



HAL
open science

Nouveaux verres gallates pour fibres optiques avec une transmission étendue dans le domaine Infra-Rouge

Florian Calzavara

► **To cite this version:**

Florian Calzavara. Nouveaux verres gallates pour fibres optiques avec une transmission étendue dans le domaine Infra-Rouge. Chimie inorganique. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0103 . tel-04106643

HAL Id: tel-04106643

<https://theses.hal.science/tel-04106643v1>

Submitted on 25 May 2023

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ PHYSICO – CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Florian CALZAVARA

**Nouveaux verres gallates pour fibres optiques avec une transmission
étendue dans le domaine infra – rouge**

Sous la direction de : Pr. Évelyne FARGIN

Soutenue le 11 Avril 2023 à 14h30

Membres du jury :

M. BLANC, Wilfried	Directeur de recherche CNRS – INPHYNI	Rapporteur
M. DUCLERE, Jean – René	Professeur des universités – ICB	Rapporteur
M. AYMONIER, Cyril	Directeur de recherche CNRS – ICMCB	Président du jury
M. CARDINAL, Thierry	Directeur de recherche CNRS – ICMCB	Examinateur
Mme. FARGIN, Évelyne,	Professeure des universités – ICMCB	Examinatrice
M. MESSADDEQ, Younès	Professeur – COPL	Examinateur
Mme. PETIT, Laeticia	Professeure – TAU	Examinatrice

A la mémoire de mon grand – père,

A ma famille,

A ma sœur ...

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement les directeurs Dr. Mario Maglione et Dr. Cyril Aymonier pour leur accueil au sein du laboratoire de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

Je remercie très vivement les rapporteurs Pr. Jean – René Duclère et Dr. Wilfried Blanc pour avoir accepté d'évaluer ces travaux de recherche. Je remercie également les membres du jury Pr. Younès Messaddeq et Pr. Laetitia Petit pour leur participation active à ce jury de thèse. Enfin je remercie Dr. Cyril Aymonier pour avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie tout particulièrement Pr. Évelyne Fargin pour son encadrement pendant ces travaux de doctorat. Je remercie également Dr. Thierry Cardinal pour sa co – supervision. Je vous suis très reconnaissant pour ce que vous avez su me partager et me transmettre au cours de ces années. Je vous remercie également pour votre disponibilité, votre bonne humeur et votre bienveillance. J'ai sincèrement apprécié de travailler avec vous.

Merci également aux collègues de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM). Je remercie Marc Dussauze pour son aide autour de la spectroscopie vibrationnelle. Également merci à Raphaël Méreau pour les modélisations DFT. Merci à Frédéric Adamietz pour son aide sur les montages expérimentaux.

J'adresse également mes remerciements aux collègues du Centre d'Optique Photonique et Lasers (COPL). Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Pr. Younès Messaddeq pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pendant un cours séjour. Je remercie également Dr. Théo Guérineau et Pr. Victor Anthony Garcia Rivera pour leurs partages de connaissances respectifs pour la fabrication de préformes et pour la photo – luminescence dans le domaine infrarouge. C'était un réel plaisir de travailler à vos côtés !

Je tiens également à remercier les collègues du laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI). Merci à Dr. Mathieu Allix pour son aide pour l'élaboration des verres par lévitation aérodynamique. Je remercie également les RMNistes Dr. Pierre Florian, Dr. Frank Fayon et Dr. Vincent – Sarou Kanian pour m'avoir initié aux techniques de spectrométrie de résonance magnétique nucléaire à hauts – champs.

Je remercie également Dr. Geoffroy Granger et Dr. Vincent Couderc du laboratoire XLim à Limoges pour m'avoir initié aux travaux sur la génération de supercontinuum sur les fibres optiques.

J'adresse également mes remerciements à Pr. Frédéric Smektala et à Dr. Clément Strutynski de l'Institut Carnot Bourgogne (ICB) à Dijon pour leur collaboration. Je remercie tout particulièrement Clément Strutynski pour ses précieux conseils sur la fabrication de fibres optiques.

Merci également aux collègues du groupe 3 qui m'ont accompagné pendant cette aventure. Je remercie particulièrement Alexandre Fargues et Etienne Durand pour les nombreuses heures de formation sur les différents instruments ainsi que pour leur aide pour la mise en place de la boîte à gants. Je remercie également Pr. Véronique Jubera ; Dr. Sylvain Danto et Dr. Alain Demourgues pour leur aide ponctuelle. Je remercie particulièrement Julien Deshayes et William Céleste pour les précieux travaux réalisés pendant leurs stages. Je remercie également mes collègues doctorants dont certains sont devenus amis. Un merci tout particulier à Rayan, Fouad, Lauriane, Georges, Lara, Abdel, Alizée, Elise, Inès, Alice et Léo.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mes amis récents ou de plus longues dates pour leur soutien durant toutes ces années. Je pense notamment à Rayan, Simon, Jérémy, Alexandre, Théo, Eliasse, Manon, Roxane, Lauriane, Morgane, Edith – Camille, Maëva, Cédric, Malaurie, Corentin, Pauline, Sami, Yewon, Fouad et Vincent. Un merci tout particulier à Michelle et Bernard pour leur présence. Enfin je remercie ma famille pour avoir été présente durant ces années d'étude, pour leur soutien et pour avoir continuellement cru en moi.

Résumé

Un des principaux défis actuels de la photonique réside dans la capacité de produire de nouvelles sources lumineuses de puissance basées sur des systèmes intégrés tout optique à base de fibres robustes, à faibles coûts et à tailles réduites fonctionnant dans un large domaine spectral allant de l'ultra – violet jusque dans l'infrarouge moyen (MIR). Le développement de tels dispositifs trouve de nombreuses applications dans des domaines variés (médical, militaire, etc.) répondant à des besoins de société relatifs à la santé, à l'environnement, à la défense et à la sécurité. À cette fin, il apparaît indispensable d'élaborer de nouveaux matériaux capables de combler les lacunes des fibres de silice qui, bien que largement utilisées, présentent une transparence infrarouge, des propriétés optiques non linéaires et une solubilité d'ions terres rares limitées. Au cours des dernières décennies, plusieurs systèmes vitreux fluorures et chalcogénures sont apparus comme des alternatives prometteuses. Cependant, les propriétés thermiques et mécaniques de ces compositions restent modestes comparativement aux propriétés remarquables des verres à base de silice. Divers systèmes vitreux à base d'oxydes de métaux lourds ont parallèlement été explorés. Néanmoins, certains d'entre eux présentent une toxicité pouvant restreindre le champ des applications comme dans le domaine de la santé par exemple. Ainsi le choix de compositions s'est donc porté sur de nouveaux matériaux vitreux gallates présentant une toxicité moindre et des propriétés optiques, mécaniques et thermiques exacerbées pour des applications d'optiques non linéaires telles que le gain et la génération de supercontinuum. La principale limite des verres gallates repose sur une cristallisation de surface problématique qui se produit pendant la mise en forme des matériaux. Sur la base d'une caractérisation structurale détaillée, il est démontré que l'introduction d'ions terres rares présentant un rayon ionique relativement faible tel que Y^{3+} favorise la formation de sites gallates GaO_5 au lieu de sites GaO_4 . Cette réorganisation du réseau vitreux ralentit considérablement la tendance à la dévitrification et permet la fabrication de fibres optiques. Cette compréhension de la structure locale a permis d'introduire des terres rares actives telles que Er^{3+} et Yb^{3+} pour l'obtention de fibres optiques à gain. Une seconde limite se fonde sur la présence de groupements hydroxyles limitant l'utilisation de ces verres dans le domaine spectral $\sim 2,7 - 4 \mu m$. Pour pallier à cela, un procédé de purification combinant l'élaboration des matériaux sous atmosphère inerte ultra – sèche et l'emploi d'agents déshydratants fluorés a permis d'éliminer la quasi – totalité des absorptions liées aux groupements hydroxyles dans une matrice gallate dopée aux ions Er^{3+} . L'élimination des groupements hydroxyles a ainsi permis l'allongement significatif des durées de vie d'émission des ions Er^{3+} dans le domaine spectral infrarouge. Finalement, les compositions gallates sélectionnées ont conduit à la fabrication de fibres optiques cœur – gaine. La technique de coulée – dans – tube a permis la fabrication d'une fibre optique cœur – gaine multimodes à gros cœur co – dopée aux ions Yb^{3+}/Er^{3+} présentant une atténuation de l'ordre de $\sim 6 - 7 dB.m^{-1}$. La méthode de barreau – dans – tube a conduit à la fabrication d'une fibre optique quasi – monomode au sein de laquelle la génération d'un continuum s'étalant de $\sim 600 nm$ à $\sim 2700 nm$ a été démontrée avec succès grâce aux propriétés exceptionnelles des verres gallates présentant

un gain Raman 5 fois supérieur à la silice. L'ensemble de ces travaux de thèse ouvre la voie au développement de nouvelles sources laser ou à larges bandes à base de fibre de verre, robustes, et de haute qualité optique pour manipuler la lumière jusque dans le MIR avec des applications couvrant des domaines importants, tels que les technologies de communication, la métrologie ou la détection.

Mots clés : Verres gallates, Fibres optiques, Luminescence, Optique non linéaire, Purification, Structure.

Abstract

One of the main current challenge in photonics relies on the ability to produce new power light sources based on all – optical integrated systems based on robust, low – cost and small – sized fibers operating in a wide spectral range from ultraviolet to mid – infrared. The development of such devices finds many applications in various fields (medical, military, *etc.*) responding to societal needs related to health, environment, defense and security. To this end, it appears essential to develop new materials capable of filling the gaps in silica fibers which, although widely used, present a limited infrared transparency, poor non – linear optical properties and rare earth ions solubility. Over the past few decades, several fluoride and chalcogenide glass systems have emerged as promising alternatives. However, the thermal and mechanical properties of these compositions remain modest compared to the remarkable properties of silica – based glasses. In parallel, various systems based on heavy metal oxides glasses (HMOG) have been explored. Nevertheless, some of them present a toxicity which can restrict the applications in health for example. Thus the choice of composition was naturally focused on the development of new gallate glass materials with a lower toxicity and superior optical, mechanical and thermal properties for the targeted nonlinear optical applications such as amplification and supercontinuum generation. The main limitation of such HMOG promising materials relies on a highly problematic surface crystallization occurring during materials shaping using the classical preform – to – fiber approach. In the present study, based on a detailed structural characterization, it is demonstrated that the introduction of small rare earth ions such as yttrium promotes 5 – fold gallium GaO_5 sites instead of 4 – fold GaO_4 sites. This glass network reorganization slows drastically the devitrification tendency and allows the successful fabrication of optical glass fibers. This understanding of the local structure has allowed the introduction of the rare earth elements Er^{3+} and Yb^{3+} to obtain gain optical fibers. A second limitation is based on the presence of hydroxyl groups (OH) limiting the use of these glasses in the mid – infrared spectral range between ~ 2.7 and ~ 4 μm . To overcome this, a purification process combining the elaboration of the materials under an ultra – dry inert atmosphere and the use of fluorinated dehydrating agents allowed the removal of almost all the absorptions related to the presence of OH groups in a selected gallate composition doped with Er^{3+} ions. The elimination of hydroxyl groups has thus allowed in the glass doped with Er^{3+} ions the significant lengthening emission lifetimes in the infrared spectral range. Finally, the selected gallate compositions led to the fabrication of core – clad optical fibers. The built – in – casting technique allowed the fabrication of large core multimode core – clad optical fiber co – doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ions exhibiting optical losses around $\sim 6 - 7$ $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$. The rod – in – tube method allowed the fabrication of a quasi – single mode optical fiber within which the generation of a continuum spanning from ~ 600 nm to ~ 2700 nm was successfully demonstrated thanks to the exceptional properties of gallate glasses exhibiting a Raman gain 5 times greater than silica glasses. Our findings pave the way to decisive progress in developing new robust and high optical quality broad – spectrum and gain fibers

for manipulating light up to the mid – infrared region, with applications spanning important areas, such as communication technology, metrology or sensing.

Key words : Gallates glasses, Optical fibers, Luminescence, Nonlinear optics, Purification, Structure.

Introduction générale

Le domaine spectral du proche et du moyen infrarouge s'étendant de $\sim 0,8 \mu\text{m}$ à $\sim 20 \mu\text{m}$ présente un intérêt croissant puisqu'il contient les empreintes chimiques de nombreuses molécules polluantes (NO_x , CO_2 , NH_4 , *etc.*), biologiques (protéines, lipides, *etc.*) ou atmosphériques (O_2). La détection de ces espèces permet d'envisager de nombreuses applications dans des domaines variés tels que la santé, l'environnement, la défense et la sécurité. Ces technologies de capteurs utilisent la spectroscopie infrarouge (IR) comme outil d'analyse pour la détection spécifique ainsi que pour la quantification simultanée. En plus d'être non invasive, la spectroscopie IR permet l'étude et la compréhension de la structure à l'échelle moléculaire en phase solide, liquide ou gazeuse. Un des principaux enjeux de la photonique actuellement consiste ainsi à développer ces nouvelles technologies de capteurs infrarouges tout optiques intégrés, robustes, à faibles coûts et à tailles réduites pour ces applications de détection. Ces nouveaux senseurs photoniques doivent ainsi être capables de générer, de transmettre, de manipuler et de détecter la lumière dans le domaine infrarouge. Pour répondre à ce besoin, les fibres optiques de verre sont appelées à prendre une place majeure du marché au cours des prochaines années en raison de leurs géométries et de leurs propriétés qui permettent (*i*) de réduire la taille ($\sim 200 \mu\text{m}$) et de diminuer la masse des systèmes actuels, (*ii*) de transporter, d'acheminer et de focaliser le faisceau lumineux, (*iii*) d'intégrer des fonctions optiques et (*iv*) d'être utilisées de façon ergonomique avec de très bonnes dissipations de chaleur. Pour générer la lumière IR, ces nouvelles sources à base de fibres optiques reposent sur deux principales technologies qui sont (*i*) l'émission stimulée d'ions terres rares ou de métaux de transition [1], [2] (*i.e.* source laser) et (*ii*) les sources basées sur la génération de lumière par des effets non linéaires [3], [4] (*i.e.* source à larges bandes). Pour le développement de tels dispositifs, il est donc nécessaire de développer une fibre de verre transparente jusque dans le domaine du moyen IR. Historiquement, ce sont des compositions de verre à base de silice qui ont été étudiées pour ces applications. Néanmoins, ces matériaux présentent une transparence limitée dans le domaine du moyen infrarouge aux alentours de $\sim 2 - 3 \mu\text{m}$. Les verres fluorures et chalcogénures (ChGs) sont ensuite apparus comme des alternatives prometteuses puisque ces verres permettent respectivement de transmettre la lumière jusqu'à $\sim 7 \mu\text{m}$ et jusqu'à une vingtaine de microns pour certains verres de ChGs. Actuellement, plusieurs compagnies commercialisent d'ores et déjà ces nouvelles technologies de sources cohérentes comme par exemple Le Verre Fluoré, SelenOptics, Femtum, Lumibird, *etc.* Cependant, ces compositions de verre présentent des propriétés mécaniques et thermiques intrinsèquement limitées par leurs constituants chimiques. D'autres compositions de verre à base d'oxydes de métaux lourds (HMOG) ont été parallèlement étudiées telles que des compositions germanates de bismuth et de plomb [5]. Bien que ces verres présentent une transparence infrarouge limitée ($\sim 5 - 7 \mu\text{m}$), ils présentent des propriétés d'optique non – linéaire, mécaniques et thermiques exacerbées. Cependant, la toxicité des éléments introduits dans ces verres les rend obsolètes pour de nombreuses applications in – vivo dans le domaine de la santé. Dumbaugh [6] a alternativement souligné

Introduction générale

l'effet positif de l'introduction d'oxyde de gallium dans les matrices d'HMOG. En plus de présenter une faible énergie de phonon ($\sim 650 \text{ cm}^{-1}$) et d'être non toxique, il est reporté que l'introduction d'oxyde de gallium peut améliorer des propriétés des verres [6]. La principale problématique autour de ces compositions gallates riches en oxyde de gallium réside sur l'élaboration et la mise en forme qui conduit généralement à une cristallisation de surface problématique [7] qui se produit pendant la synthèse ou lors de la fabrication de fibres optiques. Plusieurs groupes de recherche se sont donc tournés vers des procédés d'élaboration d'hyper – trempe [8], [9]. Ces techniques présentent l'avantage de vitrifier des compositions gallates difficilement vitrifiables par des procédés classiques de fusion – trempe traditionnels. Cependant la mise en forme d'une large quantité de verre, nécessaire à la fabrication de fibres optiques est actuellement limitée par ces procédés d'hyper – trempe. **Ainsi, l'objectif principal des travaux de recherche présentés dans ce manuscrit consiste à identifier et à développer de nouvelles compositions de verres gallates robustes mécaniquement et durables chimiquement, compatibles avec le développement de fibres optiques actives dans le domaine du visible jusque dans le domaine spectral du moyen infrarouge ($\sim 5,5 - 6 \mu\text{m}$), offrant une alternative prometteuse aux compositions de verre traditionnellement utilisées.**

Pour cela, ce manuscrit se regroupe sous la forme de trois chapitres principaux :

- Le **Chapitre 1** se propose de présenter des généralités nécessaires à la compréhension de ce manuscrit. Sont présentés en particulier quelques concepts élémentaires de l'interaction onde – matière à l'échelle macroscopique. Les propriétés générales des matériaux vitreux sont ensuite exposées puis étendues aux fibres optiques de verre et à leurs procédés de fabrication. Les conditions opto – géométriques permettant le guidage de la lumière au sein de ces fibres seront également décrits. Par la suite, les notions d'optique essentielles à la génération de lumière infrarouge utilisant des ions terres rares ou des effets d'optique non linéaire sont également présentés. Un état – de – l'art récent des compositions de verre gallate, comparables aux verres étudiés dans ce manuscrit est présenté puis discuté. Enfin, les propriétés exceptionnelles de ces matériaux riches en Ga_2O_3 sont recontextualisées et comparées aux différentes familles de verre également transparent dans le domaine spectral infrarouge.
- Le **Chapitre 2** a pour objectif d'étudier le rôle des ions terres rares La^{3+} et Y^{3+} sur les propriétés et la structure locale d'une composition gallate désignée pour le fibrage. Les évolutions de propriétés thermiques, optiques, mécaniques et rhéologiques selon la terre rare présente dans le verre seront examinées pour des applications de fibres optiques. Une analyse structurale détaillée combinant plusieurs techniques de caractérisation complémentaires sera mis en œuvre afin d'étudier l'impact des terres rares sur le squelette gallate. Finalement, le comportement du verre lors de tests de fibrage sera corroboré à l'évolution des propriétés et de la structure locale.
- Le **Chapitre 3** porte sur la fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources actives dans le domaine spectral infrarouge. Tout d'abord, des nouveaux

Introduction générale

procédés de purification pour ces nouvelles compositions de verre seront mis en place afin de permettre l'élimination des groupements hydroxyles (OH) au sein de verres massifs et de fibres, puisque ces groupements sont préjudiciables à la transparence dans le moyen infrarouge. Par la suite, les propriétés spectroscopiques des ions Er^{3+} seront étudiés selon la concentration en groupements OH résiduels. Enfin, ce chapitre démontrera la fabrication de fibres optiques conventionnelles cœur – gaine à cœur gallate par deux méthodes distinctes. Enfin, les phénomènes d'optique non linéaire décrits dans le **Chapitre 1** seront mis en jeu lors d'une première mesure de génération de supercontinuum.

Les travaux de recherche présentés au sein de ce manuscrit ont été co – financés par une bourse doctorale du Ministère de l'Enseignement et de la Recherche (MESR) et par l'école doctorale LIGHT. Les missions ont été financées par le projet FUNGLASS et par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ils ont été encadrés par la Pr. Évelyne FARGIN au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Les résultats obtenus sont le fruit de nombreuses collaborations nationales et internationales au sein de laboratoires ou de plateformes décrits ci – dessous :

- PLACAMAT (Plateforme Aquitaine de Caractérisation des MATériaux, Pessac – France).
- ISM (Institut des Sciences Moléculaires, Talence – France)
- CEMHTI (Conditions Extrêmes des Matériaux : Hautes Températures et Irradiation, Orléans – France)
- XLIM : Institut de Recherche (Limoges, France)
- COPL (Centre d'Optique Photonique et Laser, Québec – Canada)

- [1] M. Bernier *et al.*, « High-power continuous wave mid-infrared fluoride glass fiber lasers », in *Mid-Infrared Fiber Photonics*, Elsevier, 2022, p. 505-595. doi: 10.1016/B978-0-12-818017-4.00008-2.
- [2] F. Jobin *et al.*, « Recent developments in lanthanide-doped mid-infrared fluoride fiber lasers [Invited] », *Opt. Express*, vol. 30, n° 6, p. 8615, mars 2022, doi: 10.1364/OE.450929.
- [3] Y. Ohishi, « Supercontinuum generation and IR image transportation using soft glass optical fibers: a review [Invited] », *Opt. Mater. Express*, vol. 12, n° 10, p. 3990-4046, oct. 2022, doi: 10.1364/OME.462792.
- [4] I. Savelli *et al.*, « Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured Sulfide and Tellurite optical fibers », *Opt. Express*, vol. 20, n° 24, p. 27083, nov. 2012, doi: 10.1364/OE.20.027083.
- [5] K. Nassau et D. L. Chadwick, « Glass-Forming Systems Involving GeO_2 with Bi_2O_3 , Ti_2O , and PbO », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, n° 10, p. 486-491, 1982, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10338.x.

Introduction générale

- [6] W. H. Dumbaugh, « Oxide Glasses With Superior Infrared Transmission », in *Advances in Optical Materials*, déc. 1984, vol. 0505, p. 97-101. doi: 10.1117/12.964633.
- [7] T. Guérineau *et al.*, « Extended germano-gallate fiber drawing domain: from germanates to gallates optical fibers », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n° 6, p. 2437, juin 2019, doi: 10.1364/OME.9.002437.
- [8] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, et T. Kawashima, « Low phonon energies and wideband optical windows of La₂O₃-Ga₂O₃ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, déc. 2017, doi: 10.1038/srep45600.
- [9] M. Boyer *et al.*, « BaGa₄O₇, a new A₃BC₁₀O₂₀ crystalline phase: synthesis, structural determination and luminescence properties », *CrystEngComm*, vol. 17, n° 32, p. 6127-6135, 2015, doi: 10.1039/C5CE01101A.

Chapitre 1

Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

Résumé du chapitre :

Le premier chapitre se propose d'introduire initialement des notions en optique classique. Par la suite, les propriétés générales du verre, un matériau remarquable qui offre une fenêtre de transmission compatible avec de nombreuses applications optiques seront décrites. Les principes élémentaires de propagation de la lumière au sein des fibres optiques ainsi que les différents procédés de mise en forme généralement utilisés seront également discutés. Ensuite, des généralités sur les ions terres rares, éléments chimiques clés pour le développement de fibres optiques actives seront présentées. Enfin, une dernière partie se consacrera tout particulièrement aux matériaux vitreux destinés à une utilisation dans le domaine spectral infrarouge. Les principales familles de verre étudiées spécifiquement pour ce domaine spectral et quelques – une de leurs propriétés seront exposées. L'intérêt des verres à base d'oxydes de métaux lourds gallates sera en particulier décrit. Enfin, après avoir positionné l'objet d'étude principal par rapport à la littérature, on surlignera les principaux défis actuels associés au développement de fibres optiques gallates.

Mots clés : Verres optiques, Fibres optiques, Fluorescence, Gallates, Verres infrarouges.

Sommaire chapitre 1

1. Introduction	15
2. Réponse optique d'un matériau	16
A. Introduction	16
B. Notions de polarisabilité	17
C. Polarisation en un point donné du matériau	18
D. Cas d'un milieu dont la réponse est linéaire	19
E. Cas d'un milieu dont la réponse est non linéaire	20
F. Propagation dans un milieu dispersif	22
G. Applications des effets d'optiques non linéaires à la génération de supercontinuum.	26
3. Le verre : un matériau de choix pour l'optique guidée	31
A. Introduction	31
B. Choix des matériaux vitreux	32
C. Éléments de théorie de l'état vitreux, de la transition vitreuse	33
D. Éléments de théories sur les conditions de vitrification	39
E. Éléments de théorie sur les propriétés optiques des matériaux vitreux	48
4. Généralités sur les fibres optiques	53
A. Introduction	54
B. Description du phénomène de réflexion totale interne	54
C. Introduction aux différents types de fibres optiques	55
D. Injection et propagation de la lumière dans une fibre optique	56
E. Procédés de fabrication des fibres optiques	59
F. Atténuation totale d'une fibre optique	67
5. Généralités sur les ions terres rares dans les verres	70
A. La configuration électronique	72
B. L'Hamiltonien de l'ion libre	72
C. Les transitions radiatives et non radiatives des ions de TR	75
6. Les fibres optiques gallo – germanates : intérêts et problématiques	78
A. Introduction	78
B. Intérêt des verres à base de Ga_2O_3	80
C. État de l'art des verres gallates	82
D. Problématiques	83
7. Positionnement du sujet de thèse	84
8. Résumé	85
9. Bibliographie	85

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

1. Introduction

Découverts de nombreuses années auparavant, les phénomènes d'optique non linéaires tels que l'effet Kerr (1875), Pockels (1893) ou encore Raman (1928) apparaissent aujourd'hui comme très prometteurs pour la mise au point de nouveaux composants et de systèmes optiques multifonctionnels. C'est à partir de 1960 que l'intérêt suscité autour de ces phénomènes s'est notamment accru avec la découverte de l'effet stimulé par Maiman dans un cristal de corindon (rubis) dopé aux ions chromes [1]. Suite à cette avancée scientifique majeure, les développements technologiques ultérieurs des lasers à rubis impulsions ont ensuite permis d'explorer ces effets non linéaires dans divers matériaux. Par exemple, Franken *et. al* [2] démontrèrent en 1961 la génération d'harmoniques par doublage de fréquence dans un cristal de quartz. Parallèlement, des phénomènes d'amplification ont également été étudiés. On peut citer en guise d'illustration les travaux de Snitzer *et. al* [3] qui ont reporté toujours en 1961 le premier effet d'émission stimulé au sein d'un matériau vitreux dopé aux ions terres rares néodymes à 1,06 μm . Quelques années plus tard en 1965, est également reporté le phénomène d'amplification à 1,54 μm de l'erbium dans un verre de silice [4]. Snitzer *et. al* [2] proposèrent en outre l'idée d'étendre ces phénomènes au sein de matériaux diélectriques sous forme de fibres pour le développement de cavités optiques. C'est alors seulement quatre années plus tard que C.J. Koester *et. al* [5] ont obtenu un premier phénomène d'amplification au sein d'une fibre optique de silice dopée aux ions néodymes. L'engouement autour des fibres optiques n'est cependant réellement apparu à la suite des travaux de Kao et Hockham [6] en 1966 qui reportèrent une valeur d'atténuation dans une fibre de silice inférieure à 20 dB.km^{-1} aux alentours de 600 nm. Ces derniers prédisent ainsi de fait que l'emploi de silice de haute pureté permettra d'atteindre des valeurs d'atténuation encore plus faibles compatibles avec une utilisation dans le domaine des télécommunications. C'est ainsi que de nombreux travaux se sont donc tout naturellement tournés vers le développement scientifique et technologique relatif aux fibres optiques. On peut par exemple citer les efforts effectués en chimie des matériaux, et en particulier autour des matériaux vitreux avec la mise en place de nouveaux procédés d'élaboration et de purification [7] ou encore l'exploration de nouvelles compositions exotiques. De plus, les progrès technologiques réalisés grâce à l'ingénierie de fabrication des fibres optiques ont également permis le développement de nouvelles fibres originales à profils opto – géométriques variables. Par exemple une atténuation inférieure à 1 dB.km^{-1} a été obtenue récemment au sein d'une fibre à cœur creux [8]. À l'heure actuelle, les fibres utilisées dans le domaine des télécommunications présentent des valeurs d'atténuation de l'ordre de 0,1 dB.km^{-1} [9]. Comparativement aux résultats obtenus par Keck *et. al* [10] en 1973 il s'agit d'une diminution d'un facteur ~ 20 obtenu sur une période d'environ 50 ans (atténuation autour de 2 –

3 dB.km⁻¹ autour de 800 nm). Les progrès technologiques en termes d'instrumentation et de procédés de fabrication permettent d'envisager encore une diminution de l'atténuation au sein des fibres de silice (SiO₂). De nos jours, outre les applications dans le domaine des télécommunications pour lesquelles les fibres de silice sont traditionnellement employées, il existe un besoin de société de développer de nouvelles fibres optiques transparentes dans le domaine spectral allant du proche au moyen infrarouge. La mise en place de ces nouvelles technologies à base de fibres optiques permet d'envisager de nouvelles applications dans des domaines variés tels que la santé (lasers sans danger pour les yeux), l'environnement (détection de polluants atmosphériques), la défense et la sécurité (surveillance des gaz toxiques ou d'explosifs) ou encore la communication (transferts et traitement de données) *etc.* Jusqu'à nos jours, les fibres optiques majoritairement utilisées sont à base de SiO₂. Néanmoins, ces dernières présentent une transparence limitée jusqu'à ~2 – 3 μm. L'exploration et la mise en forme de nouvelles compositions vitreuses exotiques apparaissent donc nécessaires pour permettre la transmission de la lumière jusque dans l'infrarouge moyen.

Ce premier chapitre se propose ainsi d'aborder divers éléments théoriques clés relatifs aux matériaux vitreux et aux propriétés optiques permettant d'appréhender les résultats obtenus à travers ce manuscrit. On se propose en particulier d'introduire quelques éléments relatifs:

- **Aux propriétés optiques et à quelques phénomènes d'optique non linéaire.**
- **À la formation du matériau verre et à quelques – une de ses propriétés.**
- **Aux fibres optiques vitreuses.**
- **Aux propriétés optiques des ions terres rares dans une matrice vitreuse, éléments clés pour les phénomènes d'amplification optique.**
- **Aux principaux matériaux vitreux transparents dans le proche et le moyen infrarouge, en particulier les verres à base d'oxyde de gallium Ga₂O₃.**

2. Réponse optique d'un matériau

A. Introduction

Cette première partie se propose de rappeler les interactions physiques fondamentales mises en jeu à l'échelle macroscopique entre une onde optique et la matière, généralement désignées comme interaction onde – matière ou lumière – matière. La description de ces phénomènes physiques permettra d'appréhender les propriétés optiques macroscopiques des milieux étudiés dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit. Pour plus de détails, le lecteur pourra par exemple se référer au livre « nonlinear optics » de Robert W. Boyd [11]. Il apparaît également important de souligner que seuls des milieux homogènes, isotropes, diélectriques non conducteurs, non chargés et non magnétiques tels que la plupart des matériaux vitreux seront considérés. Les vecteurs seront notés en caractère gras.

B. Notions de polarisabilité

Au 19^e siècle, James Clerk Maxwell publia un ensemble d'équations [12] qui forment aujourd'hui les bases de l'électromagnétisme. Dans le cadre des travaux présentés au sein de ce manuscrit, seule l'action du champ électrique E sera considérée puisque l'effet du champ magnétique B apparaît négligeable sur les matériaux étudiés (*i.e.* les matériaux vitreux). De plus, seules les longueurs d'onde allant du domaine ultra – violet jusqu'au moyen infrarouge, c'est – à – dire de quelques centaines de nanomètres jusqu'à environ $\sim 10 \mu\text{m}$ seront discutés. À partir des équations de Maxwell, il est possible de décrire l'évolution spatio – temporelle du champ électrique à l'aide de la relation ci-dessous :

$$\Delta E - \mu_0 \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} = 0 \text{ (Eq. 1)}$$

Le terme μ_0 représente la permittivité magnétique du vide (H.m^{-1}) et D le vecteur de déplacement électrique. On rappelle que la célérité de la lumière dans le vide c (m.s^{-1}) est définie comme $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-0,5}$ avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide (F.m^{-1}). De plus, on note que le vecteur de déplacement électrique peut s'écrire sous la forme $D = \epsilon_0 E + P$ avec P la polarisation macroscopique du matériau définie également comme la somme de l'ensemble des dipôles microscopiques. On rappelle que la matière peut être définie comme un ensemble d'atomes constitués d'une charge ponctuelle positive (le noyau) et de particules non chargées (les neutrons) entourées de charges négatives (électrons). Le couple noyau/électrons forme ainsi des dipôles microscopiques caractérisés par un moment dipolaire p . Dans le cas des matériaux vitreux non polaires, en l'absence de champ électrique extérieur (*i.e.* d'une onde optique incidente), le moment dipolaire microscopique est nul, entraînant donc une polarisation macroscopique nulle également. Cependant, lorsqu'une perturbation extérieure traverse le matériau, il y a alors interaction entre le champ électrique et les particules chargées telles que les noyaux et les électrons. En général, le noyau a tendance à se déplacer dans la direction du champ et les électrons se déplacent dans la direction opposée. En considérant l'approximation de Born et Oppenheimer découplant le mouvement des électrons par rapport à celui des noyaux atomiques, il est généralement admis que le noyau reste immobile contrairement aux électrons en raison de sa masse considérablement plus importante. Ce déplacement provoque alors une séparation des charges à l'échelle atomique à l'origine de nombreuses propriétés macroscopiques du matériau. Par définition, la polarisation macroscopique P du milieu est alors définie comme la superposition des moments dipolaires induits à l'échelle microscopique p par le champ électrique E . On distingue alors deux cas, un matériau traversé par une onde optique de (i) faible éclairement et de (ii) fort éclairement. Si l'amplitude du champ est faible (cas (i)), alors le déplacement des électrons est considéré comme linéaire avec le champ électrique incident. Dans le cas d'une amplitude de champ plus importante (cas (ii)) de l'ordre des forces de cohésions atomiques, c'est-à-dire d'environ $\sim 10^5 - 10^8 \text{ V.m}^{-1}$, le nuage d'électrons oscille alors avec une amplitude de mouvement plus importante. L'expression de la polarisation macroscopique du milieu n'est plus linéaire et s'exprime en fonction de l'intensité du champ :

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} EEE + \dots \text{ (Eq. 2)}$$

Avec $P^{(1)}$: la polarisabilité macroscopique d'ordre 1.

$P^{(2)}$ et $P^{(3)}$: les polarisabilités macroscopiques d'ordres supérieurs.

$\chi^{(i)}$ sont des tenseurs exprimant les susceptibilités électriques d'ordre i et de rang $(i+1)$.

Les premiers termes de l'équation représentent la polarisation linéaire $P^L = P^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$. Les termes d'ordre supérieurs correspondent à la partie non linéaire de la polarisation exprimée comme $P^{NL} = P^{(2)} + P^{(3)} + \dots = \epsilon_0 \chi^{(2)} EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} EEE$. Ces nouveaux termes sont à l'origine de l'apparition de nouveaux champs électriques oscillants à de nouvelles pulsations optiques. Dans les milieux centrosymétriques tels que les verres par exemple, le principe de Neumann considérant des opérations de symétries [13] impose que les tenseurs d'ordre pairs soient nuls, c'est – à – dire $\chi^{(2)} = 0$. La polarisabilité macroscopique s'écrit alors sous la forme suivante :

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(3)} EEE \text{ (Eq. 3)}$$

D'un point de vue pratique, le champ électrique E d'une onde électromagnétique ou d'un pulse qui se propage dans une direction, z par exemple, peut s'écrire comme une fonction de la position \vec{r} et du temps t selon la relation suivante :

$$E(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} [\tilde{E}(\vec{r}, t) e^{-i(\omega_0 t - \beta_0 z)} + cc] \text{ (Eq. 4)}$$

Avec ω_0 la fréquence centrale du paquet d'ondes de fréquence ω telles que $\omega_0 - \Delta\omega \leq \omega \leq \omega_0 + \Delta\omega$ avec $\Delta\omega \ll \omega_0$. Le terme $\tilde{E}(\vec{r}, t)$ correspond à l'enveloppe faiblement variable dans le temps et l'espace par rapport à la partie exponentielle qui traduit l'oscillation spatio – temporelle. Dans l'espace des temps, cette enveloppe temporelle est celle d'un pulse dont la largeur décroît avec l'augmentation de $\Delta\omega$. On peut adopter des expressions équivalentes pour la polarisabilité macroscopique $P^{(n)}(\vec{r}, t)$.

C. Polarisation en un point donné du matériau \vec{r}

Afin d'exprimer la polarisabilité en tout point du matériau, il est utile de basculer dans l'espace des fréquences à l'aide d'une transformée de Fourier, qui agit comme un « peigne » afin de sélectionner chaque composante du champ à une fréquence ω . L'expression du champ électrique devient :

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt E(\vec{r}, t) e^{i\omega t} \text{ (Eq. 5)}$$

Ou en fonction du temps t :

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega E(\omega) e^{i\omega t} \text{ (Eq. 6)}$$

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

Les mêmes expressions peuvent être obtenues pour la polarisabilité. On obtient alors la polarisation macroscopique $P(\omega)$ sous la forme :

$$P(\omega) = P^{(1)}(\omega) + P^{(2)}(\omega) + P^{(3)}(\omega) + \dots + P^{(n)}(\omega) \text{ (Eq. 7)}$$

Avec $P^{(1)}(\omega)$ qui exprime la réponse linéaire du matériau.

$P^{(n)}(\omega)$ qui exprime la réponse non linéaire d'ordre n produit par un ensemble de n composantes de champs de fréquences ω_i .

On notera d'une façon générale :

$$P^{(n)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi_{\omega}^{(n)} E(\omega_1) \otimes E(\omega_2) \otimes \dots \otimes E(\omega_n) \text{ (Eq. 8)}$$

Avec $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n$.

$\chi_{\omega}^{(n)}$ le tenseur de susceptibilité d'ordre $n + 1$.

$$E(\omega_i) = \frac{1}{2} (\tilde{E}(\omega_i) + \tilde{E}(-\omega_i)) \text{ avec } \tilde{E}(-\omega_i) = \tilde{E}(\omega_i)^*.$$

$$P^{(n)}(\omega) = \frac{1}{2} (\tilde{P}(\omega) + \tilde{P}(-\omega)) \text{ avec } \tilde{P}(\omega) = \tilde{P}(\omega)^*.$$

On obtient ainsi l'expression de la polarisabilité générale de la composante de $P^{(n)}(\omega)$ selon \vec{i} .

$$P^{(n)}(\omega_i) = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n} K(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \chi_{i, j_1, j_2, \dots, j_n}^{(n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \cdot (E(\omega_{1j_1}) E(\omega_{2j_2}) \dots E(\omega_{nj_n})) \text{ (Eq. 9)}$$

Avec j_1, j_2, \dots, j_n les projections des vecteurs champs selon les axes $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$.

$\omega = \omega_1 + \omega_2, \dots + \omega_n$ avec ω_j pouvant prendre des valeurs positives ou négatives.

K qui prend en compte toutes les permutations distinguables de l'ensemble des fréquences qui s'exprime de la façon suivante : $K = 2^{l+m-n} p$ avec p le nombre de permutations distinctes, n l'ordre de non linéarité, m le nombre de fréquences nulles et $l = 1$ si $\omega \neq 0$, sinon $l = 0$.

D. Cas d'un milieu dont la réponse est linéaire

Dans un milieu centrosymétrique tel que le verre, la matrice $\chi^{(1)}(-\omega, \omega)$ est diagonale et tous les termes diagonaux sont égaux notés $\chi^{(1)}(\omega)$. On rappelle alors que la polarisabilité à l'ordre 1 s'écrit de la façon suivante :

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) \text{ (Eq. 10)}$$

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

Avec le champ $E(\omega)$ perpendiculaire à la direction de propagation selon l'axe z . Par conséquent, le vecteur de déplacement électrique D devient :

$$\begin{aligned} D^{(1)}(\omega) &= \varepsilon_0 E(\omega) + P^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 E(\omega) + \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) = \varepsilon_0 E(\omega) (1 + \chi^{(1)}(\omega)) \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) E(\omega) \text{ (Eq. 11)} \end{aligned}$$

Avec $\varepsilon_r(\omega)$ la permittivité du matériau égale à $\varepsilon_r(\omega) = (1 + \chi^{(1)}(\omega))$.

Si l'on revient à l'équation de propagation de l'onde de fréquence ω énoncée au début du chapitre (**Section 2.B – Eq. 1**) en supposant son intensité peu variable dans le temps sur son parcours, on obtient :

$$\Delta E(\omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r(\omega) E(\omega) \text{ (Eq. 12)}$$

dont la solution est donnée par $E(\omega) = \frac{1}{2} [E(\omega) e^{(i\frac{\omega}{c}(n(\omega)+i\kappa(\omega))z} + cc] + cc]$ avec cc l'expression conjuguée.

On en déduit alors que :

$$\varepsilon_r(\omega) = n(\omega)^2 + i 2n(\omega)\kappa(\omega) \text{ (Eq. 13)}$$

Par identification des termes, on obtient alors les constantes optiques :

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{2} R[\chi^{(1)}(\omega)] \text{ (Eq. 14)}$$

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{2n_\omega} I[\chi^{(1)}(\omega)] \text{ (Eq. 15)}$$

La constante optique $\kappa(\omega)$ traduit une perte par absorption au voisinage de la transition. Les constantes $R[\chi^{(1)}(\omega)]$ et $I[\chi^{(1)}(\omega)]$ sont reliées entre elles via les relation de Kramers – Krönig.

E. Cas d'un milieu dont la réponse est non linéaire

Les phénomènes d'optique non linéaire faisant intervenir deux ou trois photons incidents sont respectivement d'ordre deux ou d'ordre trois. Les tenseurs électriques mis en jeu sont alors $\chi^{(2)}$ pour le second ordre et $\chi^{(3)}$ pour le troisième ordre. Le **Tableau 1** résume les principaux phénomènes d'ordre deux et d'ordre trois et présente également quelques applications.

Tableau 1: Principaux effets non linéaires du deuxième et du troisième ordre.

Tenseur	Effet	Applications
$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	Génération de seconde harmonique	Doublage de fréquence
$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$	Génération de fréquence somme Génération de fréquence différence	Amplification, mélange de fréquence
$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Effet Pockels	Modulateurs optiques
$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Génération de troisième harmonique	Spectroscopie optique

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

$\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	Mélange à quatre ondes	Effet Raman stimulé
$\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_4, -\omega_1)$	Variation d'indice de réfraction induite par un champ intense de fréquence ω_1	Modulateurs de phases et d'intensité, lames à retard de phases, Commutation optique

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, on s'intéresse principalement aux effets non linéaires d'ordre 3 surlignés en gris dans le **Tableau 1**. Dans un milieu non linéaire possédant une susceptibilité électrique du troisième ordre non nulle, les cas de mélange à quatre ondes ne peuvent avoir lieu que si les principes de conservation de l'énergie et de l'impulsion sont respectés, c'est – à – dire si :

$$\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \omega_4 \text{ (Eq. 16) et } k_1 + k_2 + k_3 = k_4 \text{ (Eq. 17)}$$

Avec ω_i et k_i la pulsation optique et le vecteur d'onde de l'onde i . On s'intéressera tout particulièrement à l'effet Kerr optique et à ses conséquences sur la propagation de la lumière dans le milieu. Cet effet a été observé pour la première fois en 1963 par Guy Mayer et François Gires [14]. Il traduit une variation d'indice de réfraction en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué. Pour un champ incident E de fréquence ω , la polarisation macroscopique peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, \omega) E(\omega) E(\omega) E(-\omega) \text{ (Eq. 18)}$$

Si l'on suppose que l'onde se propage selon l'axe z et que le champ est dirigé selon l'axe x et que par ailleurs on se trouve au sein d'un verre, on a alors:

$$P_x(\omega) = \epsilon_0 \chi_{xx}^{(1)} E(\omega) + \frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)} (E(\omega) E(-\omega)) E(\omega) \text{ (Eq. 19)}$$

On obtient alors :

$$P_x(\omega) = \epsilon_0 \left(\chi_{xx}^{(1)} + \frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)} |E(\omega)|^2 \right) E(\omega) \text{ (Eq. 20)}$$

En introduisant le terme d'intensité du champ électrique $I(\omega)$ en fonction de la pulsation ω égale à $I(\omega) = \frac{|E(\omega)|^2}{2} \cdot c n_0 \epsilon_0$, alors l'indice de réfraction selon x devient après simplifications:

$$n_x^2 = n_0^2 + \frac{3 \chi_{xxxx}^{(3)} I(\omega)}{4 \cdot c \epsilon_0 n_0^2} \text{ (Eq. 21)}$$

On observe alors que l'indice de réfraction dépend de l'intensité incidente du champ électrique $I(\omega)$. On obtient l'indice non linéaire du milieu considéré n_2 ($m^2 \cdot W^{-1}$) directement proportionnel au terme du tenseur électrique du troisième ordre $\chi_{xxxx}^{(3)}$:

$$n_{2x} = \frac{3}{4} \frac{\chi_{xxxx}^{(3)}}{n_0^2 c \epsilon_0} \text{ (Eq. 22)}$$

Dans les verres, l'indice non linéaire de réfraction est principalement d'origine électronique. En résumé, la variation d'indice de réfraction par effet Kerr s'exprime de la façon suivante :

$$n(\omega) = n_0(\omega) + n_2(\omega)I(\omega) \text{ (Eq. 23)}$$

Le terme $n_2 I$ correspond au facteur de proportionnalité entre la variation d'indice induite et de l'intensité I (W.m^{-2}) du champ électrique de l'onde incidente.

F. Propagation dans un milieu dispersif

Si l'on considère une impulsion polychromatique ou un paquet d'ondes se propageant dans une fibre optique vitreuse qui est un milieu dispersif, on observe par conséquent un étalement temporel de l'impulsion au cours de la propagation [15]. On distingue deux phénomènes principaux de dispersion : la dispersion intermodale et la dispersion intramodale.

i. La dispersion intermodale

Le phénomène de dispersion intermodale intervient uniquement dans les fibres optiques multimodes. Il traduit la différence des temps de propagation des différents modes se propageant dans la fibre optique. D'un point de vue géométrique, chaque mode va parcourir une distance différente, ce qui implique donc un temps de parcours différent. On note la différence des temps de propagation Δt . La **Figure 1** ci – dessous illustre ce phénomène. On observe qu'après l'injection dans une fibre d'une impulsion de largeur $t_{initial}$, la durée d'impulsion à la sortie sera de $t_{initial} + \Delta t$.

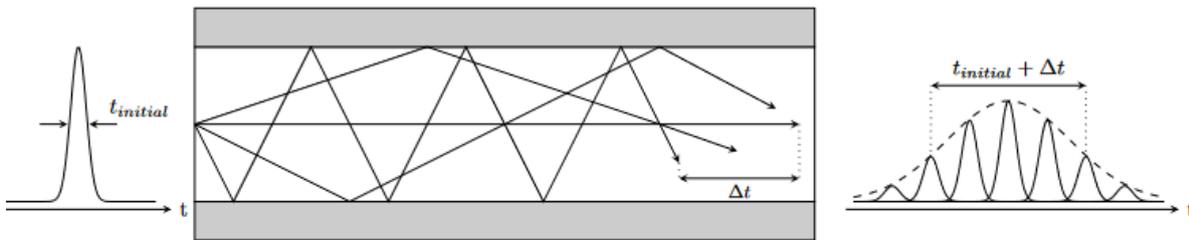


Figure 1: Illustration du phénomène de dispersion intermodale dans une fibre multimode [15].

Il est possible d'évaluer la valeur de la différence des temps de propagation Δt en utilisant la relation ci – dessous :

$$\Delta t = \frac{L \cdot (O.N.)^2}{2cn_c} \text{ (Eq. 24)}$$

Avec L la longueur de la fibre optique.

$O.N.$ l'ouverture numérique de la fibre optique.

n_c l'indice de réfraction du cœur.

ii. La dispersion intramodale

La dispersion intramodale intervient dans tous les types de fibres optiques. Elle traduit le fait que chacune des composantes spectrales d'une impulsion lumineuse se propageant dans une fibre optique se déplace à une vitesse différente au cours sa propagation, ce qui a pour conséquence d'entraîner un élargissement temporel. C'est le phénomène de dispersion chromatique. On peut alors distinguer deux contributions à la dispersion chromatique totale D :

- La dispersion du matériau D_m : cette contribution dépend de la composition chimique du matériau vitreux. Comme il le sera explicité plus tard, certains verres sont plus ou moins dispersifs selon la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.
- La dispersion du guide D_g : cette contribution dépend de la géométrie de la fibre (à saut d'indices, microstructurées *etc.*) faisant varier la forme du mode optique se propageant.

La dispersion totale D est alors définie comme la somme de ces deux composantes. Elle s'exprime comme un élargissement d'une impulsion par kilomètre de fibre et par nanomètre de largeur spectrale ($\text{ps.nm}^{-1}.\text{km}^{-1}$) selon l'expression :

$$D = D_g + D_m \text{ (Eq. 25)}$$

Avec

$$D_g \approx -\frac{\lambda}{4\pi^2 a^2 n_1 c} \text{ (Eq. 26)}$$

Cette approximation de dispersion du guide D_g est valable pour une fibre monomode à saut d'indice. La dispersion du matériau D_m s'écrit :

$$D_m = \frac{-\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \text{ (Eq. 27)}$$

D'un point de vue physique, la dispersion dépend de la constante de propagation $\beta(\omega)$:

$$\beta(\omega) = n(\omega) \frac{\omega}{c} \text{ (Eq. 28)}$$

Avec $n(\omega)$ l'indice de réfraction du milieu considéré. On rappelle que la pulsation optique est reliée à la longueur d'onde par la relation $\omega = 2\pi c \lambda^{-1}$. La dispersion chromatique totale est alors reliée à la dérivée seconde de $\beta(\omega)$ par la relation :

$$D = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \frac{d^2 \beta}{d\omega^2} \text{ (Eq. 29)}$$

Avec c la célérité de la lumière dans le vide (m.s^{-1}). Il est courant d'utiliser un développement limité de Taylor de ω autour de la pulsation centrale ω_0 du signal :

$$\beta(\omega) = \beta_0 + \frac{1}{2}\beta_1(\omega-\omega_0)^2 + \frac{1}{6}\beta_2(\omega-\omega_0)^3 + \dots \text{ (Eq. 30)}$$

Avec $\beta_m = \left(\frac{d^m\beta}{d\omega^m}\right)_{\omega=\omega_0}$ avec $m = 0, 1, 2, \dots$

Cela permet de relier les premiers coefficients β_1 et β_2 à l'indice de réfraction du mode effectif guidé n_e . On obtient alors :

$$\beta_1 = \frac{1}{v_g} = \frac{n_g}{c} = \frac{1}{c} \left(n_e + \omega \frac{\partial n_e}{\partial \omega} \right) \text{ (Eq. 31)}$$

$$\beta_2 = \frac{d\beta_1}{d\omega} = \frac{1}{c} \left(2 \frac{\partial n_e}{\partial \omega} + \omega \frac{\partial^2 n_e}{\partial \omega^2} \right) \text{ (Eq. 32)}$$

avec v_g la vitesse de groupe définie par $v_g(\lambda) = \frac{c}{N_g}$ où l'indice de groupe N_g dépend de la longueur d'onde et de l'indice effectif du mode guidé n_e . Le paramètre β_2 représente la dispersion de la vitesse de groupe (GVD pour Group Velocity Dispersion). On rappelle que la vitesse de groupe v_g est reliée au temps de groupe t_g par la relation $v_g = \frac{L}{t_g}$ avec L la distance parcourue dans la fibre optique. La **Figure 2** présente un exemple de dispersion chromatique totale, de dispersion du guide et du matériau en fonction de la longueur d'onde dans une fibre optique conventionnelle en silice [16]. On remarque que la dispersion du guide (« waveguide dispersion ») décroît avec la longueur d'onde. On note également que le zéro de dispersion (souvent abrégé ZDW pour « Zero Dispersion Wavelength ») est observé pour une longueur d'onde égale à environ $\lambda_0 = \sim 1.3 \mu\text{m}$. La dispersion chromatique et plus particulièrement la position du ZDW est un paramètre clé pour les applications d'optiques non linéaires telles que la génération de supercontinuum (**Section 2.G ci – dessous**).

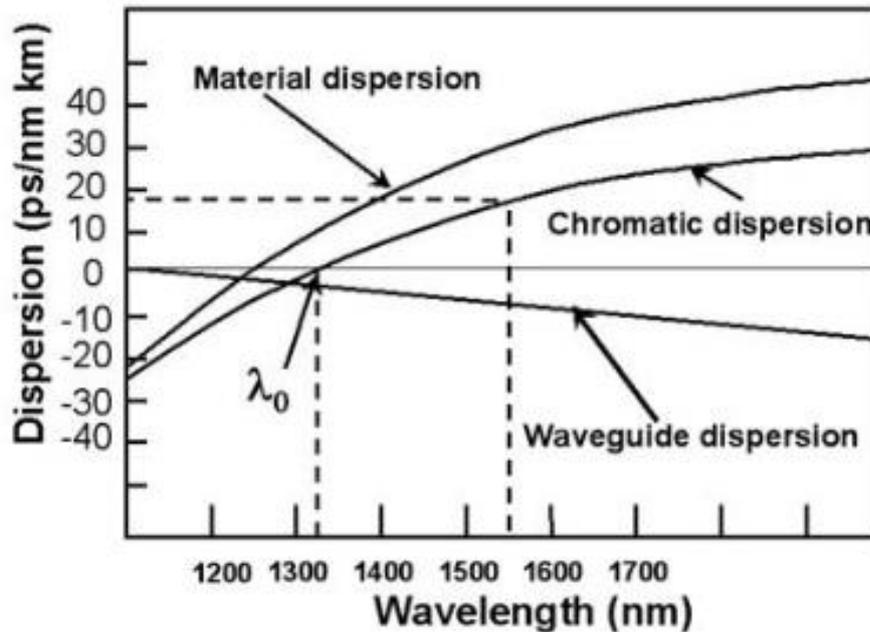


Figure 2: Courbe de dispersion chromatique d'une fibre optique conventionnelle en silice comme étant la somme de la dispersion du matériau et de la dispersion du guide [16].

Plusieurs régimes de dispersion peuvent ainsi être observés selon le signe de D . En raisonnant sur la vitesse de groupe v_g qui représente la vitesse de transport de l'énergie du pulse, il est possible de visualiser la déformation temporelle du pulse. En effet, d'après les équations 25 – 28 – 29 – 31 – 32, on voit bien que l'évolution de la vitesse de groupe v_g avec la pulsation ω est soit positive soit négative selon le signe de β_2 la dérivée de β .

- Si $D < 0$, alors β_1 diminue avec l'augmentation de fréquence ω , alors la longueur d'onde λ diminue et la vitesse de groupe augmente. On parle de dispersion normale, les hautes longueurs d'onde (bleu) se déplacent plus vite que les plus courtes (rouge).
- Si $D > 0$, alors β_1 augmente avec l'augmentation de fréquence ω , alors la longueur d'onde λ diminue et la vitesse de groupe diminue. On parle alors de dispersion anormale, les courtes longueurs d'onde (rouge) se déplacent plus vite que les plus hautes (bleu).
- Si $D = 0$, on parle alors de longueur d'onde de dispersion nulle ou de zéro de dispersion.

En guise d'illustration, la **Figure 3** résume les phénomènes de dispersion chromatique d'une fibre de télécommunication standard (type SMF28) selon la position de la longueur d'onde :

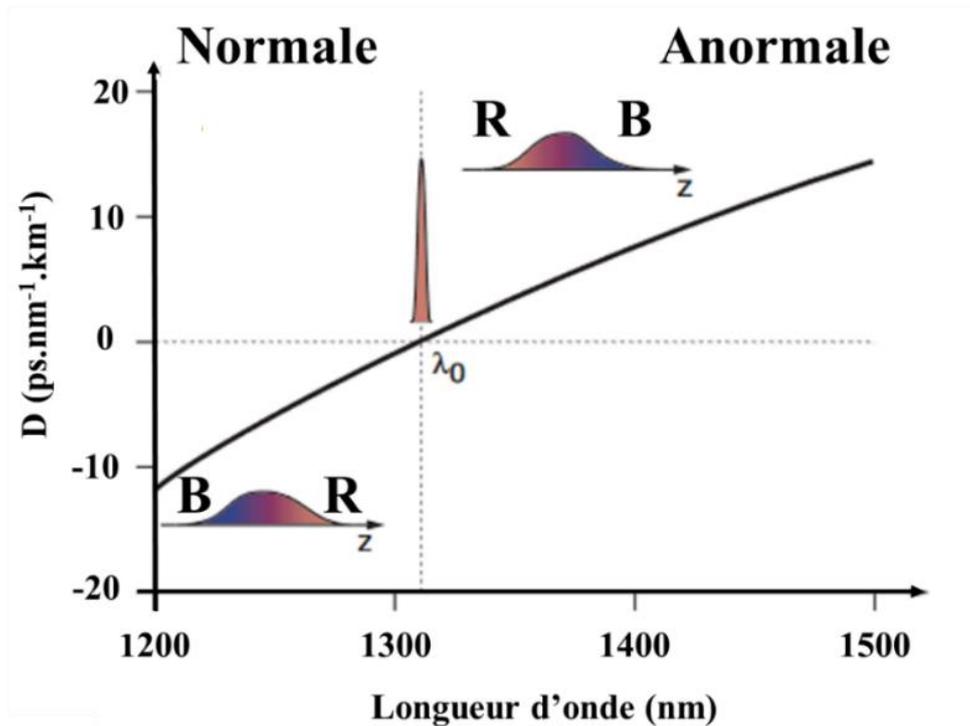


Figure 3: Courbe de dispersion chromatique d'une fibre de télécommunication standard (type SMF28) et illustration des phénomènes de dispersion normale et anormale [17].

G. Applications des effets d'optiques non linéaires à la génération de supercontinuum.

La variation locale de l'indice de réfraction sous l'application d'un fort éclaircissement modifie ainsi les paramètres physiques de propagation des ondes lumineuses au sein du matériau transparent. C'est quelques – un de ces phénomènes que nous nous proposons de décrire ci-dessous. Pour cela, on considère que la lumière injectée se propage dans une fibre optique de longueur L dans la direction z . Pour la description des effets non linéaires mis en jeu, on se place dans le cadre d'un pulse contenant les fréquences du peigne $\omega_0 - \Delta\omega \leq \omega \leq \omega_0 + \Delta\omega$.

i. L'automodulation de phase

L'automodulation de phase (abrégée SPM pour « Self-Phase Modulation ») est une manifestation de l'effet Kerr. La modification locale de l'indice de réfraction sous l'effet de l'intensité $I(t)$ entraîne un déphasage non linéaire de l'onde optique se propageant à travers une fibre optique de longueur L . En considérant le profil temporel d'intensité de l'onde incidente comme gaussien, le déphasage n'est pas constant sur la durée de l'impulsion. On exprime ce déphasage $\Delta\phi$ comme :

$$\Delta\phi = \beta(\omega_0) L = n(\omega_0) \frac{\omega_0}{c} L = \Delta\phi_L + \Delta\phi_{N.L.} \text{ (Eq. 33)}$$

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

Avec $\Delta\varphi_L$ et $\Delta\varphi_{NL}$, le déphasage linéaire et non linéaire de l'onde se propageant à travers la fibre optique. En remplaçant l'indice de réfraction $n(\omega)$ par son expression donnée par l'équation 23, on identifie le déphasage non linéaire comme :

$$\varphi_{NL} = \frac{2\pi n_2}{\lambda} LI(t) = \gamma P(t)L \text{ (Eq. 34)}$$

Avec L la longueur parcourue.

$I(t)$ l'intensité du champ optique en fonction du temps, c'est – à – dire que I varie tout au long du pulse.

λ la longueur d'onde.

n_2 l'indice de réfraction non linéaire du milieu traversé.

$P = A_{eff}I(t)$ et $\gamma = \frac{2\pi n_2}{\lambda A_{eff}}$ avec A_{eff} l'aire effective du mode guidé et γ le coefficient non linéaire de la fibre.

La nouvelle fréquence centrale devient :

$$\varphi = \omega_0 t - \frac{2\pi n_2}{\lambda} LI(t) \text{ (Eq. 35)}$$

Ainsi, son évolution par rapport au temps s'écrit :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \omega_0 - \frac{2\pi n_2}{\lambda_0} L \frac{dI(t)}{dt} \text{ (Eq. 36)}$$

Pour un pulse avant le sommet du pic, la variation d'intensité par rapport au temps est positive ($\frac{dI(t)}{dt} > 0$) et après le sommet du pic, la variation d'intensité est négative ($\frac{dI(t)}{dt} < 0$). Ce phénomène peut se représenter comme un élargissement du spectre en fréquence de l'impulsion lumineuse sans élargissement temporel supplémentaire. Si n_2 est positif, on rajoute des fréquences basses en front et des fréquences hautes en fin d'impulsion sans changer la forme temporelle. La **Figure 4** illustre la déformation du pulse en fréquence.

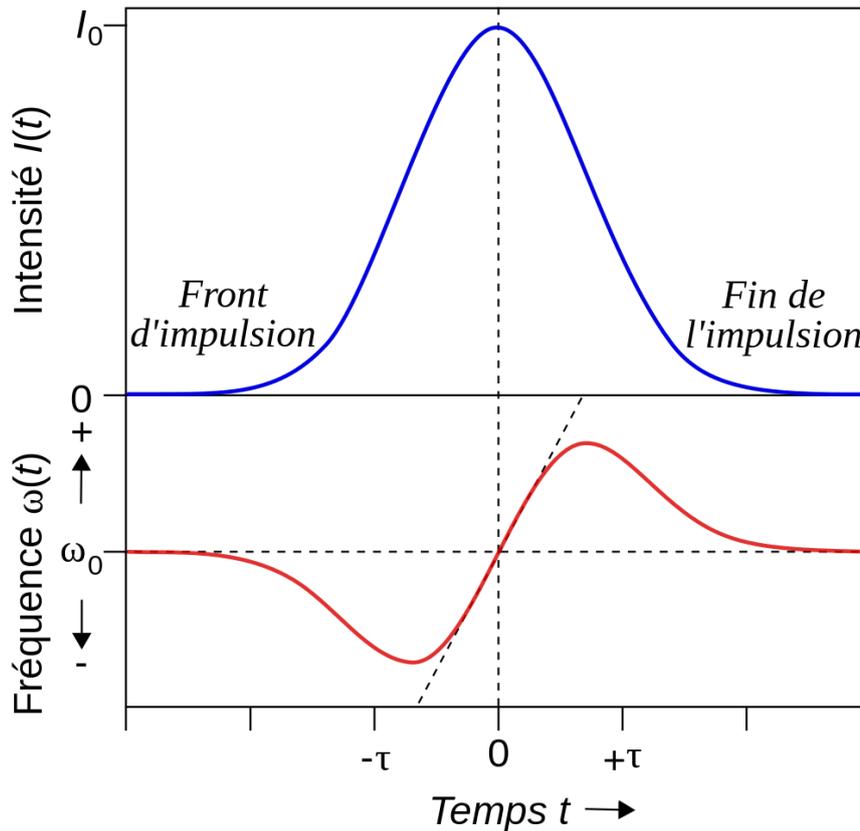


Figure 4: Illustration de l'élargissement spectral par effet Kerr. La courbe bleue montre la forme temporelle qui ne varie pas alors que la courbe rouge présente la déformation du pulse en fréquence.

c. Génération de solitons

La première observation de soliton a été réalisée par John Scott Russel en 1834 qui a observé la propagation d'une vague dans un canal formé par le passage d'un bateau sur plusieurs kilomètres. Elle présentait la particularité de se propager sans déformation de son profil et sans perte de vitesse. Il s'agissait alors d'un phénomène hydrodynamique. Un autre exemple de ce type d'onde hydrodynamique est celui du mascaret qui remonte la Dordogne lors d'un mouvement de marée. Ce n'est qu'en 1986 que la première mise en évidence expérimentale d'un soliton optique a été réalisée par Barthelemy *et al.* [18]. Similairement aux solitons hydrodynamiques, les solitons optiques se propagent à travers un milieu sans se déformer tout en conservant ses caractéristiques physiques. La **Figure 5** illustre par exemple la conservation du profil spectral lors de la propagation du soliton sur une distance Z au sein d'une fibre optique de longueur L . On observe que l'onde solitonique ne se déforme pas à travers les différents temps t_1, t_2, t_3 . On rappelle que le soliton peut être décrit comme une fonction de sécante hyperbolique [19]. L'onde optique solitonique subit les effets antagonistes de la dispersion chromatique anormale et de l'effet Kerr [17]. En régime de dispersion anormale ($D < 0$), les composantes spectrales bleues de l'impulsion se déplacent plus rapidement que les rouges alors que l'effet Kerr induit le phénomène inverse. On parle alors de soliton lorsque ces deux effets se compensent.

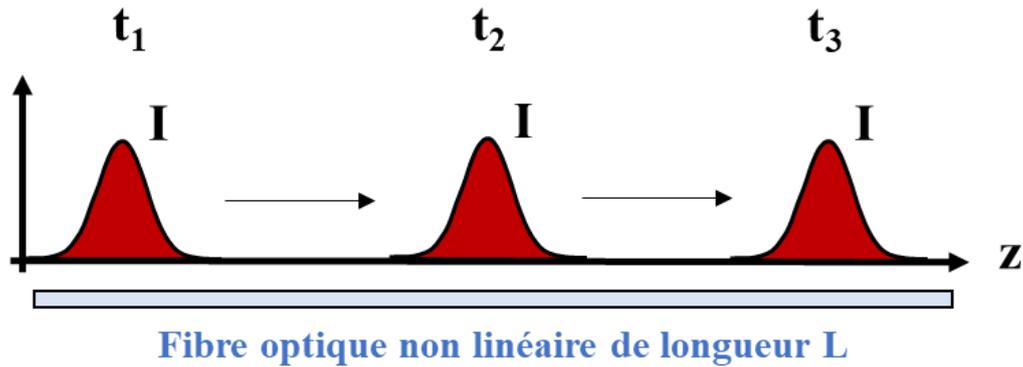


Figure 5: Propagation d'une onde solitonique optique dans un matériau non linéaire à travers une distance L.

d. Diffusion Raman stimulée

Parmi les effets non linéaires électroniques gouvernés par la susceptibilité du troisième ordre, on retrouve les phénomènes de diffusion Raman stimulée dits élastiques et inélastiques. Un phénomène de diffusion élastique tel que la diffusion Rayleigh n'implique pas d'échange d'énergie entre le photon incident et le photon émis contrairement aux phénomènes de diffusion inélastiques. Parmi les phénomènes inélastiques, on s'intéresse ici à la diffusion Raman stimulée (SRS pour « Stimulated Raman Scattering » qui implique la présence de phonons optiques. On rappelle que la diffusion Raman spontanée est un processus à deux photons. Un photon pompe (ν_p) est absorbé par le milieu sur un état virtuel puis un photon à une fréquence inférieure (ν_s) ou supérieure (ν_{as}) est alors émis. La différence d'énergie entre les deux photons est émise sous la forme de phonon. Les deux processus sont résumés ci - dessous :

- La diffusion stockes ($\nu_{as} < \nu_p$) : le transfert d'énergie se fait du photon incident vers la molécule, il y a alors création d'un phonon vibrationnel et le photon émis est moins énergétique que le photon incident.
- La diffusion anti - stockes ($\nu_p < \nu_{as}$) : le transfert d'énergie se fait de la molécule vers le photon incident, il y a alors annihilation d'un phonon vibrationnel et le photon émis est plus énergétique que le photon incident.

La **Figure 6** ci-dessous présente de manière schématique chacun des échanges en termes de niveaux discrets d'énergie :

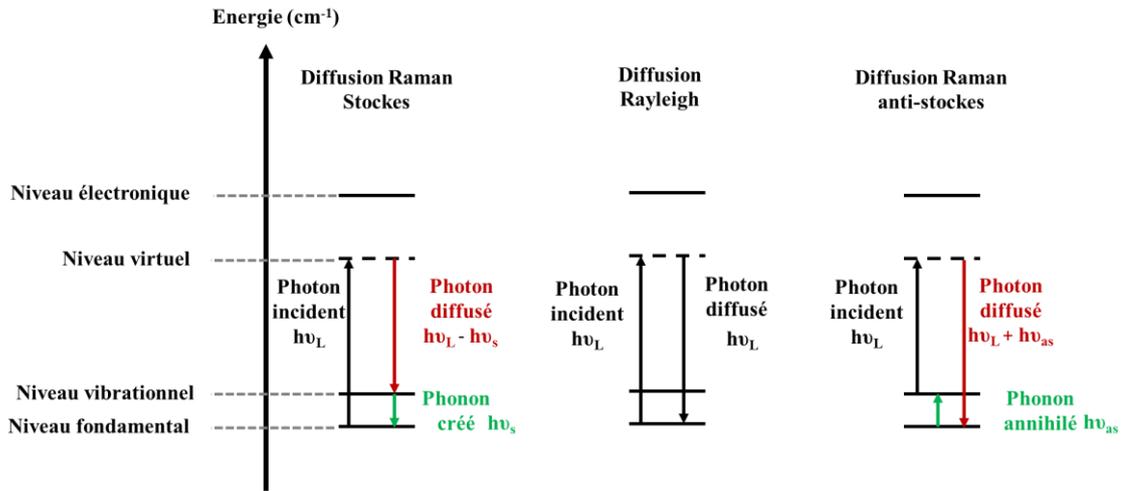


Figure 6: Schéma représentant les niveaux d'énergie mis en jeu lors de la diffusion élastique et inélastique Raman spontanée de la lumière.

Le Raman stimulé est le résultat d'un mélange à quatre ondes met en jeu la susceptibilité électrique du troisième ordre $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_p, -\omega_p, \omega_s)$ selon le processus décrit sur la **Figure 7**.

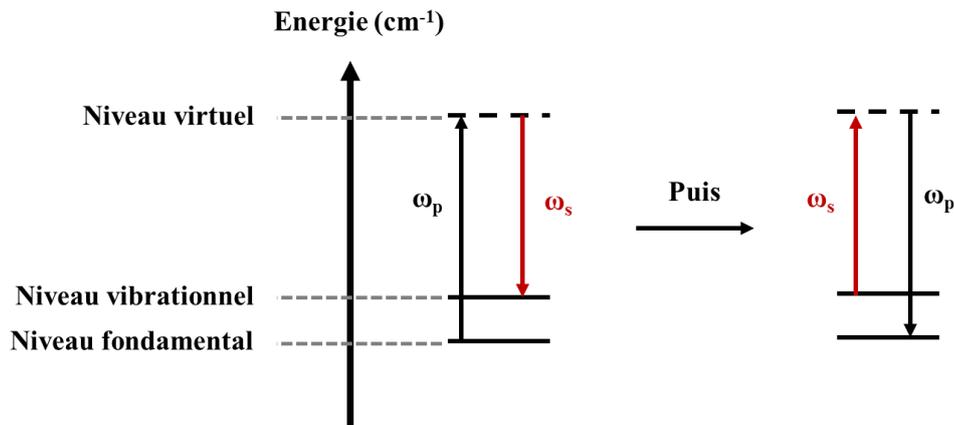


Figure 7: Schéma représentant les niveaux d'énergie mis en jeu lors de la diffusion stimulée Raman de la lumière. Il existe également la diffusion Raman stimulés Anti – Stokes (CARS) non précisé dans ce manuscrit.

Le niveau virtuel est pompe grâce à ω_p (I_{ω_p}) et le signal de diffusion Stokes émis dans un premier rencontre ce matériau préalablement excité

Dans le cas des verres, on caractérise l'effet Raman stimulé par la valeur de son coefficient de gain généralement noté $g_R(\Omega)$ où Ω caractérise le décalage par rapport à la pompe. Le gain Raman s'exprime en cm.W^{-1} et sa valeur est généralement déterminée en comparaison avec le spectre mesuré sur un verre de silice [20]. Son expression est donnée ci – dessous [11] :

$$g_R = \frac{16 \pi^3 N c^2}{\hbar \omega_s^2 \omega_p n_s n_p} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \right) \quad (\text{Eq. 37})$$

Ou selon la susceptibilité diélectrique du troisième ordre :

$$g_R = \frac{-3\omega_s}{\varepsilon_0 c^2 n_s n_p} I(\chi^{(3)}) \quad (\text{Eq. 38})$$

Avec N le nombre d'ions par cm^{-3}

ω_s la fréquence correspondant au décalage de Stokes.

ω_p la fréquence de pompe du laser.

n_s l'indice de réfraction à la longueur d'onde du décalage de Stokes.

n_p l'indice de réfraction à la longueur d'onde du laser pompe.

$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \right)$ correspond à la différentielle de la section transversale de la diffusion Raman spontanée

par rapport à ω autour de la fréquence centrale et par rapport à l'angle solide Ω de la diffusion.

$I(\chi^{(3)})$ la partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre.

Finalement, le gain Raman G_R s'exprime comme une fonction de son coefficient de gain g_R et de I_L l'intensité du faisceau laser pompe :

$$G_R = g_R I_L \quad (\text{Eq. 39})$$

3. Le verre : un matériau de choix pour l'optique guidée

A. Introduction

Le verre est un matériau découvert de nombreuses années avant Jésus-Christ (J.-C.) issue de la civilisation égyptienne. Au fil du temps, ce matériau a su se faire une place dans notre quotidien jusqu'à devenir aujourd'hui un matériau incontournable dans nos modes de vie. Le **Tableau 2** [21] présente quelques dates clés relatives à son évolution et à son utilisation. Historiquement, les matériaux vitreux sous forme de pierres vernissées et de faïence ont été élaborés pour la première fois aux alentours du 4 – 5^e millénaire avant (J.-C.) au Proche-Orient et en Égypte [22]. Ce n'est que vers le 2^e millénaire avant J.-C. que des quantités importantes de verre ont été produites et mises en forme. On retrouvait alors principalement des verres à base de silice et d'ions alcalins (sodium et potassium). L'étude scientifique autour de la chimie des verres n'a réellement débuté qu'au début du 19^e siècle avec les travaux de Faraday qui, à la demande de la « *Royal Society* », souhaitait améliorer les performances des instruments optiques, et notamment des télescopes.

Tableau 2: Quelques dates clés relatives aux procédés de fabrication et d'utilisation du verre [21].

Dates	Types of glass and products
5000 BP	Jewels, small containers Blowing process to make containers
Around 2000 BP	Flat glass by casting
500–1000	Cylinder technique to make flat window glass Crown glass technique to make flat window glass Crystal glass invention
End of 17th century	Plate-glass casting
19th century	New raw materials via chemistry developments
1850–1870	Regenerator furnace
1870–1890	Tank furnace
1870–1910	New process to make window glass and roofing
1890–1930	Mechanization of all processes
1920–1930	Forehearth in container glass Textile fiber development
1920–1950	Insulation glass development
1960	Float glass process

De nos jours, les avancées technologiques ont permis d'élargir le panel de précurseurs disponibles permettant ainsi d'explorer de nouvelles compositions et voies d'élaboration, ce qui de fait, conduit à l'amélioration et l'optimisation des propriétés recherchées. Cela permet en particulier d'adapter la composition et le procédé d'élaboration selon les applications souhaitées. Au cours des travaux présentés au sein de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés aux verres inorganiques oxydes et majoritairement aux propriétés optiques pour leurs fonctionnalités actives linéaires et non linéaires (amplification, mélange de fréquences, SCG *etc.*) et passives (guidage, transparence *etc.*).

B. Choix des matériaux vitreux

Pour des applications en optique non linéaire tel que le mélange de fréquence en particulier, ce sont principalement les matrices cristallisées transparentes qui sont communément actuellement utilisées comme matériau non linéaire (doubleurs de fréquence) au sein de de nombreuses sources paramétriques optiques (OPO pour « Optical Parametric Oscillator ») d'ores et déjà commercialisées pour la plupart d'entre elles. On peut par exemple citer les cristaux massifs tels que KTP (Titanyl Phosphate de Potassium); LiNbO_3 ; LBO (Lithium tri – borate LiB_3O_5) ou encore CLBO (Césium Lithium Borate $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$) [23]. Cependant, bien que les monocristaux soient couramment employés, les procédés traditionnels [24] utilisés pour leur élaboration restent généralement longs et complexes avec des possibilités de mises en forme limitées. Une partie de la communauté scientifique s'est alors intéressée alternativement aux céramiques transparentes en développant divers procédés de frittage [25] et de recristallisation du verre [26], [27]. Bien que ces matériaux présentent généralement des propriétés remarquables telles qu'une bonne résistance mécanique et conduction thermique, une stabilité chimique et thermique importante, seuls les composés centrosymétriques offrent une bonne transparence et la mise en forme de ces céramiques demeure encore relativement complexe. Par conséquent, les matériaux vitreux apparaissent alors comme une alternative prometteuse. En effet, le verre présente une qualité optique généralement supérieure à celle des monocristaux et des céramiques, une grande flexibilité de

compositions permettant d'ajuster les propriétés désirées ainsi qu'une élaboration et une mise en forme relativement aisée en utilisant des procédés traditionnels relativement peu onéreux.

Cette partie se propose ainsi de présenter les principales notions théoriques relatives aux matériaux vitreux et en particulier aux propriétés thermiques et optiques. Les éléments théoriques abordés sont les suivants :

- **Des éléments de définition du verre et de la transition vitreuse.**
- **Des éléments théoriques sur les théories cinétiques et structurales.**
- **Des éléments théoriques sur les propriétés optiques.**

C. Éléments de théorie de l'état vitreux, de la transition vitreuse

i. État vitreux et transition vitreuse

La définition des matériaux vitreux reste encore de nos jours discutée. En 1926, Park *et. al* [28] proposèrent de définir le verre comme un quatrième état de la matière. De nos jours, une définition couramment acceptée par la communauté verrière est celle proposée par Zarzycki [29] définissant le verre comme « un solide non cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse ». Ici, le terme solide non cristallin suggère une absence de périodicité à longue distance (de l'ordre de $\sim 20 \text{ \AA}$) contrairement aux cristaux qui présentent une structure périodique. La diffraction des rayons X donne lieu, pour les verres, à un halo de diffusion comme présenté sur la **Figure 8** et non à un ensemble de raies de diffraction, caractéristiques des plans de la structure ordonnée d'un cristal.

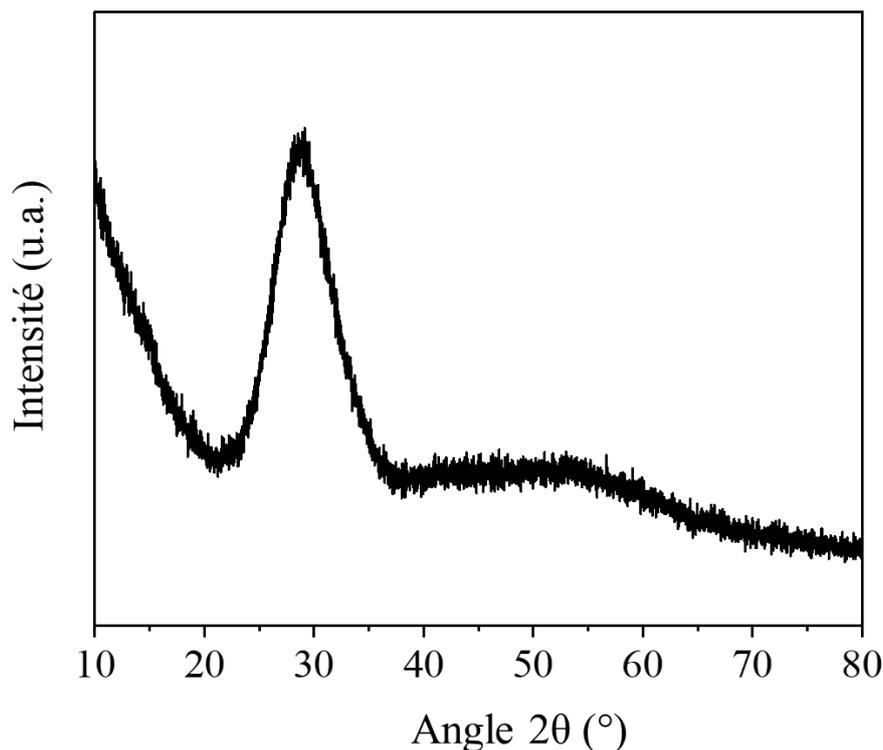


Figure 8: Halo de diffusion des rayons X d'une composition vitreuse à base de GeO₂ et Ga₂O₃.

Pour la synthèse des matériaux vitreux oxydes, la méthode généralement employée est la technique de fusion – trempe. Cette méthode consiste à porter à fusion des précurseurs qui sont généralement des poudres cristallisées pesées en quantités stœchiométriques. Le mélange est ensuite trempé, c'est – à – dire qu'il passe rapidement de la température de fusion à la température ambiante. Ce passage d'état liquide à état solide (parfois appelé liquide figé) est décrit sur la **Figure 9** d'un point de vue physico – chimique/thermodynamique. La **Figure 9** permet de comparer la variation des grandeurs du volume molaire V_M et de l'enthalpie H à partir du liquide stable (zone a – b) au cours de son refroidissement. Tout d'abord, le liquide est à une température supérieure à la température de fusion notée T_F (point b), on parle alors de phase de nature majoritairement ionique pour des mélanges d'oxydes. Deux cas distincts se présentent lors du refroidissement : à partir de la température de fusion, on observe la formation d'un matériau cristallin ou d'un matériau amorphe suivant la vitesse de trempe. Lorsque le liquide suit le chemin a – b – f – g, on observe une discontinuité de l'enthalpie/du volume molaire ce qui traduit un changement de phase (contraction volumique). Une réorganisation structurale de l'état liquide à l'état solide apparaît. C'est le phénomène de cristallisation. Lorsqu'aucune transition de phase n'est observée avec un changement abrupt de l'enthalpie comme le montre le chemin a – b – c – d – e, on parle alors de transition vitreuse avec une température spécifique du changement de pente dans l'évolution de V_m appelée température de transition vitreuse, caractéristique du passage d'un état amorphe à un état viscoélastique (zone d). Le paramètre physique clé traduisant ce changement est la viscosité du liquide qui prend une valeur comprise entre 10^{12} – 10^{14} poises au voisinage de la T_g .

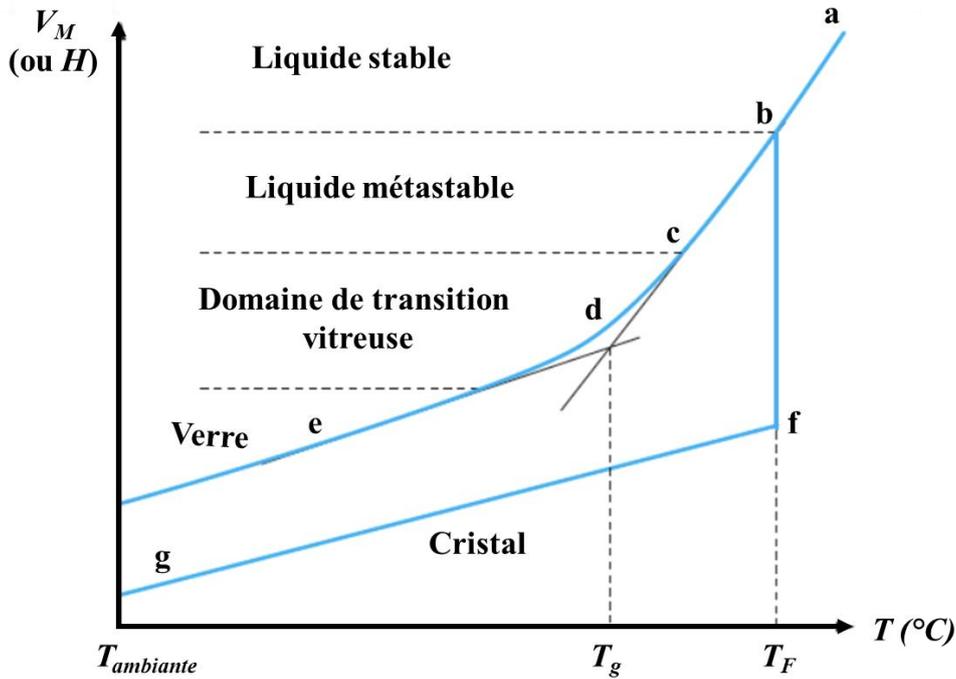


Figure 9: Variation du volume molaire V_M (ou de l'enthalpie H) en fonction de la température [30].

Par ailleurs, il est également important de noter que le terme non cristallin regroupe deux principales classes de matériaux distincts, c'est – à – dire les matériaux « amorphes » et les matériaux « vitreux ». Pour les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit, on s'intéressera tout particulièrement aux matériaux vitreux en raison de leurs propriétés optiques intéressantes. Pour ces matériaux, les mesures de calorimétrie différentielle à balayage révèlent une transition de phase thermodynamique du deuxième ordre lors du phénomène de transition vitreuse. D'autre part, il apparaît important de noter que la gamme de température de la transition vitreuse évolue avec la vitesse de trempe et donc avec l'histoire de l'évolution du verre. Comme le montre la **Figure 10**, plus la vitesse de trempe V_i ($i = 1, 2, 3$) augmente, c'est – à – dire plus le liquide surfondu passe à l'état solide rapidement, plus le volume molaire V_M augmente et plus la température de transition vitreuse T_g augmente également.

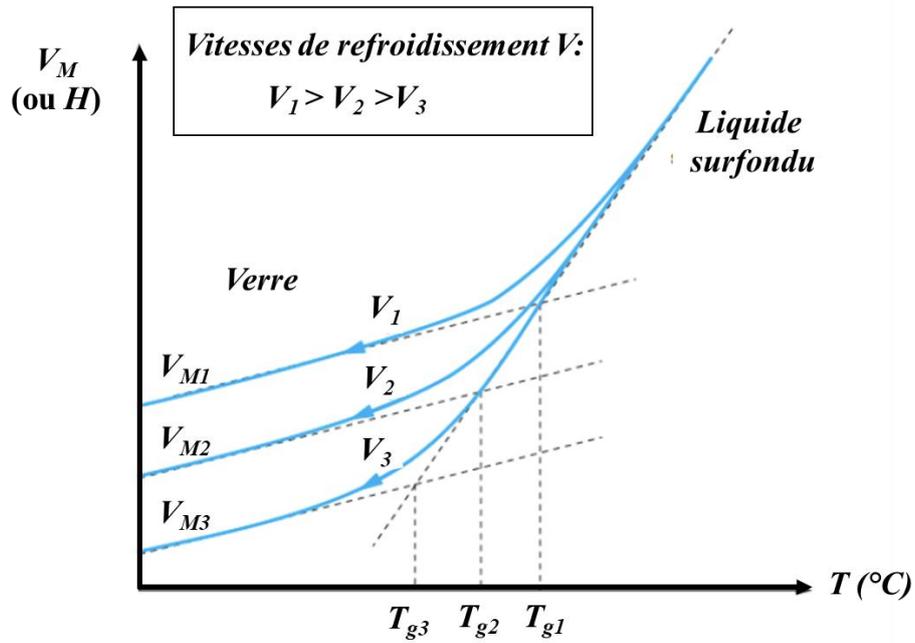


Figure 10: Évolution du volume molaire en fonction de la température et de la vitesse de trempage [30].

ii. Éléments de théorie sur la viscosité

La viscosité est une propriété essentielle pour la mise en forme des matériaux vitreux. Elle traduit les échanges de masses à l'échelle microscopique. Les principaux facteurs gouvernants cette propriété sont la température et la composition chimique du verre. Elle évolue de façon exponentielle avec la température T selon l'équation d'Eyring [31]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta H(T)}{RT}\right) \text{ (Eq. 40)}$$

Avec η_0 une constante, ΔH l'énergie d'activation du flux visqueux et R la constante des gaz parfaits. La **Figure 11** présente en guise d'illustration la variation de la viscosité en fonction de la température de certains verres à base de silice. On remarque par exemple que la température de transition vitreuse T_g d'un verre borosilicate ($T_g \sim 600 - 800^\circ\text{C}$) est moins élevée qu'un verre de silice ($T_g \sim 1250^\circ\text{C}$).

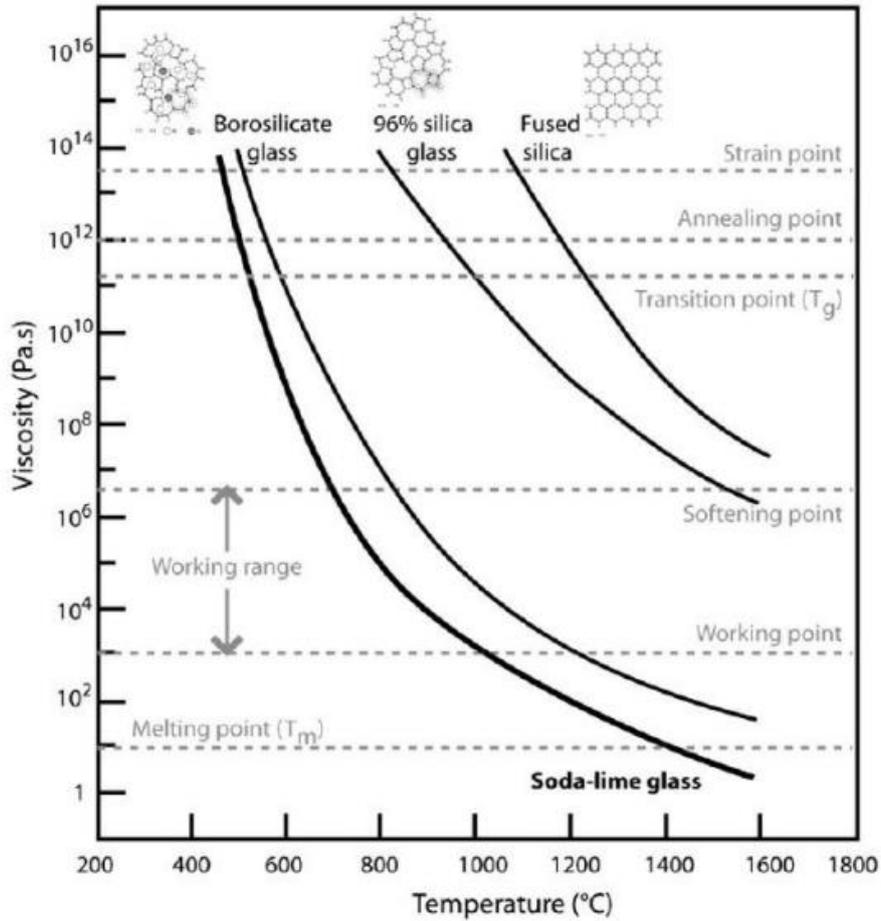


Figure 11: Logarithme de la viscosité en fonction de la température pour plusieurs compositions de verres [32].

Physiquement, l'énergie d'activation du flux visqueux correspond à l'énergie nécessaire pour entraîner la mobilité des atomes dans le mélange à une température donnée. En prenant le logarithme népérien de **l'équation 41**, il est possible de déterminer l'énergie d'activation du flux visqueux dans la région de température examinée:

$$\ln(\eta(T)) = A + \frac{\Delta H(T)}{RT} \quad (\text{Eq. 41})$$

Cependant, l'énergie thermique d'activation est en réalité fonction de la température puisque la viscosité n'évolue pas de façon linéaire avec la température [33]. L'équation de type Vogel – Fulcher – Tamman (VFT) présentée ci-dessous permet de modéliser la viscosité pour des viscosités variant de $\eta = 10^{5-6}$ à $\eta = 10^{13}$ Poises (*i.e.* la température de transition vitreuse T_g) [29]:

$$\ln(\eta(T)) = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (\text{Eq. 42})$$

Afin d'obtenir une courbe de la viscosité couvrant la gamme de viscosité de $\eta \sim 10^{14}$ à $\eta = \sim 10^1$ Poises, il est nécessaire de mesurer la viscosité sur plusieurs gammes de températures pour lesquelles $\eta < 10^{5-6}$ et $\eta > 10^{13}$ pour modéliser les différents points expérimentaux. Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, on s'intéresse à l'intervalle de température pour lequel le logarithme de la viscosité η varie entre ~ 5 et ~ 10 puisque que, comme le montre le **Tableau 3**, cette gamme de viscosité est caractéristique de la température optimale pour la mise en forme du verre sous forme de fibres optiques. Il est important de souligner que l'intervalle de température entre le point de travail ($\eta = 10^3$) et le point de ramollissement ($\eta = 10^6$) est appelé intervalle de travail. Les verres présentant un intervalle de travail grand sont appelés des verres longs alors que ceux qui ont un intervalle de travail petit sont appelés des verres courts [34]. En pratique, plus l'intervalle sera grand et plus la mise en forme du verre sera aisée. Une viscosité égale à $\eta = 10^1$ Poises est obtenue à la température de fusion et d'affinage du verre. À cette température/viscosité le liquide, dont sera issu le verre, peut être homogénéisé et affiné. Durant l'affinage, des quantités de CO_2 peuvent se solubiliser dans le bain de verre pour ensuite s'éliminer sous forme de bulles gazeuses. Le point de travail ($\eta = 10^3$ Poises) correspond généralement à une viscosité où un procédé peut être mis en place. La température de dilatométrie T_d correspond à la température à laquelle le verre commence à se contracter sous son propre poids. À cette température, le verre commence à être malléable. Pour les viscosités $\eta \sim 10^{12}$ et $\eta = \sim 10^{13,5}$ correspondant respectivement aux points de recuit et de tension, elle permet de libérer les contraintes mécaniques formées lors de la trempe du verre afin de stabiliser et d'homogénéiser les propriétés optiques comme l'indice de réfraction par exemple. Plus un verre est recuit à une température proche de sa température de transition vitreuse T_g , plus les contraintes mécaniques se relâcheront rapidement en raison de la plus grande mobilité des atomes.

Tableau 3: Dénomination des différentes gammes de viscosité (en français et anglais) caractéristiques d'un verre silico-sodo-calcique [34], [35].

Point fixe (en Français)	Point fixe (en anglais)	η (Poises)	Observations
Point de fusion	Melting temperature	~ 1 à 10	Fusion et affinage
Point de travail	Working point	$\sim 10^3$	Découpe de la goutte de verre, moulage
Point de ramollissement	Softening point	$\sim 10^6$	Étirage de la fibre optique, soufflage de la pièce
Point de ramollissement dilatométrique	Dilatometric temperature (T_d)	$\sim 10^8$ à $\sim 10^9$	Sortie de moule Verre malléable
Transition vitreuse	Glass transition temperature (T_g)	$\sim 10^{12}$ à $\sim 10^{14}$	-
Point de recuit	Annealing point	$\sim 10^{12}$	Relâchement des contraintes en quelques minutes
Point de tension	Strain point	$\sim 10^{13.5}$	Relâchement des contraintes en quelques heures

D. Éléments de théories sur les conditions de vitrification

i. Éléments de théories cinétiques

Dans le cadre de la théorie cinétique, tout liquide peut être vitrifié si sa vitesse de refroidissement est suffisamment rapide pour éviter tout phénomène de cristallisation. Par ailleurs, quand on le chauffe, le verre est susceptible de cristalliser partiellement ou entièrement. Cette partie se propose d'introduire des notions sur la cristallisation au sein des verres généralement décrite en deux étapes : la nucléation et la croissance. Pour approfondir ces notions, on pourra se référer aux livres de Balluffi *et al.* [36] ou de Neuville *et. al* [37].

▪ **Première étape : la nucléation**

De manière simplifiée, la nucléation correspond à l'apparition d'amas généralement appelés « nucléi » ou « germes » d'une nouvelle phase à l'intérieur d'une phase initialement homogène alors devenue instable en raison d'un paramètre extérieur (*i.e.* pression, température ou composition chimique).

▪ **Deuxième étape : la croissance**

Lorsque les nucleus atteignent une taille critique, survient alors l'étape de croissance qui consiste en l'augmentation de la taille des germes par addition d'atomes environnants. Ainsi, des cristaux de tailles

variables se forment et, contrairement aux germes, seront observables par des techniques de microscopie électronique et/ou de diffraction des rayons X. Au cours de ces étapes de nucléation – croissance, la cinétique/vitesse de ces deux étapes apparaît être un paramètre critique. La vitesse de nucléation I correspond au nombre de germes produits par unité de volume et par unité de temps. La vitesse de croissance ν correspond au taux de croissance par unité de temps des germes créés. Ces vitesses I , ν sont toutes deux dépendantes de la température puisque l'agitation thermique des atomes permet l'étape de nucléation puis de croissance. Un exemple de dépendance des vitesses de nucléation I (rouge) et de croissance ν (gris) en fonction de la température est présenté sur la **Figure 12**.

- **Recristallisation lors d'une trempe**

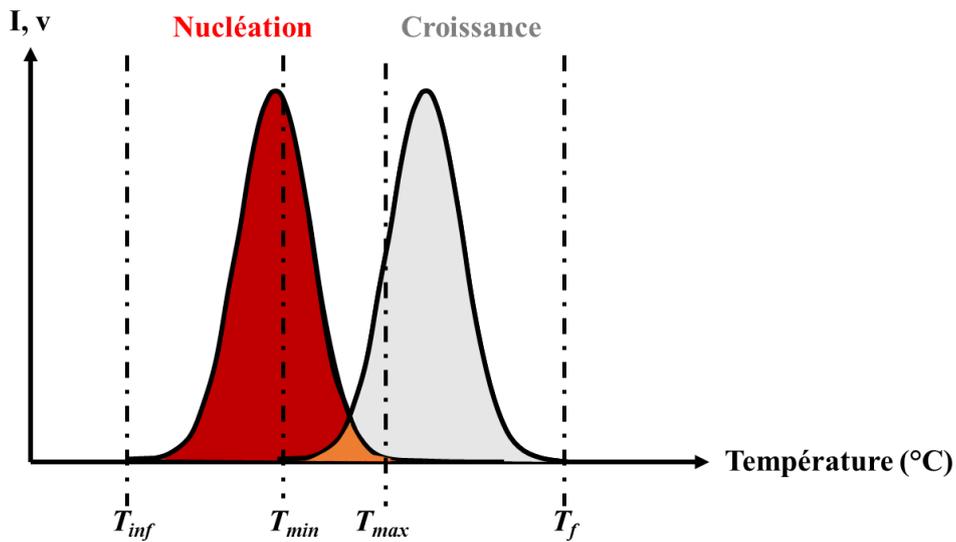


Figure 12: Représentation schématique de la vitesse de nucléation I , et de la vitesse de croissance, ν en fonction de la température.

Il apparaît nécessaire de décrire plus précisément les températures caractéristiques de ces deux étapes. Lorsque l'on se place au-delà de la température de fusion T_F , le liquide correspond généralement à une seule phase pouvant être considérée comme stable. Lors de la formation du verre, c'est – à – dire lors de la diminution de la température, la croissance peut théoriquement avoir lieu entre T_{min} et T_f . Cependant le procédé de croissance ne peut débuter uniquement que si des nucleus se sont d'ores et déjà formés entre T_{inf} et T_{max} . La zone critique de cristallisation correspond donc au recouvrement entre la courbe de nucléation et la croissance située entre T_{min} et T_{max} marquée d'une couleur orange. Par ailleurs, la taille et le nombre de cristaux dépendront en particulier de la forme des courbes I et ν ainsi que de la manière dont les courbes se superposent.

Pour le cas où il n'existe pas de recouvrement entre ν et I , le liquide surfondu ($T < T_f$) est susceptible de former des germes qui sont cependant inexistantes puisque ces derniers n'ont pas les conditions thermodynamiques et cinétiques nécessaires pour apparaître. À plus basse température ($T < T_{max}$), les

germes apparaissent, mais ne donnent pas lieu au phénomène de croissance. Cet exemple est le cas idéal pour la formation d'un verre. S'il existe un faible recouvrement entre ν et/ou I , alors le phénomène de nucléation – croissance peut ne pas avoir lieu et/ou être limité. En revanche, si le recouvrement est important, la cristallisation peut paraître très difficile à éviter lors du refroidissement pour l'intégralité du mélange surfondu. D'un point de vue expérimental, les techniques dites d'hypertrempe, c'est – à – dire des techniques permettant le passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux de façon relativement rapide telle la lévitation aérodynamique (ADL) [38] facilite l'élaboration de nouvelles compositions de verre.

▪ **Cristallisation lors du chauffage du verre**

De nos jours, une problématique majeure est l'obtention de fibres optiques pour des compositions exotiques sans observer de cristallisation à la surface ou en volume de la fibre. On rappelle que pour la fabrication des fibres optiques par un procédé traditionnel préformes – vers – fibres, une préforme de verre recuite est chauffée à partir de la température ambiante jusqu'à des températures supérieures à la T_g . En se plaçant dans le cas où ν et I se recouvrent thermiquement, il peut arriver que la température minimale T_{min} soit proche de la température de transition vitreuse T_g ($\eta \approx 10^{12}$ Poises). Or comme l'illustre la zone surlignée en bleu sur la **Figure 13**, la température d'étirage des fibres est toujours supérieure à la T_g ($\eta \approx 10^6$ Poises) et donc le cas échant à T_{min} . Pendant le chauffage de la préforme jusqu'à la température de fibrage, cela peut donc conduire à la nucléation pendant la montée en température puis à la croissance de cristaux durant le procédé d'étirage. Il apparaît alors être nécessaire de sélectionner une composition chimique initiale de verre présentant une température de fibrage inférieure ou très proche de T_{min} ne permettant ainsi pas la croissance de cristaux.

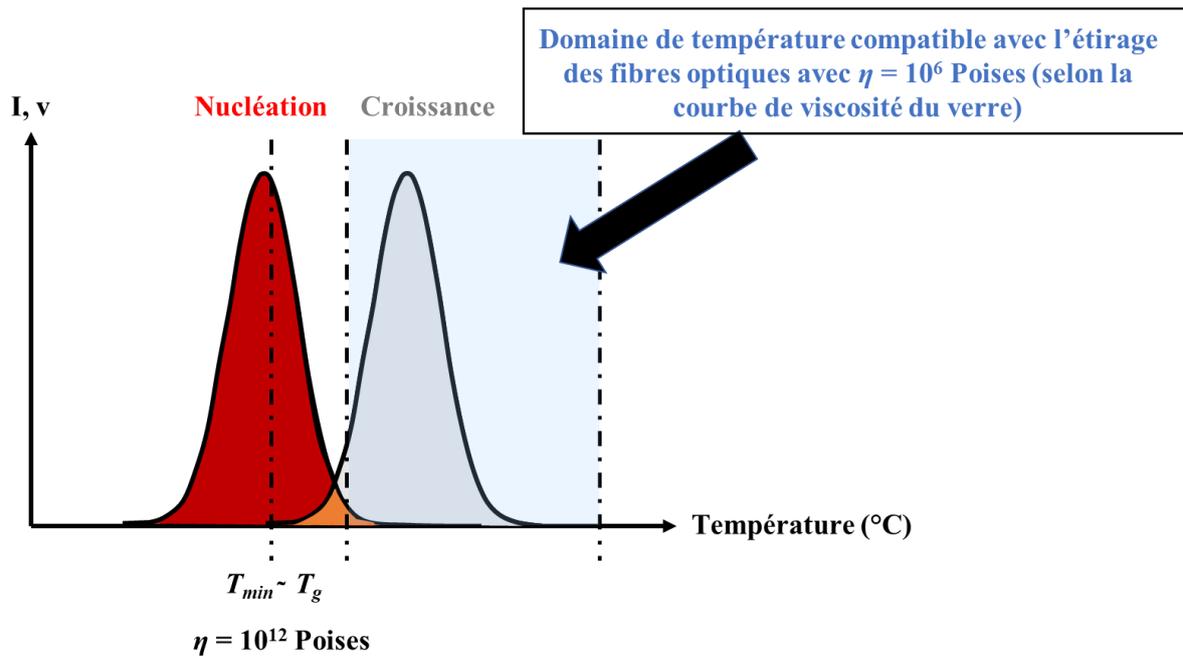


Figure 13: Représentation schématique de la vitesse de nucléation I , et de la vitesse de croissance, v en fonction de la température.

ii. Éléments de théorie structurale au niveau local

Plusieurs théories relatives à la formation des verres à base de silice principalement ont été développées au cours du 20^e siècle. Certaines d'entre elles se sont avérées incompatibles avec les résultats expérimentaux et ont donc été écartées. D'autres en revanche se sont révélées en accord avec l'expérience. Ainsi, dans cette sous-section, nous présentons quelques théories qui ont contribué à la compréhension de la formation du verre. Nous nous appuyerons au cours des prochains chapitres sur quelques-unes de ces théories pour la description des verres étudiés. Pour une revue plus complète des différentes théories structurales, nous pourrions consulter les livres de Zarzycki [29], Vogel [39] et Shelby [40].

a. La théorie des cristallites de Lebedev (1921).

En 1921, Lebedev proposa que la structure des verres de silice puisse être assimilée à une accumulation d'amas cristallins de tailles micrométriques. Par conséquent, les verres selon cette théorie présentent une structure multi – phasée et micro – hétérogène comme le montre la Figure 14. Les unités structurales composant les cristallites seraient déformées par rapport à la maille cristalline. Cependant, cette théorie a par la suite été réfutée par des expériences de diffraction et de diffusion aux petits angles.

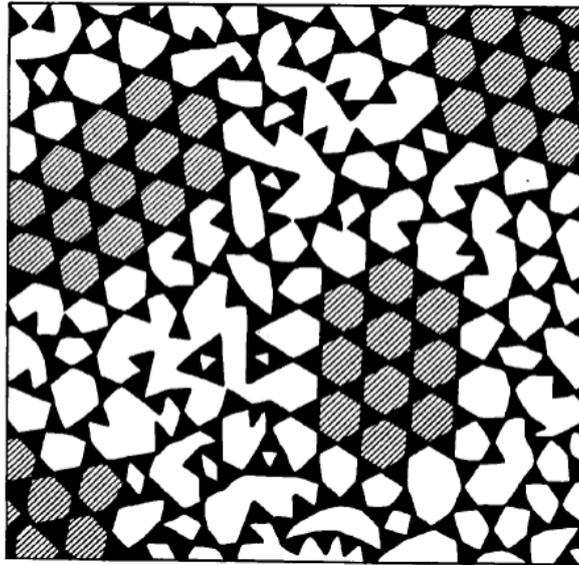


Figure 14: Représentation schématique des cristallites dans un verre de silice [39].

b. Le critère de Goldschmidt's (1926).

Quelques années plus tard en 1926, Goldschmit a observé que la vitrification est favorisée pour les compositions de formule générale A_nO_m avec un rapport de rayon ionique cation/anion compris entre 0,2 et 0,4 ; c'est-à-dire avec des cations dans des sites tétraédriques. Ce critère a fonctionné pour les principaux formateurs de verre tels que SiO_2 ou P_2O_5 par exemple. Cependant, cette théorie ne justifie pas à elle seule que la formation de tétraèdres soit nécessaire et un critère suffisant.

c. La théorie de Zachariasen (1932).

Par la suite, Zachariasen a tout d'abord proposé de décrire l'arrangement atomique dans de simples verres oxydes en proposant les postulats suivants :

- Les forces atomiques dans le verre et le cristal correspondant doivent être similaires.
- Le verre est constitué d'un réseau aléatoire tridimensionnel.
- Le verre a une énergie interne légèrement supérieure à celle du cristal, mais la différence d'énergie n'est pas suffisante pour induire la cristallisation.

Zachariasen [41] a en outre proposé que les verres oxydes type R_nO_m avec R un cation tel que Si ou Ge ne peuvent être formés que si les règles énoncées ci-dessous sont respectées:

- Les anions O^{2-} ne relient que deux cations R sans former d'autres liaisons avec d'autres cations (règle du duet applicable aux atomes d'oxygène).
- Le nombre d'atomes d'oxygène O formant le polyèdre autour des cations R doit être faible (3 ou 4).
- Les polyèdres peuvent être connectés uniquement par les sommets afin de favoriser une augmentation du degré de liberté laissant augmenter l'entropie.

- Au moins trois sommets des polyèdres doivent être partagés avec d'autres polyèdres pour former un réseau tri – dimensionnel.

Selon cette théorie, les oxydes de type R_2O et RO ne peuvent donc pas être vitrifiés. Pour les autres oxydes, seuls ceux composés d'oxygène triangulaire et/ou tétraédrique pourront former un verre. Par conséquent, seuls les oxydes R_2O_3 , RO_2 et R_2O_5 sont considérés comme formateurs de verre. En guise d'illustration, on observe sur la **Figure 15ab** la comparaison entre de la silice cristallisée et amorphe. Sur la **Figure 15a** présentant la structure cristallisée SiO_2 ($R = Si$) composée de tétraèdres réguliers SiO_4 , on observe des motifs périodiques dans les deux directions de l'espace. Sur la structure vitreuse présentée sur la **Figure 15b**, on remarque que les entités SiO_4 sont conservées, mais on note l'absence de périodicité des motifs formant le réseau vitreux dans les deux dimensions de l'espace en raison d'angles $O - Si - O$ et de longueurs de liaisons $Si - O$ variables. Ce modèle a été confirmé expérimentalement en 2012 par Huang *et. al* [42] qui ont étudié un verre de silice bidimensionnel (seulement 2 couches) sur du graphène en microscopie électronique transmission électronique (TEM pour « Transmission Electronic Microscopy) à balayage (**Figure 15c**).

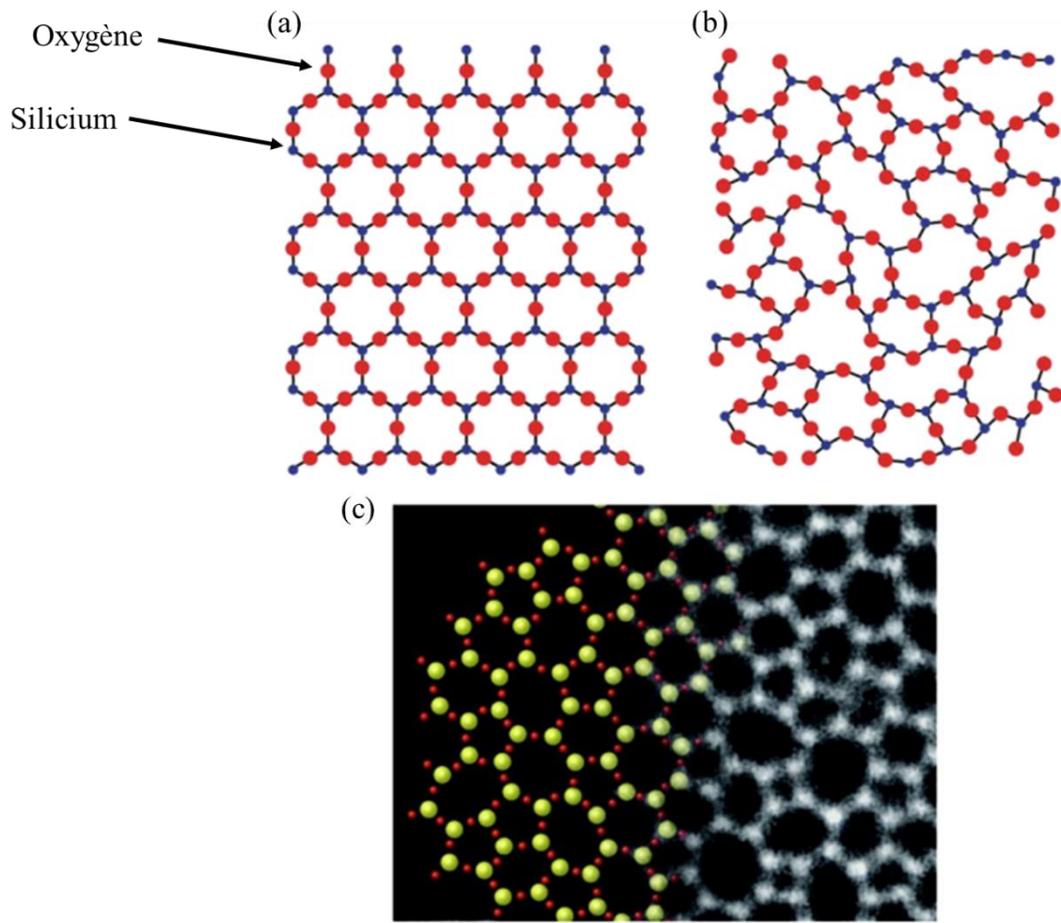


Figure 15: Représentation bidimensionnelle d'un réseau 3D SiO₂ de (a) cristaux et (b) de verre modifié de Zachariasen – (c) Image expérimentale ADF-STEM (pour « Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Beam) de la silice amorphe 2D d'après Huang *et al.* [42].

En accord avec la théorie, il convient alors de classer les oxydes selon leur rôle au sein du réseau vitreux, nous retrouvons ainsi :

- Les oxydes formateurs : oxydes simples qui peuvent conduire à la formation d'un verre seul tels que les oxydes SiO₂, GeO₂, B₂O₃, As₂O₃, P₂O₅ *etc.* Généralement, on retrouve ces cations au sein d'unités géométriques oxygénées triangulaires ou tétraédriques.
- Les oxydes modificateurs : oxydes principalement d'alcalins ou d'alcalino-terreux. Ils ne peuvent pas former de verre à eux seuls, mais contribuent à la dépolymérisation (désordre) du réseau d'oxydes formateurs par la création d'oxygènes non-pontants. Nous retrouvons par exemple les oxydes Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, BaO, SrO *etc.* Généralement, les cations concernés se trouvent au sein de sites oxygénés présentant une coordinence plus élevée (~ 6 – 7).
- Les oxydes intermédiaires : oxydes qui, selon la composition chimique du verre, peuvent jouer le rôle de formateurs ou de modificateurs. En tant que formateurs, les oxydes intermédiaires

vont généralement renforcer la réticulation du réseau vitreux et au contraire, ils vont dépolymériser le réseau vitreux lorsqu'ils jouent le rôle de modificateurs. Nous pouvons citer en guise d'illustration les oxydes Al_2O_3 , Ga_2O_3 , ZnO , PbO , CdO , TiO_2 etc.

d. 3D Continuous Random Network (1938).

Warren et Biscoe [43] ont ensuite étendu la théorie de Zachariasen aux systèmes multicomposants contenant des oxydes modificateurs. Cette représentation est connue sous le nom de modèle « 3D Continuous Random Network » (CRN). Dans un réseau silicate par exemple, l'introduction des ions alcalins a pour effet de rompre les liaisons covalentes $\text{O} \equiv \text{Si} - \text{O}_b - \text{Si} \equiv \text{O}$ du réseau dont l'oxygène central est dit pontant (O_b pour « bridging oxygen ») afin de former des liaisons à caractère ionique contenant des oxygènes non - pontants (NBOs pour « Non-Bridging Oxygens ») de la forme $\text{Si} - \text{O}_{nb}^- \text{Na}^+$. La **Figure 16** illustre les ions sodium Na^+ entourés par le squelette de tétraèdres oxygénés silicates dont certains ions O_{nb}^{2-} sont non-pontants.

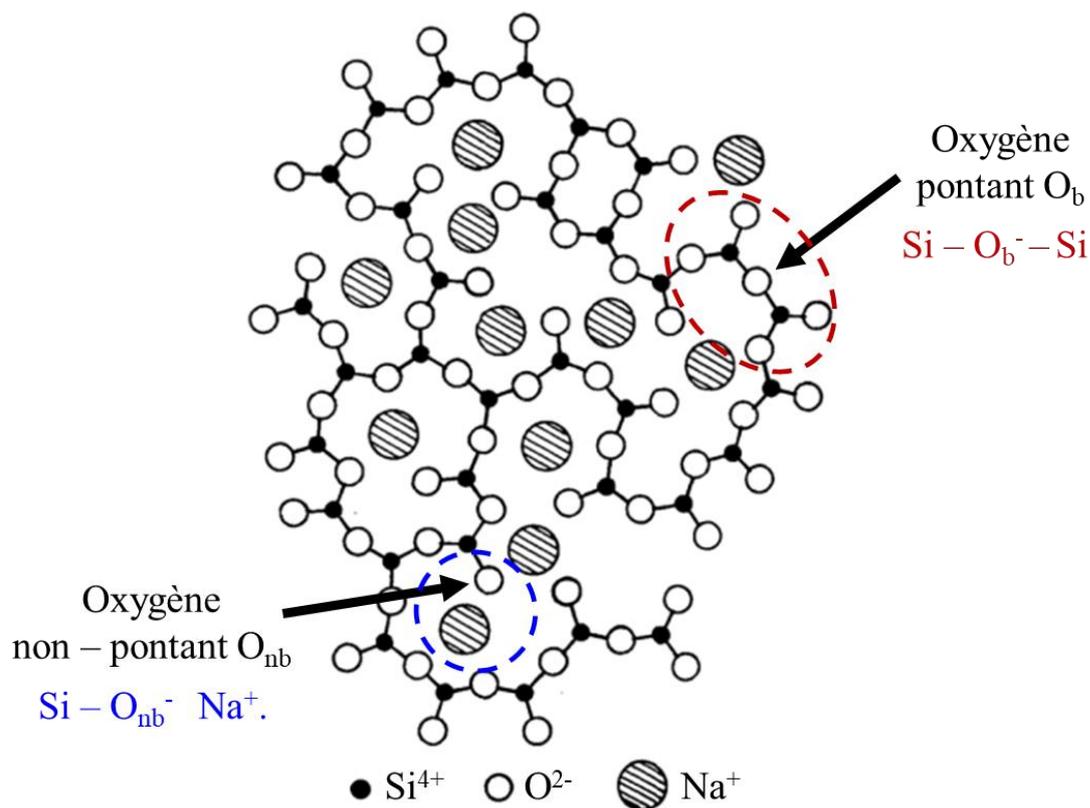


Figure 16: Représentation schématique en deux dimensions de la structure d'un verre de silicate de Na [43].

e. La théorie du champ de force de Dietzel (1942)

En 1942, Dietzel [44] a étendu la théorie de Goldschmidt en proposant que ce n'est pas seulement la taille d'un ion qui régit la formation du verre, mais aussi ses propriétés électroniques telles que sa charge,

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

son rayon ionique ou encore sa polarisabilité. Dietzel a introduit la notion de **champ de force du cation** généralement appelé « cationic field strength » (CFS) :

$$\text{CFS} = \frac{Z}{r^2} \quad (\text{Eq. 43})$$

Avec Z la charge du cation et r la distance entre le cation et l'oxygène. Ce critère a en outre permis de classer les cations en différentes catégories, c'est-à-dire les *(i)* formateurs de réseau *(ii)* les modificateurs de réseau et *(iii)* les intermédiaires. Comme le montre le **Tableau 4** (colonne avec un trait large), on retrouve alors les formateurs de réseau qui présentent un $\text{CFS} = 1,4 - 2,0$; les modificateurs de réseau avec un $\text{CFS} = 0,1 - 0,4$ et les intermédiaires avec $\text{CFS} = 0,5 - 1,0$.

Tableau 4: Classification des cations selon leur champ de force [44]. Le champ de force des cations est présenté dans le cadre ayant un trait large.

Element	Wertigkeit z	Ionradius (KZ = 6) r	Ionabstand a für KZ = 6	wirkl. Koor- dinationszahl KZ	a für wirkl. KZ	Feldstärke z/r^2	elektr. Potential z/r	Feldstärke im Abstand der Anions z/a^2
K	1	1,33	2,65	8	2,77	0,56	0,75	0,13
Na	1	0,98	2,30	6	2,30	1,04	1,02	0,19
Li	1	0,78	2,10	6	2,10	1,65	1,28	0,23
Ba	2	1,43	2,75	8	2,86	0,98	1,40	0,24 ₅
Pb	2	1,32	2,64	8	2,74	1,15	1,51	0,27
Sr	2	1,27	2,59	8	2,69	1,24	1,57	0,28
Ca	2	1,06	2,38	8	2,48	1,78	1,88	0,33
Mn	2	0,91	2,23	6	2,23	2,42	2,2	0,40
Fe	2	0,83	2,15	6	2,15	2,90	2,4	0,43
Zn	2	0,83	2,15	4	2,03	2,90	2,4	0,49
Mg	2	0,78	2,10	6	2,10	3,3	2,6	0,45
				4	1,96			0,53
Zr	4	0,87	2,19	8	2,28	5,3	4,6	0,77
Be	2	0,34	1,66	4	1,53	17,4	5,9	0,86
Fe	3	0,67	1,99	6	1,99	6,7	4,5	0,76
				4	1,88			0,85
Al	3	0,57	1,89	6	1,89	9,2	5,3	0,84
				4	1,77			0,96
Ti	4	0,64	1,96	6	1,96	9,8	6,3	1,04
B	3	0,20	1,52	4	1,50	75	15	1,34
				3	1,36			1,63
Si	4	0,39	1,71	4	1,60	26	10	1,57
P	5	0,34	1,66	4	1,55	44	15	2,1

f. Critères de Sun (1947)

Sun [45] proposa de s'appuyer sur la nature des liaisons, et plus précisément les énergies de liaisons cation – oxygène pour expliciter la capacité à former un verre. Plus les liaisons sont dites fortes, plus il apparaît difficile de les réarranger dans la masse fondue afin de cristalliser. Cela facilite donc la formation du verre. Ainsi, le calcul de la force de liaison simple cation – oxygène, abrégé SBS pour « Single Bond Strength » a également permis de diviser les cations en formateurs de verre ($\text{SBS} > 80 \text{ kcal.mol}^{-1}$), modificateurs ($\text{SBS} < 60 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et intermédiaires ($60 \text{ kcal.mol}^{-1} \leq \text{SBS} \leq 80 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

g. Modified Random Network theory de Greaves (1985)

C'est en 1985 que Greaves [47] a introduit la notion de « Modified Random Network theory » (MRN) dans les verres. Cette théorie indique que le réseau vitreux est divisé en différentes zones respectivement riches en formateurs et en modificateurs de réseau. Les modificateurs de réseaux forment des canaux de percolation autour desquels sont connectés les NBOs appartenant au réseau silicate (**Figure 17**). Cette théorie a notamment été largement employée pour discuter des propriétés de transports et de migrations ioniques dans les verres [48].

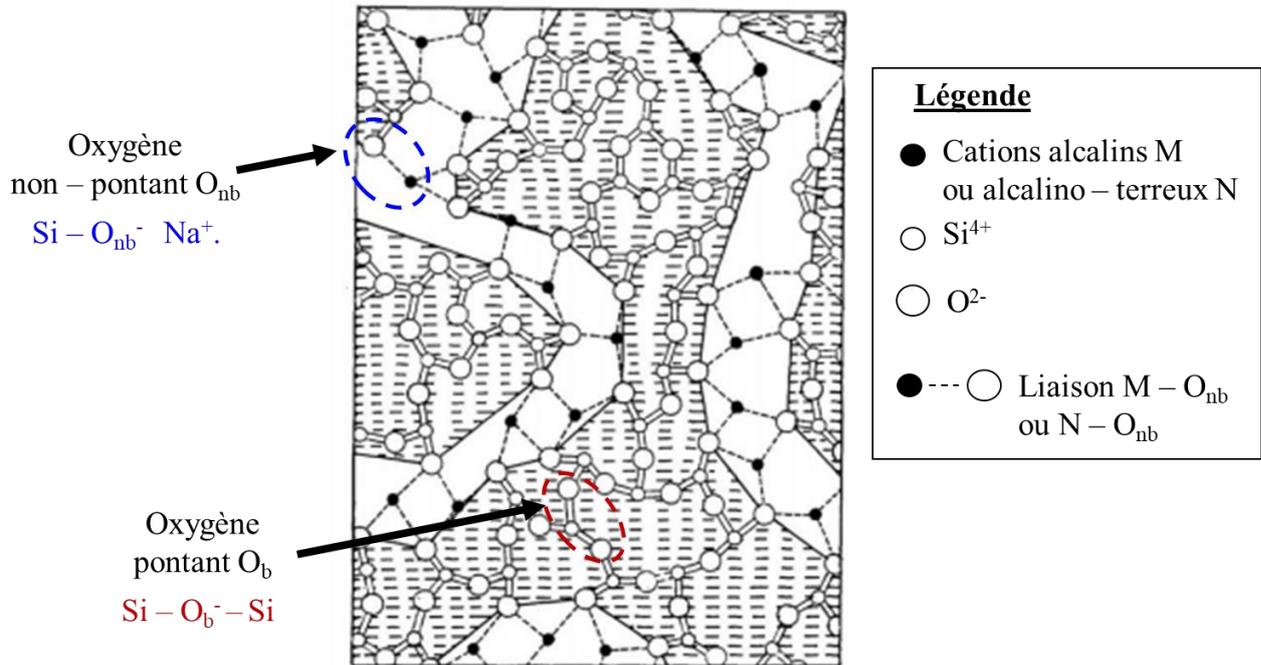


Figure 17: Illustration du concept des chemins de percolations dans un réseau silicates dans lequel des ions modificateurs sont introduits [47].

Les différentes théories présentées au sein de cette section permettent d'introduire des notions relatives à la structure des verres au niveau local. Nous nous appuyerons sur certaines d'entre elles au cours des prochains chapitres afin de décrire les relations compositions – structure – propriétés des verres étudiés.

E. Éléments de théorie sur les propriétés optiques des matériaux vitreux

i. Fenêtre de transmission

La fenêtre de transparence d'un verre optique est une de ses propriétés majeures. Elle caractérise le domaine spectral pour lequel aucune absorption intrinsèque ou extrinsèque n'est observée de manière significative. En d'autres termes, seules les propriétés de réfraction et de diffusion interviennent au passage de la lumière au sein du matériau. La fenêtre est délimitée par la coupure aux basses longueurs

d'onde causée par les transitions électroniques du matériau tandis que celle aux hautes longueurs d'onde est due à l'absorption multiphonon liée aux vibrations moléculaires. L'origine de ces deux coupures sera examinée plus en détail ci-dessous. La **Figure 18** présente le spectre de transmission optique de plusieurs familles de verre. On note que les verres à base d'oxydes de métaux lourds (GeO_2 , Ga_2O_3 , TeO_2 , PbO ...) présentent une transmission étendue dans l'infrarouge jusqu'à $\sim 5 - 6 \mu\text{m}$. La raison du décalage de la coupure infrarouge selon les matériaux sera discutée plus loin.

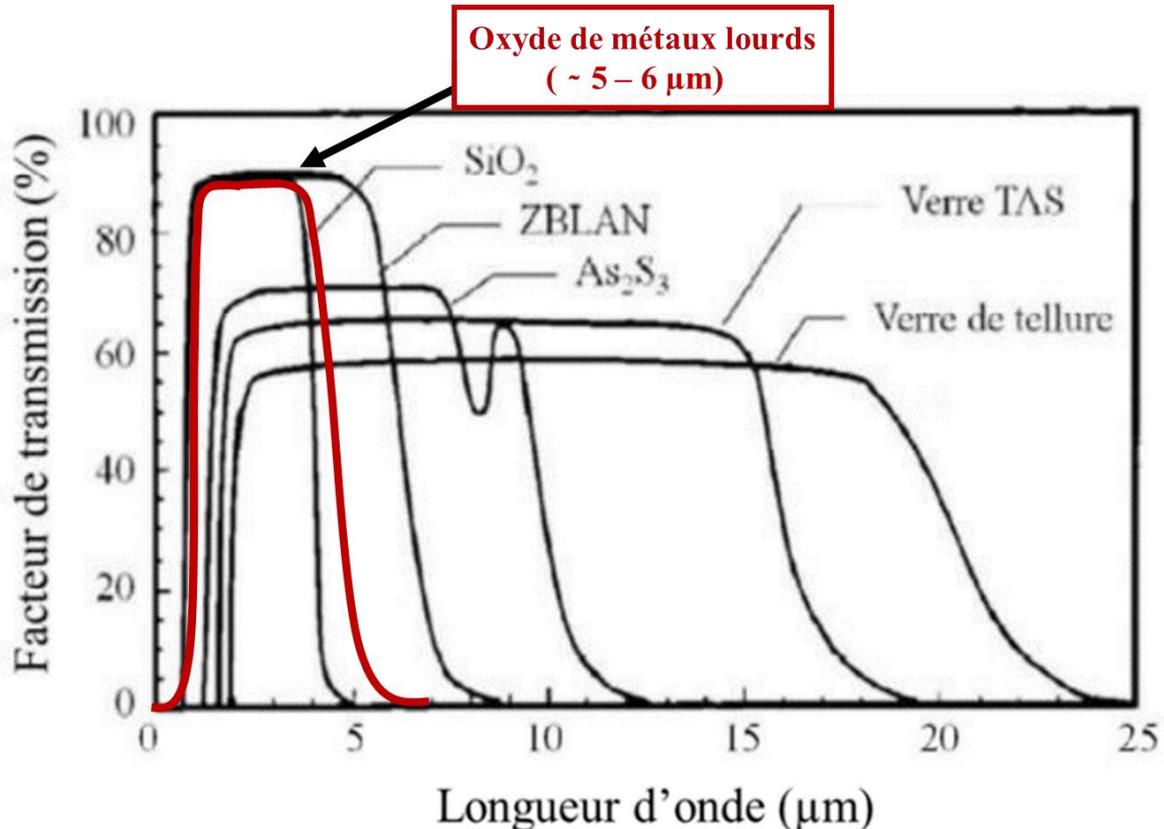


Figure 18: Domaine de transparence de différentes familles de verres. La fenêtre de transparence des oxydes de métaux lourds est présentée en rouge.

La coupure aux courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire aux énergies importantes est caractéristique de la structure électronique des atomes composant la matrice vitreuse. En effet, la liaison chimique résulte du recouvrement de deux orbitales atomiques formant ainsi des orbitales moléculaires (OM) alors occupées par les électrons de valence des atomes considérés. On observe alors les OM dites liantes, généralement de plus basses énergies et les orbitales dites anti-liantes de plus hautes énergies. Cependant, à l'échelle macroscopique d'un verre, ces niveaux énergétiques forment une continuité de niveaux appelés bandes d'énergie. On parle de bande de valence pour la bande basse énergie et de bande de conduction pour la bande haute énergie. Dans le cas de matériaux vitreux isolants ou semi-conducteurs, ces bandes sont alors séparées par une bande interdite (souvent appelée « bandgap » en anglais). Cependant, contrairement aux solides cristallins, la notion de bandgap diffère en raison du désordre structural des matériaux vitreux. En effet, les verres présentent des états électroniques localisés

intermédiaires dans la bande interdite entraînant l'apparition d'un spectre d'absorption aux basses longueurs d'onde divisé en deux zones distinctes : la zone d'Urbach et la zone de Tauc. Au sein de la zone d'Urbach, on retrouve des transitions électroniques entre états localisés. Dans la zone de Tauc, on peut observer des transitions électroniques directement entre la bande de valence et la bande de conduction [49]. La **Figure 19** ci-dessous présente de façon schématique les différentes régions.

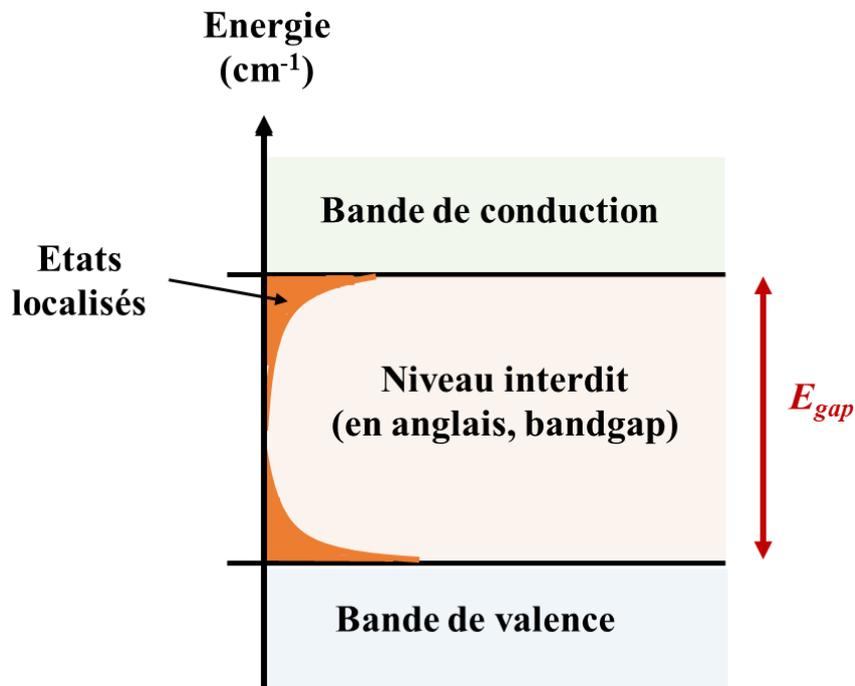


Figure 19: Schéma simplifié des bandes de valence, de conduction et des états localisés illustrant les différentes régions caractéristiques des transitions électroniques dans les matériaux vitreux.

De manière empirique, le gap d'énergie E_g est défini comme la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction (première bande d'énergie vide) sans tenir compte des états localisés. Dans le cas où la valeur du gap d'énergie E_g est suffisamment faible, des électrons situés dans la bande de valence peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour passer dans la bande de conduction créant des paires électron-trou. Ceci peut se produire lorsque les photons ont une énergie suffisante pour permettre aux électrons de franchir cette bande interdite, ils sont alors absorbés par la matrice vitreuse. Cette absorption définit la limite de transmission aux courtes longueurs d'onde et peut être déterminée en utilisant la relation suivante :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \text{ (Eq. 44)}$$

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

Avec E_g l'énergie du gap (eV), h la constante de Planck en (eV.s) , c la vitesse de la lumière (m.s⁻¹) et enfin λ la longueur d'onde (m).

La coupure multiphonon est quant à elle caractéristique des harmoniques de résonances vibrationnelles du réseau vitreux. On peut ainsi faire l'analogie entre la liaison chimique et l'oscillateur harmonique dont la fréquence de résonance ν est caractérisée par sa masse réduite μ calculée à partir de chacune des masses atomiques m_x des différents atomes constituant la liaison ainsi que de la force de liaison cation – anion notée k :

$$\nu = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{0,5} \text{ (Eq. 45) avec } \frac{1}{\mu} = \sum \frac{1}{m_x}$$

Par conséquent, une fréquence de résonance minimale permettra une transmission plus étendue dans le domaine infrarouge. Autrement dit, les verres ayant des atomes lourds avec des forces de liaisons faibles tels que les verres de chalcogénure par exemple verront leur résonance vibrationnelle survenir à plus basse fréquence et ainsi déplacer la coupure de transmission infrarouge vers de plus grandes longueurs d'onde. Par exemple, on observe sur la **Figure 18** qu'un verre oxyde tel que la silice présente une coupure IR limitée jusqu'à $\sim 2 - 3 \mu\text{m}$. Le décalage de transmission IR des verres d'oxyde de métaux lourds est caractéristique de la masse plus élevée des composés (Ga_2O_3 , GeO_2 , TeO_2 etc.) par rapport à la silice, ce qui étend un peu plus la transmission jusqu'à $\sim 5 - 6 \mu\text{m}$. Le verre ZBLAN (ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 et NaF) est un verre de fluorure classique à base de ZrF_4 (masse élevée) transmettant un peu plus loin dans l'infrarouge autour de $\sim 7 \mu\text{m}$. Les verres de chalcogénures As_2S_3 , TAS (Te – As – Se) et de tellures transmettent la lumière respectivement jusqu' à $\sim 10 \mu\text{m}$, $\sim 16 \mu\text{m}$, à $\sim 19 - 20 \mu\text{m}$ dans l'IR en raison de la masse plus élevée de leurs constituants.

ii. Pertes de Fresnel

Le maximum du facteur de transmission dans la zone de transparence du verre varie en fonction de la famille de verre en raison des pertes par réflexion généralement appelée pertes de Fresnel. Ces dernières interviennent sur chacune des deux interfaces de l'échantillon de verre et limitent ainsi le maximum de transmission optique des verres polis. Ces pertes sont caractérisées par la réflectivité R de chacune des deux interfaces qui dépendent de l'indice de réfraction du verre et conduisent à l'expression de la transmission :

$$T_0 = \frac{2n_0}{n_0^2 + 1} \text{ (Eq. 46)}$$

Avec T_0 la transmission maximale et n_0 l'indice de réfraction linéaire du verre à la longueur d'onde considérée. Par conséquent, les matériaux tels que les verres de chalcogénures sont généralement constitués d'ions présentant une polarisabilité atomique importante (As, Se, Te) ce qui leur confère donc

un indice de réfraction élevé. Ainsi, ces verres présentent des pertes de Fresnel importante ce qui limite généralement le maximum de transmission aux alentours de ~ 60 – 70 %. Au contraire, un verre de silice (SiO₂) présentant un indice de réfraction linéaire d'environ 1,46 à 532 nm présentera une transmission maximale autour de ~ 94 %.

iii. L'indice de réfraction

On rappelle que l'indice de réfraction du milieu $n(\lambda)$ est défini comme le ratio de la célérité de la lumière dans le vide sur sa vitesse $v(\lambda)$:

$$n(\lambda) = \frac{c}{v(\lambda)} \quad (\text{Eq. 47})$$

De manière générale, l'indice de réfraction diminue lorsque la longueur d'onde augmente lorsque l'on se place dans une fenêtre de transmission. La relation semi – empirique de Sellmeier présentée ci – dessous permet de modéliser la dépendance de la partie réelle de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde λ , et donc d'obtenir l'indice de réfraction approché pour chaque longueur d'onde modélisée.

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i^2} \quad (\text{Eq. 48})$$

Les paramètres B_i et C_i représentent l'amplitude et la longueur d'onde de la résonance respectivement. Les résonances (*i.e.* les transitions électroniques) correspondent principalement à l'excitation des dipôles noyau/électrons ou cations/anions au sein du matériau vitreux. Ces phénomènes de résonances peuvent également apparaître en raison d'impuretés chimiques tels que des éléments métalliques par exemple. Ces derniers seront discutés ci-après dans le manuscrit. Par conséquent, la modélisation de Sellmeier reste valable loin de toute bande d'absorption. Dans le cadre des travaux présentés dans ce travail, l'indice de réfraction sera modélisé pour des valeurs allant de i allant de 1 à 2, soit :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1^2} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2^2} \quad (\text{Eq. 49})$$

Le nombre d'Abbe, noté v_d , est une valeur généralement utilisée pour caractériser la dispersion d'un verre transparent tenant compte des indices de réfraction linéaire dans le domaine du visible. Il permet de comparer le matériau étudié à des matériaux vitreux de référence dont la plupart sont des verres commerciaux. Il peut être calculé en utilisant la relation suivante :

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (\text{Eq. 50})$$

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

Avec n_d , n_F et n_C désignant les indices de réfraction aux longueurs d'onde $\lambda_d = 589,3$ nm, $\lambda_F = 486,1$ nm et $\lambda_C = 656,3$ nm correspondant respectivement à la raie D du sodium, la raie F de l'hydrogène et la raie C de l'hydrogène.

iv. Coefficient d'absorption et atténuation

Le coefficient d'absorption α d'un milieu transparent dispersif traduit la relation de proportionnalité existant entre l'épaisseur (e) traversée par la lumière et la variation de son intensité (I). Ce dernier regroupe tous les phénomènes intervenant au cours de la propagation d'une onde lumineuse dans un verre, c'est-à-dire les informations relatives aux absorptions et aux diffusions. Le calcul du coefficient d'atténuation renseigne notamment sur la qualité optique de l'échantillon de verre. Il intervient dans la loi de Beer – Lambert qui s'écrit comme suit :

$$dI = -I \alpha \text{ de (Eq. 51)} \Leftrightarrow I(\lambda, e) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha e) \text{ (Eq. 52)}$$

Avec $I(\lambda, e)$ l'intensité lumineuse après traversée d'une épaisseur e (cm) à la longueur d'onde λ , α le coefficient d'absorption (cm^{-1}), et $I_0(\lambda)$ l'intensité initiale à la longueur d'onde λ . En pratique, on peut calculer α en cm^{-1} en utilisant la relation ci-dessous :

$$\alpha(\lambda) = \frac{-1}{e} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \text{ (Eq. 53)}$$

La relation ci-dessous permet en outre de passer du coefficient d'absorption (cm^{-1}) à l'atténuation (dB.m^{-1}) dans le cas idéal sans phénomène de diffusion en utilisant la relation suivante :

$$\alpha_{\text{dB.m}^{-1}}(\lambda) = \frac{10}{e} \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{\frac{10}{e} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\ln(10)} \cdot 100 = 434,4 \alpha_{\text{cm}^{-1}} \text{ (Eq. 54)}$$

On utilisera cette relation afin d'obtenir une idée très approximative et sous-estimée des pertes optiques envisageables sur les fibres.

4. Généralités sur les fibres optiques

Cette partie consiste à présenter les propriétés et les caractéristiques générales des fibres optiques. Les différents procédés d'élaboration ainsi que les conditions opto – géométriques nécessaires au guidage de la lumière seront présentés.

A. Introduction

De manière simpliste, une fibre optique peut être décrite comme un milieu diélectrique transparent capable de guider la lumière d'un point A à un point B en utilisant le phénomène de réflexion totale. Ce phénomène a été mis en évidence en 1841 par Daniel Colladon [50] qui démontra que la lumière peut se propager dans l'eau en jaillissant d'une fontaine dite « lumineuse ». Comme le montre la **Figure 20**, la lumière est confinée par réflexion interne totale du tube jusqu'au jet d'eau formant un flux incurvé.

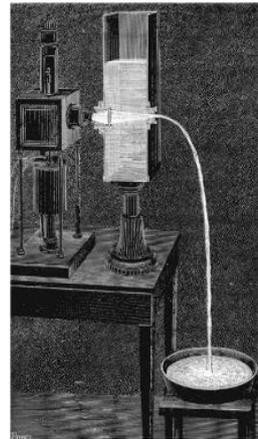


Figure 20: La Fontaine lumineuse de D. Colladon (1841)

B. Description du phénomène de réflexion totale interne

En vertu de l'expérience présentée précédemment, il apparaît important de décrire plus précisément le phénomène de réflexion totale interne. Considérons deux milieux diélectriques non absorbants (*i.e.* transparents) homogènes, isotropes, non chargés et non conducteurs séparés par un dioptre. Les deux milieux 1 et 2 sont de natures différentes, ce qui par conséquent se traduit par des indices de réfraction différents n_1 et n_2 . Lorsqu'un faisceau lumineux incident heurte le dioptre, ce dernier se sépare alors en deux faisceaux dont une partie est partiellement (*i*) réfléchi et partiellement (*ii*) réfracté. Ce phénomène est illustré sur la **Figure 21** où θ_i , θ_r et θ_t correspondent respectivement aux angles des rayons incidents, réfléchis et réfractés respectivement par rapport à la normale au dioptre tracée en ligne pointillée.

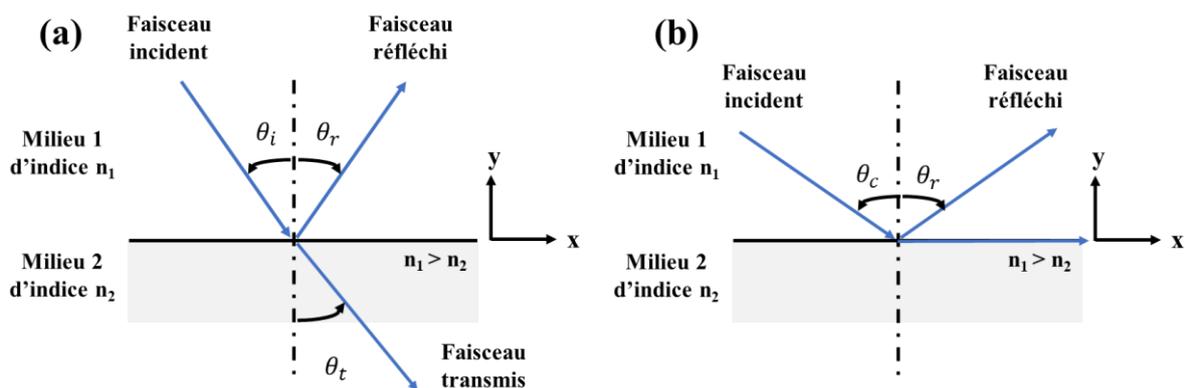


Figure 21: Schéma représentant les rayons incidents, réfléchis et réfractés sur une interface (dioptre) avec (a) $\theta_i < \theta_c$ et (b) $\theta_i = \theta_c$ la droite en pointillées correspond à la normale au dioptre.

L'expression de la conservation des composantes tangentes du champ électrique E permet de formuler ainsi les trois lois de Snell – Descartes, à savoir que (*i*) les rayons incidents, réfléchis et réfractés sont dans un même plan appelé le plan d'incidence défini par le rayon incident et la normale

au dioptre, (ii) l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence et (iii) l'angle du rayon réfracté avec la normale au dioptre est lié à l'angle d'incidence par la relation suivante :

$$n_1 \sin(\theta_i) = n_2 \sin(\theta_r) \text{ (Eq. 55)}$$

Le phénomène de réflexion totale apparaît lorsque le rayon incident provenant du milieu d'indice n_1 est totalement réfléchi, c'est-à-dire lorsque l'angle d'incidence du rayon réfracté θ_r prend une valeur supérieure ou égale à 90° . Ce phénomène se présente lorsque l'angle du faisceau incident est supérieur ou égal à un angle minimal θ_c appelé l'angle critique. La **relation 56** décrite précédemment devient alors :

$$n_1 \sin(\theta_c) = n_2 \Leftrightarrow \theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \text{ (Eq. 56)}$$

Comme nous le verrons dans la section suivante, ce phénomène est responsable du guidage de la lumière dans les fibres optiques.

C. Introduction aux différents types de fibres optiques

Avant de décrire les conditions nécessaires au guidage des rayons lumineux dans les fibres optiques, introduisons tout d'abord la structure des fibres optiques communément reportées dans la littérature [51], [52]. Généralement, elles se décomposent en trois catégories principales:

- Les fibres optiques mono-indice, constituées d'un seul matériau au sein duquel la lumière est guidée par réflexion totale interne entre le verre et l'air.
- Les fibres à saut d'indice, constituées d'un matériau de cœur entouré d'une gaine. Les fibres à saut d'indice peuvent se subdiviser en deux principales sous-catégories, appelées fibres monomode (**Figure 22a**) et multimodes (**Figure 22b**). Pour ces fibres, l'indice de réfraction du verre de cœur est supérieur à l'indice de réfraction de la gaine.
- Les fibres à gradient d'indice, constituées d'un matériau de cœur entouré d'une gaine. Ces fibres à gradient d'indice peuvent similairement aux fibres à saut d'indices se subdiviser en deux principales sous-catégories, appelées fibres monomode et multimodes. À la différence que pour les fibres à gradients d'indice, l'indice de réfraction décroît depuis l'axe optique jusqu'à atteindre la valeur d'indice de la gaine (**Figure 22c**).
- Les fibres optiques dites microstructurées sont par exemple constituées par un agencement périodique ou pas d'inclusions (des trous d'air par exemple) entourant le cœur : la lumière est guidée dans ce cœur dont l'indice est supérieur à l'indice moyen du milieu qui l'entoure. On peut citer en guise d'illustration les fibres à cœur suspendu [53].

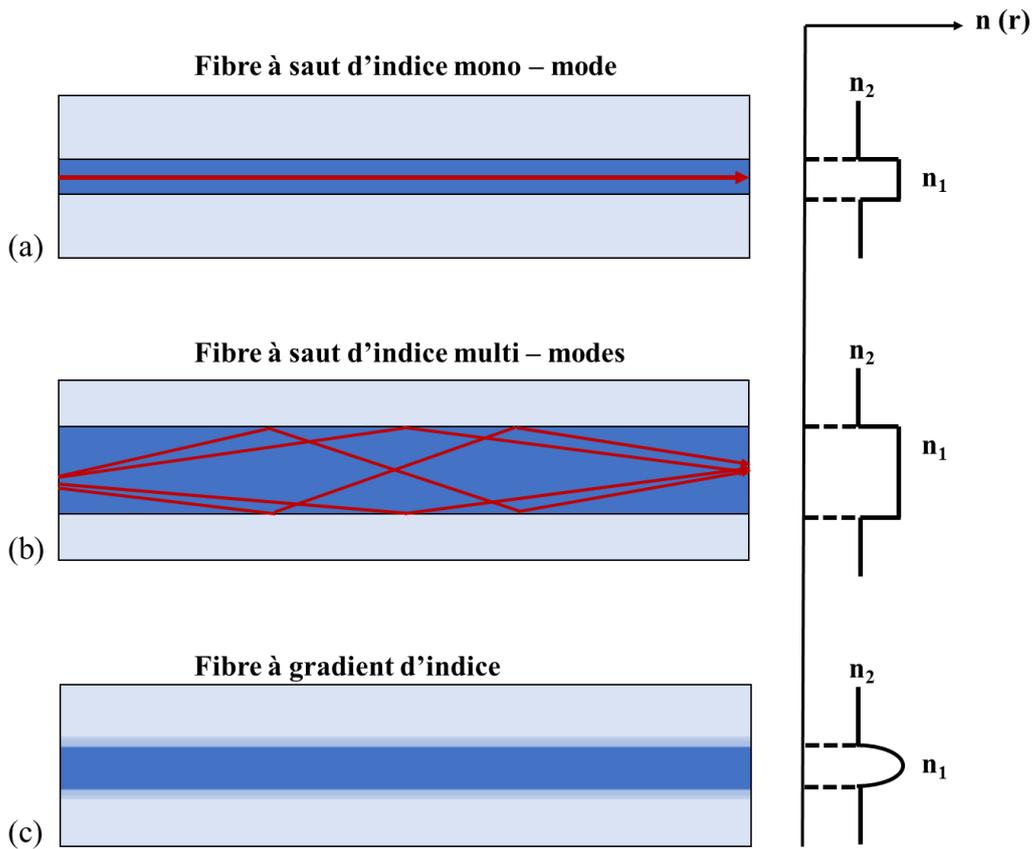


Figure 22: Schéma présentant les différents profils d'indice des fibres conventionnelles, à savoir les fibres à saut d'indice (a) monomode et (b) multimodes ainsi que (c) les fibres à gradient d'indice.

D. Injection et propagation de la lumière dans une fibre optique

Cette section se propose d'aborder quelques notions décrivant les conditions opto – géométriques et physiques nécessaires pour la propagation de la lumière au sein de fibres optiques traditionnelles à saut d'indices.

i. Injection des faisceaux lumineux dans les fibres

Comme présenté dans la partie précédente, un rayon lumineux est guidé dans les fibres optiques par une succession de réflexions totales à l'interface du cœur et de la gaine. Par ailleurs, une condition supplémentaire exige qu'un rayon lumineux soit guidé si et seulement si ce dernier parvient à l'entrée de la fibre sous incidence normale dans un cône d'acceptance défini par l'angle $2\theta_{max}$. Les rayons ne se trouvant pas dans ce cône sont progressivement perdus par réfraction dans la fibre. La **Figure 23** ci-dessous présente ces phénomènes :

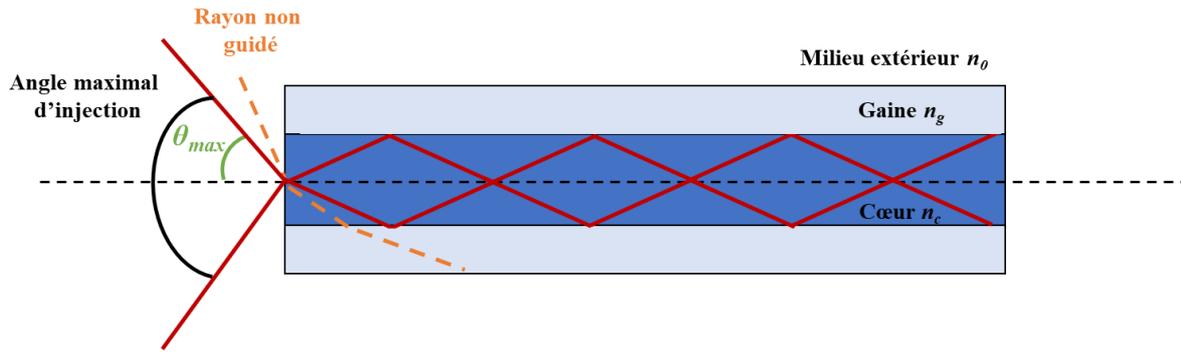


Figure 23: Schéma du principe de propagation de la lumière dans les fibres optiques illustrant les conditions opto – géométriques nécessaires pour le guidage d'un rayon lumineux.

D'un point de vue géométrique, l'angle maximum d'injection θ_{\max} est alors défini en fonction de l'indice de réfraction linéaire du cœur n_c , de la gaine n_g et du milieu matériel autour de la fibre n_0 . Il s'écrit par la relation :

$$\theta_{\max} = \arcsin\left(\frac{(n_c^2 - n_g^2)}{n_0}\right) \text{ (Eq. 57)}$$

Les rayons lumineux se situant à l'extérieur du cône d'angle maximum $2\theta_{\max}$ ne seront alors pas guidés dans la fibre. Pour une fibre optique ayant une structure de type cœur – gaine à saut d'indice, on utilise généralement l'ouverture numérique (O.N.) définie par la relation suivante :

$$\text{O. N.} = \sin(\theta_{\max}) = \sqrt{\frac{n_c^2 - n_g^2}{n_0}} \text{ (Eq. 58)}$$

D'un point de vue expérimental, plus l'ouverture numérique d'une fibre optique est grande et plus l'injection de la lumière au sein de celle-ci sera aisée.

ii. Modes de propagation des rayons lumineux

En considérant une fibre optique à gradient d'indice (GRIN pour « Graded Index ») pour laquelle le cœur présente un indice de réfraction variant peu le long du trajet optique, l'évolution spatio-temporelle des champs électriques et magnétiques est décrite par les équations de Maxwell et les conditions limites imposées par le profil géométrique de la fibre optique. La propagation linéaire du champ électrique obéit à l'équation d'Helmholtz présentée ci-dessous [54] :

$$\nabla^2 U + n^2(r)k_0^2 U = 0 \text{ (Eq. 59)}$$

avec $k_0 = 2\pi\lambda^{-1}$ et $n(r)$ l'indice de réfraction selon la position dans la fibre. Cette équation est respectée dans les deux régions d'une fibre optique à saut d'indices, c'est-à-dire dans le cœur et dans la gaine. En se plaçant en coordonnées cylindriques, les modes guidés U se déplaçant dans une direction z le long de la fibre dépendent alors des coordonnées classiques r ; ϕ et z , soit $U(r, \phi, z)$ avec une certaine constante

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

de propagation β tel que la dépendance des modes de propagation soit de la forme $\exp(-i\beta z)$. Ces derniers sont périodiques selon l'angle ϕ avec une période de 2π de sorte qu'ils prennent une forme harmonique $\exp(-il\phi)$ avec l un entier pouvant prendre des valeurs égales à $0, \pm 1, \pm 2$ etc. On peut donc réécrire la fonction U comme une fonction découplée de r, ϕ et z , c'est-à-dire:

$$U(r, \phi, z) = u(r) \exp(-il\phi) \exp(-i\beta z) \text{ (Eq. 60)}$$

Après remplacement des termes $U(r, \phi, z)$ et réécriture de l'équation 59, cela conduit ainsi à deux équations différentielles décrivant l'évolution des modes guidés dans la fibre optique. On retrouve ci-dessous l'expression des modes dans le cœur (Eq. 61) et dans la gaine (Eq. 62).

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + \left(\kappa_T^2 - \frac{l^2}{r^2} \right) u = 0 \text{ (Eq. 61)}$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \left(\gamma^2 + \frac{l^2}{r^2} \right) u = 0 \text{ (Eq. 62)}$$

Avec les quantités κ_T^2 et γ^2 sont alors définies de façon à ce que, pour des modes guidés, les nombres κ_T et γ soient réels :

$$\kappa_T^2 = n_c^2 k_0^2 - \beta^2 \text{ (Eq. 63)}$$

$$\gamma^2 = \beta^2 - n_g^2 k_0^2 \text{ (Eq. 64)}$$

Chaque mode présente une constante de propagation β_{mn} , une distribution de champ électromagnétique caractéristique dans le plan transversal et deux états de polarisation indépendants. L'onde est alors guidée si la constante de propagation est inférieure au nombre d'onde dans le cœur et supérieure au nombre d'onde dans la gaine, c'est-à-dire si la relation suivante est respectée :

$$n_g k_0 < \beta < n_c k_0 \text{ (Eq. 65)}$$

Avec $(n_g k_0)$ et $(n_c k_0)$ les plus hautes constantes de propagation autorisées dans la gaine et dans le cœur respectivement. Les solutions de ces deux équations différentielles appartiennent à la famille des fonctions de Bessel (non détaillée dans le cadre de ce manuscrit) et permettent de décrire l'évolution spatio-temporelle des champs électriques et magnétiques dans le cœur et dans la gaine. D'un point de vue physique, les paramètres κ_T et γ déterminent le taux de changement de $u(r)$ dans le cœur et dans la gaine. En d'autres termes, une plus grande valeur de κ_T signifie une plus grande oscillation de la distribution radiale dans le cœur alors qu'une plus grande valeur de γ signifie une décroissance plus rapide et donc une plus faible pénétration de l'onde dans la gaine. La somme de ces deux quantités élevée au carré est donc constante :

$$\kappa_T^2 + \gamma^2 = (n_c^2 - n_g^2) k_0^2 = (O.N.)^2 k_0^2 \text{ (Eq. 66)}$$

De sorte à ce que κ_T augmente, γ diminue ce qui implique que le champ pénètre plus loin dans la gaine. D'un point de vue pratique, on utilise généralement la fréquence normalisée qui est une réécriture de l'équation 66. Ce paramètre gouverne le nombre de modes guidés ainsi que les constantes de propagation pour une fibre à saut d'indice connue. Il s'exprime à l'aide du paramètre V :

$$V = 2\pi \frac{a}{\lambda} O.N. \text{ (Eq. 67)}$$

Avec a le rayon du cœur, λ la longueur d'onde et $O.N.$ l'ouverture numérique. Si le paramètre V est inférieur à 2,405 à une longueur d'onde λ , la fibre est considérée comme monomode. D'autre part si la valeur de V est très grande par rapport à 1, alors le nombre de modes M peut s'approximer par la relation :

$$M = \frac{1}{2} V^2 \text{ (Eq. 68)}$$

E. Procédés de fabrication des fibres optiques

D'après T. Guanming *et al.* [52], « l'approche la plus courante pour produire une fibre optique est l'étréage thermique à partir d'un modèle macroscopique à grande échelle d'un matériau appelé préforme ». Cette approche a été sélectionnée pour la mise en forme des fibres optiques. Ainsi, est décrit ci – après les méthodes généralement utilisées pour la fabrication des préformes de verre ainsi que le procédé d'étréage pour la fabrication de fibres optiques.

i. Exemples de procédés de fabrication de préformes

Les procédés les plus répandus pour la fabrication de préformes à saut d'indice sont présentés dans cette section. Les méthodes plus complexes à double ou triples creusets [49] ou encore d'extrusion [55] ne seront pas considérées, car elles apparaissent comme coûteuses et lourdes à mettre en place. De plus, ces méthodes apparaissent contraignantes pour la mise en forme de préformes à profils géométriques particuliers/complexes. Par ailleurs, le principe basé sur la déposition en phase vapeur modifiée (abrégée MCVD pour « Modified Chemical Vapor Deposition ») n'est pas détaillé puisque ce procédé n'est pas encore adapté aux compositions exotiques étudiées à travers ce manuscrit. Chacun des principaux procédés de fabrication est décrit ci – dessous.

- Barreau dans tube (« rod-in-tube ») : Le procédé barreau dans tube est le procédé le plus aisé à réaliser d'un point de vue expérimental. Pour cela, une préforme de verre est tout d'abord élaborée par la méthode traditionnelle fusion – trempe dans un moule aux dimensions et températures appropriées. Après un traitement de recuit thermique adapté, cette préforme est alors percée afin de former une cavité de diamètre et de profondeur souhaitée. Parallèlement à cette étape, une préforme de verre de composition de cœur est élaborée puis étirée selon le procédé préforme-vers-fibre de sorte à obtenir une baguette de verre de diamètre similaire à la

cavité préalablement réalisée. La baguette de cœur est ensuite insérée dans le tube de gaine. L'assemblage est enfin étiré sous forme de fibres ou de baguettes cœur – gaine. En effet, si nous désirons réaliser une fibre optique présentant un ratio cœur – gaine faible de sorte à obtenir une fibre monomode, alors nous pouvons étirer une baguette pour l'introduire dans une nouvelle préforme percée. Ce procédé peut ainsi être répété plusieurs fois jusqu'à atteindre la taille de cœur désirée. Cette méthode de fabrication est illustrée sur la **Figure 24** ci-dessous.

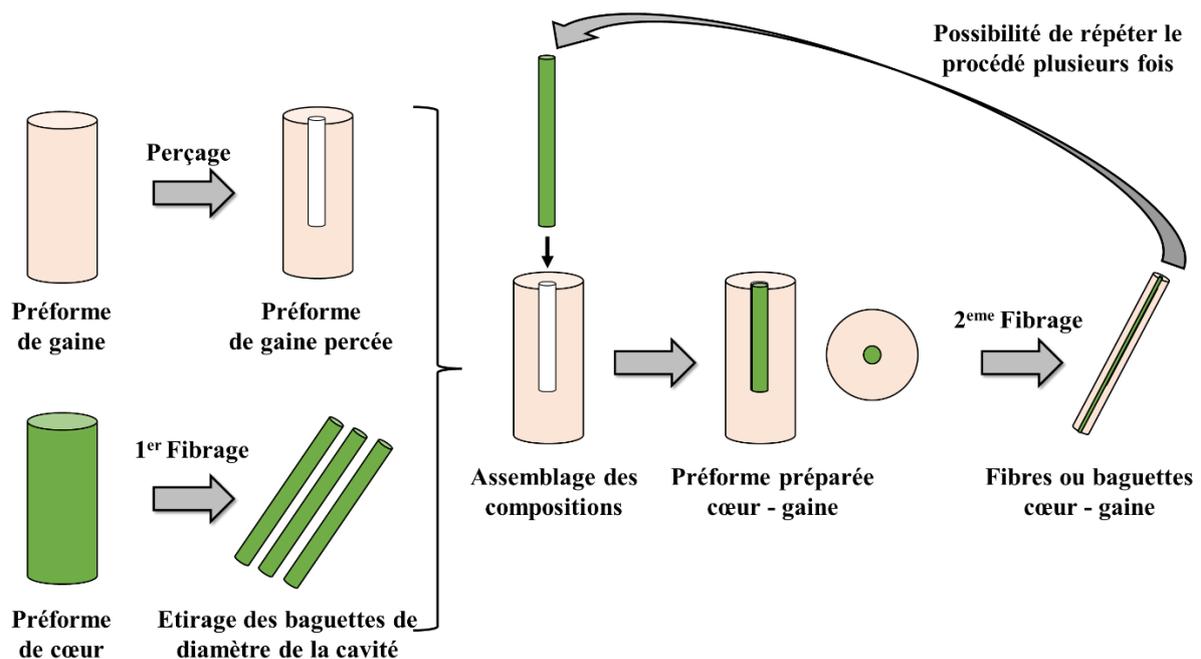


Figure 24: Description du procédé de fabrication de préforme cœur – gaine par le procédé « rod – in – tube ».

Cependant ce procédé requiert de s'attarder sur un point important : la gestion de l'interface entre le cœur et la gaine afin d'obtenir des pertes optiques minimales. En effet, une fois la baguette insérée, il peut toutefois résider des trous d'air aux interfaces qui peuvent ensuite former des bulles lors du fibrage. Par ailleurs, une cristallisation due à la présence de défaut à l'interface ou à la composition vitreuse peut apparaître et ainsi augmenter les pertes optiques. Par conséquent, la rugosité et la propreté du tube de gaine et du barreau de cœur apparaissent donc tout naturellement comme des paramètres critiques pour assurer la qualité optique des fibres. Des étapes de polissage [56] et d'attaque chimique sélective sont par exemple des procédés qui peuvent permettre d'améliorer l'état de surface des préformes.

- Coulée dans tube (« built – in – casting ») : La première étape de cette technique consiste à élaborer un tube de verre. Pour cela, la composition de gaine est tout d'abord coulée dans un moule cylindrique de diamètre désiré et préchauffé à une température adéquate. La partie extérieure du liquide en contact avec les parois du moule est généralement solidifiée plus rapidement que dans la partie centrale. Le moule est ainsi retourné un court laps de temps après la coulée afin d'éliminer la partie centrale de la préforme non solidifiée. La composition de cœur est ensuite directement versée dans le tube élaboré au sein du moule avant d'être placé au sein d'un four de recuit. Le principal avantage de cette méthode consiste à limiter la formation de défauts à l'interface comme la voie employée est de type liquide – liquide contrairement à la voie solide – solide du procédé barreau dans tube.

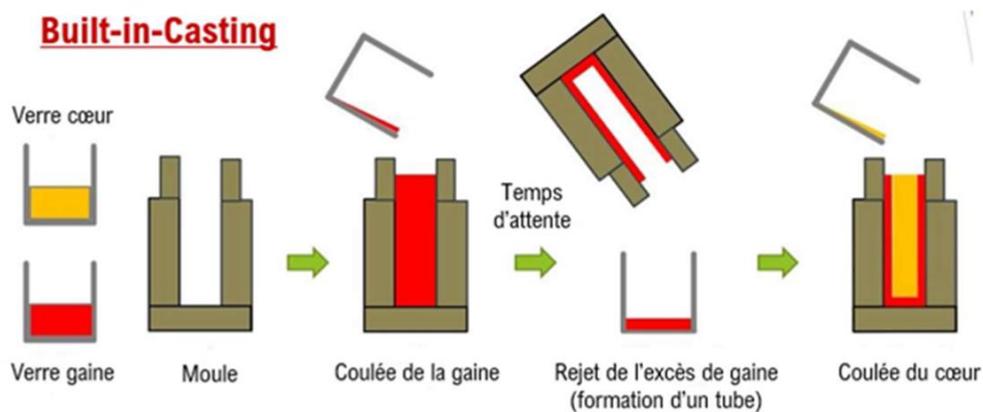


Figure 25: Description du procédé de fabrication de préforme cœur – gaine par le procédé « built – in – casting » [57].

Cependant ce procédé présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, le diamètre du cœur n'est pas constant tout au long de la préforme. En effet, le tube de gaine présente un côté plus épais selon le côté duquel le moule est retourné. Par conséquent, le cœur n'est généralement pas circulaire. Par ailleurs, le délai entre la coulée de la gaine, l'évacuation de l'excès de verre par renversement du moule et la coulée du verre de cœur apparaît comme complexe à gérer. La gestion du diamètre du tube apparaît également être un paramètre difficile à contrôler. Enfin, de l'air peut être emprisonné dans le verre de cœur au moment de sa coulée, ce qui peut entraîner la formation de bulles dans la fibre finale.

- Aspiration du cœur (« core suction ») : La technique repose sur l'aspiration du verre de cœur dans un tube de verre dont la composition chimique est celle de la gaine. Une des deux extrémités du tube est insérée dans le bain liquide dont la composition chimique est celle du verre de cœur. L'autre extrémité du tube est reliée à une pompe sous vide. L'aspiration du verre

de cœur le long du tube peut donc avoir lieu (**Figure 26**). Cette technique présente l'avantage de limiter les défauts à l'interface en passant par la voie solide – liquide. En revanche, elle est relativement peu répandue puisqu'elle impose d'une part un choix de gaine dont la température de transition vitreuse est nettement supérieure à celle du verre de cœur et d'autre part une résistance importante aux chocs thermiques.

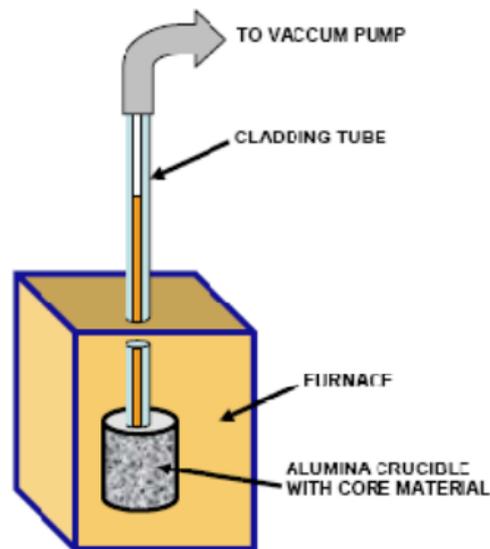


Figure 26: Illustration du procédé d'aspiration du verre de cœur pour la fabrication de préforme cœur – gaine.

- Moulage par rotation (« Rotational casting ») : Pour cette technique, les verres de cœur et de gaine sont portés à haute température, de l'ordre de leur température de synthèse. Le verre de gaine est ensuite coulé dans un moule préalablement préchauffé à une température adéquate. Ce dernier est ensuite placé sur un tour comme le montre la **Figure 27** qui va alors permettre la rotation du moule à une vitesse élevée de façon à former un tube en éliminant l'excès de liquide au centre du moule. Le verre de cœur est ensuite coulé dans le barreau de verre avant d'être placé au recuit. Cette technique présente l'avantage de former un tube avec un diamètre

constant. Cependant, elle peut apparaître difficile à mettre en place pour les verres présentant une viscosité importante.

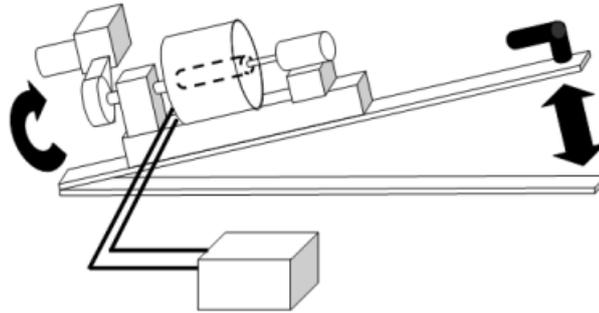


Figure 27: Illustration du procédé de rotation du moule permettant la fabrication du tube par le procédé « rotational casting ».

Cette sous – partie a présenté les principaux procédés utilisés pour la réalisation de préforme cœur – gaine. Au cours de ces travaux, nous avons opté pour l'utilisation des techniques de « barreau dans tube » et « coulée dans tube ». Ces dernières apparaissent moins contraignantes à mettre en place expérimentalement pour les premiers essais avec des compositions vitreuses originales.

ii. Approche préforme – vers – fibre

Intéressons – nous maintenant à l'obtention de fibres optiques par le procédé préforme – vers – fibre. La préforme est généralement un cylindre de verre à symétrie axiale dont le diamètre est de l'ordre de quelques millimètres à quelques centimètres et dont le volume détermine la longueur de la fibre produite. En effet, il y a conservation du volume V entre la préforme et la fibre :

$$V_{\text{préforme}} = V_{\text{fibre}} \text{ (Eq. 69)}$$

Une fois la préforme fabriquée par les procédés décrits dans la section précédente, la préforme est placée verticalement dans l'enceinte du four de la tour de fibrage. Généralement, nous plaçons la préforme de façon à ce que l'extrémité inférieure de la préforme soit placée à environ ~ 1 cm en dessous du point le plus chaud du four réfractaire. L'enceinte de fibrage est ensuite balayée pendant l'ensemble du procédé par un balayage de gaz ($\sim 2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) dans le but de limiter la présence d'air et d'humidité dans l'enceinte du four. Ici, il est important de noter que les extrémités du four ne sont pas fermées, ce qui, par conséquent, ne garantit pas une atmosphère sèche. Durant le chauffage, ce flux de gaz neutre permet d'homogénéiser la température au sein de l'enceinte grâce à sa conduction thermique. Pour les compositions élaborées, nous attachons généralement une masse de quelques grammes à l'extrémité de la préforme afin de faciliter la formation et la descente de la goutte. La préforme est ainsi chauffée lentement avec une rampe souhaitée généralement $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ puis $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à ce que le matériau se ramollisse et se déforme plastiquement sous la contrainte axiale, permettant ainsi l'étirage thermique en une fibre allongée. Le processus de fibrage est lancé. Une goutte de verre se forme et descend sous

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

l'effet de la gravité entraînant un fil de verre que l'on fixe sur le tambour d'enroulement. Durant le fibrage, la préforme est progressivement descendue pour permettre un apport constant de matière. Durant le fibrage, la préforme est progressivement descendue pour permettre un apport constant de matière. Les vitesses de descente de la préforme et la vitesse de rotation du tambour d'enroulement sont des données essentielles pour obtenir le diamètre de fibre souhaité. La relation suivante permet donc de calculer, en connaissant le diamètre de la préforme (φ_p) et en fixant la vitesse de descente de la préforme (v_p), la vitesse de rotation du tambour d'enroulement (v_f) pour obtenir le diamètre de fibre voulu (φ_f). En effet, sur un intervalle de temps sélectionné, la conservation du volume permet d'écrire :

$$\pi \left(\frac{\varphi_p}{2}\right)^2 v_p = \pi \left(\frac{\varphi_f}{2}\right)^2 v_f \text{ (Eq. 70)}$$

C'est – à – dire :

$$\varphi_p^2 v_p = \varphi_f^2 v_f \text{ (Eq. 71)}$$

Pour s'assurer de la valeur du diamètre de la fibre, deux mesureurs de diamètre XY sont placés sous le four et au-dessus de la poulie. Cette poulie est nécessaire pour mesurer ce qu'on appelle la tension appliquée sur la fibre. Cette tension prend une valeur comprise entre 10 et 20 g pour le développement d'une fibre d'oxydes lourds à base d'oxyde de gallium et de germanium. Le schéma de principe de la tour de fibrage est présenté sur la **Figure 28**. Notons que l'enrobeur et la lampe UV est deux accessoires qui ne sont pas encore installés sur la tour de fibrage.

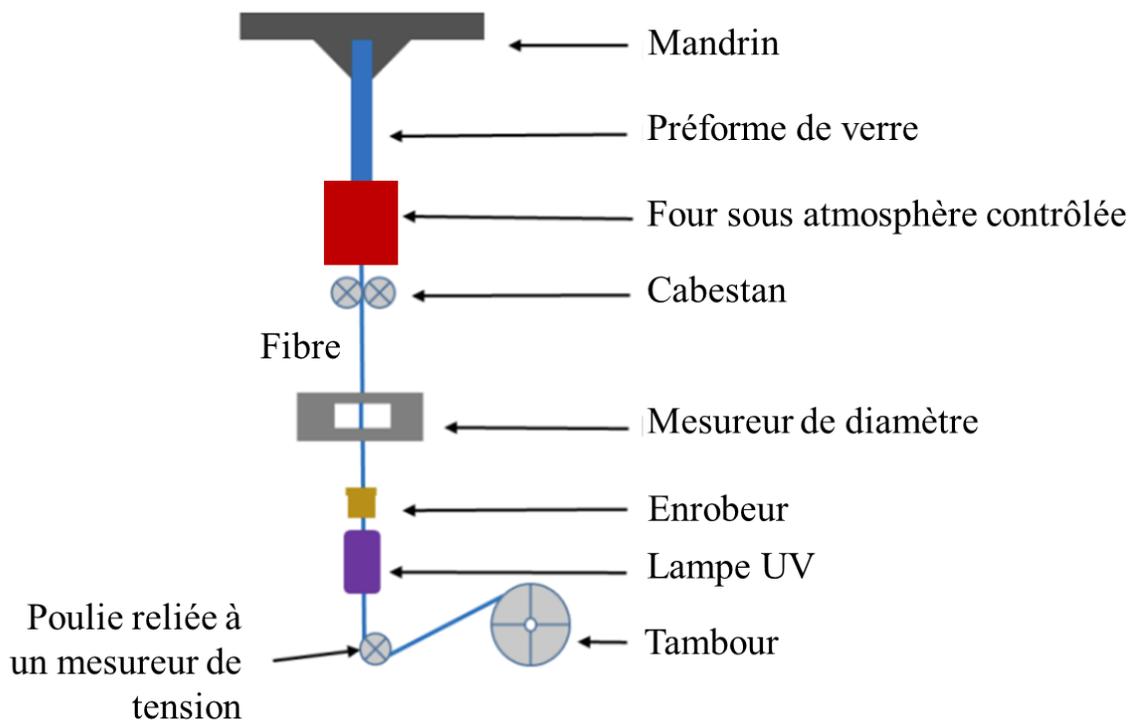


Figure 28: Schéma de principe de fibrage par le procédé préformes – vers - fibres .

Cette méthode de transformation permet la transformation de préformes en fibres et permet de personnaliser la géométrie de la préforme en fonction de l'application prévue. À titre d'illustration de structures plus complexes, la **Figure 29** représente des fibres de cristal photonique (PCF pour « Photonic Crystal Fiber ») provenant de l'étirage optique d'un ensemble de capillaires [52]. Pour la réalisation de ces fibres, plusieurs capillaires sont assemblés puis insérés dans une préforme creuse. La préforme creuse contenant l'assemblage est ensuite étirée par le procédé préforme – vers – fibre. La structure de l'assemblage est alors conservée dans la fibre par homothétie. Quelques exemples de fibres à cristal photonique obtenus sur plusieurs verres infrarouges sont présentés sur la **Figure 29**.

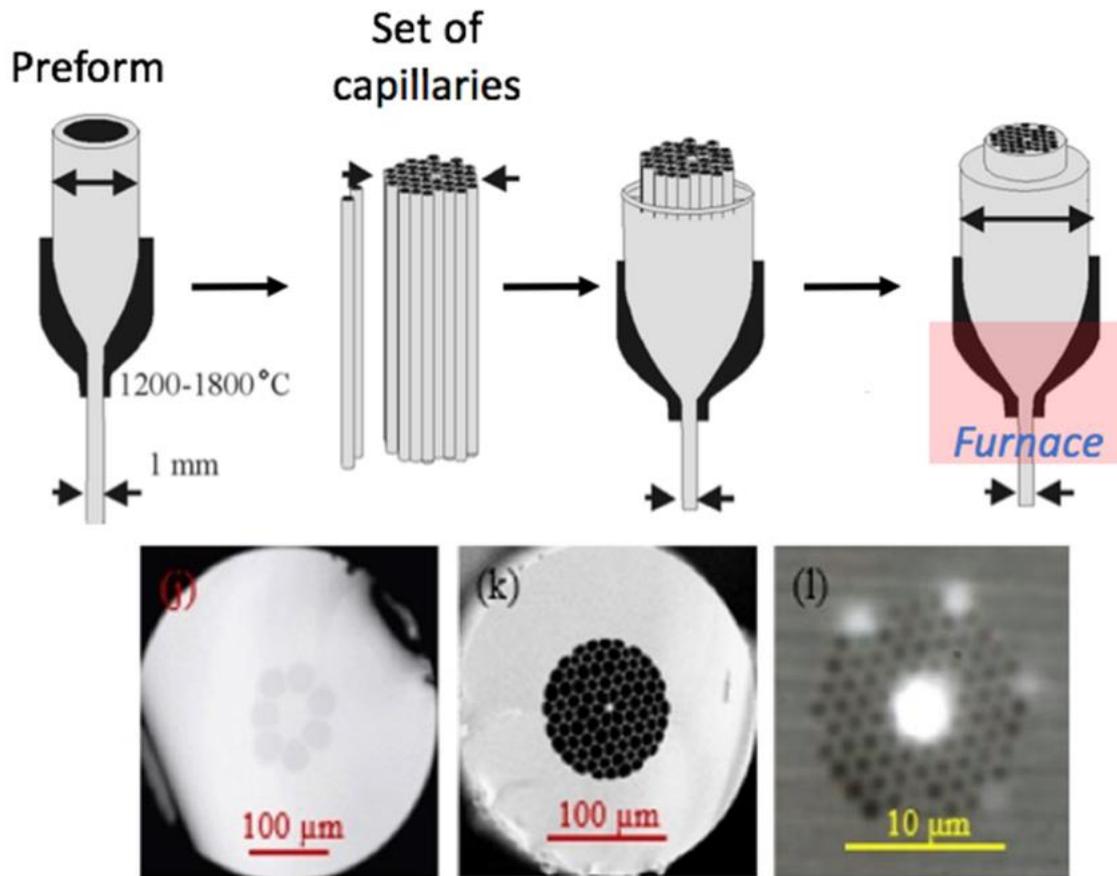


Figure 29: Processus de fabrication et d'étirage de fibres optiques cristal photonique – (j) Fibre de cristal photonique chalcogénure – (k) Fibre de cristal photonique fluorure – (l) Fibre de cristal photonique de chalcogénure [52].

F. Atténuation totale d'une fibre optique

i. Principales sources d'atténuation

L'atténuation totale d'une fibre optique est une caractéristique essentielle des fibres optiques. Différentes sources d'atténuations sont présentées sur la **Figure 30** ci-dessous.

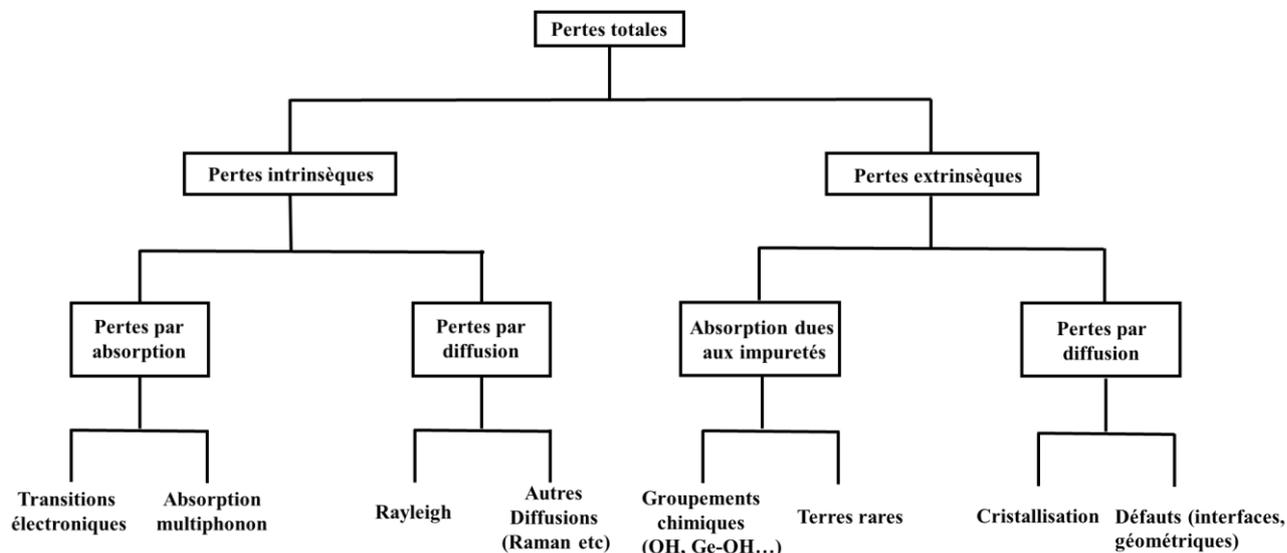


Figure 30: Principales pertes optiques dans les verres optiques [58].

Plusieurs paramètres contribuent ainsi à la diminution de la transmission d'une fibre optique. Les principaux phénomènes physiques à l'origine de l'atténuation sont les pertes par diffusion et par absorption. Chacun de ces phénomènes peut être regroupé autour de pertes intrinsèques et extrinsèques à la matrice vitreuse étudiée. Regardons plus en détail l'origine physique de chacune de ces pertes.

- Les pertes intrinsèques sont généralement dues à la composition chimique de la matrice vitreuse. Parmi les pertes par diffusion, nous retrouvons les pertes causées par la diffusion Rayleigh qui sont couramment attribuées aux fluctuations locales de densité du matériau ce qui entraîne donc une modification locale de l'indice de réfraction. Cette modification locale de l'indice a pour effet de diffuser la lumière dans toutes les directions. Elles sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde est courte puisqu'elles sont proportionnelles à λ^{-4} . Ce type de diffusion étant intrinsèque, il détermine la limite ultime de pertes atteignables dans une fibre. D'autre part, les pertes par absorption sont données par les limites de transparence du verre. Similairement au matériau sous forme de massif, nous retrouvons ainsi les transitions électroniques responsables de la coupure aux hautes énergies et des vibrations moléculaires aux grandes longueurs d'onde responsables de l'absorption multiphonon.
- Les pertes extrinsèques sont dues à des paramètres extérieurs à la composition chimique. Elles comprennent les pertes par absorption causées par les impuretés chimiques telles que la présence de groupements hydroxyles se liant aux éléments de la matrice (Ge – OH, Ga – OH *etc.*) ou des pollutions issues du creuset utilisé par exemple. Les pertes par diffusion dues aux imperfections

structurales telles que des cristallites ou des défauts dépendent de la longueur d'onde du faisceau diffusé et de la taille des centres diffusants. La présence de particules de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente crée de la diffusion de Mie qui varie en λ^{-2} .

ii. Mesure de l'atténuation

L'atténuation du signal dans une fibre peut être évaluée par la méthode « cut-back » [59]. Tout d'abord, la fibre est clivée à ses deux extrémités. L'opération de clivage consiste à effectuer une coupure franche afin d'obtenir une surface lisse et perpendiculaire à l'axe de la fibre. Cette opération est souvent délicate. Ensuite, un signal lumineux à une longueur d'onde λ provenant d'une diode laser ou d'une source supercontinuum d'une intensité lumineuse I_0 est injecté dans la fibre optique. Les paramètres d'injection, c'est-à-dire la position de la fibre alors positionnée sur une platine XYZ ainsi que la position du détecteur, sont optimisés pour que l'intensité de l'onde transmise par la fibre soit maximale. Par la suite, l'intensité lumineuse I_1 est mesurée à l'extrémité d'une fibre optique de longueur L_1 . L'intensité lumineuse I_2 est ensuite mesurée à nouveau sur la fibre préalablement coupée d'une longueur L_2 . Le schéma de principe illustrant la mesure est présenté sur la **Figure 31**.

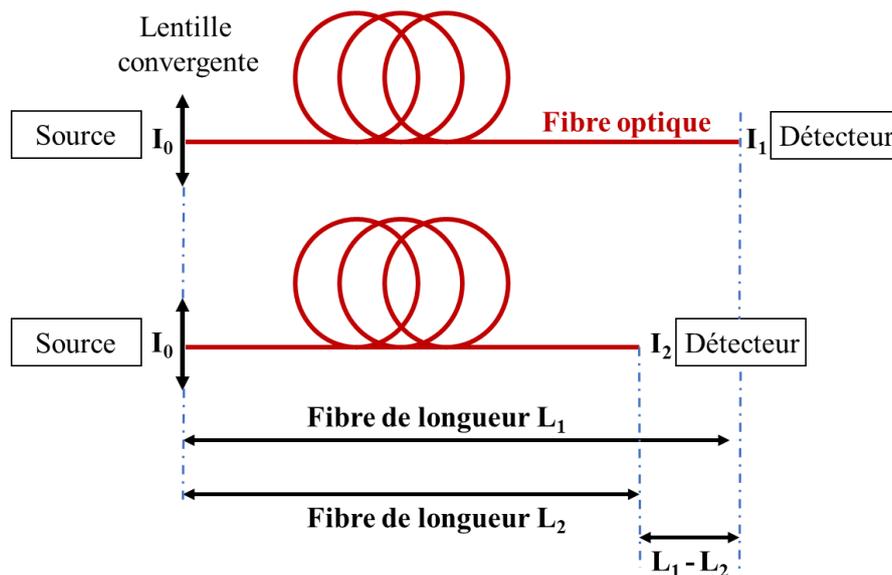


Figure 31: Schéma de principe illustrant la mesure de pertes optiques par la technique « cut-back ». Ici, il est important de noter que l'injection de l'intensité lumineuse reste constante durant l'ensemble de la mesure, c'est-à-dire la puissance de la source ainsi que la position de la lentille restent fixes.

À partir de ces enregistrements, l'atténuation de la fibre α (en dB.m^{-1}) en fonction de la longueur d'onde λ est déterminée de la façon suivante :

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_1 - L_2} \log\left(\frac{I_2}{I_1}\right) \text{ (Eq. 72)}$$

On remarque qu'il s'agit de la loi de Beer – Lambert présentée sur l'équation 52.

iii. Application à la génération de supercontinuum

La génération de supercontinuum (SCG pour Supercontinuum generation) est un phénomène complexe qui est mise en œuvre en transmettant une impulsion optique ultracourte de forte puissance crête (une pompe) à travers un milieu non linéaire ayant des propriétés dispersives spécifiques. Sans rentrer dans les détails, plusieurs mécanismes non linéaires sont mis en jeu pour la SCG : l'automodulation de phase (SPM, **Chapitre 1.2.G**), la diffusion Raman stimulée (SRS pour « Stimulated Raman Scattering », **Chapitre 1.2.G**), le mélange à quatre ondes (FWM pour « Four Waves – Mixing », **Chapitre 1.2.G**) et le décalage de fréquences solitons (SFFS pour « Soliton Self Frequency Shift », **Chapitre 1.2.G**). Chacun de ces phénomènes dépend du régime de l'impulsion de pompe (picoseconde ou nanoseconde) et peut contribuer indépendamment ou conjointement à la SCG. Par ailleurs, chacun de ces effets non linéaires est sensible au signe de la dispersion du milieu à la longueur d'onde centrale λ_0 de la pompe et de la position relative de la longueur d'onde de dispersion nulle λ_{ZD} . L'obtention de la plus large SCG est généralement obtenue lorsque la longueur d'onde de pompe est proche de celle du zéro de dispersion. La **Figure 32** illustre de façon schématique plusieurs mécanismes possibles de formation. La **Figure 32b** présente un pompage en régime de dispersion normale qui donne lieu à des effets SPM et SRS. On observe sur la **Figure 32c** que lorsque la longueur d'onde λ_0 de pompe se rapproche de la longueur d'onde du zéro de dispersion λ_{ZD} , alors l'élargissement spectral est formé par les effets SPM et SRS plus l'effet solitonique. La **Figure 32c** permet en particulier de mettre en exergue l'importance pour la SCG d'un pompage proche du ZDW dans le but d'obtenir un élargissement spectral plus large. La **Figure 32d** présente un exemple de pompage dans une fibre présentant deux zéros de dispersion. Dans ce cas, les effets ONL qui surviennent proviennent principalement de mélange à quatre ondes.

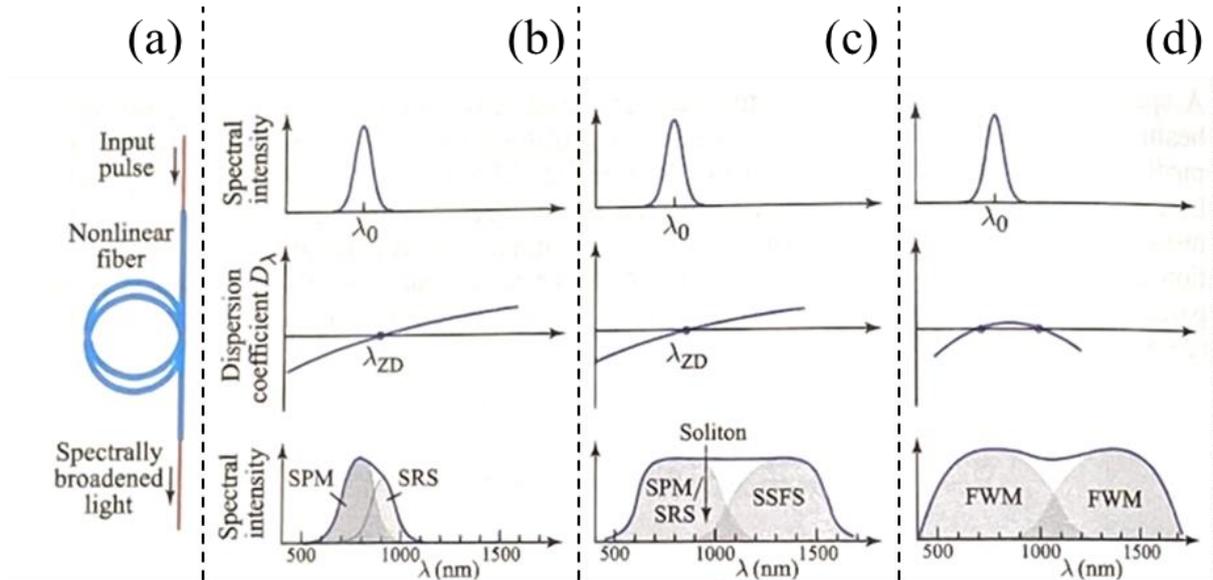


Figure 32: Principaux mécanismes non linéaires pour la génération de supercontinuum (SCG) via élargissement spectral d'une impulsion ultra-courte à travers une fibre dispersive non linéaire [54].

5. Généralités sur les ions terres rares dans les verres

De nos jours, les ions terres rares sont de plus en plus utilisés au sein de nouvelles technologies pour des applications couvrant de nombreux enjeux de société tels que la défense (amplificateurs à fibre optique [60]), l'éclairage (luminophores [61]), la santé (thermométrie optique [62]), l'énergie (conversion et restitution de l'énergie solaire [63]) *etc.* Ces éléments chimiques appelés terres rares appartiennent à la famille des lanthanides, c'est – à – dire les 15 éléments chimiques allant du lanthane (numéro atomique $Z = 57$) jusqu'au lutécium ($Z = 71$). En raison de leurs propriétés chimiques proches, le scandium ($Z = 29$) et de l'yttrium ($Z = 39$) sont considérés comme des éléments appartenant à la famille des terres rares (**Figure 33**).

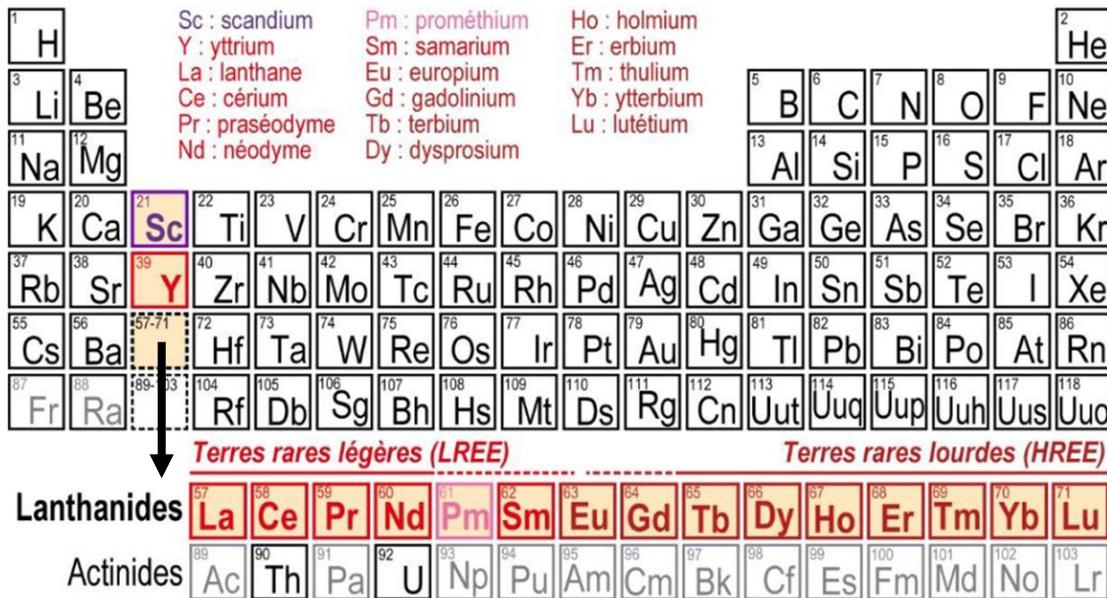


Figure 33: Tableau périodique des éléments. Les éléments terres rares sont surlignés en rouge [64].

Dans les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit, on s'intéressera tout particulièrement aux propriétés optiques des terres rares pour des applications ultérieures d'amplificateurs à fibre optique [60]. En guise d'illustration, on présente sur la **Figure 34** la longueur d'onde λ d'émission de quelques ions terres rares communément utilisés tels que l'europium (Eu, ion Eu^{3+}), le praséodyme (Pr, ion Pr^{3+}), le néodyme (Nd, Nd^{3+}), l'ytterbium (Yb, Yb^{3+}), l'holmium (Ho, ion Ho^{3+}), l'erbium (Er, ion Er^{3+}), le thulium (Tm, ion Tm^{3+}) ou encore le dysprosium (Dy, ion Dy^{3+}) dans la gamme spectrale allant du visible ($\sim 0,6 \mu\text{m}$) jusqu'à l'infrarouge moyen ($\sim 6 \mu\text{m}$) dans des matériaux oxydes cristallins [65]. On remarque par exemple les émissions des ions Er^{3+} dans le domaine de l'infrarouge moyen autour de $\sim 2,9 \mu\text{m}$ et $\sim 4,8 \mu\text{m}$. Les largeurs de raies et les positions peuvent varier en fonction de la matrice hôte (cristal ou verre) ainsi que de sa composition chimique. Ces émissions correspondent à des transitions électroniques entre les niveaux 4f. On parle généralement de transitions 4f – 4f.

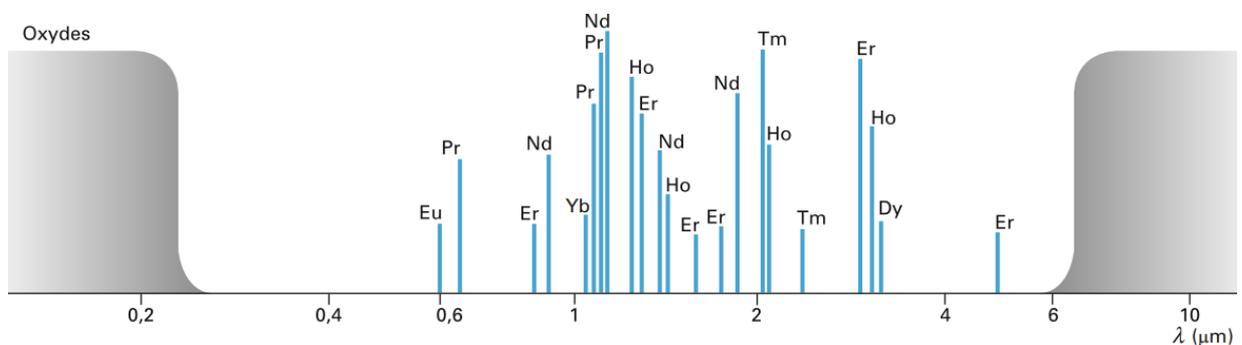


Figure 34: Positions de raies d'émission d'ions de terres rares insérés dans les réseaux cristallins d'oxydes [65].

A. La configuration électronique

La configuration électronique des lanthanides respecte la règle de Klechkowski, soit un remplissage de la couche interne $4f$ après celui des couches les plus externes $5s$, $4d$, $5p$ et $6s$ et avant le remplissage des orbitales $5d$ [66]. De cette anomalie, il résulte que les terres rares présentent une couche électronique externe identique, ce qui leur confère ainsi des propriétés chimiques similaires puisque ces couches participent aux liaisons chimiques de manière identique, les électrons f internes n'y participant pas. Par conséquent, les ions terres rares ont souvent la particularité de pouvoir se substituer entre elles au sein d'une composition chimique donnée. Cette propriété, bien qu'intéressante pour le dopage optique par exemple, représente alors un inconvénient majeur pour la séparation des ions terres rares. Les sections suivantes se proposent de présenter quelques notions théoriques relatives à l'introduction d'ions terres rares dans la matrice vitreuse. Le lecteur pourra éventuellement se référer aux ouvrages utilisés pour une description plus précise [67], [68].

B. L'Hamiltonien de l'ion libre

Les niveaux d'énergies électroniques possibles de l'ion dit isolé (aussi appelé ion libre) sont dus aux interactions entre les électrons entre eux et d'autre part, entre le noyau et les électrons. Du fait du grand nombre d'électrons mis en jeu, ce problème se traite généralement approximativement. Pour cela, les niveaux d'énergies associées aux fonctions propres de l'hamiltonien sont déterminés par l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born – Oppenheimer :

$$\hat{H} | \varphi \rangle = E | \varphi \rangle \text{ (Eq. 73)}$$

L'Hamiltonien total \hat{H} représente les différentes interactions vues par les électrons de l'ion terre rare au sein de la matrice, il représente ainsi les termes (i) de champ central (ii) d'interaction coulombienne de répulsion électron – électron ; (iii) de l'interaction spin – orbite et enfin (iv) de l'interaction électrostatique due à l'environnement cristallin pour des ions $4f^n$ où l'on suppose que les autres électrons soient passifs. L'hamiltonien total peut ainsi s'écrire comme :

$$\hat{H}_{4f} = \hat{H}_{\text{ion libre}} + \hat{H}_{\text{champ cristallin}} \text{ (Eq. 74)}$$

avec l'hamiltonien de l'ion libre qui peut se décomposer comme la somme suivante :

$$\hat{H}_{\text{ion libre}} = \hat{H}_{\text{champ central}} + \hat{H}_C + \hat{H}_{\text{SO}} \text{ (Eq. 75)}$$

- Le premier terme $\hat{H}_{\text{champ central}}$ décrit les énergies cinétiques des N électrons et le potentiel d'interaction électrons-noyau. Ce premier terme est ainsi appelé Hamiltonien du champ central de la façon suivante :

$$\hat{H}_{\text{champ central}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z'e^2}{r_i} \right) \text{ (Eq. 76)}$$

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

Avec Z' la charge du noyau diminuée de la constante d'écran et r_i la distance électron – noyau.

- Le second terme \hat{H}_C représente les répulsions coulombiennes entre électrons, ce qui provoque une levée de la dégénérescence des niveaux 4f en termes spectraux (^{2S+1}L). Ce terme est appelé Hamiltonien électrostatique correctif et s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H}_C = \sum_{i,j=1}^N (i>j) \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) \text{ (Eq. 77)}$$

Avec r_{ij} la distance entre électrons.

- Le troisième terme \hat{H}_{SO} est lié à l'interaction spin – orbite entre le moment angulaire de spin associée au nombre quantique S et le moment angulaire orbital associé au nombre quantique L. Cette interaction fait apparaître le moment cinétique total associé au nombre quantique J. Cette levée de dégénérescence est à l'origine de l'apparition de multiplets à partir d'un terme spectral ($^{2S+1}L_J$). Ce dernier terme est appelé Hamiltonien de couplage spin-orbite \hat{H}_{SO} .

$$\hat{H}_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i l_i) \text{ (Eq. 78)}$$

- Les niveaux d'énergies de l'ion terre rare dans un milieu hôte sont obtenus en étudiant la perturbation due au champ cristallin décrite par l'hamiltonien $\hat{H}_{\text{champ cristallin}}$.

$$\hat{H}_{\text{champ cristallin}} = \sum_{i,q,k} B_q^k C_q^k \text{ (Eq. 79)}$$

Avec C_q^k des opérateurs tensoriels liés aux harmoniques sphériques par la relation :

$$C_q^k = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{qk}(\theta, \varphi) \text{ (Eq. 80)}$$

La perturbation provoquée par le milieu crée des niveaux Stark dont les écarts en énergie par rapport au niveau de l'ion libre sont donnés par les éléments de matrice sur les fonctions d'onde de l'ion libre.

En termes d'énergie, dans le cas des ions terre rare, on rappelle que $\hat{H}_{\text{champ central}} > \hat{H}_C > \hat{H}_{SO} > \hat{H}_{\text{champ cristallin}}$. L'éclatement due au champ cristallin est un champ faible.

On rappelle par ailleurs que :

$$M_S = \left| \sum m_s \right| ; \quad M_L = \left| \sum m_l \right| ; \quad |L-S| \leq J \leq |L+S|$$

Les grandeurs L et S correspondent respectivement aux composantes M_L et M_S projetés selon l'axe z. Les différents termes d'interactions présentés ci-dessus provoquent des levées de dégénérescences

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

successives des niveaux $4f$, aboutissant à l'établissement des termes spectraux, multiplets et niveaux Stark. Afin d'illustrer chacun de ces effets, on se propose de choisir les ions Er^{3+} comme exemple. La configuration électronique externe des atomes d'erbium est la suivante $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$. Dans une matrice vitreuse, les ions erbium adoptent généralement un degré d'oxydation +3, la configuration électronique des ions Er^{3+} devient $[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^0$. Il y a donc 11 électrons à répartir dans les sous-couches électroniques l . D'après la règle de Hund, le terme spectroscopique fondamental correspond aux valeurs de S et L maximale. La configuration électronique stable est donc la suivante :

$$\begin{array}{ccccccc}
 m_l & +3 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\
 m_s & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow}
 \end{array}$$

Figure 35: Configuration électronique stable de l' Er^{3+} permettant d'écrire le terme spectroscopique du niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$.

Le moment cinétique orbital total $L = |2 \cdot (+3) + 2 \cdot (+2) + 2 \cdot (+1) + 2 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-2) + 1 \cdot (-3)| = 6$ pour le niveau fondamental. Le spin total $S = 3/2$. Le niveau fondamental s'écrit alors $^{2S+1}L = ^4\text{I}$. Il est ensuite possible de calculer le moment cinétique total J . Dans ce cas, la sous-couche est plus qu'à moitié remplie, J prend alors une valeur de $L+S$ soit $3/2 + 6 = 15/2$. Pour cette configuration électronique, la multiplicité des valeurs de spin impose alors $2S+1$ soit 4 valeurs possibles $m_s = +3/2 ; +1/2 ; -1/2 ; -3/2$. Les états électroniques correspondants sont présentés ci-dessous :

$$\begin{array}{ccccccc}
 m_l & +3 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\
 m_s & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\downarrow} & S = +1/2
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc}
 m_l & +3 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\
 m_s & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\downarrow} & \boxed{\downarrow} & S = -1/2
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc}
 m_l & +3 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\
 m_s & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\downarrow} & \boxed{\downarrow} & \boxed{\downarrow} & S = -3/2
 \end{array}$$

Figure 36: Configuration électronique stable de l' Er^{3+} permettant d'écrire le terme spectroscopique des premiers niveaux excités $^4\text{I}_{13/2}$; $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$.

Les valeurs de J deviennent alors $J = 13/2 ; 11/2 ; 9/2$. Si ce champ cristallin ou de ligand a une symétrie très basse, un niveau J donné pourra donner lieu si J est entier, $(2J + 1)$ niveaux Stark. Lorsque J est demi-entier comme c'est le cas ici, la dégénérescence des niveaux Stark sera $(2J + 1)/2$ niveaux.

Par l'éclatement des niveaux ${}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{9/2}$ donnent respectivement lieu à 8, 7, 6, 5 niveaux Stark. L'éclatement de chacun des premiers niveaux est illustré sur la **Figure 37**.

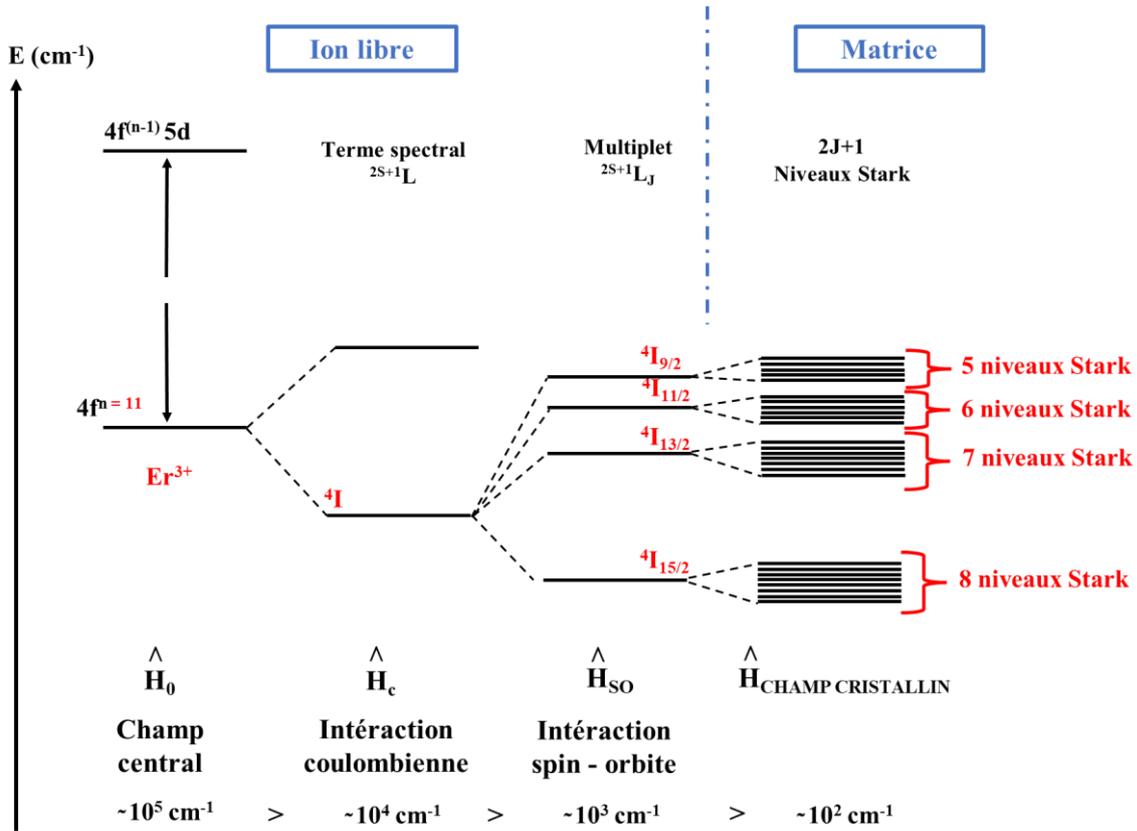


Figure 37: Séquence des perturbations conduisant à un niveau d'énergie de terre rare dans la configuration électronique fondamentale $4f^n$.

C. Les transitions radiatives et non radiatives des ions de TR

Les transitions entre les niveaux électroniques peuvent être de nature radiatives, c'est-à-dire avec une émission de photon ou non radiative avec émissions de phonons.

i. Les règles de sélection

Dans les verres, les règles de sélection (*i.e.* règles de Laporte) régissent la probabilité d'observer les transitions optiques entre l'état fondamental et les états excités sous l'action de radiations électromagnétiques. Pour les ions terres rares dans les verres, on retrouve généralement des transitions de type dipolaire électrique et dipolaire magnétique. Ces règles vont influencer les profils spectraux, la probabilité d'émission et leurs intensités. Les règles sont présentées dans le **Tableau 5**. Généralement, les transitions dipolaires magnétiques sont moins probables que les transitions dipolaires électriques.

Tableau 5: Règles de sélection pour les transitions dipolaires magnétiques et électriques.

	Transitions dipolaires magnétiques	Transitions dipolaires électriques
Règle sur le nombre quantique orbital l	$\Delta l = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$	$\Delta l = 0, \pm 1, \pm 3 \dots$
Règle sur le moment angulaire de spin S	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
Règle sur le moment angulaire orbital L	$\Delta L = 0$	$\Delta L \leq 2l$
Règle sur le moment angulaire total J	$\Delta J = 0, \pm 1$ avec la transition $J = 0 \rightarrow J' = 0$ interdite	$\Delta J \leq 2l$ avec si $J = 0$ $\Delta J = \pm 2, \pm 4$

ii. Les transitions radiatives et non radiatives

Ce paragraphe présente de façon succincte les principaux phénomènes physiques mis en jeu lors des transitions radiatives, à savoir des processus d'absorption, d'émission et d'émission stimulée. Ces processus, illustrés sur la **Figure 38** résultent de l'interaction entre un photon d'énergie $\hbar\omega$ et deux niveaux quantiques électroniques d'énergie E_1 et E_2 telle que la différence d'énergie entre ces deux niveaux $\Delta E = E_2 - E_1 = \hbar\omega$.

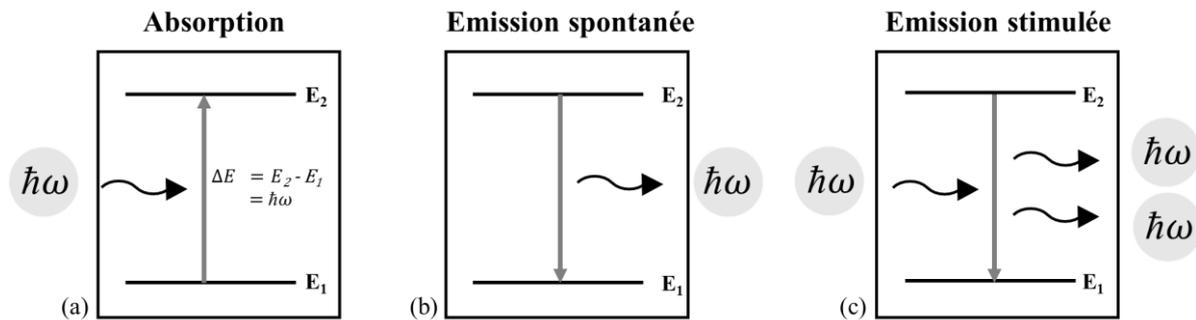


Figure 38: Processus physiques fondamentaux (a) absorption (b) émission spontanée (c) émission stimulée.

- Lors de l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ par un ion tel qu'un ion terre rare par exemple, l'électron se retrouve dans un état excité E_2 d'énergie supérieure à l'état initial E_1 . La capacité d'un ion à absorber un rayon incident d'une énergie $\hbar\omega$ est quantifiée par la détermination des sections efficaces d'absorptions qui peuvent être mesurées par le spectre de transmission.

- En ce qui concerne le phénomène d'émission spontanée, l'électron se trouve alors dans l'état excité E_2 . L'électron peut alors se désexciter afin de revenir à un niveau d'énergie fondamental en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega$ dans une direction aléatoire avec une phase quelconque, caractérisée par un temps de vie radiatif τ_{rad} du niveau excité. Le coefficient d'émission spontanée est notée A_{21} et exprime la probabilité de transition par atome et par unité de temps. La capacité d'un ion à émettre un rayon d'une énergie $\hbar\omega$ est quantifiée par la détermination des sections efficaces d'émission.
- Le phénomène d'émission stimulée intervient lorsqu'un ion de terre rare est dans un niveau excité et qu'un photon d'énergie correspondant à la transition se présente. Il peut alors se désexciter en émettant un photon ayant exactement les mêmes caractéristiques (même énergie, même fréquence, même longueur d'onde, même phase, même direction et même polarisation) que le photon incident. Le phénomène d'émission stimulée est à l'origine du principe d'amplification et de l'effet laser.

Pour les transitions spontanées radiatives qui peuvent avoir lieu à partir du niveau d'énergie le plus haut vers différents niveaux d'énergie inférieurs. On caractérise ces transitions par son coefficient $A_{JJ'}$, la probabilité d'émission spontanée par unité de temps du niveau J vers le niveau J' ($J \rightarrow J'$). De ce fait, la probabilité totale de désexcitation est la somme de toutes ces probabilités. La durée de vie radiative s'écrit alors :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} = A_J \text{ (Eq. 81)}$$

La durée de vie radiative est cependant toujours inférieure à la durée de vie du niveau d'énergie considéré puisque la durée de vie du niveau considéré prend en compte les phénomènes de désexcitation non radiatifs (N.R.). La durée de vie totale s'écrit alors comme :

$$\frac{1}{\tau_{\text{totale}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{N.R.}}} \text{ (Eq. 82)}$$

Parmi les principaux phénomènes non radiatifs, on retrouve la relaxation multi-phononique et les transferts d'énergie. La relaxation multi-phononiques correspond à une interaction entre l'ion et la matrice hôte donnant lieu à un couplage électrons-phonons, indépendamment de la concentration en terres rares. Elles peuvent soit correspondre à une désexcitation d'un niveau J vers le niveau électronique le plus proche J' . L'énergie maximale que peut prendre un phonon dans une matrice hôte donnée est connue grâce à la spectroscopie vibrationnelle. L'écart d'énergie entre le niveau excité J et le niveau vers lequel la désexcitation a lieu J' détermine le nombre de phonons p nécessaires pour obtenir la même

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

énergie ΔE que la transition radiative du niveau excité J' vers le niveau J ($p = \Delta E / \hbar\omega_{\max}$). Cette transition non radiative est caractérisée par la probabilité de relaxation multiphonon W_{mp} (s^{-1}). Elle est décrite par la loi exponentielle suivante appelée couramment la « loi du gap » [69]:

$$W_{mp} = C \exp(-\alpha\Delta E)[n(T) + 1]^p \text{ (Eq. 83)}$$

Avec p le nombre de phonons et $n(T) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}$, C et α dépendent de la matrice et sont indépendants

de la terre rare. Ainsi, la probabilité est d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau est élevée ou que les niveaux 1 et 2 soient proches en énergie. On considère que lorsque le nombre de phonons p nécessaires à la transition est supérieur à 5, la transition non radiative n'entre pas en compétition avec l'émission radiative correspondant à une transition $4f - 4f$ d'un ion terre rare. Le **Tableau 6** présentent un ordre de grandeur des énergies de phonons de plusieurs matrices de verres couramment décrites.

Tableau 6: Énergie de phonons pour différentes matrices vitreuses

Matrice vitreuse	Énergie de phonon (cm^{-1})
Borate	~1400
Phosphate	~1200
Silicate	~1100
Germanate	~ 900
Tellurites	~ 700
Gallate	~ 650
Fluorures	~ 400 – 600
Sulfures	~ 300 – 450
Séléniures	~ 150 – 300
Tellurures	~ 100 – 160

Les transferts d'énergie sont des mécanismes d'interaction entre ions voisins. Ces derniers dépendent de la distance inter-ionique entre les centres émetteurs (Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} etc.). Lors de ces processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un ion accepteur conduisant à différents mécanismes comme le transfert d'énergie résonant ou le transfert d'énergie assisté par phonons.

6. Les fibres optiques gallo – germanates : intérêts et problématiques

A. Introduction

Le domaine spectral infrarouge s'étend de $\sim 700 - 800$ nm jusqu'au début du domaine des micro-ondes vers 1 mm [70]. Au sein de cette large région, les domaines de transparence de l'atmosphère terrestre situés dans les gammes spectrales (i) $0,4 - 1,0 \mu m$; (ii) $1,2 - 2,5 \mu m$; (iii) $3,0 - 5,0 \mu m$ et ; (iv) $8,0 -$

14,0 μm sont particulièrement attractifs en raison des applications envisageables dans des domaines tels que l'environnement [71], la santé [72], la défense et la sécurité [73]. Nous pouvons citer par exemple la spectroscopie infrarouge qui apparaît comme un outil non destructif et non invasif qui permettrait notamment la détection de certains explosifs et de nombreux polluants chimiques puisque, comme présentés sur la **Figure 39**, ces derniers présentent leurs empreintes d'absorption moléculaire dans le domaine IR. En outre, l'imagerie thermique par caméra infrarouge [74] ou le développement de contre-mesures et de systèmes lidars [75] sont également des applications à fort potentiel.

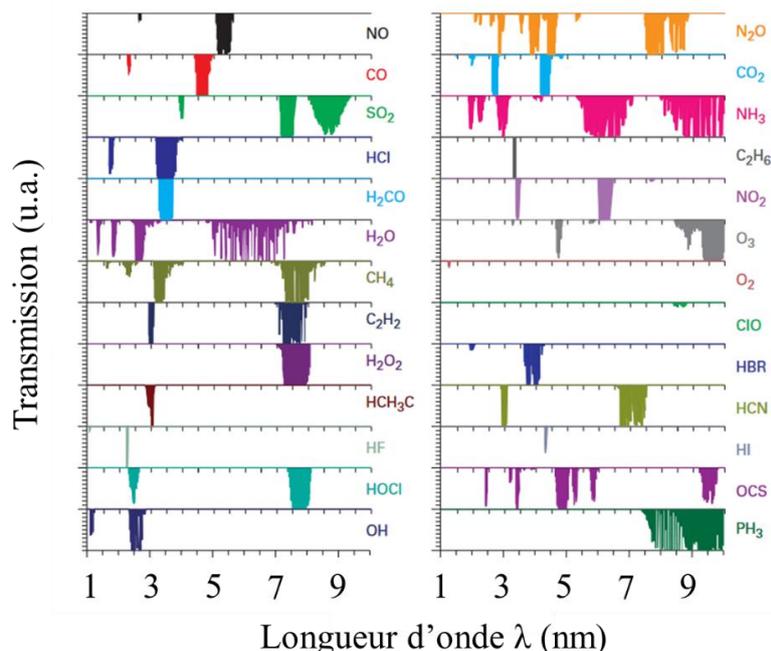


Figure 39: Spectres de transmission qualitatifs de divers gaz atmosphériques et polluants en fonction de la longueur d'onde. Les zones colorées représentent les empreintes chimiques des molécules correspondantes [23].

Afin de répondre à ces besoins, le développement de nouvelles sources cohérentes ou à larges bandes fibrées fonctionnant dans le domaine spectral infrarouge apparaît donc tout naturellement comme un domaine de recherche de fort intérêt. En effet, ces nouvelles sources IR à base de fibres optiques sont appelées à occuper une place majeure au cours des prochaines années puisqu'elles permettent par exemple de par leur géométrie et leurs propriétés intrinsèques (*i*) une réduction de la taille et de la masse en comparaison aux systèmes actuels (*ii*) un acheminement du faisceau et enfin (*iii*) une utilisation ergonomique grâce à de très bonnes dissipations de chaleur. Actuellement, ces nouvelles sources reposent sur trois principales technologies qui sont (*i*) les sources basées sur l'émission stimulée d'ions terres rares [67], [68], [76], [77] ou de métaux transition [78] ; (*ii*) les sources basées sur la génération de lumière par des effets non linéaire [79], [80] et enfin (*iii*) les sources à cascade quantique [81].

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, nous nous sommes principalement intéressés à des matériaux pouvant accueillir une quantité importante de TR et aux propriétés ONL intéressantes. Nous nous sommes en particulier proposé d'étudier des matériaux respectant le cahier des charges suivant :

- **Une fenêtre de transparence optique sur la gamme de fréquences recherchée.**
- **Un indice non linéaire n_2 élevé et/ou une importante solubilité d'ions optiquement actifs tels que des ions terres rares.**
- **Un seuil d'endommagement compatible avec les densités de puissance et d'énergie souhaitée.**
- **Une capacité aisée de mise en forme sous forme de fibres optiques.**

B. Intérêt des verres à base de Ga₂O₃

Afin de répondre à ces besoins, il convient d'énoncer le premier critère qui est celui de la transparence dans le domaine infrarouge. De nombreux systèmes de verre apparaissent alors comme candidats potentiels. Nous retrouvons par exemple les chalcogénures (GLS, As₂O₃ *etc.*), les fluorures (ZBLAN) et les verres oxydes (silicates, germanates, gallates, tellurites *etc.*). Un second critère correspond aux propriétés d'ONL des matériaux pour la génération de SCG par exemple. Ainsi sont présentés sur la **Figure 40** les domaines de valeurs pour la susceptibilité non linéaire du troisième ordre en fonction de l'indice linéaire. Nous observons ainsi que les verres chalcogénures (As₂O₃) et les verres à base d'oxyde de tellure présentent les valeurs de χ^3 les plus élevées. Les verres d'oxydes de métaux lourds possèdent des valeurs de χ^3 intermédiaires alors que les verres fluorés et la silice présentent des valeurs les plus faibles.

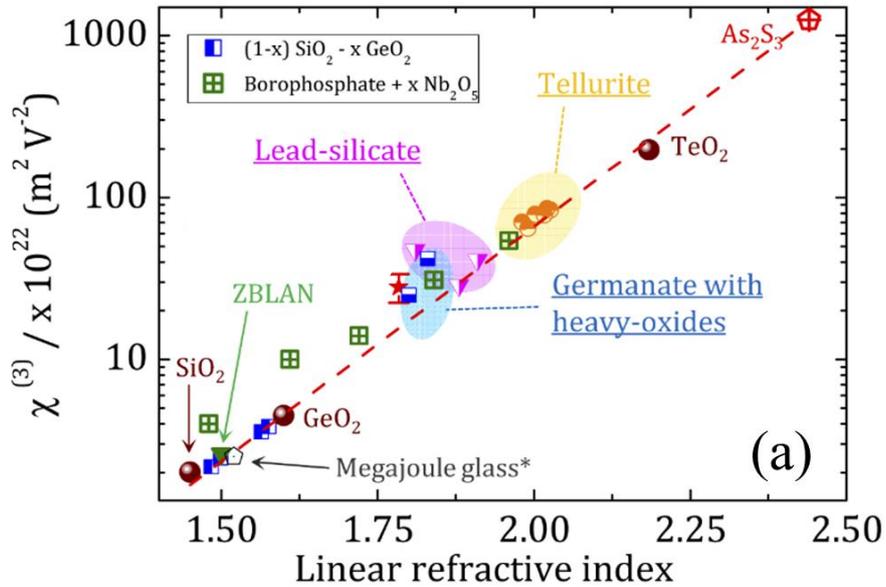


Figure 40: (a) Représentation schématique de la susceptibilité du troisième ordre en fonction de l'indice linéaire de réfraction [81].

La **Figure 41** ci – dessous présente de façon schématique la micro – dureté en fonction de la coupure IR. Outre les verres de silice, nous observons que les verres gallates présentent une micro – dureté supérieure aux principales familles de verres transparents dans le domaine spectral IR.

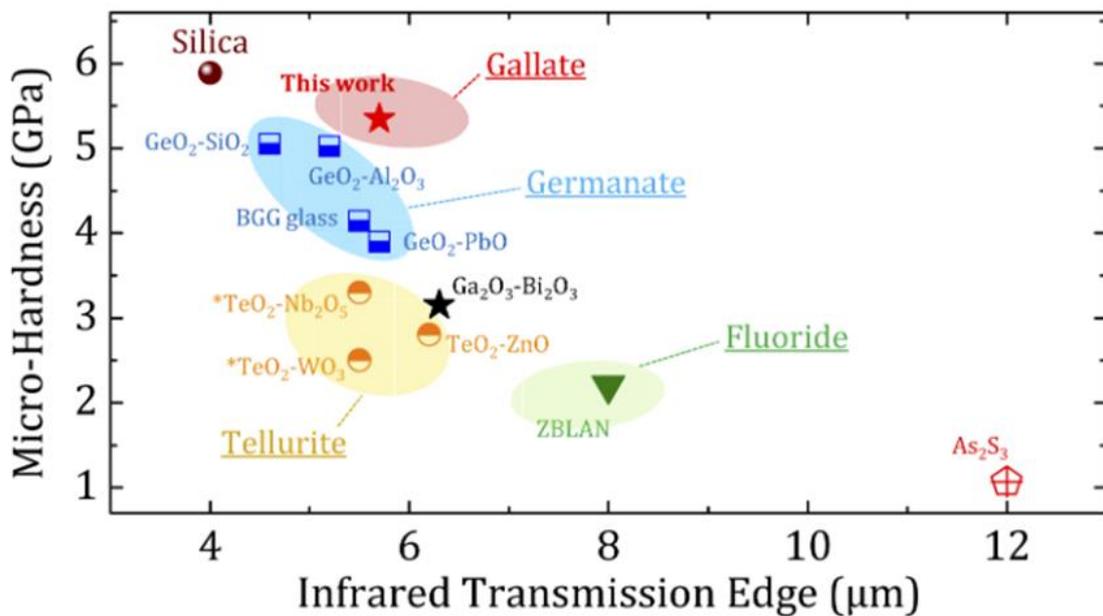


Figure 41 : Micro – dureté Knoop des verres infrarouges disponibles en fonction de leur limite de transmission aux grandes longueurs d'onde [81].

Cette partie nous a permis de mettre en avant les propriétés de différentes familles de verres qui présentent pour chacune d'entre elles des avantages et des inconvénients. Dans le cadre de ces travaux

Chapitre 1: Matériaux vitreux infrarouges pour l'optique guidée non linéaire

de thèse, nous avons choisi de travailler avec les verres à base d'oxyde de métaux lourds Ga_2O_3 et GeO_2 . En effet, ces matériaux présentent l'avantage d'être relativement peu toxique en comparaison à d'autres systèmes vitreux. Par ailleurs, ces matériaux originaux présentent des températures de transition vitreuse relativement élevées ~ 735 °C ainsi accompagnés d'une dureté mécanique importante. Ils offrent également une transmission optique s'étendant des longueurs d'onde visibles jusqu'à l'infrarouge moyen (~ 5.5 μm).

C. État de l'art des verres gallates

Différents systèmes de verres gallates et germanates ont d'ores et déjà été reportés dans la littérature. Téa Skopak a par ailleurs présenté dans son manuscrit de thèse [55] la plupart des compositions de verres gallates, gallo – germanates et germano – gallates répertoriés jusqu'en 2018. Le **Tableau 7** ci – dessous se propose de regrouper quelques compositions de verre gallates et germanates reportés dans des publications plus récentes. La plupart des verres gallates sans oxyde de germanium, de plomb et de bismuth ont été réalisés par lévitation aérodynamique (ALD pour « Aerodynamic Levitation ») ce qui suggère que leur élaboration est donc contraignante. Ces systèmes de verres apparaissent donc comme des candidats limités pour le développement de fibres optiques. De plus, seules quelques – unes de ces compositions ont pu être étirées sous formes de fibres optiques. Parmi elles, on a fait le choix de sélectionner les compositions sans oxydes toxiques (PbO , Bi_2O_3).

Tableau 7: Compositions de verres multi – composants gallates et germanates.

Systèmes vitreux	Éléments majoritaires	Fibres	Synthèse	Réf
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	Ga_2O_3	N	MQ	[83]–[85]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2$	N	MQ	[86]–[88]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$	Ga_2O_3	O	MQ	[89]
$\text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3$	GeO_2	N	MQ	[90]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	Ga_2O_3	N	ALD	[91]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$	Ga_2O_3	N	ALD	[92]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$	Ga_2O_3	N	ALD	[92], [93]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	Ga_2O_3	N	MQ	[94], [95]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$	Ga_2O_3	N	ALD	[93]–[96]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO}$	Ga_2O_3	N	MQ	[100]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{Gd}_2\text{O}_3$	GeO_2	O	MQ	[101]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2, \text{Ga}_2\text{O}_3$	N	ALD	[102]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	Ga_2O_3	O	MQ	[59], [82]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$	GeO_2	O	MQ	[103]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{K}_2\text{O}$	$\text{GeO}_2, \text{Ga}_2\text{O}_3$	N	MQ	[104], [105]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{BaF}_2 - \text{SrO} - \text{Y}_2\text{O}_3$	Ga_2O_3	N	MQ	[106]

$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - (\text{BaF}_2/\text{MgF}_2/\text{AlF})$	GeO_2	N	MQ	[107]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3$	Ga_2O_3	N	ALD	[108]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$	Ga_2O_3	N	MQ	[109]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$	GeO_2	O	MQ	[110]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - (\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2)$	GeO_2	N	MQ	[111], [112]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$	Ga_2O_3	N	ALD	[113], [114]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$	Ga_2O_3	-	MQ	[115]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$	Ga_2O_3	N	ALD	[114]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - (\text{ZnO}/\text{SrO}/\text{BaO})$	Ga_2O_3	N	MQ	[116]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$	Ga_2O_3	N	MQ	[117]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	Ga_2O_3	N	MQ	[118]
$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{FeO}$	Ga_2O_3	N	MQ	[119], [120]

D. Problématiques

Bien que les verres gallo – germanates présentent une synergie de propriétés intéressantes, le principal défi consiste à étendre ces compositions de verres en évitant la dévitrification lors de leur mise en forme par l'approche classique préforme – vers – fibre. En effet, lors du procédé d'étirement, la préforme de verre est souvent maintenue à une température supérieure à celle du début de la température de cristallisation, ce qui a pour effet de favoriser la nucléation et la croissance de phases cristallines, limitant ainsi la mise en forme comme fibres optiques.

En effet, plusieurs années de recherches précédemment réalisées entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et le Centre d'optique, photonique et laser (COPL) à l'Université Laval, et notamment à travers les travaux de Skopak *et. al* [56], [105] ont permis de mettre en exergue que l'introduction de cations à faible champ (CFS) dans un système gallo – germanate $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO}$ favorise la cristallisation en surface d'une phase de type zéolite, empêchant ainsi l'étirage des fibres optiques [105]. Il a été en effet souligné l'apparition d'une cristallisation de surface attribuée à la phase zéolithe KGaGeO_4 (JCPDS 00-052-1595) lors de l'étirement de fibres optiques dans le système $\text{K}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ pour un ratio $\text{GaO}_{3/2}:\text{GeO}_2$ égal à 1,5. Nous avons supposé que ce phénomène de cristallisation est favorisé par la mobilité thermique des ions K^+ [59]. Par ailleurs, les travaux de Wen *et. al* [122] ont mis en exergue l'intérêt d'introduire en proportion équimolaire les ions terres – rares d'oxide de lanthane et d'yttrium au sein d'une composition germanate afin d'éviter les processus de cristallisation en vue d'obtenir une fibre optique cœur – gaine monomode. En guise d'exemple, sont présentés sur la **Figure 42** les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage de la surface de la fibre des compositions de cœur révélant l'intérêt d'introduire les éléments terres – rares dans la matrice germanate, à savoir la présence de cristaux pour la composition sans ions terres rares (TR) (**Figure 42a**) contrairement à la composition contenant des TR (**Figure 42b**).

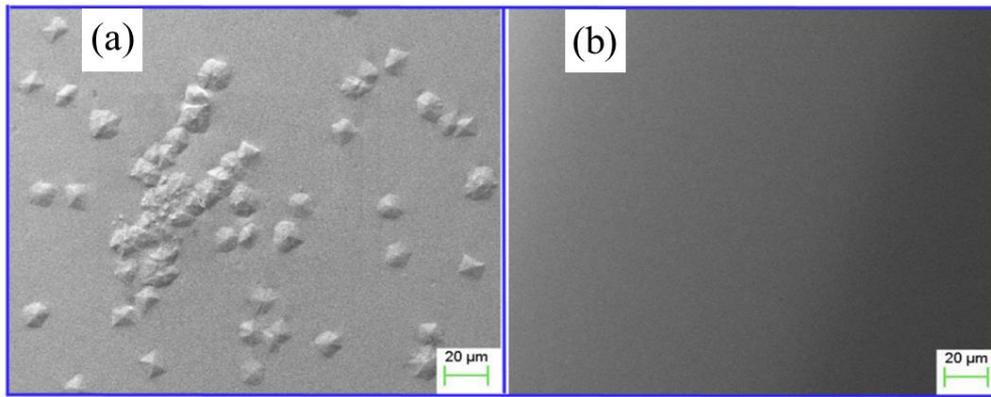


Figure 42: Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage de la surface de verres des fibres optiques de la composition germanate utilisée comme cœur pour la fabrication d'une fibre cœur – gaine monomode par Wen *et al.* [122]. Le cliché (a) et (b) correspondent respectivement aux compositions suivantes données en pourcentage molaires: 15 BaO – 19 Ga₂O₃ – 65 GeO₂ – 1 Tm₂O₃ et 15 BaO – 14 Ga₂O₃ – 65 GeO₂ – 1 Tm₂O₃ – 5 (La₂O₃ + Y₂O₃). Le cliché (a) présente en particulier la présence de cristaux formés sur la composition germanate sans ions TR.

7. Positionnement du sujet de thèse

De manière générale, les travaux présentés au sein de ce manuscrit s'intègrent dans un projet de recherche d'élaboration et de mise en forme de verres riches en Ga₂O₃ transparents dans le domaine spectral infrarouge pour des applications de développement de nouvelles sources cohérentes ou accordables à larges bandes opérantes dans le domaine spectral infrarouge. Dans la continuité des précédents travaux de doctorat menés respectivement par Skopak [56] et Hee [123] au sein du laboratoire ICMCB en collaboration avec le Centre d'Optique Photonique et Laser (COPL), nous nous sommes concentrés sur les verres à base d'oxydes de métaux lourds (GeO₂ et Ga₂O₃) en raison de la synergie de leurs propriétés. Récemment a été démontré pour la première fois que l'introduction d'ions terres rares (lanthane et yttrium) permettait la mise en forme des verres gallo-germanates comme fibres optiques conventionnelles transparentes dans le domaine infrarouge. Au cours de ce travail de recherche, plusieurs questions se sont donc tout naturellement présentées:

- **Quel est le rôle joué par les éléments de type terres rares sur les propriétés thermiques, structurales et optiques? Quels paramètres impactent la dévitrification de ces matériaux lors de leurs mises en forme par le procédé classique préformes – vers – fibres de verres?**
- **Quel est le rôle joué par les éléments formateurs GeO₂ et intermédiaires Ga₂O₃ sur les propriétés?**

- **Quels procédés de purification permettent de limiter les absorptions extrinsèques dans la fenêtre spectrale 2.5 – 5.5 μm (en particulier les ions hydroxyle) des verres au sein de ces matériaux?**
- **Quels procédés de fabrication apparaissent comme les plus adaptés pour la fabrication de fibres conventionnelles ou spéciales?**
- **Quels potentiels d'application pour une source MIR étendue ?**

8. Résumé

Ce premier chapitre introduit des concepts généraux permettant de comprendre l'intérêt des matériaux vitreux pour leur intégration au sein de nouvelles sources de lumière infrarouge. Tout d'abord, des notions générales d'optiques ont été introduites ainsi que quelques propriétés du tenseur $\chi^{(3)}$, permettant ainsi d'aborder le principe de génération de supercontinuum dans les fibres optiques. En outre, le matériau des éléments théoriques fondamentaux essentiels à la compréhension de formation d'un verre a été présenté. La notion empirique de champ cationique sera en particulier utilisée au sein de ce manuscrit. En outre, cette partie a permis de mettre en avant les principes physiques décrivant le fonctionnement d'une fibre optique. La classification des fibres optiques selon leurs paramètres opto – géométriques, leurs propriétés de propagation et de guidage ainsi que leur utilisation en optique non linéaire.

9. Bibliographie

- [1] T. H. Maiman, « Stimulated Optical Radiation in Ruby », *Nature*, vol. 187, n° 4736, p. 493-494, août 1960, doi: 10.1038/187493a0.
- [2] E. Snitzer, « Optical Maser Action of Nd + 3 in a Barium Crown Glass », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, n° 12, p. 444-446, déc. 1961, doi: 10.1103/PhysRevLett.7.444.
- [3] E. Snitzer, « Proposed Fiber Cavities for Optical Masers », *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° 1, p. 36-39, janv. 1961, doi: 10.1063/1.1735955.
- [4] E. Snitzer et R. Woodcock, « Yb³⁺–Er³⁺ GLASS LASER », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 6, n° 3, p. 45-46, 1965.
- [5] C. J. Koester et E. Snitzer, « Amplification in a Fiber Laser », *Appl. Opt.*, vol. 3, n° 10, p. 1182, oct. 1964, doi: 10.1364/AO.3.001182.
- [6] K. C. Kao et G. A. Hockham, « Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies », *Proc. Inst. Electr. Eng.*, vol. 113, n° 7, p. 1151-1158, juill. 1966, doi: 10.1049/piee.1966.0189.
- [7] H. Kanamori, « Optical fiber: progress in half a century and recent trends », p. 14, 2022.
- [8] H. Sakr *et al.*, « Hollow core optical fibres with comparable attenuation to silica fibres between 600 and 1100 nm », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, nov. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19910-7.

- [9] K. Tsujikawa, K. Tajima, et J. Zhou, « Intrinsic loss of optical fibers », *Opt. Fiber Technol.*, vol. 11, n° 4, p. 319-331, oct. 2005, doi: 10.1016/j.yofte.2005.04.003.
- [10] D. B. Keck, R. D. Maurer, et P. C. Schultz, « On the ultimate lower limit of attenuation in glass optical waveguides », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, n° 7, p. 307-309, avr. 1973, doi: 10.1063/1.1654649.
- [11] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2020.
- [12] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, vol. 1. Clarendon press, 1873.
- [13] M. Belsley, « Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction, by Thierry Verbiest, Koen Clays and Vincent Rodriguez: Scope: review. Level: postgraduate and researcher », *Contemp. Phys.*, vol. 52, n° 5, p. 484-485, sept. 2011, doi: 10.1080/00107514.2011.580056.
- [14] F. Gires et G. Mayer, « Action d'une onde lumineuse intense sur l'indice de refraction des liquides », *Compt Rend*, vol. 285, p. 2039, 1964.
- [15] M. Duhant, « Etude des sources supercontinuum à fibres transparentes dans le moyen infrarouge », These de doctorat, Dijon, 2012. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2012DIJOS036>
- [16] M. R. Wilder, « Understanding and measuring chromatic dispersion », *Fiber Opt. Online*, 2000.
- [17] A. Kudlinski et A. Mussot, « Sources supercontinuum à fibre optique - La révolution du laser blanc », p. 18, 2011.
- [18] A. Barthelemy, S. Maneuf, et C. Froehly, « Propagation soliton et auto-confinement de faisceaux laser par non linearité optique de kerr », *Opt. Commun.*, vol. 55, n° 3, p. 201-206, sept. 1985, doi: 10.1016/0030-4018(85)90047-1.
- [19] Y. Kodama et A. Hasegawa, « Nonlinear pulse propagation in a monomode dielectric guide », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 23, n° 5, p. 510-524, mai 1987, doi: 10.1109/JQE.1987.1073392.
- [20] C. A. Rivero, « Nouveaux verres oxydes pour l'amplification Raman », These de doctorat, Bordeaux 1, 2005. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2005BOR13053>
- [21] J. D. Musgraves, J. Hu, et L. Calvez, *Springer handbook of glass*, n° Part A. Springer, 2019.
- [22] M. Tite, A. Shortland, et S. Paynter, « The Beginnings of Vitreous Materials in the Near East and Egypt », *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, n° 8, p. 585-593, août 2002, doi: 10.1021/ar000204k.
- [23] « Sources paramétriques optiques », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www-techniques-ingenieur-fr.docelec.u-bordeaux.fr/base-documentaire/42452210-sources-laser/download/e6445/sources-parametriques-optiques.html>.
- [24] P. E. Tomaszewski, « Jan Czochralski—father of the Czochralski method », *J. Cryst. Growth*, vol. 236, n° 1-3, p. 1-4, mars 2002, doi: 10.1016/S0022-0248(01)02195-9.
- [25] S. Guené-Girard, « Développement de céramiques transparentes de type niobates dopées aux terres rares : vers de nouvelles sources LASER infrarouges », phdthesis, Université de Bordeaux, 2021. Consulté le: 15 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03767532>

- [26] C. Mével *et al.*, « First ZnGa₂O₄ transparent ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, n° 9, p. 4934-4941, 2021.
- [27] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, et M. Allix, « Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄: Cr³⁺ transparent glass-ceramics », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 46, p. 10002-10010, 2014.
- [28] G. S. Parks et H. M. Huffman, « Glass as a fourth state of matter », *Science*, vol. 64, n° 1658, p. 363-364, 1926.
- [29] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. 1985.
- [30] J. PHALIPPOU, « Verres. Propriétés et applications », *Tech. Ing. Sci. Fondam.*, n° AF3601, p. AF3601-1, 2001.
- [31] W. J. Moore et H. Eyring, « Theory of the Viscosity of Unimolecular Films », *J. Chem. Phys.*, vol. 6, n° 7, p. 391-394, juill. 1938, doi: 10.1063/1.1750274.
- [32] M. Rossi, O. Vidal, B. Wunder, et F. Renard, « Influence of time, temperature, confining pressure and fluid content on the experimental compaction of spherical grains », *Tectonophysics*, vol. 441, n° 1-4, p. 47-65, août 2007, doi: 10.1016/j.tecto.2007.05.001.
- [33] I. Avramov, « Viscosity activation energy », *Phys. Chem. Glas.-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B*, vol. 48, n° 1, p. 61-63, 2007.
- [34] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. Royal society of chemistry, 2020.
- [35] J. Barton et C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*. Les Ulis: EDP sciences, 2005.
- [36] R. W. Balluffi, S. M. Allen, et W. C. Carter, *Kinetics of Materials*, 1^{re} éd. Wiley, 2005. doi: 10.1002/0471749311.
- [37] L. Montagne, L. Cormier, et D. Caurant, *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. EDP Sciences, 2020. doi: 10.1051/978-2-7598-1064-2.
- [38] M. Boyer, « Synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre », thesis, Orléans, 2016. Consulté le: 9 janvier 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2016ORLE2024>
- [39] W. Vogel, *Structure and crystallization of glasses*. Elsevier, 2013.
- [40] J. E. Shelby, « Principles of glass formation », in *Introduction to glass science and technology*, 2005, p. 7-25.
- [41] W. H. Zachariasen, « THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 10, p. 3841-3851, oct. 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.
- [42] P. Y. Huang *et al.*, « Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 2, p. 1081-1086, 2012.
- [43] B. Warren et J. Biscoe, « Fourier analysis of x-ray patterns of soda-silica glass », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 21, n° 7, p. 259-265, 1938.

- [44] A. Dietzel, « DIE KLATIONENPELDST&3KEN UND IHRE REZIEHUNGEN ZU ENTGLASUNGSVORGANGEN, ZUR VERB INDUN GSBIL DUNG UND ZU DEN SCHMELZPUNKTEN VON SILICATEN. », p. 15.
- [45] K.-H. Sun, « FUNDAMENTAL CONDITION OF GLASS FORMATION », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 9, p. 277-281, sept. 1947, doi: 10.1111/j.1151-2916.1947.tb19654.x.
- [46] G. Greaves, « EXAFS and the structure of glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 71, n° 1-3, p. 203-217, 1985.
- [47] G. Greaves *et al.*, « A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses », *Philos. Mag. A*, vol. 64, n° 5, p. 1059-1072, 1991.
- [48] A. Jha, *Inorganic glasses for photonics: fundamentals, engineering, and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2016.
- [49] J.-D. Colladon, *La fontaine Colladon: réflexion d'un rayon de lumière à l'intérieur d'une veine liquide parabolique*. 1884.
- [50] A. A. GHATAK, A. Ghatak, K. Thyagarajan, et K. Thyagarajan, *An introduction to fiber optics*. Cambridge university press, 1998.
- [51] G. Tao *et al.*, « Infrared fibers », *Adv. Opt. Photonics*, vol. 7, n° 2, p. 379, juin 2015, doi: 10.1364/AOP.7.000379.
- [52] I. Savelli *et al.*, « Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured Sulfide and Tellurite optical fibers », *Opt. Express*, vol. 20, n° 24, p. 27083, nov. 2012, doi: 10.1364/OE.20.027083.
- [53] B. E. A. Saleh et M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1991. doi: 10.1002/0471213748.
- [54] H. Ebendorff-Heidepriem et T. M. Monro, « Analysis of glass flow during extrusion of optical fiber preforms », *Opt. Mater. Express*, vol. 2, n° 3, p. 304-320, 2012.
- [55] T. Skopak, « Elaboration et caractérisation de verres et fibres optiques à base d'oxyde de gallium pour la transmission étendue dans l'infrarouge », thesis, Bordeaux, 2017. Consulté le: 9 janvier 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2017BORD0860>
- [56] A. Maldonado, « Elaboration de fibres optiques multimatériaux aux fonctionnalités électro-optiques », PhD Thesis, 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2022UBFCK032/document>
- [57] R. Chahal, « Capteurs optiques en fibres de verre de chalcogénure dopées terres rares appliqués à la surveillance du stockage géologique de CO₂ », These de doctorat, Rennes 1, 2015. Consulté le: 23 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2015REN1S066>
- [58] T. Guérineau *et al.*, « Extended germano-gallate fiber drawing domain: from germanates to gallates optical fibers », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n° 6, p. 2437, juin 2019, doi: 10.1364/OME.9.002437.
- [59] *Mid-Infrared Fiber Photonics*. Elsevier, 2022. doi: 10.1016/C2018-0-02544-X.

- [60] *Luminescence Thermometry*. Elsevier, 2018. doi: 10.1016/C2016-0-01905-8.
- [61] A. Schliesser, N. Picqué, et T. W. Hänsch, « Mid-infrared frequency combs », *Nat. Photonics*, vol. 6, n° 7, p. 440-449, juill. 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.142.
- [62] *Solar Cells and Light Management*. Elsevier, 2020. doi: 10.1016/C2017-0-04229-5.
- [63] N. CHARLES, J. Tuduri, G. Lefebvre, O. Pourret, F. Gaillard, et K. GOODENOUGH, *Ressources en terres rares de l'Europe et du Groenland : un potentiel minier remarquable mais tabou ?* 2021.
- [64] G. Boulon, « Luminescence cristalline appliquée aux sources lasers », *Opt. Photonique*, juill. 2016, doi: 10.51257/a-v2-af3276.
- [65] F. Auzel et R. Moncorgé, « Propriétés optiques des terres rares », *Opt. Photonique*, juill. 2017, doi: 10.51257/a-v2-e1980.
- [66] R. Reisfeld et C. K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, vol. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1977. doi: 10.1007/978-3-642-66696-4.
- [67] R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, et B. Jacquier, Éd., *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, vol. 83. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. doi: 10.1007/3-540-28209-2.
- [68] H. W. Moos, « Spectroscopic relaxation processes of rare earth ions in crystals », *J. Lumin.*, vol. 1-2, p. 106-121, janv. 1970, doi: 10.1016/0022-2313(70)90027-X.
- [69] B. Humbert, J.-Y. Mevellec, J. Grausem, M. Dossot, et C. Carteret, « Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge », *Tech. Anal.*, déc. 2012, doi: 10.51257/a-v1-p2850.
- [70] « Glasses for Seeing Beyond Visible - Zhang - 2008 - Chemistry – A European Journal - Wiley Online Library ». (consulté le 24 novembre 2022).
- [71] E. Gray *et al.*, « Health economic evaluation of a serum-based blood test for brain tumour diagnosis: exploration of two clinical scenarios », *BMJ Open*, vol. 8, n° 5, p. e017593, mai 2018, doi: 10.1136/bmjopen-2017-017593.
- [72] L. Calvez, « Chalcogenide glasses and glass-ceramics: Transparent materials in the infrared for dual applications », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 18, n° 5-6, p. 314-322, mai 2017, doi: 10.1016/j.crhy.2017.05.003.
- [73] « Détection de gaz par imagerie infrarouge », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www-techniques-ingenieur-fr.docelec.u-bordeaux.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/metrologie-relative-aux-gaz-42539210/detection-de-gaz-par-imagerie-infrarouge-in4/>
- [74] J. Cornillault, « Lidar de détection de pollution », *Opt. Photonique*, août 1997, doi: 10.51257/a-v1-e4315.
- [75] A. B. Seddon, « A Prospective for New Mid-Infrared Medical Endoscopy Using Chalcogenide Glasses », *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 2, n° 3, p. 177-191, sept. 2011, doi: 10.1111/j.2041-1294.2011.00059.x.

- [76] L. Sojka *et al.*, « Pulsed mid-infrared fluoride fiber laser with operating wavelength near 3 μm », in *Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications III*, Strasbourg, France, mai 2022, p. 45. doi: 10.1117/12.2624240.
- [77] M. Yumoto, Y. Kawata, et S. Wada, « Mid-infrared-scanning cavity ring-down CH₂F₂ detection using electronically tuned Cr:ZnSe laser », *Sci. Rep.*, vol. 12, n° 1, p. 7879, déc. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-12019-5.
- [78] F. Smektala *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation from 2 to 14 μm in various chalcogenide glasses optical fibers », in *Advanced Solid State Lasers*, 2019, p. AW4A-3.
- [79] A. Lemièrre *et al.*, « 1.7–18 μm mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion-engineered step-index chalcogenide fiber », *Results Phys.*, vol. 26, p. 104397, juill. 2021, doi: 10.1016/j.rinp.2021.104397.
- [80] R. Wang, P. Täschler, Z. Wang, E. Gini, M. Beck, et J. Faist, « Monolithic Integration of Mid-Infrared Quantum Cascade Lasers and Frequency Combs with Passive Waveguides », *ACS Photonics*, vol. 9, n° 2, p. 426-431, févr. 2022, doi: 10.1021/acsp Photonics.1c01767.
- [81] C. Strutynski *et al.*, « Heavy-oxide glasses with superior mechanical assets for nonlinear fiber applications in the mid-infrared », *Opt. Mater. Express*, vol. 11, n° 5, p. 1420, mai 2021, doi: 10.1364/OME.417699.
- [82] N. Kawano, K. Shinozaki, M. Akatsuka, H. Kimura, D. Nakauchi, et T. Yanagida, « Optical and radiation response characteristics of Eu₂O₃-doped K₂O–Bi₂O₃–Ga₂O₃ glasses », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 8, p. 11596-11601, avr. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.12.292.
- [83] S. Q. Man, E. Y. B. Pun, et P. S. Chung, « Praseodymium-doped alkali bismuth gallate glasses », p. 5.
- [84] S. Q. Man, S. F. Wong, et E. Y. B. Pun, « Erbium-doped potassium bismuth gallate glasses », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, n° 8, p. 1839, août 2002, doi: 10.1364/JOSAB.19.001839.
- [85] T. Skopak *et al.*, « Mixture experimental design applied to gallium-rich GaO₃/2-GeO₂-NaO_{1/2} glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 455, p. 83-89, janv. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.030.
- [86] T. Skopak *et al.*, « Structure and Properties of Gallium-Rich Sodium Germano-Gallate Glasses », *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 2, p. 1370-1378, janv. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08632.
- [87] B. Zhou, H. Lin, B. Chen, et E. Y.-B. Pun, « Superbroadband near-infrared emission in Tm-Bi codoped sodium-germanium-gallate glasses », *Opt. Express*, vol. 19, n° 7, p. 6514, mars 2011, doi: 10.1364/OE.19.006514.
- [88] Z. Eslami *et al.*, « Broadband supercontinuum generation and self-cleaning dynamics in a lead-bismuth-gallate graded-index multimode fiber », in *The International Conference on Ultrafast Phenomena (UP) 2022*, Montreal, Quebec, 2022, p. Tu4A.68. doi: 10.1364/UP.2022.Tu4A.68.

- [89] M. Khalid, « Broadband fluorescence emission and laser demonstration in large mode waveguide structure in Yb³⁺ doped germanate glass », *Opt. Appl.*, vol. 51, n° 1, 2021, doi: 10.37190/oa210106.
- [90] J. Xie *et al.*, « Optical, thermal and luminescence properties of La₂O₃–Ga₂O₃–ZrO₂ glasses co-doped with Tm³⁺/Yb³⁺ prepared by containerless technique », *J. Rare Earths*, vol. 40, n° 11, p. 1706-1714, nov. 2022, doi: 10.1016/j.jre.2021.11.003.
- [91] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, et T. Kawashima, « Thermal and optical properties of La₂O₃–Ga₂O₃–(Nb₂O₅ or Ta₂O₅) ternary glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, n° 8, p. 3328-3336, août 2018, doi: 10.1111/jace.15484.
- [92] J. Xie *et al.*, « Investigation of optical and thermal properties in Er³⁺-doped Ga₂O₃-La₂O₃-Ta₂O₅ glasses fabricated by containerless solidification », *J. Alloys Compd.*, vol. 872, p. 159651, août 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159651.
- [93] N. Kawano *et al.*, « Radiation response properties of Eu³⁺-doped K₂O–Ta₂O₅–Ga₂O₃ glasses », *Ceram. Int.*, vol. 48, n° 7, p. 9353-9361, avr. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.12.130.
- [94] N. Kawano, K. Shinozaki, D. Nakauchi, H. Kimura, G. Okada, et T. Yanagida, « Scintillation and dosimeter properties of Pr₂O₃-doped Ga₂O₃–K₂O–La₂O₃ glasses », *Mater. Res. Bull.*, vol. 158, p. 112081, févr. 2023, doi: 10.1016/j.materresbull.2022.112081.
- [95] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, et T. Kawashima, « Low phonon energies and wideband optical windows of La₂O₃-Ga₂O₃ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 45600, mai 2017, doi: 10.1038/srep45600.
- [96] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, et T. Kawashima, « Low phonon energies and wideband optical windows of La₂O₃-Ga₂O₃ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 45600, mai 2017, doi: 10.1038/srep45600.
- [97] K. Yoshimoto, Y. Ezura, M. Ueda, A. Masuno, H. Inoue, et M. Mizuguchi, « Fluorescence characterization of heavily Eu³⁺-doped lanthanum gallate glass spheres with high quenching concentration », *Opt. Lett.*, vol. 44, n° 4, p. 875, févr. 2019, doi: 10.1364/OL.44.000875.
- [98] K. Yoshimoto *et al.*, « Principal Vibration Modes of the La₂O₃–Ga₂O₃ Binary Glass Originated from Diverse Coordination Environments of Oxygen Atoms », *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, n° 24, p. 5056-5066, juin 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02147.
- [99] R. F. Falci, T. Guérineau, J.-L. Delarobil, et Y. Messaddeq, « Spectroscopic properties of gallium-rich germano-gallate glasses doped with Tm³⁺ », *J. Lumin.*, vol. 249, p. 119014, sept. 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119014.
- [100] R. Zaiter *et al.*, « Thermal and structural modification in transparent and magnetic gallogermanate glasses induced by Gd₂O₃ », *J. Alloys Compd.*, vol. 912, p. 165181, août 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165181.

- [101] F. Calzavara *et al.*, « Glass forming regions, structure and properties of lanthanum barium germanate and gallate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 571, p. 121064, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121064.
- [102] R. Zaiter *et al.*, « Effect of potassium or yttrium introduction in Yb³⁺-doped germano-gallate glasses on the structural, luminescence properties and fiber processing », *Opt. Mater.*, vol. 125, p. 112070, mars 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112070.
- [103] T. Guérineau, A. Fargues, Y. Petit, E. Fargin, et T. Cardinal, « The influence of potassium substitution for barium on the structure and property of silver-doped germano-gallate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 566, p. 120889, août 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120889.
- [104] T. Skopak *et al.*, « Properties, structure and crystallization study of germano-gallate glasses in the Ga₂O₃-GeO₂-BaO-K₂O system », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 514, p. 98-107, juin 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.028.
- [105] S. Cui, J. Li, H. Zeng, et L. Zhang, « Regulation of Y₂O₃ on glass stability of Ga₂O₃-rich oxyfluoride glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 558, p. 120653, avr. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120653.
- [106] M. Leśniak *et al.*, « The Effect of Fluorides (BaF₂, MgF₂, AlF₃) on Structural and Luminescent Properties of Er³⁺-Doped Gallo-Germanate Glass », *Materials*, vol. 15, n° 15, p. 5230, juill. 2022, doi: 10.3390/ma15155230.
- [107] J. Chung, Y. Watanabe, Y. Yananba, Y. Nakatsuka, et H. Inoue, « Novel gallate-based oxide and oxyfluoride glasses with wide transparency, high refractive indices, and low dispersions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, n° 1, p. 167-175, janv. 2020, doi: 10.1111/jace.16701.
- [108] T. Skopak *et al.*, « Structure-properties relationship study in niobium oxide containing Ga₂O₃/2-La₂O₃/2-K₂O/2 gallate glasses », *Mater. Res. Bull.*, vol. 112, p. 124-131, avr. 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.12.007.
- [109] D. Zhou, D. Jin, Z. Lan, et X. Bai, « Preparation of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped citrate microstructure fiber of large mode field and its 3.0 μm laser performance », *J. Am. Ceram. Soc.*, p. jace.16056, sept. 2018, doi: 10.1111/jace.16056.
- [110] K. Kowalska, M. Kuwik, J. Pisarska, M. Sitarz, et W. A. Pisarski, « Raman and Infrared Spectroscopy of Barium-Gallo Germanate Glasses Containing B₂O₃/TiO₂ », *Materials*, vol. 16, n° 4, p. 1516, févr. 2023, doi: 10.3390/ma16041516.
- [111] M. Kuwik, K. Kowalska, J. Pisarska, et W. A. Pisarski, « Spectroscopic Properties of Pr³⁺, Tm³⁺, and Ho³⁺ in Germanate-Based Glass Systems Modified by TiO₂ », *Materials*, vol. 16, n° 1, p. 61, déc. 2022, doi: 10.3390/ma16010061.
- [112] P. Kidkhunthod, A. Bootchanont, et A. C. Barnes, « Structural investigation of gallate glass using L₃-edge extended X-ray absorption spectroscopy and computer simulation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 448, p. 27-30, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.034.

- [113] K. Wezka, A. Zeidler, P. S. Salmon, P. Kidkhunthod, A. C. Barnes, et H. E. Fischer, « Structure of praseodymium and neodymium gallate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, n° 14, p. 2511-2515, juill. 2011, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.058.
- [114] A. C. Hannon, « Bonding and structure in network glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 451, p. 56-67, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.035.
- [115] A. D. Sontakke et K. Annapura, « Network coordination in low germanium alkaline-earth gallate systems: influence on glass formation », *RSC Adv.*, vol. 2, n° 33, p. 13024, 2012, doi: 10.1039/c2ra21816j.
- [116] N. Zhang, J. Tang, Q. Zhao, et S. Man, « Optical Transitions of Erbium-doped Sodium Lanthanum Gallate Glasses »:, présenté à 2014 International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-14), Shenyang, China, 2014. doi: 10.2991/meic-14.2014.139.
- [117] Y. Guo, L. Zhang, L. Hu, N.-K. Chen, et J. Zhang, « Er³⁺ ions doped bismuthate glasses sensitized by Yb³⁺ ions for highly efficient 2.7 μ m laser applications », *J. Lumin.*, vol. 138, p. 209-213, juin 2013, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.01.033.
- [118] T. Nishida, S. Kubuki, et M. Katada, « Substitution of Fe(III) for Ga(III) in calcium gallate glass confirmed from the Debye temperature », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 237, n° 1-2, p. 47-50, nov. 1998, doi: 10.1007/BF02386660.
- [119] S. Kubuki et T. Nishida, « [No title found] », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 246, n° 1, p. 43-49, 2000, doi: 10.1023/A:1006760426630.
- [120] D. Ilieva, B. Jivov, G. Bogachev, C. Petkov, I. Penkov, et Y. Dimitriev, « Infrared and Raman spectra of Ga₂O₃-P₂O₅ glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 283, n° 1-3, p. 195-202, mai 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00361-1.
- [121] X. Wen *et al.*, « Highly Tm³⁺ doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0 μ m laser », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, avr. 2016, doi: 10.1038/srep20344.
- [122] P. Hee, « Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique », thesis, Bordeaux, 2014. Consulté le: 9 janvier 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2014BORD0243>

Table des illustrations du Chapitre 1

Figure 1: Illustration du phénomène de dispersion intermodale dans une fibre multimode [15].	22
Figure 2: Courbe de dispersion chromatique d'une fibre optique conventionnelle en silice comme étant la somme de la dispersion du matériau et de la dispersion du guide [16].	25
Figure 3: Courbe de dispersion chromatique d'une fibre de télécommunication standard (type SMF28) et illustration des phénomènes de dispersion normale et anormale [17].	26
Figure 4: Illustration de l'élargissement spectral par effet Kerr. La courbe bleue montre la forme temporelle qui ne varie pas alors que la courbe rouge présente la déformation du pulse en fréquence.	28
Figure 5: Propagation d'une onde solitonique optique dans un matériau non linéaire à travers une distance L.	29
Figure 6: Schéma représentant les niveaux d'énergie mis en jeu lors de la diffusion élastique et inélastique Raman spontanée de la lumière.	30
Figure 7: Schéma représentant les niveaux d'énergie mis en jeu lors de la diffusion stimulée Raman de la lumière. Il existe également la diffusion Raman stimulés Anti – Stokes (CARS) non précisé dans ce manuscrit.	30
Figure 8: Halo de diffusion des rayons X d'une composition vitreuse à base de GeO_2 et Ga_2O_3 .	34
Figure 9: Variation du volume molaire V_M (ou de l'enthalpie H) en fonction de la température [30].	35
Figure 10: Évolution du volume molaire en fonction de la température et de la vitesse de trempe [30].	36
Figure 11: Logarithme de la viscosité en fonction de la température pour plusieurs compositions de verres [32].	37
Figure 12: Représentation schématique de la vitesse de nucléation I, et de la vitesse de croissance, v en fonction de la température.	40
Figure 13: Représentation schématique de la vitesse de nucléation I, et de la vitesse de croissance, v en fonction de la température.	42
Figure 14: Représentation schématique des cristallites dans un verre de silice [39].	43
Figure 15: Représentation bidimensionnelle d'un réseau 3D SiO_2 de (a) cristaux et (b) de verre modifié de Zachariasen – (c) Image expérimentale ADF-STEM (pour « Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Beam) de la silice amorphe 2D d'après Huang et al. [42].	45
Figure 16: Représentation schématique en deux dimensions de la structure d'un verre de silicate de Na [43].	46
Figure 17: Illustration du concept des chemins de percolations dans un réseau silicates dans lequel des ions modificateurs sont introduits [47].	48
Figure 18: Domaine de transparence de différentes familles de verres. La fenêtre de transparence des oxydes de métaux lourds est présentée en rouge.	49

Figure 19: Schéma simplifié des bandes de valence, de conduction et des états localisés illustrant les différentes régions caractéristiques des transitions électroniques dans les matériaux vitreux.	50
Figure 20: La Fontaine lumineuse de D. Colladon (1841)	54
Figure 21: Schéma représentant les rayons incidents, réfléchis et réfractés sur une interface (dioptré) avec (a) $\theta_i < \theta_c$ et (b) $\theta_i = \theta_c$ la droite en pointillés correspond à la normale au dioptré.	54
Figure 22: Schéma présentant les différents profils d'indice des fibres conventionnelles, à savoir les fibres à saut d'indice (a) monomode et (b) multimodes ainsi que (c) les fibres à gradient d'indice.	56
Figure 23: Schéma du principe de propagation de la lumière dans les fibres optiques illustrant les conditions opto – géométriques nécessaires pour le guidage d'un rayon lumineux.....	57
Figure 24: Description du procédé de fabrication de préforme cœur – gaine par le procédé « rod – in – tube ».	60
Figure 25: Description du procédé de fabrication de préforme cœur – gaine par le procédé « built – in – casting » [57].	61
Figure 26: Illustration du procédé d'aspiration du verre de cœur pour la fabrication de préforme cœur – gaine.	62
Figure 27: Illustration du procédé de rotation du moule permettant la fabrication du tube par le procédé « rotational casting ».	63
Figure 28: Schéma de principe de fibrage par le procédé préformes – vers - fibres	65
Figure 29: Processus de fabrication et d'étirage de fibres optiques cristal photonique – (j) Fibre de cristal photonique chalcogénure – (k) Fibre de cristal photonique fluorure – (l) Fibre de cristal photonique de chalcogénure [52].	66
Figure 30: Principales pertes optiques dans les verres optiques [58].	67
Figure 31: Schéma de principe illustrant la mesure de pertes optique par la technique « cut-back ». Ici, il est important de noter que l'injection de l'intensité lumineuse reste constante durant l'ensemble de la mesure, c'est-à-dire la puissance de la source ainsi que la position de la lentille restent fixes.	68
Figure 32: Principaux mécanismes non linéaires pour la génération de supercontinuum (SCG) via élargissement spectral d'une impulsion ultra-courte à travers une fibre dispersive non linéaire [54]. ...	70
Figure 33: Tableau périodique des éléments. Les éléments terres rares sont surlignés en rouge [64]. .	71
Figure 34: Positions de raies d'émission d'ions de terres rares insérés dans les réseaux cristallins d'oxydes [65].	71
Figure 35: Configuration électronique stable de l' Er^{3+} permettant d'écrire le terme spectroscopique du niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$	74
Figure 36: Configuration électronique stable de l' Er^{3+} permettant d'écrire le terme spectroscopique des premiers niveaux excités $^4\text{I}_{13/2}$; $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$	74
Figure 37: Séquence des perturbations conduisant à un niveau d'énergie de terre rare dans la configuration électronique fondamentale $4f^n$	75

Figure 38: Processus physiques fondamentaux (a) absorption (b) émission spontanée (c) émission stimulée.	76
Figure 39: Spectres de transmission qualitatifs de divers gaz atmosphériques et polluants en fonction de la longueur d'onde. Les zones colorées représentent les empreintes chimiques des molécules correspondantes [23].	79
Figure 40: (a) Représentation schématique de la susceptibilité du troisième ordre en fonction de l'indice linéaire de réfraction [82].	81
Figure 41 : Micro – dureté Knoop des verres infrarouges disponibles en fonction de leur limite de transmission aux grandes longueurs d'onde [82].	81
Figure 42: Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage de la surface de verres des fibres optiques de la composition germanate utilisée comme cœur pour la fabrication d'une fibre cœur – gaine monomode par Wen et al. [122]. Le cliché (a) et (b) correspondent respectivement aux compositions suivantes données en pourcentage molaires: 15 BaO – 19 Ga ₂ O ₃ – 65 GeO ₂ – 1 Tm ₂ O ₃ et 15 BaO – 14 Ga ₂ O ₃ – 65 GeO ₂ – 1 Tm ₂ O ₃ – 5 (La ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃). Le cliché (a) présente en particulier la présence de cristaux formés sur la composition germanate sans ions TR.	84

Table des tableaux du Chapitre 1

Tableau 1: Principaux effets non linéaires du deuxième et du troisième ordre.....	20
Tableau 2: Quelques dates clés relatives aux procédés de fabrication et d'utilisation du verre [21]. ...	32
Tableau 3: Dénomination des différentes gammes de viscosité (en français et anglais) caractéristiques d'un verre silico-sodo-calcique [34], [35].	39
Tableau 4: Classification des cations selon leur champ de force [44]. Le champ de force des cations est présenté dans le cadre ayant un trait large.....	47
Tableau 5: Règles de sélection pour les transitions dipolaires magnétiques et électriques.	76
Tableau 6: Énergie de phonons pour différentes matrices vitreuses	78
Tableau 7: Compositions de verres gallates et germanates	82

Chapitre 2

Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques

Résumé du chapitre :

Au sein de ce chapitre, le rôle des ions terres rares La^{3+} et Y^{3+} sur les propriétés, la structure locale et la stabilité des compositions gallates sélectionnées vis – à – vis des phénomènes de dévitrification est étudié. L'examen des propriétés souligne l'intérêt de l'introduction d'ions Y^{3+} par rapport aux ions La^{3+} qui permettent l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques des verres gallates. De plus, l'examen du comportement de dévitrification met en évidence le rôle clé des ions Y^{3+} qui permettent de ralentir la dévitrification du verre pendant sa mise en forme contrairement aux ions La^{3+} qui favorisent la précipitation de solutions solides correspondants aux phases langasites (LGS). Cette évolution de propriétés a ensuite été corrélée aux variations de structure locale. Les informations structurales issues des techniques de Spectrométrie Photoélectronique X, de Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire de l'état – solide multi – noyaux ^{71}Ga et ^{89}Y et de Spectrométries vibrationnelles Raman et Infrarouge ont permis de mettre en évidence que les ions Y^{3+} favorisent la réticulation du réseau vitreux comparativement aux ions La^{3+} en augmentant la fraction d'unités gallates GaO_5 par rapport aux unités GaO_4 et également la présence d'oxygènes tri – pontants. Cette réorganisation structurale permet d'expliquer l'évolution des propriétés ainsi que le ralentissement de la dévitrification de la composition de verre sélectionnée. Finalement, ces observations ont été confirmées par deux tests de fibrages qui montrent que l'introduction de cations présentant un champ de force important tel que Y^{3+} dans la matrice gallate favorise le développement de fibres optiques. Au contraire, la présence de La^{3+} semble favoriser la précipitation des phases LGS.

Mots clés : Terres – rares, Lanthane, Yttrium, Lanthane, Verres gallates, Structure, Spectrométries XPS, Spectrométrie RMN, Spectrométrie Raman, Spectrométrie Infra – rouge.

Sommaire chapitre 2

1. Introduction et objectifs du chapitre	100
2. Choix des compositions et élaborations	101
3. Propriétés physico – chimiques	103
A. Propriétés thermiques	103
B. Volumes molaires	105
C. Propriétés optiques	105
D. Dévitrification des verres	108
E. Propriétés rhéologiques	111
F. Propriétés mécaniques	112
4. Étude structurale	114
A. Introduction	114
B. Éléments structuraux	114
C. Description des composés cristallisés	117
D. Spectrométrie de photoélectron X (XPS)	122
E. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état de solide	138
F. Spectrométries vibrationnelles Raman/InfraRouge	149
G. Spectres vibrationnels calculés par modélisation DFT	158
5. Tests de fibrage et relation avec l'analyse structurale	166
6. Discussion et relations compositions – structures – propriétés	170
7. Conclusion et perspectives	172
8. Annexes	173
A. Reproductibilité des synthèses	173
9. Bibliographie	174

Chapitre 2 : Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques

1. Introduction et objectifs du chapitre

De nos jours, les matériaux vitreux à base d'oxyde de gallium présentent un intérêt croissant pour le développement de dispositifs photoniques miniatures fonctionnant dans l'infrarouge proche ($0,7 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$) et moyen ($2,5 \mu\text{m} - 15 \mu\text{m}$) [1]. Historiquement, ce sont les verres germanates qui ont été majoritairement étudiés à la suite des travaux pionniers de Higby *et. al* [2] mettant en exergue des propriétés thermiques et mécaniques exacerbées de ces compositions de verre. Bayya *et. al* [3]–[5] ont par ailleurs souligné le gain que pourrait apporter ces matériaux pour la fabrication de composants optiques fonctionnant à de fortes puissances laser au sein d'une matrice germanate $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO}$ (BGG, $\text{GaO}_{3/2} < \text{GeO}_2$). En guise d'illustration, sont présentés sur la **Figure 1a** et **1b** respectivement une fenêtre de verre BGG polie de 18 pouces de diamètre et un dôme de verre BGG de 3,5 pouces de diamètre fabriqués pour des systèmes laser de hautes énergies (souvent appelés HEL pour « High Energy Lasers ») [3]. L'introduction d'autres éléments chimiques dans la matrice germanate BGG tels que les terres rares Y_2O_3 , Gd_2O_3 et La_2O_3 a également été étudiée [6], [7], [9]–[13], révélant pour la plupart des compositions une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques.

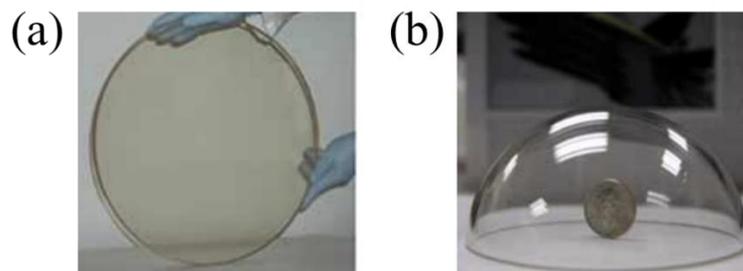


Figure 1: (a) une fenêtre en verre poli BGG de 18 pouces de diamètre et (b) un dôme BGG de 3,5 pouces de diamètre [3].

Dans le cadre des travaux de recherche présentés dans ce manuscrit, l'étude s'est alors portée sur des compositions de verres gallates ($\text{GaO}_{3/2} > \text{GeO}_2$). On rappelle ici que les verres riches en Ga_2O_3 permettent d'améliorer les propriétés comparativement aux verres germanates (**Chapitre 1.6.B**). De plus, a récemment été démontré que l'introduction de cations à haut – champ (CFS) tels que des ions terres rares La^{3+} et Y^{3+} en proportions équimolaires au sein d'une matrice gallate permet de développer des fibres optiques qui ne présentent pas de phénomène préjudiciable de cristallisation [8]. Suite à ce

Chapitre 2: Rôle de LaO_{3/2} et de YO_{3/2} sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

résultat, l'objet des travaux présentés dans ce manuscrit s'est donc tout naturellement tourné vers la compréhension du rôle joué par chacun des ions terres rares La³⁺ et Y³⁺ sur les propriétés des verres gallates sélectionnés et sur la capacité d'étirage de ces compositions. Il est important de noter qu'en termes de propriétés intrinsèques, ces deux terres rares ont un comportement iso – électronique avec des configurations électroniques externes stables ³⁶[Kr] 4d⁰ 5s⁰ et ⁵⁴[Kr] 5d⁰ 6s⁰ pour Y³⁺ et La³⁺ respectivement. Seuls le rayon ionique et la masse atomique respectifs apparaissent être des critères permettant de les différencier. C'est en s'appuyant sur plusieurs travaux reportés sur les verres iso – structuraux alumino – silicates [9]–[15] que de nombreuses questions se sont donc tout naturellement posées sur le rôle de ces terres rares sur le squelette gallate.

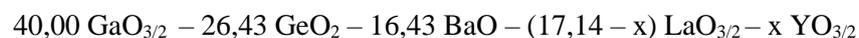
Afin d'apporter quelques éléments de réponses, une palette de verres gallates présentant des proportions variables en ions La³⁺ et Y³⁺ sera tout d'abord élaborée au sein d'une même matrice gallate. Par la suite, une étude des propriétés physico – chimiques sera menée. Une étude structurale sera réalisée afin d'observer des hétérogénéités d'environnement local. Enfin, deux tests de fibrage avec les verres contenant uniquement les ions La³⁺ et Y³⁺ respectivement seront accomplis.

En résumé, l'objet de l'étude présentée dans ce chapitre est le suivant:

- **Examiner le rôle des terres rares La³⁺ et Y³⁺ sur les propriétés fondamentales et la structure locale d'un verre gallate pour l'obtention de fibres optiques par le procédé préforme – vers – fibre.**

2. Choix des compositions et élaborations

Dans le but de mettre en exergue le rôle de ces TR au sein d'une matrice gallate, le choix s'est porté sur la substitution de l'oxyde de lanthane par l'oxyde d'yttrium tout en gardant un ratio GaO_{3/2}:GeO₂ constant. L'évolution de composition choisie est présentée ci-dessous en pourcentage cationique :



Avec $x = 0$; 8,57 ; 12,86 et 17,14. Le ratio GaO_{3/2}:GeO₂ est donc fixé à 1,5. Dans le but de faciliter la lecture de ce chapitre, chacune des compositions sera nommée selon la fraction cationique de terres rares présente dans le matériau. Ainsi, les compositions étudiées seront nommées « 17 LaO_{3/2} » ; « 8,5 LaO_{3/2} – 8,5 YO_{3/2} » ; « 4 LaO_{3/2} – 13 YO_{3/2} » et enfin « 17 YO_{3/2} » respectivement. Les compositions de verre correspondantes sont présentées dans le **Tableau 1**. Chaque composition a été ainsi synthétisée à partir des précurseurs suivants sélectionnés pour leurs puretés: oxyde de gallium Ga₂O₃ (Stream Chemicals, ≥ 99.999%), oxyde de germanium GeO₂ (Alpha Aesar, 99.999%), oxyde de lanthane (Alpha Aesar, 99.99%), oxyde d'yttrium Y₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99.999%) et de carbonate de baryum BaCO₃ (Alpha

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Aesar, 99.99%). Les précurseurs ont été pesés de façon stœchiométrique. La fusion a ensuite été réalisée dans un creuset en platine ouvert sous air au sein d'un même four électrique. Lors de la substitution d'oxyde d'yttrium par rapport à l'oxyde de lanthane, la température du mélange a été portée à 1550°C pour l'échantillon « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » jusqu'à 1650°C pour « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » afin d'obtenir une viscosité assez élevée pour obtenir un liquide homogène pendant une durée comprise entre ~1 – 2 heures. Les verres ont ensuite été formés en utilisant le procédé classique de fusion-trempe, c'est – à – dire en plaçant le fond du creuset dans un bain d'eau à température ambiante. Les concentrations nominales théoriques et mesurées par spectroscopie d'émission optique de plasma à couplage inductif (ICP-OES) des différents éléments au sein des compositions sélectionnées sont reportées dans le **Tableau 1**. Ces dernières ont été réalisées par Lilian Eloy à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). Les rapports théoriques et expérimentaux $\text{GaO}_{3/2}:\text{GeO}_2$ sont également présentés.

Tableau 1: Compositions nominales (en pourcentage cationique) théoriques et mesurées par spectroscopie d'émission optique de plasma à couplage inductif (ICP-OES). Ici, il est important de noter que la technique ICP-OES a permis de mesurer le pourcentage massique de chacun des cations. Le pourcentage d'oxygène a été ajusté de façon stœchiométrique aux cations.

		Composition (pourcentage molaire cationique)					Ratios
		$\text{GaO}_{3/2}$	GeO_2	BaO	$\text{LaO}_{3/2}$	$\text{YO}_{3/2}$	$\text{GaO}_{3/2}:\text{GeO}_2$
17 $\text{LaO}_{3/2}$	Th	40,00	26,43	16,43	17,14	0,00	1,51
	Exp	39,9	24,8	16,7	18,7		
		±	±	±	±	0	1,6
		0,18	0,28	0,10	0,44		
8,5 $\text{LaO}_{3/2}$ – 8,5 $\text{YO}_{3/2}$	Th	40,00	26,43	16,43	8,57	8,57	1,51
	Exp	38,3	23,6	19,2	9,5	9,4	
		±	±	±	±	±	1,6
		0,22	0,32	0,06	0,14	0,26	
4 $\text{LaO}_{3/2}$ – 13 $\text{YO}_{3/2}$	Th	40,00	26,43	16,43	4,14	12,86	1,51
	Exp	41,8	23,00	17,4	4,3	13,5	
		±	±	±	±	±	1,8
		0,42	0,25	0,19	0,06	0,07	
17 $\text{YO}_{3/2}$	Th	40,00	26,43	16,43	0	17,14	1,51
	Exp	43,4	22,4	18,3	0	15,9	
		±	±	±	±	±	1,9
		0,11	0,25	0,04	0,50	0,10	

Le ratio $\text{GaO}_{3/2}:\text{GeO}_2$ expérimental est d'une part supérieur à la valeur théorique pour chacune des compositions étudiées. D'autre part, la déviation entre la valeur théorique et la valeur expérimentale

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

augmente lorsque la composition se déplace du lanthane vers l'yttrium. Cela peut être directement corrélé à l'évaporation d'une partie de l'oxyde de germanium lors de la synthèse des verres. Le diagramme de phase pseudo – ternaire illustrant les compositions de verres étudiés ainsi que leur écart par rapport à la valeur théorique au sein du système $\text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{TR}_{3/2}$ (TR = La, Y) est présenté sur la **Figure 2**. Ainsi, on se propose dans la suite de ce chapitre d'étudier et de discuter de l'évolution des propriétés thermiques, optiques, mécaniques et rhéologiques selon la proportion de TR dans les matériaux.

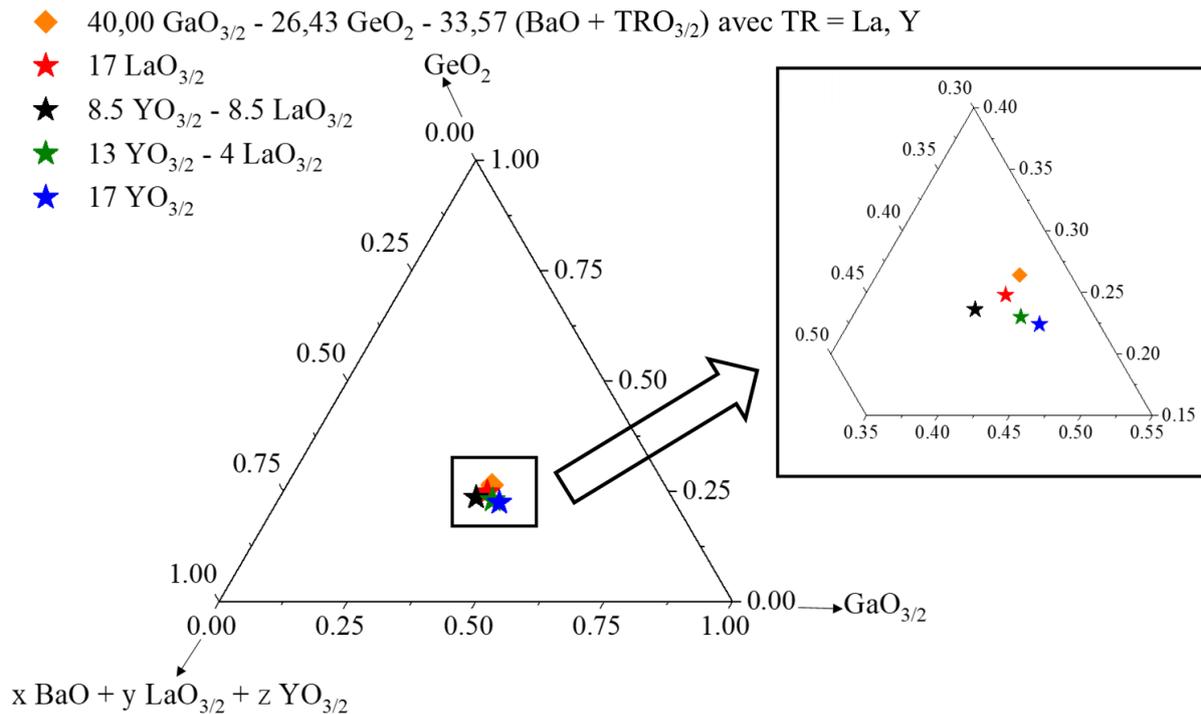


Figure 2: Diagramme pseudo – ternaire $\text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2 - (x \text{BaO} + y \text{LaO}_{3/2} + z \text{YO}_{3/2})$ présentant les compositions théoriques et mesurées. Le symbole orange représente la composition visée et les étoiles correspondent aux compositions mesurées.

3. Propriétés physico – chimiques

A. Propriétés thermiques

On se concentre tout d'abord sur les propriétés thermiques et plus particulièrement sur l'évolution des températures de transition vitreuse (T_g) des matériaux. Ces dernières ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage sur poudre finement broyée. En guise d'illustration, les thermogrammes illustrant les T_g des échantillons « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » sont présentés sur la **Figure 3**.

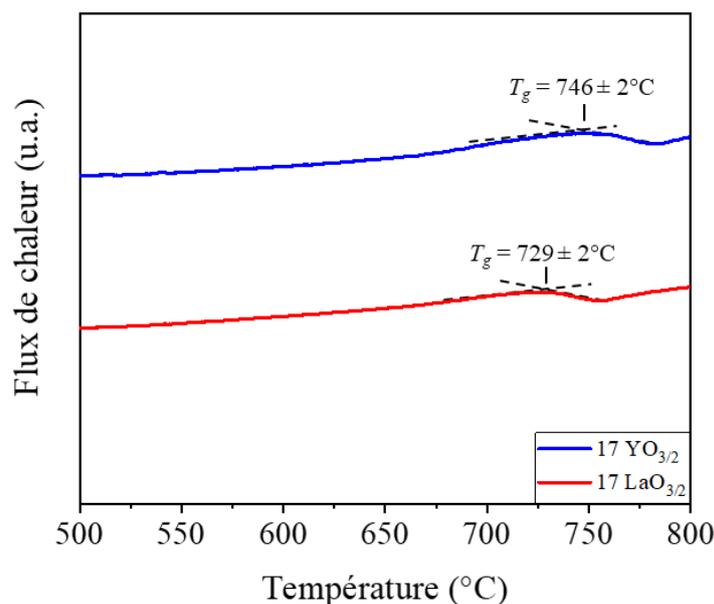


Figure 3: Thermogrammes des verres « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » et 17 « $\text{LaO}_{3/2}$ » présentant les températures caractéristiques T_g obtenues sur poudre sur la gamme de température 500 – 800°C.

L'évolution des T_g pour la palette de verres étudiés est présentée sur la **Figure 4**. Tout d'abord, on observe que ces matériaux présentent des T_g élevées supérieures à 700°C, laissant envisager une utilisation de ces verres à de hautes températures avoisinant ~ 600°C. La substitution de $\text{LaO}_{3/2}$ par $\text{YO}_{3/2}$ conduit à une augmentation linéaire des valeurs de T_g de 729 ± 2 °C à 746 ± 2 °C.

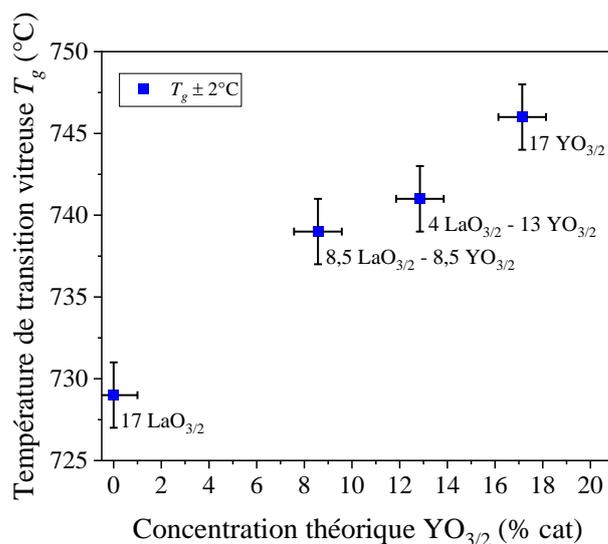


Figure 4: Évolution des températures de transition vitreuse (T_g) en fonction de la concentration théorique donnée en pourcentage cationique de $\text{YO}_{3/2}$ obtenues en utilisant la même rampe de montée en température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

B. Volumes molaires

On s'intéresse maintenant à l'évolution des volumes molaires V_m calculés à partir de la masse volumique en fonction de la concentration en $\text{YO}_{3/2}$. La **Figure 5** met en évidence une diminution des V_m de $31,90 \text{ g.cm}^{-3}$ à $30,96 \text{ g.cm}^{-3}$ lorsque la concentration d' $\text{YO}_{3/2}$ augmente au détriment de $\text{LaO}_{3/2}$. Cette évolution de volume molaire des verres contenant $\text{YO}_{3/2}$ suggère un changement structural comparativement au verre contenant $\text{LaO}_{3/2}$. Plus précisément, la plus faible valeur de V_m indique probablement une réticulation plus importante du réseau pour les verres contenant $\text{YO}_{3/2}$. Par ailleurs, cette évolution s'opère selon deux pentes différentes en fonction de la concentration majoritaire de la TR dans la matrice vitreuse. Cela permet d'émettre l'hypothèse de changement de structure significatif. Cela sera ensuite vérifié par des caractérisations structurales complémentaires.

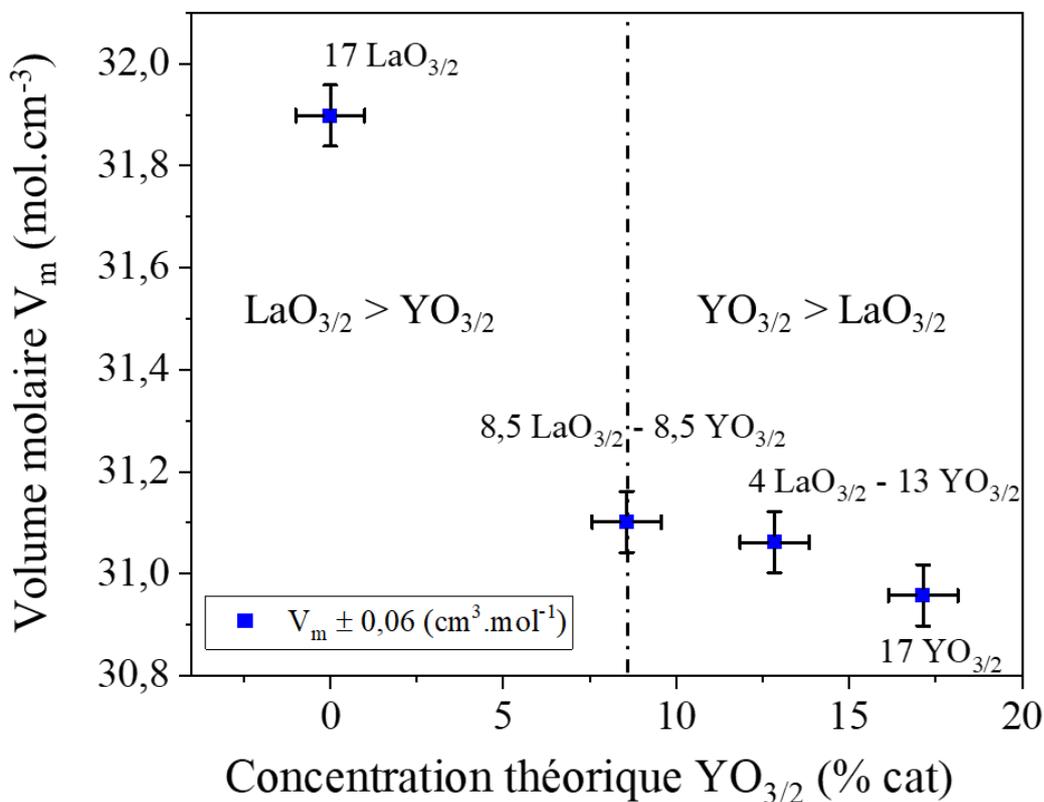


Figure 5: Évolution des volumes molaires en fonction de la concentration théorique donnée en pourcentage cationique de $\text{YO}_{3/2}$.

C. Propriétés optiques

i. Transmission

Le coefficient d'absorption linéaire des verres est présenté sur la **Figure 6**. Tout d'abord, on remarque que tous les échantillons de verre sont transparents jusqu'à $\sim 6 \mu\text{m}$ en prenant pour limite le coefficient

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

d'absorption $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$. La nature de la TR ne semble pas impacter la coupure multi – phonon. L'encart de la **Figure 6** présente une fenêtre de transmission du côté de la coupure due aux transitions électroniques caractéristiques d'un échantillon de la palette de verres étudiée présentant une fenêtre de transparence allant de l'ultraviolet 270 nm jusqu'à 2500 nm avec une transmission maximale autour de $\sim 84 - 85 \%$. En accord avec la relation l'équation 46 présentée au **Chapitre 1**, l'indice de réfraction devrait être autour de 1,82 – 1,84 en considérant la réflexion de Fresnel uniquement.

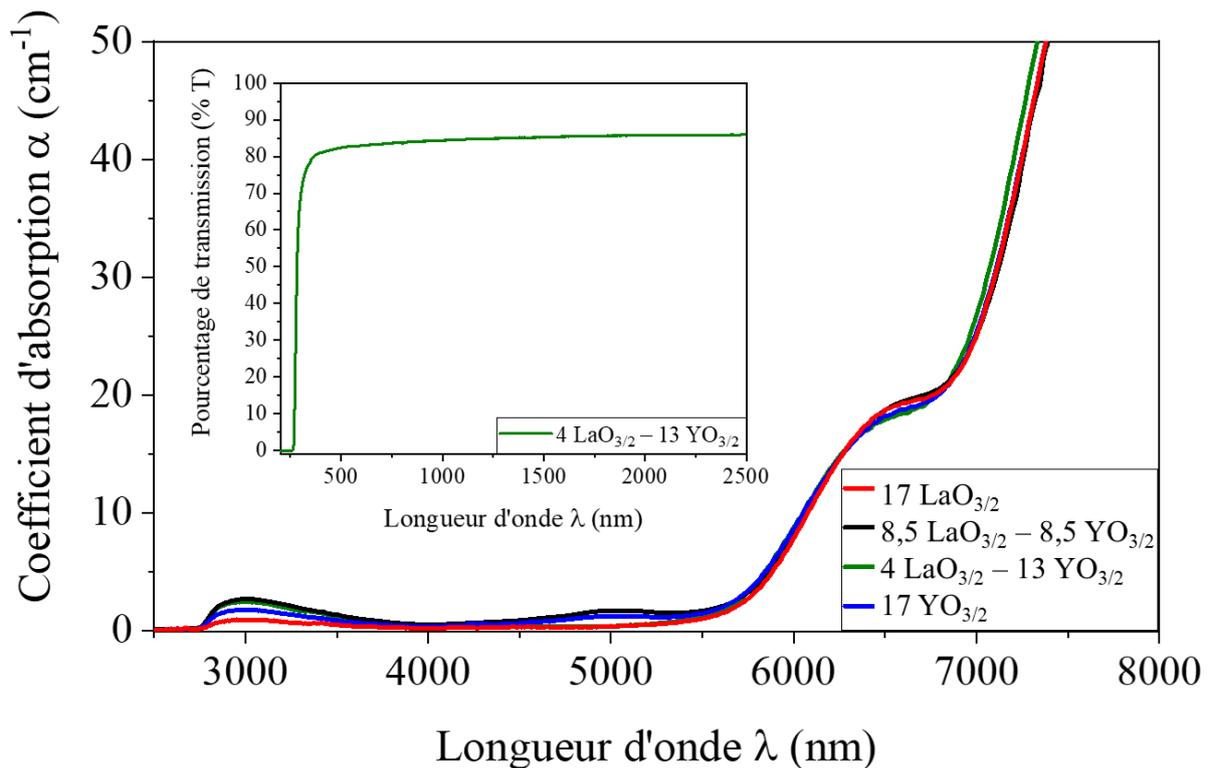


Figure 6: (a) Spectres présentant le coefficient d'absorption pour la série de verres étudiée sur la gamme de longueurs d'onde entre 2500 et 8000 nm. La figure en encart présente la fenêtre de transparence d'un spectre de transmission mesuré sur la composition « $4 \text{ LaO}_{3/2} - 13 \text{ YO}_{3/2}$ ».

ii. Indices de réfraction

Les indices de réfraction linéaires mesurés à l'aide d'un Metricon (modèle 2010/M) [16] et la modélisation de l'indice de réfraction par la loi de Sellmeier (**Chapitre 1, équation 48 – 49**) sur la gamme 500 nm – 2500 nm des échantillons « $17 \text{ LaO}_{3/2}$ » et « $17 \text{ YO}_{3/2}$ » sont présentés sur la **Figure 7**. Les points correspondent aux valeurs mesurées et les traits en pointillés représentent l'évolution d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Le modèle de Sellmeier employé permet de modéliser avec succès les indices de réfraction mesurés. Ce domaine de fréquence 500 nm – 2500 nm est sélectionné puisqu'il apparaît loin de toutes absorptions extrinsèques. On observe ainsi sur cette gamme de fréquences un indice de réfraction plus important d'environ $1 \cdot 10^{-2}$ pour le verre contenant $\text{LaO}_{3/2}$

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

comparativement à celui contenant $\text{YO}_{3/2}$. Cette augmentation peut être corrélée à la densité électronique plus élevée du verre « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » par rapport au verre « 17 $\text{YO}_{3/2}$ ».

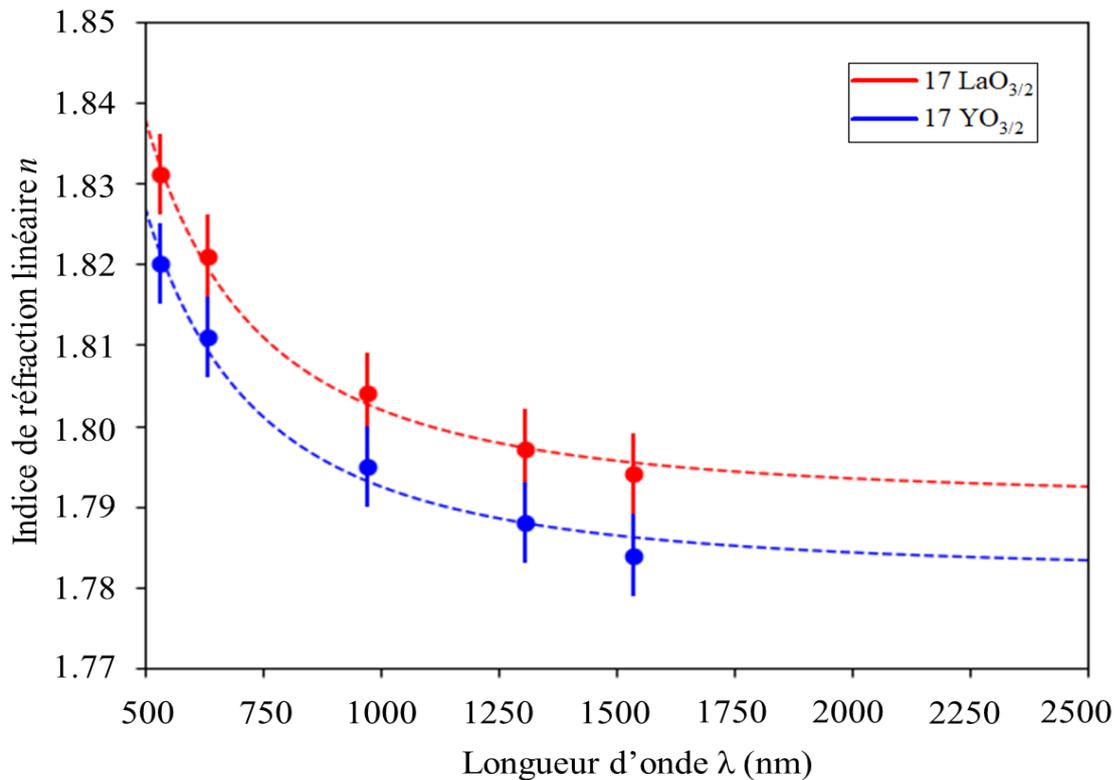


Figure 7: Indices de réfraction linéaires en fonction de la longueur d'onde. Les points correspondent aux valeurs expérimentales. L'évolution d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde a été modélisée en accord avec la relation de Sellmeier.

En utilisant la modélisation de Sellmeier, les nombres d'Abbe calculés pour les échantillons « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » sont donc respectivement égaux à $\nu(\text{LaO}_{3/2}) = 32,84$ et à $\nu(\text{YO}_{3/2}) = 36,32$. Comme le montre la **Figure 8**, ces derniers sont situés dans la région des verres flint et plus particulièrement dans la région « LaSF ». De manière générale, plus le nombre d'Abbe est important, plus la dispersion est faible. On observe sur la **Figure 8** que les matériaux élaborés présentent un nombre d'Abbe inférieur aux principales familles de verre pour l'infrarouge tels que les verres gallates de plomb, antimonates, tellurites ou germanates de plomb, ce qui suggère une dispersion plus importante. Par ailleurs, on remarque que les verres étudiés présentent un nombre d'Abbe légèrement inférieur au verre $\text{LaO}_{3/2} - \text{GaO}_{3/2}$ étudiés par Yoshimoto *et. al* [17].

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

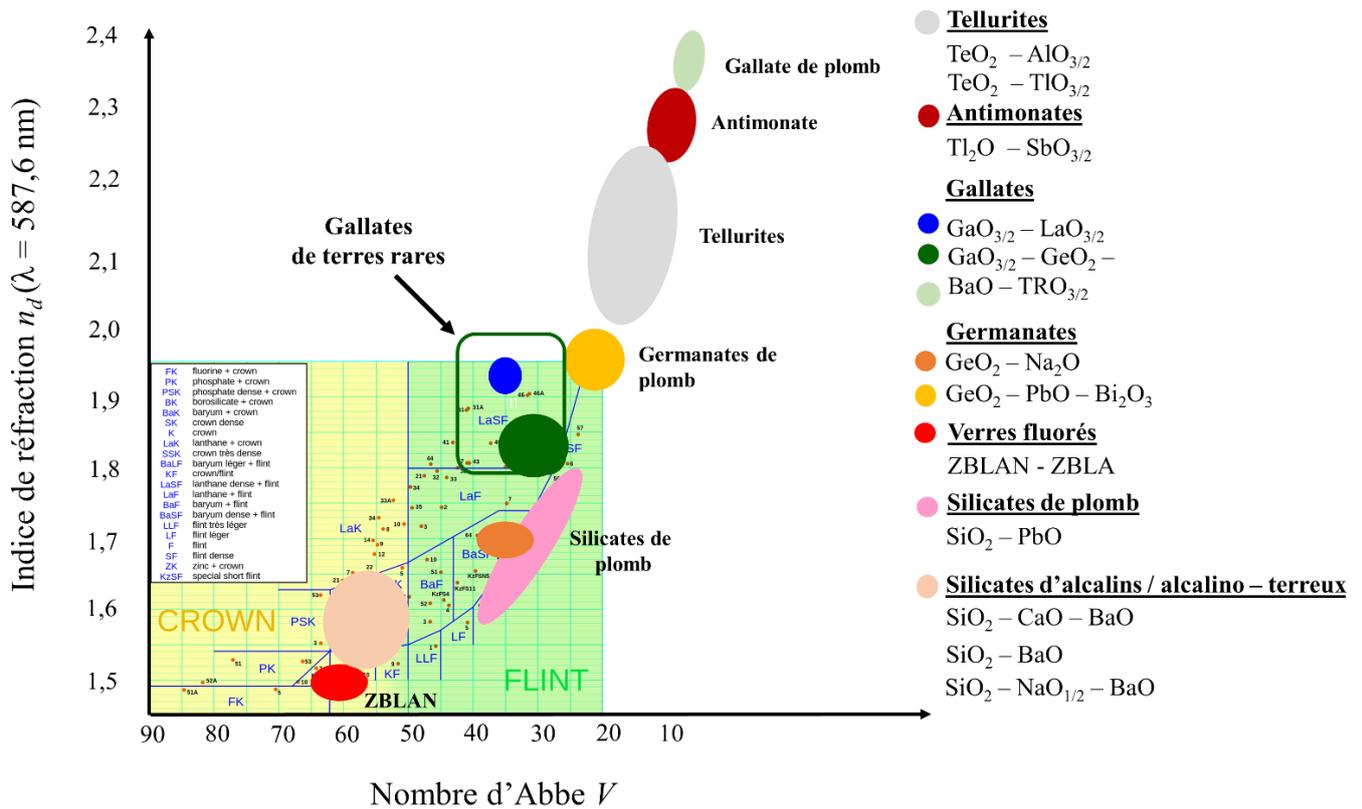


Figure 8: Diagramme d'Abbe présentant les zones d'Abbe de quelques familles de verres pour l'infrarouge. Sont présentées en particulier les familles de verres gallates [17], [18], germanates [19], [20], fluorés [21], antimonates [18], tellurites [18] et silicates [18], [22].

D. Dévitrification des verres

i. Analyse différentielle à balayage

Intéressons-nous maintenant au comportement de dévitrification des matériaux vitreux. Les thermogrammes décrivant les pics de cristallisation après soustraction de la ligne de base sont présentés sur la **Figure 9**. Le maximum des pics de cristallisation obtenus à partir des mesures thermiques se déplace de manière significative d'environ 90°C lors de l'introduction de $\text{YO}_{3/2}$. Cela suggère des changements importants dans le comportement de dévitrification des verres contenant $\text{YO}_{3/2}$ par rapport à celui de $\text{LaO}_{3/2}$. De plus, il apparaît sur la **Figure 9** une diminution de la pente des dérivées des thermogrammes «17 $\text{YO}_{3/2}$ » et «17 $\text{LaO}_{3/2}$ », ce qui accentue l'hypothèse d'un comportement de dévitrification différent selon la nature de la TR présente dans le matériau. On note également que l'évolution de l'intensité n'est pas discutée compte tenu de la variabilité de la taille des grains.

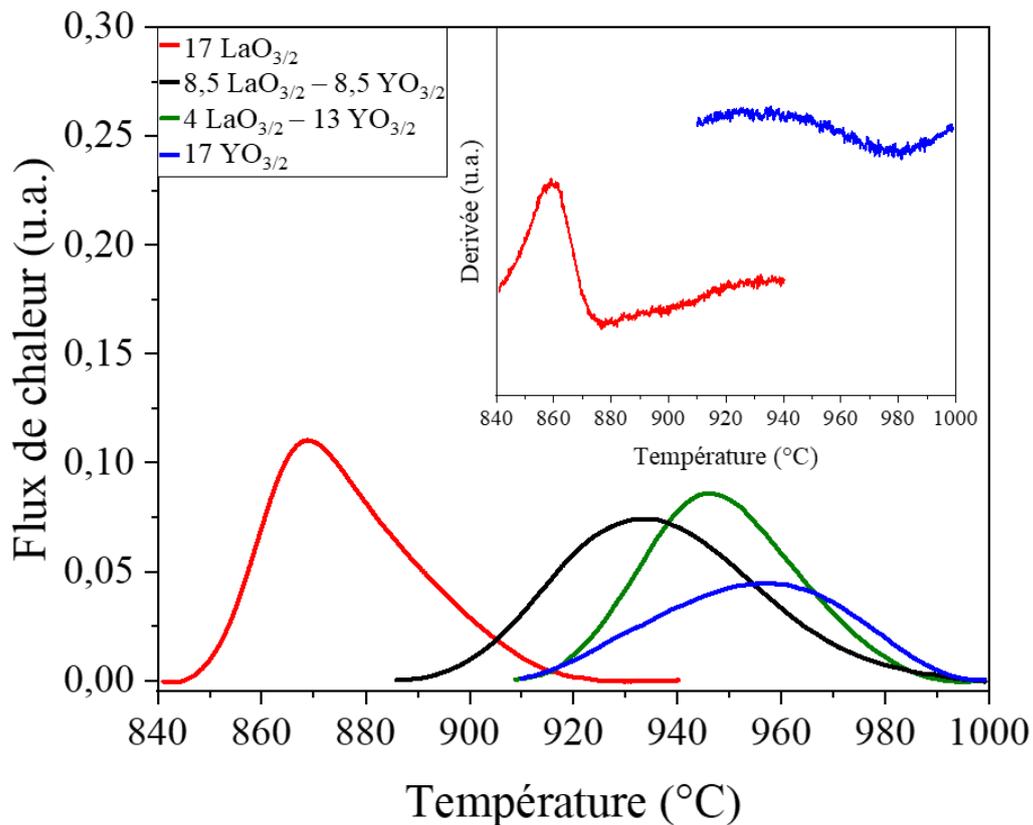


Figure 9: Thermogrammes présentant les pics de cristallisation de la palette d'échantillon étudié obtenus en utilisant la même rampe de montée en température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

ii. Étude de recristallisation des verres

Afin d'appréhender le changement de comportement lors de la dévitrification observée sur les thermogrammes présentés précédemment, on a soumis les verres broyés à un traitement thermique strictement identique, c'est-à-dire que ces derniers ont été chauffés à la température de cristallisation $T_x + 10^\circ\text{C}$ pendant 12 heures avec une vitesse de chauffe égale à $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La température a ensuite été diminuée jusqu'à 400°C avec une vitesse égale à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la **Figure 10**. On observe alors pour chacun des verres contenant de l'oxyde de lanthane l'apparition de la solution solide de type langasite LGS même lorsque la quantité d'oxyde d'yttrium est supérieure à celle de l'oxyde de lanthane, c'est-à-dire pour l'échantillon « $4 \text{LaO}_{3/2} - 13 \text{YO}_{3/2}$ ». On remarque par ailleurs un élargissement de la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM pour « Full Width at Half Maximum ») des pics de diffraction lors de l'introduction d'oxyde d'yttrium traduisant une réduction de la taille des cristallites LGS appartenant à la solution solide $\text{Ba}_x\text{Ga}_{5-x}\text{Ge}_{x+1}\text{La}_{3-x}\text{O}_{14}$. En utilisant la relation de Debye - Scherrer [23], cette évolution suggère que l'Yttrium ralentit la précipitation des phases langasites. Cependant, lors de la substitution du lanthane par l'yttrium, les raies de diffraction se déplacent vers la droite ce qui traduit une diminution des paramètres de maille a et b.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Cela s'explique par le fait qu'une partie des ions Y^{3+} peuvent s'insérer dans la maille. Cependant, on remarque que le verre ne contenant pas de lanthane ne permet pas la cristallisation de la phase langasite. On distingue la précipitation de plusieurs phases cristallines, dont $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (fiche PDF 01-073-1374). Les pics de diffraction restants n'ont pas pu être clairement attribués.

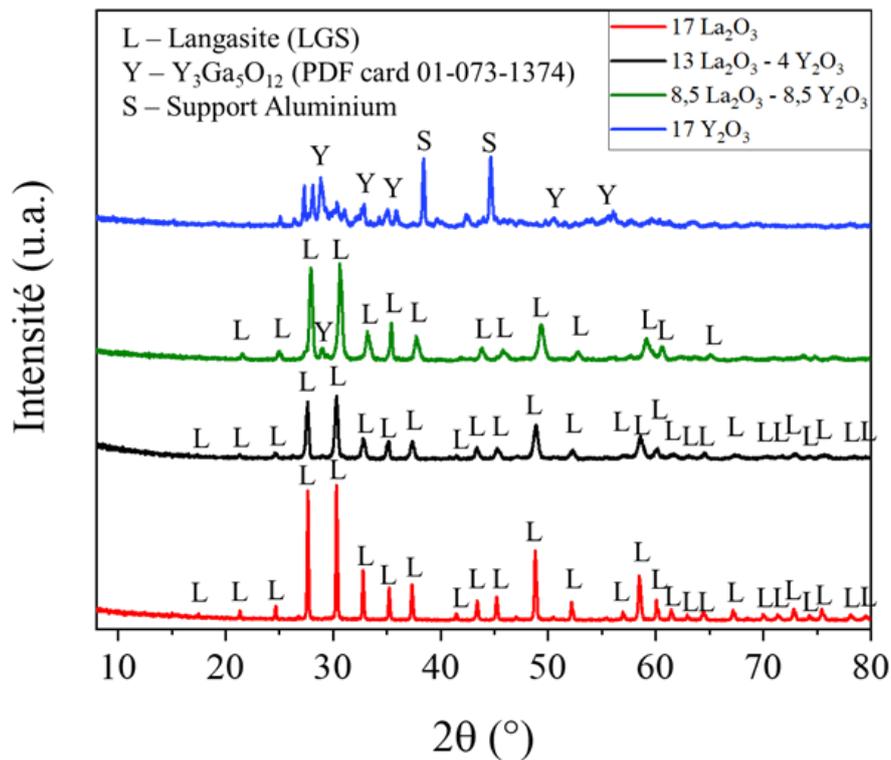


Figure 10: Diffractogrammes des verres broyés sous forme de poudre après un traitement thermique identique. La notation L correspond aux solutions solides langasites $\text{Ba}_x\text{Ga}_{5-x}\text{Ge}_x\text{La}_{3-x}\text{O}_{14}$.

Cette étude de dévitrification permet de montrer deux points essentiels, tout d'abord (i) l'effet de l'oxyde d'yttrium qui permet de limiter la précipitation des phases LGS ce qui conduit tout naturellement au deuxième point (ii) la formation d'une phase cristalline appartenant à la famille des phases langasites $\text{A}_{3-x}\text{Ga}_{5-x}\text{Ge}_{x+1}\text{Ba}_x\text{O}_{14}$ dans laquelle le site A est occupé par une terre rare de plus petit rayon ionique telle que Y^{3+} ne semble pas favorisée par traitement de recristallisation du verre. Ceci nous permet de montrer l'intérêt de l'introduction de $\text{YO}_{3/2}$ dans une matrice gallo – germanate dans le but de limiter la dévitrification pour l'obtention de fibres optiques et suggère l'hypothèse d'un changement structural selon la terre rare (La^{3+} ou Y^{3+}) présente dans le verre.

E. Propriétés rhéologiques

i. Mesure de la viscosité

La viscosité des échantillons a été mesurée dans l'intervalle de $\sim 10^8$ à $\sim 10^{8,75}$ Poises sur un viscosimètre à plaques parallèles Theta US au COPL, sur des échantillons cylindriques d'environ ~ 10 mm de diamètre et de ~ 6 à 8 mm de hauteur placés entre deux intercalaires en silice. Chacune des mesures a été réalisée avec des conditions expérimentales identiques, c'est – à – dire sous une charge de 300 g, avec une rampe de montée en température jusqu'à 700°C de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ puis jusqu'à 850°C avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la **Figure 11** ci – dessous. Pour une température fixe, la viscosité du verre augmente lorsque la teneur en oxyde d'yttrium augmente. De tels changements suggèrent des variations importantes en termes de structure locale des matériaux.

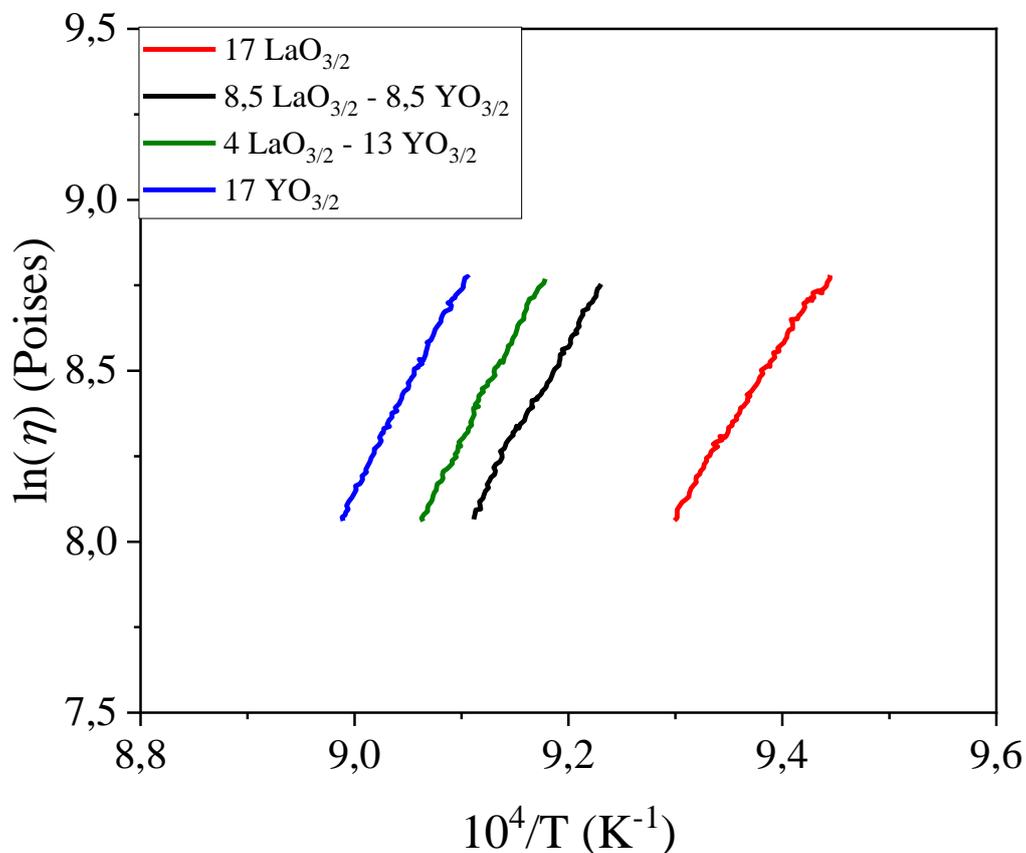


Figure 1143: Logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température de la palette de verres étudiés.

ii. Mesure du coefficient d'expansion thermique

Le coefficient d'expansion thermique α d'un verre est un paramètre important puisqu'il caractérise la variation du volume d'un matériau vitreux en fonction de la température. Dans le cadre de développement de fibre optique, cette donnée peut s'avérer intéressante pour combiner des compositions adaptées pour l'étirage de préformes doubles-indices. Le coefficient d'expansion thermique est mesuré

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

par dilatométrie. La variation du volume d'un matériau en fonction de la température est linéaire sur une certaine gamme de températures. D'autre part, elle est isotrope et peut s'exprimer sur une dimension selon la relation linéaire suivante :

$$\frac{dL}{L_0} = \alpha \Delta T \text{ (Eq. 1)}$$

Nous avons calculé le coefficient d'expansion thermique dans la zone où la variation de l'expansion normalisée dL/L_0 en fonction de la température est linéaire, c'est-à-dire entre 100 et 600°C. Les données sont présentées sur la **Figure 12** ci-dessous. Nous observons que le coefficient de dilatation thermique varie peu en fonction de la terre rare présente dans le matériau dans ce domaine loin de la température de transition vitreuse T_g .

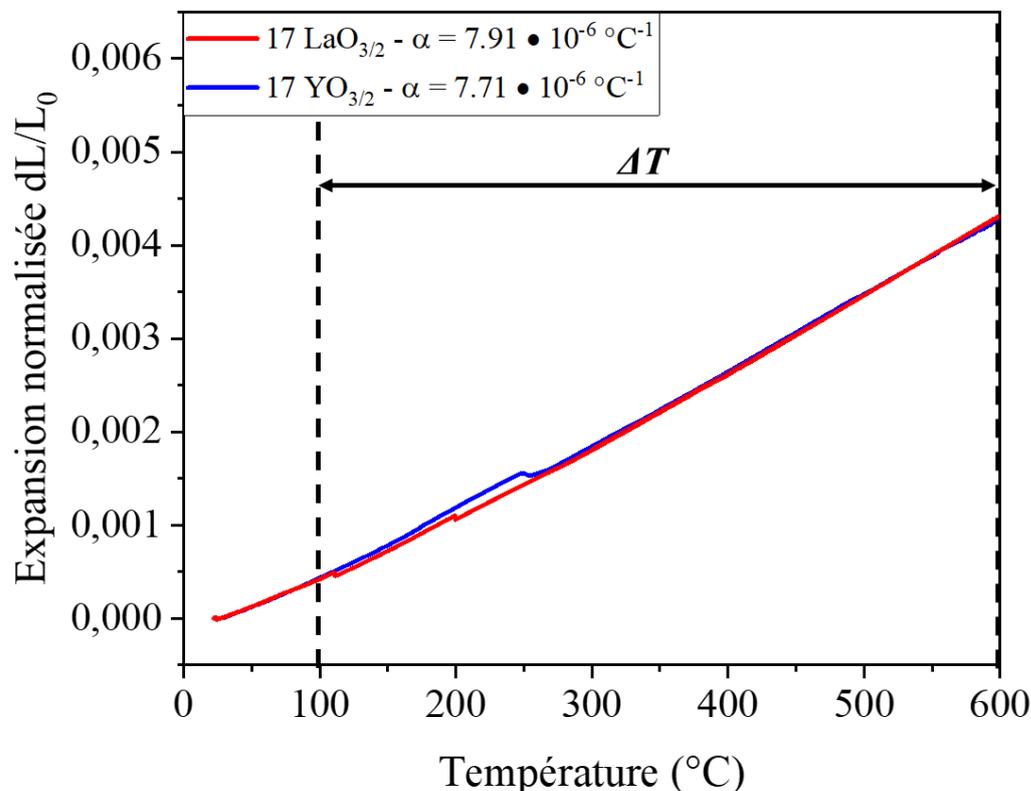


Figure 12: Expansion normalisée dL/L_0 en fonction de la température pour les échantillons « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{YO}_{3/2}$ ».

F. Propriétés mécaniques

Les mesures de microdureté Knoop (HK) correspondent à une mesure de déformation du matériau par indentation avec une pointe. La dureté est le quotient de la force d'essai F (en Newton N) et de la surface de projection (surface S) de l'empreinte, calculée à l'aide de la plus longue diagonale d (en mm) de l'empreinte pyramidale de forme losange comme illustré sur la **Figure 13a**.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

$$HK = \text{constante} \frac{F}{S} = 0,103 \frac{F}{S} = 1,451 \frac{F}{d^2} \text{ (Eq. 2)}$$

Physiquement, plus l'empreinte laissée par le pénétrateur sur la surface d'une pièce (un échantillon) avec une force d'essai définie est grande, plus le matériau testé est tendre. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil Leica WMHT Auto Apparatus équipé d'une caméra CCD. Une charge de 100 g (= 0,981 N) a été appliquée pendant 20 secondes. Dix mesures de microdureté ont été effectuées sur la surface de l'échantillon puis moyennées afin d'obtenir la microdureté Knoop du verre. En guise d'illustration, une indentation réalisée sur le verre 17 $\text{YO}_{3/2}$ est présentée à la **Figure 13b**.

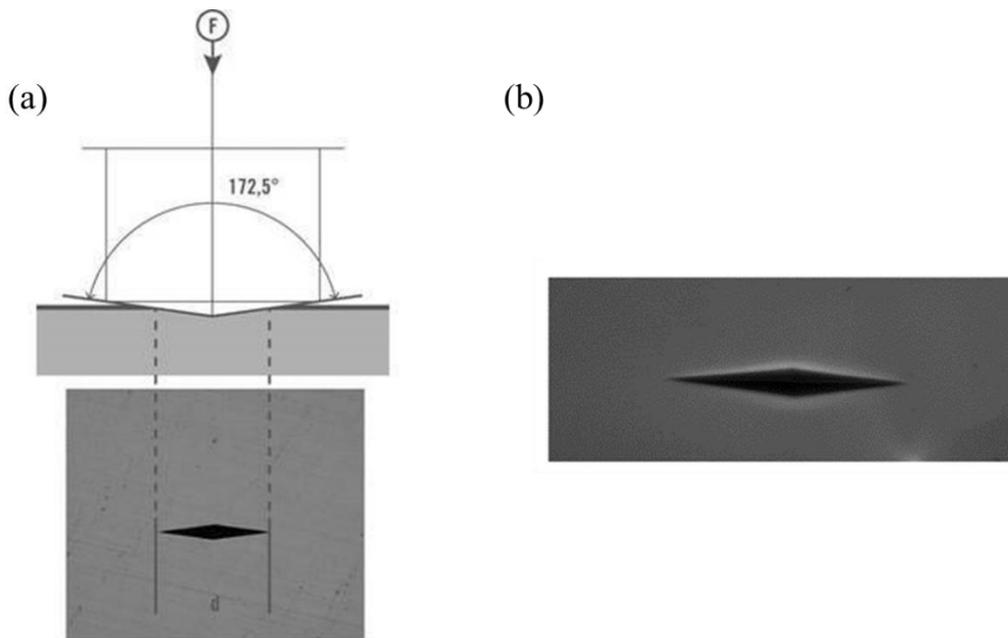


Figure 13: (a) Principe de la mesure de dureté Knoop et (b) Image d'une indentation obtenue pour l'échantillon « 17 $\text{YO}_{3/2}$ ».

Les résultats mettent en exergue une dureté Knoop plus importante pour le verre contenant de l'oxyde d'yttrium « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » avec une moyenne de microdureté Knoop égale à $HK (\text{Y}_2\text{O}_3) = 6,10 \pm 0,05$ GPa alors que la microdureté Knoop du verre à base d'oxyde de lanthane « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » présente une dureté Knoop égale à $HK (\text{La}_2\text{O}_3) = 5,46 \pm 0,07$ GPa.

En résumé pour cette partie, nous avons examiné les variations de propriétés thermiques, optiques, rhéologiques ainsi que le comportement de dévitrification des matériaux étudiés. En termes de propriétés optiques, de très faibles variations sont apparues sur l'indice de réfraction et la transmission infrarouge. Les deux verres apparaissent dans la région LaSF du diagramme d'Abbe. En revanche, des variations importantes des températures caractéristiques des matériaux, du volume molaire, de la viscosité ainsi que de la microdureté Knoop selon la nature de la TR présente dans la matrice ont été démontrées. Ces

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

évolutions suggèrent des variations structurales à l'échelle locale. C'est ce que nous allons examiner dans la partie suivante.

4. Étude structurale

A. Introduction

Les études structurales des matériaux vitreux s'avèrent souvent complexes en raison du désordre à longue distance, rendant ainsi la plupart des techniques de diffraction inadéquates. Par conséquent, il est généralement nécessaire d'utiliser plusieurs techniques de caractérisation afin de converger vers un modèle d'organisation structurale locale. C'est cette stratégie qui a été déployée pour parvenir à une description du rôle des TR sur le squelette des verres gallates.

Tout d'abord, on s'appuiera sur une description de quelques phases cristallines appartenant au diagramme de phase $\text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{TRO}_{3/2}$. Puis, une étude basée sur la spectrométrie photoélectronique X sera tout d'abord présentée dans le but d'obtenir des informations sur les variations de structure locale du réseau gallate. Ensuite, on s'appuiera sur la spectroscopie nucléaire de résonance magnétique (RMN) multi – noyaux de ^{71}Ga et ^{89}Y pour décrire précisément la nature des environnements chimiques occupés par ces éléments. Une analyse corrélative de spectrométrie vibrationnelle raman et infrarouge sera parallèlement menée. La description de la forme ainsi que de la fréquence des modes de vibration obtenues par ces techniques de spectrométries vibrationnelles permettront d'obtenir des informations sur le squelette gallate et également sur la spéciation des espèces germanates. Enfin, des calculs quantiques théoriques en fonctionnelle densité (DFT pour « Density Functional Theory ») seront présentés afin de discuter de la présence et des modes de vibration associés d'enchaînements structuraux gallates.

B. Éléments structuraux.

Les unités structurales autour des cations Ge^{4+} et Ga^{3+} communément rencontrées au sein du réseau gallate sont tout d'abord présentées. L'oxyde de germanium GeO_2 , formateur de réseau s'insère généralement dans la structure vitreuse sous forme de tétraèdres [24]. Selon le descriptif emprunté à la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, le tétraèdre de germanium est décrit comme un terme Q^n où n caractérise le nombre de liaisons dites pontantes entre les ions formateurs de réseau (Ge et Ga). Par exemple, une unité tétraédrique germanate de type Q^3 forme trois liaisons pontantes et une liaison non – pontante. En guise d'illustration, une représentation schématique des principales entités tétraédriques germanates de type Q^0 ; Q^1 ; Q^2 ; Q^3 et Q^4 sont présentées sur la **Figure 14**. La formation d'unités Q^0 ; Q^1 ; Q^2 et Q^3 , négativement chargées, dépend de la quantité de charges positives apportées par les cations intermédiaires ou modificateurs de réseau.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

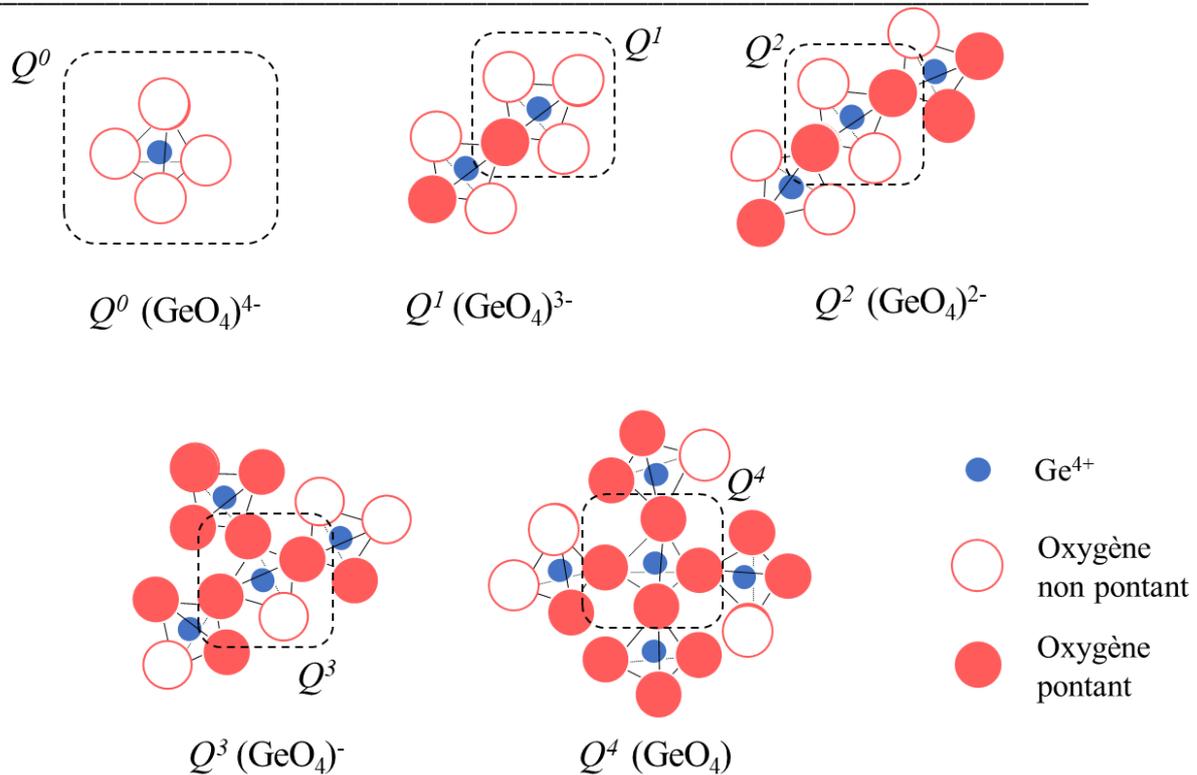


Figure 14: Représentation schématique des entités tétraédriques germanates. Sont présentées en particulier un ensemble d'unités de type Q^0 ; Q^1 ; Q^2 ; Q^3 et Q^4 entourées d'un cadre en pointillé.

L'oxyde de gallium Ga_2O_3 est considéré comme un oxyde intermédiaire [25]. Dans les verres gallates ou germanates, il est généralement reporté que le gallium adopte une coordinence tétraédrique. Néanmoins, ayant un degré d'oxydation +3, une charge supplémentaire apparaît sur le tétraèdre formant ainsi une unité Q^4 (GaO_4)⁻ chargée négativement. Afin de conserver la neutralité des charges, ces unités requièrent un cation dit « compensateur de charge ». Dans les verres gallates, la présence d'unités Ga en coordinence 5 ou 6 formant ainsi respectivement des pentaèdres (unités GaO_5) et octaèdres (unités GaO_6) est parfois évoquée. La formation de ces unités apparaît lorsque qu'il n'y a pas assez d'ions compensateurs de charge (*i.e.* charges positives) des unités (GaO_4)⁻ [26]–[28]. En résumé de façon très simplifiée, on distingue deux cas selon le ratio R suivant :

$$R = \frac{\text{Charges positives}}{\text{Charges négative } \left[\text{GaO}_{3/2} \right]} = \frac{\sum_i A_i [M_i^{A_i^+}]}{\left[\text{GaO}_{3/2} \right]} \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec A_i^+ la charge du cation M_i . Les valeurs $[M_i]$ et $[\text{GaO}_{3/2}]$ correspondent respectivement aux concentrations cationiques. Deux cas se présentent alors :

- Si $R > 1$: il y a plus de charges positives que négatives. L'excès de charge positive est alors compensé en formant des unités Q^0 ; Q^1 ; Q^2 ; Q^3 germanates ou des unités Q^3 gallates.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

- Si $R < 1$ (ou parfois si $R \sim 1$): il y a plus de charges négatives que positives. Dans ce cas, des unités gallates adoptent une géométrie particulière telles que des unités GaO_5 ou GaO_6 . Il Les éléments structuraux des galliums en sites tétraédriques Q^3 et Q^4 gallates sont présentés sur la **Figure 15**.

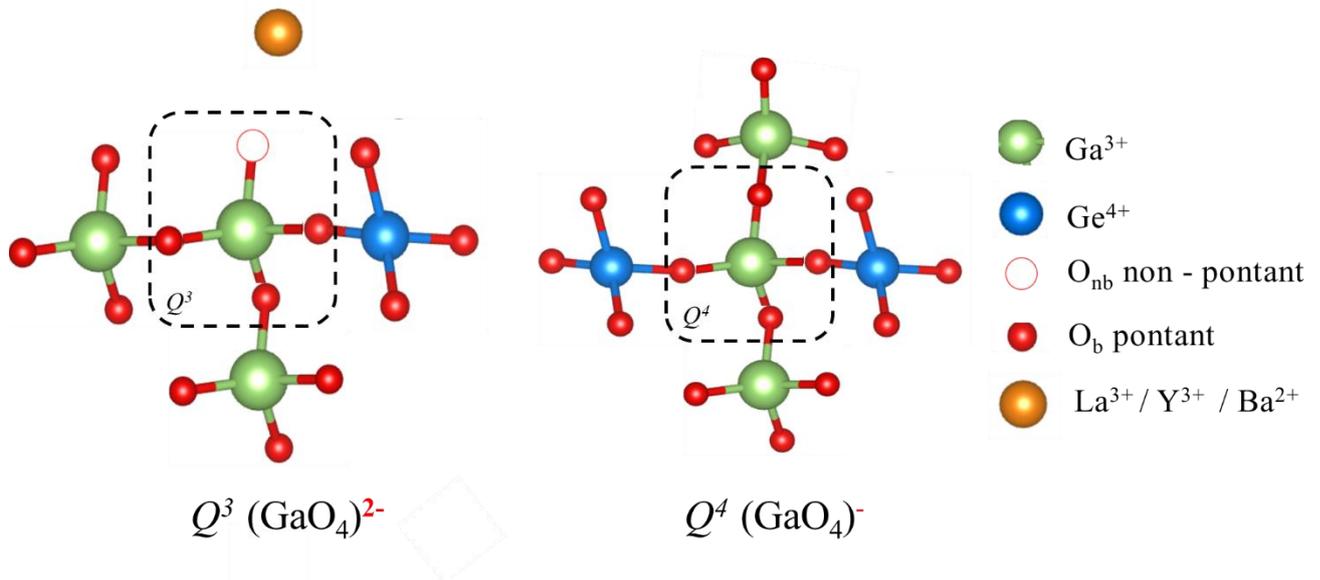


Figure 15: Représentation schématique des principales entités tétraédriques $Q^3 (\text{GaO}_4)^{2-}$ et $Q^4 (\text{GaO}_4)^{-}$ gallates.

En ce qui concerne les polyèdres GaO_5 et GaO_6 , leur charge globale respective dépend alors du nombre d'oxygènes non – pontants autour d'eux. On rappelle que la formation des unités GaO_5 et GaO_6 est rapportée uniquement si $R < 1$, c'est – à dire s'il existe un excès de charges négatives. On peut ainsi présupposer que les polyèdres GaO_5 et GaO_6 sont très certainement neutres afin de ne pas accentuer le nombre de charges négatives dans le verre. Deux exemples sont proposés sur la **Figure 16** ci – dessous. Il apparaît important de notifier que ce modèle fonctionne pour les compositions de verres gallates présentant des cations à champ faible tels que des alcalins ou alcalino – terreux. Lors de l'introduction d'ions à champ fort tels que des ions terres rares, ce modèle apparaît être limité. On peut citer par exemple les travaux de Yoshimoto *et. al* [27] ou de Kitkhuntod *et. al* [28] qui ont respectivement montré la présence de GaO_5 et GaO_6 dans des verres gallates $\text{GaO}_{3/2} - \text{LaO}_{3/2}$ ($R = 1,29$) et $\text{GaO}_{3/2} - \text{PrO}_{3/2}$ ($R = 1,8$) avec un ratio $R > 1$. Par conséquent il semblerait que l'introduction d'ions terres rares modifie complètement la nature du réseau vitreux.

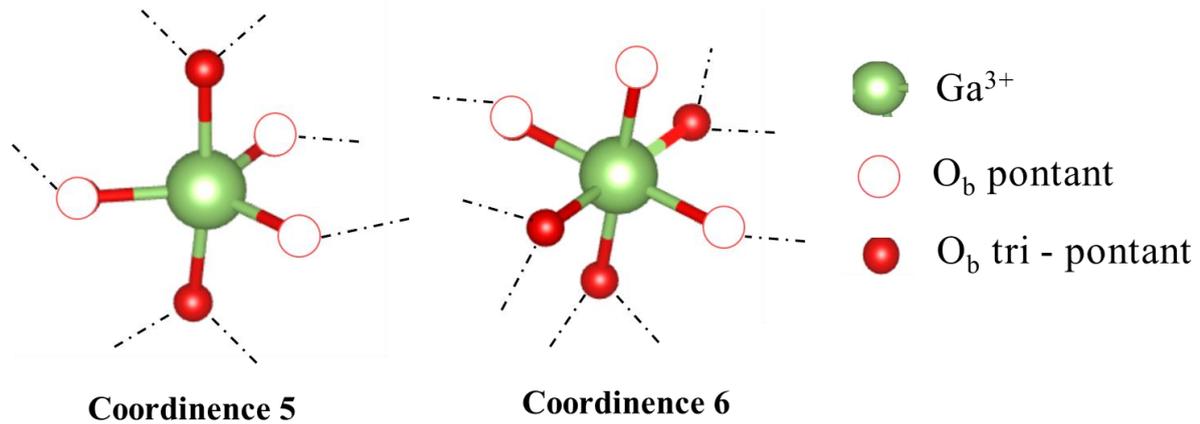


Figure 16: Représentation schématique des principales entités pentaédriques GaO_5 et octaédriques GaO_6 probablement neutre. Les traits en pointillés correspondent à des liaisons vers les cations (Ga, Ge).

Dans les verres aluminosilicates de terres rares, l'apparition d'espèces pentaédriques AlO_5 ou octaédriques AlO_6 semble favoriser la formation d'oxygènes tri-pontants [29]. La présence de ces oxygènes tri-pontants reste néanmoins souvent débattue en raison d'une confirmation expérimentale difficile. Jaworski *et. al* [29] ont reportés que les plus grandes quantités de ces espèces (~20%) sont retrouvées dans les verres hautement polymérisés, c'est-à-dire présentant une faible concentration de terres rares et riches en Al ($[\text{Al}] > [\text{Si}]$). Deux exemples sont donnés dans la **Figure 17** ci-dessous.

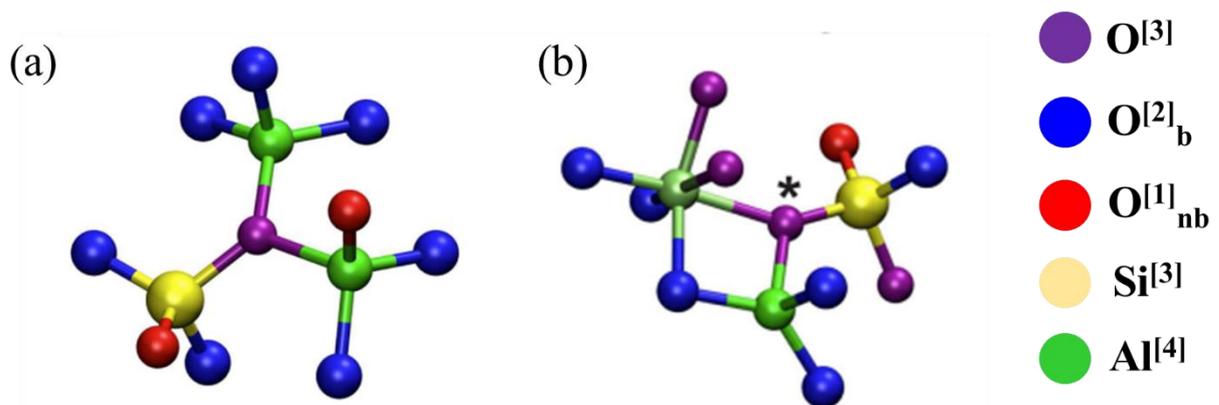


Figure 17: Illustration de deux oxygènes tri-pontants rencontrés dans les modèles de verre aluminosilicates de terres rares générés par dynamique moléculaire (MD). (a) Représentation d'un oxygène tri-pontant $\text{O}^{[3]}$ entouré de tétraèdres $\text{Si}^{[4]}$, $\text{Al}^{[4]}$ et $\text{Al}^{[4]}$ et (b) Représentation d'un oxygène tri-pontant $\text{O}^{[3]}$ marqué de « * » entourés de tétraèdres $\text{Al}^{[4]}$, $\text{Al}^{[6]}$ et $\text{Si}^{[4]}$. On note que les polyèdres $\text{Al}^{[4]}$ et $\text{Al}^{[6]}$ forment un côté commun.

C. Description des composés cristallisés.

Cette partie se propose de décrire les composés cristallisés employés comme références.

i. Les phases langasites

Les solutions solides étudiées correspondant aux phases langasites $\text{Ba}_x\text{Ga}_{5-x}\text{Ge}_{x+1}\text{La}_{3-x}\text{O}_{14}$ (avec $x = 0 ; 1 ; 2 ; 3$). La phase $\text{Ga}_5\text{GeLa}_3\text{O}_{14}$ (JCPDS 01 – 072 – 2464) est présentée sur la **Figure 18a – b**. Ces phases cristallisent dans une structure type trigonale au sein du groupe d'espace P321. Elles apparaissent intéressantes d'un point de vue structural puisqu'elles présentent les éléments Ga^{3+} et Ge^{4+} au sein de sites tétraédriques et octaédriques. Par ailleurs, ces dernières présentent des enchaînements de tétraèdres $\text{T}^{[4]} - \text{O} - \text{T}^{[4]}$ ($\text{T} = \text{Ga}, \text{Ge}$) liés par les sommets et également des unités structurales gallates et/ou germanates en position octaédrique et tétraédrique reliées par une arête commune. Ce dernier enchaînement est illustré par le cercle rouge sur la **Figure 18a**.

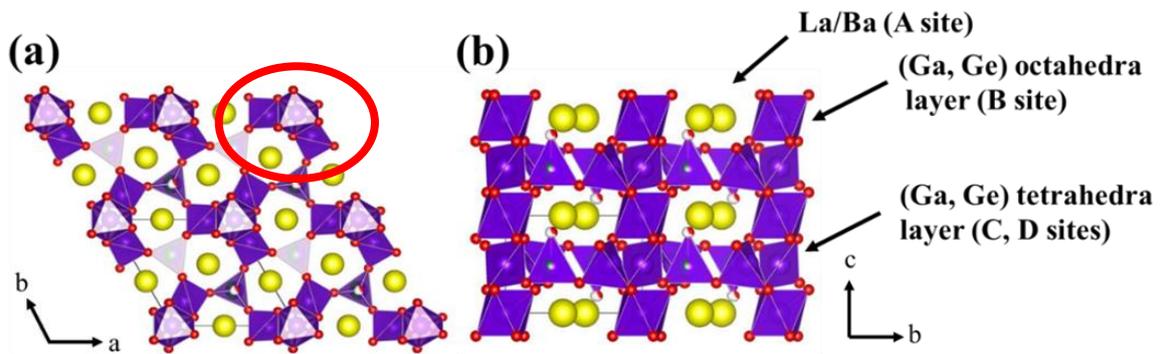


Figure 18: Phases cristallines $\text{Ga}_5\text{GeLa}_3\text{O}_{14}$ (JCPDS 01 – 072 – 2464) présentées selon les plans (a) a – b et (b) b – c.

ii. Les phases mellilites

La phase $\text{LaBaGa}_3\text{O}_7$ de type mellilite cristallise dans une structure tétragonale au sein du groupe d'espace $\text{P}\bar{4}2_1\text{m}$ et présente les paramètres de maille suivants $a = b = 8,14 \text{ \AA}$ et $c = 5,385 \text{ \AA}$. La structure cristalline appartient à la structure de type $\text{A}_2\text{B}_3\text{X}_7$ telles que $\text{A}_2\text{B}(\text{T}_2\text{O}_7)$ où $\text{A} = \text{La/Ba}$; $\text{B} = \text{Ga}$ et $\text{T} = \text{Ga}$. Elle présente uniquement des tétraèdres gallates reliés par les sommets dont certains sont non – pontants, formant ainsi des unités Q^3 gallates. Boyer *et al.* [30] ont étudié la structure de composés iso – structuraux tels que $\text{SrTRGa}_3\text{O}_7$ présentant la même structure de type mellilite présentée sur la **Figure 19**. On remarque que ces entités structurales GaO_4 sont reliées par des sommets de tétraèdres, formant des feuillets séparés par les cations TR/Sr .

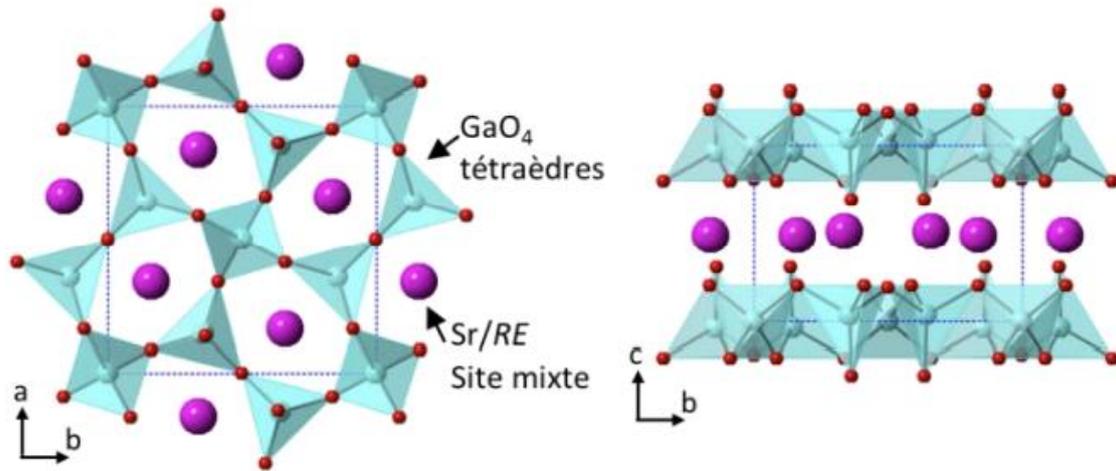


Figure 19: Projection de la structure méililite de strontium et de terre – rares $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ selon les plans a – b et b – c emprunté à la thèse de Boyer [30]. On observe ainsi sur la Figure de droite les feuillets de tétraèdres de GaO_4 (en bleu) reliés par les sommets alignés selon l'axe b. Les cations Sr^{2+} et TR^{3+} (en rose) partagent de façon aléatoire le même site cristallographique situé entre les feuillets.

iii. $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$

La phase monoclinique $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00 – 41 – 0969) a été découverte par Kaminski *et. al* [31] et cristallise au sein du groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$. Ce composé cristallin est en particulier intéressant puisqu'il est composé d'unités gallates en coordinance 5 chargés moins 4 partageant leurs sommets avec des unités tétraédriques germanates. Des dimères tétraédriques germanates Ge_2O_7 partageant un côté commun sont également présents au sein de la structure. Sur la **Figure 20**, la notation $(\text{Ga}\emptyset_3\text{O}_2)^+$ signifie 3 oxygènes pontants (\emptyset) et 2 oxygènes non – pontants (O).

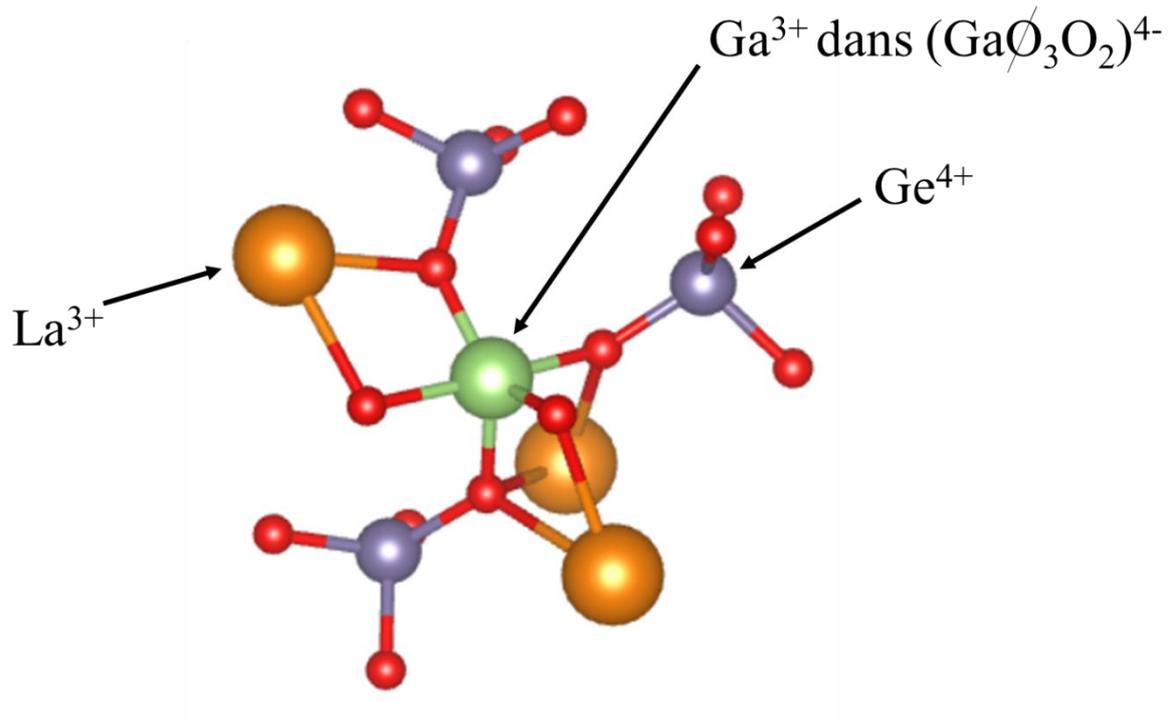


Figure 20: Cluster d'une unité gallate $(\text{GaO}_5)^{2-}$ au sein de la structure $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00 – 41 – 0969).

iv. LaGaO_3

La phase LaGaO_3 (JCPDS 00 – 054 – 0870) cristallise dans une structure de type pérovskite. Cette phase cristalline est constituée d'unités octaédriques gallates $(\text{GaO}_6)^{3-}$ reliée par les sommets. Cette phase cristalline est présentée sur **Figure 21** ci – dessous. La notation $(\text{GaO}_6)^{3-}$ signifie 6 oxygènes pontants (\emptyset).

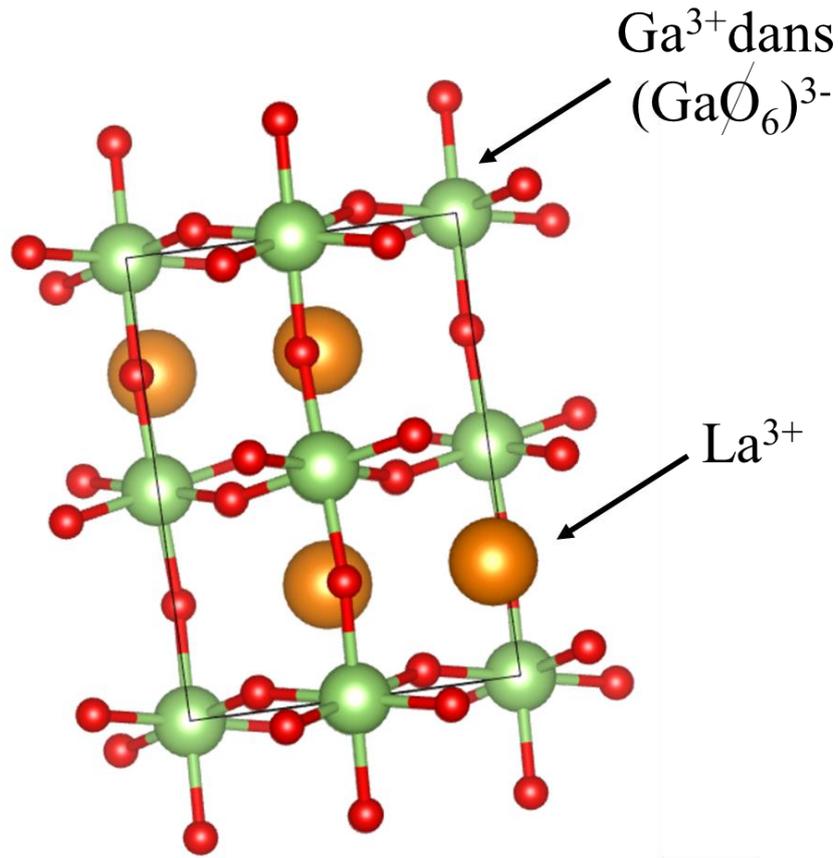


Figure 21: Projection de la structure LaGaO_3 selon les plans (a) $b - c$ et (b) $a - b$. On observe en particulier les unités octaédriques GaO_6 (en vert) reliées par les sommets.

v. $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

La structure de type grenat $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ cristallise dans un réseau cubique appartenant au groupe d'espace $Ia\bar{3}d$. Elle est constituée d'unités tétraédriques $(\text{GaO}_4)^-$ et octaédriques gallates $(\text{GaO}_6)^{3-}$ reliées par les sommets. Les ions yttrium occupent des dodécaèdres YO_8 . La structure est présentée sur la **Figure 22**.

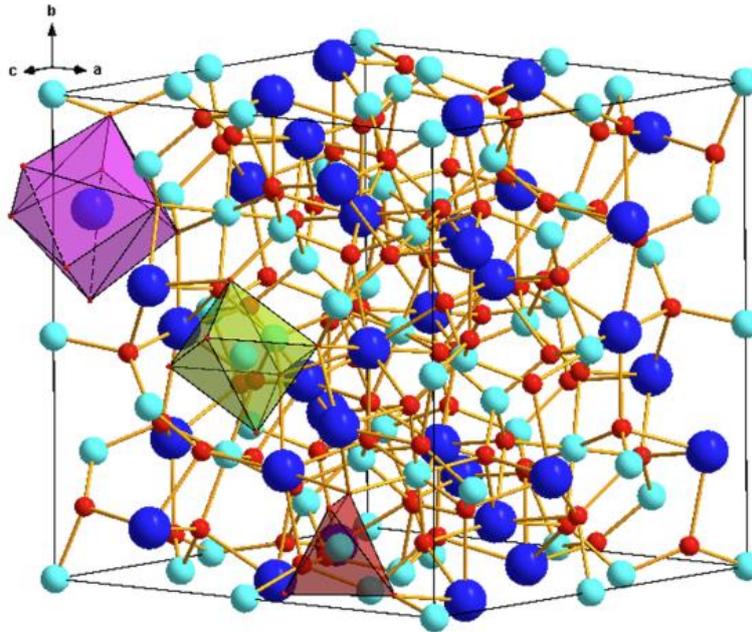


Figure 22: Cellule unitaire de la structure du grenat $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Le dodécaèdre YO_8 (violet), l'octaèdre GaO_6 (vert) et le tétraèdre GaO_4 (rouge) sont mis en évidence. Les sphères sombres (bleu) représentent les atomes de Y, les sphères moyennes claires (bleu) correspondent aux atomes de Ga, et les petites sphères sombres (rouges) correspondent aux atomes d'O. [32].

D. Spectrométrie de photoélectron X (XPS)

i. Principe de la mesure et objectifs

La spectrométrie de photoélectron X (XPS pour « X-ray electron spectrometry ») s'appuie sur l'effet photoélectrique. De manière simplifiée, un faisceau monochromatique de rayons X d'énergie $h\nu$ est focalisé sur l'échantillon. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie permet de rompre la liaison chimique d'énergie E_L . L'énergie restante est alors transférée à l'électron éjecté sous la forme d'énergie cinétique E_c . La **Figure 23** ci-dessous présente ce phénomène de façon schématique sur lequel nous observons l'éjection des électrons (représentés par les points bleus) depuis l'un des niveaux énergétiques.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

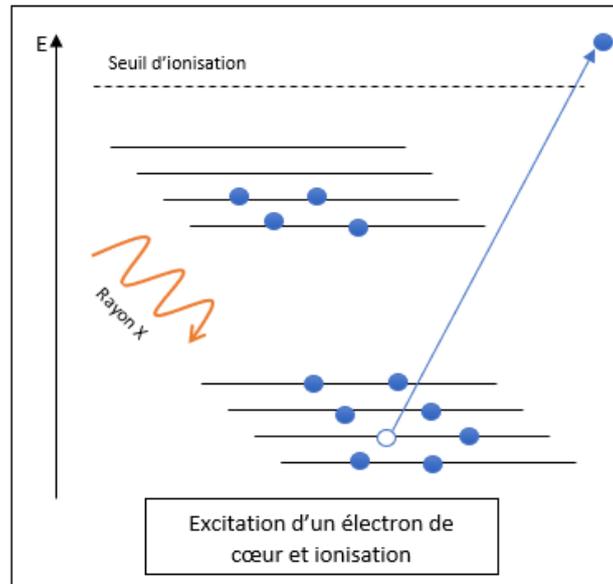


Figure 23: Diagramme d'énergie schématique d'un atome présentant l'éjection d'un électron de cœur d'énergie cinétique E_c sous l'incidence de rayons X d'énergie $h\nu$.

Les photoélectrons émis par les atomes irradiés sont ensuite analysés en termes d'énergie cinétique et obéissent à la loi de conservation de l'énergie. C'est – à – dire que l'énergie des rayons X incidents est par conséquent égale à la somme de l'énergie cinétique du photoélectron émis et de l'énergie de liaison nécessaire à extraire l'électron de cœur de l'atome :

$$h\nu = E_L + (E_c + \varphi) \text{ (Eq. 4)}$$

Avec $h\nu$ l'énergie du photon incident (Joules) ; E_L l'énergie de liaison (Joules) et E_c l'énergie cinétique (Joules). Le terme φ s'apparente à une fonction de travail qui peut être considérée comme un facteur de correction instrumentale ajustable qui tient compte des quelques eV d'énergie cinétique lorsqu'il est émis par la surface et absorbé par le détecteur. Le spectre XPS obtenu est un tracé du nombre d'électrons détectés à une énergie de liaison spécifique. Chaque élément chimique produit un ensemble de pics qui correspondent à une énergie de liaison spécifique. L'énergie de liaison de l'électron émis et par conséquent son énergie cinétique, est fixée par l'atome (Ga, Ge *etc.*) et l'orbitale électronique mise en jeu (s, p, d *etc.*). Cette technique permet donc d'identifier un élément chimique, de caractériser son état chimique (états de valence ou degré d'oxydation) et de préciser la concentration relative des divers constituants d'un composé dans les premières couches superficielles ($\leq 50 - 100 \text{ \AA}$). Pour un même atome, plus le degré d'oxydation est important et plus l'énergie de liaison le sera également. Les échantillons suivants ont été sélectionnés pour l'analyse XPS : « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » ; « 8,5 $\text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{YO}_{3/2}$ ». Pour l'étude de l'énergie de liaison du gallium, les phases cristallines $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$; $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ et LaGaO_3 ont été utilisés comme références puisque le polyèdre de coordination du gallium évolue d'une coordinence 4 ; 5 puis 6 respectivement au sein de ces phases. Pour ces compositions, les degrés d'oxydation des cations sont attendus stables, c'est – à – dire Ga^{3+} (+III), Ge^{4+} (+IV), TR^{3+} (+III),

Chapitre 2: Rôle de LaO_{3/2} et de YO_{3/2} sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Ba²⁺ (+II). Ainsi, cette technique de caractérisation permettra d'examiner les variations d'énergie de liaison des différents éléments chimiques du verre.

ii. Conditions d'enregistrements des spectres expérimentaux

Les spectres XPS ont été enregistrés par Christine Labrugère au sein de la plateforme aquitaine de caractérisation des matériaux (PLACAMAT). Un spectromètre ThermoFisher Scientific K-ALPHA a été utilisé pour l'analyse de surface avec une source Al – K α monochromatisée ($h\nu = 1486,6$ eV) et une taille de spot RX de 400 μm (points de surface pour les verres massifs) ou 200 μm (zones pulvérisées pour les références cristallines préparées sous forme de poudre broyée). Les poudres correspondant aux références cristallines ont été pressées sur des feuilles d'indium tandis que des morceaux de verre ont été fraîchement fracturés juste avant la mesure afin de limiter la contamination par le carbone en surface. Les échantillons ont été transférés dans la chambre principale lorsque le vide de $2 \cdot 10^{-5}$ Pa était atteint dans la chambre du sas. Les balayages (0 – 1300 eV) ont été collectés avec une énergie constante de 200 eV (non présentés ici) tandis que les spectres à haute résolution ont été enregistrés avec une énergie de passage constante de 40 eV. La neutralisation des charges a été appliquée pendant l'analyse. Tous les spectres obtenus à haute résolution (c'est – à – dire C1s, O1s, Ga2p, Ge2p, Y3d, Ba3d, Ba4d, La3d) ont été décalés par rapport au décalage effectué sur les spectres O1s pour positionner le maximum à 531 eV. Les spectres ont été décomposés et quantifiés à l'aide du logiciel Advantage fourni par ThermoFisher Scientific. Dans ce manuscrit les spectres correspondants aux éléments chimiques gallium ; germanium et oxygène sont présentés uniquement. Les orbitales de valence Ga2p_{3/2} ; Ge2p_{3/2} et O1s ont été sélectionnées afin d'éviter les recouvrements spectraux des pics correspondant aux divers éléments chimiques. Une attention particulière a été portée en ajustant la soustraction de la ligne de base des spectres avec le même modèle « shirley » et les mêmes bornes afin de discuter des environnements chimiques. Les décompositions des pics sont effectuées à partir d'un mélange de composantes mathématiques de type Gaussienne (G) et Lorentzienne (L) dont la position, la hauteur et la largeur à mi-hauteur sont ajustées. Le ratio L/G est considéré comme constant lorsqu'il est maintenu dans l'intervalle 20 – 40. Pour chaque composante, les valeurs correspondant à ce ratio seront seulement présentées, mais ne seront pas discutées. Les positions de chacune des composantes ainsi que leurs largeurs à mi – hauteur seront discutées avec une incertitude de $\pm 0,2$ eV et $\pm 0,1$ eV respectivement en raison de la nature amorphe et du caractère non conducteur des verres.

iii. Résultats

a. Étude du gallium Ga2p_{3/2}

La **Figure 24** ci – dessous illustre les polyèdres de coordination des unités gallates avec les longueurs de liaisons Ga – O présents au sein des phases cristallines sélectionnées comme références. On observe que plus la coordinance autour de l'ion Ga³⁺ augmente, plus les distances Ga – O ont tendance à

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

augmenter également. En effet, la distance moyenne Ga – O pour chacun des polyèdres évolue de 1,87 Å ; 1,95 Å et 2,02 Å pour les polyèdres en coordination 4 ; 5 et 6 respectivement.

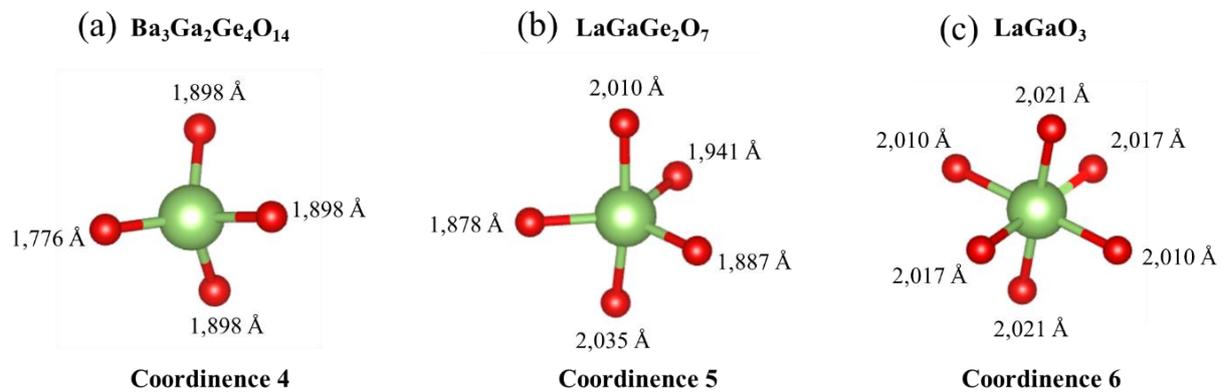


Figure 24: Polyèdres de coordination des unités gallates présentant les distances Ga – O au sein des structures cristallines utilisées comme références (a) $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (JCPDS 00-041-0348) (b) $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-041-0969) et (c) LaGaO_3 (JCPDS 00-054-0870).

On rappelle que les composés cristallins ont été sélectionnés comme références en fonction de la nature du site du gallium dans le but de s'appuyer sur la position des pics correspondants à une énergie de liaison caractéristique selon le polyèdre de coordination. Cependant, comme le montre la **Figure 24**, les références cristallines sélectionnées présentent des longueurs de liaisons dispersées. Par exemple, le site 5 du gallium au sein de la phase $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ présente deux liaisons relativement courtes (1,878 Å), une liaison intermédiaire (1,941 Å) et deux liaisons longues (2,010 Å). Par conséquent, il est apparu difficile d'assigner pour ces cristaux une composante (*i.e.* un pic) à une énergie de liaison caractéristique d'un environnement chimique unique. Il a donc été choisi de discuter des résultats obtenus sur les matériaux vitreux en termes de distances de liaisons moyennes sur chacun des sites. Les spectres expérimentaux des cristaux (trait continu bleu) ainsi que les modèles à une composante (trait continu rouge) sont présentés dans la **Figure 25**. On remarque que les spectres correspondant aux phases cristallines $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ et $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ sont modélisés avec succès. Pour la référence cristalline LaGaO_3 , le spectre expérimental s'élargit aux plus faibles énergies vers ~1117 eV. Ce phénomène est associé à un effet de charge de la poudre pendant l'expérience. Les paramètres de décomposition selon la nature de la phase cristalline sont reportés sur le **Tableau 2**. Il est alors possible de distinguer la position de chaque pic, caractéristique d'une énergie de liaison moyenne, d'une valeur environ égale à ~ 0,6 eV.

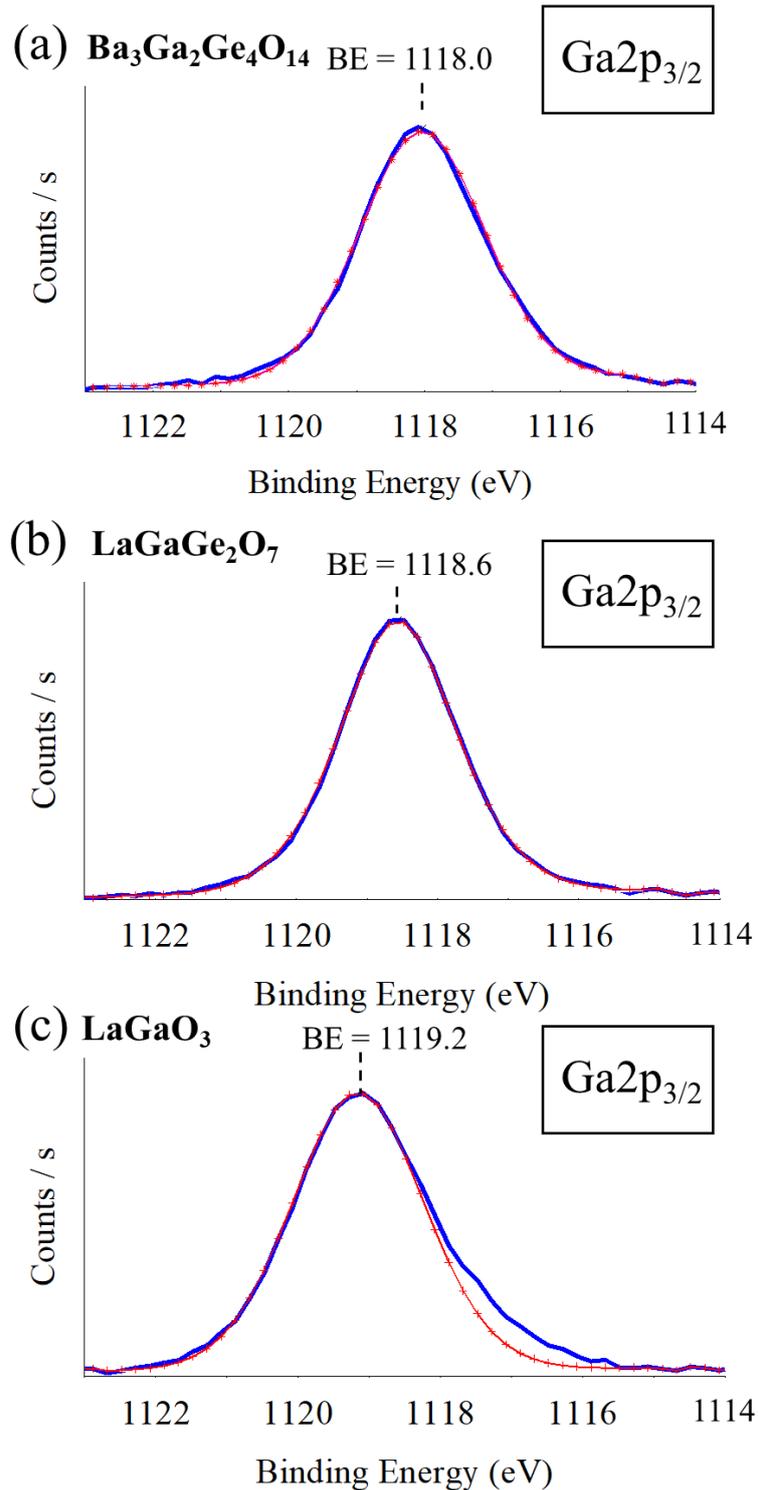


Figure 25: Spectres $\text{Ga}2p_{3/2}$ du gallium des composés cristallisés utilisés comme références. Les spectres en trait bleu continu correspondent aux données expérimentales alors que les spectres en trait rouges correspondent aux modélisations. (a) Coordinnce du Gallium = 4 - (b) Coordinnce du Gallium = 5 et (c) Coordinnce du Gallium = 6.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Tableau 2: Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres expérimentaux donnés selon la longueur de liaisons moyennes des sites gallates présents dans les phases cristallines utilisées comme références. Sont reportés la position, la largeur à mi – hauteur (FWHM) ainsi que la fonction L/G utilisée pour la décomposition.

Références cristallines	Coordinnance du gallium	Longueurs de liaison moyennes (Å)	Position du pic ($\pm 0,2$ eV)	FWHM ($\pm 0,1$ eV)	Produit L/G Mix (%)
$\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	4	1,87	1118,0	2,2	20
$\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$	5	1,95	1118,6	2,1	20
LaGaO_3	6	2,02	1119,2	2,2	20

La **Figure 26a** ci – dessous présente les spectres obtenus sur les échantillons de verres. Chacun des spectres a été normalisé par rapport au maximum d'intensité. On observe que les spectres des échantillons « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » et « 8,5 $\text{LaO}_{3/2}$ – 8,5 $\text{YO}_{3/2}$ » présentent des variations spectrales peu discernables. En revanche, un décalage vers les hautes énergies est observé clairement pour l'échantillon « 17 $\text{YO}_{3/2}$ ». Afin de mieux discerner cet effet, le spectre de différence entre les compositions « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » est présenté sur la **Figure 26b**. Les variations spectrales mettent en évidence une diminution mineure des composantes à plus basse énergie autour de ~ 1117 eV caractéristique des liaisons courtes au profit d'une composante à plus haute énergie autour de $\sim 1119,5$ eV. La diminution de la composante autour de ~ 1117 eV semble relativement peu significative comparativement à l'augmentation de la composante aux hautes énergies située à $\sim 1119,5$ eV. En accord avec les observations réalisées sur les composés cristallins, l'apparition d'une composante à une haute énergie est caractéristique de l'allongement de la longueur de liaison Ga – O. **À ce stade, il est possible d'émettre l'hypothèse que la substitution de l'oxyde de lanthane par l'oxyde d'yttrium allonge les longueurs de liaisons Ga – O, suggérant la formation d'unités gallates plus coordonnées (GaO_5 et/ou GaO_6).**

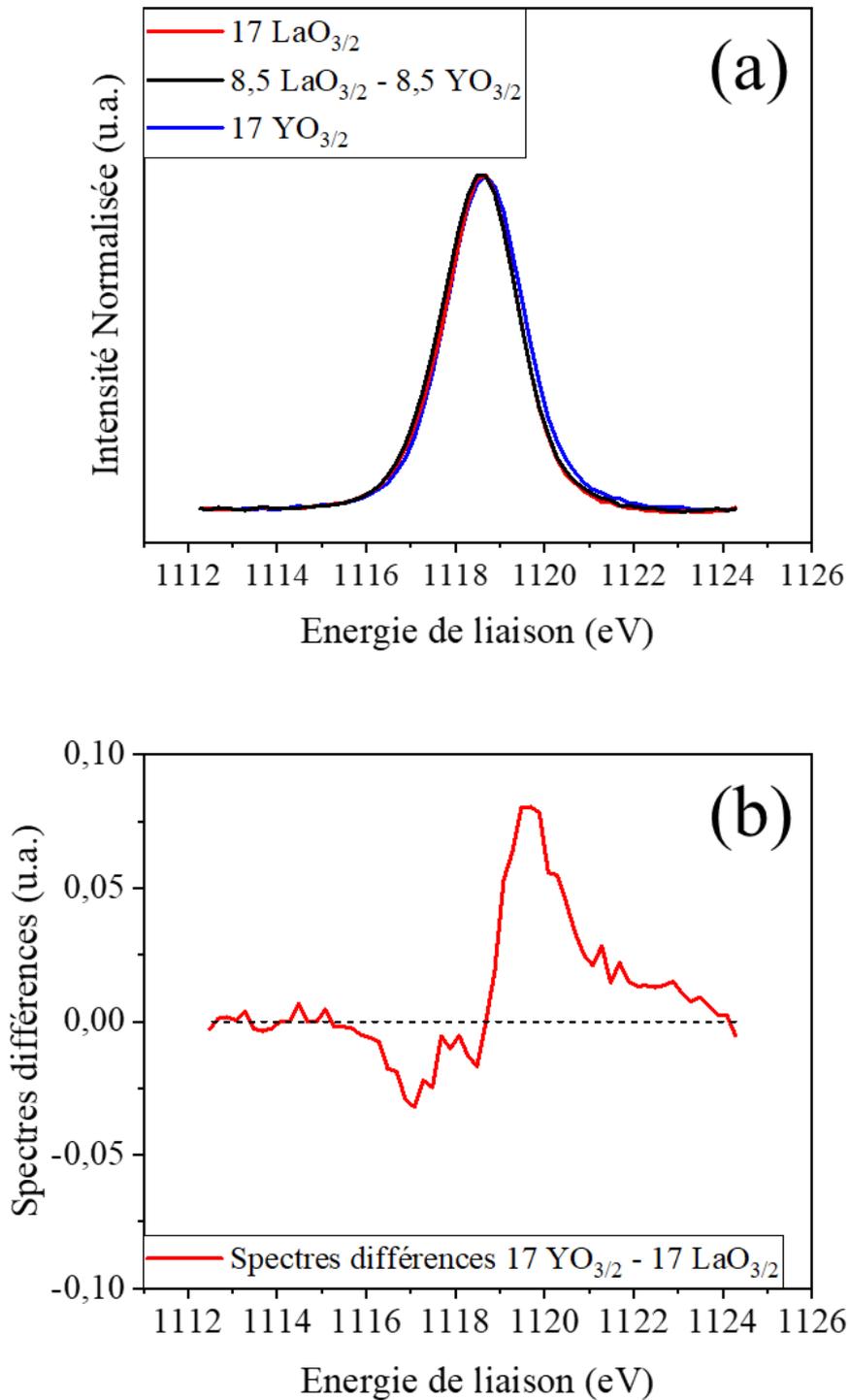


Figure 26: (a) Spectres XPS normalisés Ga 2p_{3/2} des verres « 17 LaO_{3/2} »; « 8,5 LaO_{3/2} – 8,5 YO_{3/2} » et « 17 YO_{3/2} » et (b) Spectre différence des verres « 17 YO_{3/2} » et « 17 LaO_{3/2} », c'est – à – dire 17 YO_{3/2} - 17 LaO_{3/2}.

Afin d'examiner plus en détail ces observations initiales, on propose une décomposition des spectres en utilisant trois composantes positionnées à des énergies proches de chaque composé cristallin. La

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

composante aux basses énergies « A » située aux environ $\sim 1118,1 \pm 0,2$ eV est caractéristique des liaisons courtes, la composante centrale « F » située à $\sim 1118,6 \pm 0,2$ eV est caractéristique des liaisons intermédiaires et enfin la composante aux hautes énergies « G » traduit la présence de liaisons plus longues vers $\sim 1119,2 \pm 0,2$ eV. La décomposition des spectres « $17 \text{LaO}_{3/2}$ » et « $17 \text{YO}_{3/2}$ » est présentée sur la **Figure 27**.

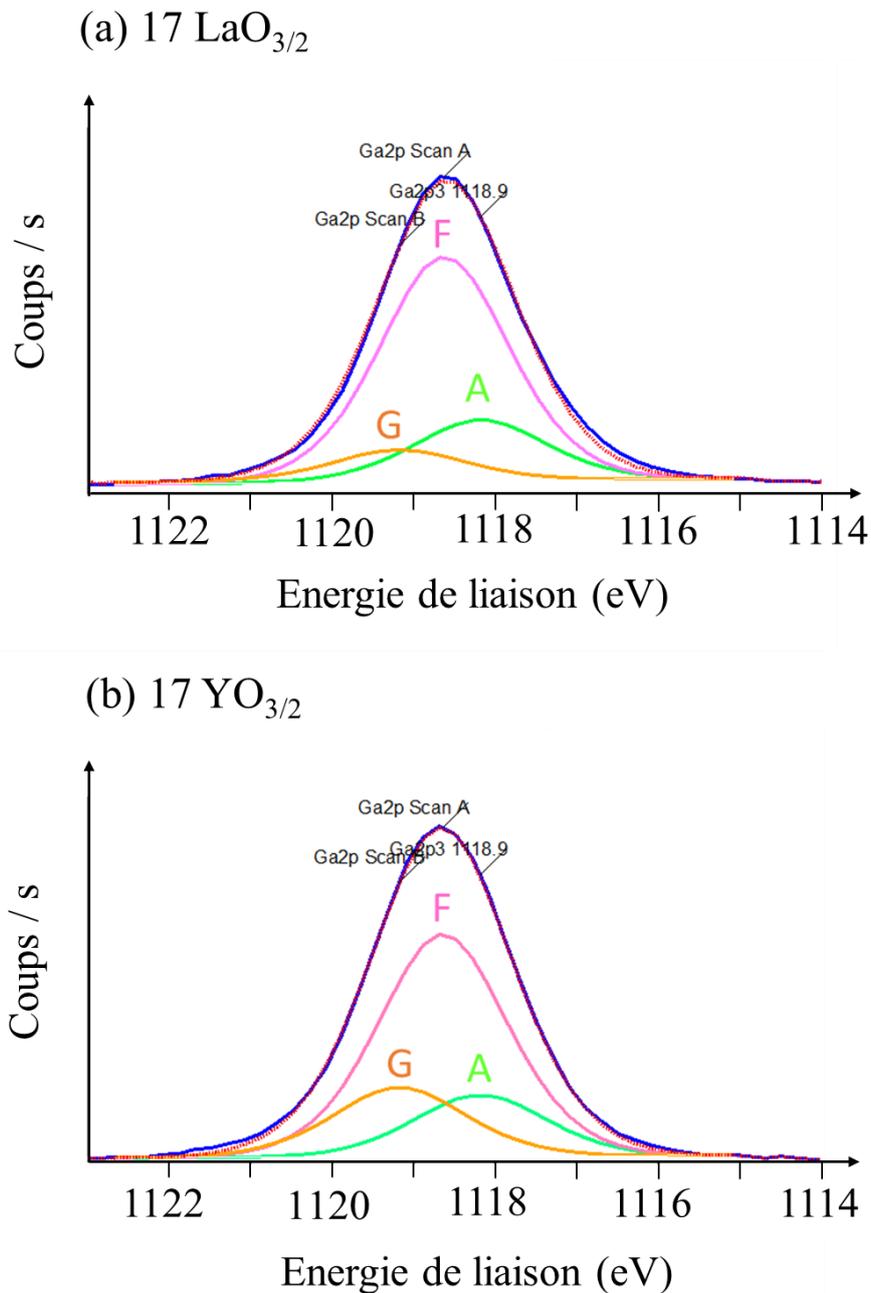


Figure 27: Proposition de décomposition des spectres XPS des échantillons (a) $17 \text{LaO}_{3/2}$ et (b) $17 \text{YO}_{3/2}$.

Chapitre 2: Rôle de LaO_{3/2} et de YO_{3/2} sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Les paramètres de décomposition sont présentés dans le **Tableau 3** ci – dessous. Pour chaque décomposition, la position de chaque composante A, F et G, le ratio des aires et des hauteurs, la largeur à mi – hauteur des pics (« FWHM ») ainsi que le modèle utilisé correspondant au ratio L/G sont répertoriés. Pour le ratio des aires et des hauteurs, la composante F a été choisie comme composante de référence, c’est – à – dire que les ratios présentés correspondent aux rapports A/F, F/F ou G/F respectivement. De plus, il est important de noter que la position des composantes ainsi que leurs largeurs à mi – hauteurs ont été conservées comme constantes.

Tableau 3: Paramètres de décomposition de chacune des composantes utilisées pour modéliser les spectres Ga 2p_{3/2} des verres 17 LaO_{3/2} et 17 YO_{3/2}.

	Réf.	Position du pic (± 0,2 eV)	Ratio des hauteurs	Ratio des aires	Largeurs à mi – hauteur FWHM (± 0,1 eV)	L/G
17 LaO_{3/2}	A	1118,2	0,27	0,28	2,0	44,76
	F	1118,6	1,00	1,00	2,0	45,00
	G	1119,2	0,14	0,31	2,0	44,47
17 YO_{3/2}	A	1118,2	0,28	0,28	2,0	35,01
	F	1118,6	1,00	1,00	2,0	45,00
	G	1119,2	0,31	0,32	2,0	45,00

En accord avec les paramètres de modélisation obtenus, on remarque que le ratio des hauteurs G par rapport à F surligné en vert correspondant à la composante de plus haute énergie située vers $\sim 1119,2 \pm 0,2$ eV présente une valeur de G/F = 0,31 pour l’échantillon « 17 YO_{3/2} » alors que la valeur G/F pour l’échantillon « 17 LaO_{3/2} » est égale à 0,14. **Ce modèle permet donc de traduire la présence de liaison Ga – O plus longue pour l’échantillon « 17 YO_{3/2} » et vient de fait, appuyer l’hypothèse de la formation d’unités gallates plus coordonnées (GaO₅ et/ou GaO₆).**

b. Étude du germanium Ge 2p_{3/2}

L’encart sur la **Figure 28** ci – dessous illustre une unité structurale Ge₂O₇ présente au sein de la phase cristalline LaGaGe₂O₇ dans laquelle le germanium occupe un polyèdre oxygéné tétraédrique avec des longueurs de liaisons Ge – O distinctes. Les distances Ge – O ont des longueurs variant entre 1,73 Å et 1,80 Å (valeur moyenne = 1,78 Å). Le spectre expérimental correspondant est présenté sur la **Figure 28a**. Le spectre de la référence cristalline peut être modélisé avec une seule composante dont la position

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

centrale est située vers $1220,4 \pm 0,2$ eV. On remarque que le modèle n'est pas complètement satisfaisant puisque plusieurs déviations entre la modélisation et le spectre expérimental peuvent être observées vers $\sim 1223,5$ eV, $\sim 1220,5$ eV et $\sim 1218,0$ eV. Toutefois, il est important de rappeler ici que les matériaux vitreux étudiés ici sont isolants, ce qui par conséquent peut favoriser des effets de charge malgré la neutralisation des charges appliquée pendant l'analyse. Par conséquent, on peut considérer que les déviations observées ne sont pas significatives.

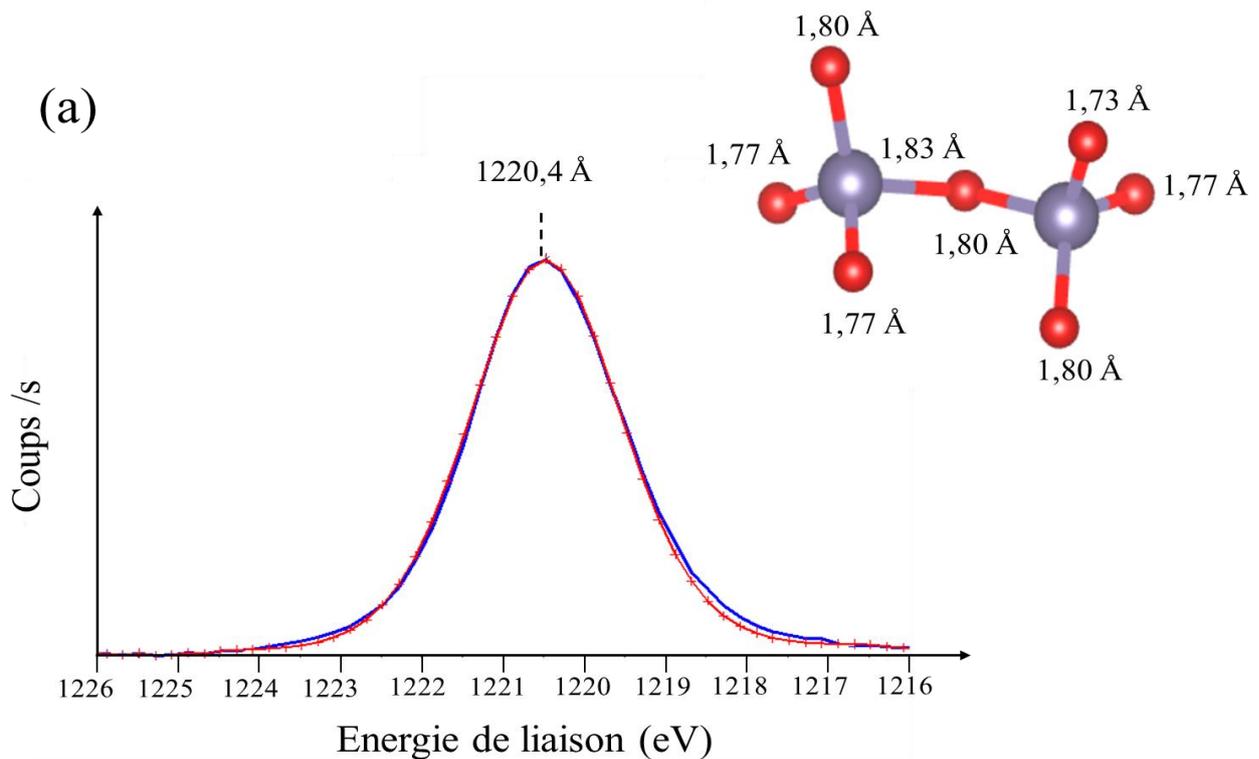


Figure 28: (a) Spectre XPS $\text{Ge } 2p_{3/2}$ de la phase $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ employée comme composé cristallin de référence – (Encart) Polyèdres de coordination des unités Ge_2O_7 germanates présentant les distances $\text{Ge} - \text{O}$ au sein de la structure cristalline de référence $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-041-0969).

La **Figure 29** ci – dessous présente les spectres XPS $\text{Ge } 2p_{3/2}$ des verres « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ ». On note que le spectre correspondant au verre « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » est décalé d'une énergie d'environ + 0,1 – 0,2 eV vers les hautes énergies en comparaison avec le spectre correspondant au verre « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ ». **On rappelle ici que plus l'écrantage d'un atome est grand, plus l'énergie de liaison E_L sera faible. Par conséquent, les variations spectrales observées peuvent suggérer la formation d'unités chargées autour des atomes de germanium.**

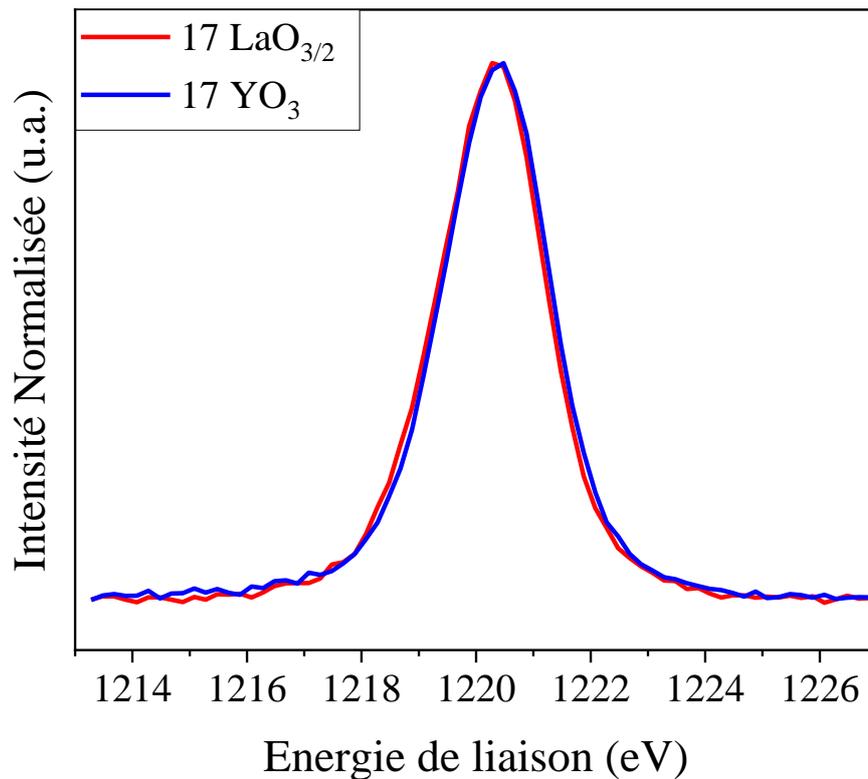


Figure 29: Spectres XPS normalisés Ge 2p_{3/2} des verres « 17 LaO_{3/2} »; « 8,5 LaO_{3/2} – 8,5 YO_{3/2} » et « 17 YO_{3/2} ».

Pour les décompositions, on a fait le choix, par analogie avec la décomposition réalisée sur le cristal, de modéliser les spectres expérimentaux des verres par une seule composante en conservant la position et la largeur à mi – hauteur des pics (« FWHM ») comme constants. Les modélisations sont présentées sur la **Figure 30** et les paramètres de simulation sont présentés dans le **Tableau 4**.

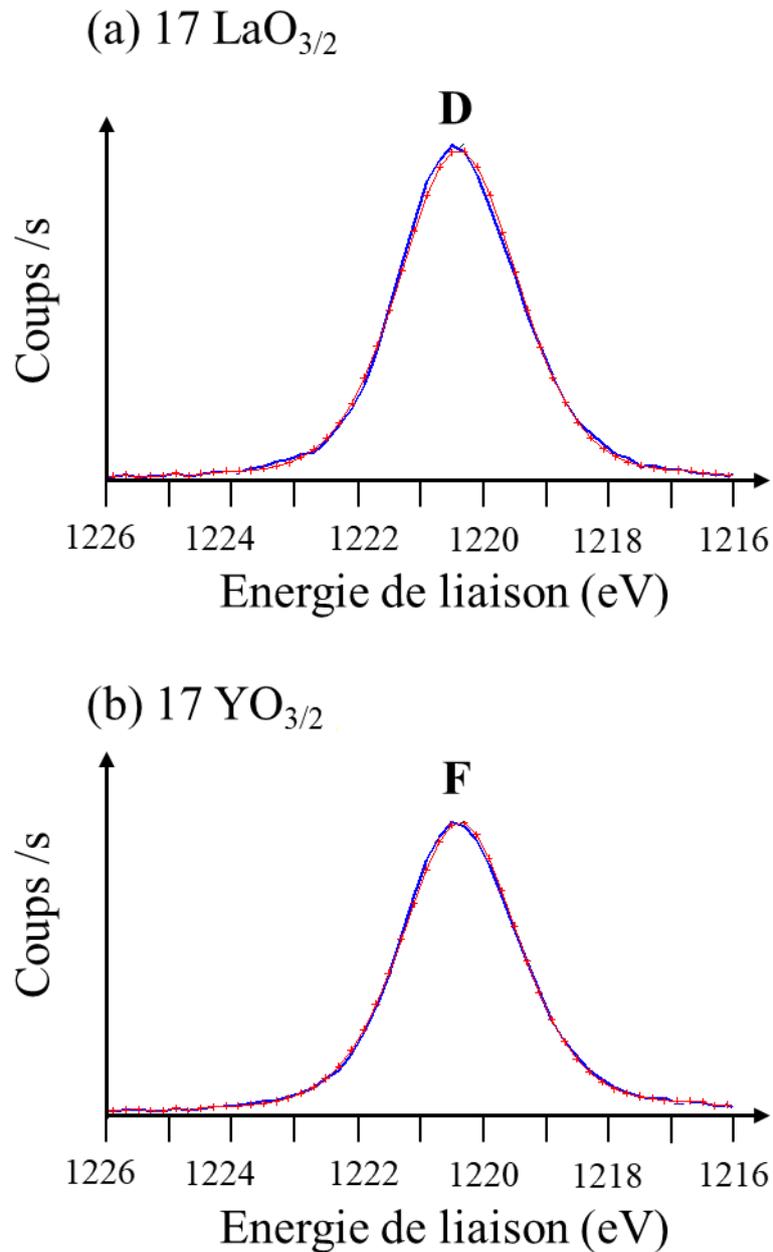


Figure 30: Proposition de décomposition des spectres XPS des échantillons (a) 17 $\text{LaO}_{3/2}$ et (b) 17 $\text{YO}_{3/2}$.

Tableau 4: Paramètres de décomposition de chacune des composantes utilisées pour modéliser les spectres $\text{Ge } 2p_{3/2}$ des verres « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » ; « 8,5 $\text{LaO}_{3/2}$ - 8,5 $\text{YO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{YO}_{3/2}$ ».

Réf.	Peak BE ($\pm 0,2$ eV)	FWHM ($\pm 0,1$ eV)	L/G
D	1220,4	2,3	38.78
F	1220,4	2,3	46.15

On remarque que la modélisation avec une seule composante présente un bon accord avec le spectre expérimental pour l'échantillon « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » comparativement à la simulation de l'échantillon « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ », qui présente une déviation significative entre ~ 1219 eV et ~ 1221 eV alors que les paramètres de modélisation sont gardés constants. **Ainsi, cette différence entre le modèle et la théorie suggère un environnement local des unités germanates différent pour le verre contenant l'oxyde de lanthane. En accord avec sa position à plus basse énergie de liaison, on peut suspecter un écrantage plus important en raison d'une plus grande quantité d'unités Q_2 ou Q_3 .**

c. Étude de l'oxygène O_{1s}

On s'intéresse maintenant aux énergies de liaisons de l'atome d'oxygène O_{1s} centrés à 531 eV. Les spectres des matériaux étudiés sont présentés sur la **Figure 31a**. La substitution de l'oxyde de lanthane par l'oxyde d'yttrium décale le spectre vers les hautes énergies. Ce décalage est particulièrement bien illustré sur le spectre différence (**Figure 31b**) sur lequel on observe une composante entre 528,5 eV et 531 eV qui diminue au profit d'une nouvelle composante située entre 531 eV et 535 eV quand la concentration en $\text{YO}_{3/2}$ augmente. En se référant à la littérature sur les verres analogues alumino – silicates ou silicates [33], [34], la composante entre 528,5 eV et 531 eV sont caractéristiques des oxygènes non – pontants (O_{nb} pour « non – bridging oxygen ») alors que la composante entre 531 eV et 535 eV des oxygènes pontants (O_b pour « bridging oxygen »). Dans la littérature [26], [26], [35], [36], on retrouve dans ces matériaux des oxygènes pontants sous la forme $\text{T} - \text{O}_b - \text{T}$ ($\text{T} = \text{Ga}, \text{Ge}$) avec compensation de charges ou d'oxygènes non – pontants. Rappelons que dans le cas de ponts chargés, c'est – à – dire d'enchaînements $\text{Ga} - \text{O} - \text{Ge}$, la charge sur l'oxygène est moins importante que dans le cas d'oxygène non – pontant présent sur une unité de type $Q_{i=0,1,2,3}$.

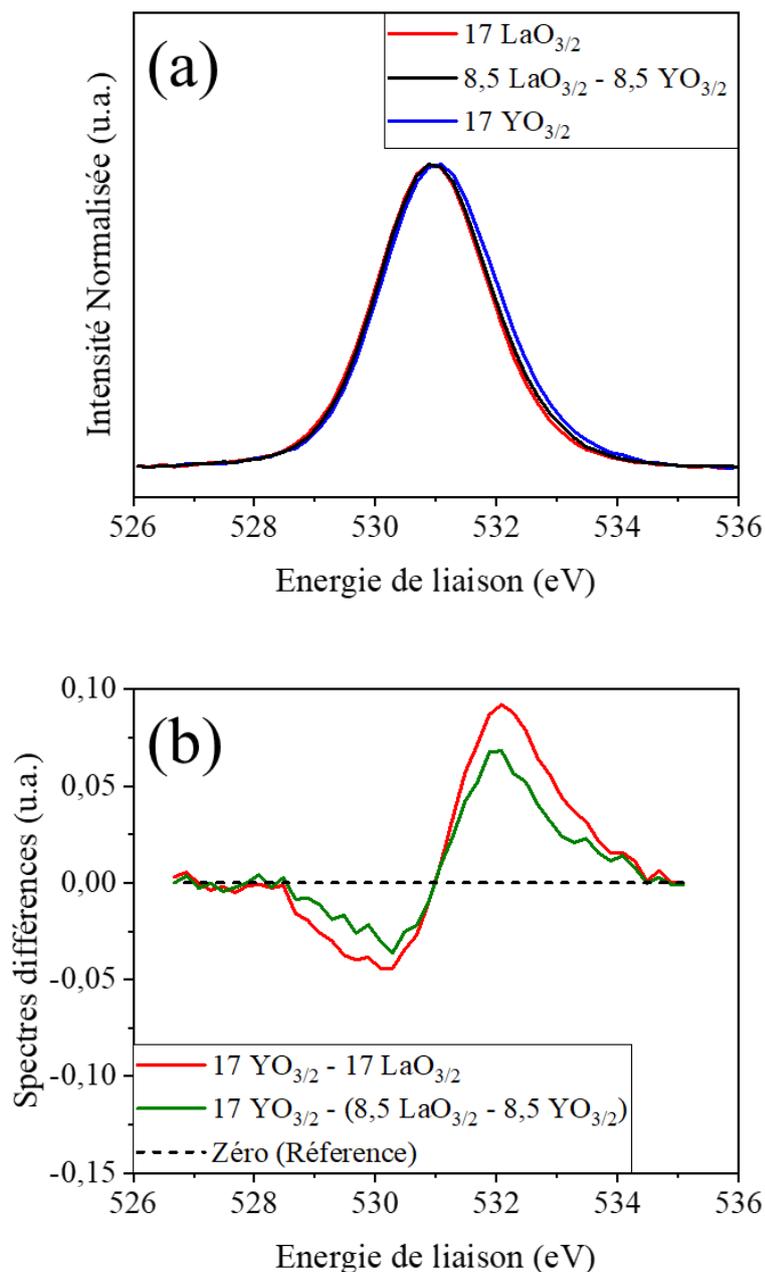


Figure 31: (a) Spectres XPS normalisés O_{1s} des verres « $17 \text{LaO}_{3/2}$ » ; « $8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2}$ » et « $17 \text{YO}_{3/2}$ » et (b) Spectres différences des verres « $17 \text{YO}_{3/2} - 17 \text{LaO}_{3/2}$ » et « $17 \text{YO}_{3/2} - (8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2})$ ».

Pour ces simulations, nous avons alors initialement tenté de décomposer les spectres en utilisant 2 puis 3 composantes, cependant cela n'a pas permis de rendre compte des spectres expérimentaux de façon réaliste puisque la largeur à mi-hauteur n'apparaissait pas raisonnable physiquement. En se basant sur les verres analogues aluminosilicates [29] et des simulations de modélisations de dynamiques moléculaires qui proposent les charges suivantes $\text{O}_{\text{nb}}^- - \text{Al} (2,0 \text{ à } 2,2) > \text{O}_{\text{nb}}^- - \text{Si} (1,5 \text{ à } 1,8) > \text{T} - \text{O}_{\text{b}} - \text{T} (0,1 \text{ à } 1) > \text{O}_{\text{b}}^{(3)} - \text{Al}_3 (0,1 - 0,2) > \text{O}_{\text{b}}^{(3)} - \text{SiAl} (0,1)$, le choix s'est donc porté sur une modélisation

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

des spectres avec quatre composantes. Ces dernières sont nommées K ; J ; I ; H et sont respectivement positionnées à $\sim 529,6$ eV ; $\sim 530,7$ eV ; $\sim 531,6$ eV et $\sim 532,7$ eV. N'ayant pas trouvé de références au sein de la littérature pour les verres gallates, nous sommes donc partis des enchaînements structuraux probables au sein de la structure vitreuse et des enchaînements proposés dans les verres alumino – silicates. **La composante J à plus haute énergie est attribuée à des oxygènes pontants T – O_b – T (T = Ga, Ge). La composante I est attribuée à des oxygènes non – pontants O_{nb} . Pour la simulation, on propose donc d'adjoindre deux composantes K et H qui vont respectivement correspondre à des oxygènes tri – pontants $\text{O}^{(3)}$ et des oxygènes très chargés présents dans des unités Q_3 gallates.** La proposition d'attribution est résumée dans le **Tableau 5**.

Tableau 5: Attributions des composantes employées pour les spectres de décomposition.

Oxygène	Composantes	Positions ($\pm 0,2$ eV)	Proposition d'attribution
Non – pontants (O_{nb})	H	529,50	$\text{Ga} - \text{O}_{nb}^-$
	I	530,60	$\text{Ge} - \text{O}_{nb}^-$
Pontants (O_b)	J	531,56	Ponts T – O_b – T (T = Ga, Ge)
	K	532,85	$\text{O}_b^{(3)} - \text{Ga}_3$ $\text{O}_b^{(3)} - \text{Ge}_2\text{Ga}_3$

La position, la largeur à mi – hauteur et la forme L/G des composantes ont été conservées constantes afin de pouvoir discuter de l'évolution des composantes principales I et J. Les décompositions sont présentées sur la **Figure 32** ci – dessous et les paramètres de modélisation sont présentés dans le **Tableau 6**.

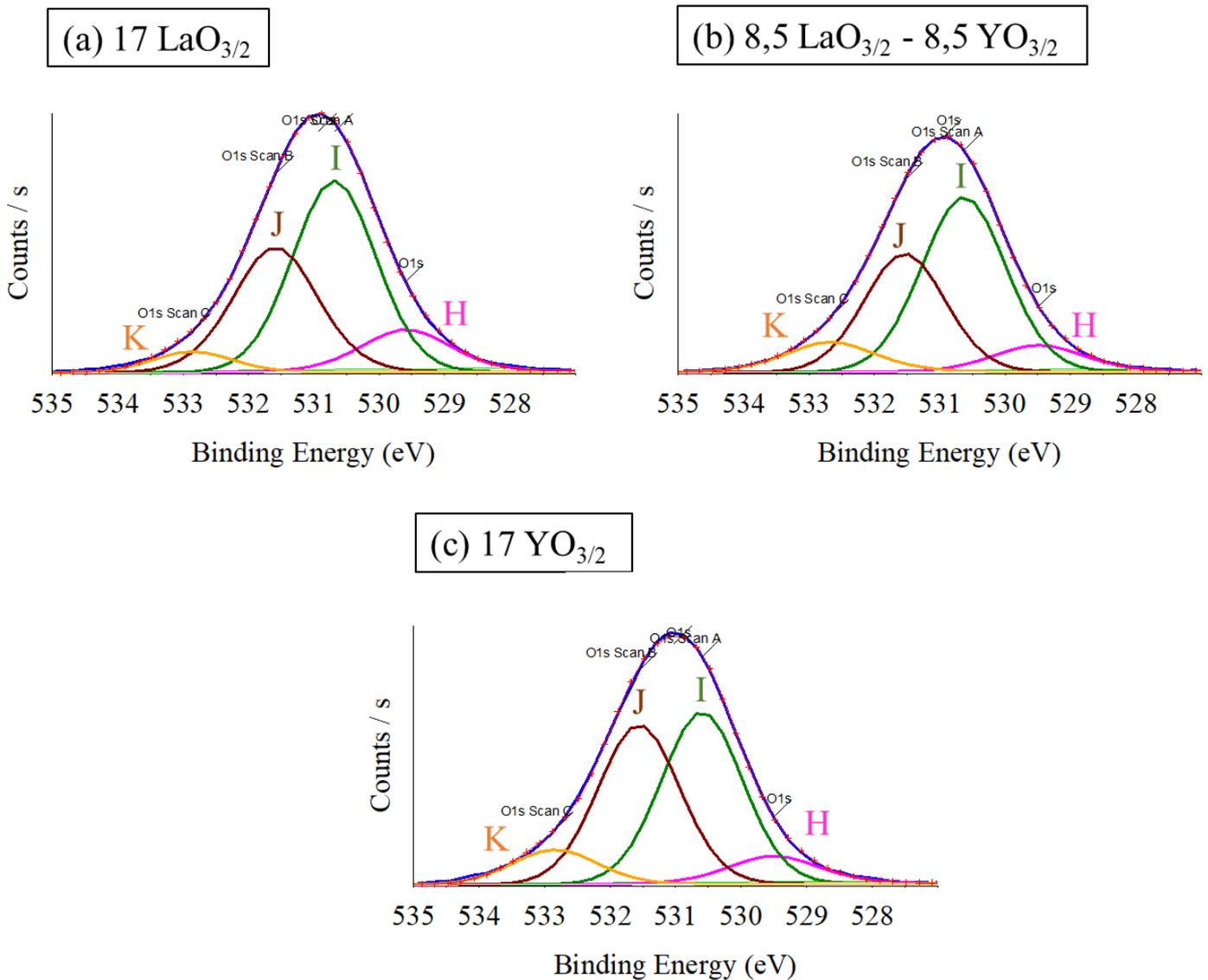


Figure 32 : Proposition de décomposition des spectres O_{1s} des échantillons (a) $17 \text{LaO}_{3/2}$; (b) $8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2}$ et (c) $17 \text{YO}_{3/2}$. s

Tableau 6: Paramètres de décomposition de chacune des composantes utilisées pour modéliser les spectres O_{1s} de la palette de verre étudiée.

	Réf.	Peak BE ($\pm 0,2$ eV)	Height Ratio	Area Ratio	FWHM ($\pm 0,1$ eV)	L/G
17 $\text{LaO}_{3/2}$	H	529,6	0,22	0,24	1.7	40
	I	530,7	1,00	1,00	1.5	20
	J	531,6	0,65	0,67	1.6	35
	K	532,9	0,11	0,10	1.5	20

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

17 $\text{YO}_{3/2}$	H	529,5	0,16	0,18	1.7	40
	I	530,6	1,00	1,00	1.5	20
	J	531,6	0,93	0,93	1.5	20
	K	532,9	0,20	0,21	1.6	20

Tout d'abord, nous observons de manière qualitative que le ratio des composantes à plus hautes énergies augmente alors que celles à plus basses énergies diminuent. Plus précisément, les ratios des composantes J : I et K : I augmente de 0,65 à 0,93 et de 0,11 à 0,20 lors de la substitution de l'oxyde de lanthane par l'oxyde d'yttrium. Similairement, nous remarquons une diminution du ratio des composantes H : I de 0,22 à 0,16. **Ainsi, en accord avec les données obtenues, l'yttrium semble favoriser la présence d'oxygènes pontants et par conséquent la réticulation du réseau vitreux formant des ponts T – O – T ou des oxygènes tri – pontants comparativement à l'oxyde de lanthane qui apparaît former préférentiellement des oxygènes non – pontants sur les unités germanates ou gallates. Notons que comme nous restons à neutralité de charge puisqu'un ion lanthane (La^{3+}) est substitué par un yttrium (Y^{3+}), la réticulation plus importante du réseau peut être expliquée par la formation de sites 5 du gallium ou la formation d'oxygènes tri – pontants.**

En résumé, la technique de spectroscopie photo-électronique à rayons X nous a permis de mettre en évidence plusieurs effets. La substitution de l'oxyde de lanthane par rapport à l'yttrium semble favoriser les liaisons plus longues des unités gallates, caractéristiques de polyèdres adoptants une coordinance plus élevée et par ailleurs, une réticulation du réseau vitreux plus important avec la formation de ponts T – O – T. Nous notons peu de changement sur l'environnement local du germanium.

E. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état de solide

i. Principe de la mesure

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de l'état solide est une technique de caractérisation qui permet d'avoir accès à des informations structurales à l'échelle locale. Par exemple, elle permet d'avoir accès au nombre de coordinations d'un élément chimique. Cette technique est chimiquement sélective et requiert que les noyaux étudiés présentent un spin nucléaire S non nul. Pour les éléments du tableau périodique, les spins varient de $S = 0$ à $S = 8$ par des incréments de $+ \frac{1}{2}$. Les

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

éléments étudiés dans ces travaux de recherche ^{71}Ga et ^{89}Y présentent un spin nucléaire non nul égal à $3/2$ et $1/2$ respectivement. On exprime le moment magnétique nucléaire μ comme :

$$\mu = \gamma \mathbf{B}_0 \text{ (Eq. 5)}$$

Avec γ le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau considéré.

Le moment cinétique est quantifié par la mécanique quantique, il existe $(2S+1)$ états quantiques. En présence d'un champ magnétique statique externe \mathbf{B}_0 , il y a une levée de dégénérescence de ces niveaux qui présentent alors une énergie distincte, c'est l'effet Zeeman. Ce phénomène est analogue avec l'éclatement Stark explicité dans le **Chapitre 1.5.B**. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène ^1H présentant un spin $1/2$, il existe $(2 \cdot 1/2 + 1)$ états quantiques. L'énergie de ces deux états est égale à $E = \pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$. On peut ainsi calculer la différence d'énergie entre ces deux états :

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0 \text{ (Eq. 6)}$$

Une fois l'échantillon placé dans le champ magnétique statique externe \mathbf{B}_0 , un second champ (électro –) magnétique faible oscillant est appliqué. Si l'oscillation de l'impulsion électromagnétique que l'on applique à l'échantillon se produit au voisinage de la résonance (définie par l'équation 82), le système de spin nucléaire absorbe cette énergie et se trouve mis hors équilibre. Ce processus dépend principalement de l'intensité du champ magnétique statique (cf. eq. 82), mais aussi de l'environnement chimique et des propriétés magnétiques de l'isotope concerné. Le retour à l'équilibre des spins nucléaires de l'échantillon à la suite de cette perturbation est ensuite détecté et analysé. C'est le phénomène de résonance magnétique nucléaire. La fréquence de cette transition est appelée fréquence de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \text{ (Eq. 7)}$$

Les interactions inter- ou intra- moléculaire peuvent, en perturbant légèrement le champ magnétique perçu localement par les noyaux, modifier la fréquence de résonance ce qui donne des informations sur l'environnement chimique proche de l'atome. Dans les milieux solides tels que les verres, il existe 3 principaux types d'interactions des spins nucléaires :

- L'interaction de déplacement chimique où l'environnement électronique de chaque noyau s'oppose au champ magnétique \mathbf{B}_0 (effet d'écran). Cette interaction se caractérise par une constante d'écran σ qui crée un champ local \mathbf{B}_{loc} :

$$\mathbf{B}_{loc} = \mathbf{B}_0(1 - \sigma) \text{ (Eq. 8)}$$

La fréquence de résonance de chaque noyau est donnée par la relation :

$$\nu_L = (1 - \sigma)\nu_0 \text{ (Eq. 9)}$$

Chapitre 2: Rôle de LaO_{3/2} et de YO_{3/2} sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Comme la différence de fréquence entre ν_L et ν_0 est extrêmement faible, on utilise généralement le terme de déplacement chimique δ , exprimée en ppm, permet de déterminer la position des raies sur le spectre et de différencier ainsi les espèces chimiques ou les sites. Il s'exprime par rapport à la fréquence d'une référence ν^{ref} .

$$\delta_{iso}(ppm) = \frac{\nu_L - \nu^{ref}}{\nu_0} 10^6 \text{ (Eq. 10)}$$

Par conséquent, plus la constante d'écran (ou l'écrantage) σ est grand, plus le déplacement chimique δ_{iso} est faible et inversement. Il s'agit de cette fréquence de résonance δ_{iso} que l'on mesure lors des expériences RMN.

- L'interaction dipolaire : cette interaction peut être associée au couplage entre deux dipôles magnétiques. Elle est nuisible à la résolution. On peut s'en affranchir en mettant en œuvre des méthodes dites « hautes résolutions » principalement en utilisant la rotation à l'angle magique. Cette méthode qui consiste à faire tourner (de quelques kHz à plus de 100 kHz selon les cas) l'échantillon autour d'un angle de $54,7^\circ$ par rapport au champ principal B_0 supprime effectivement cette interaction si la rotation est suffisamment rapide.
- L'interaction quadripolaire : Elle n'intervient que dans le cas de noyaux de spin strictement supérieur à $\frac{1}{2}$. C'est le cas du ^{71}Ga par exemple. Ceux – ci possèdent un moment quadripolaire électrique résultant de la distribution non sphérique des charges électriques au sein du noyau, régi par :

- Le gradient de champ électrique autour du noyau
- Le moment quadripolaire intrinsèque au noyau

Le noyau devient alors sensible au gradient de champs électrique généré à sa position pour toutes les charges environnantes. Cette interaction n'est que partiellement supprimée par la rotation à l'angle magique et la forme des spectres obtenus est complexe et gouvernée par 2 paramètres :

- La fréquence de couplage quadripolaire ν_Q rendant compte de la largeur de la raie et directement proportionnelle à l'intensité du gradient de champ électrique perçu par le noyau :

$$\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I - 1)} \text{ (Eq. 11)}$$

Avec Q le moment quadripolaire (de l'ordre de 10^{-28} m^2) mesurant l'écart à la symétrie sphérique de la distribution des charges nucléaires.

- le paramètre d'asymétrie η_Q rendant compte du départ du gradient de champ électrique à la symétrie cylindrique :

Chapitre 2: Rôle de LaO_{3/2} et de YO_{3/2} sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Avec V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} les principaux composants du tenseur de gradient de champ électrique exprimé dans ses axes principaux. Par convention, on a :

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (\text{Eq. 13})$$

Ces paramètres d'interaction quadripolaire renseignent sur la distribution des charges autour du noyau, c'est – à – dire sur sa coordinence et sa symétrie. Il faut cependant noter que la présence de cette interaction réduit considérablement la résolution que l'on peut attendre sur le spectre ⁷¹Ga et pour obtenir des résultats fiables il est nécessaire d'effectuer les mesures à très hauts champs magnétiques et très haute vitesse de rotation.

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, l'objectif principal consiste à caractériser l'environnement local des noyaux ⁷¹Ga et ⁸⁹Y pour la palette de verres étudiés.

ii. Conditions d'enregistrement des spectres expérimentaux

Les mesures de RMN à l'état solide ont été réalisées par Pierre Florian au CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) d'Orléans. Les spectres de RMN à l'état solide des ⁷¹Ga ont été obtenus sur un spectromètre Bruker Neo 20,0 T en utilisant une excitation de type écho solide synchronisée avec la rotation et avec une acquisition de l'écho complet (*i.e.* T₉₀ – τ – T₉₀ – acq.) pour éviter toute ambiguïté liée à la correction de phase et de ligne de base. Tous les échantillons en poudre ont été conditionnés dans des rotors en zircone de 1,3 mm, en rotation à une fréquence de 64,0 kHz et le temps d'écho a été réglé à 12 périodes de rotor (c'est – à – dire 187 μs). Une impulsion sélective T₉₀ de 0,9 μs a été utilisée à un champ radiofréquence de 100 kHz assurant une excitation complète des spectres. Les délais de recyclage étaient de 0,5 s (temps de relaxation spin – réseau estimé ≤ 100 ms) et 16384 transitoires ont été accumulés pour toutes les compositions. Le déplacement chimique du ⁷¹Ga est référencé à une solution 1M de Ga(NO₃)₃. Tous les spectres ont été simulés à l'aide de DMFit basé sur le modèle dit de « Czjzek » (ou isotrope gaussien) rendant la transition centrale <1/2,-1/2> dans le régime de vitesse de rotation finie (c'est-à-dire en tenant compte de ses bandes latérales de rotation). Cette méthode de décomposition a été validée pour un composé en vérifiant la validité des paramètres RMN mesurés à 20,0 T par comparaison avec ceux d'un spectre obtenu à un champ magnétique légèrement plus bas (17,6 T).

Les spectres de RMN à l'état solide du ⁸⁹Y ont été obtenus sur un spectromètre Bruker Avance III 9,4 T en utilisant une séquence de type CPMG synchronisée (*i.e.* T₉₀ – τ – [T₁₈₀ – acq.]_n) pour augmenter le rapport signal-sur-bruit en acquérant jusqu'à 256 échos toutes les 2 ms (10 périodes de rotor). Tous les échantillons en poudre ont été conditionnés dans des rotors en zircone de 7,0 mm et mis en rotation à

Chapitre 2: Rôle de LaO_{3/2} et de YO_{3/2} sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

une fréquence de 5,0 kHz. L'impulsion T₉₀ était de 14 μs (champ radiofréquence d'environ 20 kHz) et les délais de recyclage étaient de 60 s pour le composé comportant du Gd₂O₃ et 9000s dans le cas contraire. 832 (14h) et 56 transitoires (~5 jours) ont été accumulés pour toutes les compositions avec et sans Gd₂O₃ respectivement. Le déplacement chimique du ⁸⁹Y est référencé à une solution 1M de Y(NO₃)₃.

Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et à pression atmosphérique. Il est également important de noter que pour cette série d'expériences, 2/1000 atomes d'Yttrium ont été substitués par des atomes de Gadolinium pour l'échantillon « 17 YO_{3/2} » afin d'obtenir des temps de relaxation « raisonnables » pour la RMN de ⁸⁹Y.

iii. Résultats

a. Étude de l'environnement local du gallium ⁷¹Ga

Les spectres de résonance magnétique nucléaire à l'état solide des ⁷¹Ga sont présentés sur la **Figure 33**. Chacun des spectres a été normalisé par rapport au maximum d'intensité du large pic central asymétrique situé autour de ~214 ppm. On observe par ailleurs un épaulement qui s'accroît en termes d'intensité autour de ~125 ppm lorsque l'oxyde de lanthane est substitué par l'oxyde d'yttrium. On note par ailleurs un chevauchement visible entre les bandes latérales dites de rotation et le pic central, ceci étant dû à la force de l'interaction quadripolaire que subit le gallium dans ces environnements. Des vitesses de rotation beaucoup plus rapides (aujourd'hui inaccessibles) seraient nécessaires afin de supprimer ce chevauchement et/ou l'utilisation d'un champ magnétique principal beaucoup plus élevé.

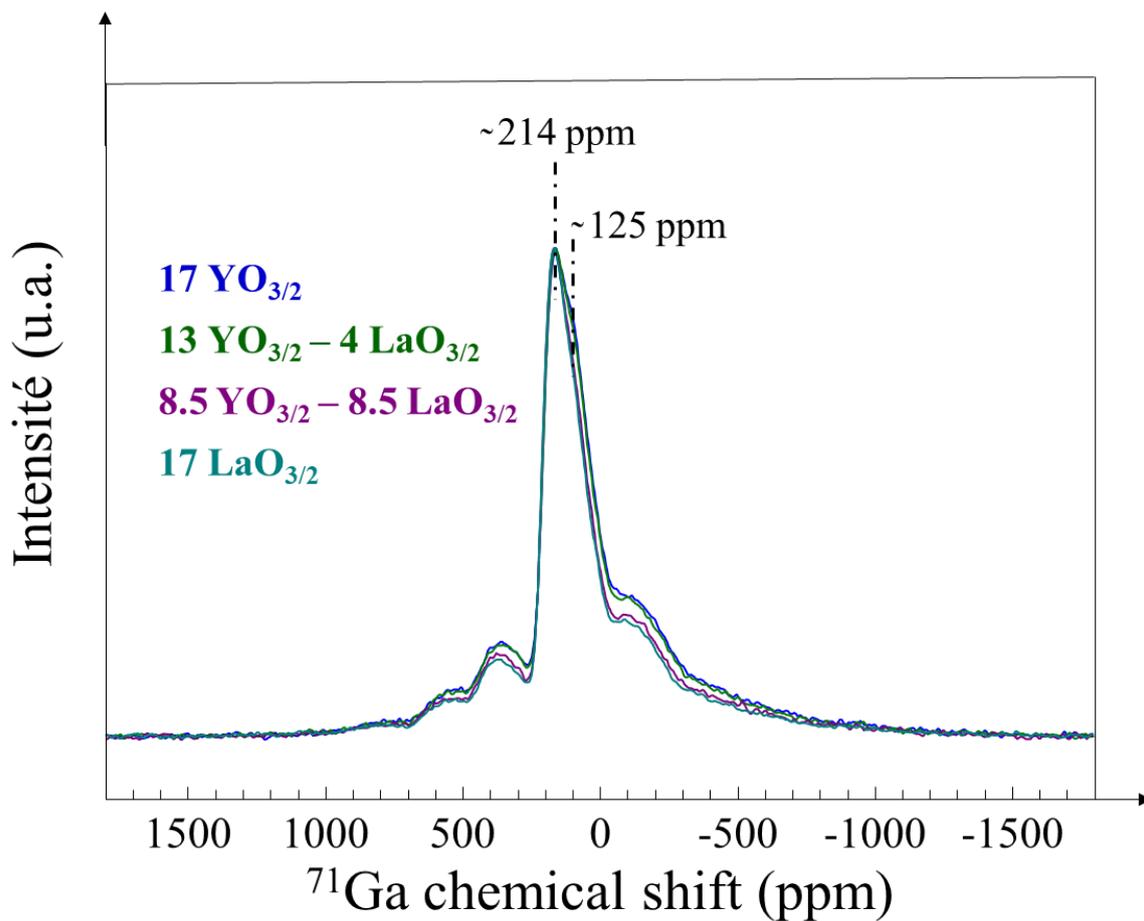


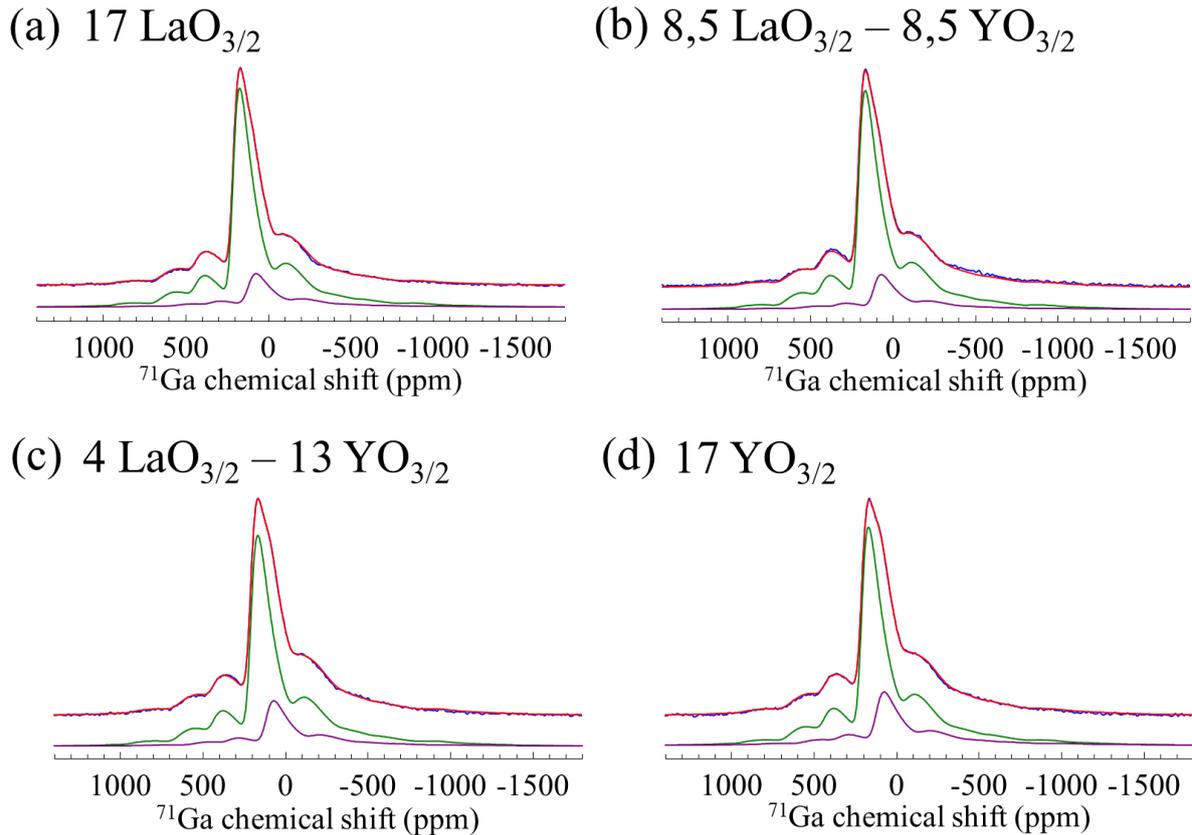
Figure 33: Spectres ^{71}Ga MAS – RMN à hauts champs normalisés par rapport au maximum d'intensité autour de ~ 214 ppm.

La **Figure 34** présente une proposition de décomposition à deux composantes situées autour de ~ 214 ppm et ~ 125 ppm de chacun des spectres expérimentaux. En accord avec la littérature, ces deux composantes peuvent être respectivement attribuées aux unités de gallium en coordinance 4 et 5 [37]–[39]. On exclut ici toute présence d'unités gallates avec une coordinance octaédrique (coordinance 6). Les ajustements apparaissent comme satisfaisants entre les spectres expérimentaux et les modèles utilisés. En accord avec l'évolution de la composante située autour de ~ 125 ppm observée précédemment, on remarque que l'introduction d'oxyde d'yttrium par rapport à l'oxyde de lanthane favorise la formation d'unités GaO_5 comparativement aux unités GaO_4 . Ces résultats corroborent avec de précédents travaux au sein de verres analogues tels que les aluminosilicates de terres rares [9], [40], indiquant que le « désordre local » augmente en même temps que l'intensité du champ cationique des ions TR, ce qui entraîne une plus grande fraction d'unités aluminates ou gallates de coordinance plus élevées. Par exemple, on peut citer l'étude de Schaller *et al.* [40] qui montre que l'intensité du champ de force (CFS) plus élevée des cations Y^{3+} par rapport aux cations La^{3+} favorise la formation de coordinance AlO_5 et AlO_6 . De plus, le paramètre σ_c du modèle de « Czjzek » qui mesure la largeur de la distribution

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

gaussienne du tenseur quadrupolaire découlant principalement des distributions des distances et angles de liaison autour des noyaux observés s'accroît lors de l'augmentation de la teneur en $\text{YO}_{3/2}$ ce qui confirme l'augmentation du désordre à l'échelle atomique du gallium.

Figure 34: Spectres ^{71}Ga MAS – RMN à hauts champs déconvolué par le modèle de Czeck pour les échantillons (a) $17 \text{LaO}_{3/2}$; (b) $8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2}$; (c) $4 \text{LaO}_{3/2} - 13 \text{YO}_{3/2}$ et (d) $17 \text{YO}_{3/2}$



Les paramètres d'ajustement des spectres obtenus par le modèle employé sont présentés dans le **Tableau 7**. On remarque que le déplacement chimique δ_{iso} diminue de 215,9 ppm à 213,8 ppm lors de la substitution de $\text{LaO}_{3/2}$ par $\text{YO}_{3/2}$. Ce dernier peut traduire la variation de second voisin du lanthane vers l'yttrium ce qui suggérerait que des environnements gallates se situeraient proches des éléments TR. Ce point nécessiterait des calculs approfondis afin de pouvoir être confirmé. D'autre part, on observe l'augmentation du paramètre σ_C lors de la substitution du lanthane par l'yttrium. Cela confirme donc l'hypothèse que les ions Y^{3+} favorisent le désordre local comparativement aux ions La^{3+} .

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Tableau 7: Paramètres de décomposition des spectres RMN à l'état solide du ^{71}Ga à partir de l'ajustement des spectres de la palette de verres étudiés. Les erreurs données sont les déviations standards des paramètres du site GaO_5 obtenu en appliquant au spectre de 17 $\text{YO}_{3/2}$ une analyse de type Monte Carlo sur 500 pas.

Labels	Nombres de coordination	Proportion (%) $\pm 0,2$	δ_{iso} (ppm) $\pm 0,2$	$\Delta\delta_{iso}$ (ppm) $\pm 0,8$	σ_C (MHz) $\pm 0,02$
17 $\text{LaO}_{3/2}$	4	85	215,9	50,4	9,15
	5	15	123,7	65,8	9,72
8.5 $\text{YO}_{3/2}$ – 8.5 $\text{LaO}_{3/2}$	4	85	215,6	50,5	9,39
	5	15	123,6	60,1	9,71
13 $\text{YO}_{3/2}$ - 4 $\text{LaO}_{3/2}$	4	82	213,5	52,4	9,65
	5	18	120,8	62,7	9,74
17 $\text{YO}_{3/2}$	4	78	213,8	51,8	9,68
	5	22	124,8	64,3	10,2

L'évolution de la fraction numérique des unités GaO_4 et GaO_5 en fonction du pourcentage molaire cationique d'oxyde d'yttrium $\text{YO}_{3/2}$ est présentée sur la **Figure 35**. On observe une évolution non linéaire des unités GaO_4 et GaO_5 . Cette évolution apparaît selon deux pentes distinctes. Elle apparaît linéaire lorsque la concentration en $\text{YO}_{3/2}$ devient supérieure à la concentration de $\text{LaO}_{3/2}$.

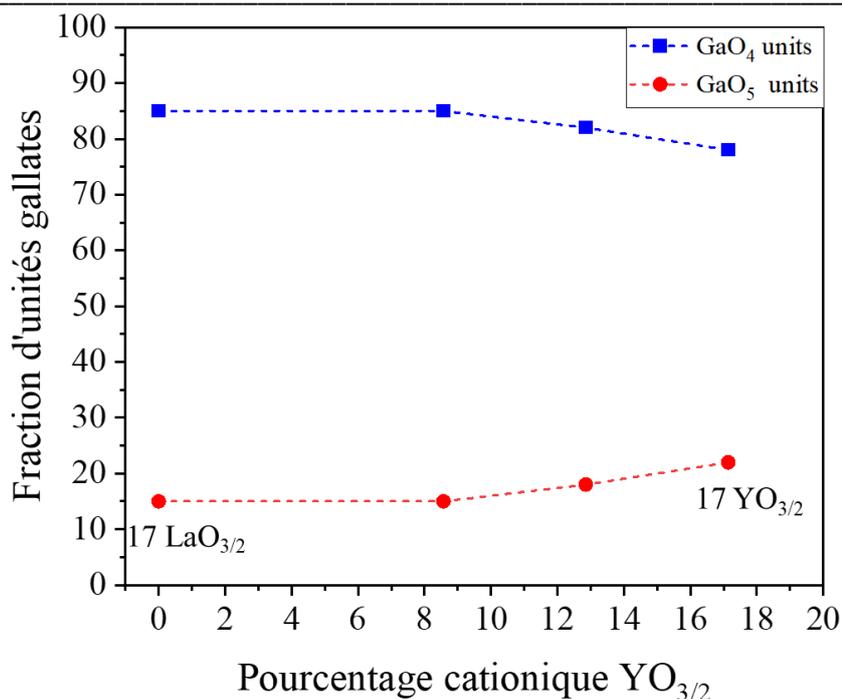


Figure 35: Évolution de la fraction d'unités gallates en coordinence 4 et 5 en fonction de la concentration d'oxyde d'yttrium $\text{YO}_{3/2}$. Les lignes en pointillés sont représentées de manière à guider les yeux et ne correspondent pas à un modèle mathématique.

b. Étude de l'environnement local de l'Yttrium ^{89}Y

Les spectres de résonance magnétique nucléaire à l'état solide du ^{89}Y sont présentés sur la **Figure 36**. Ces derniers ont été normalisés par rapport à leur maximum d'intensité. On observe que la largeur à mi-hauteur des spectres diminue lorsque l'on substitue $\text{LaO}_{3/2}$ par $\text{YO}_{3/2}$. Plus précisément, on note que la région du spectre entre ~ 200 ppm et ~ 400 ppm est similaire entre chaque échantillon, alors que la composante située aux plus faibles déplacements chimiques aux alentours de ~ 150 ppm disparaît lors de la substitution $\text{LaO}_{3/2}$ par $\text{YO}_{3/2}$. Le pic supplémentaire situé autour de ~ 90 ppm sur le spectre correspondant à l'échantillon 17 $\text{YO}_{3/2}$ correspond au rotor en zircone yttrée. Afin de modéliser ces spectres, on a fait le choix d'utiliser une seule composante pour laquelle la largeur à mi-hauteur se rétrécit.

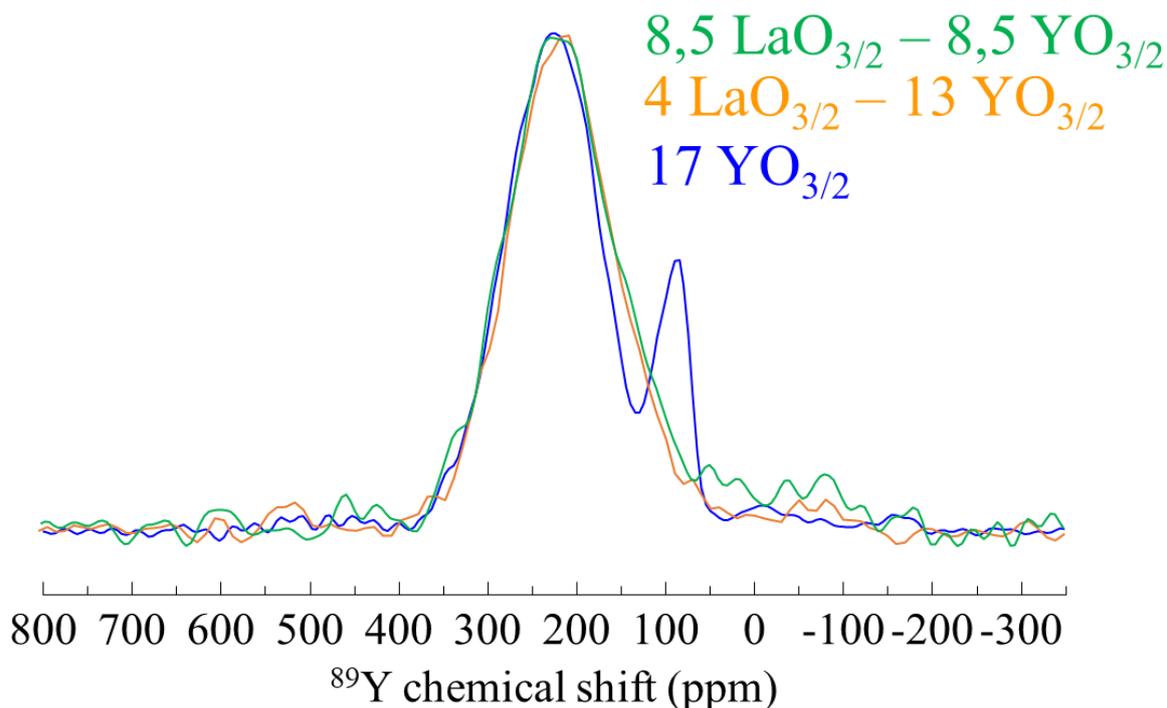


Figure 36: Spectres de ^{89}Y RMN normalisés par rapport au maximum d'intensité.

Le modèle choisi s'appuie sur une décomposition à une seule composante. Les décompositions des spectres sont présentées sur la **Figure 37** ci-dessous. On observe un bon accord entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux. Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le **Tableau 8**. On remarque que la position du déplacement chimique δ_{iso} de la composante modélisée se déplace d'environ -8 à -10 ppm dès lors que $\text{LaO}_{3/2}$ est présent dans la matrice de verre. On rappelle ici que le déplacement chimique est inversement proportionnel à l'écrantage σ . Cependant, il est apparaît difficile ici de discuter d'une différence de déplacement chimique inférieure à ~ 50 ppm en termes de changements de coordinence. Dans le cadre de ces travaux, on associe plutôt cette variation à une modification de la coordinence moyenne, ou en d'autres termes une variation de la population des différentes coordinences. Ainsi, l'augmentation de δ_{iso} pour le verre « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » suggère des longueurs de liaisons moyennes Y – O légèrement plus longues comparativement aux verres contenant du lanthane. On note de plus que les valeurs de $\Delta\delta_{iso}$, caractéristiques des largeurs à mi – hauteur diminuent de 149,7 ppm à 128,0 ppm lorsque $\text{LaO}_{3/2}$ est substitué par $\text{YO}_{3/2}$. La réduction de la largeur à mi – hauteur $\Delta\delta_{iso}$ traduit un environnement plus régulier des ions Y^{3+} lors de la substitution de $\text{LaO}_{3/2}$ par $\text{YO}_{3/2}$. En d'autres termes, le site oxygéné de l'yttrium apparaît plus symétrique en termes de longueurs de liaisons Y – O plus régulières. En se basant sur les travaux de W. Cao *et. al* [41] qui ont étudié par spectroscopie RMN de ^{89}Y le composé cristallisé $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, on attribue la composante modélisée aux polyèdres de coordinations YO_8 .

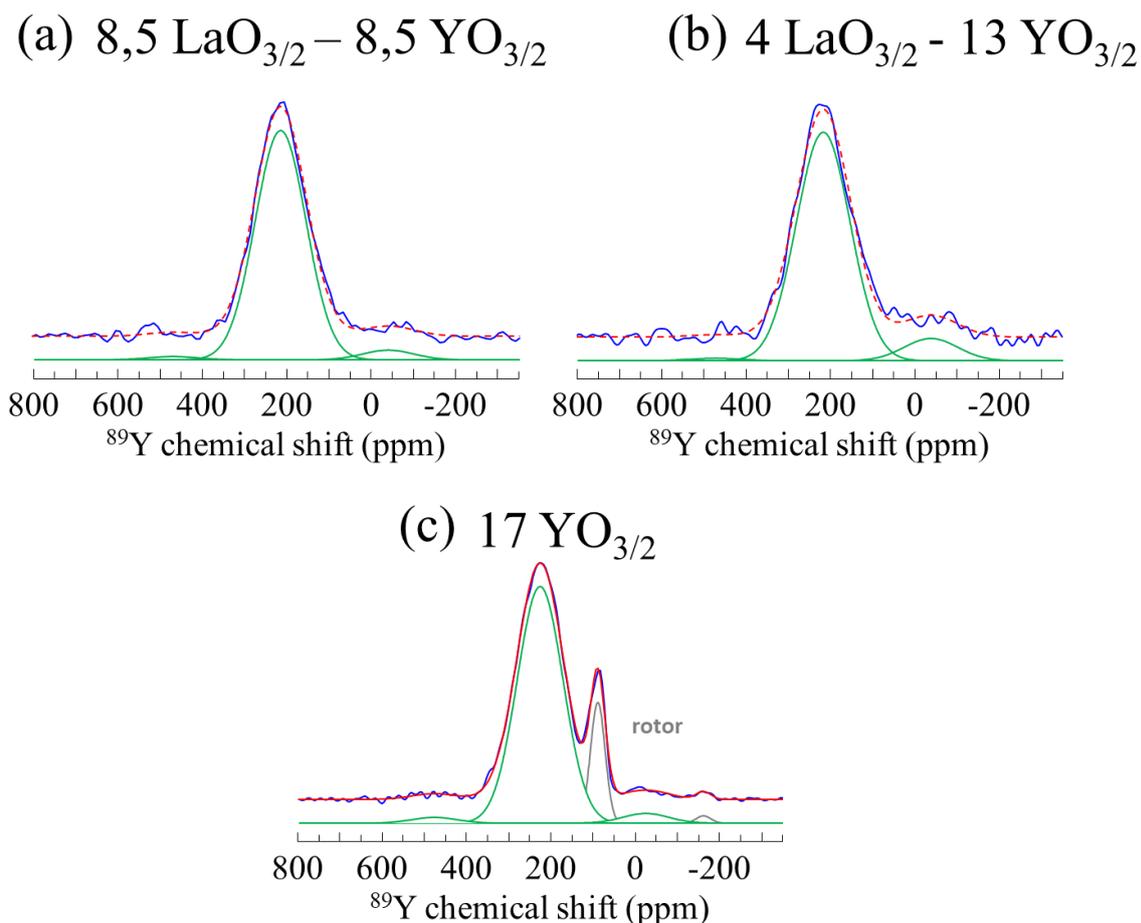


Figure 37: Spectres ^{89}Y RMN déconvolués par le modèle de Czejk à une seule composante pour les échantillons (a) $8,5 \text{ LaO}_{3/2} - 8,5 \text{ YO}_{3/2}$; (b) $4 \text{ LaO}_{3/2} - 13 \text{ YO}_{3/2}$ et (c) $17 \text{ YO}_{3/2}$.

Tableau 8: Paramètres de décomposition des spectres RMN à l'état solide du ^{71}Ga à partir de l'ajustement de la forme de la ligne des verres gallo-germanates. Les erreurs données ici sont estimées par le logiciel DMFit pour la composition « $17 \text{ YO}_{3/2}$ ».

Labels	Nombre de coordination	Proportions (%)	δ_{iso} (ppm) $\pm 0,3$	$\Delta\delta_{iso}$ (ppm) $\pm 0,6$
$8,5 \text{ YO}_{3/2} - 8,5 \text{ LaO}_{3/2}$	8	100	218	149,7
$13 \text{ YO}_{3/2} - 4 \text{ LaO}_{3/2}$	8	100	216,5	141,7
$17 \text{ YO}_{3/2}$	8	100	226,3	128,0

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

En résumé, la RMN à hauts - champs de l'élément ^{71}Ga nous a permis d'une part de mettre en évidence la présence de site 5 du gallium et d'autre part de montrer que la formation des sites 5 semble favorisée par les ions Y^{3+} présentant un CFS plus important que les ions La^{3+} . Par ailleurs, la RMN de l'élément ^{89}Y permet de montrer que la substitution des ions Y^{3+} au profit de La^{3+} semble favoriser une coordinence unique de type YO_8 avec des distances de liaisons $\text{Y} - \text{O}$ moyennes plus grandes.

F. Spectrométries vibrationnelles Raman/InfraRouge

i. Introduction

Les techniques de spectrométries vibrationnelles utilisées lors de ce travail de recherche sont les spectroscopies complémentaires Raman et Infrarouge de réflexion. Ces deux techniques complémentaires permettent de sonder la matière à une échelle locale en se basant sur l'étude des modes de vibration. Dans cette partie, on se propose tout d'abord de s'appuyer sur les modes de vibration des unités présentes dans les cristaux dans le but de s'appuyer ultérieurement sur ces modes de vibrations pour la description structurale des verres à l'échelle locale. L'observation de la fréquence de la raie et de sa forme donne des indications sur la structure locale. Pour les cristaux, on a fait le choix d'examiner les phases correspondant à la famille des langasites, mellilites et grenats ainsi que de la phase $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00 – 41 – 0969). Les familles des langasites, mellilites et grenats ont été sélectionnées puisque ce sont ces phases qui ont généralement été observées après un traitement thermique de cristallisation pour les verres contenant du lanthane. La phase $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ a été sélectionnée puisqu'elle présente des unités gallates en coordinence 5.

ii. Conditions expérimentales

Les spectres Raman non polarisés ont été enregistrés avec un spectromètre confocal micro-Raman LabRAM HR Evolution (Horiba Jobin Yvon) équipé d'un détecteur CCD Synapse refroidi à $-70\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant une radiation de 532-nm provenant d'un laser solide pompé par diode (puissance de sortie = 20 mW). Le faisceau laser incident a été focalisé sur l'échantillon à travers un microscope avec un objectif 50x (NA = 0,50 ; Olympus). La lumière diffusée a été dispersée par un système de réseau de 600 traits avec une résolution spectrale de $\sim 2\text{ cm}^{-1}$. Les spectres Raman ont été enregistrés de 200 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} . Ils ont ensuite été corrigés par le facteur de Bose – Einstein. Les spectres infrarouges de réflectance ont été enregistrés avec un angle d'incidence de 11° de 200 à 1500 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier Vertex 70 V. Une source infrarouge moyenne a été utilisée (type globar). Toutes les mesures ont été effectuées sous vide. Les spectres ont été moyennés à partir de 200 balayages. Des transformées de Kramers – Kronig ont été réalisées afin d'extraire les constantes optiques n_0 et k de l'indice de réfraction complexe n égal à $n = n_0 + i k$.

iii. Spectres vibrationnels des références cristallisées

Au sein de cette partie, on se propose d'extraire quelques informations relatives aux spectres vibrationnels Raman de chaque composé cristallisé au sein de la partie haute fréquence entre 630 – 1000 cm^{-1} .

a. Phases langasites

Les spectres de diffusion Raman des phases cristallines appartenant aux solutions solides langasites $\text{Ba}_x\text{Ga}_{5-x}\text{Ge}_{x+1}\text{La}_{3-x}\text{O}_{14}$ pour $x = 0, 1, 2$ et 3 sont présentés sur la **Figure 38**. Les fiches JCPDS sont 001 – 072 – 2464, 00 – 044 – 0424, 00 – 041 – 0348 pour les phases pour lesquelles $x = 0, 2$ et 3 respectivement. La fiche JCPDS pour $x = 1$ n'a pas été trouvée. On observe sur la région haute fréquence (630 – 900 cm^{-1}) que les modes vibrationnels localisés autour de $\sim 811 \text{ cm}^{-1}$ disparaissent au profit des nouveaux modes autour de $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ lorsque l'on passe de la langasite germanate $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ représentée en orange à la langasite gallate $\text{Ga}_5\text{GeLa}_3\text{O}_{14}$ représentée en noir. Les variations spectrales suggèrent donc que les modes hautes fréquences entre 800 – 900 cm^{-1} sont majoritairement attribuables à des modes de vibration impliquant majoritairement des unités germanates en sites tétraédriques ou octaédriques et les modes entre 600 – 700 cm^{-1} sont quant à eux associés à des modes engageant plutôt des unités gallates en sites tétraédriques ou octaédriques.

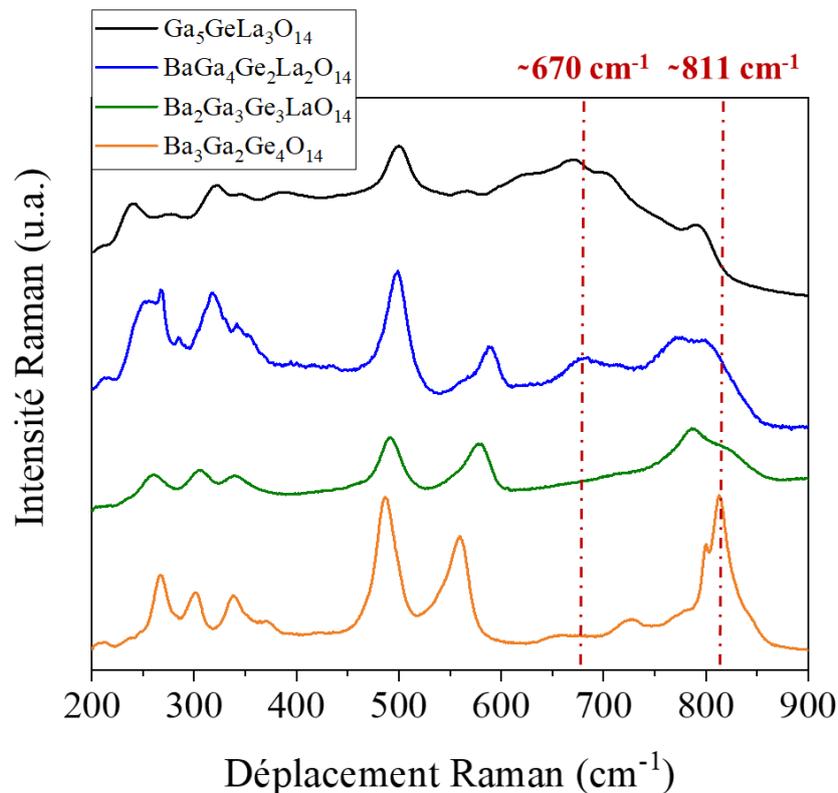


Figure 38: Spectres de diffusion Raman correspondant aux phases langasites obtenus par recristallisation du verre. Les spectres ont été collectés sur poudre à une longueur d'onde d'excitation égale à 532 nm.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

b. Phases mellilites

Les structures mellilites $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ et $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ ont déjà été étudiées par spectroscopie vibrationnelle Raman et Infrarouge par Hanuza *et. al* [42], [43]. Au sein de la partie haute fréquence située dans le domaine spectral entre $630 - 900 \text{ cm}^{-1}$, le mode principal de vibration A_1 autour de $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ a été attribué à des modes de vibrations de tétraèdres $Q_0 (\text{GaO}_4)^{5-}$ gallates [42]. Ce modèle est peu réaliste puisque d'une part, ces unités n'apparaissent pas dans la structure mellilite et que d'autre part, à notre connaissance, les unités Q_0 du gallium n'ont pas été reportées dans la littérature. En revanche sur la base d'une simulation plus réaliste de ponts $\text{O}^{(2)} - \text{Ga}^{(2)} - \text{O}^{(3)} - \text{Ga}^{(2)} - \text{O}^{(2)}$, les auteurs proposent l'attribution des modes de vibration B_2 autour de $\sim 762 \text{ cm}^{-1}$ (R) et $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (IR) à des ponts asymétriques $v_{as} (\text{Ga}^{(2)} - \text{O}^{(3)} - \text{Ga}^{(2)})$ très actifs en spectroscopie infrarouge. Une vibration B_2 autour de $\sim 644 \text{ cm}^{-1}$ (R) et $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ (IR) est caractéristique d'une élévation $\text{Ga}^{(2)} = \text{O}^{(2)}$ qui peut être comparable à une liaison $\text{Ga} - \text{O}^-$ présente dans une unité Q_3 gallate. Le spectre de diffusion Raman de la phase mellilite $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ est présenté sur la **Figure 39**. La phase mellilite a été élaborée après un traitement thermique au – delà de la température de cristallisation sur un verre gallate non présenté dans ce manuscrit. Dans la partie haute fréquence, on observe principalement une composante située autour de $\sim 681 \text{ cm}^{-1}$. En se basant sur les travaux de Hanuza *et. al* [42], [43], ce mode peut être attribué à une liaison $\text{Ga} - \text{O}^-$ présente dans les unités Q^3 gallate. Des modélisations théoriques supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer l'attribution précédente.

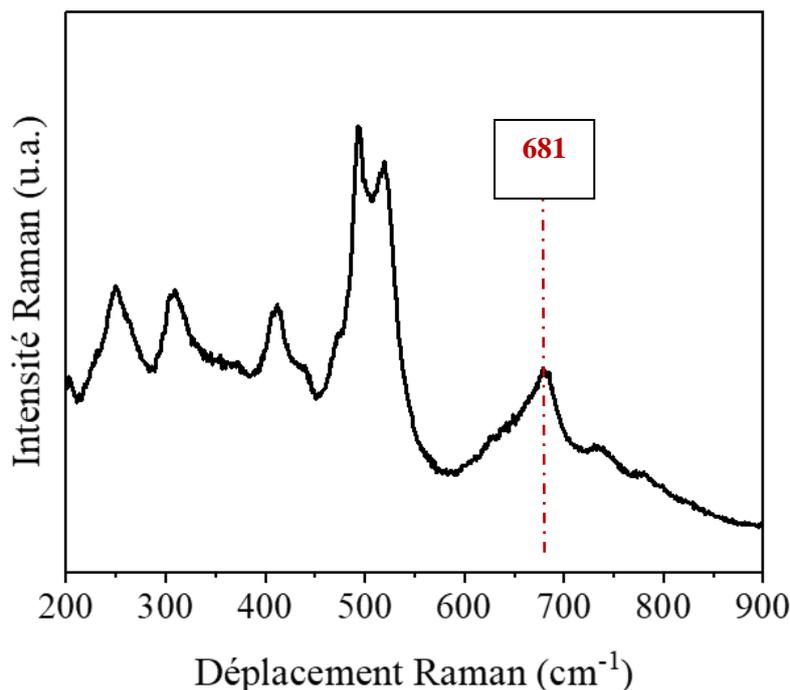


Figure 39: Spectre de diffusion Raman de la poudre obtenue à une longueur d'onde d'excitation égale à 532 nm.

b. $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$

Le spectre de diffusion Raman de la phase cristalline $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ est présenté en **Figure 40**. La phase $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ a été obtenue par recristallisation congruente du verre. Le spectre de diffusion Raman dans la région haute fréquence présente six principales bandes de vibrations autour de $\sim 695 \text{ cm}^{-1}$ (« 1 »), $\sim 722 \text{ cm}^{-1}$ (« 2 »), $\sim 754 \text{ cm}^{-1}$ (« 3 »), $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$ (« 5 »), $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ (« 6 »), $\sim 881 \text{ cm}^{-1}$ (« 7 »). N'ayant que peu d'information dans la littérature sur cette phase cristalline [31], on s'est appuyé sur les travaux de Skopak *et. al* [26] pour lesquels les modes à plus hautes fréquences, c'est – à – dire autour $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$ (« 5 »), $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ (« 6 »), $\sim 881 \text{ cm}^{-1}$ (« 7 ») ont été attribués à des vibrations d'élongation de ponts T – O – T (T = Ga ou Ge en coordinence 4) chargés sur la base de modélisations DFT. Le mode de vibration localisé autour de $\sim 786 \text{ cm}^{-1}$ (« 4 ») est caractéristique d'une vibration d'élongation $\nu(\text{Ge} - \text{O})$ d'un tétraèdre de germanium de type Q^3 du germanium [44]. On remarque également l'apparition de trois nouvelles composantes entre $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ qui n'ont pas été observés dans la phase cristalline KGaGeO_4 dans laquelle seuls des sites tétraédriques gallates sont présents. Ainsi, l'apparition de ces modes de vibrations pourrait être attribuée à des modes d'élongation T – O – T avec le gallium en site 5.

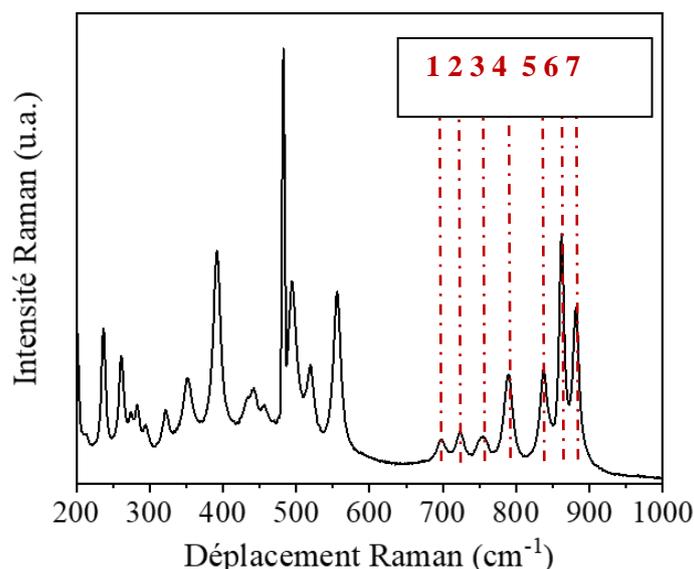


Figure 40: Spectre de diffusion Raman de la poudre obtenue à une longueur d'onde d'excitation égale à 532 nm.

c. Spectres vibrationnels Raman/IRTF de réflexion

L'évolution de la structure locale en fonction de la nature de la terre rare sera discutée sur la base d'une analyse corrélative Raman/IRTF de réflexion. Les spectres Raman bruts ont tout d'abord été corrigés par le facteur de Bose Einstein [45]. Une ligne de base horizontale a ensuite été appliquée pour positionner à zéro la partie du spectre pour laquelle aucune diffusion n'est observée (*i.e.* au – delà de 1100 cm⁻¹). Enfin, ils ont été normalisés par rapport à l'aire totale entre 200 – 1100 cm⁻¹. Les spectres IRTF de réflexion ont également été normalisés par l'aire totale sur le même domaine spectral (200 – 1100 cm⁻¹). Les spectres sont présentés sur la **Figure 41** et peuvent être décomposés en trois régions principales qui correspondent respectivement aux domaines de fréquence entre 1000 – 630 cm⁻¹; puis 630 – 430 cm⁻¹ et enfin 430 – 200 cm⁻¹. Avant de décrire plus précisément les variations spectrales, il apparaît important de souligner ici que les variations spectrales observées selon la quantité de $\text{LaO}_{3/2}$ et/ou de $\text{YO}_{3/2}$ sont mineures ce qui suggère certainement de faibles changements structuraux observables par ces techniques de spectrométries vibrationnelles pour l'ensemble des verres étudiés. On se propose pour discuter de l'évolution de la structure locale de décrire les variations spectrales par région haute fréquence (1000 – 630 cm⁻¹), intermédiaire (630 – 430 cm⁻¹) et basse fréquence (430 – 200 cm⁻¹). Enfin, il est important de noter qu'il est nécessaire de rester prudent lors de la discussion puisque les sections efficaces de diffusion ou d'absorption des entités gallates et germanates selon les cations (Ba^{2+} , La^{3+} , Y^{3+}) dans la matrice de verres ne sont pas connues. On discutera alors plutôt en termes de variation d'intensité relative sur les spectres normalisés.

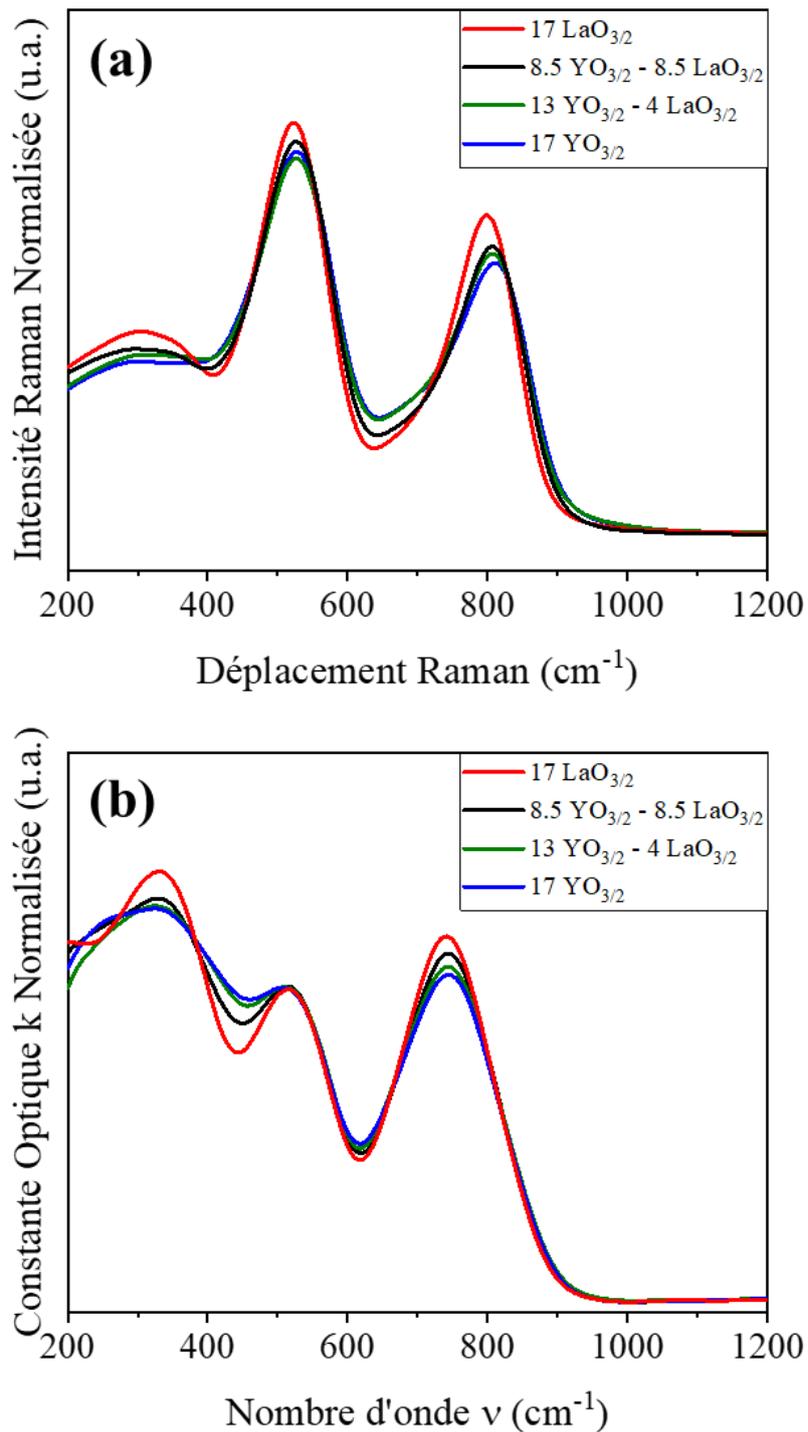


Figure 41: Spectres vibrationnels (a) Raman et (b) IRTF de réflexion normalisés par rapport à la surface totale de la palette de verres étudiés.

La région haute fréquence ($1000 - 630 \text{ cm}^{-1}$) contient généralement les informations relatives aux modes vibrationnels du squelette vitreux principalement constitués d'oxyde formateur de verre GeO_2 en formant principalement des unités germanates de type $Q^n = 2,3$ et 4 [36]. Sur la base des travaux menés

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

en spectroscopie de photo – électron X, il est raisonnable d'émettre l'hypothèse ici que les unités germanates présentent uniquement une coordinence tétraédrique. L'oxyde de gallium qui joue le rôle d'intermédiaire peut également jouer le rôle de formateur de réseau en formant des polyèdres gallates de différentes coordinations [17], [26], [27], [46]. En accord avec les travaux de RMN décrits dans la section précédente, les polyèdres gallates adoptent dans ces verres une coordinence tétraédrique ou pentaédrique. Sur la base des travaux de Skopak *et. al* [26], [35], cette région contient également les fréquences d'élongation d'un oxygène entouré par deux unités gallates et/ou de germanates $\text{T}^{[4]} - \text{O} - \text{T}^{[4]}$ [26], [35]. On rappelle ici que les modes d'élongation généralement actifs en spectrométrie Raman correspondent à des modes de vibration symétriques alors que les modes de vibrations actifs en Infrarouge sont des modes anti – symétriques. Ainsi, selon la distance entre les ponts $\text{T}^{[4]} - \text{O} - \text{T}^{[4]}$ ainsi que la charge portée par l'oxygène, la fréquence de vibrations pourra être active ou inactive selon la technique utilisée. Par ailleurs en accord avec les spectres vibrationnels des références cristallines présentées précédemment, le domaine spectral entre $600 - 700 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations associées à des unités gallates. Cependant, la décomposition des modes de vibration au sein de ce domaine spectral reste relativement complexe en raison des différents environnements gallates possibles et également les connaissances actuelles modestes relatives à ces nouveaux systèmes de verres. Yoshimoto *et al.* [27] ont proposé dans un verre $\text{GaO}_{3/2} - \text{LaO}_{3/2}$ sur la base de calculs VDOS (pour « Vibrational Density of States) et de spectres Raman expérimentaux la présence d'unités gallates particulières telles que par exemple des unités Q^3 (GaO_4)²⁻, des polyèdres (GaO_5) ou (GaO_6) présentant une liaison non – pontante $\text{Ga} - \text{O}^{[1]}$ ou encore la présence d'oxygènes tri – pontants. Le **Tableau 9** ci – dessous résume les principaux modes de vibration des unités gallates ou germanates caractéristiques de la région haute fréquence de ces verres gallates sur la base de travaux précédents. Il est important de noter que la plupart de ces attributions sont reportées pour des spectres vibrationnels Raman et correspondent donc probablement à des modes vibrationnels symétriques. Peu d'études ont reporté les modes infrarouges de ces systèmes gallates [47].

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Tableau 9: Attributions des modes vibrationnels Raman et Infrarouge pour la bande haute fréquence dans la gamme $630 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ pour la palette de verres gallo-germanate étudiés.

Déplacement			
Raman (cm^{-1})		Attributions	Réfs
~ 630		Mode d'élongation ν (Ga - O - Ga)	[27]
À la suite de calculs VDOS		Mode d'élongation ν (Ga - O) caractéristique d'oxygène tri - pontant	[27]
		Mode d'élongation ν (Ga - O) avec un oxygène non pontant	[27]
~ 650		Mode d'élongation ν (Ga - O) avec un oxygène non pontant dans une unité Q^3	[42]
		(GaO_4) ²⁻	[27]
~ 755		Mode d'élongation ν (Ge - O) impliqué dans une unité Q^2 (GeO_4) ²⁻	[44]
~ 785		Mode d'élongation ν ($\text{T}^{[4]} - \text{O} - \text{T}^{[4]}$) impliqué dans un enchaînement Ga - O - Ge	[26]
~ 825		Mode d'élongation ν (Ge - O) stretching involved in Q^3 units (GeO_4) ⁻	[44]
~ 860 - 870		Mode d'élongation ν ($\text{T}^{[4]} - \text{O} - \text{T}^{[4]}$) impliqué dans un enchaînement Ga - O -	[26]
		Ge	

On s'intéresse maintenant aux spectres vibrationnels expérimentaux. On remarque deux principales variations spectrales similaires sur les spectres obtenus par spectrométries de diffusion Raman et de réflexion Infrarouge lors de la substitution de $\text{LaO}_{3/2}$ par $\text{YO}_{3/2}$:

- un déplacement du maximum de la bande principale vers des fréquences plus élevées. On note en particulier le déplacement du maximum de la bande Raman de $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ à $\sim 813 \text{ cm}^{-1}$ et un déplacement du maximum de la bande IR de $\sim 739 \text{ cm}^{-1}$ à $\sim 744 \text{ cm}^{-1}$.
- une diminution relative de l'intensité du maximum de la bande Raman principale située autour de $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ par rapport une augmentation des bandes Raman situées entre $600 - 700 \text{ cm}^{-1}$. On remarque des variations spectrales similaires en spectrométrie infrarouge.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Discussion. Le décalage vers les hautes fréquences observé lors de l'introduction de l'oxyde d'yttrium par rapport à l'oxyde de lanthane peut être expliqué par la masse moins importante de l'yttrium comparativement à celle du lanthane qui déplace ainsi la constante de raideur réduite vers les hautes fréquences. Les modes vibrationnels caractéristiques permettant de traduire la diminution d'intensité de la bande principale lors de la substitution de $\text{LaO}_{3/2}$ au profit de $\text{YO}_{3/2}$ peuvent être attribués, en accord avec le **Tableau 9** à des unités germanates de type Q^2 ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$) et Q^3 ($\sim 825 \text{ cm}^{-1}$) ou des ponts T – O – T [35]. Il est raisonnable de proposer que les unités Q^2 et Q^3 germanates, très polarisables, présentent une section de diffusion Raman supérieure aux ponts T – O – T. Par conséquent, la diminution relative du maximum d'intensité lors de l'introduction de $\text{YO}_{3/2}$ par rapport à $\text{LaO}_{3/2}$ serait probablement attribuable à une diminution des unités Q^2 et Q^3 germanates. Cela suggère que l'introduction de $\text{YO}_{3/2}$ favorise la formation de pont T – O – T au détriment d'unités Q^2 et Q^3 germanates et favorise donc une réticulation plus importante du réseau vitreux. Par ailleurs, on rappelle d'après le **Tableau 9** que les modes dans la partie $\sim 630 - 700 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à des unités ($\text{GaO}_{4,5,6}$) gallates pouvant présenter un oxygène non – pontant. En se référant aux résultats obtenus par RMN, on peut tout d'abord émettre l'hypothèse que l'augmentation d'intensité relative dans cette région est principalement due à l'augmentation de la proportion d'unités GaO_5 . On note par ailleurs que les variations spectrales apparaissent comme étant plus significatives en spectroscopie Raman comparativement à l'IR ce qui laisse supposer qu'il s'agit de la formation d'espèces polarisables ou plutôt symétriques. Sur la base des travaux présentés sur la phase mellilite [42] et des modes présentés dans le **Tableau 9**, on peut proposer la formation d'oxygènes non – pontants dans une unité tétraédrique ou pentaédrique. Cependant, le nombre d'unités pentaédriques augmentant lors de l'introduction de $\text{YO}_{3/2}$ laisse suggérer que les oxygènes non – pontants se trouvent sur les unités (GaO_5). Par ailleurs, on rappelle ici que Jaworski *et al* [29] ont proposé de corréliser dans les verres alumino – silicates de terres rares la formation d'unité gallate pentaédrique (GaO_5) partageant une arête commune avec un tétraèdre gallate/germanate à l'apparition d'oxygènes tri – pontants. Ces observations corroborent bien avec les calculs VDOS réalisés par Yoshimoto *et al.* [22] qui ont proposé une vibration d'un oxygène tri – pontant autour de $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ dans un système $\text{GaO}_{3/2} - \text{LaO}_{3/2}$. L'augmentation d'intensité apparaît également sur les spectres expérimentaux lors de la substitution de $\text{LaO}_{3/2}$ par $\text{YO}_{3/2}$. Par ailleurs, il peut être intéressant de noter que dans les verres alumino – silicates, Stebbins *et al* [48], [49] ont parfois évoqué la présence d'oxygène moléculaire O^{2-} (quelques pourcents).

En résumé, la substitution des ions Y^{3+} par La^{3+} semble favoriser la réticulation du réseau vitreux en formant des ponts T – O – T (T = Ga, Ge) des unités gallates pentaédriques formant probablement une arête commune avec un tétraèdre gallate ou germanate et des oxygènes tri – pontants. Les unités pentaédriques présenteraient une liaison Ga – O avec un oxygène non – pontant.

La région intermédiaire ($600 - 430 \text{ cm}^{-1}$) est principalement caractéristique d'une combinaison de modes de flexion δ (T – O – T) et d'élongation ν (T – O – T) associés à l'existence d'anions d'oxygène reliant deux unités tétraédriques (T = gallium, germanium) par leurs coins [8], [24].

La région basses fréquences ($430 - 200 \text{ cm}^{-1}$) est souvent attribuée à la signature vibrationnelle de cations lourds tels que le baryum et l'oxyde de terre rare dans un site oxygéné [9], [22], [23]. Nous observons principalement dans le spectre Infra-Rouge que l'introduction de $\text{YO}_{3/2}$ conduit à diminuer la signature vibrationnelle du mode situé à $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$ au profit d'une augmentation de la signature autour de $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$. Ces changements peuvent être principalement attribués à la substitution du Lanthane par l'Yttrium.

G. Spectres vibrationnels calculés par modélisation DFT

i. Introduction

Au sein de cette partie, des calculs DFT ont été réalisés pour la modélisation des spectres vibrationnels Raman et Infrarouge de deux agrégats gallates présentant un enchaînement de plusieurs ponts Ga – O – Ga (agrégat 1) et d'un oxygène tri – pontant (agrégat 2). Le but de cette modélisation est de discuter de la description des modes de vibrations intramoléculaires dans la région haute fréquence entre $630 - 900 \text{ cm}^{-1}$. Les calculs ont été réalisés par Raphaël Méreau au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à Bordeaux.

ii. Modèle utilisé

L'optimisation et le calcul des fréquences vibrationnelles sur les clusters ont été réalisés à l'aide de méthode DFT. Les atomes de gallium ont été traités en utilisant la fonctionnelle B3LYP couplée à la base « tout électron » 6-311++G(3df,2p). Les atomes de lanthane ont été traités à l'aide du pseudo-potentiel LANL2DZ. Une fois les calculs de géométrie terminés, les fréquences des modes propres de vibrations sont effectuées sur les géométries d'équilibre des agrégats. Ces derniers serviront par la suite à analyser les modes de vibrations et à les comparer avec les études expérimentales de spectrométries vibrationnelles. Les calculs présentés ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 16. Les liaisons pontantes des unités structurales externes à la structure optimisée ont été neutralisées par l'ajout d'atomes d'hydrogène sur lesquels une masse équivalente à celle du gallium a été appliquée afin d'obtenir une corrélation optimisée entre les fréquences vibrationnelles expérimentales et calculées. Ces atomes d'hydrogène ne sont pas représentés sur les figures représentant les agrégats pour une meilleure visibilité des enchaînements.

iii. Résultats

a. Agrégat 1

Le premier modèle utilisé correspond à un enchaînement de trois unités tétraédriques $(\text{GaO}_4)^-$ connectées par les sommets compensés par un ion lanthane La^{3+} . Pour cette modélisation présentée en **Figure 42a-b**, on s'intéressera tout particulièrement aux ponts $\text{Ga1} - \text{O1} - \text{Ga2} - \text{O2} - \text{Ga3}$ similairement aux travaux de modélisation proposées par Hanuza *et. al.* [42] sur la phase mellilite. La **Figure 42a** présente les charges APT (« Atomic Polar Tensor ») des atomes et la **Figure 42b** montre les distances $\text{Ga} - \text{O}$. Seules les distances $\text{Ga} - \text{O}$ discutées sont regroupées dans le **Tableau 10**.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

liaison Ga – O des agrégats optimisés. Les longueurs de liaisons indiquées sur les atomes d'oxygène de longueurs environ égales à 0,96 Å correspondent aux longueurs de liaisons O – H. Il ne faut donc pas en tenir compte étant donné que les atomes supplémentaires H ne sont pas représentés.

Tableau 10: Principales distances de liaison Ga – O sur le cluster modélisé.

Liaisons	Distances Ga – O (Å)
Ga1 – O1	1,802
Ga2 – O1	1,818
Ga2 – O2	1,900
Ga3 – O2	1,863

Tableau 11: Angles de liaison Ga – O – Ga sur le cluster modélisé.

Liaisons	Angles Ga - O – Ga (°)
Ga1 – O1 – Ga2	146,71
Ga2 – O2 – Ga3	125,39

Les spectres vibrationnels Raman et Infrarouge modélisés sont présentés sur la **Figure 43**. Dans le domaine haute fréquence entre 630 – 810 cm^{-1} , on observe la présence de deux modes de vibrations très actifs en IR situés à $\sim 737 \text{ cm}^{-1}$ et à $\sim 799 \text{ cm}^{-1}$. Ces modes de vibrations peuvent être respectivement attribués à des modes d'élongation antisymétriques des unités Ga1 – O1 – Ga2 et Ga2 – O2 – Ga3 actives en infrarouge. L'énergie de vibration de ces modes dépend donc des longueurs de liaisons Ga – O – Ga. Plus l'angle Ga – O – Ga est faible, plus la vibration apparaîtra à haute fréquence en raison d'une constante de force de liaison plus élevée. De plus, on remarque que ces modes de vibration anti – symétriques sont également actifs en spectrométrie Raman en raison des ponts coudés Ga – O – Ga. Cependant, ces modes de vibrations sont peu intenses en raison de la faible variation de polarisabilité. En résumé, on peut donc s'attendre dans ces verres à des vibrations Ga – O – Ga s'étalant de $\sim 737 \text{ cm}^{-1}$ à $\sim 799 \text{ cm}^{-1}$.

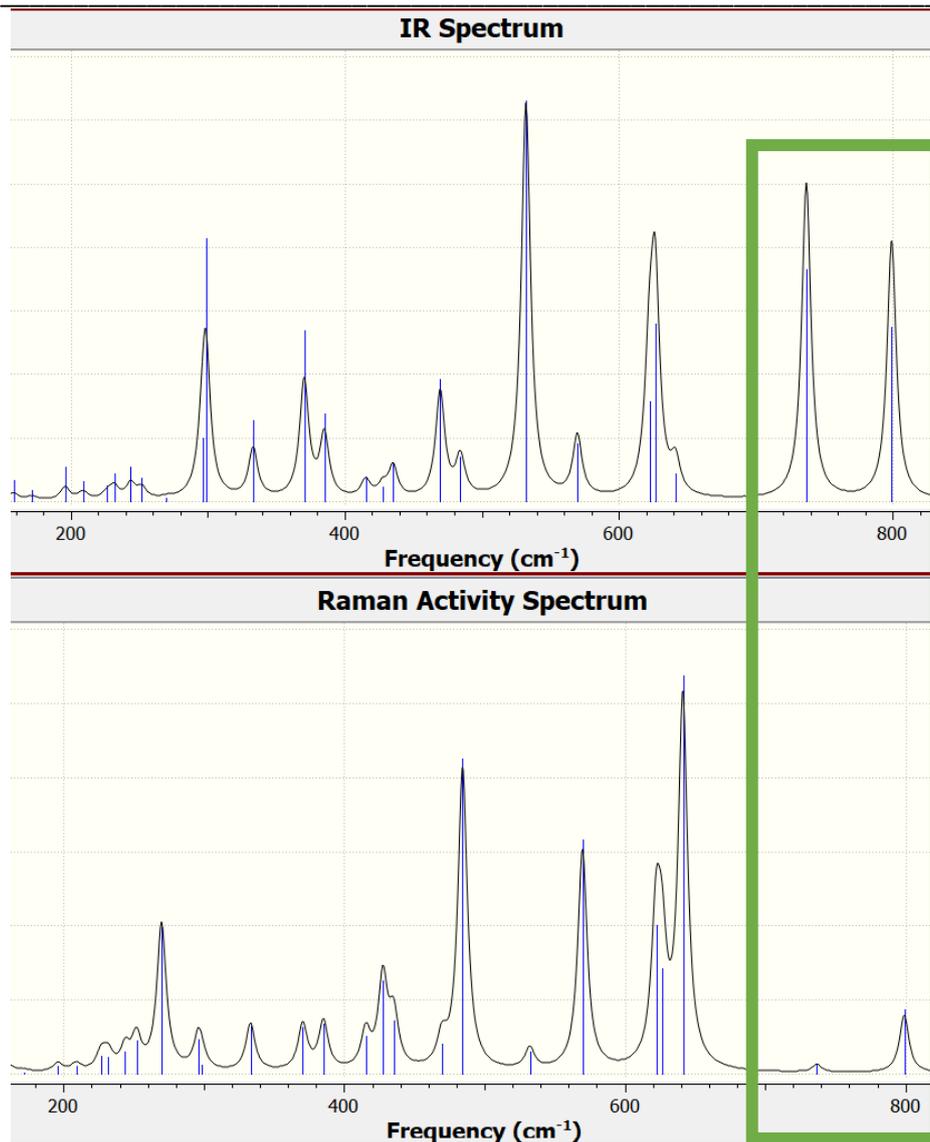
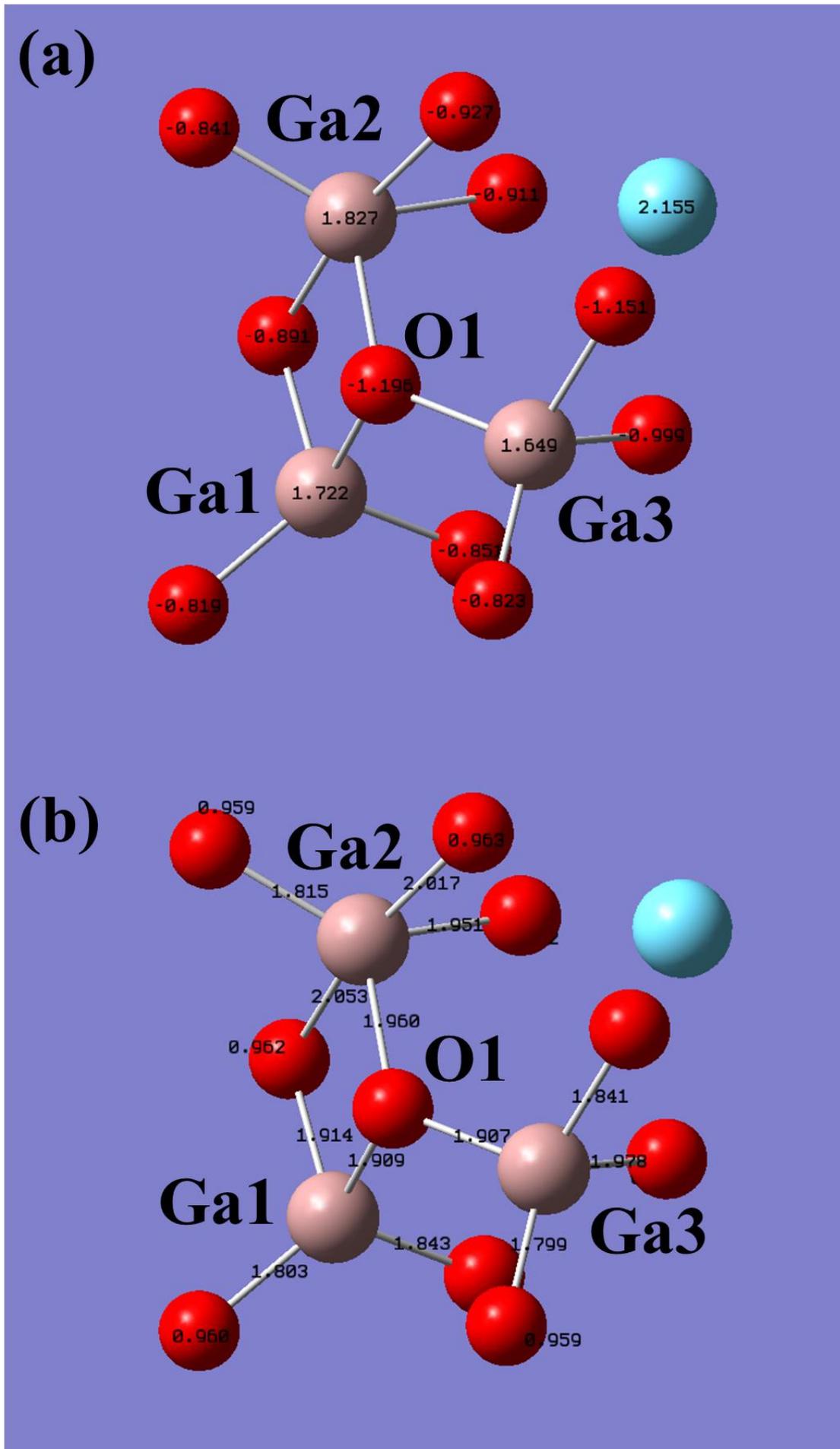


Figure 43: Spectres vibrationnels Infrarouge et Raman obtenus sur l'agrégat $\text{Ga}^{[4]} - \text{O}^{[4]} - \text{Ga}^{[4]} - \text{O}^{[4]} - \text{Ga}^{[4]}$ à l'aide de la méthode DFT. Les modes de vibration discutés correspondant aux enchaînements $\text{Ga2} - \text{O2} - \text{Ga3}$ et $\text{Ga1} - \text{O1} - \text{Ga2}$ sont entourés d'un cadre vert.

b. Agrégat 2

Le second modèle présenté sur la **Figure 44** correspond à un oxygène tri – pontant partagé entre trois unités gallates dont deux correspondent à des tétraèdres et une correspond à un pentaèdre. Les charges sont compensées par un ion La^{3+} . Il est important de noter qu'un tétraèdre (Ga1) est reliée par les sommets à un site pentaédrique du gallium (Ga2), similairement au cluster modélisé par Jaworski *et. al* [29] sur des verres alumino – silicates de terres rares. Les charges APT ainsi que les distances entre les atomes sont également reportés sur la **Figure 44a** et la **Figure 44b** respectivement. Les longueurs de liaisons $\text{Ga} - \text{O}$ et les angles de liaisons $\text{Ga} - \text{O} - \text{Ga}$ sont regroupées dans le **Tableau 12**.



Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Figure 44: Schéma représentant l'agrégat $\text{Ga1}^{[4]} - \text{O1} - \text{Ga2}^{[5]} - \text{O1} - \text{Ga3}^{[4]}$ compensé par un ion La^{3+} . Les atomes bleu, rouges et roses correspondent respectivement aux éléments lanthane, oxygènes et gallium. (a) et (b) représentent respectivement les charges APT et les longueurs de liaison Ga – O des agrégats optimisés. Les longueurs de liaisons indiquées sur les atomes d'oxygènes de longueurs environ égales à 0,96 Å correspondent aux longueurs de liaisons O – H. Il ne faut donc pas en tenir compte étant donné que les atomes supplémentaires H ne sont pas représentés.

Tableau 12: Principaux angles Ga – O – Ga et distances de liaison Ga – O sur le cluster modélisé.

Liaisons	Angle (°)	Liaisons	Distances Ga – O (Å)
Ga1 – O1 – Ga2	97,78	Ga1 – O1	1,909
Ga2 – O1 – Ga3	129,06	Ga2 – O1	1,960
Ga1 – O1 – Ga3	115,84	Ga2 – O2	1,907

Les spectres vibrationnels Raman et Infrarouge modélisés sont présentés sur la **Figure 45**. Le mode autour de $\sim 676 \text{ cm}^{-1}$ peut directement être attribué à une élancement anti – symétrique de l'oxygène tri – pontant. Ce mode anti – symétrique présente également une faible variation de polarisabilité, ce qui le rend actif en spectrométrie Raman. On ne discute pas des modes situées à des fréquences plus basses puisque ces derniers sont d'après la modélisation, attribuable à des élancements d'oxygène qui pour la plupart sont reliées aux atomes d'hydrogène supplémentaires.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

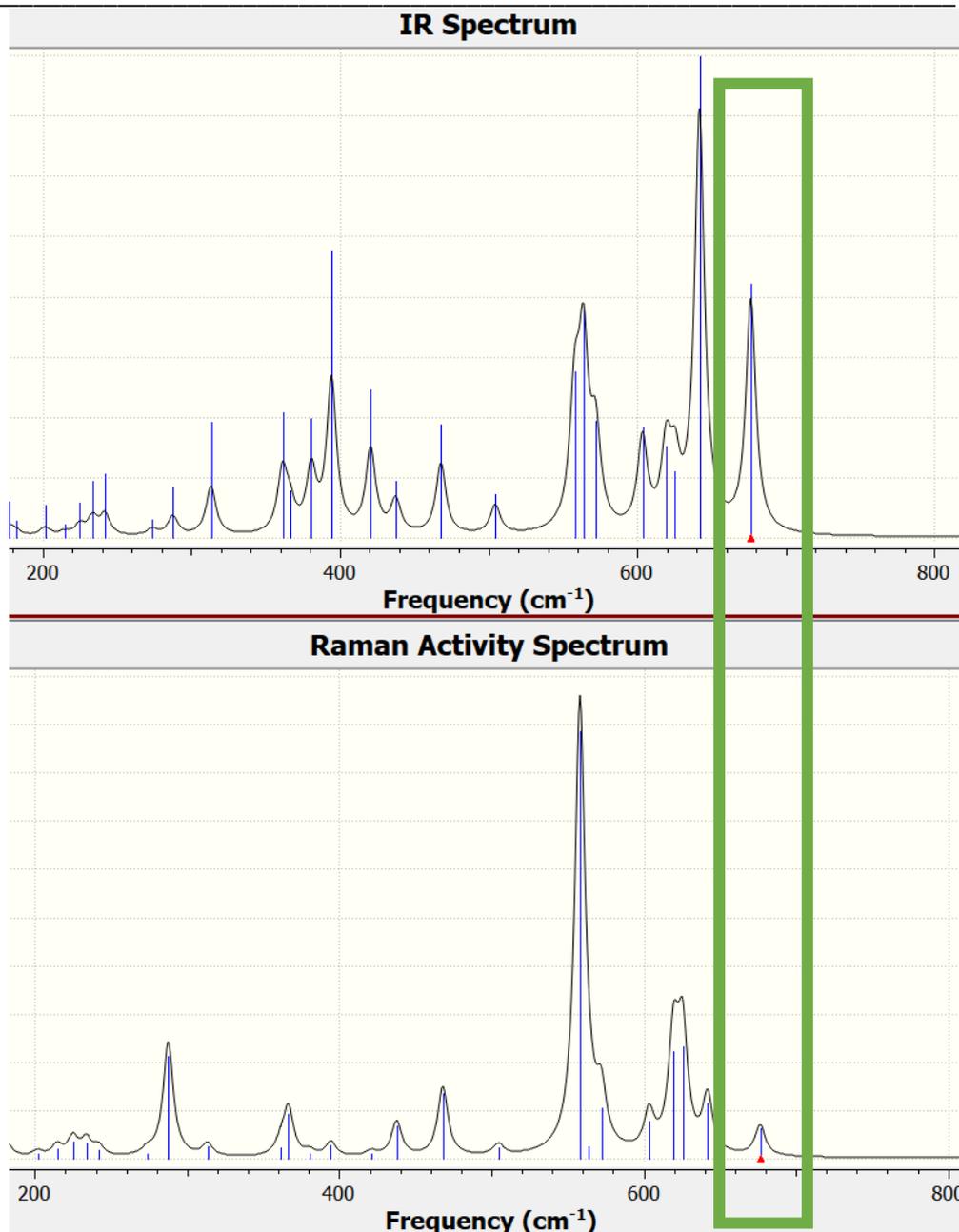


Figure 45: Spectres vibrationnels Infrarouge et Raman obtenus sur l'agrégat $\text{Ga1}^{[4]} - \text{O1} - \text{Ga2}^{[5]} - \text{O1} - \text{Ga3}^{[4]}$ à l'aide de la méthode DFT. Le modes de vibration de l'oxygène tri-pontant O1 est entouré d'un cadre vert.

Les modélisations réalisées à l'aide de calculs DFT permettent d'identifier les fréquences d'oxygènes tri-pontants ainsi que les ponts Ga - O - Ga. Les fréquences obtenues corroborent avec les spectres de vibration expérimentaux ce qui accentue l'hypothèse que l'introduction d'éléments $\text{YO}_{3/2}$ favorise l'apparition de sites pentaédriques formant probablement des oxygènes tri-pontants et favorise ainsi la formation de ponts Ga - O - Ga.

5. Tests de fibrage et relation avec l'analyse structurale

Deux tests d'étirage de préformes correspondantes aux compositions $40,00 \text{ GaO}_{3/2} - 26,43 \text{ GeO}_2 - 16,43 \text{ BaO} - 17,14 \text{ TRO}_{3/2}$ (avec $\text{TR} = \text{LaO}_{3/2}$ ou $\text{YO}_{3/2}$) ont été réalisés. Les préformes de verre ont été préparées en coulant le liquide à sa température de fusion dans un moule en acier inoxydable de 10 millimètres de diamètre préalablement préchauffé. Elles ont ensuite été placées dans un four de recuit à $T_g - 40^\circ\text{C}$ pendant une durée de 4 heures afin de réduire les contraintes mécaniques internes. En guise d'illustration, une photographie de la préforme contenant $\text{YO}_{3/2}$ est présentée sur la **Figure 46**. Par ailleurs, des morceaux d'environ ~ 1 cm de longueur ont été découpés et polis sur les deux faces dans le but de vérifier la reproductibilité des propriétés entre les préformes élaborées et des verres qui seront étudiés par la suite. Cela sera présenté en **Annexe A**.

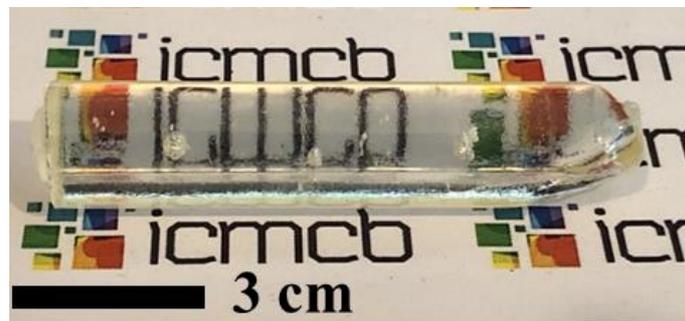


Figure 46: Préforme de verre contenant $\text{YO}_{3/2}$ préparée par la méthode de coulée dans le moule.

Chacune des préformes a ensuite été étirée selon le même protocole. En d'autres termes, elles ont été introduites dans le four de façon à ce que le point le plus chaud soit situé à environ un centimètre de la partie inférieure des préformes. La température est ensuite progressivement augmentée avec la même rampe de chauffe jusqu'à la température d'étirage des fibres, c'est-à-dire une augmentation progressive de la température de $\sim 20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $\sim T_g - 40^\circ\text{C}$. Puis la température du four a été augmentée avec une rampe chauffante de $\sim 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à ce que la section inférieure de la préforme soit localement ramollie pour former une goutte tombant par gravité jusqu'à être accrochée au système de tambour. Comme le montre l'encart inséré sur la **Figure 47**, de nombreuses cristallites sont apparues sur le nez de la préforme contenant uniquement $\text{LaO}_{3/2}$. La nature de ces cristallites a été identifiée par diffraction des rayons X et a été attribuée avec succès aux solutions solides de type langasites (LGS) $\text{Ba}_x\text{Ga}_{5-x}\text{Ge}_{x+1}\text{La}_{3-x}\text{O}_{14}$. Comme le montre la **Figure 47**, l'attribution des raies de diffraction a par ailleurs été confirmée par les phases langasites $x = 0 ; 1 ; 2 ; 3$ élaborées au sein du laboratoire dans le but d'être utilisées comme références cristallines pour l'analyse structurale ultérieure des verres. Il semblerait que la composition soit centrée autour de la composition $\text{BaGa}_4\text{Ge}_2\text{La}_2\text{O}_{14}$ qui ne correspond pas à la composition théorique du verre ($\text{Ba}_{1,48}\text{Ga}_{3,60}\text{Ge}_{2,38}\text{La}_{1,54}\text{O}_{13,95}$) et également à la composition expérimentale.

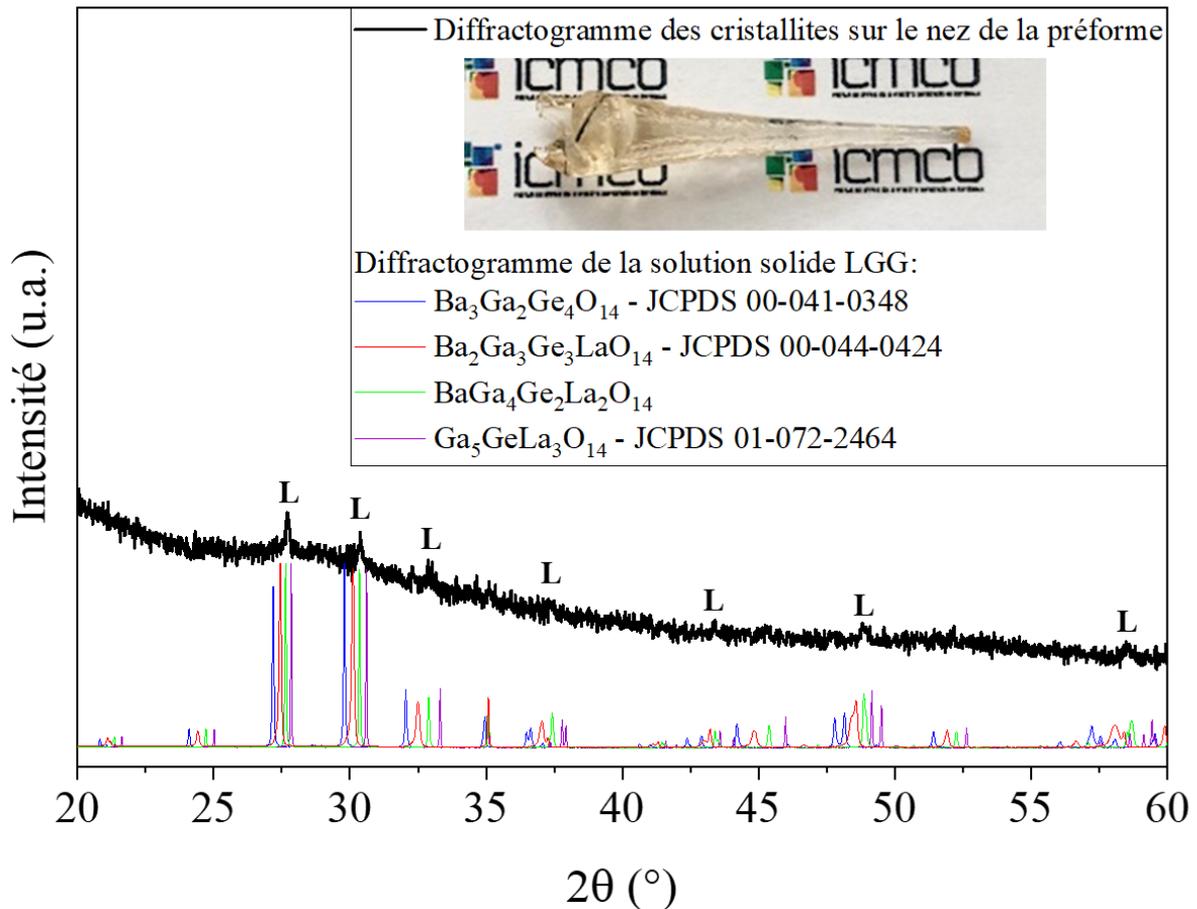


Figure 47: Diffractogramme des cristallites sur poudre préalablement prélevées sur le nez de la préforme contenant $\text{LaO}_{3/2}$ après étirage. La solution solide correspondant aux phases langasites est identifiée.

Les phases cristallines langasites appartiennent au type de structure de germanate de calcium $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ appartenant au groupe d'espace P321 dans la formule chimique $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ où les cations A et B sont respectivement situés sur un site décaédrique (3e) et un site octaédrique (1a). Les cations C et D sont d'autre part, situés sur des sites tétraédriques respectivement aux positions de Wyckoff 3f et 2d [50]. Comme le montre la **Figure 48** présentant le cristal de type langasite $\text{Ga}_5\text{GeLa}_3\text{O}_{14}$ (JCPDS 01 – 072 – 2464), les LGS forment une structure en couches de tétraèdres $(\text{Ga}, \text{Ge})\text{O}_4$ perpendiculaires à l'axe cristallographique c reliés par leurs sommets. Ces couches sont reliées par des ions (Ga, Ge) en sites octaédriques (site B, 1a) et des ions La^{3+} ou Ba^{2+} (site A, 3e). Les sites tétraédriques restants de la structure langasite sont occupés par des cations de gallium ou de germanium (site C et D, 2d, 3f).

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

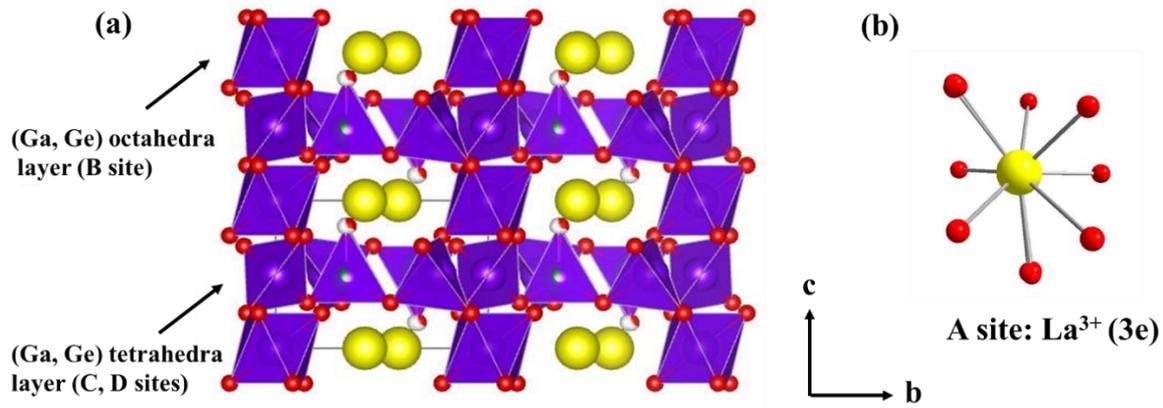


Figure 48: (a) Structure type de la famille des langasites correspondant à la phase $\text{Ga}_5\text{GeLa}_3\text{O}_{14}$. (JCPDS 01 – 072 – 2464) – (b) Site A occupé par les ions lanthanes.

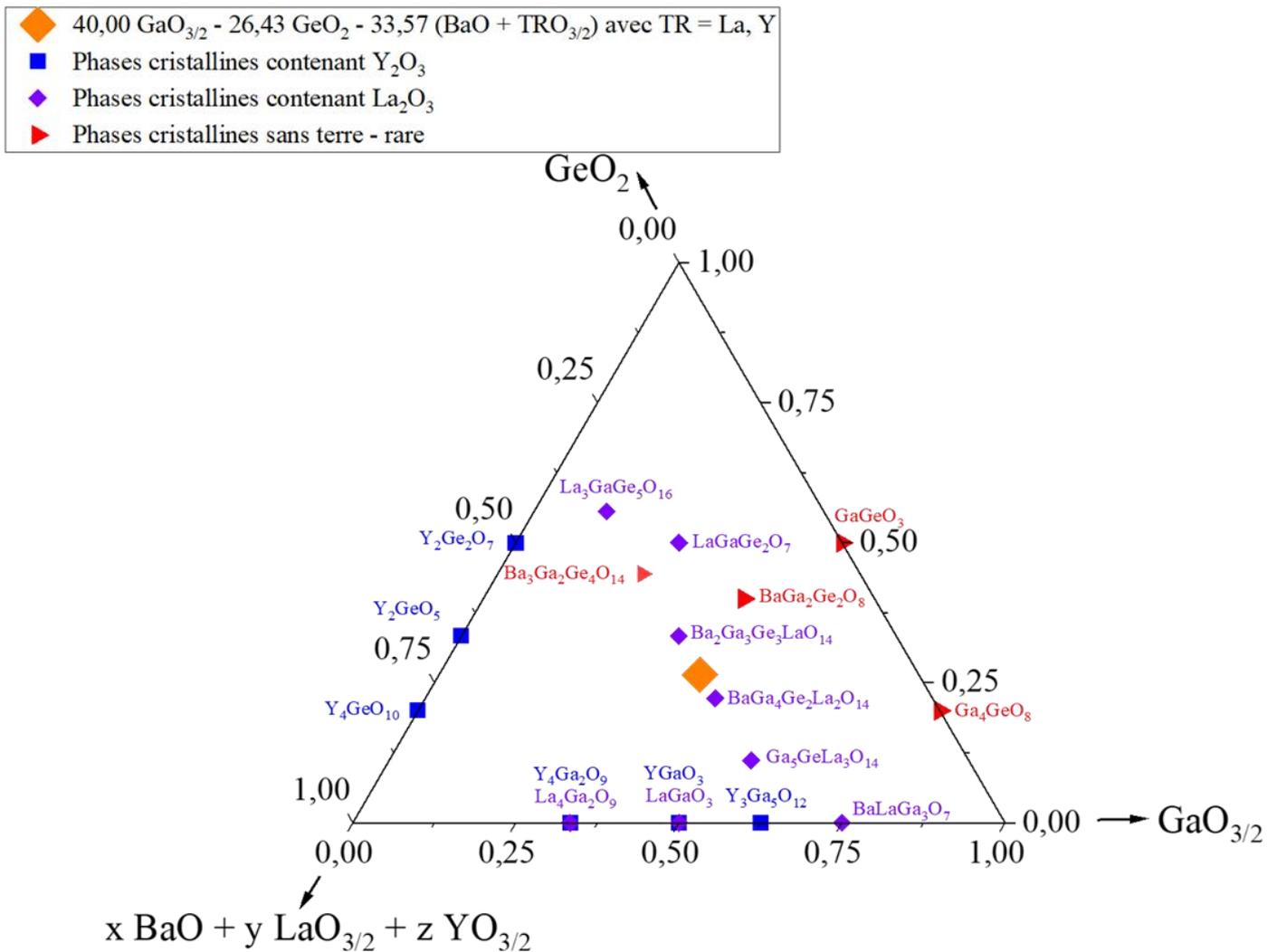


Figure 49: Diagramme pseudo – ternaire $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - (x \text{BaO} + y \text{LaO}_{3/2} + z \text{YO}_{3/2})$ la composition cible ainsi que les principales phases cristallines.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Contrairement à la composition contenant du lanthane, la préforme contenant uniquement $\text{YO}_{3/2}$ a été étirée avec succès. Une section de fibre est présentée sur la **Figure 49**. Ce résultat a été reproduit plusieurs fois en collaboration avec le Centre d'Optique Photonique et Lasers (COPL) avec des rampes de chauffage différentes. Par ailleurs, il convient de rappeler que la capacité d'étirer la composition du verre contenant en proportion équimolaire $\text{YO}_{3/2}$ et $\text{LaO}_{3/2}$ a par ailleurs déjà été démontrée [8].

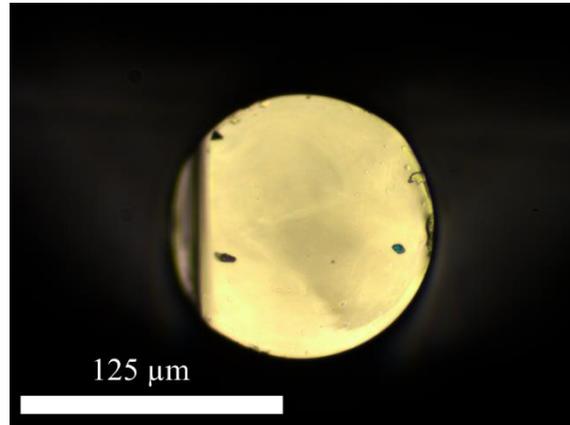


Figure 50: Section de la fibre obtenue par imagerie de microscopie optique obtenue en transmission sous lumière blanche.

A ce stade, nous nous sommes ainsi demandé quels paramètres limitent la dévitrification des préformes contenant $\text{YO}_{3/2}$ comparativement à celle contenant uniquement $\text{LaO}_{3/2}$. Nous nous sommes alors intéressés à la composition chimique du verre ainsi qu'à la nature de la phase cristalline LGS. Tout d'abord, replaçons la composition sélectionnée ainsi que les phases cristallisées sur le diagramme pseudo-ternaire $\text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{TRO}_{3/2}$ ($\text{TR} = \text{La}, \text{Y}$) sur la **Figure 50**. La composition chimique sélectionnée apparaît être située sur la ligne des solutions solides des phases LGS représentée par une ligne noire tracée en pointillé. Au contraire, nous nous apercevons que les composés cristallisés contenant de l'oxyde d'yttrium (représentés en bleu) ou sans TR (représentés en rouge) présentent une stœchiométrie chimique plus éloignée par rapport à la composition sélectionnée. Par ailleurs, la majorité des phases dont celles de type $\text{A}_3\text{Ga}_5\text{M}^{4+}\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) sont indexées uniquement avec un cation A présentant un rayon ionique relativement important tel que La ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,05 \text{ \AA}$) ; Nd ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 0,98 \text{ \AA}$) ou Pr ($r_{\text{Pr}^{3+}} = 0,99 \text{ \AA}$) [51] comparativement à celui de l'Yttrium ($r_{\text{Y}^{3+}} = 0,89 \text{ \AA}$). A ce stade, il est possible d'émettre les hypothèses suivantes :

- La composition chimique sélectionnée apparaît être proche d'un point de vue stœchiométrique aux phases cristallisées LGS ce qui, par conséquent, favorise la précipitation de ces dernières lors du procédé de fabrication en raison d'une température d'étirage supérieure à la température de début de cristallisation du matériau.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

- L'introduction d'yttrium modifie la structure locale du réseau vitreux qui permet de limiter voire d'éviter la précipitation des phases LGS ou d'autres phases cristallines.

6. Discussion et relations compositions – structures – propriétés

Ce chapitre se propose d'étudier le rôle des éléments terres rares La^{3+} et Y^{3+} au sein d'une composition désignée pour le fibrage d'un verre gallate $\text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{TRO}_{3/2}$. L'étude de la structure locale a été réalisée en combinant les techniques de spectrométrie de photo – électron X, de résonance magnétique nucléaire multi – noyaux ^{71}Ga et ^{89}Y , de spectrométries vibrationnelles Raman/IR et enfin de simulations vibrationnelles à l'aide de modélisation DFT sur des clusters gallates. En accord avec la spectrométrie vibrationnelle Raman/IR, le squelette gallate peut être majoritairement décrit comme un réseau interconnecté de tétraèdres liés par les sommets formants des ponts $\text{T}^{[4]} - \text{O} - \text{T}^{[4]}$ avec $\text{T} = \text{Ga}$ et/ou Ge . La substitution de $\text{LaO}_{3/2}$ par $\text{YO}_{3/2}$ apparaît être corrélée à une réduction du nombre d'oxygènes non pontants des unités germanates de type Q^3 et Q^2 au profit de la formation de ponts $\text{Ga} - \text{O} - \text{Ga}$ dans divers environnements. Cette première observation suggère donc que $\text{YO}_{3/2}$ comparativement à $\text{LaO}_{3/2}$ favorise une réticulation plus importante du réseau gallate. Par la suite, les résultats obtenus par spectrométrie de photo – électron X du gallium ($\text{Ga } 2p_{3/2}$) ont permis de mettre en évidence l'allongement des longueurs de liaisons $\text{Ga} - \text{O}$ lors de l'introduction d' $\text{YO}_{3/2}$, suggérant ainsi la formation de polyèdres de coordination gallates plus importants. Cette hypothèse a été validée avec succès par les modélisations de spectrométrie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide (SSNMR) du ^{71}Ga . En effet, les modélisations ont en particulier permis de démontrer que la substitution de $\text{YO}_{3/2}$ au profit de $\text{LaO}_{3/2}$ conduit à une augmentation de la coordination des unités gallates tétraédriques GaO_4 vers des unités pentaédriques GaO_5 . Le champ de force cationique (CFS) plus important de Y^{3+} (CFS = $3,78 \text{ \AA}^{-2}$) comparativement à La^{3+} (CFS = $2,72 \text{ \AA}^{-2}$) [6] est une hypothèse permettant d'expliquer ce changement de coordinence. Il est important de noter que cette augmentation de la coordinence locale lors de l'introduction de cations à champ fort a déjà été mise en évidence sur des polyèdres aluminates dans les verres alumino – silicates de terres rares [40], [52]. Par ailleurs, les travaux de Jaworski *et. al* [29] ont permis de montrer que l'introduction d'ions terres rares semble favoriser la stabilisation d'espèces peu communes dans les verres tels que de l'oxygène moléculaire ou des oxygènes tri – pontants par exemple. Une corrélation directe entre la formation de sites pentaédriques aluminates et l'apparition d'oxygènes tri – pontants est proposée. Dans les verres gallates $\text{GaO}_{3/2} - \text{LaO}_{3/2}$ étudiés par Yoshimoto *et. al* [17], [27], la présence de ces oxygènes trivalents est également reportée à l'aide de calculs VDOS. La modélisation DFT, a permis de proposer des vibrations d'oxygènes tri – pontants associées à des unités gallates présentant au moins un oxygène non pontant combinant un site 5 reliée par les sommets à une unité (GaO_4). Le mode de vibration autour de $\sim 676 \text{ cm}^{-1}$ observés correspond au domaine de fréquence sur lequel sont étudiées les variations spectrales Raman/IR des unités gallates. De plus, ce domaine de vibration est caractéristique d'unités Q^3 du gallium dans la phase mellilite étudié par Hanuza *et al* [42]. Cela appuie l'hypothèse de la formation de site 5

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

gallate, favorisée par l'introduction de cations à très haut champ de force tel que Y^{3+} qui favorise la stabilisation d'espèces oxygénées chargées telles que les ponts Ga – O – Ga et des oxygènes tri – pontants incluant probablement la présence d'unités Q^3 gallates. Ces hypothèses de recherche nécessitent des expériences complémentaires telles que des méthodes de spectrométrie de RMN de l'oxygène ^{17}O associés à des calculs DFT par exemple. De plus, pour approfondir la compréhension de ces mécanismes, des mesures de diffusivité de l'oxygène à haute température combinées à des expériences de RMN de ^{17}O pourraient être une piste. Enfin, il est important de noter que les modélisations de RMN de ^{89}Y ont permis de démontrer que l'introduction de $\text{YO}_{3/2}$ favorisait la formation polyèdre de coordination YO_8 dans un site plus symétrique que celui du lanthane avec la formation de liaisons Y – O plus régulières.

La description structurale proposée a permis de corréler la structure et les propriétés. En effet, l'augmentation significative du nombre d'unités GaO_5 semble favoriser la réticulation du réseau, ce qui, par conséquent, améliore les propriétés thermiques et mécaniques. Plus précisément, la substitution de La^{3+} par Y^{3+} favorise l'apparition d'un réseau plus condensé et réticulé avec un volume molaire V_m qui diminue. Elle favorise également la présence d'oxygènes pontants, une coordinence moyenne plus élevée du gallium et une régulation de l'environnement en terre rare en accord avec l'augmentation de la T_g et de la micro – dureté Knoop. Cette évolution a également été observée dans les verres aluminosilicates de terres rares [13]. La réticulation du réseau vitreux plus importante avec $\text{YO}_{3/2}$ semble en accord avec l'augmentation des valeurs de la viscosité dans la gamme de température étudiée. Par ailleurs, le fait que la cristallisation de la phase langasite soit empêchée tient peut – être de la réticulation 3D du réseau amorcée par la formation d'oxygènes tri – pontants combinés à l'apparition de nombreuses unités gallates en coordinance 5 et des sites yttrium différents du lanthane avec une force ionique plus élevée lorsque l'on remplace le lanthane par l'yttrium.

Enfin, il est important de souligner que la mise en forme des verres HMO sous forme de fibres optiques est d'un intérêt majeur puisque ces nouvelles compositions de verre gallates présentent une synergie de propriétés supérieures telles que d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques ainsi que des propriétés non linéaires intéressantes tout en conservant des propriétés de transparence infrarouge [53]. Néanmoins, leur mise en forme reste un défi considérable en raison de l'apparition d'une cristallisation de surface durant le processus de fabrication des fibres optiques. L'introduction de $\text{YO}_{3/2}$ permet ainsi de limiter voire d'empêcher ce phénomène de cristallisation puisque, parmi les compositions étudiées, les verres « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » et « 8,5 $\text{LaO}_{3/2}$ – 8,5 $\text{YO}_{3/2}$ » ont été étirées sous forme de fibres optiques avec succès présentant des pertes de l'ordre de $\sim 6 - 7 \text{ dB.m}^{-1}$ alors que la composition « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » conduit à la précipitation des phases langasites. **Ainsi, l'introduction d' $\text{YO}_{3/2}$ au sein d'une matrice gallate apparaît être le point clé permettant la fabrication de fibres optiques gallates empêchant la précipitation de phases cristallines telles que les phases langasites par exemple.**

7. Conclusion et perspectives

Ce chapitre a permis d'élucider le rôle joué par les éléments terres rares $\text{YO}_{3/2}$ et $\text{LaO}_{3/2}$ sur les propriétés physico – chimiques, le comportement de dévitrification et la structure des verres gallates. Le rôle clé des ions Y^{3+} a été identifié de par leur champ de force plus élevée favorisant la formation d'unités gallates pentaédriques GaO_5 et conduisant ainsi à une meilleure réticulation du réseau 3D gallates. Cette réticulation du réseau plus importante améliore les propriétés thermiques et mécaniques des verres et permet la fabrication de fibres optiques gallate.

8. Annexes

A. Reproductibilité des synthèses

Afin de vérifier la reproductibilité des synthèses, les propriétés thermiques et physico – chimiques des morceaux de préformes de verres correspondants aux compositions de verres « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » ont été comparés. Les propriétés mesurées sont présentées dans le **Tableau 13** présenté ci – dessous. On observe que les valeurs caractéristiques telles que la T_g ou la densité ρ restent identiques aux incertitudes de mesures près ce qui montre la bonne reproductibilité des synthèses.

Tableau 13: Propriétés thermiques et physico – chimiques des verres étudiés et des préformes élaborées.

	T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 4^\circ\text{C}$)	$\rho \pm 0.01$ (g.cm^{-3})
17 $\text{LaO}_{3/2}$	729	846	117	5,19
17 $\text{LaO}_{3/2}$ - préforme	728	847	119	5,20
17 $\text{YO}_{3/2}$	746	896	150	4,96
17 $\text{YO}_{3/2}$ - préforme	746	897	151	4,97

Par ailleurs, la **Figure 51** présente les spectres Raman normalisés par rapport au maximum situé aux alentours de $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux échantillons étudiés et aux préformes de verres élaborées. On observe que les spectres des matériaux sont similaires, ce qui indique une bonne reproductibilité des synthèses.

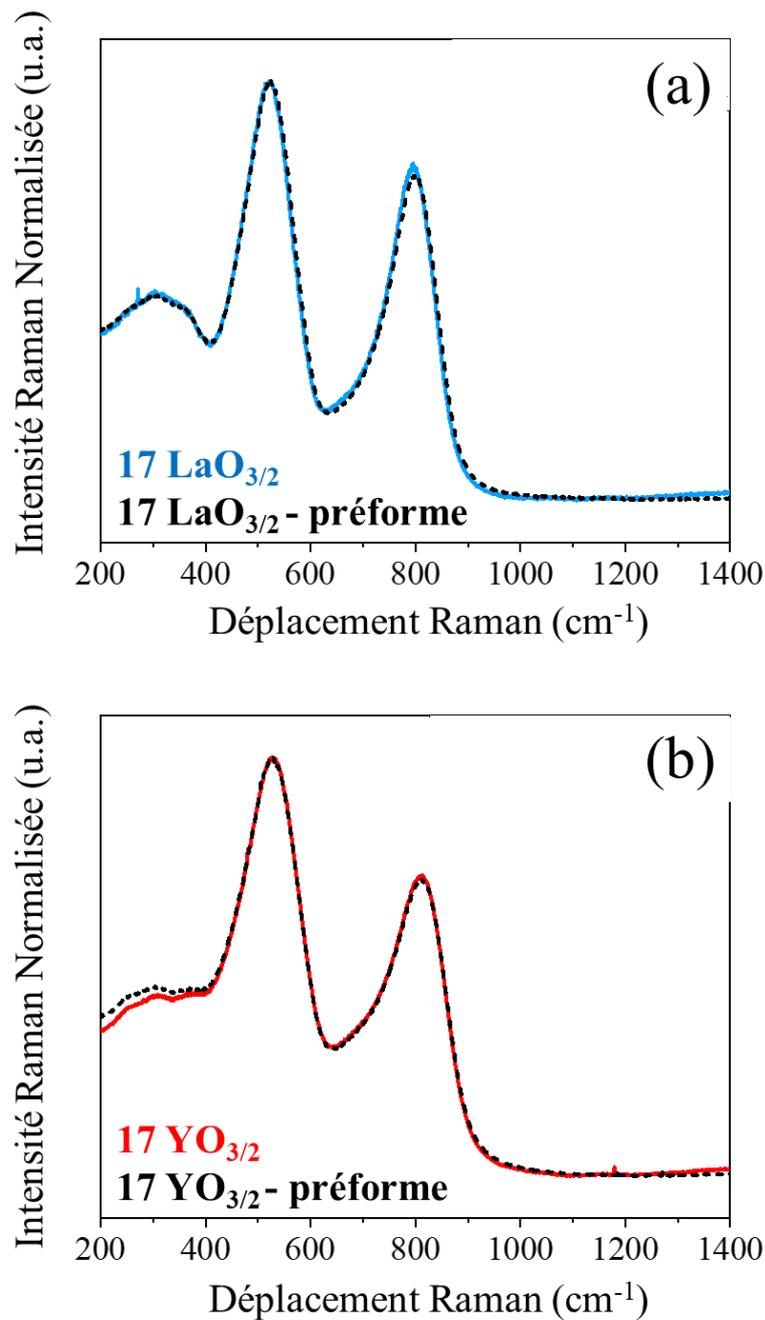


Figure 51: Spectres de diffusion Raman des verres massifs et des préformes élaborées correspondant aux échantillons (a) « 17 LaO_{3/2} » et (c) « 17 YO_{3/2} ».

9. Bibliographie

- [1] M. Sieger et B. Mizaikoff, « Toward On-Chip Mid-Infrared Sensors », *Anal. Chem.*, vol. 88, n° 11, p. 5562-5573, juin 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b04143.
- [2] P. L. Higby et I. D. Aggarwal, « Properties of barium gallium germanate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 163, n° 3, p. 303-308, déc. 1993, doi: 10.1016/0022-3093(93)91308-P.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

-
- [3] S. S. Bayya, G. D. Chin, J. S. Sanghera, et I. D. Aggarwal, « Germanate glass as a window for high energy laser systems », *Opt. Express*, vol. 14, n° 24, p. 11687, 2006, doi: 10.1364/OE.14.011687.
- [4] I. S. S.- Bayya, J. S. Sanghera, et I. D. AggarWal, « (54) OPTICAL TRANSMISSION OF BGG GLASS MATERIAL », p. 10.
- [5] I. S. S.- Bayya, J. S. Sanghera, et I. D. AggarWal, « (54) OPTICAL TRANSMISSION OF BGG GLASS MATERIAL », p. 10.
- [6] J. M. Jewell, P. L. Higby, et I. D. Aggarwal, « Properties of $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (R = Y, Al, La, and Gd) Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, n° 3, p. 697-700, mars 1994, doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb05351.x.
- [7] S. S. Bayya, B. B. Harbison, J. S. Sanghera, et I. D. Aggarwal, « $\text{BaO}\square\text{Ga}_2\text{O}_3\square\text{GeO}_2$ glasses with enhanced properties », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 212, n° 2, p. 198-207, juin 1997, doi: 10.1016/S0022-3093(96)00658-8.
- [8] T. Guérineau *et al.*, « Extended germano-gallate fiber drawing domain: from germanates to gallates optical fibers », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n° 6, p. 2437, juin 2019, doi: 10.1364/OME.9.002437.
- [9] P. Florian, N. Sadiki, D. Massiot, et J. P. Coutures, « ^{27}Al NMR Study of the Structure of Lanthanum- and Yttrium-Based Aluminosilicate Glasses and Melts », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 33, p. 9747-9757, août 2007, doi: 10.1021/jp072061q.
- [10] M. Edén, « ^{27}Al NMR Studies of Aluminosilicate Glasses », in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, vol. 86, Elsevier, 2015, p. 237-331. doi: 10.1016/bs.arnmr.2015.04.004.
- [11] A. Makishima, M. Kobayashi, T. Shimohira, et T. Nagata, « Formation of Aluminosilicate Glasses Containing Rare-Earth Oxides », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, n° 12, p. C-210-C-211, déc. 1982, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb09954.x.
- [12] M. J. Hyatt et D. E. Day, « Glass Properties in the Ytria-Alumina-Silica System », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, n° 10, p. C-283-C-287, oct. 1987, doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb04901.x.
- [13] S. Iftexhar *et al.*, « Properties and Structures of $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (RE = Y, Lu) Glasses Probed by Molecular Dynamics Simulations and Solid-State NMR: The Roles of Aluminum and Rare-Earth Ions for Dictating the Microhardness », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 34, p. 18394-18406, août 2012, doi: 10.1021/jp302672b.
- [14] J. E. Shelby, « Rare Earths as Major Components in Oxide Glasses », *Key Eng. Mater.*, vol. 94-95, p. 1-42, févr. 1994, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.94-95.1.
- [15] J. Johnson, R. Weber, et M. Grimsditch, « Thermal and mechanical properties of rare earth aluminate and low-silica aluminosilicate optical glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, n° 8-9, p. 650-655, avr. 2005, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.065.

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

- [16] M. Chazot, « Spectroscopie multimodale et optimisation de multimatériaux », phdthesis, Université de Bordeaux ; Université Laval (Québec, Canada), 2018. Consulté le: 9 janvier 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02054676>
- [17] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, et T. Kawashima, « Low phonon energies and wideband optical windows of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 45600, mai 2017, doi: 10.1038/srep45600.
- [18] S. Fujino, H. Takebe, et K. Morinaga, « Measurements of Refractive Indexes and Factors Affecting Dispersion in Oxide Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 5, p. 1179-1184, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08466.x.
- [19] T. Mito, S. Fujino, H. Takebe, K. Morinaga, S. Todoroki, et S. Sakaguchi, « Refractive index and material dispersions of multi-component oxide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 210, n° 2-3, p. 155-162, mars 1997, doi: 10.1016/S0022-3093(96)00609-6.
- [20] W. H. Dumbaugh, « Oxide Glasses With Superior Infrared Transmission », in *Advances in Optical Materials*, déc. 1984, vol. 0505, p. 97-101. doi: 10.1117/12.964633.
- [21] R. N. Brown et J. J. Hutta, « Material dispersion in high optical quality heavy metal fluoride glasses », *Appl. Opt.*, vol. 24, n° 24, p. 4500, déc. 1985, doi: 10.1364/AO.24.004500.
- [22] I. A. Denisov *et al.*, « Nonlinearity of refractive index in glasses based on heavy metal oxides with different lead and tellurium contents », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 74, n° 6, p. 866-871, nov. 2007, doi: 10.1007/s10812-007-0134-4.
- [23] U. Holzwarth et N. Gibson, « The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation” », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, n° 9, p. 534-534, sept. 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.145.
- [24] C. I. Merzbacher et D. A. McKeown, « X-ray absorption studies of Ge and Ga environments in $\text{BaO}\square\text{Ga}_2\text{O}_3\square\text{GeO}_2$ glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 162, n° 1-2, p. 81-100, sept. 1993, doi: 10.1016/0022-3093(93)90743-H.
- [25] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. 1985.
- [26] T. Skopak *et al.*, « Structure and Properties of Gallium-Rich Sodium Germano-Gallate Glasses », *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 2, p. 1370-1378, janv. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08632.
- [27] K. Yoshimoto *et al.*, « Principal Vibration Modes of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Binary Glass Originated from Diverse Coordination Environments of Oxygen Atoms », *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, n° 24, p. 5056-5066, juin 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02147.
- [28] P. Kidkhunthod, A. Bootchanont, et A. C. Barnes, « Structural investigation of gallate glass using L3-edge extended X-ray absorption spectroscopy and computer simulation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 448, p. 27-30, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2016.06.034.
- [29] A. Jaworski, B. Stevansson, et M. Edén, « The Bearings from Rare-Earth (RE = La, Lu, Sc, Y) Cations on the Oxygen Environments in Aluminosilicate Glasses: A Study by Solid-State ^{17}O NMR, Molecular Dynamics Simulations, and DFT Calculations », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 24, p. 13181-13198, juin 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b02032.

Chapitre 2: Rôle de LaO_{3/2} et de YO_{3/2} sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

- [30] M. Boyer, « Synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre », thesis, Orléans, 2016. Consulté le: 9 janvier 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2016ORLE2024>
- [31] A. A. Kaminskii, B. V. Mill, A. V. Butashin, E. L. Belokoneva, et K. Kurbanov, « Germanates with NdAlGe₂O₇-Type Structure. Synthesis, Crystal Structure, Absorption-Luminescence Properties, and Stimulated Emission of Their Activator, Nd³⁺ Ions », *Phys. Status Solidi A*, vol. 103, n° 2, p. 575-592, oct. 1987, doi: 10.1002/pssa.2211030231.
- [32] V. Monteseguro *et al.*, « Lattice Dynamics Study of Nanocrystalline Yttrium Gallium Garnet at High Pressure », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 24, p. 13177-13185, juin 2014, doi: 10.1021/jp501570c.
- [33] G. W. Tasker, D. R. Uhlmann, P. I. K. Onorato, M. N. Alexander, et C. W. Struck, « STRUCTURE OF SODIUM ALUMINOSILICATE GLASSES: X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY », *J. Phys. Colloq.*, vol. 46, n° C8, p. C8-280, déc. 1985, doi: 10.1051/jphyscol:1985840.
- [34] R. Brückner, H.-U. Chun, H. Goretzki, et M. Sammet, « XPS measurements and structural aspects of silicate and phosphate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 42, n° 1-3, p. 49-60, oct. 1980, doi: 10.1016/0022-3093(80)90007-1.
- [35] F. Calzavara *et al.*, « Glass forming regions, structure and properties of lanthanum barium germanate and gallate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 571, p. 121064, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121064.
- [36] G. S. Henderson, L. G. Soltay, et H. M. Wang, « Q speciation in alkali germanate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, n° 44-49, p. 2480-2485, oct. 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.023.
- [37] S. M. Bradley, R. F. Howe, et R. A. Kydd, « Correlation between ²⁷Al and ⁷¹Ga NMR chemical shifts », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 31, n° 10, p. 883-886, oct. 1993, doi: 10.1002/mrc.1260311002.
- [38] C. O. Areán, M. R. Delgado, V. Montouillout, et D. Massiot, « Synthesis and Characterization of Spinel-Type Gallia-Alumina Solid Solutions », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 631, n° 11, p. 2121-2126, août 2005, doi: 10.1002/zaac.200570027.
- [39] D. Massiot *et al.*, « ⁷¹Ga NMR of reference Ga^{IV}, Ga^V, and Ga^{VI} compounds by MAS and QPASS, extension of galliumaluminum NMR parameter correlation », p. 11, 1999.
- [40] T. Schaller et J. F. Stebbins, « The Structural Role of Lanthanum and Yttrium in Aluminosilicate Glasses: A ²⁷Al and ¹⁷O MAS NMR Study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 52, p. 10690-10697, déc. 1998, doi: 10.1021/jp982387m.
- [41] W. Cao *et al.*, « Highly Nonstoichiometric YAG Ceramics with Modified Luminescence Properties », *Adv. Funct. Mater.*, vol. n/a, n° n/a, p. 2213418, doi: 10.1002/adfm.202213418.

Chapitre 2: Rôle de LaO_{3/2} et de YO_{3/2} sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

- [42] J. Hanuza, K. Hermanowicz, M. Maczka, W. Ryba-Romanowski, T. Lis, et M. Berkowski, « Structure and IR and Raman polarized spectra of BaLaGa₃O₇ single crystals », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 26, n° 4, p. 255-263, avr. 1995, doi: 10.1002/jrs.1250260402.
- [43] J. Hanuza, K. Hermanowicz, M. Maczka, et W. Ryba-Romanowski, « Lattice modes and LO—TO splitting in BaLaGa₃O₇ and SrLaGa₃O₇ single crystals », *J. Mol. Struct.*, vol. 325, p. 111-118, sept. 1994, doi: 10.1016/0022-2860(94)80025-1.
- [44] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, et H. Jain, « Raman and Infrared Structural Investigation of xRb₂O·(1 - x)GeO₂ Glasses », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 28, p. 11755-11765, janv. 1996, doi: 10.1021/jp960434+.
- [45] C. A. Rivero, « Nouveaux verres oxydes pour l'amplification Raman », These de doctorat, Bordeaux 1, 2005. Consulté le: 9 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2005BOR13053>
- [46] T. Skopak *et al.*, « Structure-properties relationship study in niobium oxide containing GaO_{3/2}-LaO_{3/2}-K₂O_{1/2} gallate glasses », *Mater. Res. Bull.*, vol. 112, p. 124-131, avr. 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.12.007.
- [47] L. G. Hwa, Y. R. Chang, et W. C. Chao, « Infrared spectra of lanthanum gallogermanate glasses », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 85, n° 1, p. 158-162, mai 2004, doi: 10.1016/j.matchemphys.2003.12.021.
- [48] L. M. Thompson et J. F. Stebbins, « Non-stoichiometric non-bridging oxygens and five-coordinated aluminum in alkaline earth aluminosilicate glasses: Effect of modifier cation size », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, n° 15, p. 1783-1789, août 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.022.
- [49] T. Schaller, J. F. Stebbins, et M. C. Wilding, « Cation clustering and formation of free oxide ions in sodium and potassium lanthanum silicate glasses: nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopic findings », p. 12, 1999.
- [50] N. Araki, H. Ohsato, K. Kakimoto, T. Kuribayashi, Y. Kudoh, et H. Morikoshi, « Origin of piezoelectricity for langasite A₃Ga₅SiO₁₄ (A=La and Nd) under high pressure », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 13-15, p. 4099-4102, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.177.
- [51] B. V. Mill et Y. V. Pisarevsky, « Langasite-type materials: from discovery to present state », in *Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition (Cat. No.00CH37052)*, juin 2000, p. 133-144. doi: 10.1109/FREQ.2000.887343.
- [52] P. Florian, N. Sadiki, D. Massiot, et J. P. Coutures, « ²⁷Al NMR Study of the Structure of Lanthanum- and Yttrium-Based Aluminosilicate Glasses and Melts », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 33, p. 9747-9757, août 2007, doi: 10.1021/jp072061q.
- [53] C. Strutynski *et al.*, « Heavy-oxide glasses with superior mechanical assets for nonlinear fiber applications in the mid-infrared », *Opt. Mater. Express*, vol. 11, n° 5, p. 1420, mai 2021, doi: 10.1364/OME.417699.

Table des illustrations du Chapitre 2

Figure 1: (a) une fenêtre en verre poli BGG de 18 pouces de diamètre et (b) un dôme BGG de 3,5 pouces de diamètre [3].....	100
Figure 2: Diagramme pseudo – ternaire $\text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2 - (x \text{ BaO} + y \text{ LaO}_{3/2} + z \text{ YO}_{3/2})$ présentant les compositions théoriques et mesurées. Le symbole orange représente la composition visée et les étoiles correspondent aux compositions mesurées.	103
Figure 3: Thermogrammes des verres « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » et 17 « $\text{LaO}_{3/2}$ » présentant les températures caractéristiques T_g obtenues sur poudre sur la gamme de température 500 – 800°C.....	104
Figure 4: Évolution des températures de transition vitreuse (T_g) en fonction de la concentration théorique donnée en pourcentage cationique de $\text{YO}_{3/2}$ obtenues en utilisant la même rampe de montée en température de 10°C.min ⁻¹	104
Figure 5: Évolution des volumes molaires en fonction de la concentration théorique donnée en pourcentage cationique de $\text{YO}_{3/2}$	105
Figure 6: (a) Spectres présentant le coefficient d’absorption pour la série de verres étudiée sur la gamme de longueurs d’onde entre 2500 et 8000 nm. La figure en encart présente la fenêtre de transparence d’un spectre de transmission mesuré sur la composition « 4 $\text{LaO}_{3/2} - 13 \text{ YO}_{3/2}$ ».	106
Figure 7: Indices de réfraction linéaires en fonction de la longueur d’onde. Les points correspondent aux valeurs expérimentales. L’évolution d’indice de réfraction en fonction de la longueur d’onde a été modélisée en accord avec la relation de Sellmeir.....	107
Figure 8: Diagramme d’Abbe présentant les zones d’Abbe de quelques familles de verres pour l’infrarouge. Sont présentées en particulier les familles de verres gallates [17], [18], germanates [19], [20], fluorés [21], antimonates [18], tellurites [18] et silicates [18], [22].	108
Figure 9: Thermogrammes présentant les pics de cristallisation de la palette d’échantillon étudié obtenus en utilisant la même rampe de montée en température de 10 °C.min ⁻¹	109
Figure 10: Diffractogrammes des verres broyés sous forme de poudre après un traitement thermique identique.	110
Figure 11: Logarithme de la viscosité en fonction de l’inverse de la température de la palette de verres étudiés.....	111
Figure 12: Expansion normalisée dL/L_0 en fonction de la température pour les échantillons « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{YO}_{3/2}$ ».	112
Figure 13: (a) Principe de la mesure de dureté Knoop et (b) Image d’une indentation obtenue pour l’échantillon « 17 $\text{YO}_{3/2}$ ».	113
Figure 14: Représentation schématique des entités tétraédriques germanates. Sont présentées en particulier un ensemble d’unités de type Q^0 ; Q^1 ; Q^2 ; Q^3 et Q^4 entourées d’un cadre en pointillé.	115
Figure 15: Représentation schématique des principales entités tétraédriques $Q^3 (\text{GaO}_4)^{2-}$ et $Q^4 (\text{GaO}_4)^-$ gallates.....	116

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Figure 16: Représentation schématique des principales entités pentaédriques GaO_5 et octaédriques GaO_6 probablement neutre. Les traits en pointillés correspondent à des liaisons vers les cations (Ga, Ge). 117

Figure 17: Illustration de deux oxygènes tri – pontants rencontré dans les modèles de verre alumino – silicates de terres rares générés par dynamique moléculaire (MD). (a) Représentation d’un oxygène tri – pontants $\text{O}^{[3]}$ entouré de tétraèdres $\text{Si}^{[4]}$; $\text{Al}^{[4]}$ et $\text{Al}^{[4]}$ et (b) Représentation d’un oxygène tri – pontants $\text{O}^{[3]}$ marqué de « * » entourés de tétraèdres $\text{Al}^{[4]}$; $\text{Al}^{[6]}$ et $\text{Si}^{[4]}$. On note que les polyèdres $\text{Al}^{[4]}$ et $\text{Al}^{[6]}$ forment un côté commun. 117

Figure 18: Phases cristallines $\text{Ga}_5\text{GeLa}_3\text{O}_{14}$ (JCPDS 01 – 072 – 2464) présentées selon les plans (a) a – b et (b) b – c. 118

Figure 19: Projection de la structure méililite de strontium et de terre – rares $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ selon les plans a – b et b – c emprunté à la thèse de Boyer [30]. On observe ainsi sur la Figure de droite les feuillets de tétraèdres de GaO_4 (en bleu) reliés par les sommets alignés selon l’axe b. Les cations Sr^{2+} et TR^{3+} (en rose) partagent de façon aléatoire le même site cristallographique situé entre les feuillets. 119

Figure 20: Cluster d’une unité gallate $(\text{GaO}_5)^{2-}$ au sein de la structure $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00 – 41 – 0969). 120

Figure 21: Projection de la structure LaGaO_3 selon les plans (a) b – c et (b) a – b. On observe en particulier les unités octaédriques GaO_6 (en vert) reliées par les sommets. 121

Figure 22: Cellule unitaire de la structure du grenat $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Le dodécaèdre YO_8 (violet), l’octaèdre GaO_6 (vert) et le tétraèdre GaO_4 (rouge) sont mis en évidence. Les sphères sombres (bleu) représentent les atomes de Y, les sphères moyennes claires (bleu) correspondent aux atomes de Ga, et les petites sphères sombres (rouges) correspondent aux atomes d’O. [32]. 122

Figure 23: Diagramme d’énergie schématique d’un atome présentant l’éjection d’un électron de cœur d’énergie cinétique E_C sous l’incidence de rayons X d’énergie $h\nu$ 123

Figure 24: Polyèdres de coordination des unités gallates présentant les distances Ga – O au sein des structures cristallines utilisées comme références (a) $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (JCPDS 00-041-0348) (b) $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-041-0969) et (c) LaGaO_3 (JCPDS 00-054-0870). 125

Figure 25: Spectres $\text{Ga}2p_{3/2}$ du gallium des composés cristallisés utilisés comme références. Les spectres en trait bleu continu correspondent aux données expérimentales alors que les spectres en trait rouges correspondent aux modélisations. 126

Figure 26: (a) Spectres XPS normalisés $\text{Ga} 2p_{3/2}$ des verres « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ »; « 8,5 $\text{LaO}_{3/2}$ – 8,5 $\text{YO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » et (b) Spectre différence des verres « 17 $\text{YO}_{3/2}$ » et « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ », c’est – à – dire 17 $\text{YO}_{3/2}$ - 17 $\text{LaO}_{3/2}$ 128

Figure 27: Proposition de décomposition des spectres XPS des échantillons (a) 17 $\text{LaO}_{3/2}$ et (b) 17 $\text{YO}_{3/2}$ 129

Figure 28: (a) Spectre XPS $\text{Ge} 2p_{3/2}$ de la phase $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ employée comme composé cristallin de référence – (Encart) Polyèdres de coordination des unités Ge_2O_7 germanates présentant les distances Ge – O au sein de la structure cristalline de référence $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-041-0969). 131

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Figure 29: Spectres XPS normalisés Ge $2p_{3/2}$ des verres « $17 \text{LaO}_{3/2}$ »; « $8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2}$ » et « $17 \text{YO}_{3/2}$ ».....	132
Figure 30: Proposition de décomposition des spectres XPS des échantillons (a) $17 \text{LaO}_{3/2}$ et (b) $17 \text{YO}_{3/2}$	133
Figure 31 : (a) Spectres XPS normalisés O_{1s} des verres « $17 \text{LaO}_{3/2}$ » ; « $8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2}$ » et « $17 \text{YO}_{3/2}$ » et (b) Spectres différences des verres « $17 \text{YO}_{3/2} - 17 \text{LaO}_{3/2}$ » et « $17 \text{YO}_{3/2} - (8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2})$ ».....	135
Figure 32 : Proposition de décomposition des spectres O_{1s} des échantillons (a) $17 \text{LaO}_{3/2}$; (b) $8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2}$ et (c) $17 \text{YO}_{3/2}$. s	137
Figure 33: Spectres ^{71}Ga MAS – RMN à hauts champs normalisés par rapport au maximum d’intensité autour de ~ 214 ppm.....	143
Figure 34: Spectres ^{71}Ga MAS – RMN à hauts champs déconvolué par le modèle de Czeck pour les échantillons (a) $17 \text{LaO}_{3/2}$; (b) $8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2}$; (c) $4 \text{LaO}_{3/2} - 13 \text{YO}_{3/2}$ et (d) $17 \text{YO}_{3/2}$	144
Figure 35: Évolution de la fraction d’unités gallates en coordinence 4 et 5 en fonction de la concentration d’oxyde d’yttrium $\text{YO}_{3/2}$. Les lignes en pointillés sont représentées de manière à guider les yeux et ne correspondent pas à un modèle mathématique.....	146
Figure 36: Spectres de ^{89}Y RMN normalisés par rapport au maximum d’intensité.....	147
Figure 37: Spectres ^{89}Y RMN déconvolués par le modèle de Czeck à une seule composante pour les échantillons (a) $8,5 \text{LaO}_{3/2} - 8,5 \text{YO}_{3/2}$; (b) $4 \text{LaO}_{3/2} - 13 \text{YO}_{3/2}$ et (c) $17 \text{YO}_{3/2}$	148
Figure 38: Spectres de diffusion Raman correspondant aux phases langasites obtenus par recristallisation du verre. Les spectres ont été collectés sur poudre à une longueur d’onde d’excitation égale à 532 nm.	150
Figure 39: Spectre de diffusion Raman de la poudre obtenue à une longueur d’onde d’excitation égale à 532 nm.....	152
Figure 40: Spectre de diffusion Raman de la poudre obtenue à une longueur d’onde d’excitation égale à 532 nm.....	153
Figure 41: Spectres vibrationnels (a) Raman et (b) IRTF de réflexion normalisés par rapport à la surface totale de la palette de verres étudiés.....	154
Figure 42: Modélisation de l’agrégat $\text{Ga}1^{[4]} - \text{O}1 - \text{Ga}2^{[4]} - \text{O}2 - \text{Ga}3^{[4]}$ compensé par un ion La^{3+} . Les atomes représentés en bleu, rouge et rose correspondent respectivement aux ions lanthane, oxygène et gallium. (a) et (b) représentent respectivement les charges APT et les longueurs de liaison Ga – O des agrégats optimisés. Les longueurs de liaisons indiquées sur les atomes d’oxygène de longueurs environ égales à $0,96 \text{ \AA}$ correspondent aux longueurs de liaisons O – H. Il ne faut donc pas en tenir compte étant donné que les atomes supplémentaires H ne sont pas représentés.	160
Figure 43: Spectres vibrationnels Infrarouge et Raman obtenus sur l’agrégat $\text{Ga}^{[4]} - \text{O}^{[4]} - \text{Ga}^{[4]} - \text{O}^{[4]} - \text{Ga}^{[4]}$ à l’aide de la méthode DFT. Les modes de vibration discutés correspondant aux enchaînements $\text{Ga}2 - \text{O}2 - \text{Ga}3$ et $\text{Ga}1 - \text{O}1 - \text{Ga}2$ sont entourés d’un cadre vert.....	162

Chapitre 2: Rôle de $\text{LaO}_{3/2}$ et de $\text{YO}_{3/2}$ sur les propriétés et la structure des verres gallates pour le développement de fibres optiques.

Figure 44: Schéma représentant l'agrégat $\text{Ga}1^{[4]} - \text{O}1 - \text{Ga}2^{[5]} - \text{O}1 - \text{Ga}3^{[4]}$ compensé par un ion La^{3+} . Les atomes bleu, rouges et roses correspondent respectivement aux éléments lanthane, oxygènes et gallium. (a) et (b) représentent respectivement les charges APT et les longueurs de liaison Ga – O des agrégats optimisés. Les longueurs de liaisons indiquées sur les atomes d'oxygènes de longueurs environ égales à 0,96 Å correspondent aux longueurs de liaisons O – H. Il ne faut donc pas en tenir compte étant donné que les atomes supplémentaires H ne sont pas représentés.	164
Figure 45: Spectres vibrationnels Infrarouge et Raman obtenus sur l'agrégat $\text{Ga}1^{[4]} - \text{O}1 - \text{Ga}2^{[5]} - \text{O}1 - \text{Ga}3^{[4]}$ à l'aide de la méthode DFT. Le modes de vibration de l'oxygène tri – pontant O1 est entouré d'un cadre vert.....	165
Figure 46: Préforme de verre contenant $\text{YO}_{3/2}$ préparée par la méthode de coulée dans le moule.	166
Figure 47: Diffractogramme des cristallites sur poudre préalablement prélevées sur le nez de la préforme contenant $\text{LaO}_{3/2}$ après étirage. La solution solide correspondant aux phases langasites est identifiée.	167
Figure 48: (a) Structure type de la famille des langasites correspondant à la phase $\text{Ga}_5\text{GeLa}_3\text{O}_{14}$. (JCPDS 01 – 072 – 2464) – (b) Site A occupé par les ions lanthanes.	168
Figure 49: Diagramme pseudo – ternaire $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - (x \text{ BaO} + y \text{ LaO}_{3/2} + z \text{ YO}_{3/2})$ la composition cible ainsi que les principales phases cristallines.	168
Figure 50: Section de la fibre obtenue par imagerie de microscopie optique obtenue en transmission sous lumière blanche.	169
Figure 51: Spectres de diffusion Raman des verres massifs et des préformes élaborées correspondant aux échantillons (a) « 17 $\text{LaO}_{3/2}$ » et (c) « 17 $\text{YO}_{3/2}$ ».	174

Table des tableaux du Chapitre 2

<u>Tableau 1</u> : Compositions nominales (en pourcentage cationique) théoriques et mesurées par spectroscopie d'émission optique de plasma à couplage inductif (ICP-OES). Ici, il est important de noter que la technique ICP-OES a permis de mesurer le pourcentage massique de chacun des cations. Le pourcentage d'oxygène a été ajusté de façon stœchiométrique aux cations.....	102
<u>Tableau 2</u> : Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres expérimentaux donnés selon la longueur de liaisons moyennes des sites gallates présents dans les phases cristallines utilisées comme références. Sont reportés la position, la largeur à mi – hauteur (FWHM) ainsi que la fonction L/G utilisée pour la décomposition.	127
<u>Tableau 3</u> : Paramètres de décomposition de chacune des composantes utilisées pour modéliser les spectres Ga 2p _{3/2} des verres 17 LaO _{3/2} et 17 YO _{3/2}	130
<u>Tableau 4</u> : Paramètres de décomposition de chacune des composantes utilisées pour modéliser les spectres Ge 2p _{3/2} des verres « 17 LaO _{3/2} » ; « 8,5 LaO _{3/2} - 8,5 YO _{3/2} » et « 17 YO _{3/2} ».	133
<u>Tableau 5</u> : Attributions des composantes employées pour les spectres de décomposition.	136
<u>Tableau 6</u> : Paramètres de décomposition de chacune des composantes utilisées pour modéliser les spectres O _{1s} de la palette de verre étudiée.....	137
<u>Tableau 7</u> : Paramètres de décomposition des spectres RMN à l'état solide du ⁷¹ Ga à partir de l'ajustement des spectres de la palette de verres étudiés. Les erreurs données sont les déviations standards des paramètres du site GaO ₅ obtenu en appliquant au spectre de 17 YO _{3/2} une analyse de type Monte Carlo sur 500 pas.....	145
<u>Tableau 8</u> : Paramètres de décomposition des spectres RMN à l'état solide du ⁷¹ Ga à partir de l'ajustement de la forme de la ligne des verres gallo-germanates. Les erreurs données ici sont estimées par le logiciel DMFit pour la composition « 17 YO _{3/2} ».	148
<u>Tableau 9</u> : Attributions des modes vibrationnels Raman et Infrarouge pour la bande haute fréquence dans la gamme 630 – 1000 cm ⁻¹ pour la palette de verres gallo-germanate étudiés.....	156
<u>Tableau 10</u> : Principales distances de liaison Ga – O sur le cluster modélisé.	161
<u>Tableau 11</u> : Angles de liaison Ga – O – Ga sur le cluster modélisé.	161
<u>Tableau 12</u> : Principaux angles Ga – O – Ga et distances de liaison Ga – O sur le cluster modélisé.	164
<u>Tableau 13</u> : Propriétés thermiques et physico – chimiques des verres étudiés et des préformes élaborées.	173

Chapitre 3

Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Résumé du chapitre :

Des efforts de purification dans le but d'éliminer les impuretés de type hydroxyles (OH) limitant la transparence dans la fenêtre du moyen infrarouge dans la région $2,5 \mu\text{m} - 5,5 \mu\text{m}$ au sein d'une matrice gallate dopée aux ions erbium (Er^{3+}) sont tout d'abord présentés. La synthèse sous atmosphère contrôlée associée à une déshydratation des précurseurs et à l'introduction d'agents déshydratants fluorés ($\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$) apparaît être un procédé d'élaboration adapté permettant d'éliminer la majeure partie des groupements hydroxyles OH ($< 1 \text{ ppm}$ massique restant) au sein de verres massifs et de fibres. L'effet positif de la réduction des groupements OH sur les propriétés de luminescence de l'ion erbium a été vérifié en démontrant un allongement significatif des durées de vie dans le domaine spectral infrarouge. Dans un second temps, ce chapitre présente la mise en forme de verre gallates et germanates pour la fabrication de fibres optiques conventionnelles de type cœur – gaine en utilisant les techniques de fabrication classique barre – dans – tube (RiT) et coulée – dans – tube (BiC). L'élaboration d'une préforme cœur – gaine a été réalisée par la technique coulée – dans – tube permettant la fabrication d'une fibre à gros cœur gallate co – dopée aux ions $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ présentant des pertes optiques de l'ordre de $\sim 6,5 - 7 \text{ dB.m}^{-1}$ à 1310 nm . Enfin, est décrit la fabrication d'une fibre cœur – gaine à faible taille de cœur ($\sim 10 \mu\text{m}$) par le procédé RiT au sein de laquelle la génération d'un continuum s'étalant du visible ($\sim 600 \text{ nm}$) jusqu'à l'infrarouge moyen ($\sim 2,7 \mu\text{m}$) a été démontrée. Ces résultats apparaissent prometteurs et laissent envisager le développement de nouvelles sources lasers ou à larges bandes (continuum) de puissances fibrées fonctionnant du visible jusqu'à l'infrarouge moyen.

Mots clés : Purification, Infrarouge, Photoluminescence, Fibres optiques conventionnelles, Génération de supercontinuum, Cœur – gaine.

Sommaire chapitre 3

1. Introduction et objectifs du chapitre	186
2. Procédés de purification	188
A. Choix des compositions et des dopants	188
B. Éléments bibliographiques.....	190
C. Contexte et mise en place du dispositif de synthèse.....	194
D. Élaboration des verres	196
E. Propriétés optiques	198
F. Propriétés physico – chimiques.....	202
G. Comparaison de la structure locale	203
H. Applications aux fibres optiques.....	205
I. Discussion	206
3. Propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions Er³⁺	206
A. Spectroscopie d’absorption.....	206
B. Spectroscopie d’émission dans le proche IR.....	211
C. Durées de vie dans le proche IR	216
D. Étude du processus d’up – conversion.....	219
E. Durées de vie dans le moyen IR.....	222
F. Discussion	226
4. Fibres optiques cœur – gaine conventionnelles.....	227
A. Procédé coulée dans tube (built – in – casting)	228
B. Procédé barreau – dans – tube (rod – in – tube).....	237
C. Application à la génération de supercontinuum	249
D. Discussion	252
5. Conclusion et perspectives.....	253
6. Bibliographie.....	254

Chapitre 3

Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

1. Introduction et objectifs du chapitre

On rappelle que le développement de nouvelles sources lasers fibrées ou à larges bandes fonctionnant dans le domaine spectral infrarouge est un des principaux défis de société actuel en raison du potentiel technologique possible dans divers domaines tels que la santé (chirurgie médicale), l'environnement (détection de polluants atmosphériques), la défense ou la sécurité (télé-détection ou détection d'explosifs) [1]–[3]. Pour le développement de tels dispositifs, l'introduction d'ions terres rares et/ou la mise en jeu d'une combinaison d'effets non linéaires (automodulation de phase, gain Raman *etc.*) en tirant profit de la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$ des matériaux est un élément clé pour le développement de ces nouvelles sources [1]–[7]. En guise d'illustration, on peut par exemple citer les éléments de terres rares Er^{3+} , Ho^{3+} et Dy^{3+} qui apparaissent prometteuses pour ces applications puisque, outre les émissions envisageables dans le domaine du proche infrarouge, ces éléments présentent des émissions radiatives dans la fenêtre spectrale du moyen infrarouge allant de $\sim 2,6 \mu\text{m}$ à $\sim 4,0 \mu\text{m}$ (**Figure 1**) [2]. On note par exemple les émissions des ions Er^{3+} à $\sim 2,7 \mu\text{m}$ (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) et à $\sim 3,6 \mu\text{m}$ (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$).

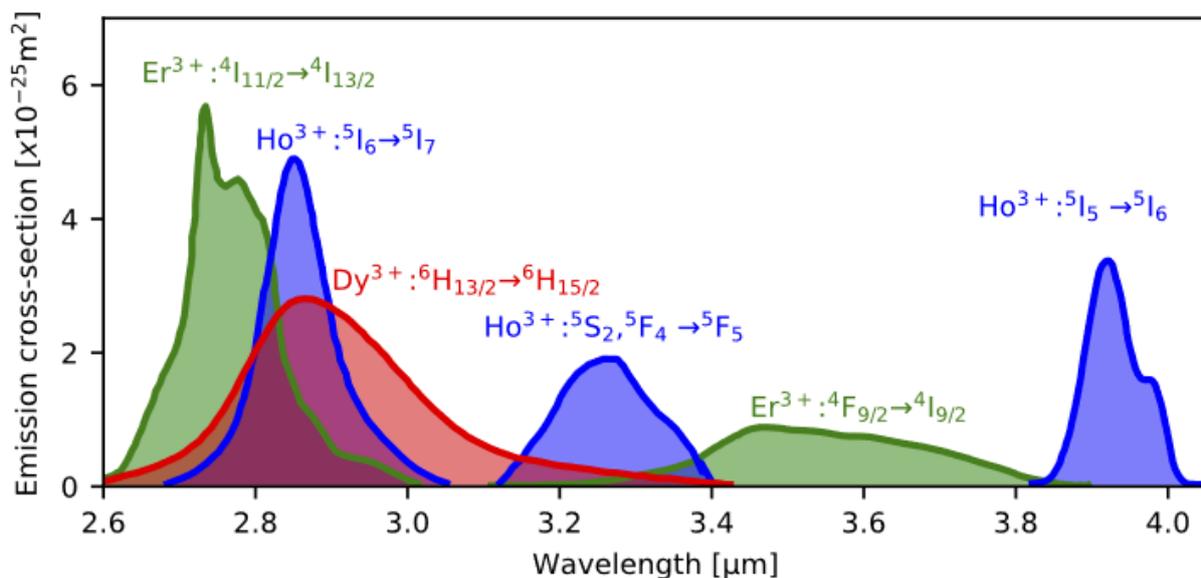


Figure 1: Sections efficaces d'émission dans l'infrarouge moyen des ions trivalents de terres rares Er^{3+} , Ho^{3+} et Dy^{3+} observés dans des verres fluoro – zirconates excepté pour la transition ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ qui a été mesurée dans un verre fluoro – indate [2].

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Cependant, la région $\sim 2,6 - 5,0 \mu\text{m}$ correspond également au domaine spectral au sein duquel sont observées les vibrations moléculaires des groupements hydroxyles (OH). Par conséquent, la génération et le transport de lumière MIR sont ainsi limités par ces vibrations qui, par des processus non radiatifs à un ou plusieurs phonons, éteignent le signal lumineux. Ainsi, afin de répondre à la demande croissante de matériaux pouvant fonctionner dans cette fenêtre spectrale, il est nécessaire de développer des procédés d'élaboration permettant d'éliminer ces groupements extrinsèques OH. Par ailleurs, pour ces applications de nouvelles sources fibrées laser ou à larges bandes, il est également nécessaire de fabriquer des fibres optiques conventionnelles cœur – gaine. Ce chapitre s'articule donc autour de ces principaux axes, à savoir (i) l'élimination des groupements hydroxyles au sein des verres et des fibres, (ii) l'effet des groupements OH sur les propriétés spectroscopiques des ions Er^{3+} et (iii) la fabrication de fibres optiques cœur – gaine pour la mise en jeu d'effets non linéaires.

La méthodologie employée pour la purification des groupements OH repose sur l'élaboration de plusieurs verres dopés aux ions Er^{3+} en variant l'atmosphère et sur l'introduction d'agents déshydratants tels que des composés fluorés. Le procédé de purification optimisé sera ensuite mis à profit pour la préparation de préformes et l'évaluation des performances sur les fibres optiques. Une attention sera portée sur l'impact de la quantité de groupements OH sur les propriétés spectroscopiques des ions Er^{3+} . Puis la fabrication de fibres cœur – gaine à cœur gallate sera initiée par deux procédés de fabrication de préformes puis de fibres optiques par les méthodes barreau – dans – tube (RiT pour « Rod – in – Tube ») et coulée – dans – tube (BiC pour « built – in – casting ») présentées au **Chapitre 1.4.E**. Les avantages et les difficultés rencontrés pour chaque procédé seront discutés succinctement. Des premiers essais de mesure de génération de supercontinuum seront réalisés afin de tester le potentiel de ce type de fibres obtenues après étirage d'une préforme RiT.

En résumé, on se propose les objectifs suivants :

- **Implémenter des procédés de purification permettant l'élimination des groupements hydroxyles dans le but d'élargir la fenêtre de transmission des fibres optiques dans le MIR.**
- **Examiner les propriétés spectroscopiques des ions Er^{3+} dans le domaine spectral infrarouge en fonction de la concentration en groupements hydroxyles.**
- **Initier l'élaboration et la mise en forme de fibres optiques cœur – gaine présentant un cœur gallate.**
- **Examiner la potentialité des fibres optiques pour des applications d'optique non linéaire.**

2. Procédés de purification

A. Choix des compositions et des dopants

Afin de satisfaire les objectifs présentés, la composition de cœur gallate sélectionnée devra satisfaire le cahier des charges suivant :

- Présenter une température d'élaboration inférieure à $\sim 1600^{\circ}\text{C}$.
- Présenter une certaine stabilité vis – à – vis de la cristallisation afin d'être compatible avec le développement de fibres optiques par le procédé préformes – vers – fibres énoncé au **Chapitre 1.4.E**.
- Introduire des ions terres rares présentant des émissions (*i.e.* des transitions électroniques) dans la fenêtre spectrale du proche au moyen infrarouge.
- Présenter une solubilité importante d'ions terres rares dans le but ultérieur d'examiner les propriétés de gain.

Afin de satisfaire ce cahier des charges, on se reposera sur la composition chimique correspondant au verre « $8,5 \text{ LaO}_{3/2} - 8,5 \text{ YO}_{3/2}$ » étudiée au cours **Chapitre 2** dont la composition est rappelée ci – dessous (% cationique) :



Le choix de cette composition de départ répond au premier critère dans le cahier des charges. En effet, comme explicité plus loin dans le manuscrit, la fusion du matériau est réalisée au sein d'un four radio – fréquence ce qui rend difficile le contrôle de la température de façon homogène sur l'ensemble du creuset de platine. Des variations locales de température peuvent apparaître et ainsi conduire à la formation de points chauds pouvant aller jusqu'à la température de fusion du récipient en platine ($T_F \sim 1768,2^{\circ}\text{C}$). Cette composition de départ « $8,5 \text{ LaO}_{3/2} - 8,5 \text{ YO}_{3/2}$ » présente une température d'élaboration avoisinant $\sim 1550^{\circ}\text{C}$ ce qui laisse une marge raisonnable par rapport à la température de fusion du platine.

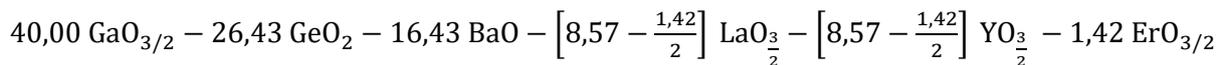
En ce qui concerne le deuxième point, la formation de nucléi à l'échelle nanoscopique pendant l'élaboration est un phénomène critique dans le but de développer des fibres optiques conventionnelles pouvant nécessiter plusieurs cycles/procédés de fibrage. Afin de vérifier l'absence de ces phénomènes de séparation de phases, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission (MET) ont été utilisées. Les mesures de diffraction des rayons ont été réalisées sur poudre broyée par Eric Lebraud à l'ICMCB. Le diffractogramme mesuré présente un halo de diffusion caractéristique des

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

matériaux vitreux. Les mesures de microscopie électronique à transmission ont été effectuées sur un appareil JEOL JEM 2200FS FEG HR 200 kV par Sonia Buffière à PLACAMAT. Les clichés réalisés en champ clair combinés à la diffraction électronique en sélection d'aires sur plusieurs zones de plusieurs échantillons ont permis de vérifier l'absence de réflexions caractéristiques de plans cristallins et de séparation de phases à l'échelle nanoscopique. La composition « 8,5 LaO_{3/2} – 8,5 YO_{3/2} » est donc apparue appropriée comme composition de départ pour le développement ultérieur de fibres optiques.

Le troisième point est a priori satisfait puisque la composition sélectionnée présente 17 % cationique d'ions terres rares au sein de la matrice vitreuse. On pourra ainsi ultérieurement envisager une substitution complète des ions Y³⁺ ou La³⁺ par des ions terres rares optiquement actives.

Quant au dernier point, on a fait le choix d'insérer des ions erbium (Er³⁺) à hauteur de 1,42 % cationique (~ 1% molaire) dans la matrice vitreuse en substituant l'oxyde de lanthane et d'yttrium de façon équivalente :



On a fait le choix d'introduire des ions Er³⁺ puisqu'ils présentent de nombreuses possibilités de transitions radiatives dans le domaine spectral du proche et du moyen IR (**Figure 2**). Le dopage par des ions Er³⁺ permet en particulier de concevoir des amplificateurs à large bande autour ~1.53 μm (transition ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}) couramment utilisés de nos jours dans les systèmes de télécommunication comme amplificateurs à fibre dopés (appelés EDFA pour « Erbium Doped Fiber Amplification ») pour des applications de multiplexage et démultiplexage par répartition en longueurs d'onde [8], [9].

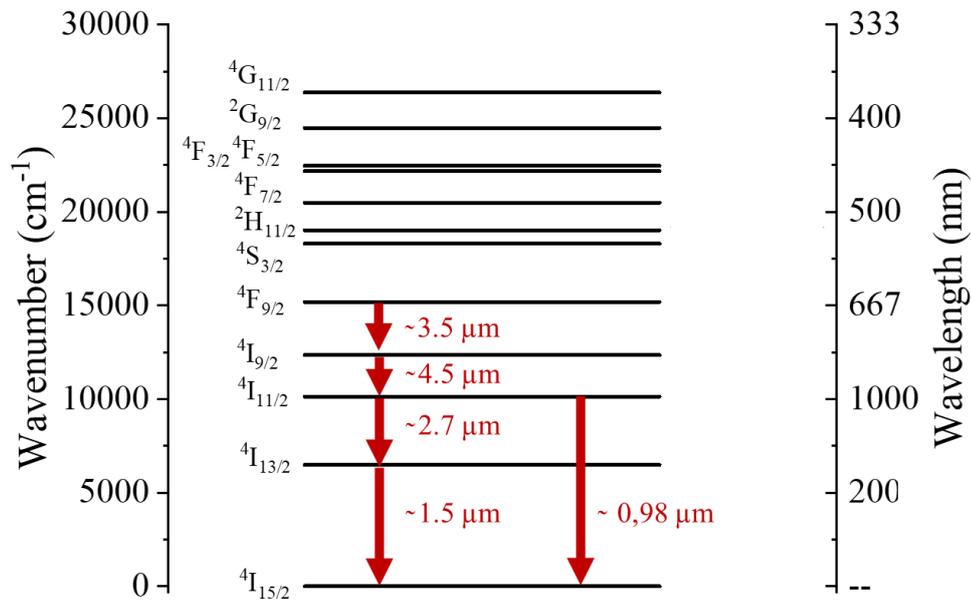


Figure 2: Diagramme de Dieke des niveaux électroniques fondamentaux et énergétiques des ions Er³⁺.

B. Éléments bibliographiques

i. Attribution des bandes d'absorption dues aux défauts et impuretés

Les verres gallates et germanates appartenant aux systèmes GaO_{3/2} – GeO₂ – BaO présentent une absorption dans la région spectrale 4000 cm⁻¹ – 2000 cm⁻¹ (~2,5 μm – 5 μm) attribuée à la présence d'impuretés extrinsèques correspondant aux vibrations moléculaires des groupements hydroxyles. La majeure partie de ces impuretés de type hydroxyles provient de l'oxyde de germanium qui est hygroscopique. L'attribution de cette large bande d'absorption a été caractérisée dans ces verres par Jewell *et. al* [10] qui ont mis en exergue la dépendance de la position/forme de la bande d'absorption en fonction de la composition chimique du verre. Comme le montre la **Figure 3**, Jewell *et. al* [10] ont proposé une décomposition de cette large bande d'absorption en quatre composantes principales. Les composantes I et I' ont été attribuées à des groupements OH libres ou très faiblement liés aux atomes de germanium et de gallium respectivement. Les composantes II et III ont quant à elles été attribuées respectivement à des groupements hydroxyles fortement et très fortement liés au germanium et au gallium. L'attribution de chacune de ces composantes est résumée dans le **Tableau 1** ci – dessous.

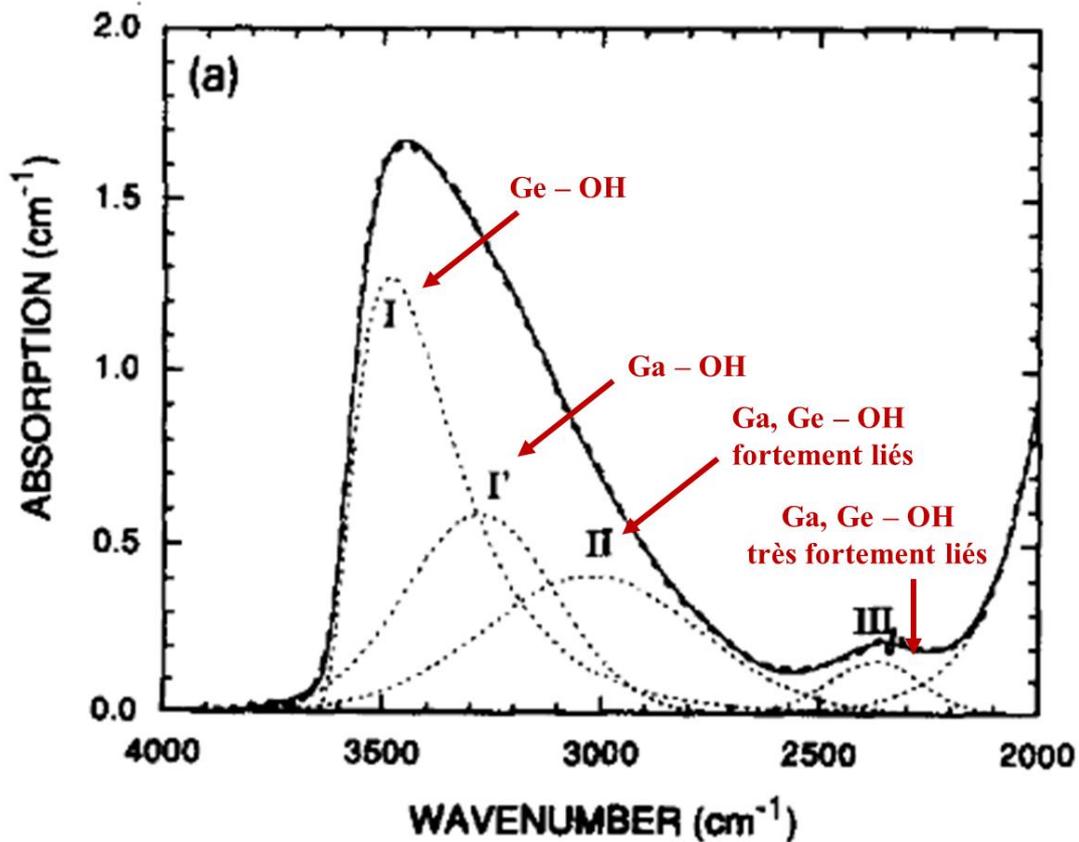


Figure 3: Proposition de décomposition de la bande d'absorption caractéristique des groupements hydroxyles correspondant au verre 10% BaO – 10% Ga₂O₃ – 80% GeO₂. La composition est donnée en pourcentage molaire [10].

Tableau 1: Domaine de fréquences d'attribution des bandes d'absorption caractéristiques des groupements hydroxyles dans les matrices germano – gallates étudiées [10]. Les domaines de fréquences reportés ici sont donnés pour les différentes compositions chimiques étudiées par Jewell *et. al* [10].

Bande	Positions ν (cm ⁻¹)	Attributions
I	3438 cm ⁻¹ – 3516 cm ⁻¹ (2909 nm – 2855 nm)	Groupements hydroxyles libres ou très faiblement liés aux atomes de Ge
I'	3148 cm ⁻¹ – 3302 cm ⁻¹ (3177 nm – 3028 nm)	Groupements hydroxyles libres ou très faiblement liés aux atomes de Ga
II	2795 cm ⁻¹ – 3068 cm ⁻¹ (3578 nm – 3259 nm)	Groupements hydroxyles fortement liés aux atomes Ge, Ga par des liaisons hydrogènes
III	2288 cm ⁻¹ – 2398 cm ⁻¹ (4371 nm – 4170 nm)	Groupements hydroxyles très fortement liés aux atomes Ge, Ga par des liaisons hydrogènes

ii. Influence de l'atmosphère

Afin d'éliminer les impuretés de type hydroxyles OH, P. Wang *et. al* [11] ont reporté que la présence d'un flux de gaz pendant la fusion du verre permet l'élimination des impuretés des groupements hydroxyles au sein de verres germanates de plomb dans le système $\text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{PbCl}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{NaCl}$. Pour ces verres, il est reporté que la concentration en groupements OH se trouve dans la gamme 25 – 114 ppm sans utiliser de procédés de purification. Les auteurs ont utilisé un four résistif connecté à une boîte à gants (**Figure 4**) dont l'extrémité du four reste connectée à l'air. Afin d'expulser l'air humide de l'enceinte du four avant la fusion, une purge avec un débit de gaz élevé (~6 à 10 L/min) est effectuée avant d'introduire le débit de gaz cible (O_2 , N_2 , Ar). D'autre part, il est important de noter que les auteurs ont reporté que l'ensemble du procédé de synthèse a été réalisé en boîte à gants (*i.e.* pesée des précurseurs, fusion, recuit). Ce montage présente l'inconvénient d'utiliser une sortie connectée à l'air, ce qui peut laisser suggérer la présence de groupements hydroxyles résiduels dans l'enceinte du four par reflux. D'autre part, ce procédé de fusion nécessite l'utilisation d'une quantité importante de gaz pour la purge.

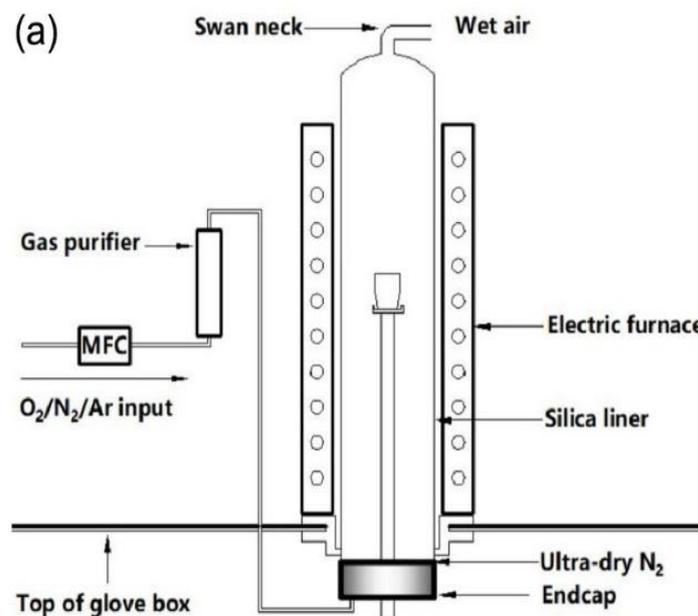


Figure 4: Illustration schématique du four de fusion fixé à la boîte à gants, où MFC désigne le régulateur de débit massique [11].

Les auteurs montrent sur la **Figure 5**, que l'augmentation du flux de gaz de 1,6 ; 4 ; 10 et 16 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de diazote (N_2) permet d'éliminer les groupements hydroxyles OH de façon croissante puisque les pertes diminuent de 83 à 54, 33, et 30 $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$ respectivement. Des pertes OH comparables sont reportées pour un débit d'Argon (Ar) de 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. On rappelle ici que les molécules de gaz neutre tel que N_2 ou Ar ne réagissant pas (ou très peu) avec le verre fondu, mais occupe plutôt des sites interstitiels du réseau du verre. Au contraire, O_2 présente une solubilité plus importante dans le mélange en fusion en réagissant notamment avec le plomb par des réactions d'oxydoréduction. Cet argument basé sur la solubilité des

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

gaz dans le mélange en fusion est proposé par P. Wang *et. al* [11] pour expliquer les différences de comportements observés sous flux de O₂.

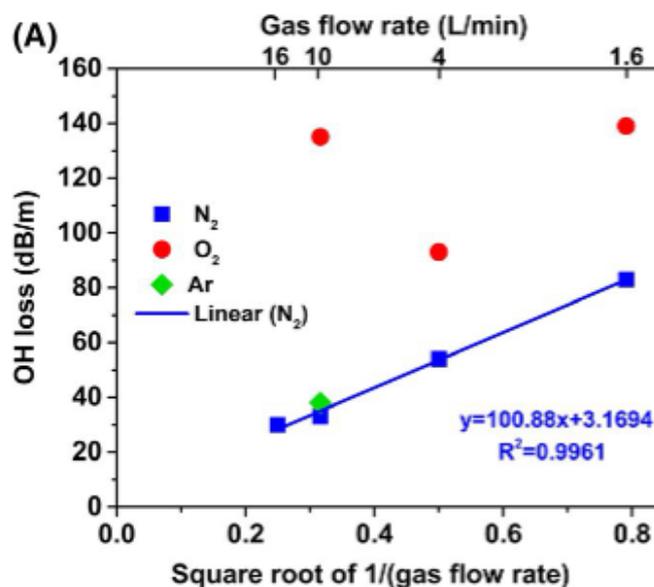
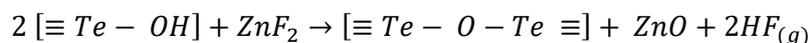
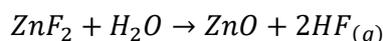


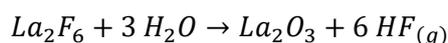
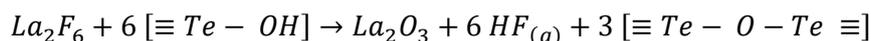
Figure 5: Pertes dues à la présence des groupements hydroxyles en utilisant (A) plusieurs types d'atmosphère et divers débits [11].

iii. Ajout d'agents déshydratants

Evrard *et. al* [12] ont reporté que la synthèse sous atmosphère contrôlée associée à l'emploi d'agents déshydratants de type LaF₃ et ZnF₂ au sein de verres tellurites TeO₂ – ZnO – La₂O₃ (TZL) permettait de capturer et d'éliminer la majeure partie des groupements hydroxyles OH dans la matrice sous flux d'O₂. Les réactions chimiques mises en jeu permettent d'expliquer par quels mécanismes le fluor agit en tant qu'agent déshydratant sont présentées ci – dessous. Pour l'agent déshydratant ZnF₂, on observe :



Pour l'agent déshydratant LaF₃, on a :



Comme le montre le spectre en pointillé correspondant au verre réalisé sous air sur la **Figures 6a**, le coefficient d'absorption maximal se trouvant autour de $\sim 3,3 \mu\text{m}$ est d'environ $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. La **Figure 6b** illustre l'effet de l'ajout de réactifs de déshydratation en proportions variées qui permet de réduire l'absorption des groupements OH jusqu'à $\sim 0,03 \text{ cm}^{-1}$ pour l'échantillon T70Z1L0.5.

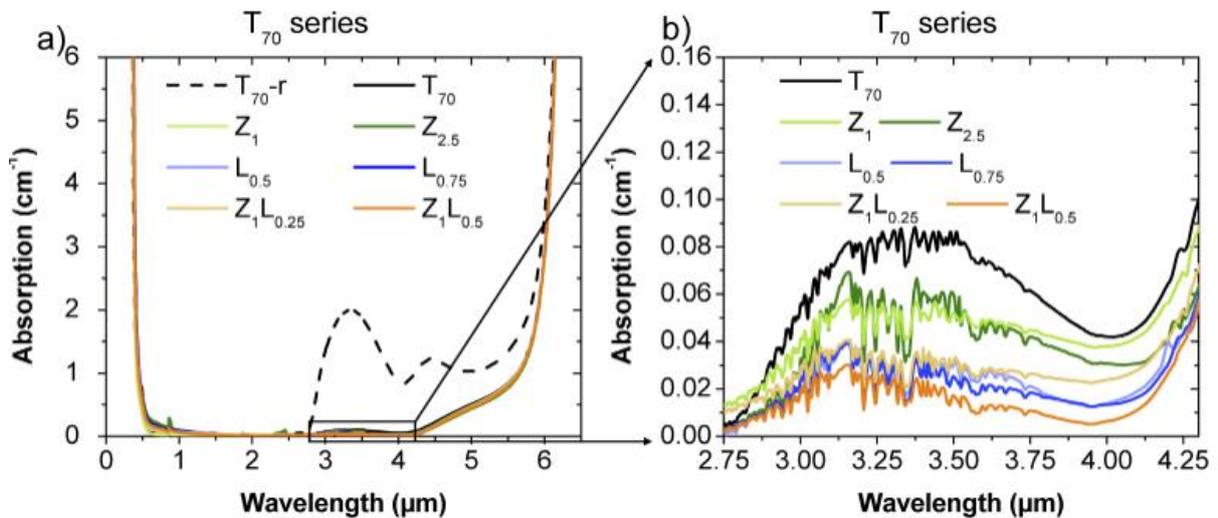


Figure 6: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les verres tellurites non purifiés coulés et élaborés dans l'air, en boîte à gants, et pour les verres purifiés : (a) entre 0,3 et 6 μm et (b) grossissement dans la gamme d'absorption des groupements hydroxyles [12].

iv. Bilan

La lecture des travaux précédents permet d'identifier les points clés suivants permettant l'élimination d'une majeure partie des groupements hydroxyles :

- Une atmosphère « ultra – sèche »
- Un débit de gaz important durant la synthèse
- L'ajout d'agents déshydratants dans le mélange initial

C. Contexte et mise en place du dispositif de synthèse

Un dispositif de synthèse dédié a été mis en œuvre dans le but d'éliminer la présence des impuretés extrinsèques hydroxyles au sein des verres gallates. Le montage expérimental est présenté en **Figure 7**. Ce dernier a été élaboré en collaboration avec Alexandre Fargues à l'ICMCB. Il est constitué d'une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (Argon) et ultra – sèche connectée à un four radio fréquence (RF) sous la boîte à gants. Le système de chauffage est une spire d'induction rétro – contrôlée par un régulateur « eurotherm ». La lecture de la température est réalisée par un pyromètre optique double faisceau SH15/SLE ($\lambda = 0.95 - 1.6 \mu\text{m}$) focalisé sur le fond du creuset. Pour cela, un miroir positionné à 45° est placé en bas du four dans le but de réfléchir le faisceau du pyromètre sur le creuset. Le pyromètre a été initialement focalisé directement entre les spires de chauffe, mais cette configuration n'a pas été retenue en raison des dépôts de vaporisation des produits chimiques le long des parois du tube durant l'élaboration ce qui entraîne par conséquent une lecture erronée de la température. Les températures de synthèse élevées ($\sim 1550^\circ\text{C}$) nécessitent l'emploi de matériaux adaptés. En d'autres termes, les matériaux sélectionnés devront présenter une bonne tenue aux températures élevées et également une bonne résistance aux chocs thermiques en raison du chauffage rapide permis par le four

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

RF. Afin de satisfaire ces contraintes, un tube en quartz a été sélectionné comme enceinte du four. En effet, il s'agit d'un matériau qui présente un coefficient de dilatation thermique très faible et une température de transition vitreuse de 1200°C. De plus, le verre de quartz montre une faible conductivité thermique et une bonne résistance aux chocs thermiques.

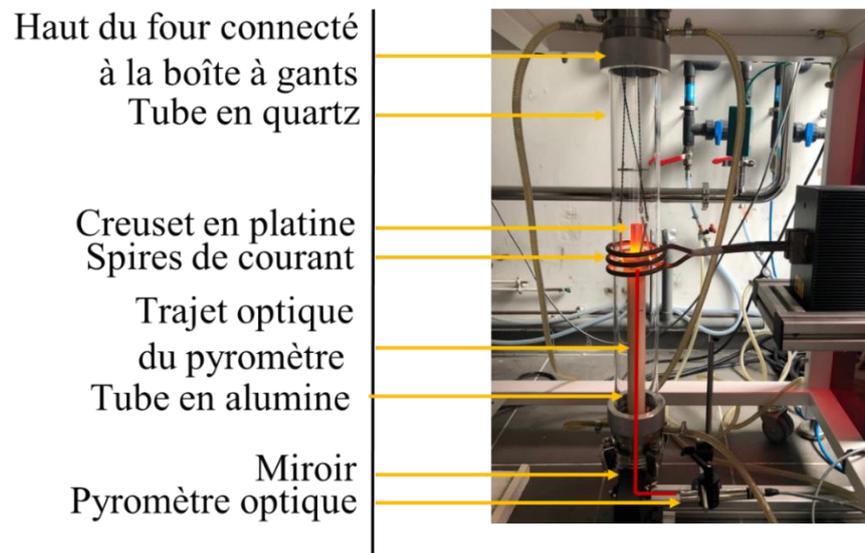


Figure 7: Dispositif de synthèse mis en place pour l'élaboration des matériaux sous atmosphère contrôlée.

Le système permettant la descente et la remontée du creuset est un moteur associé à un système de poulies permettant la traction des fils maintenant un support en alumine frittée (Al_2O_3) ou nitrure de bore (BN) sur lequel est positionné le creuset en platine (**Figure 8**). Les fils de tungstène ($T_F = 3422^\circ\text{C}$) et de platine ($T_F = 1768,2^\circ\text{C}$) ont été retenus pour le maintien de la nacelle en BN. Ce système de montée et de descente permet de positionner la nacelle en BN au même endroit sur le support en alumine et permet en outre de remonter le creuset assez rapidement (~ 5 s) permettant ainsi généralement par la suite la coulée des verres.

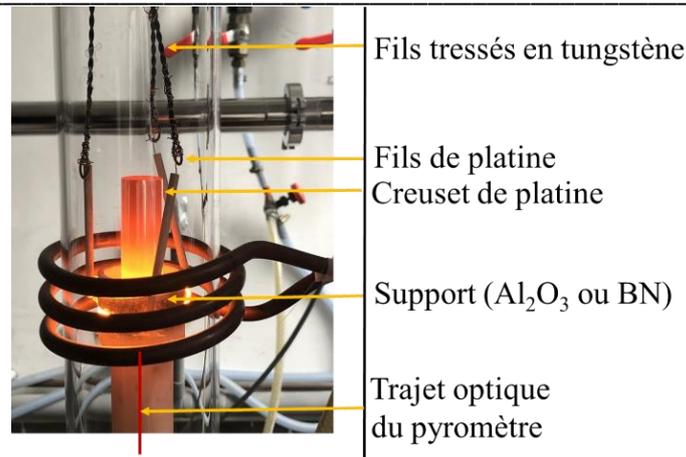
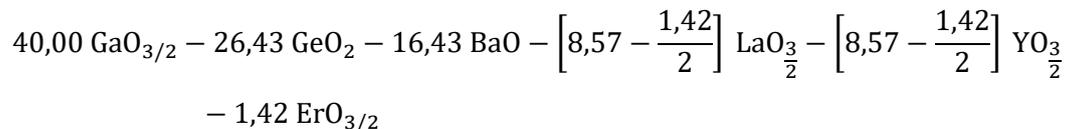


Figure 8: Système de chauffage présentant le gradient de température s'opérant sur les parois du creuset en train de chauffer ($T = \sim 800 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$).

D. Élaboration des verres

i. Introduction

Dans le but d'éliminer les groupements hydroxyles, on rappelle que la composition « 8,5 LaO_{3/2} – 8,5 YO_{3/2} » substituée aux ions Er³⁺ a été sélectionnée:



Dans le but d'examiner l'influence de l'atmosphère sur la concentration en groupements OH, on appellera les échantillons selon le protocole de synthèse utilisé. Plus précisément, l'échantillon appelé « Air » correspondra à l'échantillon élaboré sans contrôle de l'atmosphère (*i.e.* sous air). L'échantillon appelé « Argon » correspondra à l'échantillon élaboré dans la boîte à gant sous atmosphère contrôlée ultra – sèche (teneur en [H₂O] et [O₂] inférieures à ~ 3 ppm) et sous argon. Enfin, l'échantillon appelé « Argon + 5wt % NH₄F – HF » correspondra à l'échantillon élaboré dans la boîte à gants (BAG) sous atmosphère ultra – sèche et sous Argon dans laquelle 5 wt % massique de bi – fluorure d'ammonium a été incorporé. Pendant la synthèse, on rappelle que la BAG est maintenue en surpression.

ii. Procédé d'élaboration sous air

Le verre « Air » a été élaboré par le procédé classique fusion – trempe. Les poudres ont tout d'abord été pesées en proportions stœchiométriques puis mélangées. Ces dernières ont ensuite été placées dans un creuset en platine ouvert dont la température de fusion a été portée à $\sim 1550^\circ\text{C}$ sous air pendant une durée de 3 heures. Le creuset est ensuite trempé dans un bain d'eau à température ambiante afin de vitrifier le liquide avant d'être placé au recuit pendant une durée de 12h à 700°C .

iii. Procédé d'élaboration sous argon

Le protocole utilisé pour l'élaboration des verres dans la boîte à gants (BAG) en surpression par rapport à l'atmosphère de quelques millibars sous atmosphère inerte (Argon) et ultra – sèche (inférieur à ~ 3 ppm [H₂O] et [O₂]) est détaillé dans ce paragraphe. Les poudres ont tout d'abord été pesées en proportions stœchiométriques à l'extérieur de la boîte à gants. Au minimum trois purges (vide – remplissage) sont effectuées lors de l'introduction des poudres dans la BAG afin de limiter la présence d'impuretés OH. Les poudres sont alors introduites dans le creuset qui est ensuite placé au sein du four réfractaire présent dans la boîte à gants pendant une durée de 17 heures à 19 heures à une température égale à ~700°C dans le but d'éliminer une partie des groupements OH. Le creuset est ensuite positionné dans l'enceinte du four RF. Le protocole de synthèse des verres est présenté sur le **Tableau 2**. On note que les temps de palier ne sont pas rigoureusement identiques, car le creuset est régulièrement remonté afin de vérifier le comportement des poudres et/ou du liquide. À la fusion (~1550°C), le creuset est remonté afin de vérifier que le bain liquide est homogène. Une première trempe « sous argon » est alors réalisée. Le verre est ensuite refondu pour être retrempé « sous argon ». On note que le choix de trempe dans le creuset a été sélectionné afin de réduire la présence de fluctuations de densité au sein des verres. Les verres ont ensuite été recuits pendant une durée de 2 heures à 650°C dans le four de recuit réfractaire au sein de la boîte à gants. Cette composition « Argon » a été élaborée deux fois (non reportée dans ce manuscrit) afin de valider la reproductibilité du procédé pour l'élimination des groupements OH.

Tableau 2: Protocole de synthèse pour l'élaboration des verres en boîte à gants.

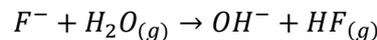
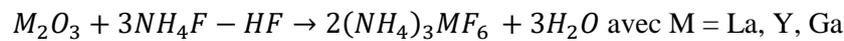
Palier n°	Température configurée (± 100 °C)	Temps de palier (min)
1	300	15
2	400	10 – 15
3	500	10 – 15
4	600	10 – 15
5	900	10 – 15
6	1000	10 – 15
7	1200	15
8	1300	30
9	1350	5
10	1400	30
11	1450	5

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

12	1500	30
13	1550	30 - 60
14	Arrêt du four x2	
15	Trempe dans le creuset de platine dans la BAG du verre x2	

iii. Ajouts d'agents déshydratants sous argon

Le bi – fluorure d'ammonium $NH_4F - HF$ (Marque Fluka Analytical, pureté 99%) a été sélectionné comme agent de déshydratation. Deux tests d'élaboration ont été réalisés en ajoutant respectivement 5 wt % massique de $NH_4F - HF$. L'abréviation wt % est employée pour « weight % » signifiant pourcentage massique. L'emploi de cet agent peut conduire à plusieurs réactions chimiques telles que [13]:



Seule la composition « Argon + 5 wt % $NH_4F - HF$ » a pu être vitrifiée avec succès. La composition « Argon + 10 wt % $NH_4F - HF$ » a conduit à un composé cristallisé dont les phases cristallines n'ont pas pu être identifiées.

E. Propriétés optiques

i. Indices de réfraction

Les mesures des indices de réfraction linéaires et la modélisation par l'approximation de Sellmeir de l'évolution de l'indice en fonction de la longueur d'onde des échantillons sur la gamme 500 – 4000 nm sont présentés sur la **Figure 9**. Les points correspondent aux valeurs mesurées et les traits en pointillés représentent la courbe de Sellmeir modélisant l'indice en fonction de la longueur d'onde. Le modèle employé permet de modéliser avec succès les indices de réfraction mesurés. On remarque une variation d'indice d'environ $1 \cdot 10^{-2}$ entre le verre élaboré sous air appelé « Air » et le verre élaboré sous atmosphère contrôlée « Argon ». On considère que cette variation d'indice se situe dans la barre d'incertitude de la mesure et n'est donc pas significative de la variation de concentration en groupement hydroxyles. Une variation plus importante de l'indice de réfraction d'environ $6 \cdot 10^{-2}$ est constatée entre les verres « Air » et « Argon » comparativement au verre « Argon + 5 wt % $NH_4F - HF$ ». Ce résultat suggère donc que des ions fluors résiduels restent piégés dans la matrice vitreuse aboutissant ainsi à la formation d'un verre à anions mixtes oxy – fluoré. Cette variation d'indice peut donc s'expliquer en raison de la polarisabilité atomique moins importante des ions F^- comparativement à l'oxygène O^{2-} ce qui a pour effet de diminuer l'indice de réfraction.

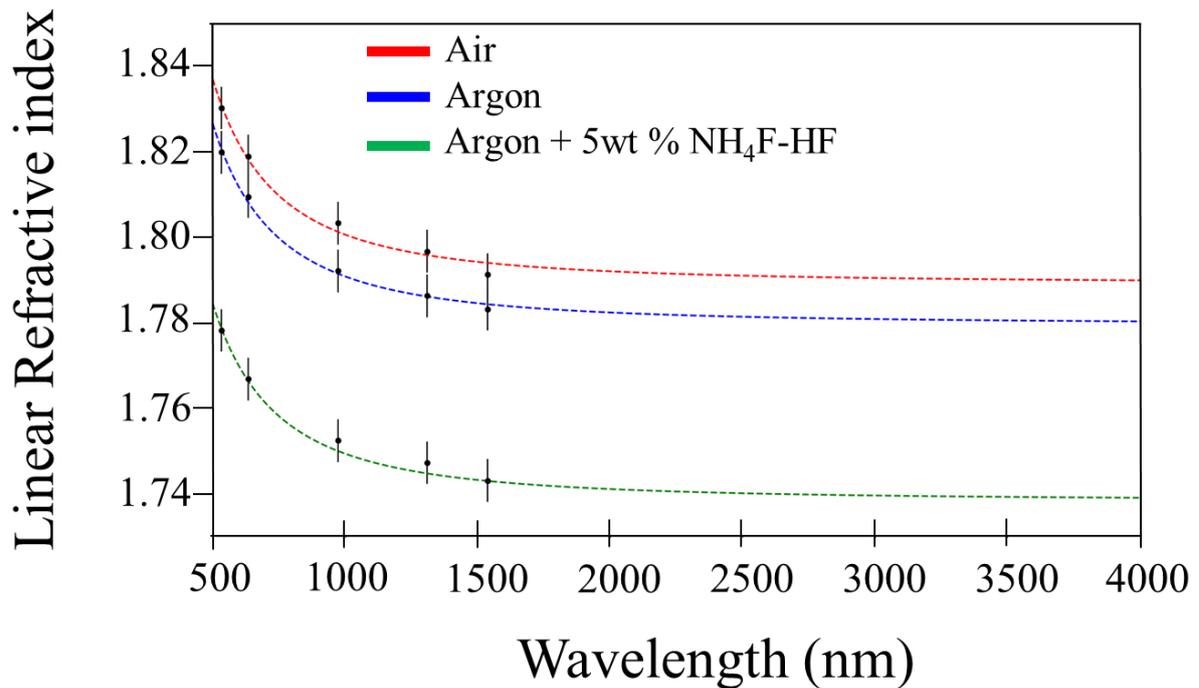


Figure 9: Indices de réfraction linéaires en fonction de la longueur d'onde. Les points correspondent aux valeurs expérimentales. L'évolution de l'indice linéaire en fonction de la longueur d'onde a été modélisée en suivant la loi de Sellmeir.

ii. Transmission infrarouge

Le coefficient d'absorption linéaire des verres est présenté sur la **Figure 10a – b**. On observe tout d'abord que les échantillons sont transparents jusqu'à $\sim 6 \mu\text{m}$, limite définie pour un coefficient d'absorption linéaire $\alpha = \sim 10 \text{ cm}^{-1}$. Le procédé de purification ne semble pas affecter la coupure multi-phonon autour de $\sim 5750 \text{ nm}$. On s'intéresse maintenant à l'évolution de l'intensité des bandes caractéristiques d'absorptions liées aux vibrations moléculaires des groupements OH situés à $\sim 3300 \text{ nm}$ et à $\sim 4355 \text{ nm}$. On rappelle que ces bandes sont respectivement attribuées à des (Ge, Ga) – OH faiblement et très fortement liés (**Tableau 1**). Le spectre du verre « Air » présente un coefficient d'absorption linéaire à $\sim 3300 \text{ nm}$ de $2,91 \text{ cm}^{-1}$ alors que le verre « Argon » présente un coefficient d'absorption de $0,15 \text{ cm}^{-1}$. Il y a donc une diminution d'un facteur ~ 19 de la bande attribuée aux groupements hydroxyles faiblement liés. L'introduction de l'agent déshydratant $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ permet de réduire encore davantage l'absorption due aux groupements hydroxyles faiblement liés de $0,15 \text{ cm}^{-1}$ à $0,012 \text{ cm}^{-1}$ (**Figure 10c**), ce qui correspond à une réduction supplémentaire d'un facteur ~ 12 par rapport à la synthèse sous atmosphère contrôlée. Comparativement au verre élaboré sous air, il s'agit d'une réduction d'un facteur ~ 240 . D'autre part, l'intensité du coefficient linéaire d'absorption correspondant à la bande liée située autour de $\sim 4,3 \mu\text{m}$ correspondant aux groupements hydroxyles très fortement liés diminue de $0,74 \text{ cm}^{-1}$ pour le verre « Air » à $\sim 0,13 \text{ cm}^{-1}$ pour les verres « Argon » et « Argon + 5wt % $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ ». On considère que la variation d'intensité de cette bande n'est pas significative entre les verres « Argon » et « Argon + 5 wt % $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ ». En revanche, ce résultat démontre donc que ce

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

procédé employé sous atmosphère ultra – sèche permet d'éliminer la majeure partie des groupements hydroxyles, y compris les groupements OH fortement liés. Bien que des efforts supplémentaires restent à fournir pour éliminer totalement les groupements hydroxyles OH, ces résultats restent remarquables et se situent au même niveau que l'état – de l'art [11], [12].

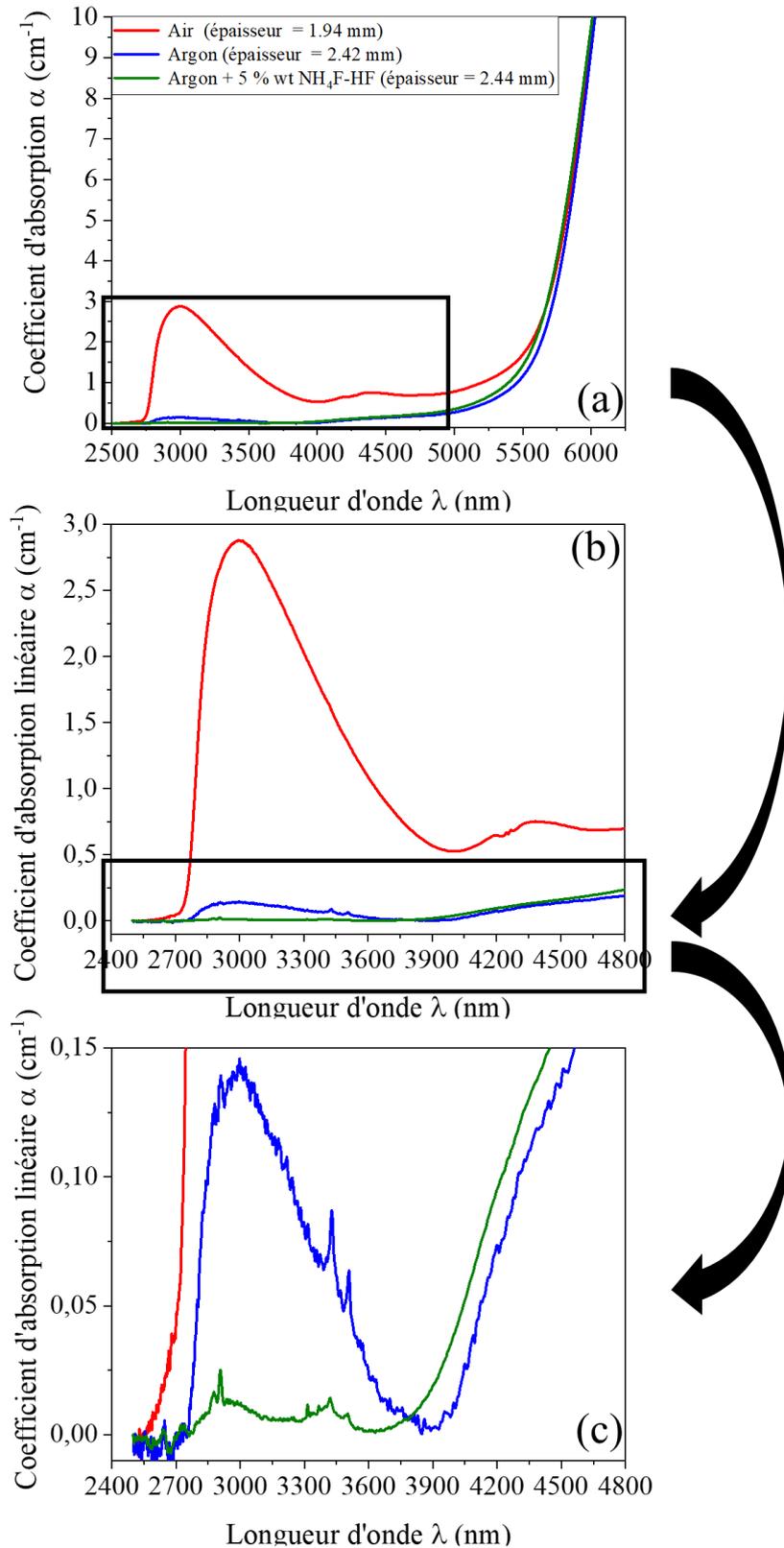


Figure 10: (a) Coefficient d'absorption α (cm⁻¹) en fonction de la longueur d'onde sur la gamme 2500 – 6500 nm – (b) Agrandissements du coefficient d'absorption α (cm⁻¹) en fonction de la longueur d'onde sur la gamme 2400 – 4800 nm – (c) Agrandissement du coefficient d'absorption α (cm⁻¹) en fonction de la longueur d'onde sur la gamme 2400 – 4800. Le signal bruité autour de

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

4200 nm sur le spectre correspondant au verre « Air » autour de 4275 nm provient de la correction du CO₂ du logiciel.

La concentration en groupements hydroxyles résiduels présents dans les verres en ppm massiques peut être estimée à partir de l'absorption à 3,3 µm en utilisant la relation suivante [14]:

$$[OH]_{mass} = 10^6 \alpha_{3.3} \frac{M_{OH}}{\varepsilon \rho_{verre}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec $\alpha_{3.3}$ est le coefficient d'absorption à 3,3 µm ; M la masse molaire des groupements OH ; ρ_{verre} la masse volumique du verre (g.cm⁻³) et ε le coefficient d'extinction molaire de l'entité OH en utilisant les données de référence du verre de silice ($\varepsilon_{SiO_2} = 49,1 \cdot 10^3 \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Des précautions doivent donc tout naturellement être prises puisque le coefficient d'extinction molaire des groupements hydroxyles est défini pour la silice et n'a pas été mesuré dans les verres gallates. Les résultats, présentés dans le **Tableau 3** ci – dessous attestent que la concentration en groupements hydroxyles du verre « Argon » est similaire à celle reportée par Jewell *et. al* [10]. L'emploi d'agents déshydratants a permis d'éliminer la quasi – totalité des impuretés hydroxyles résiduelles puisqu'il reste moins de 1 ppm de groupements OH dans le verre.

Tableau 3: Coefficients d'absorptions donnés en cm⁻¹ et dB.m⁻¹ à 3300 nm permettant de donner une estimation de la concentration résiduelle des groupements hydroxyles dans les matrices de verre élaborées.

	$\alpha_{OH} @ 3.3 \mu\text{m}$ (cm ⁻¹)	$\alpha_{OH} @ 3.3 \mu\text{m}$ (dB.m ⁻¹)	Concentration OH (± 2 ppm)
Air synthesis	2,03	882	~136
Argon	0,08	35	~ 6
Argon + 5 wt % NH₄F-HF	0,006	3	~0,4 soit < 1 ppm

F. Propriétés physico – chimiques

Les températures caractéristiques telles que la transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_x) ainsi que la température du pic de cristallisation (T_p) sont présentées dans le **Tableau 4**. L'écart entre le début de cristallisation et la température de transition vitreuse, communément appelé ΔT est également reporté. Les mesures ont été réalisées par analyse thermique différentielle à balayage sous air dans un creuset en platine sur une gamme de température allant de 30°C jusqu'à 1000°C avec une rampe de chauffe de 10°C.min⁻¹. Les masses volumiques ρ sont également présentées dans le **Tableau 4**. Elles ont été mesurées en utilisant le principe de la poussée d'Archimède. Un écart de 3°C est observé entre les T_g du verre « Air » et du verre « Argon ». On considère que cette variation de température se situe dans la barre d'erreur et n'est donc pas significative entre les deux échantillons. Le verre « Argon + 5

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

wt % $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ » présente une diminution significative de la T_g de 73°C comparativement au verre « Air ». Cette diminution accentue l'hypothèse de la présence d'ions fluorés résiduels dans la matrice vitreuse. Plus précisément, le fluor présente une électronégativité supérieure à l'oxygène. Par conséquent, ce dernier aura tendance à former des liaisons plutôt ioniques ou iono-covalentes moins fortes comparativement aux matériaux tout oxyde qui forment plutôt des liaisons iono-covalentes fortes. Cela peut être illustré par exemple par les énergies de liaisons $\text{Ge} - \text{O}$ et $\text{Ge} - \text{F}$ qui sont respectivement de 658 kJ.mol^{-1} et 584 kJ.mol^{-1} [15]. On note également que le maximum du pic de cristallisation diminue drastiquement de 914°C à 882°C entre le verre « Air » et « Argon + 5 wt % $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ ». Ce déplacement suggère que le comportement de cristallisation varie avec l'introduction d'ions fluorés. Cependant, la stabilité thermique ΔT reste supérieure à 100°C ce qui laisse envisager que chacun des verres présentés reste un bon candidat dans le but d'être étiré comme fibres optiques.

Tableau 4: Propriétés thermiques et physico-chimiques des verres gallates dopés aux ions Er^{3+} en fonction des conditions de synthèse du verre.

	T_g ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_p ($\pm 3^\circ\text{C}$)	$\Delta T = T_x - T_g$ ($\pm 6^\circ\text{C}$)	ρ ($\pm 0.01 \text{ g.cm}^{-3}$)
Air atmosphere	738	885	916	145	5,14(7)
Argon	735	880	911	145	5,09(2)
Argon + 5wt % $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$	665	821	882	156	5,03(9)

G. Comparaison de la structure locale

Pour l'étude des variations structurales, on a fait le choix d'utiliser la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de réflexion plutôt que la spectroscopie Raman afin d'éviter les phénomènes de photoluminescence des ions erbium. Les spectres IRTF de réflexion ont été enregistrés avec un angle d'incidence de 11° de 400 à 1500 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier Vertex 70 V équipé d'une source moyen infrarouge de type globar. Toutes les mesures ont été effectuées sous vide et ont été moyennées à partir de 200 balayages. Des transformées de Kramers – Kronig ont été réalisées afin d'extraire les constantes optiques n_0 et k de l'indice de réfraction complexe \underline{n} égal à $n = n_0 + i k$. Ces derniers ont été normalisés par rapport au maximum d'intensité autour de 520 cm^{-1} . Les spectres sont présentés sur la **Figure 11**.

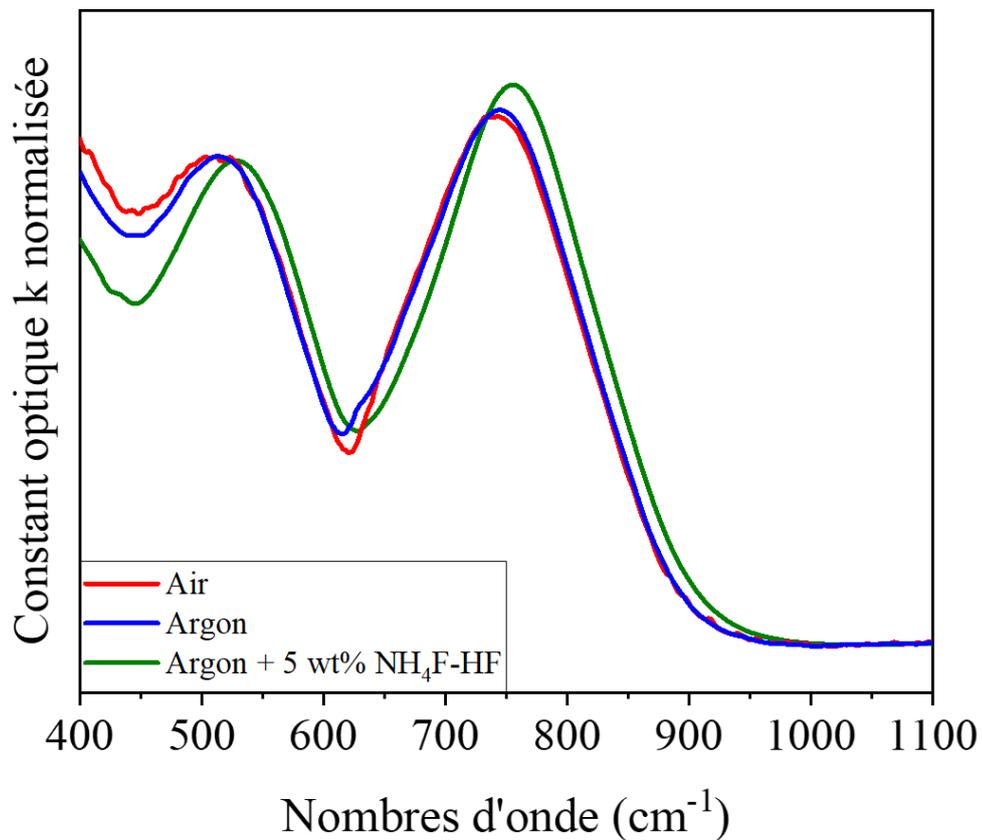


Figure 11: Spectres vibrationnels IRTF de réflexion des verres gallates mesurés sur le même équipement dans des conditions expérimentales identiques.

On observe peu de variations spectrales entre les verres « Air » et « Argon » ce qui suggère que la structure des verres reste similaire lorsque la synthèse est effectuée sous air ou sous argon. Des variations spectrales significatives apparaissent lors de l'introduction de l'agent déshydratant NH₄F – HF :

- Un décalage en fréquence du maximum d'intensité de la bande haute fréquence de ~741 cm⁻¹ vers ~755 cm⁻¹
- Un décalage en fréquence du maximum d'intensité de la bande intermédiaire de ~508 cm⁻¹ vers de ~528 cm⁻¹ lors de l'introduction de NH₄F – HF
- Une augmentation relative du maximum d'intensité de la bande haute fréquence probablement caractéristique de vibrations d'élongation antisymétriques de ponts Ga – O – Ga et d'unités Q₂ ou Q₃ germanates comparativement à une diminution de l'intensité de la bande intermédiaire vers ~480 cm⁻¹ caractéristiques des vibrations de déformation des ponts δ(T – O – T) avec T = Ga, Ge.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Ces variations spectrales traduisent donc un changement de structure entre les verres oxydes « Air » et « Argon » et le verre oxy – fluoré due à la présence d’ions résiduels fluors dans la structure. La quantité de fluor restante sera ultérieurement quantifiée.

H. Applications aux fibres optiques

Dans cette section, la composition « Argon + 5wt % NH_4F – HF » a été sélectionnée dans le but de (i) démontrer la capacité de mise en forme du verre dans la BAG, (ii) d’examiner si la fabrication de fibres optiques mono – indices sans cristallisation est envisageable avec les ions fluors résiduels et (iii) d’examiner si le protocole de purification mis en œuvre permet d’étendre la transmission des fibres au – delà de $2,7 \mu\text{m}$. La préforme a été préparée par la méthode standard de coulée dans un moule en graphite de 8 mm de diamètre préalablement préchauffé dans la BAG. Pour le procédé d’élaboration, une masse de verre de $\sim 25 \text{ g}$ a été préparée. D’un point de vue expérimental, une masse de poudre de $\sim 25 \text{ g}$ est supérieure à ce que peut contenir le creuset. Par conséquent, une première fusion dans la BAG a été réalisée puis les précurseurs restants ont été ajoutés pour être ensuite portés à la fusion également dans la BAG. Le protocole employé n’est donc pas rigoureusement identique à celui présenté dans la **Tableau 2**. Une photographie de la préforme est présentée sur la **Figure 12a**. Cette dernière a été recuite pendant une durée de 6 heures à 660°C . La préforme a ensuite été étirée par le procédé classique préforme – vers – fibres. Les **Figures 12bc** présentent respectivement la fibre obtenue enroulée sur le tambour et une section observée au microscope optique en transmission en lumière blanche. Comme le montre la **Figures 12d**, l’intensité lumineuse visible provenant d’une source halogène est atténuée après une trentaine de centimètres de propagation. Afin de mieux comprendre ce phénomène, la section longitudinale de la fibre optique est observée au microscope optique (**Figure 12e**) qui dévoile la présence de nombreux défauts à la surface. Des étapes ultérieures de polissage optique de la surface de la préforme devront permettre d’éliminer ces défauts de surface.

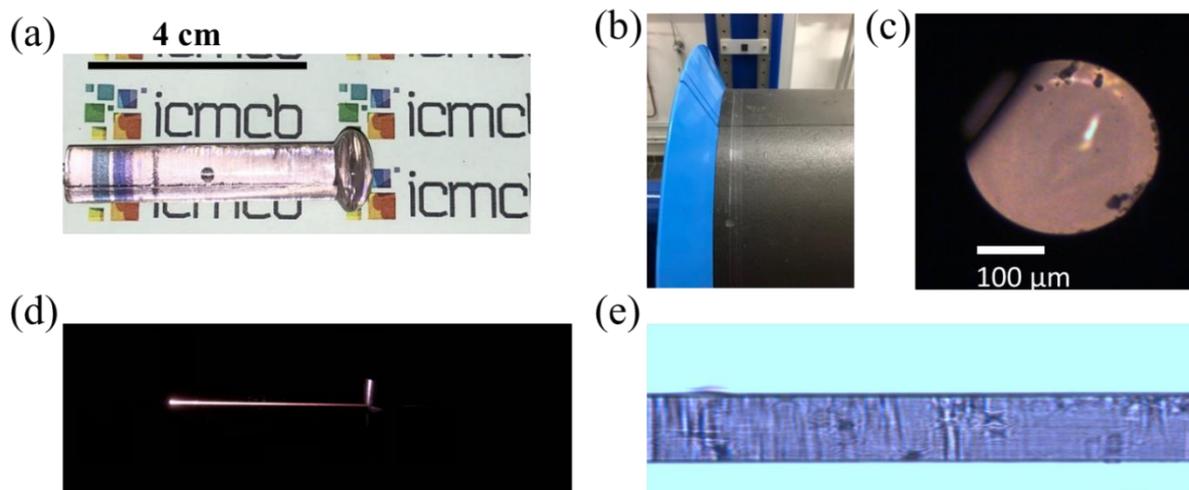


Figure 12: (a) Photographie de la préforme « Argon + 5 wt % NH_4F –HF » – (b) Fibres optiques enroulées sur le tambour – (c) Section de la fibre observée au microscope optique éclairé en

lumière blanche – (d) Photographie illustrant l'atténuation de la fibre – (e) Surface longitudinale de la fibre observée au microscope optique de la fibre en transmission.

I. Discussion

Au cours de cette section, il a été démontré que l'élaboration des verres gallates sous atmosphère contrôlée ultra – sèche permet de réduire de manière considérable la teneur en groupements hydroxyles dans le matériau élaboré. Par ailleurs, l'utilisation d'agents déshydratants tels que le bi – fluorure d'ammonium permet d'éliminer la quasi – totalité des groupements OH résiduels dans la matrice vitreuse. En accord avec les variations spectrales observées en spectroscopie IRTF, les ions fluors résiduels semblent dépolymériser le réseau vitreux, ce qui a pour effet de diminuer la température de transition vitreuse et la densité par rapport aux verres oxydes. La présence résiduelle des ions F⁻ ne semblent pas limiter la fabrication d'une fibre optique par le procédé préformes – vers – fibres. Cependant, une étape supplémentaire de polissage de la préforme semble nécessaire afin de vérifier l'effet du procédé de purification sur la fibre optique.

3. Propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions Er³⁺

Cette partie aborde l'évaluation des propriétés spectroscopiques des ions Er³⁺ dans les matrices gallates précédemment élaborées en s'intéressant à l'effet de la présence des groupements hydroxyles sur les propriétés d'émission et sur le déclin de photoluminescence dans des verres massifs.

A. Spectroscopie d'absorption

i. Dispositif expérimental

Les spectres de transmission des différents échantillons massifs polis optiquement sur les deux faces ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV – Visible – NIR Cary 5000 équipé d'une lampe deutérium utilisée comme source de 170 nm à 350 nm et d'une lampe tungstène utilisée de 350 nm à 3300 nm. Les épaisseurs des échantillons « Air », « Argon » et « Argon + 5wt % NH₄F – HF » correspondent respectivement à 1,94 mm, 2,42 mm et 2,44mm. Des détecteurs PMT ou PbS sont respectivement sélectionnés pour mesurer la gamme spectrale 170 nm – 800 nm et 800 nm – 2500 nm. Un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde incidente. Le faisceau incident est divisé alternativement en deux faisceaux : l'un traverse l'échantillon alors que le second faisceau est utilisé comme référence. Les intensités sont collectées alternativement par un seul détecteur. Les spectres ont été mesurés à température ambiante et pression atmosphérique. La transmission de l'échantillon « Air » a été mesurée avec un pas de 2,0 nm alors que la transmission des échantillons « Argon » et « Argon + 5 wt % NH₄F – HF » ont été mesurés avec un pas de 0,2 nm. Le coefficient d'absorption est ensuite calculé en utilisant la relation suivante :

$$I = I_0 \exp(-\alpha_{abs}e) \text{ soit } \alpha_{abs} = -\frac{1}{e} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \text{ (Eq. 2)}$$

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Avec α_{abs} le coefficient d'absorption linéique exprimé en cm^{-1} , e l'épaisseur de l'échantillon et I et I_0 respectivement l'intensité collectée sur le bras échantillon et I_0 l'intensité collectée sur le bras référence.

ii. Spectres d'absorption

Le spectre d'absorption du verre « Argon + 5wt % NH_4F – HF » sur la gamme de longueurs d'onde 250 nm – 2500 nm est présenté sur la **Figure 13a** ci – dessous, la **Figure 13b** correspond à un agrandissement du spectre sur la région spectrale 250 nm – 750 nm. Ces spectres permettent d'identifier les différentes raies d'absorption caractéristiques des transitions électroniques des ions Er^{3+} entre le niveau fondamental et les différents niveaux excités 4f. L'attribution des différents niveaux d'absorption [16], [17] est représentée par le terme spectroscopique $^{2S+1}L_J$. L'ensemble des raies d'absorption ont pu être attribuées aux ions erbium, ce qui suggère que l'échantillon ne présente que « relativement peu » ou pas de traces de contaminations significatives de métaux de transitions ou d'autres terres rares par exemple.

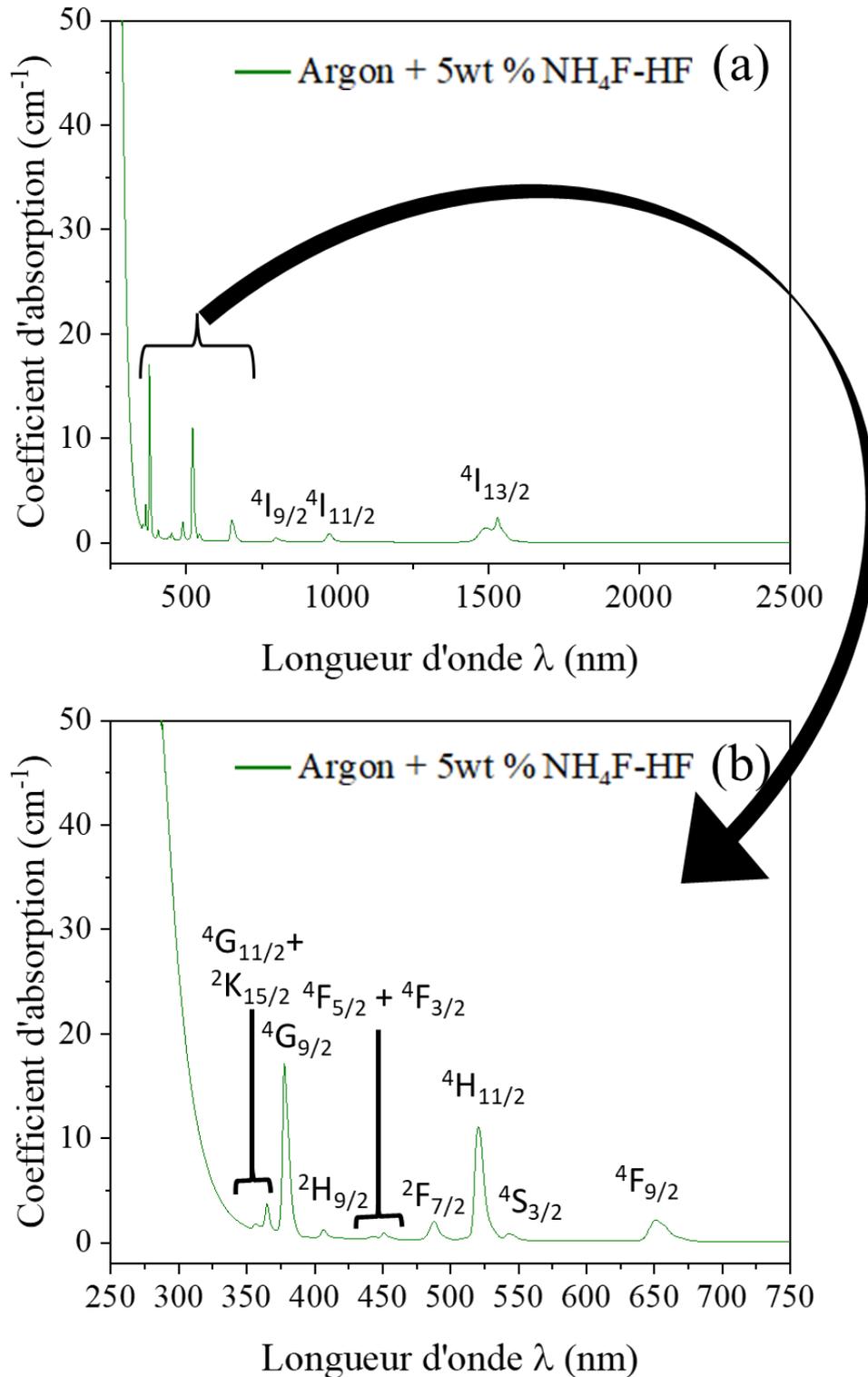


Figure 44: Coefficient d'absorption à partir du niveau fondamental $4I_{15/2}$ de l'échantillon « Argon + 5wt % NH₄F – HF » sur la région (a) 250 – 2500 nm et (b) un agrandissement sur la région 250 – 750 nm.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

La **Figure 13** présente les spectres d'absorption de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ des verres « Argon » (oxyde) et « Argon + 5wt % NH_4F – HF » (oxy – fluoré). Les spectres ont été normalisés par rapport au maximum d'intensité après soustraction de la ligne de base. Les variations spectrales suivantes sont observées suite à l'introduction d'ions F^- :

- Un déplacement de la transition « zéro line » de 1533,6 nm à 1531,1 nm soit 2,5 nm.
- Un élargissement de la transition « zéro line ».
- Une augmentation significative de l'absorption dans la région 1450 nm – 1530 nm.
- Un élargissement de la largeur à mi – hauteur du spectre.

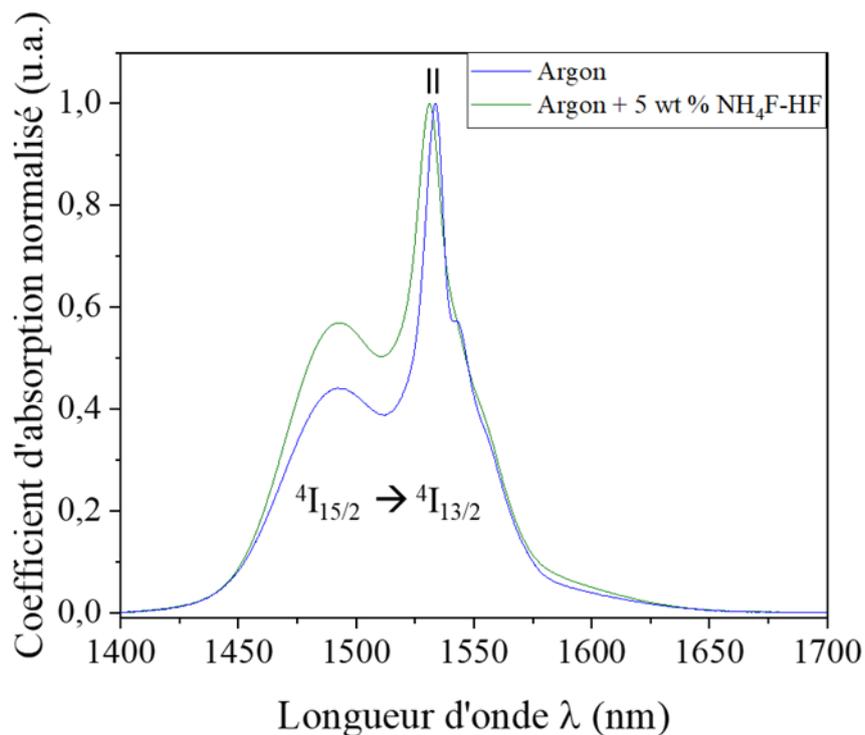


Figure 14: Spectres d'absorption correspondant à la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} des verres « Argon » et « Argon + 5 wt % NH_4F – HF ». Cette figure illustre l'effet d'un éclatement différent du champ cristallin d'un verre oxyde (« Argon ») et d'un verre oxy – fluoré (« Argon + 5 wt % NH_4F – HF »).

D'un point de vue spectroscopique, ces différences peuvent traduire un élargissement homogène, généralement appelé Γ_{hom} qui traduit l'effet du champ cristallin créé par les ligands sur l'ion lanthanide Er^{3+} . La présence de fluor modifie l'éclatement des niveaux Stark en raison d'un couplage électron – phonon plus faible. On rappelle que l'énergie de phonon des composés oxydes $\text{GaO}_{3/2}$ et GeO_2 sont respectivement $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ alors que pour un composé fluoré, l'énergie de phonon est généralement moins élevée. Les variations spectrales observées peuvent également suggérer un environnement différent des ions terres rares Er^{3+} au sein des verres oxydes et du verre oxy – fluoré.

iii. Section efficace d'absorption

Afin d'étudier les propriétés spectroscopiques des verres, il est préférable de comparer les valeurs des sections efficaces d'absorption des ion Er^{3+} des différents échantillons. En effet, cette quantité tient compte du nombre d'ions émetteurs par centimètre cube dans la matrice vitreuse. Son expression s'écrit de la façon suivante :

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\alpha_{abs}(\lambda)}{N_{Er^{3+}}} \quad (Eq. 3)$$

Avec $\sigma_{abs}(\lambda)$ la section efficace d'absorption (cm^2) ; $\alpha_{abs}(\lambda)$ le coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ (cm^{-1}) et enfin $N_{Er^{3+}}$ le nombre d'ions Er^{3+} par centimètre cube (cm^{-3}). Le **Tableau 5** ci-dessous regroupe le nombre d'ions par centimètre cube, les coefficients d'absorption mesurés après soustraction de la ligne de base ainsi que des sections efficaces d'absorption au maximum de la « zéro line » dans le domaine spectral du proche infrarouge, c'est – à – dire les transitions ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (~ 977 nm) et ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (~ 1533 nm). Ces transitions présentent un intérêt puisqu'il s'agit respectivement des longueurs d'onde de pompage et d'amplification très souvent étudiées dans le cas de la modélisation d'un système laser à 3 niveaux [7]. Les sections efficaces d'absorption restent similaires pour chacune des compositions étudiées aux incertitudes de mesures près. Cela indique que les ions Er^{3+} adoptent des sites comparables. Les valeurs obtenues sont comparables avec les valeurs retrouvées dans la littérature [18], [19]. Par exemple, Petit *et al.* [18] ont reporté des valeurs de sections efficaces d'absorption égales à $\sigma_{abs} = 1,76 \cdot 10^{-21} cm^{-1}$ et $\sigma_{abs} = 5,87 \cdot 10^{-21} cm^{-1}$ pour les transitions ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ respectivement dans des verres borophosphates de niobium contenant $5,2 \cdot 10^{19}$ ions $Er^{3+} \cdot cm^{-3}$.

Tableau 5: Mesure du coefficient d'absorption α_{abs} (cm^{-1}) et calcul de la section efficace d'absorption (cm^2) des transitions infrarouges ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ au maximum de la longueur d'onde d'absorption (zéro line) de chaque transition. La longueur d'onde à laquelle le coefficient d'absorption est présenté dans le Tableau 5 est également reportée.

Labels	Nombre d'ions Er^{3+} (10^{20} ions/ cm^3) (Concentration théorique)	Transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$		Transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	
		α_{abs} (cm^{-1})	σ_{abs} ($10^{-21} cm^2$) $\pm 10 \%$	α_{abs} (cm^{-1})	σ_{abs} ($10^{-21} cm^2$) $\pm 10 \%$
Air	$2,76 \pm 0,3$	$\lambda = 977,5$ nm $\alpha_{abs} = 0,77$	$2,8 \pm 0,3$	$\lambda = 1533,64$ nm $\alpha_{abs} = 2,65$	10 ± 1
Argon	$2,73 \pm 0,3$	$\lambda = 978,78$ nm $\alpha_{abs} = 0,82$	$3,0 \pm 0,3$	$\lambda = 1533,64$ nm $\alpha_{abs} = 2,79$	10 ± 1
Argon + 5 wt % $NH_4F - HF$	$2,70 \pm 0,4$	$\lambda = 974,47$ nm	$2,9 \pm 0,3$	$\lambda = 1531,17$ nm	$8,9 \pm 0,9$

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

		$\alpha_{abs} = 0,77$		$\alpha_{abs} = 2,41$	
--	--	-----------------------	--	-----------------------	--

D'autre part, il peut être intéressant de regarder comment la largeur à mi – hauteur évolue. Cette dernière peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$\Delta\lambda = \int \frac{\alpha(\lambda)d\lambda}{\alpha_{pic}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec $\Delta\lambda$ la largeur à mi – hauteur de la section efficace de la bande d'absorption ; $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ ; α_{pic} la valeur du coefficient d'absorption au maximum d'intensité de la bande. Les valeurs de $\Delta\lambda$ sont reportées dans le **Tableau 6** ci – dessous. Les largeurs à mi – hauteurs des transitions ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ varient peu entre les échantillons « Air » et « Argon ». Cependant, l'introduction d'agents déshydratants fait augmenter la largeur à mi – hauteur $\Delta\lambda$ de manière significative de ~ 51 à ~ 64 nm. Cet éclatement peut être corrélé à un éclatement des composantes Stark ou l'existence de plusieurs sites Er^{3+} dans la matrice dues à l'introduction d'ions F⁻ dans la matrice.

Tableau 6: Largeurs à mi – hauteurs des sections efficaces correspondant aux transitions ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

	Transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	Transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$
Air	$\lambda = 978 \text{ nm}$ $\Delta\lambda = 25,26 \pm 4 \text{ nm}$	$\lambda = 1534 \text{ nm}$ $\Delta\lambda = 50,68 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$
Argon	$\lambda = 978,78 \text{ nm}$ $\Delta\lambda = 24,72 \pm 2 \text{ nm}$	$\lambda = 1533,64 \text{ nm}$ $\Delta\lambda = 53,18 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$
Argon + 5 wt % NH₄F – HF	$\lambda = 974,47 \text{ nm}$ $\Delta\lambda = 27,17 \pm 2 \text{ nm}$	$\lambda = 1531,17 \text{ nm}$ $\Delta\lambda = 63,52 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$

B. Spectroscopie d'émission dans le proche IR

i. Dispositif expérimental

Les spectres d'émission ont été collectés en collaboration avec Dr. V.A.G Rivera au COPL à l'aide d'un spectrofluorimètre Nanolog de Horiba Jobin Yvon équipé d'un détecteur photomultiplicateur Hamamatsu NIR – PMT module et d'un photomultiplicateur R2658 (PMT) pour la région visible. Une diode laser émettant à 980 nm à puissance variable est utilisée comme source d'excitation. Le faisceau est ensuite collimaté sur la surface de l'échantillon avec une lentille focale de 10 mm. La largeur de la fente spectrale était de 3 nm pour l'émission et les données acquises ont été corrigées par les facteurs instrumentaux. Le signal d'émission résolu dans le temps a été mesuré par un photomultiplicateur couplé

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

au système Nanolog après excitation à 980 nm provenant d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) cadencé à 10 Hz.

Les spectres de photoluminescence comparant simultanément l'intensité des transitions ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~ 977 nm) et ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~1533 nm) ont été enregistrés au sein de l'ICMCB. Pour cela, un spectromètre confocal micro-Raman LabRAM HR Evolution (Horiba Jobin Yvon) équipé d'un détecteur NIR IGA refroidi à -100 °C a été utilisé en utilisant une radiation de 532 nm provenant d'une diode laser (puissance de sortie = 20 mW). Le faisceau laser incident a été focalisé sur l'échantillon à travers un microscope avec un objectif 50x (NA = 0,50 ; Olympus). La lumière diffusée a ensuite été dispersée par un système de réseau de 300 traits.mm⁻¹. Trois mesures par échantillons ont été collectées afin de vérifier l'homogénéité des mesures. La moyenne de ces trois mesures a ensuite été réalisée.

ii. Spectroscopie d'émission

Les spectres d'émission correspondant à la transition électronique ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ mesurés dans la gamme spectrale 1400 nm – 1750 nm après une excitation à $\lambda_{exc.} = 980$ nm sont présentés sur la **Figure 15**. L'échantillon « Air » présente l'intensité la plus faible de ~ 14517 coups alors que les spectres correspondants aux échantillons « Argon » et « Argon + 5wt % NH₄F – HF » présentent une intensité similaire et environ ~2 fois plus importante par rapport à l'échantillon « Air ». On rappelle que ces verres présentent une section efficace d'absorption similaire (**Tableau 5**). L'effet de la variation d'intensité provient donc uniquement d'une modification des transferts énergétiques entre les niveaux énergétiques. Ces mesures ont été reproduites par micro – luminescence à l'ICMCB en focalisant une diode laser à la surface des échantillons massifs polis après une excitation à $\lambda_{exc.} = 532$ nm.

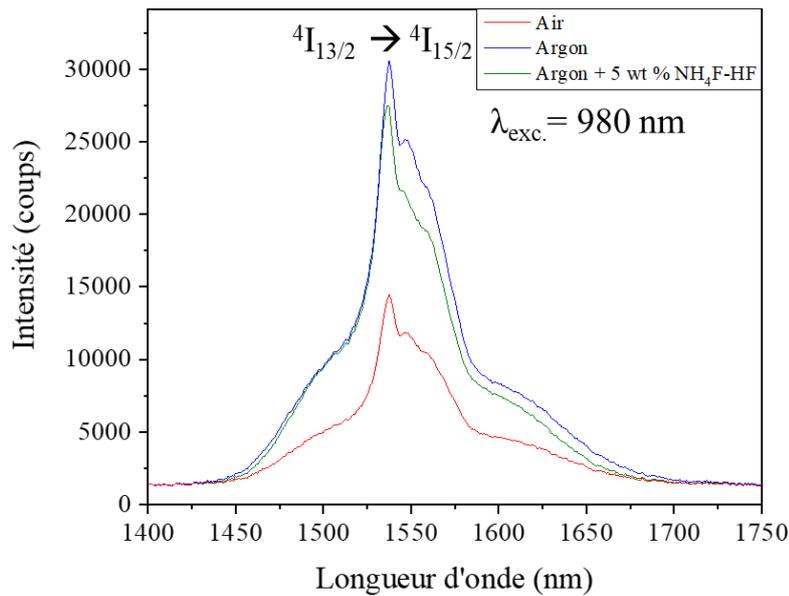


Figure 15: Spectres d'émission caractéristiques de la transition électronique ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ après une excitation à 980 nm avec une diode focalisée sur les échantillons de verre avec la même puissance dans les mêmes conditions expérimentales.

La **Figure 16** présente les niveaux énergétiques mis en jeu dans le but d'interpréter les variations d'intensité observées. L'excitation à $\lambda_{exc.} = 980$ nm donne lieu à une absorption correspondant à la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. À partir du niveau ${}^4I_{11/2}$, deux principaux phénomènes peuvent survenir pour peupler le niveau ${}^4I_{13/2}$ donnant lieu à la transition radiative ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Il s'agit d'une émission radiative qui correspond à la transition électronique ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($\sim 2,8 \mu\text{m}$) ou une désexcitation non radiative (N.R) dues à la présence de groupements OH. Une fois le niveau ${}^4I_{13/2}$ peuplé, les électrons peuvent revenir vers le niveau fondamental ${}^4I_{15/2}$. Comme le montre la **Figure 16**, l'écart énergétique entre les niveaux ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{15/2}$ est résonant avec l'énergie des niveaux vibrationnels des groupements hydroxyles représentés par un éclair jaune sur le schéma (résonance à deux phonons). Par conséquent, plus la quantité d'impuretés de type OH est importante dans le matériau, plus les désexcitations non radiatives à deux phonons à partir du niveau ${}^4I_{13/2}$ sont probables. Ce phénomène permet donc d'expliquer l'intensité d'émission plus importante pour les verres contenant très peu de groupement hydroxyle. En d'autres termes, lorsque qu'il n'y pas d'impuretés de type OH, seules les transitions radiatives surviennent.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

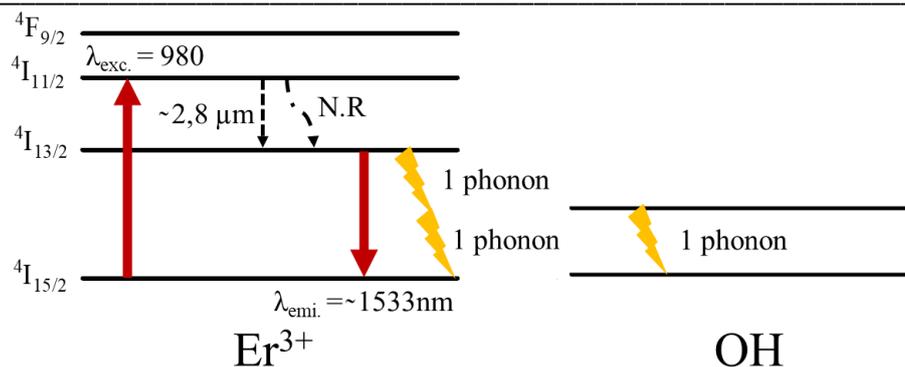


Figure 16: Niveaux d'énergie électroniques simplifiés des ions Er^{3+} .

Dans le but d'illustrer ce phénomène, on a fait le choix de mesurer simultanément l'intensité des transitions ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 977 \text{ nm}$) et ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 1533 \text{ nm}$). En effet, comme le montre la **Figure 17**, l'écart d'énergie entre les niveaux ${}^4\text{I}_{13/2}$ et ${}^4\text{I}_{11/2}$ est directement résonant (1 phonon) avec les niveaux vibrationnels des groupements hydroxyles alors que la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ est résonant à deux phonons. Par conséquent, la présence des groupements OH dans la matrice vitreuse devrait impacter la transition ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ en favorisant la désexcitation N.R. comparativement à la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

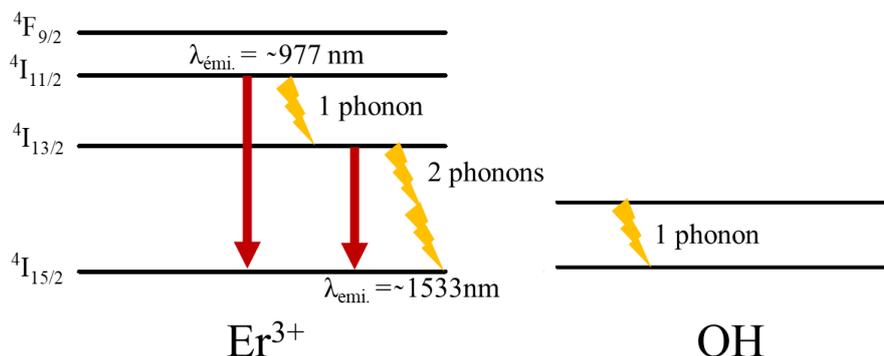


Figure 17: Diagramme d'énergie illustrant les extinctions de luminescence des désexcitations des niveaux ${}^4\text{I}_{11/2}$ et ${}^4\text{I}_{13/2}$ à 1 et 2 phonons dues à la présence de groupements hydroxyles.

La **Figure 18** présente les transitions ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 977 \text{ nm}$) et ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 1533 \text{ nm}$) de l'échantillon « Argon » avec une excitation à $\lambda = 532 \text{ nm}$. La partie du spectre située aux hautes longueurs d'onde, c'est-à-dire supérieure à $\sim 1570 \text{ nm}$ est atténuée, car ce domaine correspond à la limite de détection du détecteur. De plus, les spectres n'ont pas été corrigés par les facteurs instrumentaux.

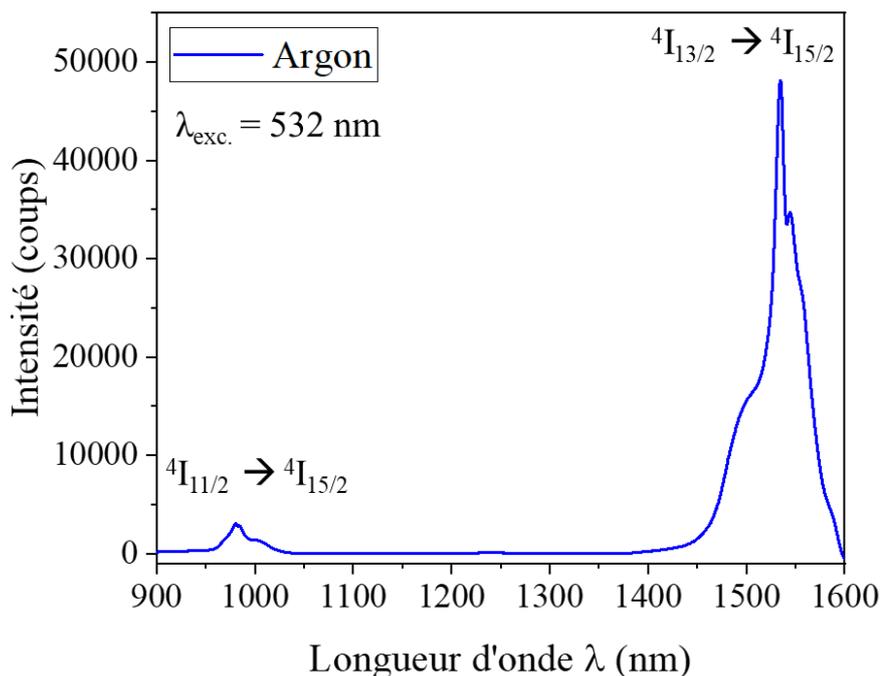


Figure 18: Spectre de fluorescence de l'échantillon « Argon » présentant les transitions électroniques des ions Er^{3+} correspondant aux transitions ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~ 977 nm) et ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~ 1533 nm) après une excitation à 532 nm.

L'évolution du ratio des intensités des transitions électroniques ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~ 977 nm) et ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~ 1533 nm) après une excitation à $\lambda_{exc.} = 532$ nm est reporté à la **Figure 19**. Le ratio de l'intensité des transitions ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} / {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ diminue de $\sim 9,75$ pour le verre « Air » jusqu'à environ $\sim 3,75$ pour les verres « Argon » et « Argon + 5wt % $NH_4F - HF$ ». L'évolution de ce ratio peut donc directement être corrélée avec la présence des groupements hydroxyles dans la matrice en accord avec le raisonnement explicité plus haut. En d'autres termes, la diminution de ce ratio suggère que l'intensité de la transition ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ augmente lorsque la concentration en OH diminue. Cela traduit une forte diminution de la désexcitation N.R à 1 phonon causée par les groupements hydroxyles entre le niveau ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{13/2}$. Ce résultat suggère donc des évolutions importantes des durées de vie des niveaux excités. Il faut également considérer l'effet de la présence des ions F^- dans la matrice vitreuse qui impacte les énergies de phonon et donc les propriétés spectroscopiques.

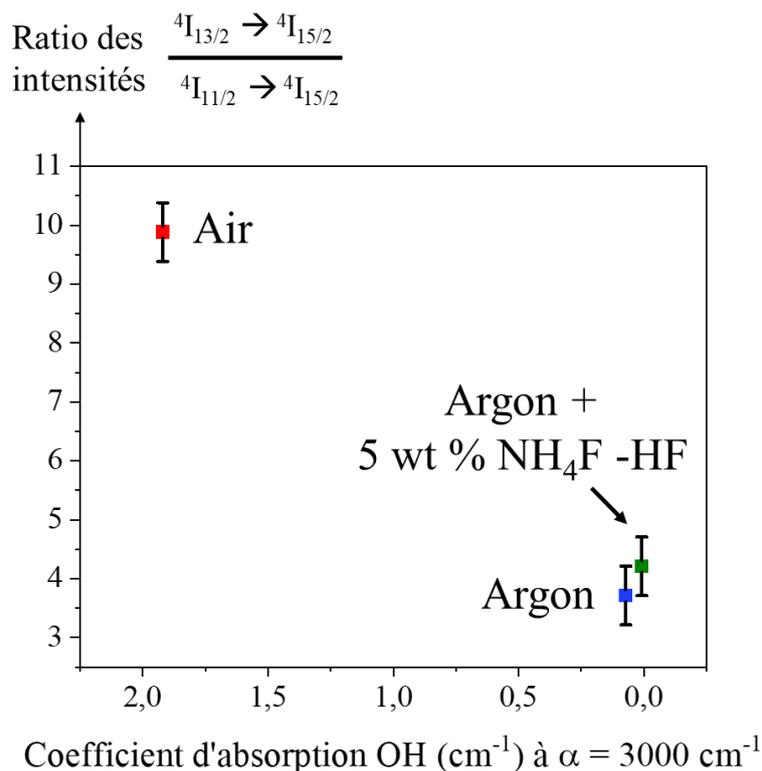


Figure 19: Évolution du ratio d'intensité des transitions électroniques ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

C. Durées de vie dans le proche IR

Cette section se propose d'examiner les durées de vie de fluorescence des différents niveaux ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{11/2}$. Après excitation des matériaux par une intensité lumineuse, l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence suit une décroissance exponentielle fonction de la durée de vie τ_{rad} du niveau émetteur. Généralement, lorsque la terre rare se situe dans plusieurs environnements, la courbe de déclin expérimentale suivra une évolution multi – exponentielle. Par exemple, 3 sites de TR différents pourront être modélisés par la loi suivante composée d'une série de 3 exponentielles :

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Dans notre cas, une loi mono – exponentielle est suffisante pour modéliser les courbes de déclin de photoluminescence obtenus pour les transitions ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. La **Figure 20** ci – dessous présente les déclin expérimentaux et les simulations respectives obtenues par une loi mono – exponentielle pour la transition électronique ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Les durées de vie obtenues pour les transitions ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ainsi que les paramètres de simulation sont regroupés dans le **Tableau 7**.

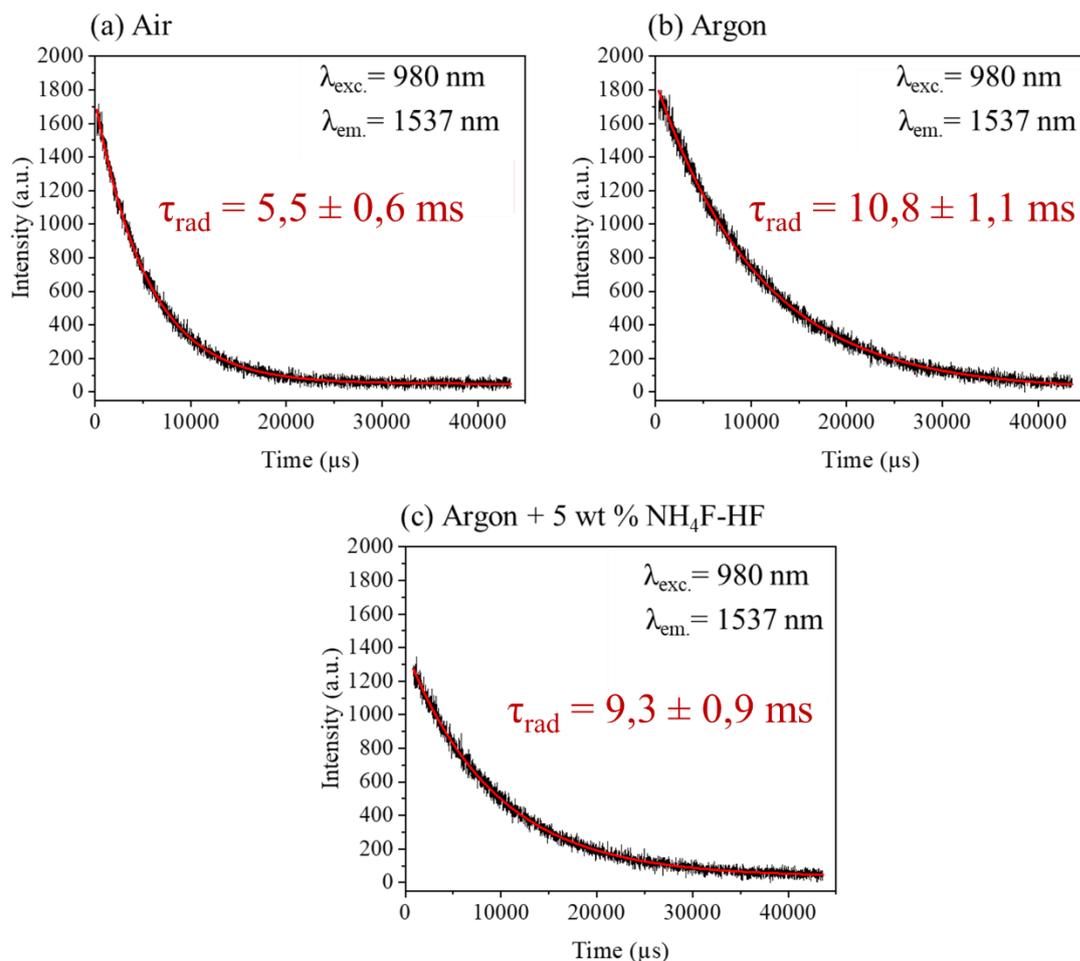


Figure 20: Durées de vie radiatives pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~1537 nm) en fonction du procédé d'élaboration mesurés sur le même équipement dans des conditions expérimentales identiques.

Tableau 7: Durées de vie modélisées par une loi mono-exponentielle des transitions électroniques ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Labels	${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~1000 nm)		${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~1537 nm)	
	A ₁	τ _{rad} (μs) ± 10 %	A ₁	τ _{rad} (ms) ± 10 %
Air	909	122 ± 12	1684	5,5 ± 0,6
Argon	1522	161 ± 16	1840	10,8 ± 1,1
Argon + 5 wt % NH ₄ F - HF	1097	198 ± 20	1359	9,3 ± 0,9

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

La durée de vie de fluorescence ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ est multipliée par un facteur ~ 2 lorsque la concentration en groupements hydroxyles est réduite pour les échantillons « Argon » et « Argon + 5 wt % $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ » comparativement à l'échantillon « Air ». La durée de vie de fluorescence ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ s'allonge également de $\sim 122,8 \mu\text{s}$ à de $\sim 198,1 \mu\text{s}$ lorsque la concentration en groupements OH est réduite pour les échantillons « Argon » et « Argon + 5 wt % $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ » comparativement à l'échantillon « Air ». On rappelle que la durée de vie de fluorescence est cependant toujours inférieure à la durée de vie du niveau d'énergie considéré puisque la durée de vie du niveau considéré prend en compte les phénomènes de désexcitation non radiatifs (N.R.) selon la relation (**Chapitre 1.5.C**) :

$$\frac{1}{\tau_{fluo}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{N.R.}} \quad (\text{Eq. 5})$$

L'allongement significatif des durées de vie τ_{fluo} lorsque la concentration en groupement hydroxyle diminue démontre la diminution des probabilités de désexcitation non radiatifs et donc une augmentation de $\tau_{N.R.}$.

Le **Tableau 8** regroupe les durées de vie de fluorescence correspondant à la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) pour différentes matrices de verres (oxydes, fluorées, *etc.*) également étudiés pour des applications dans le domaine spectral infrarouge. Dans des matériaux non purifiés en groupement hydroxyle, Yoshimoto *et. al* [20] ont par exemple reporté des durées de vie de fluorescence d'environ ~ 6 ms dans des verres similaires $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ dopés avec 25 % molaire de Er_2O_3 . Dans les verres germano – tellurites de plomb [21] ou germanates [22], [23], les durées de vie reportées se situent autour entre 4 – 6 ms. Les valeurs observées dans la littérature sont donc comparables à la durée de vie de l'échantillon mesurée de l'échantillon élaboré sous air. **Les verres « Argon » et « Argon + 5 wt % $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ » présentent ainsi des durées de vie supérieures à celles reportées dans la littérature ce qui met en exergue l'effet positif de la réduction des groupements hydroxyles dans la matrice gallate.**

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Tableau 8: Durée de vie de fluorescence correspondant à la transition ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ dans diverses matrices vitreuses.

Matrice	Systèmes vitreux	Concentration en ions Er^{3+} (% molaire)	τ_{rad} (ms) ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	Réf
Oxydes / Oxy – fluorées	$Ga_2O_3 - GeO_2 - BaO - TR_2O_3$ (TR = La, Y)	1,0	5,5 – 10,8	-
	$Ga_2O_3 - La_2O_3$	0,5 – 25	1,0 – 6,0	[20]
	$CaO - Ga_2O_3 - BaF$	1,0	3,4 – 4	[24]
	$GeO_2 - Ga_2O_3 - BaO - La_2O_3 - Y_2O_3 - NaF$	0,5	5,4 – 5,9	[22]
	$TeO_2 - BaF_2 - La_2O_3 - LaF_3$	0,5 – 6	4,7 – 5,3	[25]
	$GeO_2 - PbO - PbF$	2,5	2 – 4,5	[21]
	$Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$	0,5	0,5 – 4,5	[26]
	$TeO_2 - GeO_2 - ZnO - Y_2O_3 - Na_2O$	0,5	3,9	[27]
Chalcogénures	$Ga - Ge - S$	0,3 – 3 at %	1,5 – 3	[28]
	$Ga - Ge - Se$	0,3 – 3 at %	2 – 3	[28]

D. Étude du processus d'up – conversion

L'up – conversion est un phénomène optique au sein duquel au moins deux photons incidents sont mis en jeu. Ce phénomène est étudié pour l'obtention de lasers émettant dans le domaine du visible puisqu'il permet la conversion de fréquence de photons incidents de moins grande énergie vers des photons d'une énergie plus importante [29]. D'autre part, on dispose actuellement de plusieurs sources laser fonctionnant autour de $\sim 0,98 - 1 \mu m$ basés sur les ions Yb^{3+} ou Nd^{3+} ce qui facilite l'étude de ces phénomènes pour l'obtention de lumière visible. Les spectres obtenus et l'attribution des niveaux d'énergie pour les trois échantillons sont présentés à la **Figure 21** pour une excitation à $\lambda_{exc.} = 980 \text{ nm}$. Une émission intense est observée dans le domaine spectral $537 \text{ nm} - 574 \text{ nm}$ (couleur verte) correspondant à la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Deux transitions supplémentaires sont également observées entre $519 \text{ nm} - 537 \text{ nm}$ et $640 \text{ nm} - 690 \text{ nm}$ correspondant respectivement aux transitions ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

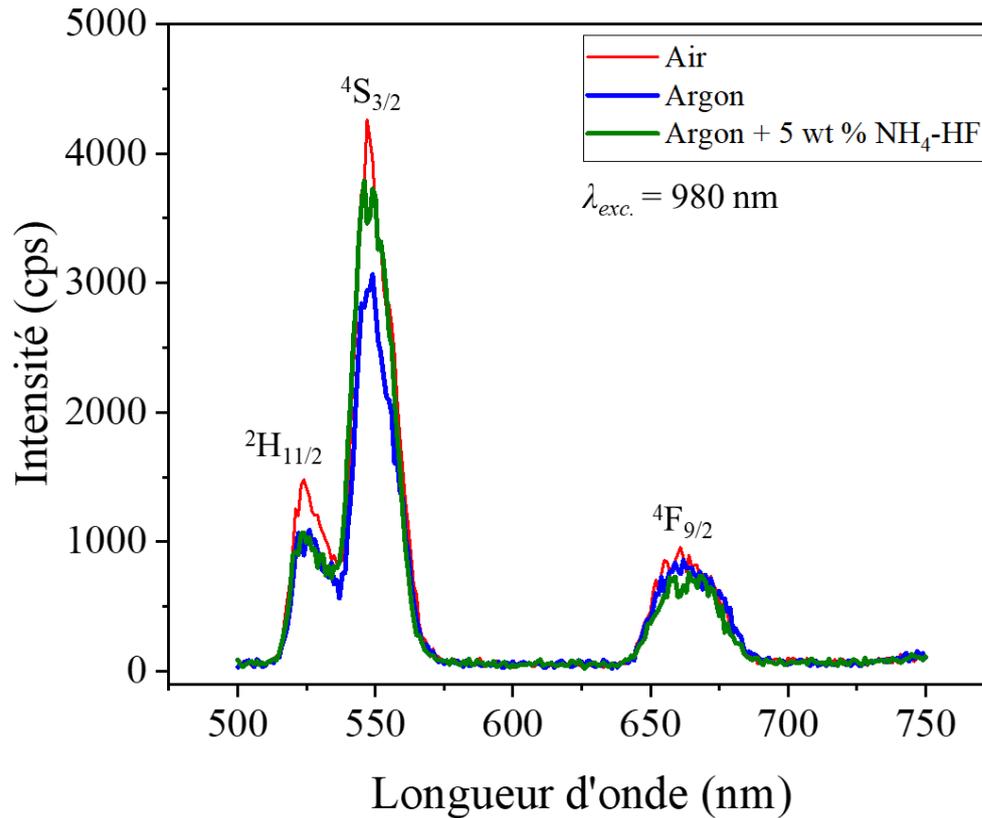


Figure 21: Spectres d'émission dans le visible des verres gallates dopés aux ions Er^{3+} mesurés sur le même équipement dans des conditions expérimentales identiques.

Pour chacun des spectres, la bande d'émission la plus intense correspond à la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Le phénomène d'up conversion capable de peupler le niveau émetteur peut se produire par deux processus distincts qui sont le transfert d'énergie (ETU pour « Energy Transfer Up conversion ») et d'absorption de l'état excité (ESA pour « Excited State Absorption »). La **Figure 22** décrit chacun des phénomènes observés dans des verres oxy – fluorés aluminates [30]. Pour expliquer ce phénomène, les électrons du niveau fondamental sont excités par l'absorption à 980 nm (GSA pour « Ground State Absorption »). À la suite de cela, plusieurs processus peuvent apparaître, les processus ESA 1 et ESA 2 vont respectivement peupler les niveaux $^4F_{7/2}$ et $^4F_{9/2}$ qui vont donner lieu aux émissions radiatives à $\lambda_{émi.} = 526/547 \text{ nm}$ et $\lambda_{émi.} = 660 \text{ nm}$. Le processus ETU1 peut également avoir lieu donnant lieu aux émissions $\lambda_{émi.} = 526 \text{ nm}$ et 547 nm .

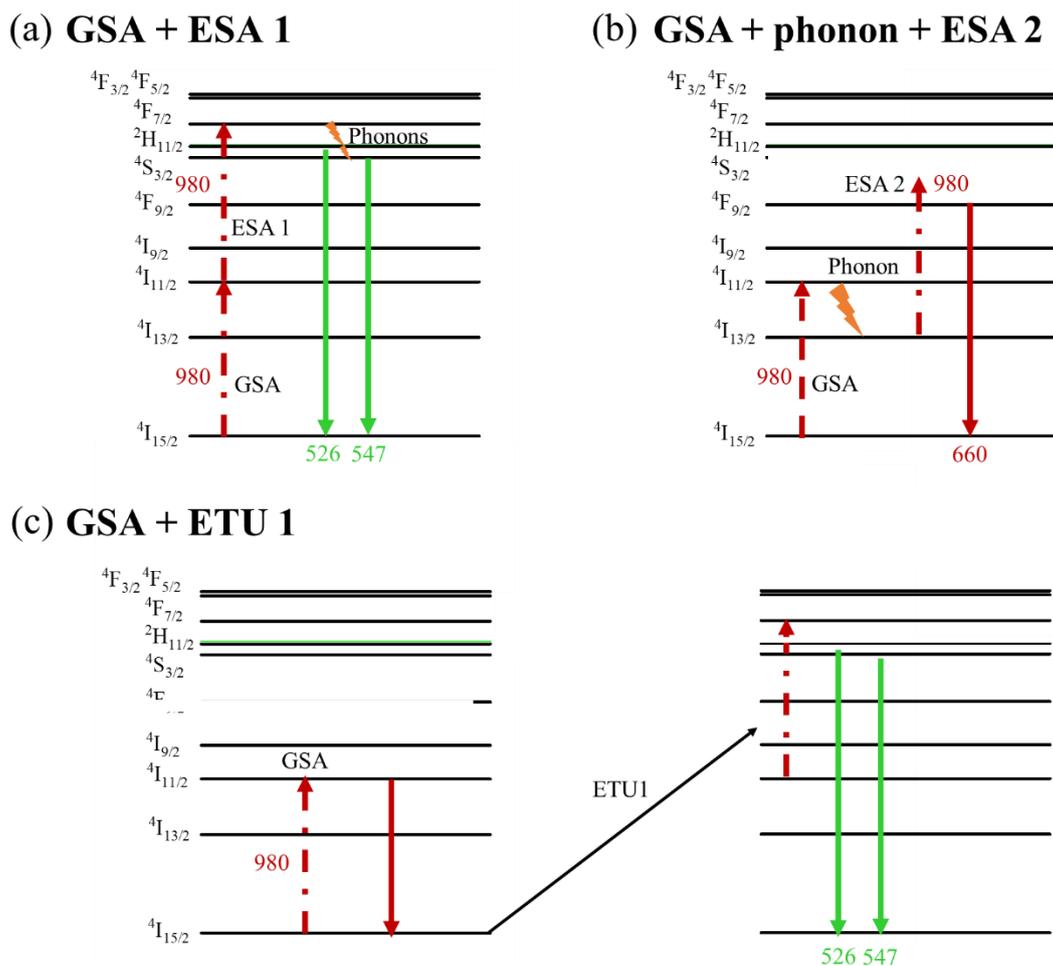


Figure 22: Processus d'addition à deux photons expliquant les émissions après une excitation à une longueur d'onde 980 nm.

On s'est ensuite intéressé aux durées de vie radiatives des transitions ${}^2S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (547 nm) et ${}^2F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (660 nm). Les durées de vie sont regroupées dans le **Tableau 9** ci-dessous. Les courbes de déclin ont été modélisées en utilisant une fonction pouvant être décrite comme la somme de deux exponentielles de la forme $I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$ avec A_1 et A_2 le poids de chacune des contributions. La modélisation avec une fonction mono – exponentielle ne permettait pas de modéliser de façon satisfaisante les courbes de déclin expérimentales. **Les durées de vie des niveaux émetteurs s'allongent lorsque la concentration en groupements hydroxyles diminue dans la matrice vitreuse, ce qui signifie qu'il y a donc moins de transitions non radiatives vers les niveaux inférieurs. Les processus d'additions à deux photons sont donc plus efficaces.**

Tableau 9: Durées de vie radiatives des niveaux électroniques $^2S_{3/2}$ et $^2F_{9/2}$ ainsi que le poids associé à chacune des exponentielles pour les émissions des échantillons obtenus.

Émissions	$^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (547 nm)				$^2F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660 nm)			
	τ_1 (μ s) $\pm 10\%$	A ₁	τ_2 (μ s) $\pm 10\%$	A ₂	τ_1 (μ s) $\pm 10\%$	A ₁	τ_2 (μ s) $\pm 10\%$	A ₂
Air	19 \pm 1,9	647	57 \pm 5,7	263	19 \pm 1,9	521	96 \pm 9,6	218
Argon	22 \pm 2,2	438	69 \pm 6,9	187	22 \pm 2,2	307	133 \pm 13,3	128
Argon + 5 wt % NH₄F – HF	25 \pm 2,5	347	78 \pm 7,8	347	27 \pm 2,7	513	163 \pm 16,3	227

E. Durées de vie dans le moyen IR

i. Introduction

Cette partie se propose de présenter les résultats de photoluminescence obtenus dans la gamme spectrale du moyen IR et d'étudier l'influence de la présence des groupements OH sur ces émissions. Comme mentionné dans le premier chapitre, les émissions dans cette région spectrale sont particulièrement recherchées puisqu'on retrouve les fenêtres de transparence de l'atmosphère terrestre qui autorisent ainsi de nombreuses applications dans notre quotidien. Par exemple, les sources laser émettant autour de 2,8 μ m – 2,9 μ m sont particulièrement étudiés [31]–[33] pour leurs potentiels dans les domaines de santé pour des applications biomédicales en ophtalmologie, dermatologie, dentisterie, biopsie ou encore angioplastie [34]. Ces applications sont rendues possibles par la forte absorption de l'eau, un composant majeur de tout tissu biologique. En fonction du type de tissu cible et de l'application désirée, des mécanismes photochimiques, thermiques, photo ablatifs ou d'ablation induite par plasma seront mis en jeu. Chacun de ces derniers phénomènes nécessite alors des lasers fonctionnant dans différents régimes (continus/pulsés) de puissance ajustable. Les sources fonctionnant dans la gamme spectrale de 3 – 4 μ m trouvent actuellement des applications en spectroscopie, car elles peuvent sonder directement les résonances d'élongations fondamentales des liaisons moléculaires telles que C – H et N – H. Cette caractéristique est très recherchée pour la détection d'une variété de gaz de combustion [35], y compris les hydrocarbures [36] ainsi que divers types de matériaux explosifs (par exemple le trinitrotoluène TNT, le cyclotriméthylènetrinitramine RDX ou encore le tétranitrate de pentaérythritol PETN, etc.) [37]. On s'intéressera dans le cadre des travaux de recherche présentés dans ce manuscrit à la transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (\sim 2,8 μ m).

ii. Dispositif expérimental

Les mesures de durée de vie ont été mesurées en utilisant un oscillateur paramétrique optique (OPO) cadencé à 10 Hz centré à $\lambda_{exc.} = 520$ nm. Les mesures spectres de déclin de photoluminescence ont été collectés avec un oscilloscope numérique (LeCroy Waverunner LT 342) équipé d'un spectrophotomètre

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

de fluorescence Edinburg FL920. La **Figure 23** rappelle le diagramme de Dieke des ions Er^{3+} ainsi que la transition électronique ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ après une excitation à $\lambda_{\text{exc.}} = 520 \text{ nm}$.

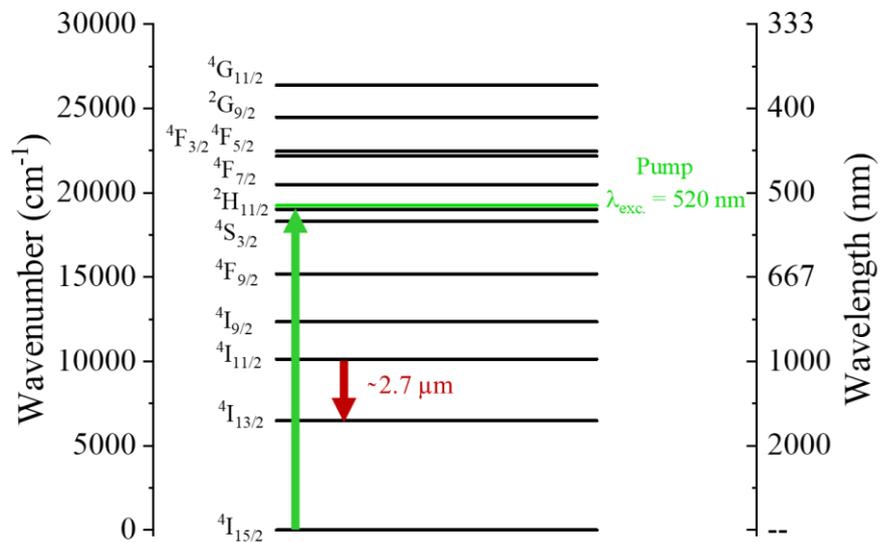


Figure 23: Diagramme de Dieke présentant les niveaux électroniques des verres dopés aux ions Er^{3+} illustrant la transition électronique ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ possible après une excitation du verre à $\lambda_{\text{exc.}} = 520 \text{ nm}$.

iii. Durées de vie

La **Figure 24** présente l'évolution des durées de vie de fluorescence du niveau ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. Chaque spectre a pu être modélisé avec succès avec une courbe mono – exponentielle. On observe l'allongement de la durée de vie radiative de $118 \mu\text{s}$ à $189 \mu\text{s}$ lorsque la concentration de groupements hydroxyles diminue. Les durées de vie sont regroupées dans le **Tableau 10**.

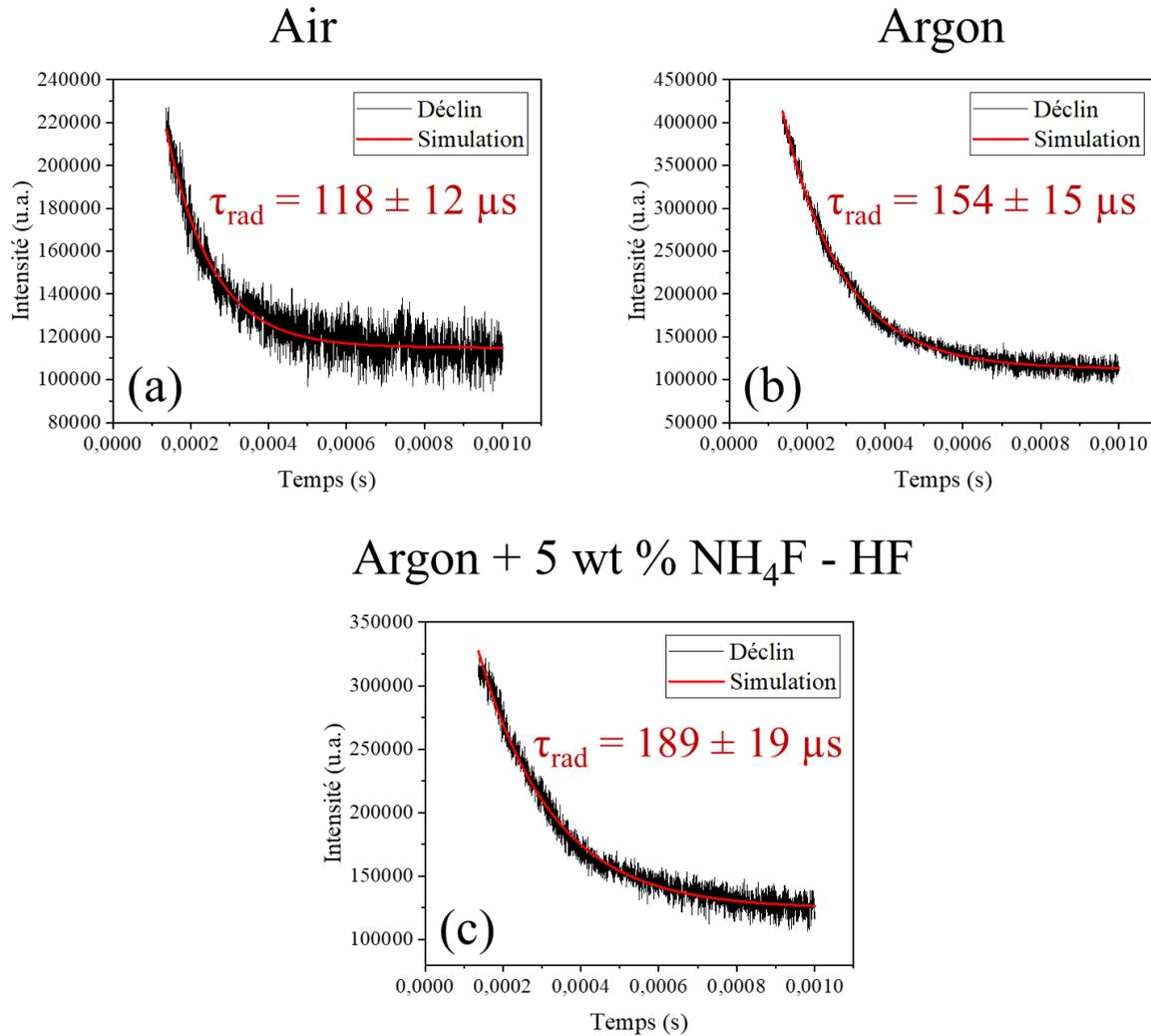


Figure 24: Courbe de décroissance correspondant à l'émission ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ correspondant aux échantillons (a) Air ; (b) Argon ; (c) Argon + 5 wt % NH₄F-HF excités à avec une longueur d'onde égale à $\lambda_{exc.} = 520$ nm cadencée à 10 Hz mesurés sur le même équipement dans des conditions expérimentales identiques et à $\lambda_{émi.} = 2720$ nm.

Tableau 10: Durées de vie modélisées par une loi mono-exponentielle des transitions électroniques ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

Labels	${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	
	A ₁	τ_{rad} (μs) ± 10 %
Air	106653	118 ± 12
Argon	296752	154 ± 15
Argon + 5 wt % NH ₄ F - HF	195810	189 ± 19

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

La diminution de la durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ lorsque la concentration en groupements hydroxyles augmente apparaît logique puisque comme le montre la **Figure 25**, la transition est résonante à un phonon avec les vibrations moléculaires des groupements hydroxyles.

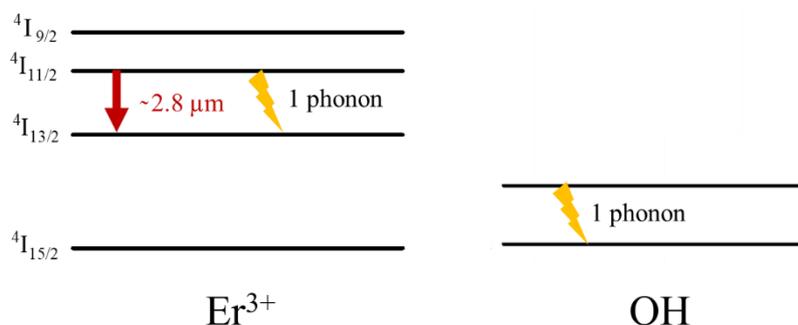


Figure 25: Diagramme d'énergie illustrant l'extinction de luminescence de l'émission du niveau $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ due à la présence de groupements hydroxyles.

Le **Tableau 11** regroupe les durées de vie de fluorescence correspondant à la transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($\sim 2,8 \mu\text{m}$) pour différentes matrices de verres (oxydes, fluorées *etc.*). On observe que les verres étudiés présentent une durée de vie de fluorescence inférieure aux valeurs mesurées sur d'autres verres infrarouges tels que les verres d'oxyde tellurites [38] et gallates [20]. Les valeurs de durée de vie moins importantes peuvent être attribuées à l'énergie de phonon plus élevée de GeO_2 ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) présents dans nos matériaux comparativement aux énergies de phonon de Ga_2O_3 ($\sim 650 \text{ cm}^{-1}$) et TeO_2 ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$). On rappelle que la loi du gap énoncé au **Chapitre 1.5.C** propose que lorsque le nombre de phonons nécessaires à une transition est supérieur à 5, la transition non radiative n'entre pas en compétition avec l'émission radiative correspondant à une transition $4f - 4f$ d'un ion terre rare. Or dans ce cas, l'énergie de phonon de la transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($\sim 2,8 \mu\text{m}$) est de 3676 cm^{-1} inférieure à 5 phonons des oxydes formateurs GeO_2 ($5 \cdot 900 = 4500 \text{ cm}^{-1}$). Ainsi dans ce cas, la transition non radiative entre en compétition avec la transition radiative.

Tableau 11: Durée de vie radiatives correspondant à la transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ dans diverses matrices vitreuses.

Matrice	Systèmes vitreux	Concentration en ions Er^{3+} (% molaire)	τ_{fluo} (ms) $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	Réf
Oxydes / Oxy – fluorées	$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{TR}_2\text{O}_3$ (TR = La, Y)	1,0	0,12 – 0,19	-
	$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$	0,5 – 25	0,33 – 0,92	[20]
	$\text{TeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$	0,5 – 3,5	0,34 – 0,54	[38]

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

	$\text{TeO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$	0,5 – 3,5	0,11 – 0,39	[39]
	$\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$	0,5 – 2,2	0,17 – 0,22	[40]
	$\text{TeO}_2 - \text{BaF}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{LaF}_3$	0,5 – 6	0,36 – 0,46	[41]
	$\text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{YF}_3 - \text{TeO}_2$	1 – 13	0,49 – 0,72	[42]
	$\text{TeO}_2 - \text{ZnF}_2 - \text{NaF}$	1,25	1,1 – 1,9	[43]
Chalcogénure	GeAsGaSe	0,1	0,68	[44]
Fluorée	$\text{ZrF}_4 - \text{ZnF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{YF}_3$	1	2,05	[45]

F. Discussion

D'une part, les efforts effectués en termes de purification des groupements hydroxyles au sein des verres gallates ont été présentés. Pour cela, la mise en place d'un nouveau four de synthèse sous atmosphère inerte (argon) ultra – sèche a été réalisée. On rappelle que le principal défi de ce montage repose plutôt sur la capacité d'élaborer des verres à des températures supérieures à 1500°C plutôt que sur le procédé de purification en lui – même d'ores et déjà démontré dans d'autres matériaux vitreux élaborés à des températures moins élevées [38]. Il a été démontré que le procédé d'élaboration des verres sous atmosphère contrôlée ultra – sèche est reproductible. L'ajout d'agents déshydratants fluorés tels que le bi – fluorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ à hauteur de 5 % massique permet d'éliminer la quasi – totalité des groupements hydroxyles résiduels (< 1 ppm massique de groupement hydroxyle résiduel). Ce résultat est comparable aux résultats obtenus à l'état de l'art sur des matériaux oxydes infrarouges [12], [38]. Par ailleurs, en accord avec les variations de la structure locale examinée par spectrométrie IRTF de réflexion, l'examen des propriétés thermiques, optiques et physico – chimiques ont permis de mettre en exergue la présence résiduelle d'ions fluors dans la matrice qui a pour effet de dépolymériser le squelette gallate. Cependant, cela ne semble pas affecter la stabilité du verre vis – à – vis de la cristallisation malgré des températures caractéristiques ($T_g, T_x, \Delta T$) inférieures puisqu'il a également été démontré la capacité de mise en forme de préformes optiques conduisant à la fabrication de fibres optiques mono – indices de verres oxy - fluorés. Toutefois, le polissage de la surface extérieure des préformes sera nécessaire afin de limiter les pertes par diffusion à l'interface air – verre de la fibre.

D'autre part, l'effet des groupements hydroxyles sur les propriétés spectroscopiques des verres dopés aux ions Er^{3+} a été examiné. Un allongement significatif des durées de vie dans le domaine spectral infrarouge a permis de mettre en exergue l'influence de groupements hydroxyles sur les propriétés

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

d'émission et de déclin de photoluminescence en favorisant les désexcitations non radiatives. Dans le domaine du proche IR, les groupements hydroxyles favorisent l'extinction des émissions en raison de pertes non radiatives à 2 ou 3 phonons correspondant aux transitions électroniques ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. La mesure des durées de vie a permis de montrer que la réduction des groupements OH permet de doubler la durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ de ~ 5 ms à ~ 10 ms. **Ce résultat dépasse largement l'état de l'art actuel sur les matériaux oxydes.** Similairement, la durée de vie du niveau ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ augmente de ~ 123 μ s à ~ 198 μ s après l'élimination des groupements hydroxyles. La durée de vie obtenue est inférieure à ce que l'on retrouve dans la littérature en raison de l'énergie de phonon élevée de GeO_2 favorisant les désexcitations non radiatives (loi du gap). En guise d'illustration, est présentée sur la **Figure 26** l'évolution des durées de vie correspondant aux transitions ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ en fonction du coefficient d'absorption OH à $3,3$ μ m. **On observe en particulier l'allongement significatif des durées de vie de fluorescence radiatives lorsque la concentration en groupement OH diminue.**

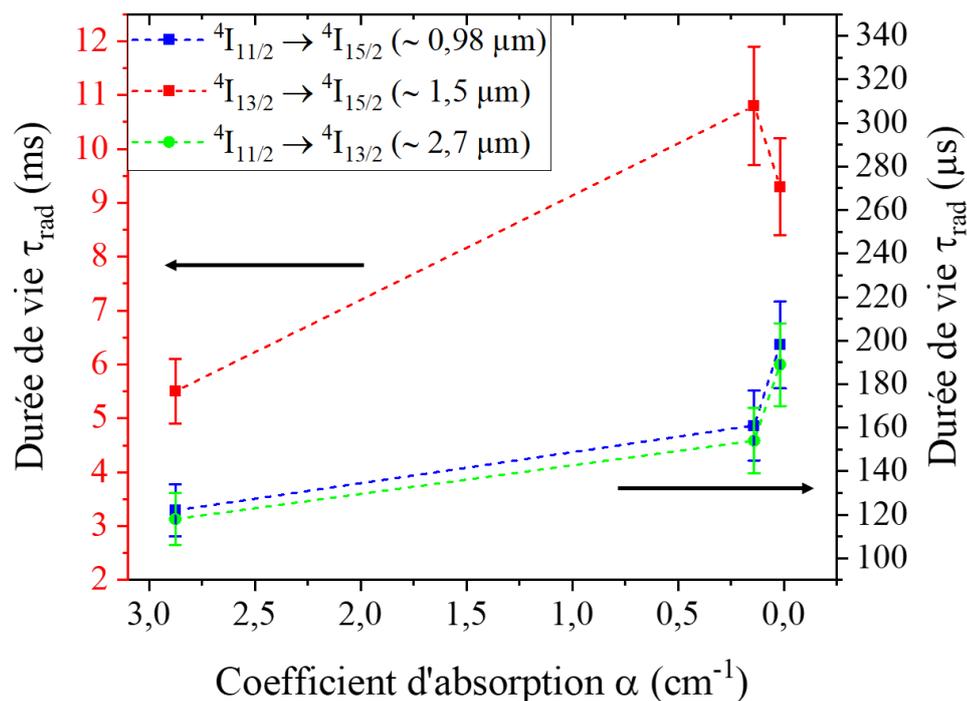


Figure 26: Évolution des durées de vie radiatives en fonction du coefficient d'absorption α à $3,3$ μ m.

4. Fibres optiques cœur – gaine conventionnelles

Une attention particulière a donc été portée sur les compositions chimiques et les propriétés physico – chimiques des matériaux sélectionnés ainsi que sur les phénomènes pouvant survenir lors du procédé d'étirage afin de minimiser les pertes optiques par diffusion au sein des fibres. Les principaux aspects sont présentés ci – dessous :

- Le coefficient de dilatation thermique
- La viscosité (*i.e.* la température de fibrage)
- L'inter – diffusion des éléments
- La qualité de l'interface cœur – gaine
- La stabilité des compositions sélectionnées vis – à – vis de la cristallisation

A. Procédé coulée dans tube (built – in – casting)

Dans cette partie, les premiers résultats obtenus pour la fabrication de fibres optiques élaborées par le procédé de coulée – dans – tube développé initialement par Dr. Guérineau au COPL à l'Université Laval pour des compositions similaires de verres gallo – germanates. Le procédé coulée – dans – tube permet généralement la fabrication de fibres multi – modes (MMFs pour « Multi – Modes Fibers ») à gros cœur, c'est – à – dire supérieure à une trentaine de microns. Les MMFs ont la caractéristique de transporter plusieurs modes de propagation. Cependant, on rappelle que du fait de leur dispersion intermodale (**Chapitre 1.2.F**), on observe généralement un étalement temporel du signal proportionnel à la longueur de la fibre. Par conséquent, les MMFs sont utilisées uniquement pour des bas débits ou des courtes distances [46]. En termes de fabrication, une des difficultés majeures pour la mise en place du procédé BiC pour les compositions riches en Ga_2O_3 provient de la nécessité de recourir à de hautes températures de fusion bien supérieures à 1500°C afin d'atteindre une faible viscosité. Ainsi, dans cette partie, le choix des compositions sélectionnées est tout d'abord discuté d'un point de vue expérimental. Ensuite, les propriétés thermiques et optiques de ces compositions sont exposées pour finalement présenter la préforme cœur – gaine puis la fibre obtenue.

i. Choix des compositions

a. Choix des dopants

Dans l'optique d'étudier ultérieurement les propriétés d'amplification d'un système à 3 ou 4 niveaux [47] dans ces fibres optiques, on a fait le choix d'introduire le couple d'éléments terres rares erbium – ytterbium ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) comme éléments actifs au sein de la composition de cœur pour des applications dans le domaine IR. Outre les phénomènes envisageables d'amplification, plusieurs études [48]–[54] ont rapporté que ce couple de TR apparaît également particulièrement adapté pour les transitions infrarouges et notamment la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ autour de $\sim 2,7 \mu\text{m} - 2,8 \mu\text{m}$. En effet, comme le montre la **Figure 27**, le niveau d'énergie électronique ${}^2\text{F}_{5/2}$ des ions Yb^{3+} est résonant avec le niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} . Cela est particulièrement recherché puisque lors d'un pompage classique à $\lambda_{exc.} = 980 \text{ nm}$ dans une fibre présentant une section efficace d'absorption importante en ions Yb^{3+} (c'est – à – dire une concentration en Yb^{3+} par centimètre cube élevée) permet de peupler le niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} par un processus de transfert d'énergie (ET1 la **Figure 27**) [55] ce favorise l'observation de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ autour de $\sim 2,7 \mu\text{m} - 2,8 \mu\text{m}$.

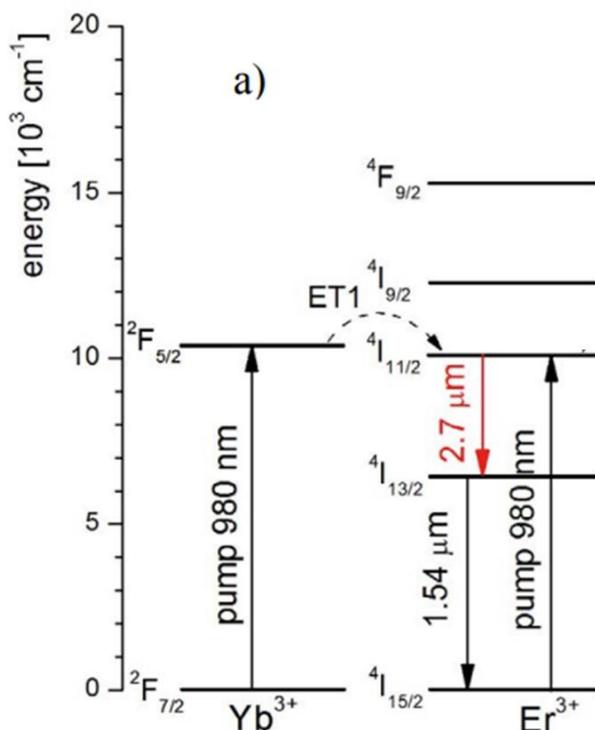
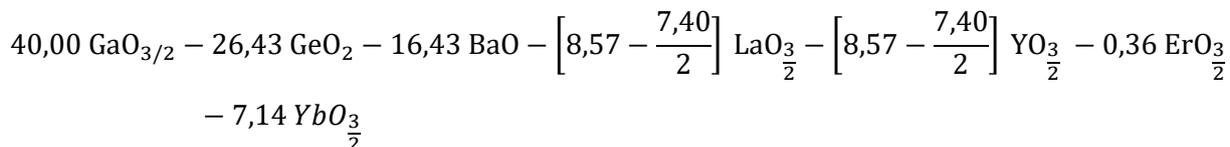


Figure 27: Niveaux électroniques des ions Yb^{3+} et Er^{3+} et transferts d'énergie (ET1) des ions Yb^{3+} vers Er^{3+} possibles dans le cas d'un pompage à 980 nm [54].

b. Choix de la matrice hôte

L'élaboration de préformes cœur – gaine nécessite que chacune des compositions présente une température/viscosité optimale lors de la coulée. La fabrication de la préforme cœur – gaine est réalisée sous air. Pour la composition de cœur, on a fait le choix de continuer de travailler avec la composition gallate « 8,5 $\text{LaO}_{3/2}$ – 8,5 $\text{YO}_{3/2}$ » étudiées au cours du **Chapitre 2**. Les éléments terres rares La^{3+} et Y^{3+} ont été substitués en pourcentage équimolaire par le couple $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dans les proportions suivantes données en pourcentage cationique molaire:



La composition de gaine sélectionnée est une composition germano – gallate ($\text{GeO}_2 > \text{GaO}_{3/2}$) qui a été choisie pour sa capacité de mise en forme aisée comme fibre optique mono – indice de façon reproductible. Par ailleurs, on rappelle que la fabrication de fibres cœur – gaine nécessite un indice de réfraction du verre de cœur supérieur à celui de la gaine. Avant l'élaboration de ces compositions, on peut supposer que c'est le cas puisque la présence d'oxyde de gallium en quantité importante a généralement pour effet, dans une matrice présentant les mêmes cations intermédiaires/modificateurs,

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

d'augmenter l'indice de réfraction comparativement à des compositions germanates [56]. Les compositions de cœur et de gaine sont présentées dans le **Tableau 12** ci – dessous.

Tableau 12: Compositions théoriques données en pourcentage cationique molaire (cat mol %) pour le développement de fibres optiques cœur – gaine par la méthode de coulée – dans – tube.

		Composition théoriques (cat mol %)						
		GaO _{3/2}	GeO ₂	BaO	LaO _{3/2}	YO _{3/2}	ErO _{3/2}	YbO _{3/2}
Coeur		40,00	26,43	16,43	4,82	4,82	0,36	7,14
Gaine		25,00	50,01	12,50	0,00	12,50	0	0

Il apparaît important de rappeler que pour la fabrication de préformes cœur – gaine par la méthode BiC, les températures de fusion (T_F) des matériaux constituent un paramètre critique. Pour les compositions retenues, les T_F sont égales à $\sim 1550^\circ\text{C}$ et à $\sim 1650^\circ\text{C}$ pour la gaine et le cœur respectivement. Ces températures apparaissent donc adaptées puisque réguler le four à une température de $\sim 1650^\circ\text{C}$ permet d'obtenir une viscosité suffisamment faible pour la composition de gaine afin de réaliser la coulée de la gaine dans le moule puis l'écoulement du liquide par renversement du moule pour la fabrication du tube. Cela permet en même temps de conserver la viscosité de la composition de cœur permettant de couler le verre au sein du tube.

ii. Propriétés des matériaux massifs

a. Propriétés physico – chimiques et physiques

Le **Tableau 13** ci – dessous répertorie les propriétés physico – chimiques et physiques des matériaux massifs initialement élaborées par procédé classique de fusion – trempe. Les compositions sélectionnées présentent des températures de transition vitreuse T_g supérieures à 730°C ainsi qu'une bonne stabilité vis – à – vis de la cristallisation supérieure à 120°C . De plus, la composition du verre de cœur comparativement à la composition de la gaine présente un indice linéaire de réfraction et une masse volumique plus élevée respectivement de $\sim 7 \cdot 10^{-2}$ à 639 nm et de $\sim 0,51 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces variations s'expliquent par la présence plus importante d'éléments lourds et polarisables (Ba^{2+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+}) dans la composition de cœur (33,57 cat mol %) comparativement à la composition de gaine (25 cat mol %). Par ailleurs, l'indice de réfraction plus élevé du verre de cœur permet d'envisager la fabrication de fibres optiques.

Tableau 13: Températures caractéristiques (température de transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation T_x et stabilité thermique vis – à – vis de la cristallisation ΔT), densités et indices de réfraction linéaire mesurés par ellipsométrie (angle de Brewster) des compositions vitreuses sélectionnées.

	T_g ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 3^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 6^\circ\text{C}$)	ρ ($\pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$)	n_{639} ($\pm 0,01$)	Gamme de T_{Fibrage} ($\pm 10^\circ\text{C}$)
Coeur	748	870	122	5,37(1)	1,85(8)	~890 – 910°C
Gaine	739	870	131	4,86(7)	1,78(6)	~ 880 – 900°C

b. Fenêtre de transmission

Les **Figures 28a-b** présentent le spectre de transmission de la composition de cœur et également le coefficient d'absorption calculé en fonction de la longueur d'onde. Le matériau massif présente une fenêtre de transmission caractéristique des compositions gallo – germanates allant de ~280 nm à ~5,5 – 6 μm qui laisse apparaître les différentes raies d'absorption caractéristiques des transitions électroniques associées à la présence d'ions Er^{3+} et Yb^{3+} .

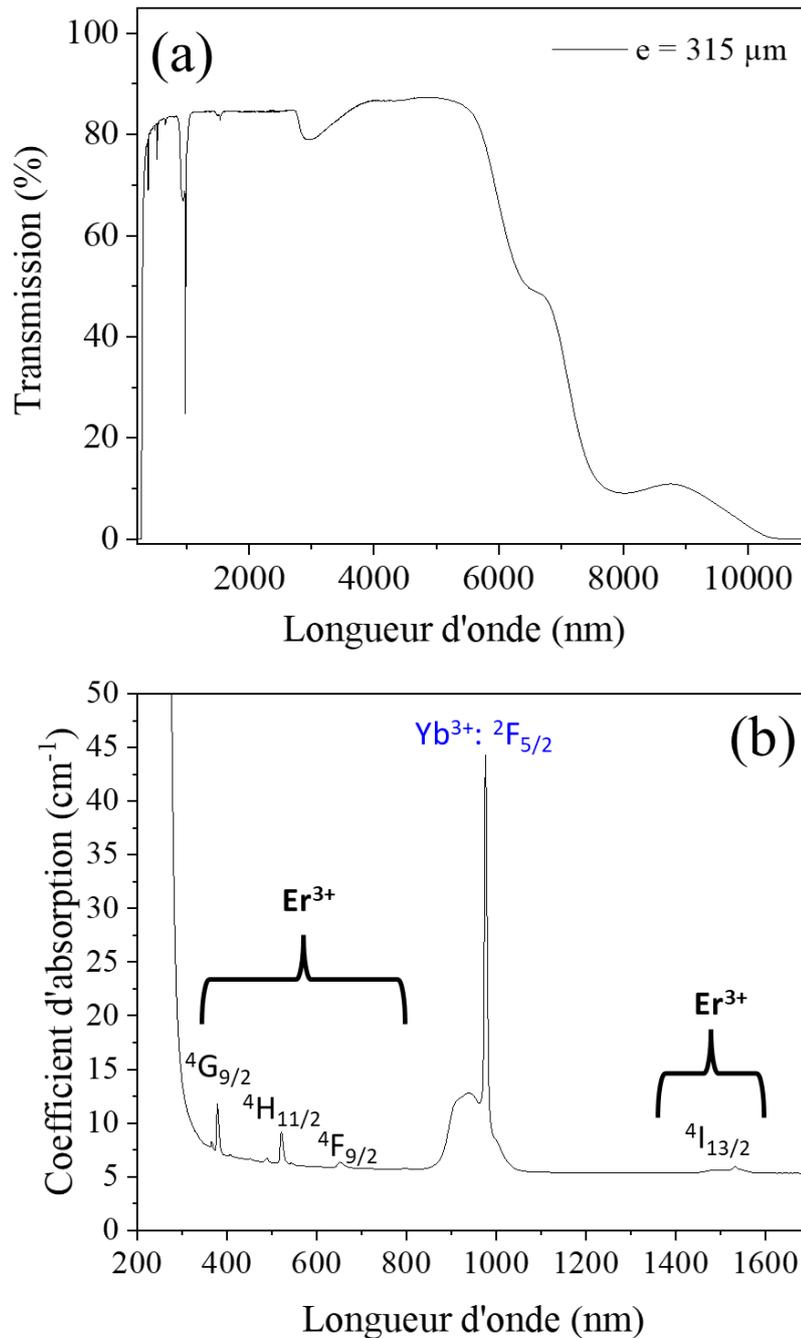


Figure 28: (a) Spectre de transmission mesuré sur un verre d'épaisseur égale à $315 \mu\text{m}$ et (b) coefficient d'absorption calculé par la relation de Beer – Lambert en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

ii. Fabrication de fibre optique mono – indice

Cette section se propose de présenter un premier test de fibrage de la composition de cœur co – dopée aux ions $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Cet essai préliminaire a pour objectif de démontrer la capacité de la composition sélectionnée à être étirée sous forme de fibre optique sans présenter de phénomène préjudiciable de cristallisation et d'autre part, d'obtenir une idée de la gamme de température de fibrage. On rappelle que

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

le domaine de température de fibrage doit être compatible avec la composition de gaine sélectionnée. Les précurseurs de haute pureté d'oxyde de gallium Ga_2O_3 (99,999%, Fox Chemical), d'oxyde de germanium GeO_2 (Alpha Aesar, 99.999%), d'oxyde de lanthane (Alpha Aesar, 99.99%), d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.999%) et de carbonate de baryum BaCO_3 (Alpha Aesar, 99.99%), d'oxyde d'ytterbium Yb_2O_3 (99,99%) et d'oxyde d'erbium Er_2O_3 (99,99%, Stream Chemicals) ont été pesées en quantité stœchiométriques. Les poudres d'oxydes cristallisés sont mélangées puis placées dans un creuset en platine. Le procédé de fabrication de la préforme de verre est la méthode traditionnelle de fusion – coulée dans un moule. En d'autres termes, le mélange est porté à fusion sous atmosphère non contrôlée (air) à pression atmosphérique pendant ~1 à 2 heures à une température de fusion de ~1650°C afin d'adapter la viscosité du verre pour la coulée dans un moule en acier inoxydable de 10 mm de diamètre préalablement préchauffé. La préforme est ensuite placée au recuit pendant une nuit. En guise d'illustration, est présenté sur la **Figure 29a** ci – dessous une photographie de la préforme d'environ ~4 cm de longueur co – dopées aux ions $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. La préforme a ensuite été étirée par le procédé classique préforme – vers – fibres présenté au **Chapitre 1.4.E**. La **Figure 29b** présente une section transverse de la fibre optique obtenue éclairée en transmission avec une lumière blanche comme source. On remarque la présence de densité de fluctuation importante provenant probablement de celles déjà observées sur la préforme **Figure 29a**.



Figure 29: (a) Préforme gallates co – dopée aux ions $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ correspondant à la composition de cœur et (b) section transverse de la fibre optique obtenue.

Deux mesures d'atténuation par la méthode « cut – back », présentées dans le **Chapitre 1.4.F**, ont été réalisées sur la fibre optique mono – indice. Une première mesure a été effectuée à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) en utilisant une diode laser comme source à 1310 nm. Le faisceau laser est alors focalisé dans la fibre optique avec une lentille 10x afin de focaliser la lumière dans la fibre optique alors positionnée sur une platine XYZ. La position de la fibre est ensuite ajustée avec la platine XYZ de façon à obtenir l'intensité lumineuse maximale sur le détecteur Germanium. Lorsque le maximum d'intensité est trouvé, la position de la fibre est restée fixe pour les différentes mesures. Une atténuation de l'ordre de 4 – 5 dB.m^{-1} a été obtenue à 1310 nm. La seconde mesure a été réalisée par Clément Strutynski au

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) afin d'obtenir l'atténuation de la fibre sur la gamme spectrale 1000 – 2400 nm. Le spectre d'atténuation est présenté sur la **Figure 30**. On observe trois absorptions principales situées dans la gamme de longueurs d'onde (i) inférieures à 1100 nm ; (ii) entre 1400 – 1600 nm et enfin (iii) au – delà de 2200 nm. Les deux premières absorptions correspondent respectivement aux transitions électroniques des niveaux fondamentaux vers les niveaux excités des ions erbium ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ et ytterbium ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. La dernière région correspond à l'absorption des groupements hydroxyles au sein de la fibre.

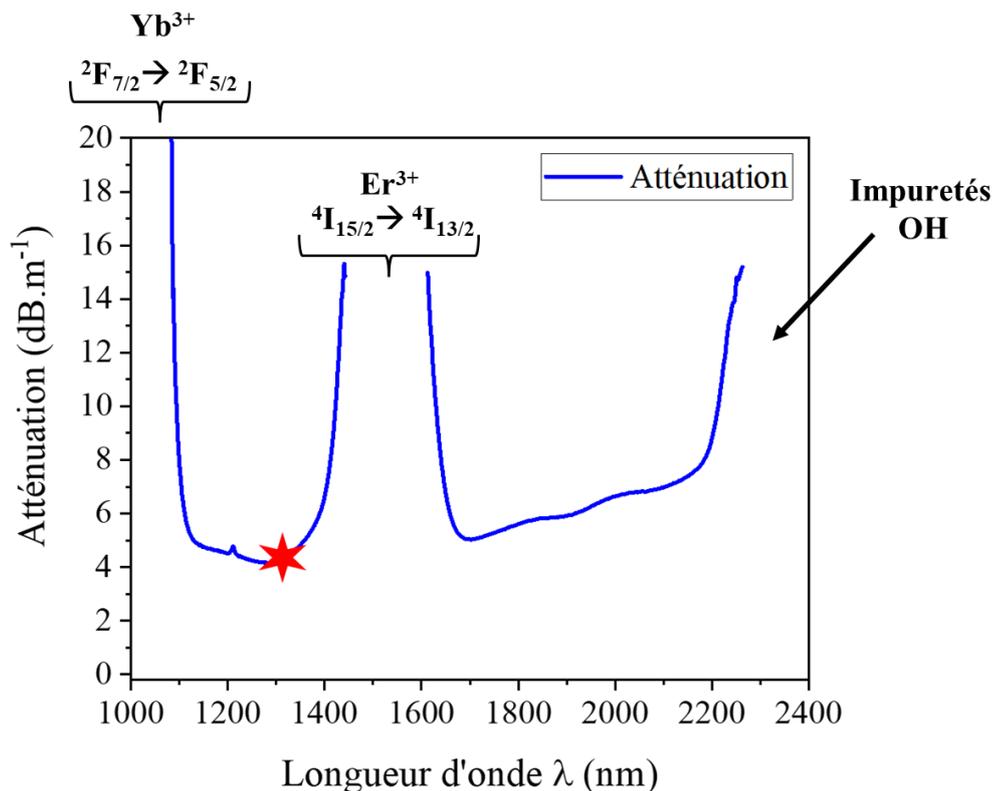


Figure 30: Atténuation optique d'une fibre mono – indice de composition 28 % Ga_2O_3 – 37 % GeO_2 – 23 % BaO – 3,375 % La_2O_3 – 3,375 % Y_2O_3 – 5 % Yb_2O_3 – 0,25 % Er_2O_3 (composition donnée en % molaire). Le point expérimental rouge en forme d'étoile représente la mesure de perte réalisée avec une diode laser comme source à 1310 nm.

iii. Fabrication de fibre optique à gros cœur par le procédé coulée – dans – tube

Chacune des compositions a été élaborée en préparant en quantités stœchiométriques les précurseurs de haute pureté suivants: oxyde de gallium Ga_2O_3 (99,999%, Wanfeng Tech), oxyde de germanium GeO_2 (99,999%, Wanfeng Tech), oxyde de baryum BaO (99,99%, Advance Materials Tech – co), oxyde d'yttrium Y_2O_3 (99,999%, Wanfeng Tech), oxyde d'ytterbium Yb_2O_3 (99,99%, Alfa Aesar), oxyde d'erbium Er_2O_3 (99,995%, Stream Chemicals). Les poudres d'oxydes cristallisés sont mélangées puis placées dans un creuset en platine pour chaque composition. Les deux creusets contenant respectivement

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

les compositions des verres de cœur et de gaine sont introduits dans l'enceinte d'un four haute température. Le mélange est ensuite porté à fusion sous atmosphère non contrôlée (air) à pression atmosphérique pendant ~ 1 à 2 heures pour une température de fusion de ~ 1650°C afin d'adapter la viscosité du verre pour la coulée dans le moule en acier inoxydable de 16 mm de diamètre préalablement préchauffé. Le moule a ensuite été retourné quelques secondes après la coulée du verre afin d'éliminer le liquide au centre et ainsi former le tube. La composition de cœur a été ensuite directement coulée dans le tube de verre encore à haute température pour fabriquer la préforme cœur – gaine. Le tube est ensuite recuit pour une durée de ~ 12 heures avant d'être lentement refroidi avec une rampe de refroidissement égale à 0,5 °C.min⁻¹. Par la suite, plusieurs étapes successives de polissage ont permis d'obtenir une préforme dont la surface présente une qualité optique comparable aux matériaux étudiés sur massif. La préforme cœur – gaine de longueur ~5 cm et de diamètre ~16 mm obtenue est présentée sur la **Figure 31a**. La **Figure 31b** présentant la préforme sous polariscope éclairée en lumière blanche permet de mettre en évidence la présence de stries et de densités de fluctuation provenant du processus de coulée du verre de cœur.

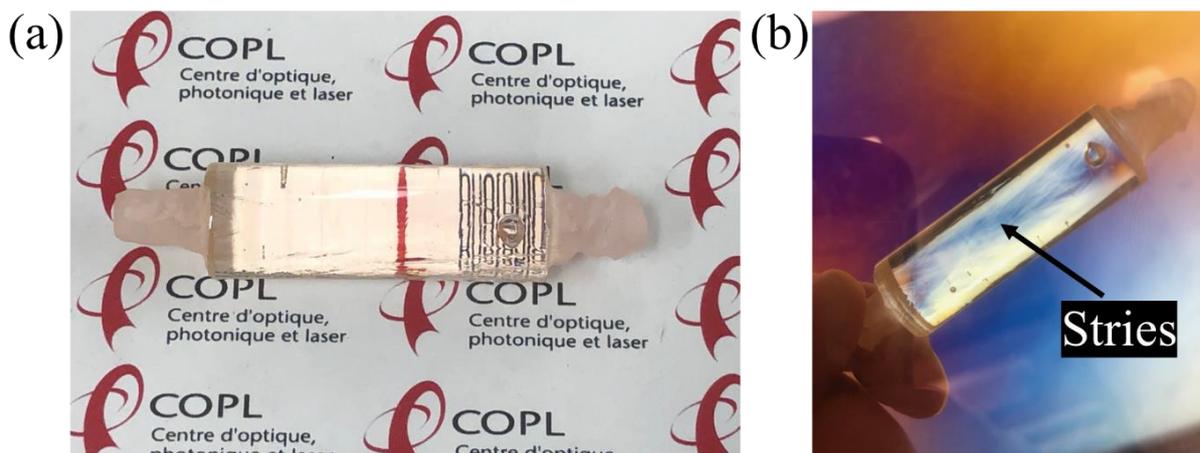


Figure 31: (a) Photographie de la préforme cœur – gaine d'une longueur ~5 cm et de diamètre ~16 mm – (b) Photographie de la préforme cœur – gaine éclairée sous lumière blanche observée au polariscope.

La préforme cœur – gaine a ensuite été étirée avec succès par Steve Morency au COPL. La **Figure 32a-b** ci – dessous montre des photographies de la section des fibres optiques préalablement clivées obtenues sous éclairage en lumière blanche en transmission au microscope optique sous « faible » et « fort » éclairage. L'image de la **Figure 32a** dévoile la présence de densité de fluctuation importante provenant probablement de celles déjà observées sur la préforme. On note que ces densités importantes de fluctuations sont similaires à celles observées sur la fibre optique mono – indice dans la section précédente. La **Figure 32b** montre cependant que la lumière est guidée dans le cœur de la fibre. Néanmoins, il est possible d'observer que la lumière n'est pas totalement confinée au sein du cœur et que certains modes sortent vers la gaine. Cela peut également suggérer que la coulée du liquide à haute

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

température dans le tube combiné au procédé de fibrage ont tous deux pu favoriser l'inter – diffusion des espèces entre les compositions de cœur et de gaine. Des mesures de composition chimique par micro – sonde de Castaing ou par spectrométrie Auger seront réalisées ultérieurement pour quantifier le phénomène d'inter – diffusion des espèces.

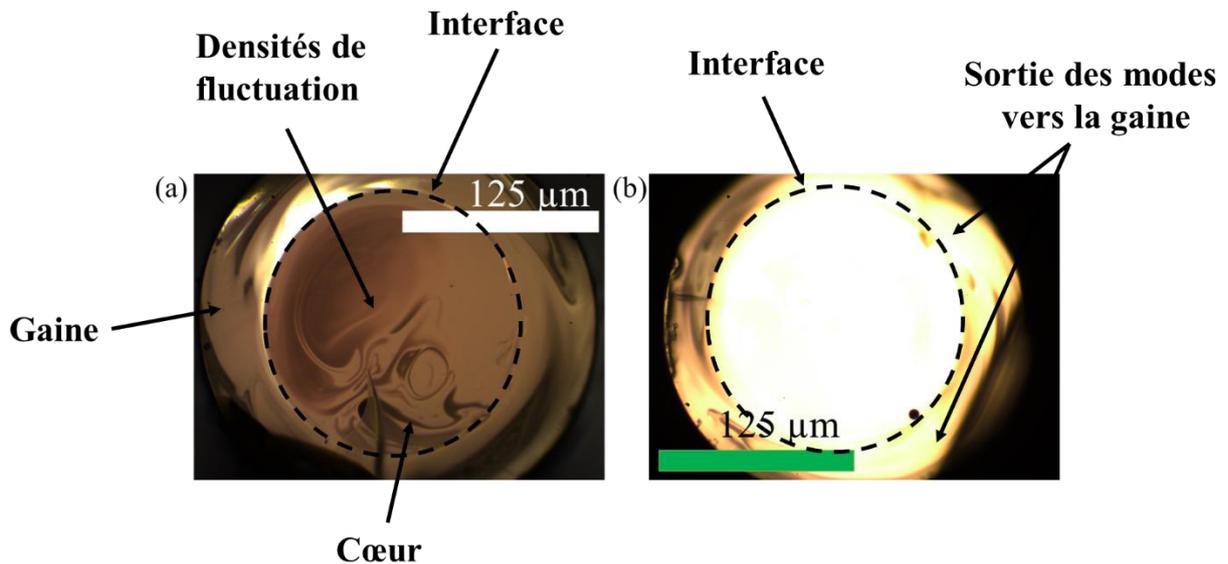


Figure 32: Section transverse de la fibre optique obtenue par le procédé coulée – dans – tube obtenue au microscope optique en transmission sous (a) « faible » éclairage et de (b) « fort » éclairage.

iv. Mesure de l'atténuation

L'atténuation a été mesurée au COPL par Patrick Laroche par la méthode « cut – back » décrite dans la **Chapitre 1.4.F**. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une source supercontinuum à fibre (superK compact de NKT photonics), d'un monochromateur (Bruker) et d'un détecteur PDA10CS de Thorlabs sensible dans la gamme infrarouge (700 – 1800 nm) pour la fibre de verre à faibles pertes. Les mesures ont été enregistrées avec des pas de 5 nm. L'atténuation obtenue sur la gamme de longueurs d'onde allant de ~1300 nm à ~1390 nm, présentée sur la **Figure 33**, est de l'ordre de ~ 6,5 dB.m⁻¹.

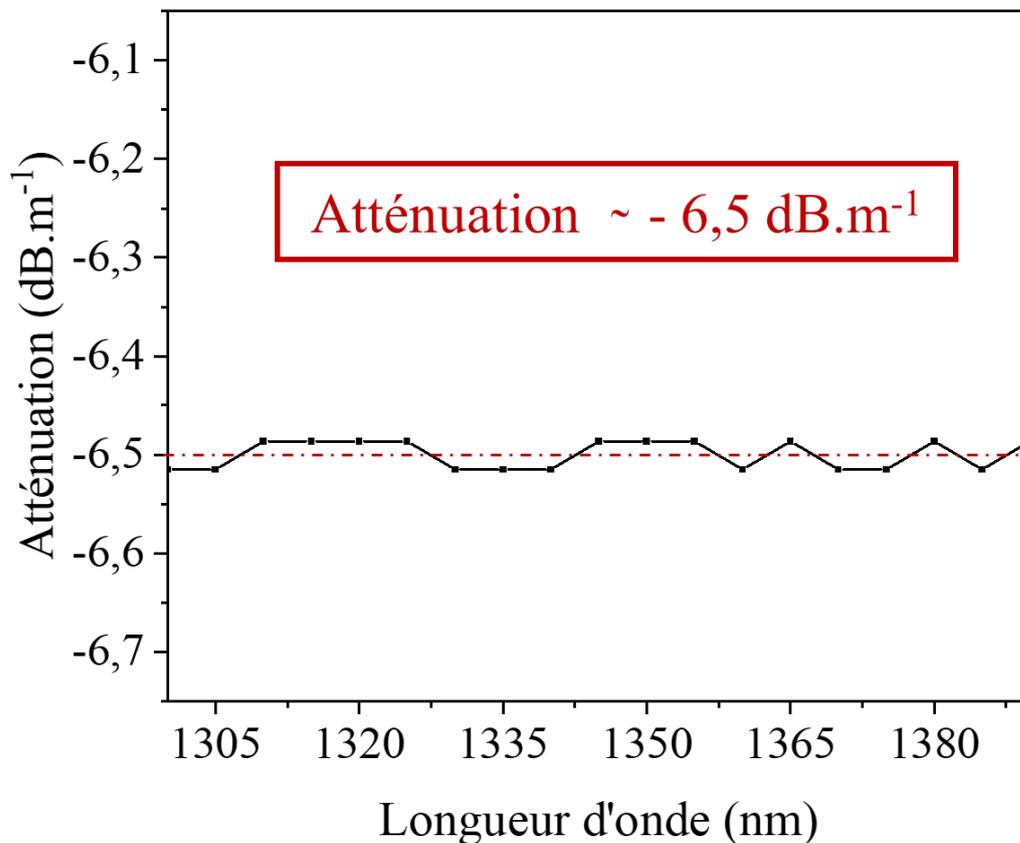


Figure 33: Atténuation (dB.m⁻¹) en fonction de la longueur d'onde (nm) mesurée sur la fibre cœur – gaine élaborée par le procédé coulée – dans – tube.

B. Procédé barreau – dans – tube (rod – in – tube)

i. Compositions et fabrication de la préforme

On rappelle que les fibres optiques présentant les structures conventionnelles cœur – gaine permettant le confinement et la propagation de la lumière nécessite que l'indice de réfraction du verre de cœur soit supérieur à celui du verre de gaine. Dans la continuité du **Chapitre 2**, a été sélectionnée la composition gallate de cœur correspond à la composition « 8,5 LaO_{3/2} – 8,5 YO_{3/2} » précédemment étudiée pour laquelle l'obtention de fibres optiques mono – indices a été démontrée présentant des pertes optiques de l'ordre de ~6,5 – 7 dB.m⁻¹ à 1310 nm [57]. La composition chimique de gaine sélectionnée est identique à celle sélectionnée pour le procédé coulée – dans – tube présentée dans la **Section 4.B**. Les compositions nominales théoriques sélectionnées sont présentées dans le **Tableau 14**.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Tableau 14: Compositions nominales théoriques données en pourcentage cationique (% cat) pour la fabrication de la fibre cœur – gaine par RiT.

		Compositions théoriques en pourcentage cationique (% cat)				
		GaO _{3/2}	GeO ₂	BaO	LaO _{3/2}	YO _{3/2}
Coeur		40,00	26,43	16,43	8,57	8,57
Gaine		25,00	50,00	12,50	0,00	12,50

ii. Propriétés physico – chimiques

Les propriétés thermiques et physico – chimiques des verres massifs ainsi que les températures de fibrage des matériaux sélectionnés sont reportés dans le **Tableau 15**. Comme le montre la **Figure 34**, ces matériaux présentent des T_g similaires. La densité du verre de cœur est égale à $\sim 5,13 \text{ g.cm}^{-3}$ alors que la densité du verre de gaine est de $\sim 4,86 \text{ g.cm}^{-3}$ soit une différence de $\sim 0,27 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette augmentation s'explique par la proportion d'éléments lourds plus importants (Ba^{2+} , La^{3+} , Y^{3+}) pour le verre de cœur comparativement au verre de gaine qui donne lieu à des variations importantes d'indice de réfraction. Les mesures des courbes de viscosité η dans la région correspondant au fibrage ($\eta = 10^3$ à 10^6 Poises) ainsi que la mesure des coefficients de dilatation thermique seront effectuées ultérieurement.

Tableau 15: Propriétés thermiques et physico – chimiques des verres massifs. Les températures de fibrage pour les matériaux mono – indices sont également présentées.

	T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_p ($\pm 2^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 4^\circ\text{C}$)	ρ ($\pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$)	Gamme de T_{Fibrage} ($\pm 10^\circ\text{C}$)
Coeur	739	886	-	147	5.13(0)	$\sim 890 - 910^\circ\text{C}$
Gaine	739	870	992	131	4.86(7)	$\sim 880 - 900^\circ\text{C}$

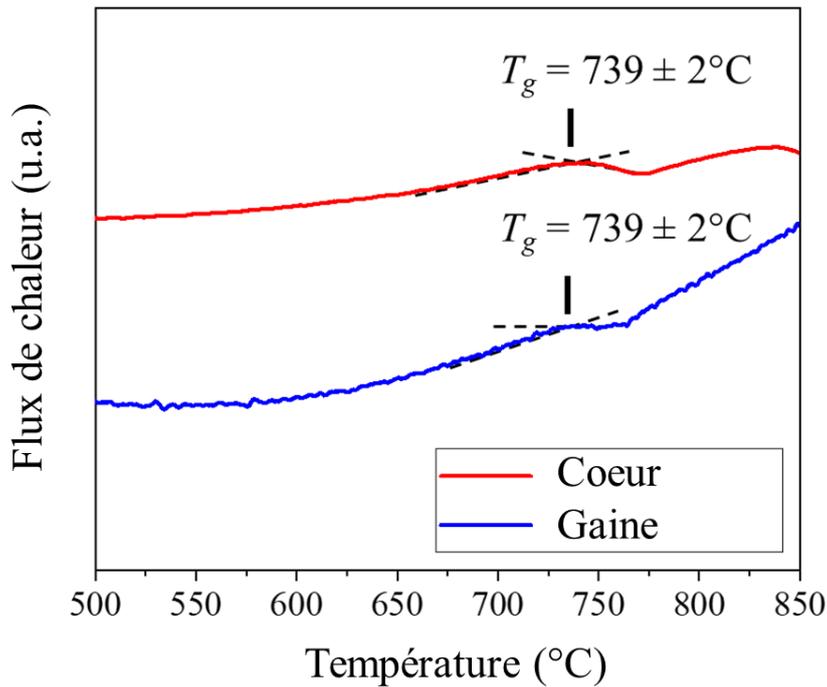


Figure 34: Thermogrammes présentant les températures de transition vitreuse T_g pour les compositions de cœur et de gaine.

iii. Propriétés physiques

a. Indices de réfraction

Les mesures des indices de réfraction linéaire des compositions de cœur et de gaine mesurés sur des échantillons massifs ainsi que la modélisation sur la plage de longueur d'onde effectuée en utilisant la relation de Sellmeir (**Chapitre 1.3.E**) sont présentées sur la **Figure 35**. On observe une variation d'indice d'environ $4 \cdot 10^{-2}$ entre les deux verres autour de 2500 nm.

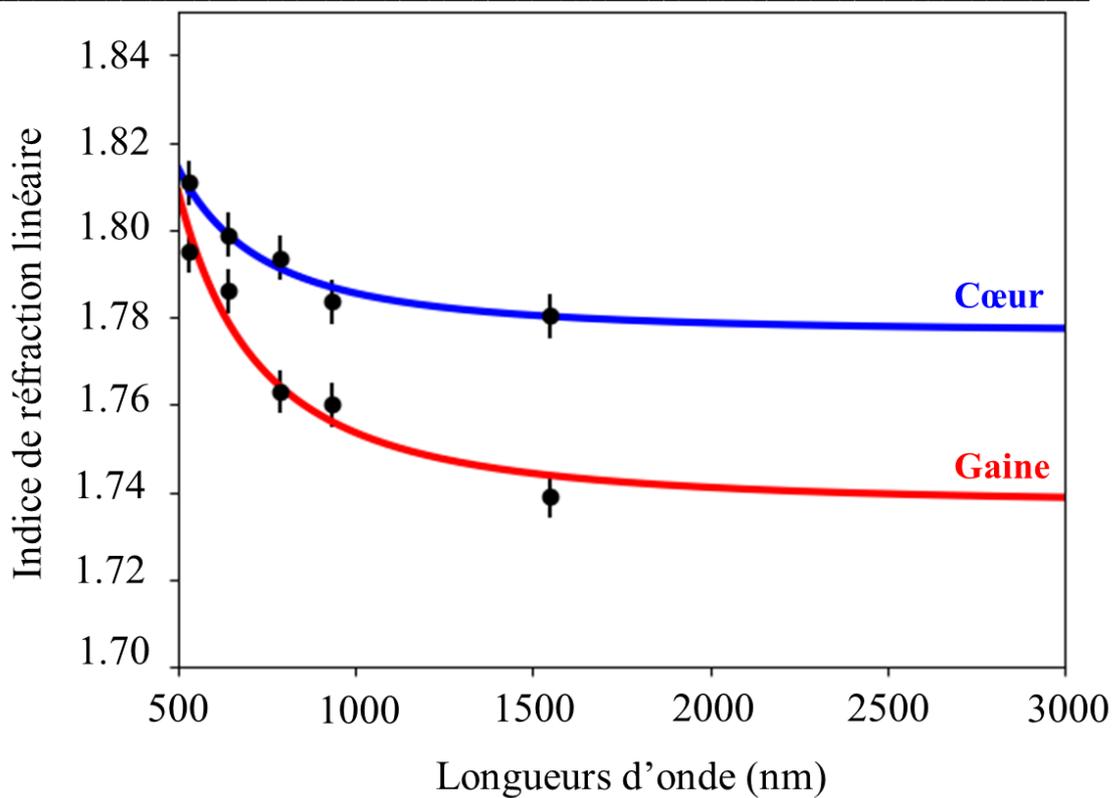


Figure 35: Indices de réfraction linéaires en fonction de la longueur d'onde. Les points correspondent aux valeurs expérimentales. L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde a été modélisée en utilisant la relation de Sellmeier.

À la **Figure 35**, apparaît par ailleurs une variation d'indice plus importante aux courtes longueurs d'onde pour la composition de gaine. Cela se traduit clairement au niveau du nombre d'Abbe qui permet de comparer les types de verres par rapport à leurs indices de réfraction dans le visible. Les nombres d'Abbe calculés à partir de la **relation 50** présentée au **Chapitre 1** sont respectivement égaux à $\nu = 42,96$ et $\nu = 21,80$ pour le cœur et la gaine respectivement. La **Figure 36** replace les nombres d'Abbe calculés sur le diagramme d'Abbe.

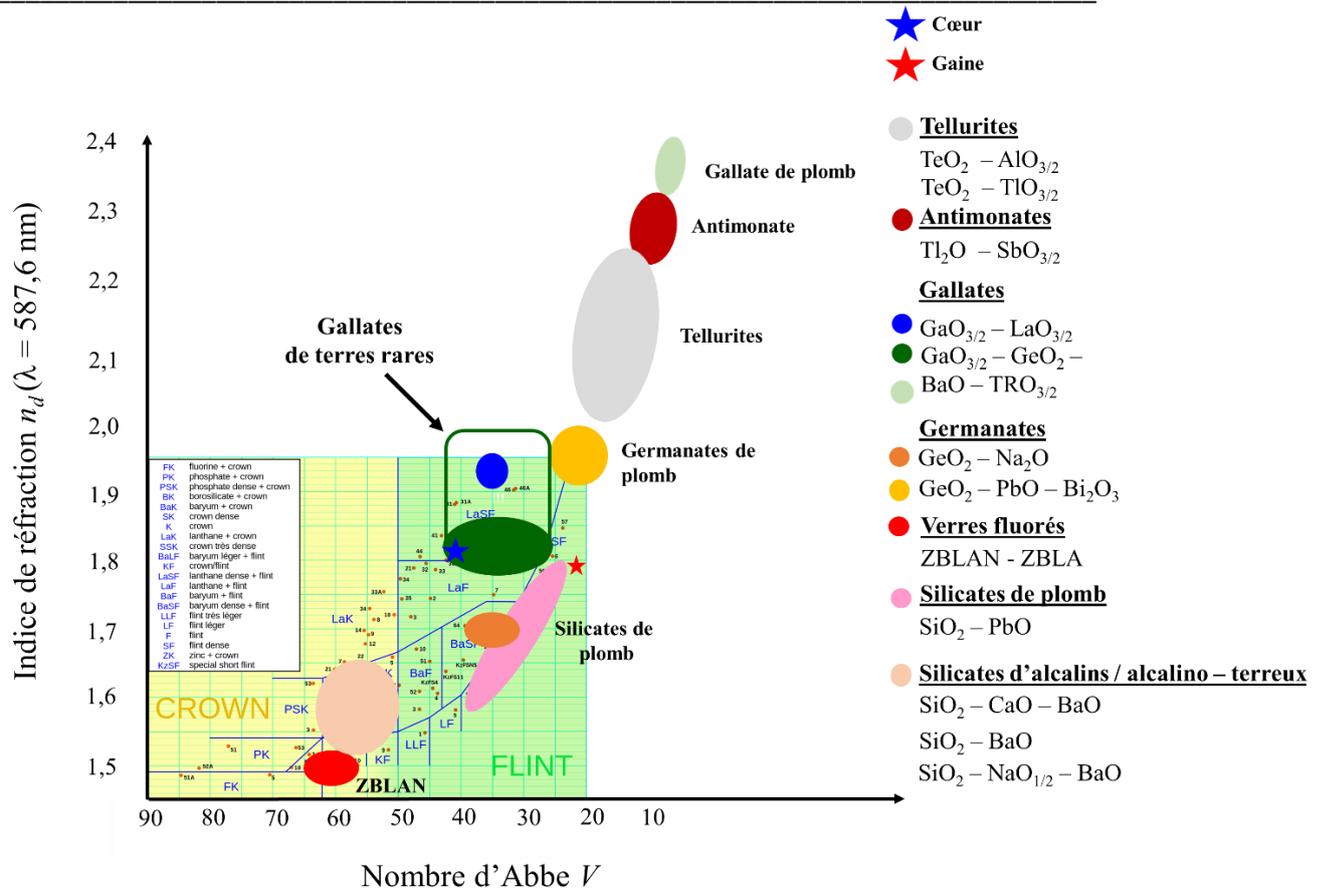


Figure 36: Diagramme d'Abbe présentant les zones d'Abbe de quelques familles de verres pour l'infrarouge. Sont présentées en particulier les familles de verres gallates [58], [59], germanates [60], [61], fluorés [62], antimonates [18], tellurites [18] et silicates [18], [63]. Les nombres d'Abbe de la composition de cœur et de gaine sont présentés.

b. Dispersion chromatique de cœur

Un des paramètres importants pour la génération de supercontinuum est le contrôle de la dispersion chromatique et notamment la position du zéro de dispersion chromatique (généralement noté ZDW pour « Zero Dispersion Wavelength »). On rappelle que la dispersion chromatique D totale peut être calculée en utilisant les relations les **relations 29** énoncées au **Chapitre 1.2.F**:

$$\beta(\omega) = n(\omega) \frac{\omega}{c} \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec $n(\omega)$ l'indice de réfraction du milieu considéré. On rappelle que la pulsation optique est reliée à la longueur d'onde par la relation $\omega = 2\pi c \lambda^{-1}$. La dispersion chromatique totale est alors reliée à la dérivée seconde de $\beta(\omega)$ par la relation :

$$D = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \frac{d^2 \beta}{d\omega^2} \quad (\text{Eq. 7})$$

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Avec λ_0 la longueur d'onde (nm), c la célérité de la vitesse de la lumière (nm.ps^{-1}) et a la taille du cœur (nm). La dispersion chromatique totale D s'exprime en $\text{ps.nm}^{-1}.\text{km}^{-1}$. L'indice de réfraction de la composition de verre massif après recuit a été mesuré par deux méthodes selon la gamme de fréquences. Les indices de réfraction linéaires sur la gamme $\sim 0,26 - 2 \mu\text{m}$ ont été mesurés par ellipsométrie au laboratoire ICB de Dijon. Pour la gamme $\sim 6 - 10 \mu\text{m}$, la mesure d'indice a été mesurée par spectroscopie IRTF de réflexion. L'indice de réfraction linéaire n_0 a été extrait en utilisant des transformées de Kramers – Kronig. L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde sur la gamme $\sim 0,26 - 10 \mu\text{m}$. Afin de pouvoir calculer la dispersion, l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, les valeurs d'indices ont été extrapolées en utilisant une méthode « Cubic – B Spline » disponible sur le logiciel OriginLab. La courbe extrapolée ainsi que les indices expérimentaux sont présentés sur la **Figure 37**. Cependant, des précautions doivent être prises sur cette modélisation. Des mesures d'indice entre 2000 nm et 6000 nm pourraient permettre de modéliser l'indice de réfraction avec une précision plus importante.

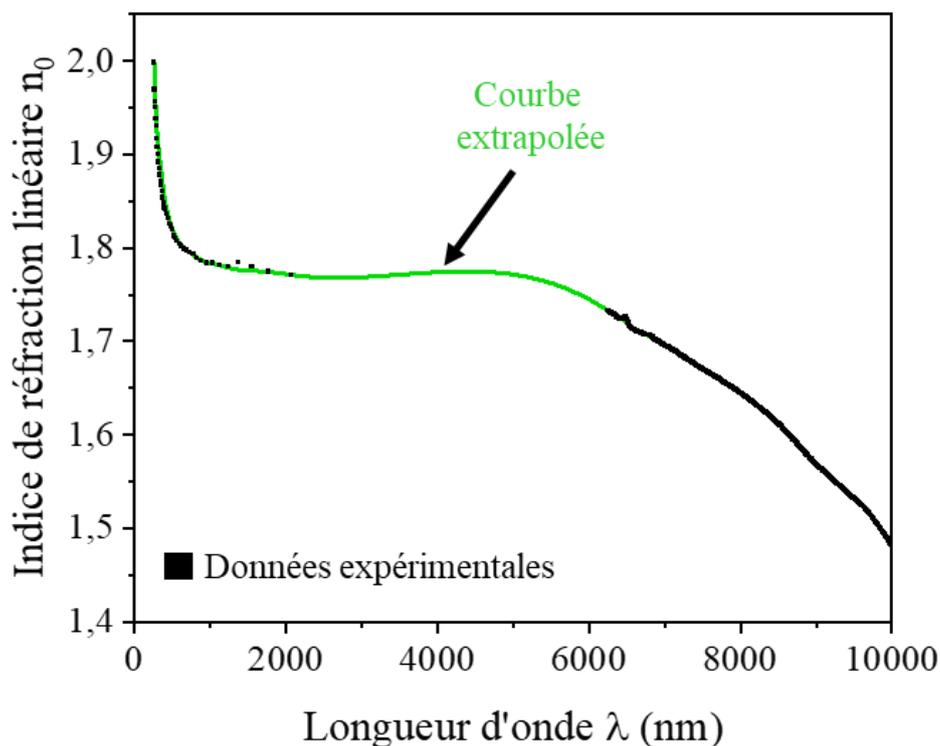


Figure 37: Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

La dispersion présentée sur la **Figure 38** a été calculée en utilisant la **relation 7**. On observe que le zéro de dispersion se situe à une longueur d'onde égale à $ZDW = 1595 \text{ nm}$. Ainsi, lorsque la longueur d'onde de pompe est située en dessous de 1595 nm, le régime de dispersion sera normal ($D < 0$). Lorsque la longueur d'onde de pompe est située au – delà de 1595 nm, le régime de dispersion est anormal ($D > 0$). On rappelle que pour la génération de supercontinuum, la position du ZDW est déterminante. En effet,

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

lorsqu'un pulse se propage dans une fibre par exemple, l'automodulation de phase peut être complètement compensée par l'effet de la dispersion anormale, ce qui permet la propagation d'une onde solitonique, c'est – à – dire une onde dont le profil temporel reste invariant au cours de la propagation. La formation des ondes solitoniques est essentielle afin d'obtenir des élargissements spectraux plus larges. Par ailleurs, on note que dans le cas présent, la position de ce ZDW est située dans le proche IR ce qui rend très accessibles les longueurs d'onde de pompe aux sources compactes commerciales dans le régime anormal.

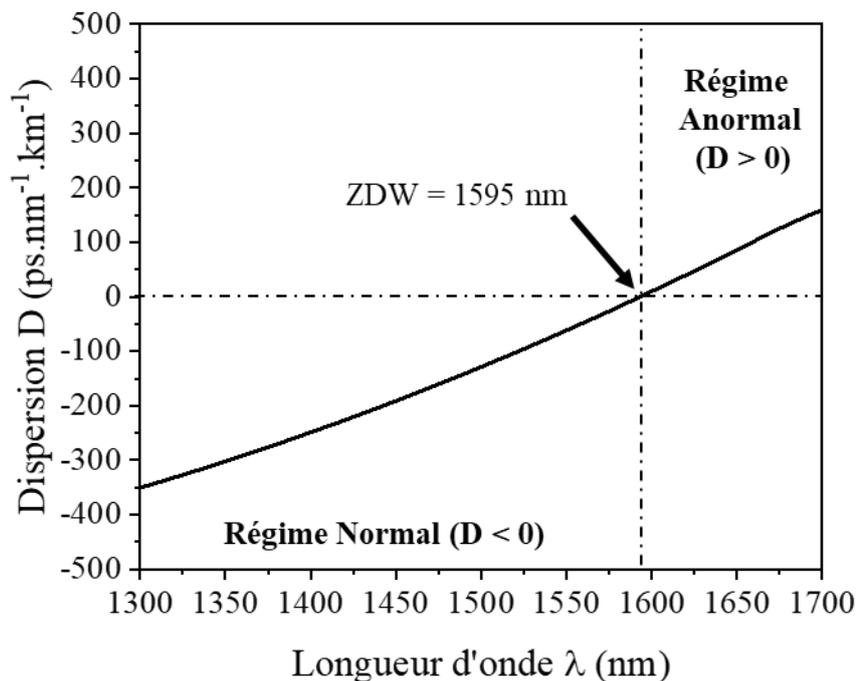


Figure 38: Dispersion de la composition de cœur sur la gamme 1300 – 1700 nm. On trouve un zéro de dispersion ZDW = 1595 nm.

La **Figure 39** présente les valeurs de ZDW obtenus pour différentes familles de verres largement utilisés pour l'infrarouge tels que les silicates, tellurites, chalcogénures [64]. On observe alors que le verre gallate étudié présente un ZDW qui se situe dans une région supérieure à la longueur d'onde du ZDW de la silice. On remarque, par ailleurs, que le ZDW est situé dans une gamme inférieure aux autres familles de verres infrarouges (ZBLAN, Tellurites, As_2O_5 etc.).

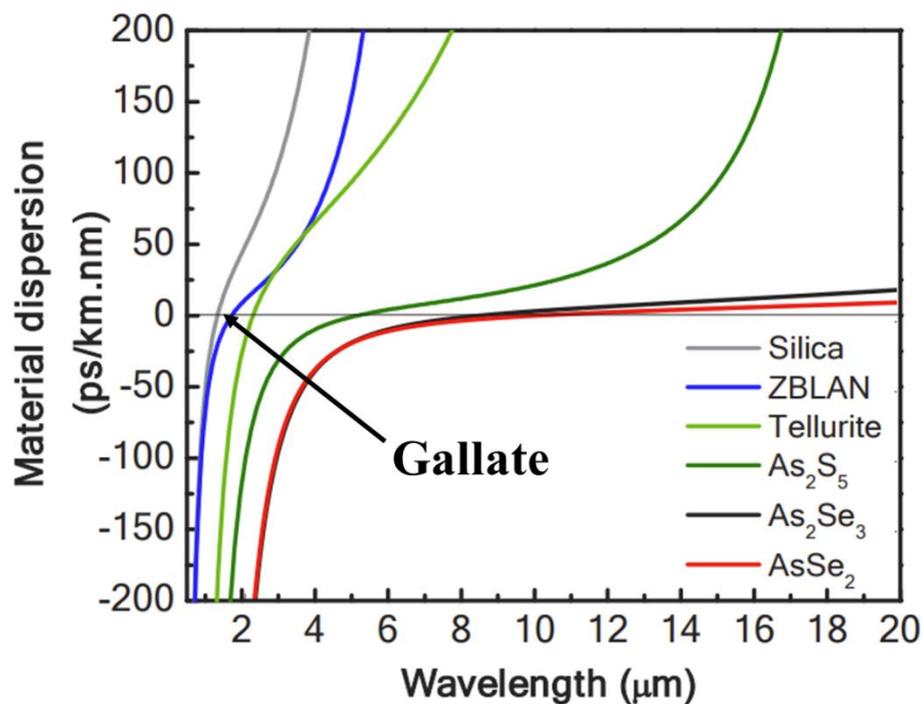


Figure 39: Dispersion de différentes familles de verres pour l'infrarouge moyen [64].

Il est important de noter que la valeur du zéro de dispersion est très dépendant de la composition chimique et de la géométrie du guide. Par exemple, de nombreuses fibres à cristaux photoniques tellurites présentent un zéro de dispersion autour de 1,5 – 1,6 μm [14], [65]–[67].

iv. Description structurale

Les spectres de diffusion Raman normalisés par rapport à l'aire des compositions de cœur et de gaine sont présentés sur la **Figure 40**. On remarque que chacun des spectres présente deux principales composantes. Les bandes Raman de la composition de cœur pointent respectivement à $\sim 526 \text{ cm}^{-1}$ et à $\sim 807 \text{ cm}^{-1}$. Pour la composition de gaine, les maximums des bandes Raman se situent à $\sim 524 \text{ cm}^{-1}$ et à $\sim 833 \text{ cm}^{-1}$. Seules des variations spectrales de la bande haute fréquence située entre $600 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$ seront discutées. On rappelle que les bandes entre $600 \text{ cm}^{-1} - 700 \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristique des unités gallates dans divers environnements [68] alors que les modes intenses entre $700 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$ sont majoritairement caractéristiques des unités Q_2 et Q_3 germanates [69]. L'intensité relative de la bande à 800 cm^{-1} est supérieure pour la composition de cœur comparativement à celle de gaine. Cela s'explique par le fait que la composition de gaine présente plus de charges positives (*i.e.* cations modificateurs ou intermédiaires) comparativement à la composition de cœur ce qui favorise la formation d'unités Q_2 et Q_3 germanates négativement chargées. Ces entités sont très actives en spectrométrie Raman du fait de la polarisabilité de l'oxygène. En ce qui concerne l'intensité relative plus importante des modes de vibration de la composition de cœur comparativement à celle de la gaine localisée entre $600 \text{ cm}^{-1} - 700$

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

cm⁻¹, cela traduit la plus grande concentration d'ions gallates dans la composition de cœur comparativement à celle de gaine (ratio GaO_{3/2}:GeO₂ = 0,5 pour la gaine et 1,5 pour le cœur).

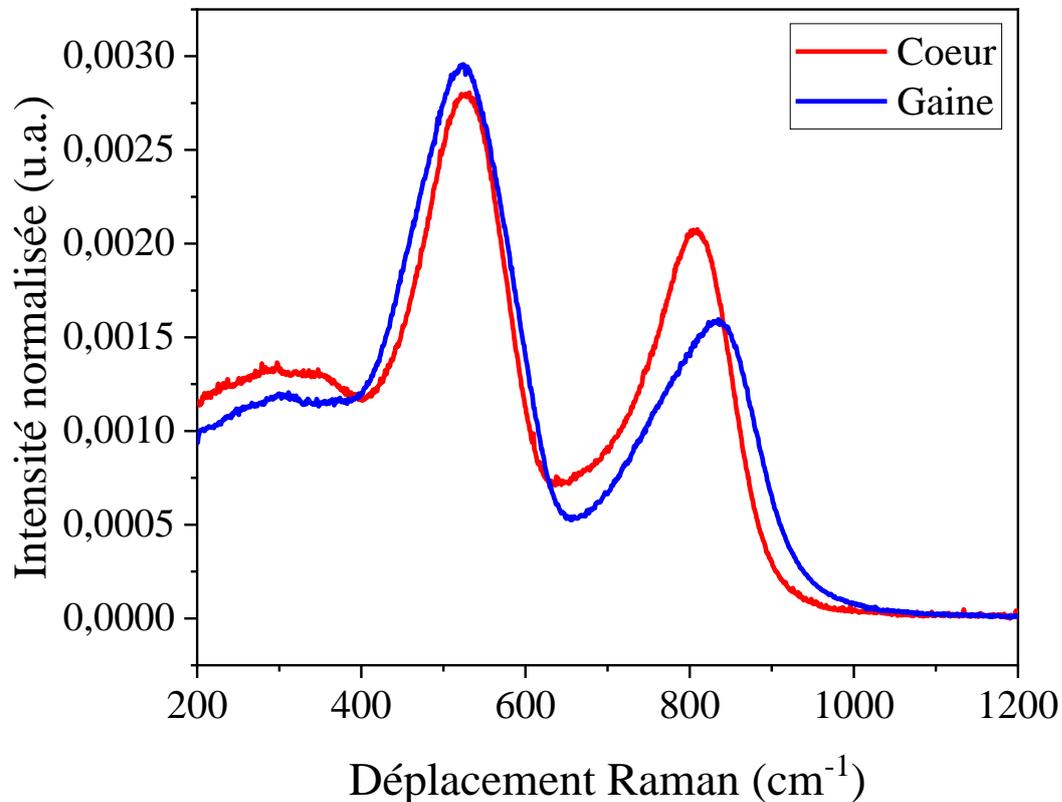


Figure 40: Spectres Raman normalisés par rapport à l'aire totale entre 200 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹ des compositions de verres massifs correspondants aux compositions du cœur et de la gaine.

v. Élaboration de fibres optiques et caractérisations

Pour l'élaboration de la fibre cœur – gaine par la technique barreau – dans – tube, cinq préformes ont été préparées dont la composition chimique était celle de la gaine par le procédé classique de coulée dans le moule. En collaboration avec Dr. Strutynski au laboratoire ICB de Dijon, des perçages ont pu être effectués au centre des préformes sans endommager le matériau. Des cavités d'environ ~800 μm de diamètre et ~ 20 mm de profondeur ont ainsi pu être réalisées. Parallèlement à cette étape, des barreaux de cœur ont été synthétisés puis étirés pour l'obtention de baguettes présentant un diamètre variant d'environ ~700 – 800 μm afin de les réinsérer dans la préforme percée. La préforme cœur – gaine a ensuite été étirée sous un flux de gaz inerte (Argon, 2 mL.min⁻¹) à une température proche de ~925°C. La section de la fibre optique éclairée en lumière blanche au microscope à transmission obtenue est présentée sur la **Figure 41** ci – dessous. On observe le confinement de la lumière dans le cœur. Les diamètres de gaine et de cœur mesurent respectivement environ ~200 μm et ~10 μm.

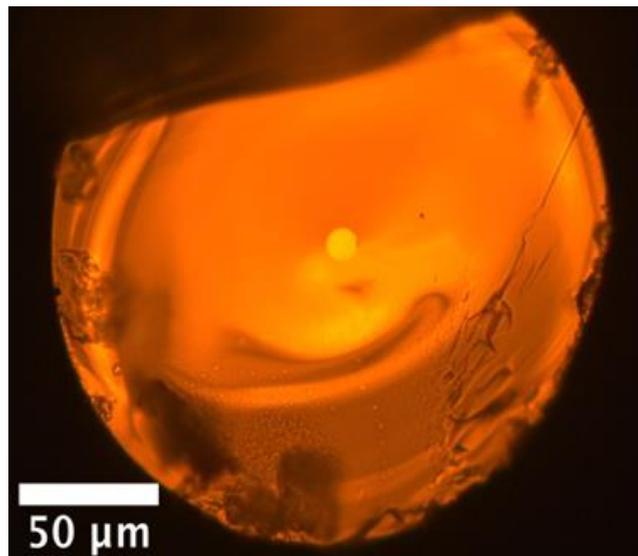


Figure 41: Image de la section de la fibre cœur – gaine éclairée en transmission sous lumière blanche.

vi. Microscopie électronique à balayage

Afin de visualiser l'interface cœur – gaine, la microscopie électronique à balayage sur plusieurs sections de fibres a été utilisée. La métallisation a été effectuée par pulvérisation cathodique dans une enceinte sous vide avec un mélange or – palladium. En guise d'illustration, la **Figure 42a** présente un cliché MEB de la fibre optique obtenue. On observe sur la **Figure 42b** la présence de défauts à l'interface cœur – gaine. La formation de ces défauts peut apparaître à l'étape du fibrage par l'emprisonnement de bulles d'air. La présence de tels défauts est susceptible d'augmenter les pertes optiques des fibres en raison des phénomènes de diffusion. Une étape supplémentaire de consolidation du barreau de verre cœur – gaine à la flamme pourrait permettre d'améliorer l'interface.

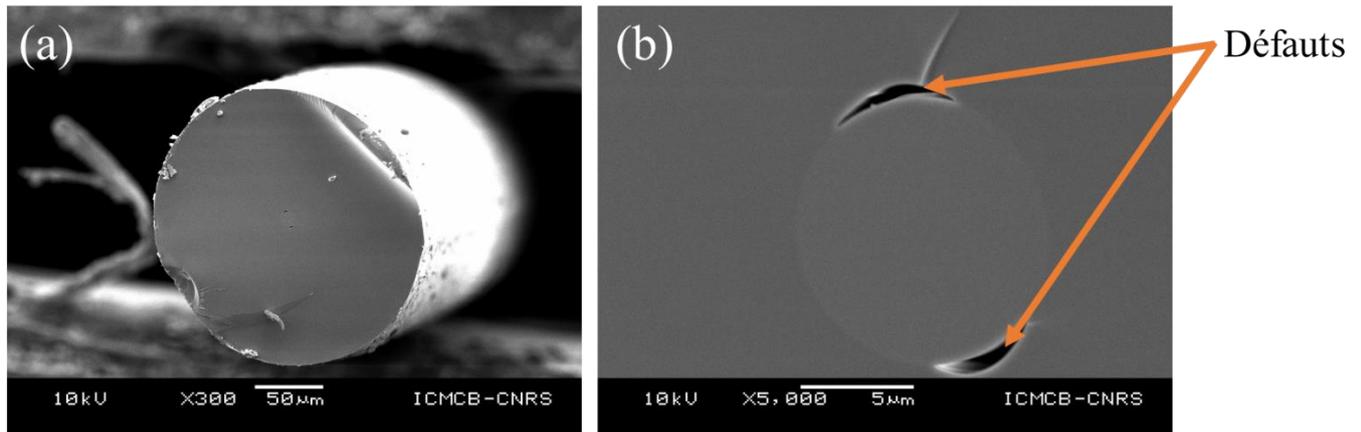


Figure 42: Clichés de la fibre optique cœur – gaine obtenue par microscopie électronique à balayage avec un grandissement (a) x 300 et (b) x 5000.

vii. Étude de l'inter – diffusion entre le cœur et la gaine

La spectroscopie nano – Auger (AES) a été utilisée pour étudier l'inter – diffusivité des ions entre le cœur et la gaine à l'issue du procédé de fibrage. La mesure a été réalisée par Nithavong CAM à PLACAMAT. Comme le montre la **Figure 43**, une distance de 5 μm a été analysée en faisant des pas de 78, 125 nm.

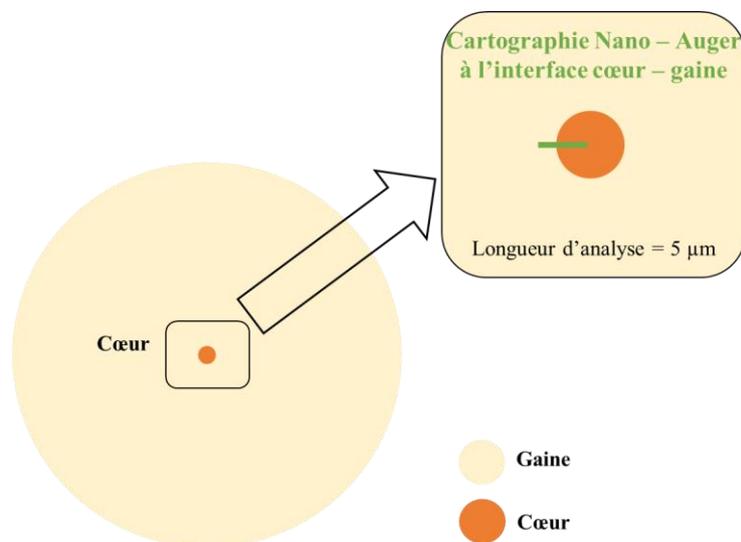


Figure 43: Présentation de l'analyse de composition réalisée par spectroscopie nano – Auger afin dans le but de regarder l'inter – diffusivité des ions entre le cœur et la gaine pendant la fabrication de la fibre optique.

Les résultats sont présentés sur la **Figure 44** ci-dessous. Trois principales zones peuvent notamment être remarquées. Elles sont respectivement situées entre (i) 0 nm – 1800 nm, (ii) 1800 nm – 2500 nm et enfin (iii) 2500 nm – 5000 nm. Les zones (i) et (iii) correspondent respectivement à la gaine et au cœur, loin de l'interface. La zone (ii) correspond à l'interface. On constate d'une part que les compositions sont

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

relativement constantes loin de l'interface, ce qui suggère que les matériaux sont homogènes à l'échelle micrométrique. À l'interface, l'inter – diffusion des espèces a lieu sur une zone de largeur avoisinant 600 nm ce qui indique que la fibre présente probablement dans cette région un gradient d'indice de réfraction. Le phénomène d'inter – diffusion entre la composition de cœur et de gaine reste donc limité probablement en raison de la température de fibrage.

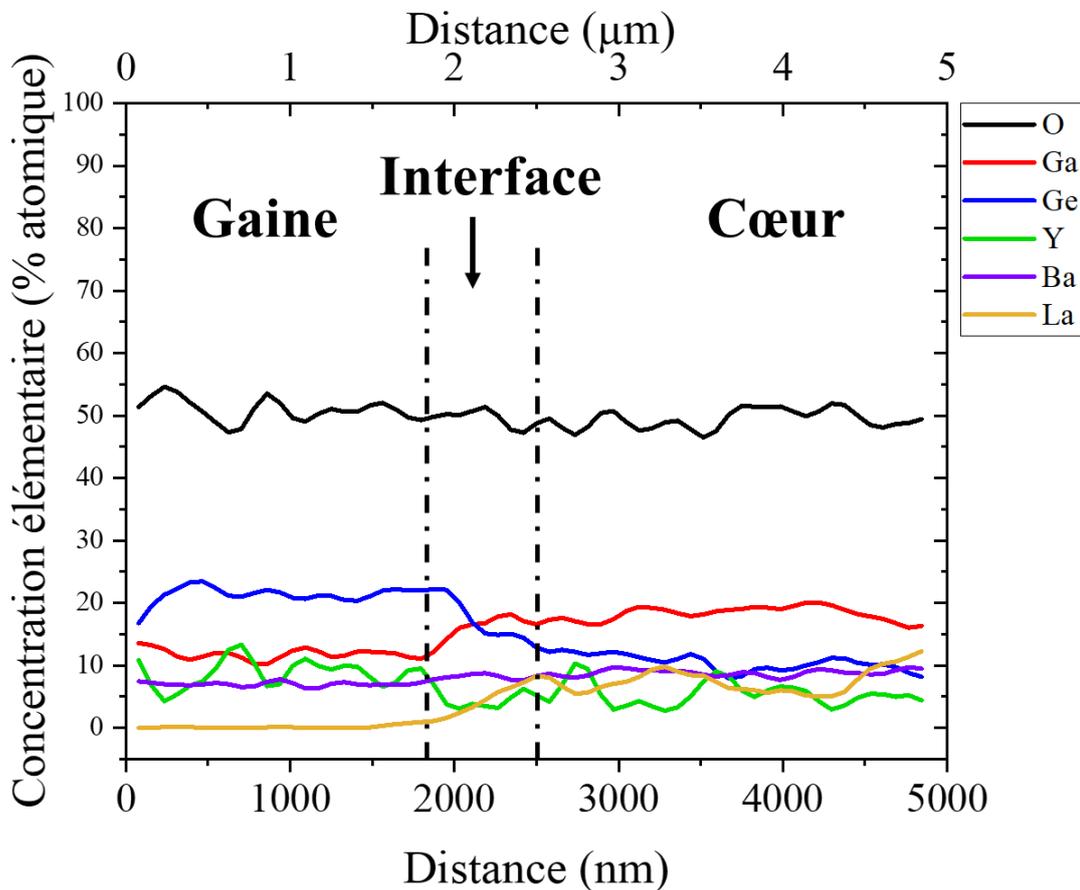


Figure 44: Spectrométrie élémentaire nano – Auger à l'interface de la fibre cœur – gaine.

viii. Fréquence normalisée de la fibre

La fréquence normalisée dont l'expression est rappelée ci – dessous permet de définir si une fibre est mono – mode ou multi – modes en fonction de ses paramètres géométriques. Cette dernière s'exprime de la façon suivante :

$$V = 2\pi \frac{a}{\lambda} N.A. = 2\pi \frac{a}{\lambda} (n_{\text{cœur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2)^{0,5} \text{ (Eq. 8)}$$

Avec a le rayon du cœur, λ la longueur d'onde et $N.A.$ l'ouverture numérique dépendant de l'indice de cœur et de gaine. Si le paramètre V est inférieur à 2,405 à une longueur d'onde λ . On rappelle qu'une fibre est considérée mono – mode si $V < 2,405$. Dans notre cas la taille de cœur est égale à environ $\sim 10 \mu\text{m}$. En considérant les modélisations de Sellmeier de l'indice de réfraction présenté sur la **Figure 35**, on obtient une fréquence normalisée $V = \sim 10,57$ pour une longueur d'onde de $2,2 \mu\text{m}$. Ce calcul suggère

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

donc que la fibre optique à petit cœur fabriquée est multimode. Cependant, il apparaît nécessaire de mesurer directement la variation d'indice sur la fibre optique, car le procédé de fibrage (chauffage au-dessus de la T_g , trempe à l'air, inter-diffusion des espèces, *etc.*) peut amener des variations d'indice par rapport à ceux mesurés sur massifs après recuit du verre.

C. Application à la génération de supercontinuum

Les premiers essais de mesure de génération de supercontinuum ont été effectués par Dr. Geoffroy Granger en collaboration avec Dr. Vincent Couderc au sein du laboratoire XLim Limoges dans le groupe de recherche « Photonique Fibre et Sources Cohérentes ».

i. Montage expérimental

Le montage utilisé pour la génération du supercontinuum est présenté sur la **Figure 45**. Un laser Brevety HP Novæ centré à $1960 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ cadencé à 1 MHz délivrant des impulsions de $\sim 1 \mu\text{J}$. Le signal lumineux est envoyé dans un télescope à miroirs puis dans un système de gestion de puissance, réalisé avec un polariseur entouré de deux lames demi-ondes. Le signal est ensuite collecté puis refocalisé dans le cœur d'une fibre de Bragg à très grande surface modale (LMA, cœur de $50 \mu\text{m}$) à l'aide d'une première lentille convergente L_1 en SiO_2 (C-coated NKB-7). La description de la fibre de Bragg peut être trouvée dans le manuscrit de thèse de Dr. Hugo Delahaye intitulé : « Lasers Femtosecondes SWIR – MIR à fibres optiques pour la génération de rayonnements secondaires de l'EUUV au MIR » (1^{er} décembre 2020) [70]. Le guidage de cette fibre est basé sur des conditions d'antirésonance avec une aire effective de cœur de $2710 \mu\text{m}^2$ et une dispersion de $21,57 \text{ ps/nm/km}$ à $1,56 \mu\text{m}$. On rappelle que le choix de la lentille pour l'injection de la lumière dans une fibre cœur-gaine est critique pour injecter le faisceau exclusivement dans le cœur de la fibre (faible ouverture numérique). L'injection du faisceau dans la fibre de Bragg permet la formation d'un soliton centré à 2220 nm [71] avec une largeur temporelle à mi-hauteur de 89 fs est utilisé comme pompe. Le soliton est décalé à $2,25 \mu\text{m}$ et possède une largeur spectrale de 95 nm de 50 nJ. L'onde solitonique est ensuite collimatée à l'aide d'une lentille convergente L_2 présentant une focale de 20 mm. Le signal lumineux est sélectionné spectralement à l'aide d'un filtre passe-bande Thorlabs à $2250 \text{ nm} \pm 250 \text{ nm}$ (FB-2250-500, Thorlabs) et refocalisé dans le cœur de la seconde fibre gallate de 20 cm de long à l'aide d'une lentille convergente L_3 présentant une distance focale de 6,2 mm. La propagation du signal dans la fibre permet ainsi la génération du supercontinuum avec une onde de pompe initiale située en régime de dispersion anormal ($D > 0$). À la sortie de la fibre, la lumière est collimatée par une lentille L_4 en ZnSe (transparent du visible jusqu'au MIR). Les spectres sont collectés avec deux analyseurs spectraux (OSA pour « Optical Spectrum Analyser ») Yokogawa selon le domaine de longueur d'onde. Le premier analyseur couvre le domaine du visible jusqu'au proche infrarouge ($400 - 1750 \text{ nm}$) et le second analyse le domaine du proche

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

infrarouge jusqu'au moyen – infrarouge (1500 – 3400 nm). Les données sont ensuite envoyées sur le PC à l'aide d'une fibre de raccordement ZBLAN Thorlabs.

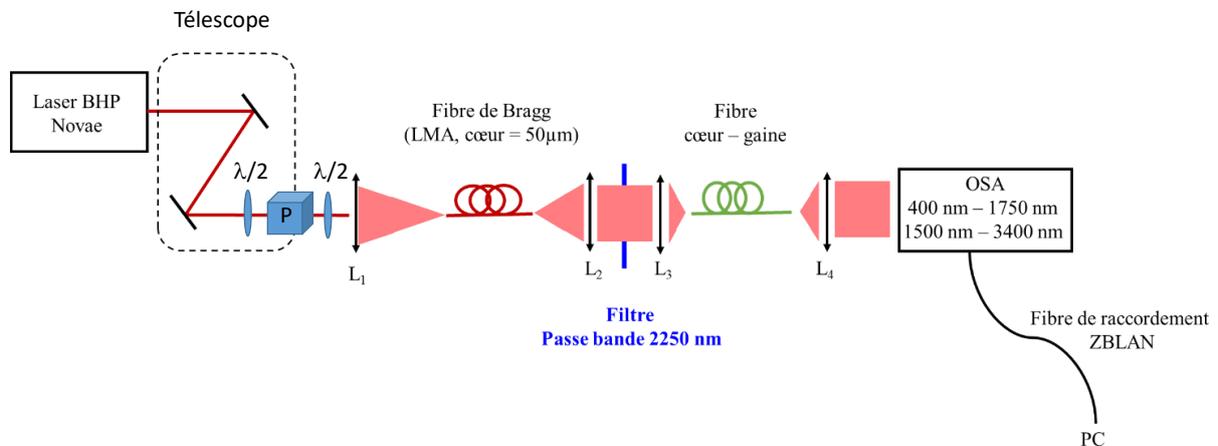


Figure 45: Dispositif expérimental utilisé pour la génération de supercontinuum.

L'image présentée sur la **Figure 46** montre la répartition de l'énergie dans le cœur, qui est collectée à l'aide d'une caméra thermique Pyrocam III. Il est clairement visible, sur la **Figure 46**, que le cœur de la fibre n'est pas strictement monomode. En effet, un socle énergétique de faible intensité peut être observé sous le faisceau gaussien. Dans ces conditions, les effets non linéaires peuvent avantageusement forcer la lumière à se propager de manière homogène sur le mode fondamental de la fibre, améliorant fortement la qualité spatiale du faisceau de sortie. Cet effet d'autonettoyage spatial de la lumière peut être mis en place par un fort effet d'automodulation de phase. Cela corrobore avec la fréquence normalisée V calculée qui suggérerait le caractère multimode de la fibre.

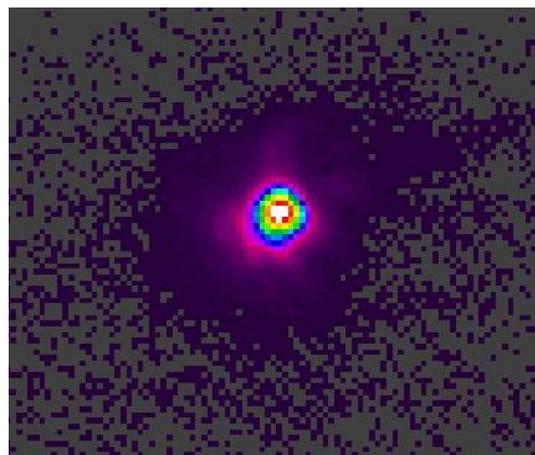


Figure 46: Répartition de l'énergie dans le cœur révélant une émission multimode.

ii. Premiers tests de génération de supercontinuum

Le premier essai de génération de supercontinuum dans la fibre cœur – gaine est présenté sur la **Figure 47**. On rappelle que l'onde solitonique à 2,25 μm permet une propagation dans le régime anormal de dispersion ($D > 0$). Le continuum s'étale de ~ 600 nm jusqu'à $\sim 2,9$ μm . On observe que la limite de

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

génération du supercontinuum aux hautes longueurs d'onde peut être attribuée à la présence d'impuretés des groupements hydroxyles autour de $\sim 2,7 \mu\text{m}$ [66]. La limite aux basses longueurs d'onde est plus difficile à attribuer. Généralement dans les fibres optiques monomodes, les pertes importantes d'intensité proviennent souvent d'un changement du signe de dispersion [72]. Dans le cas présent d'une fibre non strictement monomode, des transferts d'énergie par conversions modales peuvent survenir, ce qui peut donner lieu à des amas énergétiques délocalisés. La progression de proche en proche du spectre total est alors stoppée et des décrochements peuvent apparaître. L'élargissement spectral observé provient de plusieurs phénomènes physiques qui se mélangent et interfèrent (mélanges à 4 ondes, automodulation de phase, onde dispersive, effet Raman ...).

Dans un premier temps, l'onde de pompe solitonique à $2,25 \mu\text{m}$ se propage en régime de dispersion anormal, ce qui lui permet de conserver une puissance crête élevée du fait de la compression temporelle soutenue par l'automodulation de phase. Dans un second temps, l'effet de décalage Raman peut intervenir et induire un effet de décalage spectral du soliton vers les hautes longueurs d'onde jusqu'à $2,7 \mu\text{m}$. Dans notre cas, le décalage Raman peut être efficace pour des valeurs entre $\pm \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. Cet effet solitonique semble aussi être présent pour des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de pompe. Ainsi un spectre de forte intensité peut être observé jusqu'à $1,9 \mu\text{m}$. Toutefois, le spectre obtenu entre $1,2 \mu\text{m}$ et $1,9 \mu\text{m}$ semble être 10 dB en dessous de celui observé pour les hautes longueurs d'onde. Cette conversion peut être attribuée à la génération d'ondes dispersives [72] sous l'effet de la propagation solitonique infrarouge. Dans ce cas, il semblerait que la longueur d'onde de dispersion nulle de la fibre soit davantage située près de $1,9 \mu\text{m}$. Le décrochage observé à cette longueur d'onde pourrait confirmer cette analyse. Pour les longueurs d'onde situées dans le visible / proche – infrarouge entre 600 nm et $1 \mu\text{m}$, des mélanges à quatre ondes intermodaux peuvent expliquer ces conversions, qui sont plus discrètes et d'amplitudes très variables. Afin de mieux comprendre la dynamique de formation de l'élargissement spectral obtenu, une étude en fonction de la puissance et des simulations numériques permettront d'identifier la nature des effets non linéaires mis en jeu. D'autre part, on note que ces résultats apparaissent comme très prometteurs puisque la fibre cœur – gaine élaborée a supporté l'injection de forte puissance crête sans présenter de phénomène de claquage. L'énergie de 50 nJ correspond alors à une puissance crête de plus de 500 kW .

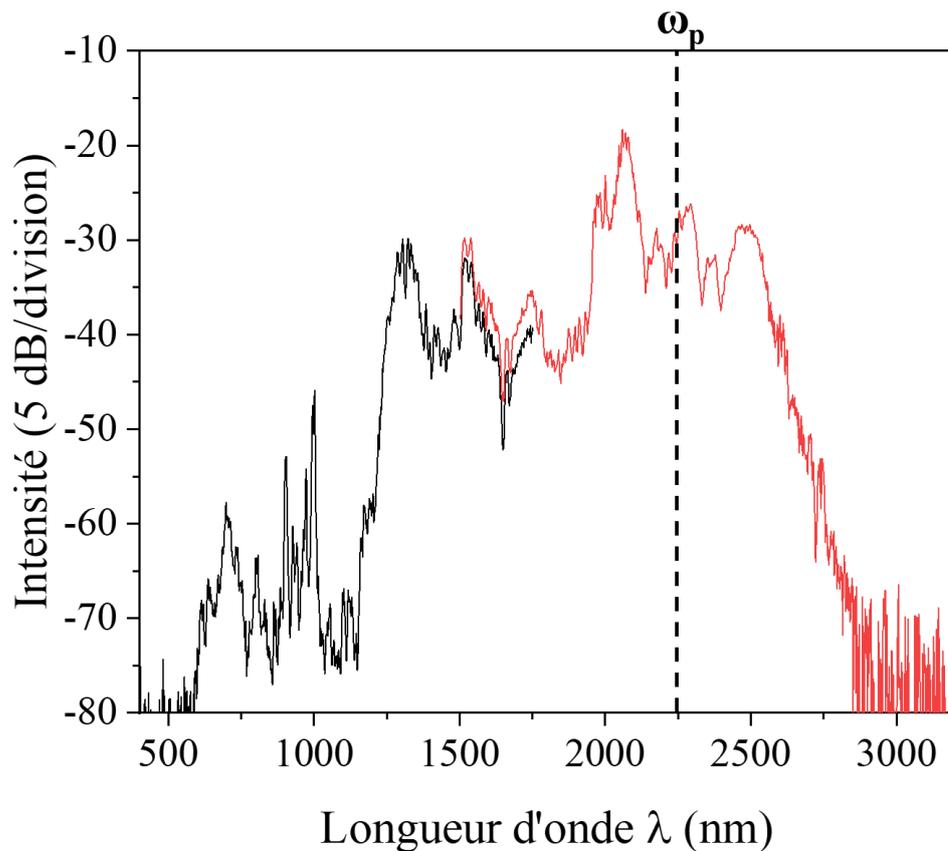


Figure 47: Élargissement spectral obtenu à partir d'un pompage en régime de dispersion.

D. Discussion

L'élargissement spectral obtenu se situe à l'état – de – l'art dans les verres gallates. En effet, Eslami *et al* [73], [74] ont reporté récemment (2022) un élargissement spectral similaire s'étalant du visible (~700 nm) jusqu'à l'infrarouge moyen (~2,8 μm) dans une fibre multimodes cœur – gaine dans le système $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (ZDW estimé 1980 nm). L'élargissement a été mesuré dans une fibre de longueur 20 cm pompée avec des impulsions laser de 350 fs à 1700 nm dans un régime de dispersion normal. Lorsque l'on compare cet élargissement à l'élargissement spectral obtenu dans une fibre tellurite à saut d'indice fabriquée par le même procédé de fabrication (RiT) et présentant une quantité de groupements OH comparable, on observe que l'élargissement spectral apparaît alors bien plus large dans la fibre gallate. En effet, dans un verre $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, Saini *et al* [75] ont reporté un élargissement spectral s'étalant de ~1340 nm à ~2840 nm dans une fibre de longueur 6,3 cm pompée avec des impulsions laser de 200 fs avec une puissance de crête couplée de 5,5 kW à 2000 nm. Ce résultat ouvre la voie à de nouvelles perspectives pour la génération de sources cohérentes à large bande de haute puissance à base de verres gallates s'étalant du visible jusque dans le moyen infrarouge pouvant offrir de nombreuses applications dans le domaine de la santé tels que par exemple l'imagerie médicale [76], [77].

5. Conclusion et perspectives

Ce chapitre a permis de démontrer que l'élaboration de matériaux vitreux gallates au sein d'une atmosphère inerte (Argon) ultra – sèche combinée à l'emploi d'agents déshydratants fluorés tel que le bi – fluorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ permet d'éliminer la quasi – totalité des groupements hydroxyles OH résiduels au sein des verres gallates dopés aux ions Er^{3+} . L'élimination de ces groupements OH a été corrélée à l'allongement significatif des durées de vie radiatives infrarouges correspondant aux transitions ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 0,98 \mu\text{m}$), ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) et ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ($\sim 2,7 \mu\text{m}$). Par ailleurs, la fabrication de fibres optiques cœur – gaine à gros cœur ($\sim 160 \mu\text{m}$) gallate co – dopées aux ions $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ a été réalisée par le procédé de fabrication coulée – dans – tube. Les pertes optiques obtenues vers 1300 nm de l'ordre de $6 - 7 \text{ dB.m}^{-1}$ permettent ainsi d'envisager de nouvelles sources laser à base de fibres optiques gallates. De plus, la fabrication d'une fibre cœur – gaine à faible taille de cœur ($\sim 10 \mu\text{m}$) par le procédé barreau – dans – tube au sein de laquelle la génération d'un continuum s'étalant du visible ($\sim 600 \text{ nm}$) jusqu'à l'infrarouge moyen ($\sim 2,7 \mu\text{m}$) est démontrée. Ces résultats pionniers pour ces compositions de verre gallates se situent au niveau de l'état – de – l'art actuel au niveau international. Ils apparaissent donc extrêmement prometteurs et permettent d'envisager le développement de nouvelles sources de puissance fibrées à larges bandes fonctionnantes du visible jusqu'à l'infrarouge moyen.

En termes de perspectives, la fabrication de fibres optiques présentant un cœur sans groupement hydroxyle permettrait d'ouvrir la fenêtre de transparence des fibres optiques de $\sim 2,8 \mu\text{m}$ jusqu'à $\sim 5 - 6 \mu\text{m}$, rendant ainsi possible le développement de nouvelles sources laser ou à larges bandes gallates dans le domaine de fréquence allant du visible jusque dans le domaine du moyen infrarouge. Ces résultats permettent d'offrir une alternative sérieuse aux verres d'oxydes de métaux lourds, de chalcogénures et fluorures traditionnellement utilisés.

6. Bibliographie

- [1] M. Bernier *et al.*, « High-power continuous wave mid-infrared fluoride glass fiber lasers », in *Mid-Infrared Fiber Photonics*, Elsevier, 2022, p. 505-595. doi: 10.1016/B978-0-12-818017-4.00008-2.
- [2] F. Jobin *et al.*, « Recent developments in lanthanide-doped mid-infrared fluoride fiber lasers [Invited] », *Opt. Express*, vol. 30, n° 6, p. 8615, mars 2022, doi: 10.1364/OE.450929.
- [3] C. Xu *et al.*, « Two-watt mid-infrared laser emission in robust fluorozirconate fibers », *Opt. Lett.*, vol. 47, n° 6, p. 1399, mars 2022, doi: 10.1364/OL.450965.
- [4] E. E. Brown *et al.*, « Spectroscopic study of Er-doped $\text{Ga}_2\text{Ge}_5\text{S}_{13}$ glass for mid-IR laser applications », *Opt. Mater. Express*, vol. 12, n° 4, p. 1627, avr. 2022, doi: 10.1364/OME.451131.
- [5] A. Pryamikov, « Gas fiber lasers may represent a breakthrough in creating powerful radiation sources in the mid-IR », *Light Sci. Appl.*, vol. 11, n° 1, p. 36, févr. 2022, doi: 10.1038/s41377-022-00728-5.
- [6] V. Moizan *et al.*, « Er³⁺-doped GeGaSbS glasses for mid-IR fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy », *Opt. Mater.*, vol. 31, n° 1, p. 39-46, sept. 2008, doi: 10.1016/j.optmat.2008.01.005.
- [7] B. Tioua, M. T. Soltani, A. Khechekhouche, et L. Wondraczek, « Physical properties and luminescence of highly stable erbium-doped antimony glasses for NIR broadband amplification », *Opt. Laser Technol.*, vol. 152, p. 108152, août 2022, doi: 10.1016/j.optlastec.2022.108152.
- [8] S. Tanabe, « Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 5, n° 12, p. 815-824, déc. 2002, doi: 10.1016/S1631-0748(02)01449-2.
- [9] S. Tanabe, « Optical transitions of rare earth ions for ampli@ers: how the local structure works in glass », p. 9, 1999.
- [10] J. M. Jewell et I. D. Aggarwal, « Structural influences on the hydroxyl spectra of barium gallogermanate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 181, n° 1-2, p. 189-199, févr. 1995, doi: 10.1016/0022-3093(94)00471-4.
- [11] P. Wang, J. Bei, N. Ahmed, A. K. L. Ng, et H. Ebendorff-Heidepriem, « Development of low-loss lead-germanate glass for mid-infrared fiber optics: I. glass preparation optimization », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 104, n° 2, p. 860-876, févr. 2021, doi: 10.1111/jace.17503.
- [12] M. Evrard *et al.*, « TeO_2 - ZnO - La_2O_3 tellurite glass purification for mid-infrared optical fibers manufacturing », *Opt. Mater. Express*, vol. 12, n° 1, p. 136, janv. 2022, doi: 10.1364/OME.438588.
- [13] M. Poulain, « Halide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 56, n° 1-3, p. 1-14, 1983.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

- [14] C. Strutynski, « Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques », thesis, Dijon, 2016. Consulté le: 9 janvier 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2016DIJOS061>
- [15] « Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies | Taylor & Francis Group ». <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420007282/comprehensive-handbook-chemical-bond-energies-yu-ran-luo> (consulté le 29 mars 2021).
- [16] L. Radžiūtė *et al.*, « Energy level structure of Er³⁺ », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 152, p. 94-106, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jqsrt.2014.11.007.
- [17] L. Radžiūtė *et al.*, « Energy level structure of Er³⁺ », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 152, p. 94-106, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jqsrt.2014.11.007.
- [18] L. Petit *et al.*, « Effect of niobium oxide introduction on erbium luminescence in borophosphate glasses », *Opt. Mater.*, vol. 28, n° 3, p. 172-180, févr. 2006, doi: 10.1016/j.optmat.2004.12.007.
- [19] W. L. Barnes, R. I. Laming, E. J. Tarbox, et P. R. Morkel, « Absorption and emission cross section of Er/sup 3+/ doped silica fibers », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 27, n° 4, p. 1004-1010, avr. 1991, doi: 10.1109/3.83335.
- [20] K. Yoshimoto, Y. Ezura, M. Ueda, A. Masuno, et H. Inoue, « 2.7 μm Mid-Infrared Emission in Highly Erbium-Doped Lanthanum Gallate Glasses Prepared Via an Aerodynamic Levitation Technique », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 6, n° 8, p. 1701283, avr. 2018, doi: 10.1002/adom.201701283.
- [21] M. Mortier, C. Chateau, M. Génotelle, et N. Gardant, « Influence of the anionic environment of Er 3+ ions in a germanate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 326-327, p. 287-291, oct. 2003, doi: 10.1016/S0022-3093(03)00412-5.
- [22] M. Cai *et al.*, « R₂O₃ (R = La, Y) modified erbium activated germanate glasses for mid-infrared 2.7 μm laser materials », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, p. 13056, août 2015, doi: 10.1038/srep13056.
- [23] V. Nazabal *et al.*, « Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: thermal analysis, structural organization and spectral properties », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 325, n° 1-3, p. 85-102, sept. 2003, doi: 10.1016/S0022-3093(03)00313-2.
- [24] Y. Peng, X. Yuan, L. Zhang, P. Yan, W. Zhang, et S. Ruan, « Efficient improvement of 2.7 μm luminescence of Er³⁺:oxyfluoride glass containing gallium by Yb³⁺ ions codoping », *J. Rare Earths*, vol. 37, n° 5, p. 487-491, mai 2019, doi: 10.1016/j.jre.2018.08.008.
- [25] S. Feng *et al.*, « Intense 2.71-Mm Fluorescence Emission in Low Hydroxy Heavily Er³⁺-Doped Fluorotellurite Glass for Mid-Infrared Fiber Laser », *SSRN Electron. J.*, 2022, doi: 10.2139/ssrn.4032283.
- [26] S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito, et T. Hanada, « Broad-band 1.5μm emission of Er³⁺ ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier », *J. Lumin.*, vol. 87-89, p. 670-672, mai 2000, doi: 10.1016/S0022-2313(99)00352-X.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

- [27] X. Feng, S. Tanabe, et T. Hanada, « Hydroxyl groups in erbium-doped germanotellurite glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 281, n° 1-3, p. 48-54, mars 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(00)00429-4.
- [28] T. W. Allen *et al.*, « Photoluminescence measurements of Er-doped chalcogenide glasses », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 22, n° 3, p. 921, 2004, doi: 10.1116/1.1648673.
- [29] R. Balda *et al.*, « Upconversion luminescence of transparent Er³⁺-doped chalcogenide glass-ceramics », *Opt. Mater.*, vol. 31, n° 5, p. 760-764, mars 2009, doi: 10.1016/j.optmat.2008.06.006.
- [30] F. Huang, X. Liu, L. Hu, et D. Chen, « Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Er³⁺-doped fluorozirconate and oxyfluoroaluminate glasses », *Sci. Rep.*, vol. 4, n° 1, Art. n° 1, mai 2014, doi: 10.1038/srep05053.
- [31] P. Paradis, S. Duval, V. Fortin, R. Vallée, et M. Bernier, « Towards Ultrafast All-Fiber Laser at 2.8 μm Based on a SESAM and a Fiber Bragg Grating », in *2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and European Quantum Electronics Conference (2019)*, paper cf_p_43, juin 2019, p. cf_p_43. Consulté le: 8 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://opg.optica.org/abstract.cfm?uri=CLEO_Europe-2019-cf_p_43
- [32] P. Paradis, V. Fortin, Y. O. Aydin, R. Vallée, et M. Bernier, « 10 W-level gain-switched all-fiber laser at 2.8 μm », *Opt. Lett.*, vol. 43, n° 13, p. 3196-3199, juill. 2018, doi: 10.1364/OL.43.003196.
- [33] Y. O. Aydin *et al.*, « High-energy 1-ns pulses from an erbium-doped fluoride fiber amplifier at 2.8 μm », in *2021 IEEE Photonics Conference (IPC)*, oct. 2021, p. 1-2. doi: 10.1109/IPC48725.2021.9592954.
- [34] S. Mordon, « Lasers en médecine », p. 16, 2013.
- [35] C. S. Goldenstein, R. M. Spearrin, J. B. Jeffries, et R. K. Hanson, « Infrared laser-absorption sensing for combustion gases », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 60, p. 132-176, 2017.
- [36] S. Wang, T. Parise, S. E. Johnson, D. F. Davidson, et R. K. Hanson, « A new diagnostic for hydrocarbon fuels using 3.41- μm diode laser absorption », *Combust. Flame*, vol. 186, p. 129-139, 2017.
- [37] M. Kumar *et al.*, « Stand-off detection of solid targets with diffuse reflection spectroscopy using a high-power mid-infrared supercontinuum source », *Appl. Opt.*, vol. 51, n° 15, p. 2794-2807, 2012.
- [38] W. Wang, L. Mao, J. Liu, et S. Xu, « Glass-forming regions and enhanced 2.7 μm emission by Er³⁺ heavily doping in TeO₂-Ga₂O₃-R₂O (or MO) glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, n° 9, p. 4999-5012, sept. 2020, doi: 10.1111/jace.17217.
- [39] J. L. Liu, Y. B. Xiao, S. J. Huang, L. Y. Mao, W. C. Wang, et Q. Y. Zhang, « The glass-forming region and 2.7 μm emission of Er³⁺-doped TeO₂-Ta₂O₅-ZnO tellurite glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 522, p. 119564, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2019.119564.
- [40] L. Gomes *et al.*, « Energy level decay and excited state absorption processes in erbium-doped tellurite glass », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 8, p. 083111, oct. 2011, doi: 10.1063/1.3651399.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

-
- [41] S. Feng *et al.*, « Intense 2.71- μm Fluorescence Emission in Low Hydroxy Heavily Er^{3+} -Doped Fluorotellurite Glass for Mid-Infrared Fiber Laser », *SSRN Electron. J.*, 2022, doi: 10.2139/ssrn.4032283.
- [42] F. Qi *et al.*, « Highly Er^{3+} doped fluorotellurite glass for 1.5 μm broadband amplification and 2.7 μm microchip laser applications », *J. Lumin.*, vol. 202, p. 132-135, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.05.049.
- [43] H. Zhan, Z. Zhou, J. He, et A. Lin, « Intense 2.7 μm emission of Er^{3+} -doped water-free fluorotellurite glasses », *Opt. Lett.*, vol. 37, n° 16, p. 3408, août 2012, doi: 10.1364/OL.37.003408.
- [44] H. Gan, Z. Liu, K. Xia, X. Zhang, Y. Gui, et S. Dai, « $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped GeAsGaSe chalcogenide glasses for infrared emissions and their potential in 2.7 μm fiber laser », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 18, p. 28125-28131, déc. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.310.
- [45] F. Huang, Y. Guo, Y. Tian, S. Xu, et J. Zhang, « Intense 2.7 μm emission in Er^{3+} doped zinc fluoride glass », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 179, p. 42-45, mai 2017, doi: 10.1016/j.saa.2017.02.020.
- [46] S. Addanki, I. S. Amiri, et P. Yupapin, « Review of optical fibers-introduction and applications in fiber lasers », *Results Phys.*, vol. 10, p. 743-750, sept. 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.07.028.
- [47] F. Prudeniano, L. Mescia, L. Allegretti, V. Moizan, V. Nazabal, et F. Smektala, « Theoretical study of cascade laser in erbium-doped chalcogenide glass fibers », *Opt. Mater.*, vol. 33, n° 2, p. 241-245, déc. 2010, doi: 10.1016/j.optmat.2010.10.046.
- [48] C. Zhang, C. Zhang, et S. Lai, « Enhanced 3.1 μm mid-infrared emission from $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glass pumped by 980nm laser diode », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 601, p. 122057, févr. 2023, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122057.
- [49] J. Yuan, T. Deng, P. Xiao, Y. Ye, et W. Wang, « Strong and broadband 2.7 μm fluorescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped ZnO modified tungsten tellurite glasses for broadband mid-infrared optical amplifiers and tunable fiber lasers », *J. Lumin.*, vol. 246, p. 118840, juin 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.118840.
- [50] L. Zhou, F. Huang, G. Ren, Y. Hua, R. Lei, et S. Xu, « Efficient $\text{Er}^{3+}:4I_{11/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ radiative transition regulated by optimizing the sensitization mechanism », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 228, p. 117853, mars 2020, doi: 10.1016/j.saa.2019.117853.
- [51] S. Wu, X. Zhang, L. Li, J. Zhang, S. Yu, et X. Liu, « Enhanced mid-infrared emission by energy transfer in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped zirconium fluoride-chloride transparent glass », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 579, p. 411801, févr. 2020, doi: 10.1016/j.physb.2019.411801.
- [52] Z. Zhang *et al.*, « Increasing ZnF_2 content enhancing the near- and mid-infrared emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluorotellurite glasses with decreased hydroxyl », *J. Lumin.*, vol. 216, p. 116683, déc. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116683.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

- [53] Y. Sun, Q. Yang, et H. Wang, « Enhanced up-conversion and 2.7 μm luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramics pumped at 980 nm », *J. Lumin.*, vol. 190, p. 194-199, oct. 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.05.060.
- [54] T. Ragin *et al.*, « Enhanced mid-infrared 2.7 μm luminescence in low hydroxide bismuth-germanate glass and optical fiber co-doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 457, p. 169-174, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.001.
- [55] J. F. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, et R. Sauerbrey, « Energy transfer and upconversion in erbium–ytterbium-doped fluoride phosphate glasses », *Appl. Phys. B*, vol. 74, n° 3, p. 233-236, mars 2002, doi: 10.1007/s003400200804.
- [56] C. Strutynski *et al.*, « Heavy-oxide glasses with superior mechanical assets for nonlinear fiber applications in the mid-infrared », *Opt. Mater. Express*, vol. 11, n° 5, p. 1420, mai 2021, doi: 10.1364/OME.417699.
- [57] T. Guérineau *et al.*, « Extended germano-gallate fiber drawing domain: from germanates to gallates optical fibers », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n° 6, p. 2437, juin 2019, doi: 10.1364/OME.9.002437.
- [58] K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, et T. Kawashima, « Low phonon energies and wideband optical windows of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 45600, mai 2017, doi: 10.1038/srep45600.
- [59] S. Fujino, H. Takebe, et K. Morinaga, « Measurements of Refractive Indexes and Factors Affecting Dispersion in Oxide Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 5, p. 1179-1184, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08466.x.
- [60] T. Mito, S. Fujino, H. Takebe, K. Morinaga, S. Todoroki, et S. Sakaguchi, « Refractive index and material dispersions of multi-component oxide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 210, n° 2-3, p. 155-162, mars 1997, doi: 10.1016/S0022-3093(96)00609-6.
- [61] W. H. Dumbaugh, « Oxide Glasses With Superior Infrared Transmission », in *Advances in Optical Materials*, déc. 1984, vol. 0505, p. 97-101. doi: 10.1117/12.964633.
- [62] R. N. Brown et J. J. Dutta, « Material dispersion in high optical quality heavy metal fluoride glasses », *Appl. Opt.*, vol. 24, n° 24, p. 4500, déc. 1985, doi: 10.1364/AO.24.004500.
- [63] I. A. Denisov *et al.*, « Nonlinearity of refractive index in glasses based on heavy metal oxides with different lead and tellurium contents », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 74, n° 6, p. 866-871, nov. 2007, doi: 10.1007/s10812-007-0134-4.
- [64] Y. Ohishi, « Supercontinuum generation and IR image transportation using soft glass optical fibers: a review [Invited] », *Opt. Mater. Express*, vol. 12, n° 10, p. 3990-4046, oct. 2022, doi: 10.1364/OME.462792.
- [65] M. Belal *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation in suspended core tellurite microstructured optical fibers », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 10, p. 2237-2240, mai 2015, doi: 10.1364/OL.40.002237.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

- [66] I. Savelli *et al.*, « Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured Sulfide and Tellurite optical fibers », *Opt. Express*, vol. 20, n° 24, p. 27083, nov. 2012, doi: 10.1364/OE.20.027083.
- [67] M. Klimczak *et al.*, « Broadband infrared supercontinuum generation in hexagonal-lattice tellurite photonic crystal fiber with dispersion optimized for pumping near 1560 nm », *Opt. Lett.*, vol. 38, n° 22, p. 4679-4682, nov. 2013, doi: 10.1364/OL.38.004679.
- [68] K. Yoshimoto *et al.*, « Principal Vibration Modes of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Binary Glass Originated from Diverse Coordination Environments of Oxygen Atoms », *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, n° 24, p. 5056-5066, juin 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02147.
- [69] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, et H. Jain, « Raman and Infrared Structural Investigation of $x\text{Rb}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{GeO}_2$ Glasses », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 28, p. 11755-11765, janv. 1996, doi: 10.1021/jp960434+.
- [70] H. Delahaye, « Lasers femtosecondes SWIR-MIR à fibres optiques pour la génération de rayonnements secondaires de l'EUV au MIR », These de doctorat, Limoges, 2020. Consulté le: 23 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2020LIMO0064>
- [71] H. Delahaye *et al.*, « Megawatt solitons generated above 2000 nm in Bragg fibers », *Opt. Lett.*, vol. 44, n° 11, p. 2713, juin 2019, doi: 10.1364/OL.44.002713.
- [72] J. M. Dudley, G. Genty, et S. Coen, « Supercontinuum generation in photonic crystal fiber », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, n° 4, p. 1135-1184, oct. 2006, doi: 10.1103/RevModPhys.78.1135.
- [73] Z. Eslami *et al.*, « Two octave supercontinuum generation in a non-silica graded-index multimode fiber », *Nat. Commun.*, vol. 13, n° 1, p. 2126, déc. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-29776-6.
- [74] Z. Eslami *et al.*, « Broadband supercontinuum generation and self-cleaning dynamics in a lead-bismuth-gallate graded-index multimode fiber », in *The International Conference on Ultrafast Phenomena (UP) 2022*, Montreal, Quebec, 2022, p. Tu4A.68. doi: 10.1364/UP.2022.Tu4A.68.
- [75] T. S. Saini, T. H. Tuan, L. Xing, N. P. T. Hoa, T. Suzuki, et Y. Ohishi, « Coherent mid-infrared supercontinuum spectrum using a step-index tellurite fiber with all-normal dispersion », *Appl. Phys. Express*, vol. 11, n° 10, p. 102501, oct. 2018, doi: 10.7567/APEX.11.102501.
- [76] M. Verdonck *et al.*, « Characterization of human breast cancer tissues by infrared imaging », *The Analyst*, vol. 141, n° 2, p. 606-619, 2016, doi: 10.1039/C5AN01512J.
- [77] J. Nallala, G. R. Lloyd, N. Shepherd, et N. Stone, « High-resolution FTIR imaging of colon tissues for elucidation of individual cellular and histopathological features », *The Analyst*, vol. 141, n° 2, p. 630-639, 2016, doi: 10.1039/C5AN01871D.

Table des illustrations du Chapitre 3

Figure 1: Sections efficaces d'émission dans l'infrarouge moyen des ions trivalents de terres rares Er^{3+} ; Ho^{3+} et Dy^{3+} observés dans des verres fluoro – zirconates excepté pour la transition ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ qui a été mesurée dans un verre fluoro – indate [2].	186
Figure 2: Diagramme de Dieke des niveaux électroniques fondamentaux et énergétiques des ions Er^{3+} .	190
Figure 3: Proposition de décomposition de la bande d'absorption caractéristique des groupements hydroxyles correspondant au verre 10% BaO – 10% Ga_2O_3 – 80% GeO_2 . La composition est donnée en pourcentage molaire [10].	191
Figure 4: Illustration schématique du four de fusion fixé à la boîte à gants, où MFC désigne le régulateur de débit massique [11].	192
Figure 5: Pertes dues à la présence des groupements hydroxyles en utilisant (A) plusieurs types d'atmosphère et divers débits [11].	193
Figure 6: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les verres tellurites non purifiés coulés et élaborés dans l'air, en boîte à gants, et pour les verres purifiés : (a) entre 0,3 et 6 μm et (b) grossissement dans la gamme d'absorption des groupements hydroxyles [12].	194
Figure 7: Dispositif de synthèse mis en place pour l'élaboration des matériaux sous atmosphère contrôlée.	195
Figure 8: Système de chauffage présentant le gradient de température s'opérant sur les parois du creuset en train de chauffer ($T = \sim 800 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$).	196
Figure 9: Indices de réfraction linéaires en fonction de la longueur d'onde. Les points correspondent aux valeurs expérimentales. L'évolution de l'indice linéaire en fonction de la longueur d'onde a été modélisée en suivant la loi de Sellmeier.	199
Figure 10: (a) Coefficient d'absorption $\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ en fonction de la longueur d'onde sur la gamme 2500 – 6500 nm – (b) Agrandissements du coefficient d'absorption $\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ en fonction de la longueur d'onde sur la gamme 2400 – 4800 nm – (c) Agrandissement du coefficient d'absorption $\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ en fonction de la longueur d'onde sur la gamme 2400 – 4800. Le signal bruité autour de 4200 nm sur le spectre correspondant au verre « Air » autour de 4275 nm provient de la correction du CO_2 du logiciel.	201
Figure 11: Spectres vibrationnels IRTF de réflexion des verres gallates mesurés sur le même équipement dans des conditions expérimentales identiques.	204
Figure 12: (a) Photographie de la préforme « Argon + 5 wt % $\text{NH}_4\text{F-HF}$ » – (b) Fibres optiques enroulées sur le tambour – (c) Section de la fibre observée au microscope optique éclairé en lumière blanche – (d) Photographie illustrant l'atténuation de la fibre – (e) Surface longitudinale de la fibre observée au microscope optique de la fibre en transmission.	205

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Figure 13: Coefficient d'absorption à partir du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ de l'échantillon « Argon + 5wt % $NH_4F - HF$ » sur la région (a) 250 – 2500 nm et (b) un agrandissement sur la région 250 – 750 nm.	208
Figure 14: Spectres d'absorption correspondant à la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} des verres « Argon » et « Argon + 5 wt % $NH_4F - HF$ ». Cette figure illustre l'effet d'un éclatement différent du champ cristallin d'un verre oxyde (« Argon ») et d'un verre oxy – fluoré (« Argon + 5 wt % $NH_4F - HF$ »).	209
Figure 15: Spectres d'émission caractéristiques de la transition électronique $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ après une excitation à 980 nm avec une diode focalisée sur les échantillons de verre avec la même puissance dans les mêmes conditions expérimentales.	213
Figure 16: Niveaux d'énergie électroniques simplifiés des ions Er^{3+}	214
Figure 17: Diagramme d'énergie illustrant les extinctions de luminescence des désexcitations des niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ à 1 et 2 phonons dues à la présence de groupements hydroxyles.	214
Figure 18: Spectre de fluorescence de l'échantillon « Argon » présentant les transitions électroniques des ions Er^{3+} correspondant aux transitions $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~ 977 nm) et $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (~ 1533 nm) après une excitation à 532 nm.....	215
Figure 19: Évolution du ratio d'intensité des transitions électroniques $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	216
Figure 20: Durées de vie radiatives pour la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~ 1537 nm) en fonction du procédé d'élaboration mesurés sur le même équipement dans des conditions expérimentales identiques.....	217
Figure 21: Spectres d'émission dans le visible des verres gallates dopés aux ions Er^{3+} mesurés sur le même équipement dans des conditions expérimentales identiques.....	220
Figure 22: Processus d'addition à deux photons expliquant les émissions après une excitation à une longueur d'onde 980 nm.....	221
Figure 23: Diagramme de Dieke présentant les niveaux électroniques des verres dopés aux ions Er^{3+} illustrant la transition électronique $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ possible après une excitation du verre à $\lambda_{exc.} = 520$ nm.	223
Figure 24: Courbe de décroissance correspondant à l'émission $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ correspondant aux échantillons (a) Air ; (b) Argon ; (c) Argon + 5 wt % NH_4F-HF excités à avec une longueur d'onde égale à $\lambda_{exc.} = 520$ nm cadencée à 10 Hz mesurés sur le même équipement dans des conditions expérimentales identiques et à $\lambda_{émi.} = 2720$ nm.....	224
Figure 25: Diagramme d'énergie illustrant l'extinction de luminescence de l'émission du niveau $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ due à la présence de groupements hydroxyles.....	225
Figure 26: Évolution des durées de vie radiatives en fonction du coefficient d'absorption α à 3,3 μm	227
Figure 27: Niveaux électroniques des ions Yb^{3+} et Er^{3+} et transferts d'énergie (ET1) des ions Yb^{3+} vers Er^{3+} possibles dans le cas d'un pompage à 980 μm [54]......	229

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Figure 28: (a) Spectre de transmission mesuré sur un verre d'épaisseur égale à 315 μm et (b) coefficient d'absorption calculé par la relation de Beer – Lambert en fonction de la longueur d'onde λ (nm). ...	232
Figure 29: (a) Préforme gallates co – dopée aux ions $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ correspondant à la composition de cœur et (b) section transverse de la fibre optique obtenue.	233
Figure 30: Atténuation optique d'une fibre mono – indice de composition 28 % Ga_2O_3 – 37 % GeO_2 – 23 % BaO – 3,375 % La_2O_3 – 3,375 % Y_2O_3 – 5 % Yb_2O_3 – 0,25 % Er_2O_3 (composition donnée en % molaire).	234
Figure 31: (a) Photographie de la préforme cœur – gaine d'une longueur ~ 5 cm et de diamètre ~ 16 mm – (b) Photographie de la préforme cœur – gaine éclairée sous lumière blanche observée au polariscope.	235
Figure 32: Section transverse de la fibre optique obtenue par le procédé coulée – dans – tube obtenue au microscope optique en transmission sous (a) « faible » éclairage et de (b) « fort » éclairage. ...	236
Figure 33: Atténuation (dB.m^{-1}) en fonction de la longueur d'onde (nm) mesurée sur la fibre cœur – gaine élaborée par le procédé coulée – dans – tube.	237
Figure 34: Thermogrammes présentant les températures de transition vitreuse T_g pour les compositions de cœur et de gaine.	239
Figure 35: Indices de réfraction linéaires en fonction de la longueur d'onde. Les points correspondent aux valeurs expérimentales. L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde a été modélisée en utilisant la relation de Sellmeier.	240
Figure 36: Diagramme d'Abbe présentant les zones d'Abbe de quelques familles de verres pour l'infrarouge. Sont présentées en particulier les familles de verres gallates [58], [59], germanates [60], [61], fluorés [62], antimonates [18], tellurites [18] et silicates [18], [63]. Les nombres d'Abbe de la composition de cœur et de gaine sont présentés.	241
Figure 37: Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.	242
Figure 38: Dispersion de la composition de cœur sur la gamme 1300 – 1700 nm. On trouve un zéro de dispersion $\text{ZDW} = 1595$ nm.	243
Figure 39: Dispersion de différentes familles de verres pour l'infrarouge moyen [64].	244
Figure 40: Spectres Raman normalisés par rapport à l'aire totale entre 200 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} des compositions de verres massifs correspondants aux compositions du cœur et de la gaine.	245
Figure 41: Image de la section de la fibre cœur – gaine éclairée en transmission sous lumière blanche.	246
Figure 42: Clichés de la fibre optique cœur – gaine obtenue par microscopie électronique à balayage avec un grandissement (a) x 300 et (b) x 5000.	247
Figure 43: Présentation de l'analyse de composition réalisée par spectroscopie nano – Auger afin dans le but de regarder l'inter – diffusivité des ions entre le cœur et la gaine pendant la fabrication de la fibre optique.	247
Figure 44: Spectrométrie élémentaire nano – Auger à l'interface de la fibre cœur – gaine.	248

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Figure 45: Dispositif expérimental utilisé pour la génération de supercontinuum.....	250
Figure 46: Répartition de l'énergie dans le cœur révélant une émission multimode.	250
Figure 47: Élargissement spectral obtenu à partir d'un pompage en régime de dispersion.	252

Table des tableaux du Chapitre 3

<u>Tableau 1</u> : Domaine de fréquences d'attribution des bandes d'absorption caractéristiques des groupements hydroxyles dans les matrices germano – gallates étudiées [10]. Les domaines de fréquences reportés ici sont donnés pour les différentes compositions chimiques étudiées par Jewell et. al [10].	191
<u>Tableau 2</u> : Protocole de synthèse pour l'élaboration des verres en boîte à gants.....	197
<u>Tableau 3</u> : Coefficients d'absorptions donnés en cm^{-1} et dB.m^{-1} à 3300 nm permettant de donner une estimation de la concentration résiduelle des groupements hydroxyles dans les matrices de verre élaborées.....	202
<u>Tableau 4</u> : Propriétés thermiques et physico - chimiques des verres gallates dopés aux ions Er^{3+} en fonction des conditions de synthèse du verre.....	203
<u>Tableau 5</u> : Mesure du coefficient d'absorption α_{abs} (cm^{-1}) et calcul de la section efficace d'absorption (cm^2) des transitions infrarouges ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ et ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ au maximum de la longueur d'onde d'absorption (zéro line) de chaque transition. La longueur d'onde à laquelle le coefficient d'absorption est également reportée.....	210
<u>Tableau 6</u> : Largeurs à mi – hauteurs des sections efficaces correspondant aux transitions ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	211
<u>Tableau 7</u> : Durées de vie modélisées par une loi mono-exponentielle des transitions électroniques ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	217
<u>Tableau 8</u> : Durée de vie radiative correspondant à la transition ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ dans diverses matrices vitreuses.....	219
<u>Tableau 9</u> : Durées de vie radiatives des niveaux électroniques ${}^2\text{S}_{3/2}$ et ${}^2\text{F}_{9/2}$ ainsi que le poids associé à chacune des exponentielles pour les émissions des échantillons obtenus.....	222
<u>Tableau 10</u> : Durées de vie modélisées par une loi mono-exponentielle des transitions électroniques ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	224
<u>Tableau 11</u> : Durée de vie radiatives correspondant à la transition ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ dans divers matrices vitreuses.....	225
<u>Tableau 12</u> : Compositions théoriques données en pourcentage cationique molaire (cat mol %) pour le développement de fibres optiques cœur – gaine par la méthode de coulée – dans – tube.....	230
<u>Tableau 13</u> : Températures caractéristiques (température de transition vitreuse T_g , température de début de cristallisation T_x et stabilité thermique vis – à – vis de la cristallisation ΔT), densités et indices de réfraction linéaire mesurés par ellipsométrie (angle de Brewster) des compositions vitreuses sélectionnées.....	231
<u>Tableau 14</u> : Compositions nominales théoriques données en pourcentage cationique (% cat) pour la fabrication de la fibre cœur – gaine par RiT.....	238

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources infrarouges.

Tableau 15: Propriétés thermiques et physico – chimiques des verres massifs. Les températures de fibrage pour les matériaux mono – indices sont également présentées. 238

Conclusion générale

L'objectif principal des travaux de recherche présentés dans ce manuscrit consistait à identifier et à développer de nouvelles compositions de verres gallates robustes mécaniquement et durables chimiquement, compatibles avec le développement de fibres optiques actives dans le domaine spectral allant du visible jusqu'à l'infrarouge moyen ($\sim 5,5 - 6 \mu\text{m}$), offrant une alternative prometteuse aux compositions de verres traditionnellement utilisées.

On rappelle que l'élaboration de verres et la fabrication de fibres optiques gallates sont généralement problématiques en raison de la tendance de ces matériaux à dévitrifier lors de la synthèse ou de la mise en forme. Afin de limiter ce phénomène, la démarche expérimentale a initialement consisté à élaborer de nouveaux verres riches en Ga_2O_3 , stables vis – à – vis de la dévitrification et présentant des propriétés thermiques et mécaniques exacerbées. Pour cela, l'incorporation d'ions terres rares lanthane et yttrium dans une matrice de verre $\text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2 - \text{BaO}$ a été réalisée dans le but d'étudier les propriétés fondamentales (thermiques, physico – chimiques, mécaniques, optiques, *etc.*) ainsi que la structure locale du verre afin d'identifier les compositions de verres étant compatibles avec le développement de fibres optiques. L'étape suivante consistait à fonctionnaliser les verres gallates pour le développement de fibres optiques actives dans le domaine spectral du moyen infrarouge. Pour cela, la première étape reposait sur l'élimination des groupements hydroxyles qui de par leurs vibrations moléculaires limitent la fenêtre de transparence des verres dans la fenêtre $2,5 - 5,5 \mu\text{m}$. Il s'agissait donc de mettre en place un nouveau dispositif de synthèse sous atmosphère contrôlée. On rappelle que la principale difficulté pour l'élaboration des matériaux gallates repose sur une température de fusion élevée supérieure à 1550°C . La seconde étape consistait à incorporer des terres rares actives pour finalement fabriquer des architectures conventionnelles de fibres optiques cœur – gaine opérant du visible jusque dans l'infrarouge moyen.

Le **Chapitre 1** a permis d'introduire les généralités nécessaires à la compréhension du manuscrit. Les éléments de théorie optique ont tout d'abord été décrits dans le but d'appréhender les interactions laser - matière à l'échelle macroscopique. Par la suite, les propriétés générales du verre ont été présentés puis étendues aux fibres optiques. Les paramètres opto - géométriques ainsi que les conditions de guidage nécessaires à la propagation de la lumière dans les fibres optiques ont été décrits. Les propriétés des éléments terres rares sont également décrits. Les éléments d'optique non linéaire mettant en jeu la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$ ont été exposés lorsqu'ils ont lieu au sein des fibres optiques. Enfin, un état - de - l'art succinct des compositions gallates a permis d'illustrer et de recontextualiser ces matériaux par rapport aux verres infrarouges plus largement étudiés.

Le **Chapitre 2** avait plus précisément pour objectif d'étudier le rôle des ions terres rares La^{3+} et Y^{3+} sur les propriétés et la structure locale d'une composition gallate désignée pour le fibrage. Pour cela, une substitution progressive des ions La^{3+} par des ions Y^{3+} a été réalisée dans une même matrice gallate. En

Conclusion générale

accord avec les spectres vibrationnels expérimentaux Raman/IRTF combinés aux modélisations à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les verres gallates sont majoritairement constitués d'un réseau réticulé dans les trois dimensions de l'espace par des ponts T – O – T (T = Ga et/ou Ge) au sein d'un site tétraédrique. L'évolution de la structure locale étudiée par des techniques de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire multi – noyaux ^{89}Y et ^{71}Ga et de photo – électron X ont permis de mettre en évidence le rôle clé des ions yttrium qui permettent une meilleure réticulation du réseau vitreux en formant des unités GaO_5 . La formation de ces nouvelles entités structurales entraîne probablement la formation d'oxygènes tri – pontants et/ou également des unités gallates Q_3 . La relation entre la structure locale et l'évolution des propriétés a par ailleurs été démontrée. D'une part, des évolutions peu significatives ont été observées pour les propriétés optiques avec notamment une faible variation d'indice ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$) et une transmission infrarouge comparable entre les échantillons élaborés. D'autre part, la meilleure réticulation du réseau vitreux améliore de manière significative les propriétés thermiques et mécaniques. Cette variation de structure locale semble empêcher la précipitation de phases cristallines telles que les langasites et permet le développement de fibres optiques gallates. Ainsi, a été démontrée dans ce chapitre la relation entre la structure locale, les propriétés thermiques, mécaniques et optiques et la capacité d'étirer ces compositions comme des fibres optiques. Ces résultats sont d'un intérêt majeur puisqu'on rappelle que la cristallisation de surface est restée longtemps problématique dans ces verres gallates. En matière de perspectives, des études par spectrométrie de résonance de l'oxygène ^{17}O combinée à des modélisations de dynamiques moléculaires pourraient permettre d'identifier et de quantifier les oxygènes tri – pontants et les unités Q^3 gallates.

Le **Chapitre 3** se proposait de fonctionnaliser les fibres optiques gallates pour le développement de nouvelles sources actives dans le domaine spectral infrarouge. Pour cela, les groupements hydroxyles ont tout d'abord été réduits en utilisant un nouveau dispositif expérimental de synthèse qui regroupe un four radio fréquence dans une atmosphère inerte. L'utilisation de l'agent déshydratant fluoré $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$ a permis d'éliminer la quasi – totalité des groupements OH (< 1 ppm restant dans le verre). Cette réduction du nombre de groupements OH a permis d'allonger les durées de vie radiatives des ions erbium. Enfin, la mise en forme de verre gallates a été démontrée avec succès puisque des fibres optiques conventionnelles de type cœur – gaine ont été fabriqués en utilisant les techniques de fabrication classique barre – dans – tube (RiT) et coulée – dans – tube (BiC). L'élaboration d'une préforme cœur – gaine a été réalisée par la technique coulée – dans – tube permettant la fabrication d'une fibre à gros cœur gallate co – dopée aux ions $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ présentant des pertes optiques de l'ordre de $\sim 6,5 - 7 \text{ dB} \cdot \text{m}^{-1}$ à 1310 nm. Enfin, est décrit la fabrication d'une fibre cœur – gaine à faible taille de cœur ($\sim 10 \mu\text{m}$) par le procédé RiT au sein de laquelle la génération d'un continuum s'étalant du visible ($\sim 600 \text{ nm}$) jusqu'à l'infrarouge moyen ($\sim 2,7 \mu\text{m}$) a été démontrée. Ces résultats nouveaux pour ces compositions, apparaissent comparables à l'état – de – l'art pour ces nouvelles compositions développées dans le cadre de ces travaux de recherche.

Conclusion générale

En termes de perspectives, les résultats prometteurs obtenus ouvrent la voie au développement de nouvelles sources laser ou à larges bandes de puissance, robustes mécaniquement et durable chimiquement pour manipuler la lumière du visible jusque dans le moyen infrarouge avec des applications couvrant des domaines importants, tels que les technologies de communication, la métrologie ou la détection. Par ailleurs, les verres gallates se présentent comme une alternative aux verres traditionnellement utilisés.

**Étude de l'interaction onde optique/champ électrique
appliquée dans les fibres optiques hybrides**

Unité de recherche

[Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), UMR 5026, 87 Avenue du Dr
Albert Schweitzer, 33600 Pessac]

