verrouillées sur la fréquence de la sonde IR et de la pompe du convertisseur respectivement, les diodes laser et leurs alimentations (Figure 7(b)). L'ensemble est contrôlé par une application « LabView » depuis un PC portable.

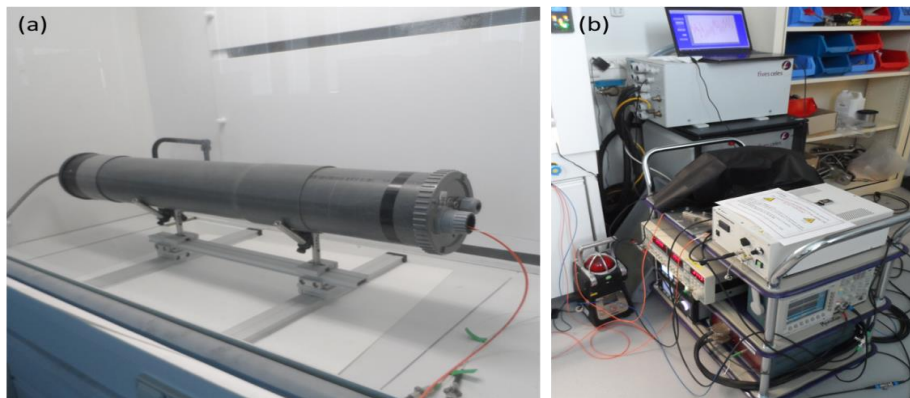


Figure 7 – (a) Prototype d'essais sous hotte: à gauche du tube PVC l'entrée des gaz, et à droite la sortie du gaz et la tresse portant les fibres; (b) diodes laser et alimentations; photomultiplicateur et détections synchrones.

Les tests ont été effectués dans les conditions expérimentales décrites dans le tableau 3. Le signal de conversion I_c , à 660 nm est enregistré pour différentes concentrations de méthane à savoir 0.9%, 1.8%, et 10%. L'analyse des signaux avec et sans méthane permet de déterminer la sensibilité du détecteur autour du point de mesure comme explicité au chapitre III, paragraphe 5.

Tests avec méthane : Prototype B				
Source IR	GaGeSbSe 1000ppm Pr ³⁺ , L=13cm, $\Phi = 350\mu\text{m}$			
Filtres	Passé	Haut	3 μm /Passé	Bande
	658nm \pm 40nm/Passé bas 700nm			
Longueur de la cellule de gaz	20 cm			
Convertisseur du MIR vers le visible	GaGeSbS ₆₅ 2000ppm Er ³⁺ , L=2.5cm, $\Phi = 350\mu\text{m}$			
Fréquence sonde IR (I_c)	21Hz			
Fréquence pompe (I_p)	373Hz			
Concentrations en méthane	10% - 1.8% - 0.9%			

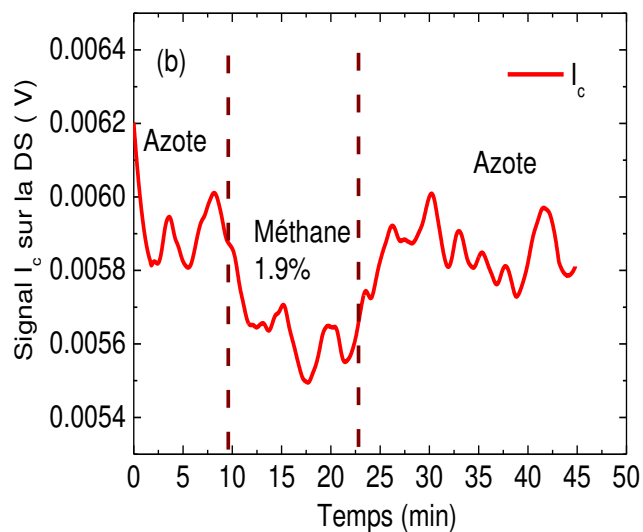
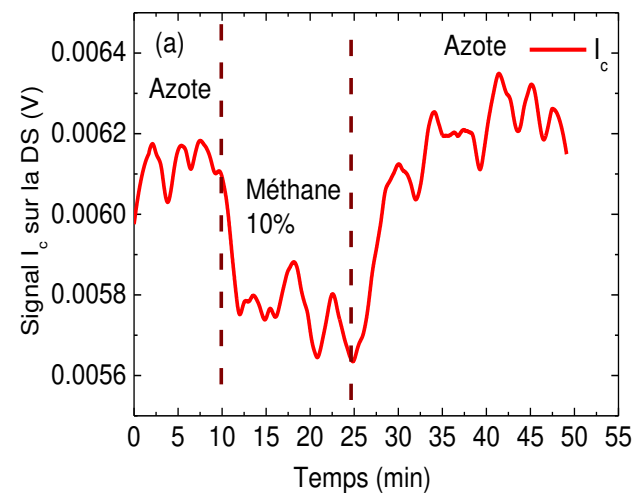
Tableau 3 – Conditions expérimentales utilisées pour le prototype B tout-optique avec détection de méthane.

La figure 8 regroupe les mesures du signal de conversion I_c transmis après traversée du gaz pour les différentes concentrations en méthane. Comme dans le chapitre III, une purge en azote a été utilisée pour ramener le signal au niveau correspondant à l'absence d'absorption du signal IR c.-à-d. à une cellule de gaz vide de méthane.

La sensibilité (S) de ce détecteur est donnée par la plus petite variation de teneur en méthane détectable avec un intervalle de confiance de 95%. On retrouve ainsi l'expression donnée au chapitre III.

$$s(2\sigma) = 2 \cdot SD \cdot \frac{[\%CH_4]}{I_{C(Azote)} - I_{C(CH_4)}}$$

où SD est l'écart-type associé au signal de détection en régime stationnaire et $I_{C(Azote)} - I_{C(CH_4)}$ représente l'écart entre les niveaux de signal de conversion avec et sans méthane.



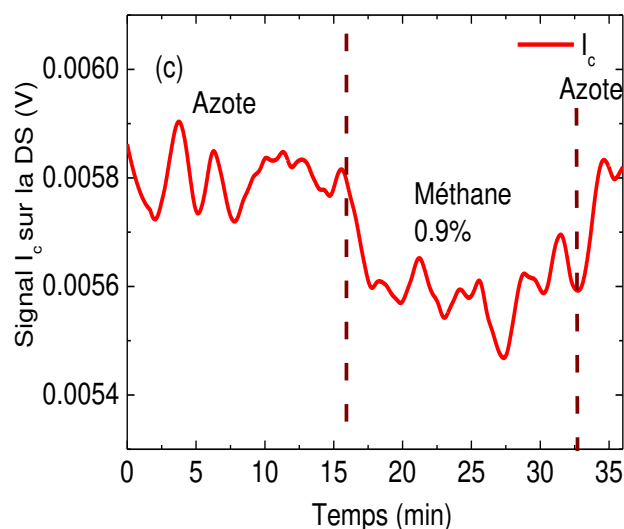


Figure 8 – Variations de signal de conversion enregistrés pour (a) 10% ; (b) 1,8% ; (c) 0,9% ; et les conditions expérimentales.

La sensibilité finale est reportée dans le tableau 4 pour les différentes concentrations en méthane :

Signal I_c					
Concentration CH_4	Purge d'Azote		CH_4		Sensibilité (%)
	Moyenne(mV)	SD(mV)	Moyenne(mV)	SD(mV)	
10%	6.24	4.24×10^{-2}	5.76	5.76×10^{-2}	<u>2.6</u>
1.8%	5.90	6.38×10^{-2}	5.61	6.21×10^{-2}	<u>0.8</u>
0.9%	5.80	4.57×10^{-2}	5.58	4.38×10^{-2}	<u>0.4</u>

Tableau 4 – Détails du calcul et résultats obtenus pour la détection tout-optique du méthane.

La figure 8 montre que dans le cas d'une purge d'azote, le signal revient à son niveau initial ce qui montre une réversibilité de la mesure, ce qui est bien évidemment une caractéristique importante demandée pour ce type de capteur. En observant les variations de signal en fonction des différents taux de CH_4 , on observe un comportement non linéaire du signal en fonction du taux de gaz. L'écart de tension $I_{C(Azote)} - I_{C(CH_4)}$ qui représente l'intensité du signal absorbé vaut 0.22mV pour une concentration de 0.9% ; ce même écart vaut 0.29 mV pour une concentration de 1.8% et finalement il vaut 0.48 mV pour une concentration de 10% en CH_4 . La figure 9 reprend ces valeurs pour les trois concentrations en gaz et on peut effectivement constater que l'évolution du signal en fonction du taux de CH_4 n'est pas linéaire. Cette évolution est simplement liée à l'absorbance des molécules de CH_4 qui bien évidemment vérifie la loi de Beer-Lambert et donne une dépendance exponentielle entre le signal de conversion et la concentration en gaz. En effet, l'intensité absorbée suite au passage d'un faisceau IR à travers un échantillon de gaz vaut:

$$I_{abs} = I_0 \cdot (1 - \exp(-L \cdot \sigma \cdot (\%CH_4))) \quad (3)$$

I_0 est l'intensité initiale traversant la cellule de gaz, I_{abs} l'intensité absorbée, L la longueur de la cellule, ($\%CH_4$) la concentration en méthane et σ représente la section efficace d'absorption du gaz à la longueur d'onde de détection.

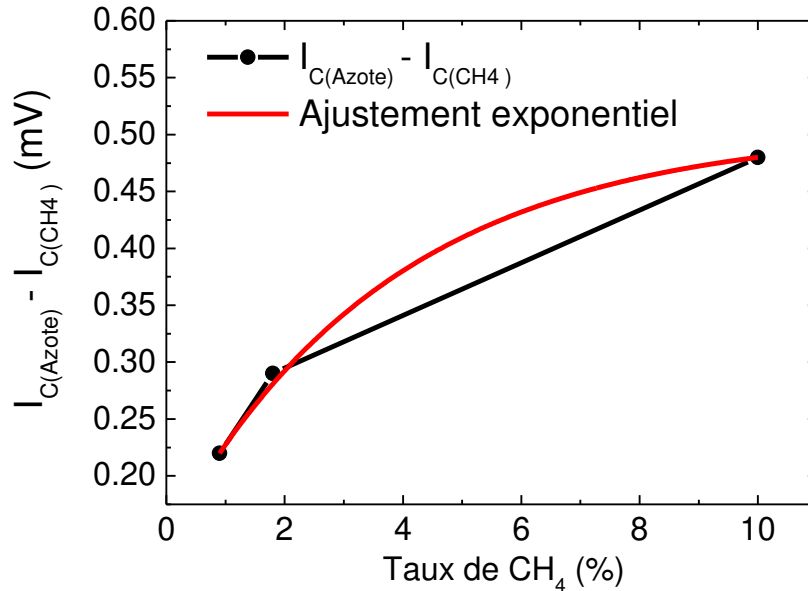


Figure 9 – Variation de l'amplitude du signal de détection absorbé en fonction du taux de CH₄.

Les améliorations faites ont permis de réaliser un prototype de détection tout-optique de méthane affichant une sensibilité inférieure au pourcent ainsi qu'une réversibilité de la mesure. La sensibilité varie avec la concentration en méthane, tout en restant cohérente avec les objectifs définis au début de ce projet de thèse. Ce prototype est finalement capable de quantifier avec précision une concentration qui dépasserait 5 % en méthane. En effet, au-delà de cette concentration critique, le méthane présente un risque d'explosivité.

3. Détection tout-optique de CO₂ avec le même prototype

3.1 Principe

La fluorescence du Pr³⁺ : GaGeSbSe est suffisamment large spectralement pour couvrir les absorptions de plusieurs gaz entre 3.4 et 5.5 μm comme le montre la Figure 10. Le dioxyde de Carbone CO₂ possède une bande d'absorption autour de 4.4 μm . Il est donc possible en utilisant le même prototype tout-optique de réaliser la détection de ce gaz en s'appuyant sur le même principe de fonctionnement.

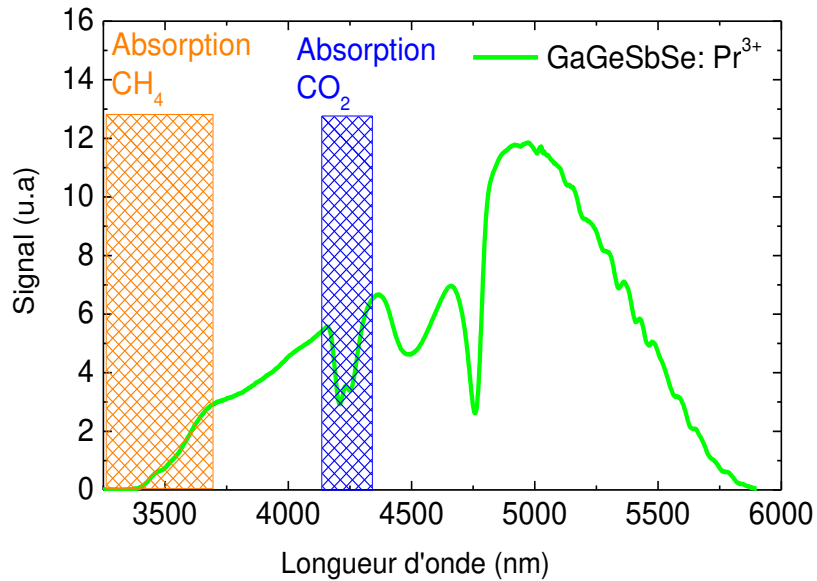


Figure 10 – Spectre d'émission entre 3 et 6 μm d'une fibre GaGeSbSe dopée 1500 ppm Pr^{3+} sous excitation à 1550 nm. Les domaines d'absorption du dioxyde de carbone et du méthane dans la même région spectrale sont également présentés.

Nous avons ainsi combiné la source Pr^{3+} : GaGeSbSe avec le convertisseur de fréquence développé dans le cadre du projet COPTIK (voir chapitre I) qui avait porté sur le développement d'un détecteur tout-optique de CO_2 [2] [3] [4] [5]. Le convertisseur utilisé était aussi une fibre Er^{3+} : GaGeSbS, mais de longueur et de dopage différents. La source de fluorescence était une fibre de Dy^{3+} : GaGeSbS, très efficace pour sonder le CO_2 à 4.4 μm [6] [7] mais ne pouvant sonder le méthane.

Comme évoqué au chapitre I, le schéma de conversion envisagé reprend le principe d'une addition de photons par AEE (figure 11).

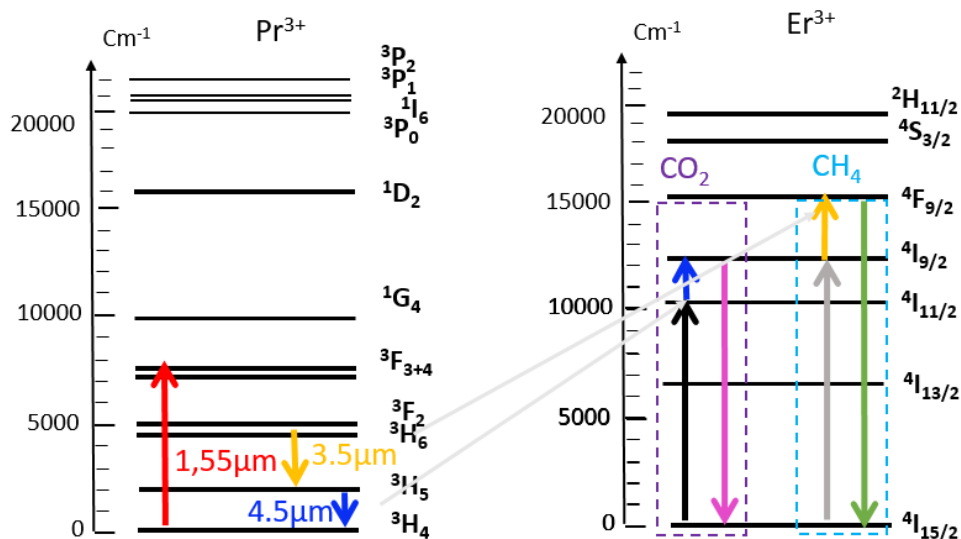


Figure 11 – Transitions du Pr^{3+} et de l' Er^{3+} activées lors de ces deux processus de conversion de fréquence.

Pour réaliser cette détection tout-optique simultanée du CO₂ il nous faut donc une seconde diode laser à 980nm pour pomper le convertisseur de 4.4 μm vers 808 nm.

Le montage de la Figure 12 montre ce capteur tout-optique permettant à la fois la détection du méthane et du dioxyde de carbone.

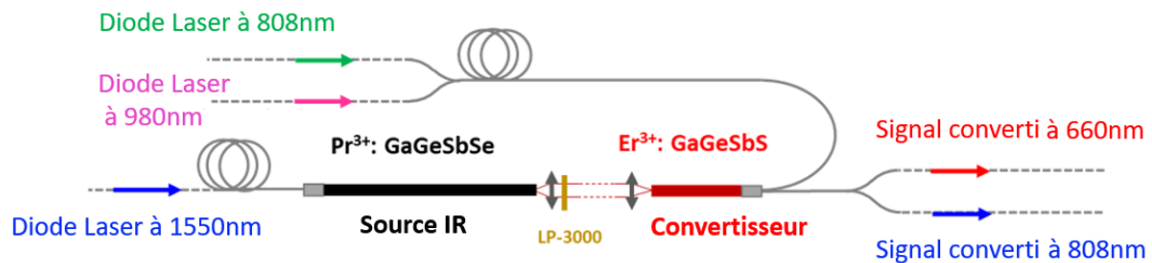


Figure 12 – Schéma du détecteur tout-optique pour la détection simultanée du CO₂ et du CH₄.

L'avantage majeur d'un tel système de détection est que la fibre pour la source du signal IR et celle pour la conversion de fréquence sont les mêmes. La tête de sonde est strictement identique, les différences résident dans l'électronique et les filtres optiques utilisés pour l'une ou l'autre des longueurs d'onde. Pour passer de la détection du méthane à celle du dioxyde de carbone, il faut éteindre la diode de pompe du convertisseur à 808 nm pour en utiliser une autre à 980 nm afin de pomper le niveau $^4I_{11/2}$. La conversion de fréquence a alors lieu suite à l'addition du photon infrarouge à 4.4 μm qui amène une absorption dans l'état excité cette fois vers le niveau $^4I_{9/2}$, qui réémet à 808 nm.

3.2 Réalisation expérimentale de la détection simultanée de CO₂

La mesure du méthane et du dioxyde de carbone peut donc être réalisée en combinant dans un premier temps la diode de pompe à 808 nm avec un filtre de "détection" centré à 660 nm puis dans un second temps la diode à 980 nm avec un filtre à 808 nm. On réalise de cette manière la mesure alternative du CH₄ et du CO₂. La mesure ne peut toutefois être strictement simultanée avec cette configuration. L'enregistrement des signaux de conversion I_c et de signal parasite I_p pour différentes concentrations en CO₂ est reporté sur la Figure 13. Les variations de concentration de CO₂ ont été réalisées en contrôlant les débits de CO₂ pur et d'azote. La teneur en CO₂ en temps réel était suivie par un mesureur dédié Géotech GIIO.

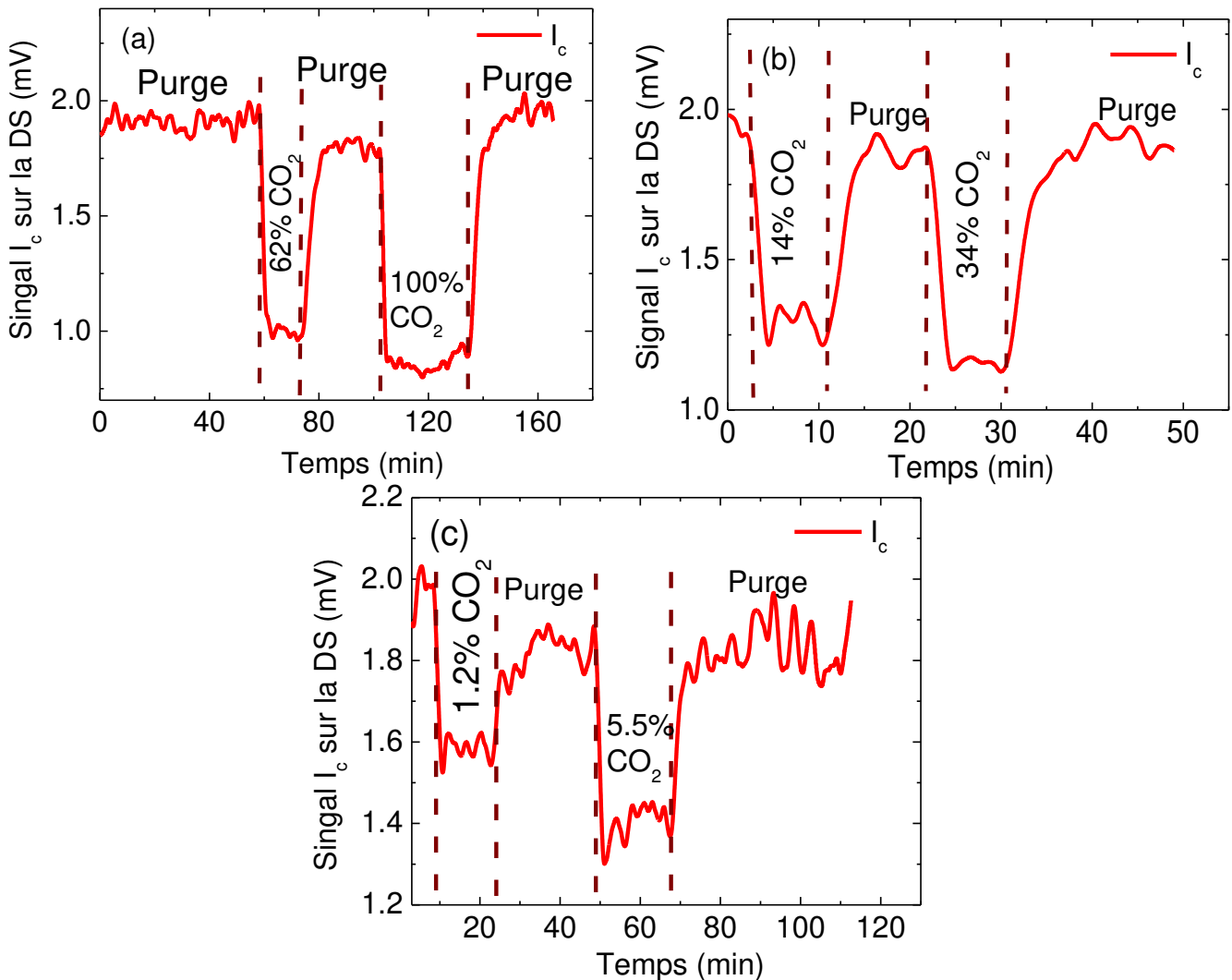


Figure 13 – Enregistrements des signaux I_c lors d'un test sous CO_2 à (a) 62 et 100%, (b) à 14 et 34%, (c) à 1.2 et 5.5%.

À partir des différentes dilutions effectuées, la succession de régimes avec et sans gaz tels que ceux présentés sur la Figure 13(a) (b) (c) a permis de calculer la sensibilité de ce détecteur en fonction de la concentration en CO_2 . La sensibilité finale est reportée dans le tableau 5 ci-dessous :

Signal I_c sur la DS					
Concentration CO_2	Purge d'Azote		CO_2		Sensibilité (%)
	Moyenne(V)	SD(V)	Moyenne(V)	SD(V)	
100%	1.85×10^{-3}	4.34×10^{-5}	1.66×10^{-3}	3.38×10^{-5}	4.9
62%	1.85×10^{-3}	4.34×10^{-5}	1.86×10^{-3}	1.85×10^{-5}	3.4
34%	1.85×10^{-3}	3.77×10^{-5}	2.04×10^{-3}	3.13×10^{-5}	1.8
14%	1.85×10^{-3}	3.77×10^{-5}	2.44×10^{-3}	3.85×10^{-5}	1.1
5.5%	1.85×10^{-3}	1.56×10^{-5}	1.42×10^{-3}	2.68×10^{-5}	0.7
1.2	1.85×10^{-3}	1.56×10^{-5}	1.59×10^{-3}	1.92×10^{-5}	0.2

Tableau 5 – Détails du calcul et résultats obtenues pour la détection tout-optique du dioxyde de carbone.

Les résultats montrent bien une détection de CO₂ caractérisée par une atténuation de l'intensité du signal lors de l'injection du CO₂. Comme lors de la détection du méthane, nous constatons encore un comportement non linéaire de la détection du CO₂, en observant les variations de signal en fonction des différents taux de CO₂ (Figure 14(a)).

Finalement, les sensibilités au CH₄ et au CO₂ pour une même configuration sont comparables, la sensibilité au CO₂ étant meilleure que pour le CH₄. (Figure 14(b)).

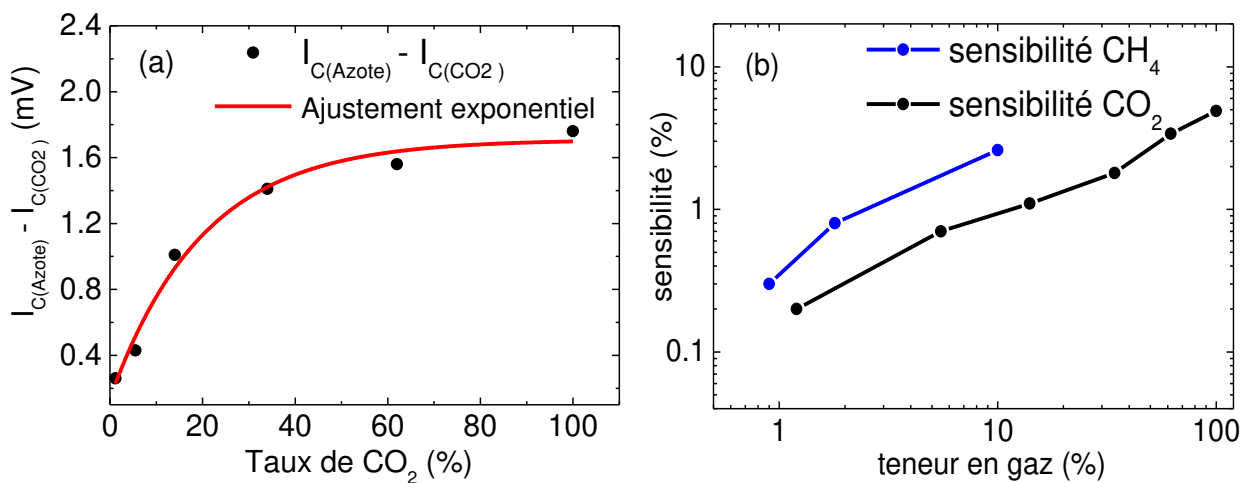


Figure 14 – (a) Variation de l'amplitude du signal de conversion et évolution de la tension mesurée en sortie de détecteur en fonction du taux de CO₂. (b) Sensibilités finales du capteur tout optique pour le CH₄ et le CO₂.

4. Conclusion

Le premier objectif de ce chapitre consistait à trouver les composants optiques et le point de fonctionnement optimal d'un prototype tout optique dédié à la détection du méthane. Cet objectif a été atteint finalement par l'association d'une fibre GaGeSbSe : 1000ppmPr³⁺ de 13cm de longueur comme source IR et d'un convertisseur de fréquence du MIR à 3.5μm vers le visible à 660nm constitué d'une fibre GaGeSbS₍₆₅₎ : 2000ppm Er³⁺ de 2.5cm de longueur. Le point de fonctionnement optimal de ce prototype correspond à une puissance de pompe à 808nm pour le convertisseur de 135 mW et une fréquence de 373Hz. Ces conditions ont été identifiées en cherchant à optimiser le rapport Signal/Bruit. Pour caractériser la sensibilité du prototype final, des expériences de détection de gaz ont été réalisées. Ces expériences ont consisté en des successions de purge de la cellule de gaz avec de l'azote et d'injection de CH₄. Pour chaque concentration de gaz, la sensibilité du capteur a pu être estimée en s'intéressant aux variations du signal avec et sans gaz pour finalement aboutir à une sensibilité de 0.4% pour un teneur de 0.9% en méthane.

Grace au fait que l'ion Pr³⁺ génère une luminescence sur un domaine spectral étendu entre 3.4 et 5.5 μm, cet ion a été utilisé comme source IR autour de 4.4μm pour sonder l'absorption d'un second gaz

à savoir le CO₂. Cette luminescence permet alors de détecter et de mesurer simultanément avec le même prototype tout-optique la concentration en CO₂ avec des sensibilités de l'ordre de 0.2% pour un teneur en CO₂ de 1.2%. Cette technique de détection simultanée de CO₂ nécessite toutefois de changer la pompe du convertisseur pour obtenir une conversion de fréquence de 4.4µm vers 808nm.

Le tableau 6 récapitule l'ensemble des spécifications finales du détecteur tout optique de méthane développé dans le cadre de cette thèse:

Source IR	Matériau	Pr³⁺ Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅
	Dopage	1000 ppm
	Diamètre	350 µm
	Longueur	130 mm
pompe source IR	longueur d'onde	1550 nm
	puissance ; fréquence	1,7 W ; 21 Hz
	Raccord	fibre 300 µm standard silice
chemin optique	lentille de collimation	Thorlabs C037TME-F (f=3 mm)
	lentille de correction	Thorlabs LA0835-E (f=50 mm)
	filtre passe-haut	Spectrogon LP-3000
	lentille d'injection	Thorlabs LA0309-E (f=15 mm)
Convertisseur	Matériau	Er³⁺ Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅
	Dopage	2000 ppm
	Diamètre	350 µm
	Longueur	25 mm
pompe convertisseur	longueur d'onde	808 nm (CO ₂ : 980 nm)
	puissance ; fréquence	135 mW ; 373 Hz (idem pour CO ₂)
	raccord	bundle 200 µm + 105 µm ; voie 105 µm
récupération signal conversion	raccord	bundle 200 µm + 105 µm ; voie 200 µm
	lentille de collimation	Thorlabs AC254-035-B
	filtres CH ₄	Spectrogon BP-658-040 + SP-0720
	filtres CO ₂	Spectrogon BP-808-026 + SP-0950
	lentille d'injection	Thorlabs AC254-075-B
Photomultiplicateur	Modèle	Hamamatsu R3896
	tension de fonctionnement	720 V
	ampli ; gain	Femto DLPCA-200 ; gain=10 ⁶
traitement du signal	Détection synchrone	Stanford Research SR-810

Tableau 6 – Fiche technique du détecteur tout – optique de méthane.

5. Bibliographie

[1] Werner Mântele, Erhan Deniz., « UV – VIS absorption spectroscopy: Lambert – Beer reloaded ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 173, 965–968 (2017).

[2] Anne laure Pélé, « Conversion d'énergie dans des matériaux dopés terres rares pour capteur tout optique de gaz »Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie (2015).

[3] A.L Pelé, A. Braud, JL. Doualan, R. Chahal, V. Nazabal, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, R. Moncorgé, P. Camy, « Wavelength conversion in Er³⁺ doped chalcogenide fibers for optical gas sensors ». *Opt. Express* 23, 4163–4172 (2015).

[4] F. Starecki, A. Braud, JL. Doualan, J.Ari, C. Boussard-Plédel, K. Michel, V. Nazabel, P. Camy, « All optical carbon dioxide remote sensing using rare earth doped chalcogenide fibers ». *Optics and lasers in Engineering* 122, 328–334 (2019).

[5] F. Starecki, S. Morais, R. Chahal, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, F. Palencia, C. Lecoutre, Y. Garrabos, S. Marre, V. Nazabel, « IR emitting Dy³⁺ doped chalcogenide fibers for in situ CO₂ monitoring in high pressure microsystems ». *International journal of greenhouse Gas Control* 55, 36–41 (2016).

[6] A.L. Pelé, A. Braud, JL. Doualan, F. Starecki, V. Nazabel, R. Chahal, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, R. Moncorgé, P. Camy, « Dy³⁺ doped GeGaSbS fluorescent fiber at 4.4µm for optical gas sensing: Comparison of simulation and experiment ». *Optical Materials* 61, 37–44 (2016).

[7] F. Starecki, F. Charpentier, JL. Doualan, L. Quetel, K. Michel, R. Chahal, J. Troles, B. Bureau, A. Braud, P. Camy, V. Moizon, V. Nazabal, « Mid IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺: Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers ». *Sensors and actuators B* 207, 518–525 (2015).

CONCLUSION GENERALE

Les travaux accomplis au cours de cette thèse ont porté sur deux axes majeurs s'inscrivant dans un seul contexte environnemental, celui de la détection du méthane (CH_4) et autres gaz à effet de serre (CO_2) et comportant sur le développement d'un système de détection « tout-optique » fonctionnant dans le moyen infrarouge. Le premier axe de recherche porte sur le développement d'une fibre de conversion de fréquence original intégrable dans le capteur tout-optique; ce matériau convertit le signal IR transmis à travers la cellule du gaz autour de $3.6\mu\text{m}$ vers un signal dans le visible à 660nm . Le second axe de recherche concerne le développement d'une source IR aux propriétés spécifiques pourrait mettre en profit l'absorption infrarouge du CH_4 au sein du prototype tout-optique afin d'étudier quantitativement la présence du CH_4 dans un milieu donné. Cet objectif très finalisé a imposé une étude accomplie en spectroscopie des matériaux. Nous nous sommes focalisés sur les verres de chalcogénure, qui sont à la base de la fabrication de la version finale du prototype tout-optique. Cette famille du matériau est remarquable car elle présente une large transparence optique dans le MIR et, grâce à son état vitreux, peut être facilement mis en forme à haute température. Des autres matrices à base de fluorure et chlorure ont été également étudiées dans le but de traiter toutes les pistes possibles pour arriver finalement à la version la plus efficace du prototype tout – optique de la détection du CH_4 . La version finale comporte que des verres de chalcogénure qui ont présentés une efficacité plus importante que les autres matrices étudiées.

Le premier chapitre de ce manuscrit décrivant le processus de la conversion de fréquence dans plusieurs matrices dopées Er^{3+} s'inscrit dans le projet du développement d'un capteur tout-optique du méthane. En effet, à partir d'une source IR autour de $3.39\mu\text{m}$, une conversion d'énergie de l'IR vers le visible, grâce à un mécanisme d'absorption dans l'état excité « AEE », a été testée. Cette conversion d'un signal à $3.39\mu\text{m}$ vers un signal à 667nm a été étudiées, dans quatre échantillons massifs dopés Er^{3+} (ZBLAN, KPb_2Cl_5 , $2\text{S}2\text{G}_{70}$, $2\text{S}2\text{G}_{65}$) et une fibre $2\text{S}2\text{G}_{70}$ dopée Er^{3+} , grâce à une excitation simultanée à 808nm (source de pompe) et $3.39\mu\text{m}$ (source de sonde).

Un modèle basant sur la résolution des équations de population décrivant l'intensité de la fluorescence de conversion I_c à 660nm en fonction des paramètres du montage expérimental et des caractéristiques de la fibre a également été développée. Grâce à ce modèle théorique nous avons pu déterminer les paramètres optimaux pour une fluorescence la plus efficace possible à 660nm . Dans ce modèle nous avons pu caractériser en détail les différents phénomènes physiques mis en jeu lors de processus de conversion de fréquence. Appart le processus d'AEE indispensable à la conversion d'énergie, ils existent des processus de transferts d'énergie parasites qui entraînent une intensité d'upconversion à 660nm I_p . Ces processus parasites ajoutent un bruit à la mesure du signal de conversion I_c . La fiabilité

de ce modèle a été confirmée par une comparaison avec succès entre les mesures expérimentales et théorique du rapport I_p/I_c dans une fibre 2S2G₇₀ dopée 3300ppm Er³⁺ de 7.5cm de longueur.

Le deuxième axe de recherche dans ce manuscrit visait à développer une source IR pouvant être intégrée dans le détecteur tout-optique du CH₄ aidant ensuite à détecter différentes concentrations de ce gaz. Cet objectif a été atteint grâce à l'étude des différents verres de chalcogénure candidats à base de sulfure et de sélénure dopés par des ions de TR³⁺ (Dy³⁺ et Pr³⁺). Une première partie du chapitre III présente une étude spectroscopique détaillée de la fluorescence à 3.6μm dans une matrice de ZBLAN codopée Yb³⁺-Pr³⁺. Cette étude nous a permis d'avoir une bonne compréhension des mécanismes de transfert au sein du codopage Yb³⁺-Pr³⁺ dans cette matrice. Inopportunistement, après des tests de mesure de fluorescence du niveau ¹G₄ autour de 3.6μm et vu le faible signal de fluorescence autour de cette longueur d'onde, nous avons conclu que cette matrice n'est pas une bonne solution pour sonder l'absorption du méthane et cela nous a amené à rechercher d'autres matériaux solutions pour le développement d'une source IR. Dans ce contexte, les matrices chalcogénures à base de sulfure et de sélénure ont représenté des candidats promoteurs pour cette source autour de 3.6 μm grâce à leurs plus faibles énergies de phonon du verre hôte par rapport au ZBLAN. Donc dans une deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté une étude spectroscopique de verres de chalcogénures simplement dopés Dy³⁺ et Pr³⁺. Nous avons étudié les deux transitions ¹G₄→³F₄ et ³H₆ → ³H₅ du Pr³⁺ et la transition ⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2} du Dy³⁺. Cette étude Ces différents paramètres spectroscopiques nous ont permis de développer un modèle théorique de la fluorescence IR émise dans ces matériaux chalcogénures à base de sulfure et de sélénure sous forme des fibres dopées Pr³⁺ et Dy³⁺. Le bon accord trouvé entre les mesures expérimentales et les résultats du modèle numérique a confirmé la fiabilité du modèle. Ce modèle nous a permis de comprendre l'influence du taux de dopage et des pertes de propagation sur la fluorescence IR émise dans l'IR par la fibre et en déduire par conséquent les longueurs de fibre optimales qui étaient en accord avec les mesures expérimentales.

Des tests de détection du méthane ont été réalisés enfin de ce chapitre dans le but d'identifier la meilleure source IR pour la détection du méthane. Notre paramètre clé était la mesure de sensibilité de détection à la présence de ce gaz pour chaque transition. La transition ¹G₄ → ³F₃₊₄ autour de 3.4 μm dans une fibre GaGeSb(S) :3000ppm Pr³⁺ de 12.5 cm suite à une excitation directe du niveau ¹G₄ avec une diode laser à 1020 nm a permis d'obtenir une sensibilité de détection de 1%, la transition ³H₆ → ³H₅ autour de 3.9μm dans une fibre GaGeSb(Se): 1000ppm Pr³⁺ de 11cm suite à une excitation à 1550 nm conduit à une sensibilité de détection de 0.14% et la transition ⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2} autour de 2.9μm dans une fibre GaGeSb(Se): 1000ppm Dy³⁺ de 14.5cm suite à une excitation à 1120 nm amène à une sensibilité de détection de 0.19%. Finalement la fibre GaGeSb(Se): 1000ppm Pr³⁺ est choisie comme source IR pour développer un détecteur tout-optique de méthane.

Le dernier chapitre portait sur le développement de la version finale du prototype tout-optique du méthane. Ceci est fait suite au regroupement d'une fibre GaGeSbSe : 1000ppmPr³⁺ de 13cm de longueur comme une source IR pour sonder l'absorption du méthane et un convertisseur de fréquence de MIR à 3.5µm vers le visible à 660nm type GaGeSbS₍₆₅₎ : 2000ppm Er³⁺ de 2.5cm de longueur. Le point de fonctionnement optimal de ce prototype ont été données pour un meilleur rapport Signal/Bruit. Pour caractériser la sensibilité du prototype final, des expériences de détection de gaz ont été réalisées. Compte tenu du rapport Signal / Bruit pour les chaque mesures de concentration de gaz, la sensibilité du capteur pour chaque voie de mesure a pu être estimée par le calcul donnant une sensibilité de 0.4% pour un teneur de 0.9% en méthane.

Une détection simultanée du CO₂ a été possible grâce à la large bande de luminescence de l'ion Pr³⁺ entre 3.4 et 5.5 µm, donc ce même ion a été utilisé comme une deuxième source IR autour de 4.4µm pour sonder l'absorption du gaz de CO₂. Des mesures de détection simultanées avec le même prototype ont été faites en trouvant des sensibilités de l'ordre de 0.2% pour un teneur en CO₂ de 1.2%. Cette technique de détection de CO₂ met en jeu un deuxième processus de conversion de fréquence 4.4µm vers 808nm.

Annexe

1. Différentes familles de détecteurs des gaz	173
1.1 Capteurs catalytiques	173
1.2 Capteurs électrochimiques	174
1.3 Capteurs à photo-ionisation	175
1.4 Capteurs à semi-conducteurs	176
2. Synthèse et mise en forme des verres de chalcogénures, de ZBLAN et de KPb_2Cl_5	176
2.1 Les verres Chalcogénures	176
2.1.1 Propriétés	176
2.1.2 Synthèse	178
2.1.3 Mise en forme et fibrage	180
2.2 Le verre de ZBLAN : $53 \text{ZrF}_4-20 \text{BaF}_2-4 \text{LaF}_3-3 \text{AlF}_3-20 \text{NaF}$:	181
2.2.1 Les verres de fluorure	181
2.2.2 Les verres de fluorure à base de Zirconium (fluorozirconate)	181
2.2.3 Propriétés optiques du verre de ZBLAN :	182
2.3 Composition chimique et synthèse du cristal de KPb_2Cl_5	183
3. Tableau des forces de transition intégrées	184
4. Bibliographie	185

1. Différentes familles de détecteurs des gaz

Étant donné la diversité des applications possibles, comme dans les traitements médicaux, la sécurité industrielle, l'environnement, la valorisation et la production énergétique, le marché des détecteurs de gaz est actuellement en pleine expansion comme le montre la figure 1. La taille du marché mondiale des capteurs des gaz a été évaluée à 2.19 milliards de dollars alors même que cette croissance devrait s'étendre avec un taux de croissance annuel de 8.3% de 2020 à 2027 [1]. De nombreuses réglementations nationales et internationales accentuent l'importance de contrôler les émissions de polluants, et en particulier des gaz. Il en résulte une croissance dans les besoins en instruments de mesure et capteurs de gaz dans le but de contrôler et de surveiller les polluants gazeux. Des détecteurs efficaces, durables et robustes sont notamment nécessaires pour surveiller les fuites de gaz existantes sur des sites industriels ou encore pour détecter les émanations et les panaches de gaz. Les détecteurs des gaz servent en outre au contrôle et au suivi de procédés industriels notamment chimiques.

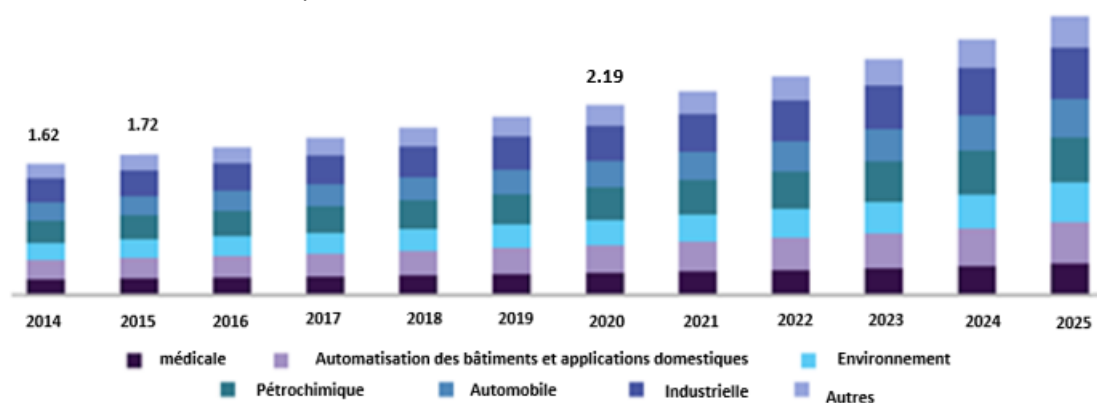


Figure 1 – Marché mondial des capteurs de gaz estimé et prévu, 2014-2025.

Les capteurs de gaz peuvent être classés en fonction de la technologie utilisée. Les principaux capteurs présents sur le marché sont développés ci-après :

1.1 Capteurs catalytiques

Le capteur catalytique est le type de capteur le plus commun pour la mesure de gaz combustibles. Son principe de fonctionnement est présenté sur la figure 2. Le principe de détection de ce capteur est de mesurer une élévation de température permettant de remonter à la concentration en gaz. Le capteur est constitué de deux filaments de platine dont chacun est recouvert d'une gaine en céramique. Le pellistor est recouvert d'un catalyseur causant l'oxydation et servant de détecteur alors que le filament restant est non traité pour empêcher l'oxydation et fait office de référence. Le principe de fonctionnement du capteur est basé sur l'oxydation du gaz à la surface de l'élément catalytique par chauffage électrique. Le courant passe à travers les filaments

jusqu'à arriver à une température de 500°C qui permet l'oxydation du gaz. Cette oxydation cause une augmentation de température dans le pellistor traité et provoque une modification de sa résistance et donc un déséquilibre dans le pont de Wheaston du circuit. La concentration du gaz est alors déduite en fonction de l'importance du déséquilibre du pont.

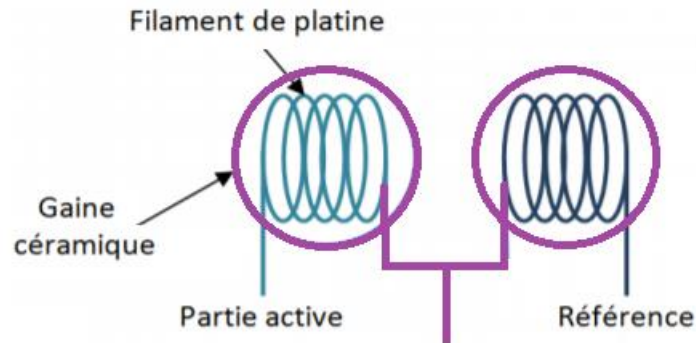


Figure 2 – Principe du capteur catalytique de gaz.

L'un des inconvénients des capteurs catalytiques est qu'ils perdent leur sensibilité lorsqu'ils sont soumis à une très grande concentration en gaz et ont besoin d'un apport constant et stable en oxygène. Cependant, le principe de ce capteur reste simple avec un faible temps de réponse, une bonne répétabilité et fiabilité, un faible coût. Il a une durée de vie de l'ordre de 2 à 4 ans.

1.2 Capteurs électrochimiques

Ces détecteurs sont actuellement les plus utilisés sur les sites industriels pour la détection de gaz et vapeurs en continu comme le CO, NO, NO₂, SO₂, H₂S, HCN, HCl, NH₃, Cl₂. La réaction mise en jeu est une réaction d'oxydo-réduction à température ambiante : le gaz entre dans la cellule par diffusion à travers une barrière perméable aux gaz et s'adsorbe à la surface d'un catalyseur, réagissant ainsi avec les ions de la solution. La réaction d'oxydation a lieu lorsqu'une tension est appliquée aux bornes des électrodes. Le capteur possède deux ou trois électrodes immergées dans un électrolyte, généralement un acide aqueux concentré. Dans le cas où le capteur est constitué de trois électrodes, une électrode de référence vient s'ajouter aux électrodes de travail et auxiliaire, évitant ainsi les dérives de mesure.

La sélectivité du gaz s'obtient par le choix des catalyseurs utilisés pour recouvrir les électrodes et le choix de l'électrolyte. Des filtres peuvent également être ajoutés. Malgré tout, cela n'empêche pas certains gaz d'interférer avec la cellule. De plus, pour fonctionner, ce type de capteur a besoin d'une concentration minimum en oxygène, ce qui ne convient pas à des applications de surveillance de procédés ou de canalisations. La température et l'hygrométrie influencent en outre l'efficacité du détecteur. Enfin, la durée de vie de ces capteurs ne dépasse pas 2 ans.

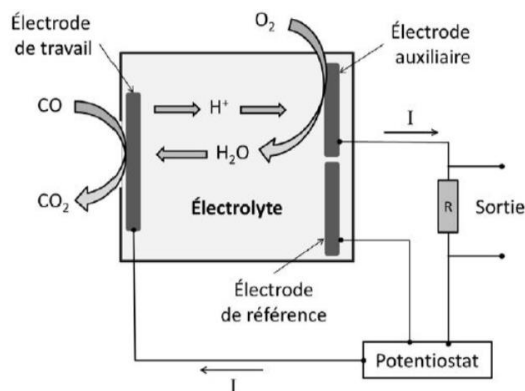


Figure 3 – Principe du capteur de gaz électrochimique.

1.3 Capteurs à photo-ionisation

Les capteurs à photo-ionisation (PID) sont connus pour leurs larges spectres de détection car ils ne sont pas spécifiques à la détection d'un seul gaz. Ces capteurs mesurent une variété de gaz toxiques et de composés organiques volatils d'une concentration de l'ordre du « ppb » (partie par billion) jusqu'à une concentration de l'ordre du « ppm » (partie par million) en fonction du gaz mesuré.

Le capteur à photo-ionisation utilise de la lumière ultra-violette (UV) pour ioniser des molécules de gaz. Le principe de fonctionnement est décrit sur la Figure 4. L'air est pompé dans une chambre d'ionisation munie d'une lampe UV et de deux électrodes soumises à une différence de potentiel. Sous l'effet du rayonnement, les molécules sont ionisées. Les ions sont ensuite collectés par la cathode, créant un courant directement proportionnel au nombre d'ions formés. Ce courant est ensuite amplifié et le signal est converti en une concentration en ppm.

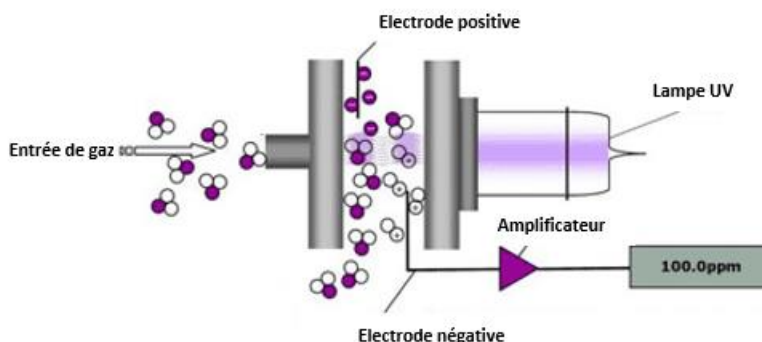


Figure 4 – Principe du capteur de gaz électrochimique.

Il est indispensable de noter que le temps de réponse de ces capteurs peut dériver en l'espace d'une journée et qu'il est influencé par les conditions ambiantes comme l'humidité qui peut provoquer une sous-estimation des concentrations présentes. Les durées de vie des lampes étant variables, la durée de vie du PID se situe entre quelques mois et 2 ans.

1.4 Capteurs à semi-conducteurs

Cette catégorie de capteurs s'est considérablement développée à la fin des années 1980 offrant la possibilité d'un capteur de gaz peu cher et universel. Ces capteurs comportent une couche sensible semi-conductrice de conductivité variable selon la composition de l'air qui l'entoure. Le signal de détection obtenu correspond donc à une résistance variable en fonction des variations de la conductivité. Le retrait ou le don par un gaz adsorbé d'un porteur de charge modifie le nombre de porteurs de charge dans la couche et donc sa conductivité [2]. La surface du capteur est chauffée à une température constante supérieure à 250°C pour accélérer l'adsorption du gaz sur la couche et réduire les effets des fluctuations de la température ambiante. La relation entre la résistance de la couche et la concentration en gaz est donnée par la relation : $R_s A = C^\alpha$ ou R_s caractérise la résistance du capteur, A est une constante dépendant du capteur spécifique, C est la concentration en gaz et enfin α est une constante dépendant des caractéristiques de la couche.

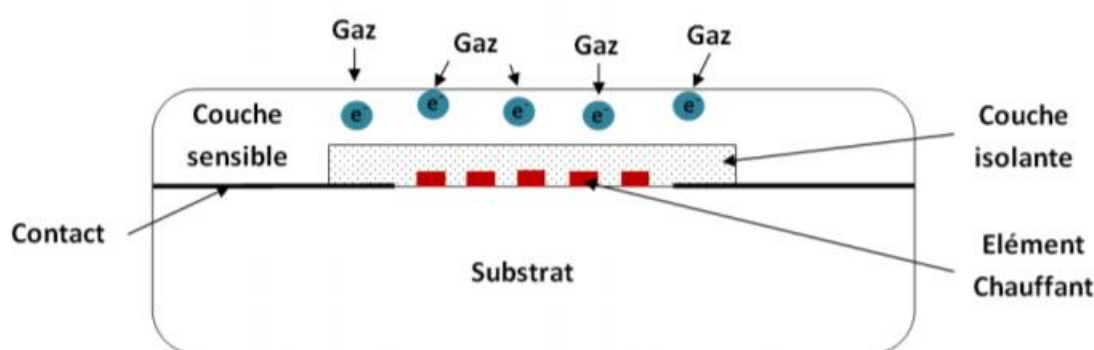


Figure 5 – Principe du capteur de gaz à semi-conducteurs.

Les capteurs à semi-conducteurs sont simples et plutôt robustes. Cependant, ils ne sont pas sélectifs et ils nécessitent la présence d'oxygène pour fonctionner. Ce type de capteur est également très sensible aux conditions ambiantes et notamment à l'humidité. Enfin, la durée de vie des capteurs peut varier de quelques semaines à plusieurs années en fonction de leur utilisation.

2. Synthèse et mise en forme des verres de chalcogénures, de ZBLAN et de KPb_2Cl_5

2.1 Les verres Chalcogénures

2.1.1 Propriétés

Les éléments du groupe 16 (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes 13 (Ga, In), 14 (Ge, Si), 15 (Sb, As) ou 17 (F, Cl, Br ou I). La découverte de ces verres appelés « verres de chalcogénures », date du début des années 1950 [3-6]. Ces

matériaux stables chimiquement, sont connus pour leur transparence étendue dans l'IR : certaines compositions transmettent en effet au-delà de 20 μm . Leur transparence, partielle ou nulle dans le visible, est à l'origine de la couleur rouge des verres de sulfure et de la couleur noire des verres de séléniure et tellures respectivement (Figure 6).

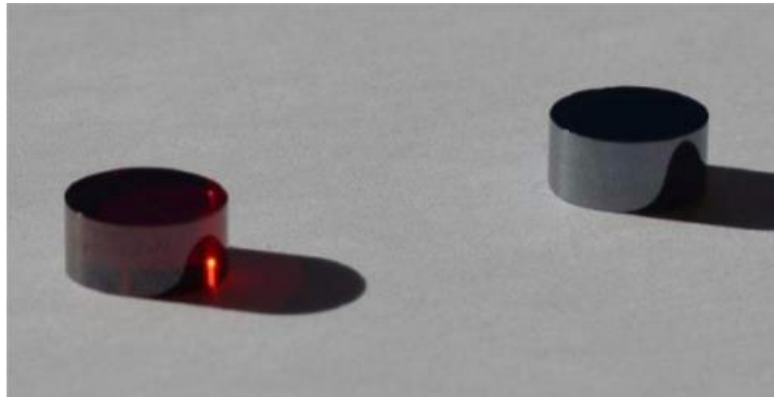


Figure 6 – Verre de sulfure (à gauche) et verre de séléniure (à droite).

Le verre en silice est le matériau le plus couramment utilisé pour le développement de sources fibrées, mais à cause de son énergie de phonon centrée autour de 1100 cm^{-1} , ce matériau ne permet pas d'observer des transitions radiatives à des longueurs d'onde supérieures à $2\text{ }\mu\text{m}$ avec une coupure multiphonon vers $20\mu\text{m}$. Étant donné que les verres de chalcogénures ont des énergies de phonons intrinsèquement plus faibles de l'ordre de $350\text{-}360\text{ cm}^{-1}$, ces matériaux sont largement étudiés pour des applications dans le domaine de l'infrarouge [7-15]. Dans ces matrices vitreuses des ions de terres rares peuvent être incorporés dans le but de produire des émissions dans le moyen IR. Plus précisément, les verres à base de sélénium et de soufre dopés terres rares présentent des rendements quantiques d'émission plus importants dans le moyen IR par rapport à d'autres matrices comme les oxydes [16-17].

Cependant, l'incorporation de gallium dans la composition chimique du verre chalcogénure est indispensable pour permettre une dispersion homogène des terres rares dans le réseau vitreux de la matrice. En effet, les atomes de gallium « Ga » vont former des unités tétraédriques de type GaSe_4 dans les matrices GaGeSbSe , dits 2S2G et GaGeAsSe (la figure 7 présente l'exemple du système vitreux Ge-Ga-Sb-S). Étant donné que l'ion de terre rare a une charge positive lorsqu'il est introduit dans le verre, il se positionne d'une manière préférentielle dans l'environnement des unités tétraédriques de type GaSe_4 pour compenser les charges électroniques [18-19]. Le taux de gallium dans la matrice améliore donc la distribution et la solubilité de la terre rare.

Ces verres de sulfure et de séléniure dopés terres rares permettent la réalisation de sources lumineuses relativement peu coûteuses, avec une brillance suffisante et une émission large bande dans le moyen IR et sont donc utilisées pour des applications de détection de gaz et des applications dans le domaine des « diagnostics médicaux » tels que l'analyse de tissus biologiques et le dépistage du cancer [20-26].

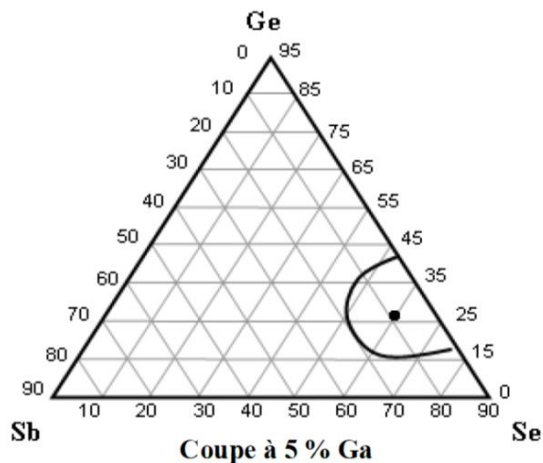


Figure 7 – Domaine vitreux dans le système Ge-Ga-Sb-S.

2.1.2 Synthèse

Pour que le verre soit exploitable et d'une qualité suffisante pour des applications optiques, il faut utiliser des produits de départ de grande pureté chimique. En effet, il existe des impuretés comme l'eau, les ions hydroxyles, l'oxygène et les poussières qui peuvent entraîner la cristallisation du verre et produisent des défauts détériorant la qualité optique du verre par la formation de groupements chimiques de type O-H, S-H, Ge-O. Ces impuretés sont caractérisées par l'apparition de bandes d'absorption parasites dans le proche ou moyen IR. Les verres de chalcogénures sont habituellement préparés dans un tube en silice scellé pour éviter les contaminations par l'oxygène et une purification du soufre (dans le cas des sulfures) est nécessaire avant toute synthèse. La purification consiste à chauffer le soufre à 125°C sous vide dynamique secondaire pendant une journée dans le but de séparer les impuretés volatiles comme H₂O et SO_x. En créant un gradient thermique, le soufre est distillé dynamiquement et les impuretés les moins volatiles comme le carbone et les traces de métaux sont éliminées.

Le soufre purifié est inséré dans le filtre du montage en silice tandis que les autres composants du verre (germanium, le gallium, l'antimoine et éventuellement les terres rares) sont introduits dans le tube réactionnel. Une pompe à vide (10⁻⁵ mbar) est utilisée pour sceller le tube au niveau de la flèche 1 sur la figure 8. Un piège refroidi à l'azote est utilisé afin de protéger la pompe et les éléments de synthèse des vapeurs d'huile de la pompe. Il permet également d'éviter les rejets de vapeurs provenant d'éléments de l'atmosphère. Le tube en silice est ensuite placé dans un four à deux zones de chauffe où le soufre est évaporé à 350°C et se condense dans la partie froide avec les autres éléments. Cette étape permet de s'affranchir des résidus de carbone et de silice présents dans le soufre, sources de pollution. Une fois tous les éléments indispensables à la synthèse du verre présents dans le tube réactionnel, ce dernier est scellé sous le filtre au niveau de la flèche 2. Une fois l'étape de purification effectuée, le tube réactionnel est introduit dans un four basculant où le

mélange est maintenu à température constante de 900°C pendant 12h. Cette étape permet une bonne réaction entre les éléments et une bonne homogénéisation du liquide. La température du four est ensuite réduite à 700°C en deux heures pour diminuer la pression de vapeur au-dessus du bain fondu et pour faciliter la trempe. Cette dernière, à raison d'un refroidissement de 100°C/s est nécessaire à la non cristallisation du verre, mais provoque des contraintes mécaniques. Il est donc primordial de réaliser un recuit de quelques heures aux alentours de 295°C. Les barreaux de verres obtenus sont ensuite laissés à refroidir à température ambiante avant toute modification structurale.

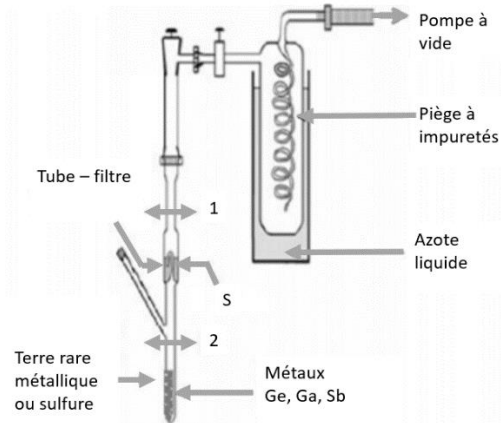


Figure 8 – Montage expérimental de préparation des verres du système Ge-Ga-Sb-S.

Pour des applications optiques, les verres de chalcogénures doivent présenter le minimum d'impuretés possible afin de réduire les pertes optiques de propagation dans les fibres de chalcogénures tirées à partir de préformes optimisées. Comme mentionné précédemment, lors de la synthèse de ces verres de chalcogénures, les produits commerciaux utilisés sont de grande pureté :

- 99,99999% pour le gallium (7N),
- 99,999% pour le germanium, l'antimoine et le soufre (5N),
- 99,9% pour les terres rares (3N).

Malgré ce niveau de pureté des éléments initiaux, on peut observer des bandes d'absorption parasites répertoriés dans le tableau 1 :

Impureté	O-H	S-H	CO ₂	Se-H	C-S	CS ₂	H ₂ O	Ga-O	Se-O	Ge-O
Positions	1.44	2.5	4.26	2.3	4.94	6.65	2.29	9.1	10.4	7.49
$\lambda(\mu\text{m})$	1.92	3.1		3.45			2.32		13.9	7.9-8.1
	2.92	3.7		3.55			2.83			
		4		4.3-4.9			6.32			
							7.5			

Tableau 1 – Position des principales bandes d'absorption parasites dans les verres étudiés.

Les principales bandes d'absorption parasites dans les verres de chalcogénures sont liées à la présence d'oxygène, d'hydrogène et de carbone. Ces pollutions proviennent des produits commerciaux qui contiennent, malgré le degré de pureté annoncé, encore des traces d'humidité et de composés carbonés nuisibles à la qualité optique des verres de chalcogénures. [27].

2.1.3 Mise en forme et fibrage

La viscosité des verres 2S2G présente une évolution lente avec la température, permettant sa mise en forme. Cette propriété couplée à la grande stabilité thermique du verre va faciliter le fibrage. L'élaboration des fibres optiques s'effectue grâce à la tour de fibrage décrite sur la Figure 9. Un flux continu d'hélium balaie l'enceinte de fibrage avant et pendant le processus de tirage afin d'éliminer toute trace d'humidité dans l'enceinte et à la surface de la préforme pour éviter l'oxydation du verre en surface. La préforme est maintenue verticalement dans l'enceinte de fibrage et son extrémité est chauffée lentement (10°C/min) par un four circulaire jusqu'à ce que le verre ramollisse suffisamment pour se déformer. Sous l'effet de la chaleur et de la gravité, une goutte de verre se forme à l'extrémité de la préforme et tombe, amorçant le fibrage. La goutte est fixée à un tambour d'enroulement qui tourne et tire sur la préforme. La vitesse de rotation du tambour (V_f), le diamètre de la préforme (\varnothing_p) et la vitesse à laquelle la préforme est amenée dans le four (V_p) déterminent le diamètre de la fibre :

$$\varnothing_p^2 \cdot V_p = \varnothing_f^2 \cdot V_f \quad (1)$$

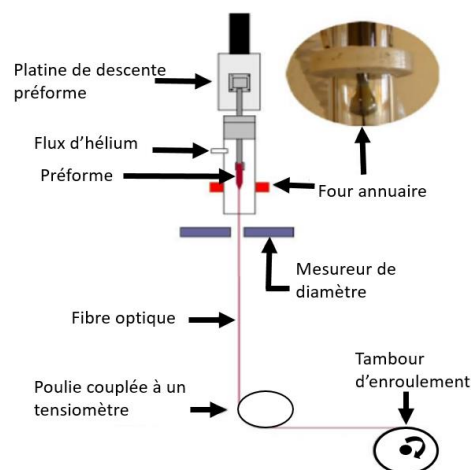


Figure9 – Représentation schématique de la tour de fibrage.

2.2 Le verre de ZBLAN : 53 ZrF₄-20 BaF₂-4 LaF₃-3 AlF₃-20 NaF:

2.2.1 Les verres de fluorure

Les verres de fluorure ont été découverts pour la première fois en 1947 [28-30]. Cette famille de verres présente une large bande de transparence allant jusqu'à 8µm [31] [32] et de faibles pertes optiques [33]. La première application envisagée pour les verres fluorés était la fabrication de fibres optiques destinées au développement des réseaux de télécommunication à haute capacité [34] [35]. Ils existent bien entendu d'autres applications qui mettent à profit la transparence de ces verres dans le MIR comme le développement de capteurs optiques, la spectroscopie laser dans le MIR, l'ophtalmologie et la médecine dentaire [36].

En dehors des verres à base de fluorure de beryllium BeF₂ ou d'aluminium AlF₃ dont la structure et les modes de formation rappellent ceux des silices, peu de verres fluorés, en particulier à base de tétrafluorure de zirconium ZrF₄, ont été identifiés. Les verres de fluorure de beryllium contiennent comme module de base des tétraèdres BeF₄, dont l'enchaînement tridimensionnel ne présente un ordre qu'à courte distance ; cet enchaînement est d'ailleurs rompu par l'addition d'ions alcalins ou alcalino-terreux volumineux. Ceci a généralement pour effet de diminuer la viscosité et d'abaisser les points de fusion de ces verres. La cristallographie des fluorures complexes de zirconium est en général caractérisée par l'existence de réseaux tridimensionnels très organisés, dans lesquels la coordinence du zirconium est extrêmement variable, allant des polyèdres complexes ZrF₈ à des octaèdres quasi réguliers ZrF₆. Aucune structure verre n'a été isolée dans des systèmes fluorés binaires ou ternaires contenant ZrF₄.

2.2.2 Les verres de fluorure à base de Zirconium (fluorozirconate)

Les fluoro-zirconates représentent toujours la famille dominante des verres de fluorure, à la fois pour des raisons historiques et pratiques: Après avoir été découverts ces verres ont été optimisés sur de longues périodes; et se sont révélés faire preuve d'une bonne résistance contre la dévitrification. Le fluorure de Zirconium n'existe pas sous forme vitreuse, mais il forme des verres binaires en association avec BaF₂, SrF₂, LaF₃ et probablement d'autres fluorures. Ces verres binaires sont très peu stables et nécessitent un refroidissement rapide du mélange. Des combinaisons ternaires sont nécessaires dans la pratique pour synthétiser des échantillons suffisamment épais pour la caractérisation physique et optique. Les premiers verres fluoro-zirconate ont été observés dans le système ternaire ZrF₄-BaF₂-NaF [37]. Divers diagrammes ternaires basés sur l'association du ZrF₄- BaF₂ ont ainsi été étudiés.

La composition du verre adapté pour la synthèse de fibres doit présenter une bonne stabilité contre la dévitrification. L'optimisation peut être atteinte par des ajustements de composition par l'augmentation du nombre de composants verre. Divers verres standards multi composants ont été

définies en utilisant l'aluminium comme stabilisateur. Certaines zones typiques de formation de verre sont présentées sur la figure 10.

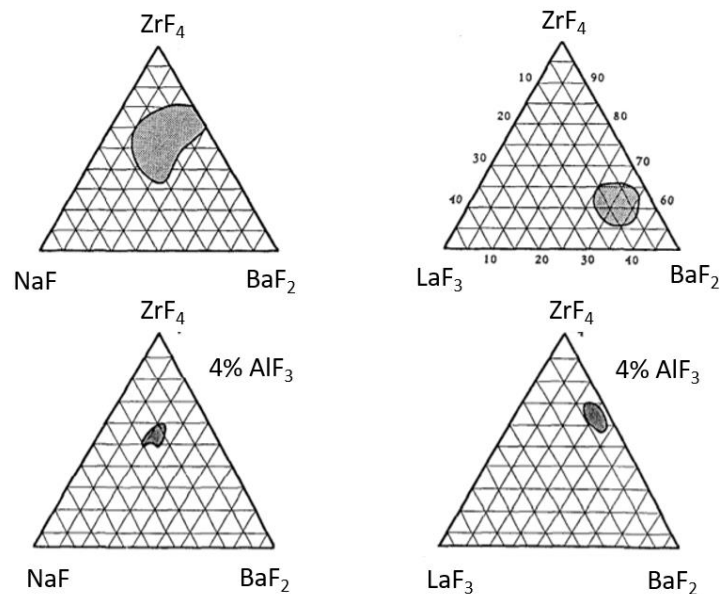


Figure 10 – Domaine vitreux dans le système fluorozirconate [32].

Les échantillons de ZBLAN utilisés dans ce travail de thèse ont été synthétisés par la compagnie « Le verre fluoré » à Rennes. Les échantillons ont été préparés en suivant des étapes classiques de synthèse à savoir le mélange des réactifs purs, la fusion à haute température, à la suite de quoi le mélange est aplati et coulé entre deux plaques de laiton séparées d'une distance de quelques millimètres [38] [31]. La composition chimique exacte des verres de ZBLAN utilisés dans cette étude est 53 ZrF₄-20 BaF₂-4 LaF₃-3 AlF₃-20 NaF.

2.2.3 Propriétés optiques du verre de ZBLAN :

Le verre de fluorure ZBLAN est caractérisé par une large bande de transmission entre 0.2µm à 7µm. Par conséquent, cette plage de transmission couvre totalement la fenêtre de transparence atmosphérique de 3 à 5 µm et couvre partiellement la région d'empreinte moléculaire de 2 à 20µm, ouvrant la voie à de nombreuses applications passives et actives comme le montre la figure 11. La limite de transmission vers les courtes longueurs d'onde est bien entendu liée aux transitions bande à bande de la bande de valence vers la bande de conduction.

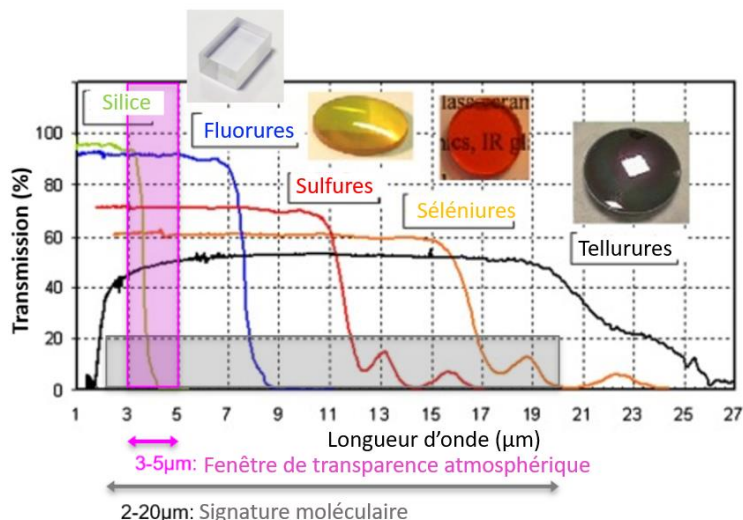


Figure 11 – Transmission des verres de fluorures comparée à la silice et aux verres de chalcogénure.

Vers les grandes longueurs d'ondes, la coupure dite multiphonon est due à l'interaction de la lumière avec les modes de vibration des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Cette coupure est comprise entre 7 et 9 μm pour les verres de fluorures, entre 10 et 12 μm pour les verres de sulfures et entre 15 à 17 μm pour les verres de séléniures. L'énergie de phonon étant liée à la masse des atomes, ceci explique le déplacement de cette coupure vers l'IR lointain dans le cas des verres à base de tellure (20-25 μm).

La transmission optique des verres est limitée par les réflexions de Fresnel.

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

Avec R le coefficient de réflexion en intensité et n l'indice de réfraction de la matrice à la longueur d'onde de travail. Dans le cas du ZBLAN par exemple l'indice est autour de 1.5 et la transmission est alors de l'ordre de 92% en tenant compte des réflexions de Fresnel sur les deux faces du verre. Les pertes de Fresnel sont plus importantes dans le cas des verres chalcogénures du fait de leur indice de réfraction élevé : dans un verre 2S2G, l'indice de réfraction étant de l'ordre de 2.2, la transmission est d'environ 70%.

2.3 Composition chimique et synthèse du cristal de KPb_2Cl_5

Le KPb_2Cl_5 est contrairement aux autres matrices décrites précédemment un monocristal de chlorure. L'une des difficultés majeures dans la croissance de ce type de matériau réside dans l'importance de réaliser une purification des poudres de départ, pourtant de très haute pureté (3 à 5 N). En fonction de leur nature, ces réactifs présentent une quantité d'impuretés variable: halogénure d'alcalin ou halogénure de métal lourd. Les chlorures d'alcalins sont très sensibles à l'humidité. Il est donc indispensable de travailler sous atmosphère sèche (à 80°C pendant une trentaine d'heures),

dans une boîte à gants, afin d'éliminer toute impureté hydroxyle résiduelle. Cette étape de séchage est en général suffisante et permet d'obtenir après croissance par la méthode Bridgmann un monocristal de qualité. Ce matériau une fois synthétisé présente l'avantage d'être peu hygroscopique contrairement à la majorité des monocristaux de chlorure. Le KPb_2Cl_5 présente une transparence supérieure à 75% sur une large gamme spectrale qui s'étale de $1\mu\text{m}$ à $20\mu\text{m}$ et une faible énergie de phonon maximale de 204 cm^{-1} [39]. Ce monocristal a fait l'objet des plusieurs études intéressantes dans le domaine IR [40] [41] [42].

3. Tableau des forces de transition intégrées

A partir du spectre d'absorption enregistré dans la matrice $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{70} : \text{Er}^{3+}$ (Cf Chapitre II) normalisés en sections efficaces, il est possible d'obtenir des informations quantifiées quant aux propriétés radiatives des ions terre-rares insérés dans la matrice. Le formalisme de Judd-Ofelt (JO), permet d'estimer les probabilités de transitions radiatives entre les différents niveaux d'énergie de cet ion.

Chacune des bandes d'absorption de la figure 9 du chapitre II est intégrée afin d'en déduire les forces de transitions totales. Comme explicité au chapitre II, le formalisme de Judd-Ofelt repose sur la détermination des trois paramètres $\Omega_{2,4,6}$. Ces paramètres sont ajustés en comparant les forces de transition mesurées et calculées (Tableau 2). L'écart type entre ces valeurs montre que l'accord est satisfaisant. Néanmoins, ce calcul dans le cas des chalcogénures est limité par le nombre de transitions considérées. En effet, le faible bandgap de ces verres restreint le nombre de transitions en absorption utilisables pour l'ajustement des paramètres $\Omega_{2,4,6}$. Ce faible nombre de transitions tend à diminuer la fiabilité des calculs de probabilités radiatives qui découle du formalisme de JO dans ce cas.

Matrice	$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{70} : \text{Er}^{3+}$				Ecart type δ (10^{-21} cm^2)
	$(S_{JJ'}^{DE})_{\text{mes}}$ (10^{-20} cm^2)	$(S_{JJ'}^{DM})_{\text{mes}}$ (10^{-20} cm^2)	$(S_{JJ'}^{DE})_{\text{cal}}$ (10^{-20} cm^2)	$(S_{JJ'}^{DM})_{\text{cal}}$ (10^{-20} cm^2)	
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2.25	0.7	2.23	0.705	0.19
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	0.688	0	0.7	0	
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	0.558	0	0.377	0	
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	1.83	0	1.89	0	

Tableau 2 – Forces de transition mesurées et calculées dans le $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{70} : \text{Er}^{3+}$.

4. Bibliographie

- [1] Gas Sensor Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (NO_x, CO₂, O₂, CO), By Type, By Technology (Electrochemical, Infrared), By End Use (Environmental, Industrial), By Region, And Segment Forecasts, 2020 – 2027.
- [2] S. Roy Morrison, «Semiconductor gas sensors, » *Sensors and actuators*, n° 12, pp. 329-341 (1982).
- [3]. Hilton, A.R., « Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials, ». *Applied Optics*, 5(12): p. 1877-1882 (1966).
- [4]. Frerichs, R., « NEW OPTICAL GLASSES WITH GOOD TRANSPARENCY IN THE INFRARED, ». *Journal of the Optical Society of America*, 43(12): p. 1153-1157. (1953).
- [5] Hilton, C.E.J.M.B.A.R., « New high temperature infrared transmitting glasses, ». *Infrared Physics*, 4(4): p. 213 (1964).
- [6]. Savage, S.N.J.A., « Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 [μ] -- a state of the art review, ». *Infrared Physics*, 5(4): p. 195-204, (1965).
- [7] J. L. Adam, L. Calvez, J. Troles, and V. Nazabal, « Chalcogenide Glasses for Infrared Photonics, » *Int. J. Appl. Glass Sci.* 6, 287-294 (2015).
- [8] B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, and K. Richardson, « Chalcogenide photonics » *Nat. Photonics* 5, 141-148 (2011).
- [9] 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).
- [10] S. Cui, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, and B. Bureau, « Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16 μ m, » *Opt. Express* 22, 21253-21262 (2014).
- [11] 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).
- [12] 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 midinfrared sensing, » *Opt. Eng.* 53, 027101-027101 (2014).

- [13] V. K. Rai, K. Kumar, and S. B. Rai, « Upconversion in Pr³⁺ doped tellurite glass, » *Opt. Mater.* 29, 873-878 (2007).
- [14] B. J. Park, H. S. Seo, J. T. Ahn, Y. G. Choi, D. Y. Jeon, and W. J. Chung, « Midinfrared (3.5-5.5 μm) spectroscopic properties of Pr³⁺ -doped Ge-Ga-Sb-Se glasses and optical fibers, » *J. Lumin.* 128, 1617-1622 (2008).
- [15] 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).
- [16] 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)
- [17] 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).
- [18]. 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).
- [19]. 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).
- [20]. L. B. Shaw, B. Cole, P. A. Thielen, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, « Midwave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber, » *IEEE J. Quantum Electron.* 37, 1127-1137 (2001).
- [21]. 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).
- [22] F. Starecki, F. Charpentier, J.-L. Doualan, L. Quetel, 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).

- [23]. 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).
- [24]. 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).
- [25]. 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).
- [26]. 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 Dy³⁺, Pr³⁺ and Tb³⁺, » *Opt. Mater. Express* 2, 1632-1640 (2012).
- [27] F. Starecki, G. Louvet, J. Ari, A. Braud, J.-L. Doualan, R. Chahal, I. Hafienne, C. Boussard-Plédel, V. Nazabal, P. Camy, «Dy³⁺ doped GaGeSbSe fiber long-wave infrared emission», *Journal of luminescence* 218, 116853, (2020).
- [28] M.Poulain, M.Poulain and J.Lucas, « Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes d'un verre dope au Nd³⁺, » *Materials Research Bulletin* 10, 243-246 (1975).
- [29] M.Poulain, M.Poulain and M.Matecki, « Verres au fluorure de Scandium, » *Materials Research Bulletin* 17, 661 (1982).
- [30] M.Poulain and M. Poulain, « Multicomponent fluoride glasses, » *Journal of non crystalline solids* 213&214, 40-43 (1997).
- [31] M.Poulain, M. Chanthanasinh and J.Lucas, « Nouveaux Verres fluores, » *Materials Research Bulletin* 12, 151-156 (1977).
- [32] M.Poulain, A. Soufiane, « Fluoride glasses: Synthesis and properties, » *Brazilien Journal of physics* 22, 3 (1992).
- [33] S. Shibata, M. Horiguchi, K. Jinguji, S. Mitachi, T. Kanamori and T. Manabe, « Prediction of loss minima in infra-red optical fibres, » *Electronics Letters* 17, 21 (1981).

- [34] V. Nazabal, M. Poulain, M. Olivier, P. Pirasteh, P. Camy, J. L. Doualan, S. Guy, T. Djouama, A. Boutarfaia and J.L. Adam, « Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications, » *Journal of Fluorine Chemistry* 134, 18-23 (2012).
- [35] M.Poulain, « New glasses for optical fibres, » *Endeavour* 11, 25-28 (1987).
- [36] M.Poulain, « Fluoride glass fibers: applications and prospects, » *Proc. SPIE* 3416, 2 (1998).
- [37] J. Adam, «Lanthanides in Non-Oxides Glasses» *Chemical Review*, vol. 102, pp. 2461-2476 (2002).
- [38] V. Nazabal, M.Poulain, M.Olivier, P.Pirasteh, P.Camy, J;-L Doualan, S.Guy, T. Djouama, A. Boutarfaia, J. Adam, «Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications, » *Journal of fluorine chemistry* , vol. 134, pp.18-23 (2012).
- [39] Alban Ferrier, « Croissance et caractéristaion de chlorures et bromures monocristallins dopés par des ions de terres rares pour l'amplification optique dans l'infrarouge moyen, » Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie (2006).
- [40] A. M. Tkachuk, S. É. Ivanova, L. I. Isaenko, A. P. Yelisseyev, M.-F. Joubert, Y. Guyot, and S. Payne, «Spectroscopic Studies of Erbium-Doped Potassium–Lead Double Chloride Crystals $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$: 1. Optical Spectra and Relaxation of Excited States of the Erbium Ion in Potassium–Lead Double Chloride Crystals, » *Optics and Spectroscopy*, Vol. 95, No. 5,pp. 722–740 (2003).
- [41] L. Isaenko , A. Yelisseyev, A. Tkachuk, S. Ivanova, S. Vatnik, A. Merkulov, S. Payne, R. Page, M. Nostrand, «New laser crystals based on KPb_2Cl_5 for IR region, »*Materials Science and Engineering B*81 188–190 (2001).
- [42] A.M. Tkachuka, S.E. Ivanova, M.-F. Joubert, Y. Guyot, L.I. Isaenko, V.P. Gapontsev, «Upconversion processes in $\text{Er}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ laser crystals, »*Journal of Luminescence* 125, 271–278 (2007).