



HAL
open science

Développement et caractérisation de verres et fibres optiques à base de système BaO - Ga₂O₃ - GeO₂ pour les lasers à fibre dans l'infrarouge moyen

Samar Aouji

► **To cite this version:**

Samar Aouji. Développement et caractérisation de verres et fibres optiques à base de système BaO - Ga₂O₃ - GeO₂ pour les lasers à fibre dans l'infrarouge moyen. Matériaux. Université de Bordeaux; Université Laval (Québec, Canada), 2024. Français. NNT : 2024BORD0066 . tel-04589136

HAL Id: tel-04589136

<https://theses.hal.science/tel-04589136>

Submitted on 27 May 2024

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 EN COTUTELLE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE
**DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ET DE L'UNIVERSITÉ LAVAL**
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE DE L'UNIVERSITÉ LAVAL

**Développement et caractérisation de verres et fibres optiques
à base de système BaO - Ga₂O₃ - GeO₂ pour les lasers à fibre
dans l'infrarouge moyen**

SPÉCIALITÉ: Physique et Physico-chimie de la matière condensée

Par **Samar AOUJI**

Sous la direction de : Sous la direction de : Thierry CARDINAL
Et Younès MESSADDEQ

Membres du jury :

M. POIRIER, Gaël	Professeur – Université fédérale d'Alfenas	Rapporteur
M. ALLIX, Mathieu	Directeur de recherche – CEMHTI (CNRS)	Rapporteur
Mme. DELAIZIR, Gaëlle	Maître de conférence – Université de Limoges	Examineur
M. MESSADDEQ Younès	Professeur – Université Laval	Examineur
M. CARDINAL, Thierry	Directeur de recherche – ICMCB (CNRS)	Examineur

Développement et caractérisation de verres et fibres optiques à base de système BaO - Ga₂O₃ - GeO₂ pour les lasers à fibre dans l'infrarouge moyen

**Thèse en cotutelle
Doctorat en physique**

Samar AOUJI

Sous la direction de :

Younès Messaddeq, directeur ou directrice de recherche

Thierry Cardinal, directeur ou directrice de cotutelle

Résumé

Au cours des dernières années, l'intérêt pour les lasers à fibre de haute puissance s'est considérablement accru, démontrant leur efficacité avec des puissances de sortie dépassant 1 kW à 1 μm . Ces lasers sont aujourd'hui largement utilisés dans diverses applications industrielles, notamment dans le traitement des matériaux, en raison des propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques exceptionnelles du verre de silice. Cependant, lorsque les longueurs d'onde s'étendent dans le spectre infrarouge moyen, les limites inhérentes aux verres de silice deviennent évidentes, principalement en raison de la fenêtre de transmission limitée dans l'infrarouge, des mécanismes de désexcitation et des durées de vie de fluorescence relativement courtes des ions terre rare par exemple. Par conséquent, l'utilisation des verres de silice traditionnels au-delà de 2 μm , en particulier dans le domaine de l'infrarouge moyen, se restreint, ce qui nécessite l'exploration de nouvelles compositions de verre.

Parmi les verres adaptés aux applications dans l'infrarouge moyen, les verres d'oxydes lourds Ga_2O_3 - GeO_2 - BaO (BGG) se distinguent par leurs avantages uniques. Ces verres oxydes ont une faible énergie de phonon couplée à une température de transition vitreuse supérieure à 500°C, ainsi que des propriétés mécaniques et une durabilité chimique similaires à celles de la silice. La combinaison harmonieuse de ces propriétés fait du verre BGG un excellent candidat, offrant des performances améliorées par rapport à d'autres familles de verre opérant dans l'infrarouge moyen comme les verres fluorés ou les verres chalcogénures. En optimisant le rapport Ga/Ge pour favoriser les matrices gallates riches en gallium, l'énergie des phonons est encore minimisée et les propriétés mécaniques sont améliorées.

Malgré les nombreux avantages qu'il offre, le processus de fibrage à partir d'une préforme du verre BGG sous forme de fibres optiques est un véritable défi. La cristallisation de surface, qui se produit pendant le processus d'étirage, a un effet préjudiciable sur la qualité mécanique et optique de la fibre optique, ce qui nécessite la recherche de solutions alternatives. La co-addition d'oxyde d'yttrium et de lanthane a été proposée et a donné des résultats encourageants. Toutefois il est apparu que l'ajout de lanthane déstabilise la composition du verre et tend à favoriser cette fois la cristallisation de phase de type langasite. Outre la cristallisation de surface, le développement de fibres optiques BGG pour des applications dans l'infrarouge moyen se heurte à d'autres écueils, notamment la présence d'impuretés, en particulier les groupements OH. Ces impuretés augmentent non seulement les pertes optiques, mais contribuent également à des phénomènes d'extinction de luminescence d'ions terre rare au sein des fibres actives.

Cette thèse aborde les défis actuels dans le développement de fibres optiques robustes et à faible perte fabriquées à partir de verres gallo-germanates (BGe) et de germano-gallates (BGa). L'étude de diverses compositions de verre BGG montre que l'oxyde d'yttrium seul agit comme un « stabilisateur » efficace de la matrice vitreuse, facilitant la production de verres thermiquement stables sans cristallisation pendant l'étape d'étirage. Une analyse de la structure locale du verre montre que l'introduction d'oxyde d'yttrium dans les verres germanates et gallo-germanates avec un rapport Ga/Ge compris entre 0.4 et 0.8 favorise la formation de sites de gallium GaO_5 et GaO_6 . Cependant, dans les verres germano-gallates avec un rapport supérieur à 1.5, l'introduction d'oxyde d'yttrium n'impacte pas la coordinence du gallium, les cations de gallium n'existent que sous forme d'unités tétraédriques. Ce phénomène est dû à la présence d'un ratio 2Ba/Ga supérieur à 1.5, qui assure une quantité suffisante de baryum pour compenser la charge négative du gallium. Par conséquent, il suffit de 1 mol% d'yttrium pour stabiliser efficacement la composition du verre et empêcher la cristallisation en surface.

Afin d'améliorer les propriétés optiques du verre BGa, un processus de déshydratation est mis au point, impliquant une synthèse dans une atmosphère ultra-sèche et l'utilisation d'agents déshydratants fluorés. Cette méthodologie est ensuite appliquée pour fonctionnaliser les verres BGa en y incorporant de l'oxyde de thulium (Tm^{3+}). La méthode de déshydratation réduit efficacement l'absorption des groupes hydroxyles au sein de la matrice BGG et prolonge de manière significative la durée de vie d'émission des ions Tm^{3+} associés à la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ sous excitation à $7.9 \mu m$. La durée de vie mesurée associée à la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ est d'environ $3.9 ms$, dépassant celle obtenue dans la silice, dans les verres tellurite et d'autres compositions de verres germanates rapportés dans la littérature. Le verre BGa peut incorporer plus de $6 mol\%$ de thulium, soulignant son potentiel pour diverses applications. Ces verres présentent une section d'émission substantielle de $4.9 \times 10^{-21} cm^2$ à $1.8 \mu m$ correspondant à la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ pour une concentration de $TmO_{3/2}$ de $2 mol\%$. Enfin, les compositions gallates sont utilisées pour fabriquer des fibres optiques de type cœur-gaine. Grâce à la technique de coulée dans un moule, une fibre optique multimode déshydratée dopée aux ions Tm^{3+} est fabriquée avec succès, avec une atténuation d'environ $1.5 dB.m^{-1}$ à $1.3 \mu m$. Ces avancées soulignent le potentiel remarquable des verres BGG pour des technologies de laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen.

Abstract

Over the past years, interest in high-power fiber lasers has grown considerably, demonstrating their efficiency with output powers exceeding 1 kW at 1 μm . These lasers are widely used now in a variety of industrial applications, particularly in materials processing, due to the exceptional thermal, mechanical and physico-chemical properties of silica glass. However, as wavelengths extend into the mid-infrared, the inherent limitations of silica glasses become evident, mainly due to emission quenching of rare earth ions, de-excitation mechanisms and relatively short fluorescence lifetimes. As a result, the use of traditional silica glasses beyond 2 μm , particularly in the mid-infrared range requires the exploration of new glass compositions.

Among the glasses tailored for mid-infrared applications, heavy metal oxides glass composition Ga_2O_3 - GeO_2 - BaO stand out due to their unique advantages. These oxide glasses have low phonon energy coupled with a glass transition temperature above 500°C, as well as mechanical properties and chemical durability similar to silica. The harmonious combination of these properties positions BGG glass as a superior alternative, offering improved performance compared to other glass families operating in the mid-infrared such as fluoride or chalcogenide. By tuning the Ga/Ge ratio to favour gallium-rich gallate matrices, phonon energy is further minimised while mechanical properties are improved.

Despite the many advantages it offers, the process of drawing BGG glass from glass preform into optical fibers is a very challenging. Surface crystallization, which occurs during the drawing process, has a detrimental effect on both mechanical and optical quality, necessitating the search for alternative solutions. It has been reported that the co-addition of yttrium and lanthanum oxide limit the surface crystallization phenomenon. Recently, it was demonstrated that the addition of lanthanum without yttrium destabilize the glass network and promote crystallization. In addition to surface crystallization, the development of BGG optical fibers for mid-infrared applications faces other hurdles, notably the presence of impurities derived from OH groups. These impurities not only increase the optical losses but also contribute to quench the emission of rare earth ions within active fibers.

This thesis addresses the current challenges in the development of robust, low-loss optical fibers made from gallo-germanate (BGe) and germano-gallate (BGa) glasses. Through an investigation of various BGG glass compositions, it is shown that yttrium alone acts as an effective « stabilizer » of the glass matrix, facilitating the production of thermally stable glasses that resist crystallization during fiber manufacture. Furthermore, an analysis of the local structure of the glass shows that the inclusion of yttrium in germanate and gallo-germanate glasses composition with a Ga/Ge ratio between 0.4 and 0.8 promotes the formation of GaO_5 and GaO_6 gallate sites. However, in germano-gallate glasses with a ratio higher than 1.5, gallium cations exist only in tetrahedral units upon the incorporation of yttrium into the glass structure. This phenomenon is due to the presence of a 2Ba/Ga ratio greater than 1.5, which ensures a sufficient amount of barium to compensate for the negative charge of gallium tetrahedra. Consequently, as little as 1 mol% of yttrium is sufficient to effectively stabilize the glass composition and prevent surface crystallization.

In order to improve the optical properties of BGa glass, a purification process has been developed involving production in an ultra-dry atmosphere and the use of fluorinated dehydrating agents. This methodology is then applied to functionalize BGa glasses by incorporating thulium (Tm^{3+}) oxide. Notably, the glass is capable of incorporating more than 6 mol% of thulium. The dehydration method effectively reduces the absorption of hydroxyl groups within the BGG matrix and significantly prolongs the emission lifetime of Tm^{3+} ions associated with the ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition. The observed lifetime associated with the ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition is approximately

3.9 ms, exceeding that of silica, tellurite and other germanate glasses reported in the literature. Furthermore, the BGa glasses exhibit a substantial emission cross-section of $4.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ at $1.8 \text{ }\mu\text{m}$, with the maximum emission intensity of the ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition achieved in BGa glass at a $\text{TmO}_{3/2}$ concentration of 2 mol%.

Finally, the gallate compositions are used to fabricate core-cladding optical fibers. Using the build-in-casting technique, a dehydrated multimode optical fiber doped with Tm^{3+} ions is successfully fabricated with an attenuation of approximately $1.5 \text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$ at $1.3 \text{ }\mu\text{m}$. These advances underscore the remarkable potential of BGG glasses in advancing next-generation fiber laser technologies tailored for a wide range of mid-infrared applications.

Table des matières

Résumé	ii
Abstract	iv
Table des matières	vi
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Remerciement.....	xvii
Introduction Générale	1
Chapitre I: Généralités : Verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen .5	
Introduction	6
I. Théorie de verre	7
I.1. Définition de verre et domaine de transition vitreuse	7
I.2. Structure de verre.....	8
I.3. Cinétique de cristallisation : conditions de dévitrification	11
I.4. Cristallisation de surface	17
I.5. Ralentissement visqueux et viscosité	19
II. Le verre est un matériau diélectrique	20
II.1. Polarisabilité	20
II.2. Indice de réfraction.....	22
II.3. Transmission dans un verre	23
II.4. Réflexion de Fresnel	25
II.5. Coefficient d'absorption	26
III. Les fibres optiques.....	26
III.1. Principe de propagation	26
III.2. Différents types de fibres optiques	29
III.3. Modes de propagation	30
III.4. Techniques de fabrication de fibres optiques	30
III.5. Atténuation.....	35
III.6. Technique et procédé de déshydrations.....	39
IV. Propriétés optiques des terres rares	44
IV.1. Structure des niveaux d'énergie	44
IV.2. Règles de sélection	46
IV.3. Transition radiative et non radiative.....	47
V. Laser.....	51
V.1. Inversion de population	52
V.2. Pompage	52
V.3. Cavité résonante	53
VI. Fibres et verres pour l'infrarouge moyen	54

VI.1. Fibres et verres de fluorure	54
VI.2. Fibres et verres de chalcogénure	55
VI.3. Fibres et verres à bases d'oxydes lourds.....	55
VI.4. Fibres et verres gallo - germanates de baryum (BGe)	58
VI.5. Fibres et verres gallates et germano - gallates de baryum (BGa).....	62
VI.6. Enjeux actuels dans les verres gallo - germanates (BGe) et germano - gallates (BGa).....	64
Conclusion	67
Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG & Premiers tests de fibrage	
Introduction	68
I. Éléments bibliographiques	69
II. Choix de compositions et caractérisations	70
II.1. Densité et volume molaire	71
II.2. Températures caractéristiques	72
II.3. Propriétés thermomécaniques.....	74
II.4. Indices de réfraction	76
II.5. Coefficient d'absorption	78
II.6. Bilan intermédiaire.....	80
III. Étude structurale	82
III.1. Spectrométries vibrationnelles Raman	83
III.2. Spectrométries vibrationnelles infrarouge IRTF réflexion.....	87
III.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état de solide	88
III.4. Bilan intermédiaire	96
IV. Étude de cristallisation	97
IV.1. Éléments bibliographie sur la structure des cristaux	97
IV.2. Traitements thermiques au-dessus de la température Tx.....	100
IV.3. Traitements thermiques point de ramollissement de Littleton.....	102
IV.4. Bilan intermédiaire	103
V. Discussion	104
VI. Premiers tests de fibrage	105
VI.1. Approche « préforme-vers-fibre ».....	106
VI.2. Fabrication appropriée d'une préforme BGe ou BGa	112
VI.2. Premier test de fibre cœur – gaine	113
Conclusion	115
Chapitre III: Développement de fibre optique germano - gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges	
Introduction	116
I. Éléments de bibliographie	117
II. Déshydrations des verres BGG	118
II.1. Bilan intermédiaire	120

II.1. Synthèse sous atmosphère ambiante.....	121
II.2. Synthèse sous atmosphère contrôlée.....	128
II.3. Discussion	132
III. Premier test de fabrication de préforme déshydratée et fibrage.....	134
III.1. Effet du débit de gaz	135
III.2. Effet de la quantité de verre déshydraté.....	136
III.3. Obtention d'une fibre déshydratée	137
IV. Fonctionnalisation de fibres optiques BGa dopé aux ions Tm^{3+}	138
IV.1. Synthèse et caractérisation de verre dopé au ions Tm^{3+}	140
IV.2. Propriétés spectroscopiques des verres germano-gallates dopés aux ions Tm^{3+}	146
IV.3. Discussion	154
IV.4. Fibre optique cœur-gaine	156
Conclusion	162
Conclusion générale et perspectives.....	164
Bibliographies.....	167

Liste des figures

Figure I-1: Les changements de volume et d'enthalpie en fonction de la température associés aux vitesses de refroidissement de verre montrant le domaine de transition vitreuse.....	8
Figure I-2: Verre d'oxyde bidimensionnel avec un réseau aléatoire modifié par la présence d'ions modificateurs tels que K ⁺ (potassium) ¹⁹ . Il s'agit d'une illustration du concept de chemins de percolation dans un réseau de silicates proposé par Greaves ¹⁸	9
Figure I-3: : Schématisation 2D du modèle de Zachariasen d'un matériau cristallin (a) et amorphe (b), comparé à une image de microscopie électronique d'un cristal (c) et d'un verre (d) de SiO ₂ ²¹	10
Figure I-4: Schéma représentant (a) l'énergie libre du liquide et du cristal en fonction de la température, (b) l'évolution de l'énergie libre de Gibbs du système au cours de la transition du liquide au cristal.	12
Figure I-5: L'enthalpie ou le travail à fournir pour la formation d'un germe.....	13
Figure I-6: Energie libre à la frontière cristal – liquide.	14
Figure I-7: Influence de la température sur les vitesses de nucléation et de croissance cristalline.	15
Figure I-8: Représentation schématique de la courbe de Transformation – Temps -Température (T-T) d'un verre.....	16
Figure I-9: Schéma de trois cas d'angle de contact θ d'un germe entre un corps étranger ou catalyseur et le liquide surfondu.....	17
Figure I-10: Vitesses de nucléation en surface et en masse dans les verres Na ₂ O - CaO - SiO ₂ , avec 55, 57.5 et 60 mol% de SiO ₂ ³⁴	18
Figure I-11: Courbe de la viscosité en fonction de la température pour un verre silicate sodo-calcique. Les points de référence de la viscosité sont indiqués sur la figure.	20
Figure I-12: Représentation schématique des bandes d'énergie dans un diélectrique et un conducteur.	21
Figure I-13: Illustration des différents mécanismes de polarisation dans un verre.	22
Figure I-14: Effet de la composition du verre sur les indices de réfraction des verres d'aluminosilicate de terres rares.....	23
Figure I-15: Représentations schématiques de (a) la structure électronique et (b) le bord d'absorption dans les matériaux amorphes. Les flèches A et B dans (a) montrent la transition électronique optique dans les régions d'Urbach et de Tauc, respectivement.	24
Figure I-16: Fibres à cristal photonique à cœur solide (a) et à cœur creux (b), fibre à cœur elliptique (c), fibre à cœur suspendu (d), fibre à compensation de dispersion chromatique fonctionnant dans la bande C (e) et fibre type panda (f) ^{70,71}	27
Figure I-17: (a) Schéma d'une structure de fibre optique classique : vue en trois dimensions et vue de face comprenant le cœur, la gaine et une protection en général à base de polymère. (b) Évolution transverse de l'indice de réfraction pour une fibre à saut d'indices.	28
Figure I-18: Schéma explicatif de principe de réflexion totale de la lumière dans la fibre à saut d'indice.	29
Figure I-19: Schémas des différents profils des fibres conventionnelles.	30
Figure I-20: Fabrication de la préforme par la méthode (a) coulée dans un moule, (b) coulée dans un moule en rotation et (c) coulée dans un moule en rotation sous vide ⁶⁸	31
Figure I-21 : Différentes méthodes de préparation d'une préforme. Préparation en deux étapes (a) la préparation du cœur soit par (a-1) coulée dans un moule, (a-2) étirage d'un barreau plus large, (a-3) extrusion, (a-4) pressage à chaud puis (b) la préparation de la gaine soit par (b-1) coulée dans un moule en retirant l'excédent, (b-2) perçage, (b-3) extrusion, (b-4) coulée dans un moule en rotation « rotational casting » ⁷²	32
Figure I-22: La technique barreau-dans-tube modifiée pour la fabrication de préformes et de fibres monomodes.	33
Figure I-23: Représentation schématique d'une tour de fibrage à gauche et photographie de l'une des tours de fibrage présente au COPL à droite ⁷⁶	34
Figure I-24: Illustration de système à double creuset.....	35
Figure I-25: Spectre d'atténuation d'une fibre de silice.	36
Figure I-26: Pertes d'absorption dues à 1ppm (a) de métaux de transition et (a) de terres rares ⁷⁸	36

Figure I-27: Un verre tellurite fait en creuset platine (a) et or (b) ⁸²	37
Figure I-28: Décomposition de la bande fondamentale associées aux groupements OH des verres de silice ⁸⁸	38
Figure I-29: Le coefficient d'absorption (5 mm d'épaisseur de verre bulk) et l'atténuation optique d'une fibre germano-gallate de baryum ⁹¹	39
Figure I-30: (a) Processus de déshydratation en plusieurs étapes. (b) spectre de transmission du verre tellurite après les étapes déshydratation ¹¹⁰	40
Figure I-31 : Coefficient d'absorption des verres de tellure (TZL) déshydratés et non déshydratés (T70-r) synthétisés dans une boîte à gants : (a) entre 0.3 et 6 μm , (b) grossissement dans la gamme d'absorption en OH. (c) les pertes à 3.4 μm , du fluor résiduel et de la concentration en OH dans le verre purifié ¹⁰¹	41
Figure I-32: (a) Perte des groupements OH pour des échantillons sans chlorure, 5 mol% de PbCl_2 et 10 mol% de NaCl fondus à différentes procédures de chauffage. (b) Perte des groupements OH en fonction de la teneur en chlorure dans le mélange de précurseurs.....	42
Figure I-33: (a) Schéma qui illustre le four de fusion fixe à la boîte à gants et les autres éléments (MFC) qui conduisent les gaz de la purification. (b) Perte en groupements OH des verres de germanate de plomb fabriqués en utilisant différents types et mélanges de gaz en fonction du mélange gazeux. (c) Perte en OH d'échantillons fabriqués à l'aide de différents types de gaz et de mélanges de gaz en fonction de la racine carrée du débit de gaz.....	43
Figure I-34: Tableau périodique des éléments montrant les ions de terres rares surlignés en rouge.....	44
Figure I-35: Dégénérescence des niveaux d'énergie 4f d'un ion de terre rare dans une matrice hôte.....	46
Figure I-36: Transitions entre deux niveaux d'énergie : (a) absorption (b) émission spontanée (c) émission stimulée.....	47
Figure I-37: Schéma illustrant (a) la relaxation croisée entre un ion donneur et un ion accepteur, (b) la conversion ascendante, (c) la sensibilisation par transfert d'énergie et (d) la migration de l'énergie dans le système de l'ion.....	50
Figure I-38: Diagramme d'énergie de phosphore $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ dopée avec Tm^{3+} et Dy^{3+} ¹²⁰	51
Figure I-39: Illustration schématique de la fibre à double gaine ¹²⁵	52
Figure I-40: Pompage à trois niveaux et transition laser.....	53
Figure I-41: seuil multiphonon et indice de réfraction linéaire n_0 et non linéaire n_2 de divers verres ¹³³	55
Figure I-42: Image de microscope optique d'une fibre $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{La}_2\text{O}_3$ (TZL) (a) monomode et (b) multimodes à saut d'indice ¹⁵¹	56
Figure I-43 : (a) Photos de la préforme extrudée et (b) de la section transverse de la fibre de verre en germanate de plomb obtenu par extrusion. (c) Spectres de perte des fibres fabriquées ⁷³	58
Figure I-44: Verre BGe ($\text{BaO} - \text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3$) sous forme (à gauche) de fenêtre d'environ 46 cm de diamètre et (à droite) sous forme de dôme d'environ 8 cm de diamètre ¹⁶¹	59
Figure I-45: (a) Une image MEB de la section de la fibre cœur-gaine. Image MEB de surfaces de verre (b) BGe et (c) BGe avec le couple (La_2O_3 et Y_2O_3) ¹⁶⁶	59
Figure I-46: Représentation des unités structurales de l'oxyde de germanium et de gallium en coordinance 4 sous forme de tétraèdre et en coordinance 6 sous forme d'octaèdre.....	60
Figure I-47: La température de transition vitreuse T_g , l'indice de réfraction n , la densité et la viscosité en fonction de rapport $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ et la concentration de GeO_2 dans le verre gallo-germanate de baryum (BGe) ¹⁷¹	61
Figure I-48: (a) Spectre de transmission optique du verre 55 $\text{La}_2\text{O}_3 - 45 \text{Ga}_2\text{O}_3$ dans l'infrarouge ¹⁸² . (b) Mesure de la micro - dureté des verres fonctionnant dans l'infrarouge moyen ¹⁸³	62
Figure I-49: Dessin de la topologie du réseau dans un verre BGG basé sur l'hypothèse que tous les cations sont en coordination quadruple et qu'une certaine fraction de triclusters d'oxygènes est présente.....	63
Figure I-50: (a) Mesures de pertes optiques à 1310 nm de compositions 29.6 $\text{Ga}_2\text{O}_3 - 39.1 \text{GeO}_2 - 24.3 \text{BaO} - 4 \text{Y}_2\text{O}_3 - 3 \text{Yb}_2\text{O}_3$ avec une image de microscopie optique (MO) de la fibre (section transverse). (b) Mesure de pertes optiques à 1310 nm de la fibre de composition 28 $\text{Ga}_2\text{O}_3 - 37 \text{GeO}_2 - 23 \text{BaO} - 6 \text{Y}_2\text{O}_3 - 6 \text{La}_2\text{O}_3$ avec une image de MO de la fibre ^{91,194}	64
Figure I-51: Observation au microscope optique de la fibre (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{K}_2\text{O}$ et (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$ montrant l'état de surface de ce dernier et la présence des cristaux en surface ^{76, 193}	66

Figure I-52: Fenêtre de transmission de verre gallo – germanate entre 2.5 μm et 5.5 μm avec la présence de bandes d'absorption vers 3 μm et 4.2 μm liées à la présence de groupements hydroxyyles ¹⁶³	66
Figure II-1: Photographies de nez et gouttes des préformes : (a) BGa - NaO _{1/2} ¹⁴ , (b) BGa - KO _{1/2} ¹³ , (c) BGa - LaO _{3/2} - YO _{3/2} ⁴ et (d) BGa - KO _{1/2} - YO _{3/2} ¹⁷	69
Figure II-2: Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) d'une goutte d'une fibre BGa contenant 17 mol% de LaO _{3/2} . Les analyses révèlent les caractéristiques de la solution solide de type-langasite Ba _y Ga _{5-y} Ge _{y+1} La _{3-y} O ₁₄ ²²	71
Figure II-3: (a), (b) et (c) le volume molaire (V _m) et la densité (ρ) en fonction de la concentration cationique d'YO _{3/2} (mol%) du système de verre S-xY, A-xY et G-xY, respectivement.	74
Figure II-4: Les courbes DSC de la région de cristallisation des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY. Les mesures sont réalisées sur des échantillons en poudre de masse de l'ordre de 100 mg.	75
Figure II-5: Courbes d'analyseur thermomécanique (TMA) enregistrées pour les séries de verre S-xY, A-xY et G-xY	76
Figure II-6: Évolution de la viscosité en fonction de la température des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY. Les lignes pleines représentent les données expérimentales, tandis que les lignes en pointillé correspondent à leur extrapolation linéaire respective.	78
Figure II-7: Dispersion de l'indice de réfraction des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY. Évolution de la viscosité en fonction de la température des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY. Les lignes pleines représentent les données expérimentales, tandis que les lignes en pointillé correspondent à leur extrapolation linéaire respective	79
Figure II-8: Diagramme d'Abbe de quelques verres commerciaux montrant la zone d'Abbe des verres gallo-germanates (BGe) et germano-gallates (BGa) de baryum.	80
Figure II-9: Le coefficient d'absorption des séries de verres S-xY et A-xY étudiées sur la gamme de longueurs d'onde entre 200 et 6000 nm.	81
Figure II-10: Le coefficient d'absorption de série G-xY étudiées sur la gamme de longueurs d'onde entre 200 et 6500 nm.	81
Figure II-11: Spectres Raman VH et VV des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY normalisés par rapport à l'air total des spectres	84
Figure II-12: Spectres Raman décomposés avec une erreur de $\pm 5\%$: (a) 0Y, (b), (c) S,A-6Y, (d),(e) S,A-13Y et (f),(j) S,A-15Y.	86
Figure II-13: Spectres de réflexion FTIR des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY normalisés par rapport à l'air total de la courbe.	88
Figure II-14: Spectres ⁷¹ Ga MAS – RMN à hauts champs des verres (a) S-xY et (b) A-xY normalisés par rapport au maximum d'intensité autour de -190 ppm.	89
Figure II-15: ⁷¹ Ga MAS - spectres RMN à des champs élevés et à des fréquences MAS de 60kHz et 100kHz pour une meilleure précision des échantillons (a) 0Y, (b) S-18Y, (c) A-20Y. Les spectres sont également déconvolués par le modèle de Czeckj.	90
Figure II-16: la fraction numérique en % de ⁴¹ Ga et ⁵¹ Ga ainsi que leur déplacement chimique en fonction de la teneur en yttrium (mol%) et des rapports 2Ba/Ga et Ga/Ge dans les trois séries.	91
Figure II-17: ⁷¹ Ga MAS - spectres RMN à des champs élevés et à un fréquence MAS de 60kHz des échantillons (a) S-xY, (b) A-xY. Les spectres sont également déconvolués par le modèle de Czeckj.	92
Figure II-18: ⁷¹ Ga MAS - spectres RMN à des champs élevés et à un fréquence MAS de 60kHz des échantillons G-xY. Les spectres sont également déconvolués par le modèle de Czeckj.	93
Figure II-19: Spectres ⁸⁹ Y MAS – RMN normalisés par rapport à l'intensité maximale.	95
Figure II-20: Phases cristallines de BaGa ₂ (GeO ₄) ₂ de groupe d'espace P21/c (à droite) et C2/c (à gauche) présentées dans le plan a-b.	98
Figure II-21: Phase cristalline Ba ₃ Ga ₂ Ge ₄ O ₁₄ présentée selon les plans a-b (à gauche) et b-c (à droite).....	98
Figure II-22: Phases cristallines BaGe ₂ O ₅ (à gauche) et Ba ₂ GeO ₄ (à droite) dans les plans b-a et c-b, respectivement.....	99
Figure II-23: Phases cristallines Y ₂ Ge ₂ O ₇ (à gauche) et Y ₂ GeO ₅ (à droite) dans les plans c-b et a-b, respectivement.....	100

Figure II-24: Diffractogrammes des rayons X des verres 0Y, S-11Y, S-13Y, S-15Y, A-11Y, A-13Y et A-15Y soumis à différents traitements thermiques.	101
Figure II-25: Diffractogrammes des rayons X des verres G0, G-11Y, G-13Y et G-15Y soumis à différents traitements thermiques.	102
Figure II-26: Diffractogramme des rayons X des verres 0Y, S-11,13,15Y, G0 et G-11,13,15Y soumis à un traitement thermique au point Littleton pendant 30 minutes.	103
Figure II-27: (a) Photographie d'une préforme de verre observé à travers un polariscope. (b) Transmission optique UV-visible avec correction de la perte de Fresnel mesurée le long de chaque préforme de verre avec deux faces opposées polies. Photographie de ces deux préformes avec une homogénéité (c) médiocre et (d) optimisée, observée à travers un polariscope ⁴	108
Figure II-28: (a) et (b) Photographies d'une préforme de verre observé à travers un polariscope montrant les bulles de coulée.	109
Figure II-29: Photographie de la préforme polie coulée à 1600 °C et observée à travers un polariscope (a) avant et (b) après l'étirage de la fibre. (c) Imagerie optique en mode transmission de la section transversale de la fibre présentant le phénomène de noircissement. (d) Pertes optiques mesurées dans une fibre noircie de 5 m de long.	110
Figure II-30: (a) Positionnement du moule à 45 ° par rapport à la table de travail. (b) Cycle thermique utilisé pour le recuit de la préforme.	111
Figure II-31: Polisseuse utilisée pour polir des préformes cylindriques, conçue au COPL.	112
Figure II-32: (a) Nez de la préforme non polie observé à l'aide d'un polariscope. (b) diffractogramme de la surface du nez de la préforme ⁴	112
Figure II-33: (a) Photographie de la goutte de préforme avec les paramètres de fabrication appropriés, observée à travers un polariscope. Imagerie optique en mode transmission de (b) la fibre et (c) sa section transversale. (d) Pertes optiques mesurées dans une fibre de 10 m de long ⁴	113
Figure II-34: (a) Photographie de nez de la préforme à travers un polariscope. (d) Imagerie optique en mode transmission de (b) la fibre et (c) sa section transversale.	114
Figure II-35: Un fragment de la goutte de la performe examiné au microscope en mode transmission montrant la présence de bulles. La photo de droite est une image du fragment examiné.	115
Figure III-1: Les niveaux d'énergie des ions Tm ³⁺ et Ho ³⁺ présentant les transitions ³ F ₄ → ³ H ₆ et ⁵ I ₇ → ⁵ I ₈ correspondant à des longueurs d'onde d'émission à 1.8 et 2 μm, respectivement. La figure montre également le schéma de pompage optique de l'holmium à partir des ions thulium et ytterbium par transfert d'énergie (ET).	117
Figure III-2: Spectre d'absorption dans la gamme 4000 – 2000 cm ⁻¹ des verres (a) 10 BaO - 10 Ga ₂ O ₃ - 80 GeO ₂ et (b) 35 BaO - 10 Ga ₂ O ₃ - 55 GeO ₂ présentant quatre désomptions gaussiennes ³¹	119
Figure III-3: (a) Spectres d'absorption montrant la réduction du coefficient d'absorption à 3 μm du verre BGe étudié par Bayya et al. ³¹ . (b) Spectres de transmittance des verres BGe dope aux ions Tm ³⁺ déshydratés étudiés par Wang et al ³³	120
Figure III-4: (a) Aperçu schématique de l'installation du four de fusion en dessous de la boîte à gants. (b) Profil de température utilisé pour la synthèse du verre.	121
Figure III-5: (a) L'évolution de la température de transition vitreuse (T _g) en fonction de la concentration en fluor F en pourcentage atomique (at %). (b) Les températures caractéristiques du verre avec différents temps de fusion en comparaison avec l'échantillon de verre 0F.	123
Figure III-6: Courbes TMA pour les différentes durées de fusion en comparaison avec le verre non déshydraté.	124
Figure III-7: L'évolution de la viscosité en fonction de la température avec la variation du temps de fusion et le verre non déshydraté. Les lignes continues représentent les données expérimentales tandis que les lignes en pointillés sont leurs extrapolations linéaires respectives.	125
Figure III-8: Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction des longueurs d'onde des échantillons de verre aux différents temps de fusion ainsi que de l'échantillon non déshydraté.	125
Figure III-9: Bord d'absorption UV des verres déshydratés en fonction de la durée de synthèse et non déshydratés.	126

Figure III-10: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge moyen des verres non déshydratés et déshydratés. (b) Agrandissement dans la gamme d'absorption OH à 3 μm .	127
Figure III-11: Spectres Raman de verre non déshydraté (0F) et des verres déshydratés normalisés en fonction de la bande la plus intense à 520 cm^{-1} .	128
Figure III-12: (a) Le coefficient d'absorption des échantillons de verre en utilisant différentes atmosphères (0F (atmosphère ambiante), N_2 , Ar et O_2) et NH_4F - HF comme agent de déshydratation. (b) Agrandissement de la gamme d'absorption OH à 3 μm .	130
Figure III-13 : Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde des échantillons de verre à 12 mol% de BaF_2 et 3 masse % de NH_4F - HF (9.3 mol%).	130
Figure III-14: (a) Les températures caractéristiques (température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c)), (b) la dispersion de l'indice de réfraction, (c) les courbes de viscosité et (d) les courbes TMA des échantillons de verre 0F, « 3 wt.% NH_4F - HF » et 12 mol% BaF_2 ».	132
Figure III-15: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge moyen des verres soumis à différents débits de gaz. (b) Agrandissement dans la gamme d'absorption OH à 3 μm .	135
Figure III-16: Pertes optiques à 3 μm en dB.m^{-1} en fonction du débit de gaz Ar utilisé. La ligne rouge en pointillé est l'ajustement linéaire pour différents débits d'argon.	136
Figure III-17: Évolution du coefficient d'absorption infrarouge moyen des préformes en fonction de la quantité par lot de verre déshydraté et du temps de fusion le bruit de la mesure vient	136
Figure III-18: Pertes optiques mesurées pour une préforme à faible teneur en OH (a) déterminée à partir d'une mesure FTIR et (b) une fibre tirée de la préforme déshydratée correspondante ⁷⁰ .	138
Figure III-19: Niveaux d'énergie de l'ion thulium dans un matrice germanate. La longueur d'onde d'excitation de 0.8 μm , la relaxation croisée et les transitions laser sont également représentées.	139
Figure III-20: Variation de la densité (ρ) en fonction de la concentration de thulium ($\text{TmO}_{3/2}$) en mol%.	142
Figure III-21: (a) Variation de la température de transition vitreuse (T_g), du début de la cristallisation (T_x) et la stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation (ΔT) en fonction de la concentration de $\text{TmO}_{3/2}$ en mol%. (b) Zoom sur le pic de cristallisation obtenu par DSC pour chaque composition.	143
Figure III-22 : Variation de l'indice de réfraction en fonction des longueurs d'onde des échantillons de verre aux différentes concentrations de $\text{TmO}_{3/2}$.	144
Figure III-23: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge moyen des verres dopés aux Tm^{3+} .	145
Figure III-24: Spectres du coefficient d'absorption des échantillons dopés aux Tm^{3+} entre 0.25 et 2 μm .	147
Figure III-25 : Spectre d'absorption correspondant à la transition ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ des ions Tm^{3+} de verres déshydratés (G-1Tm) et non déshydratés (G-1Tm #air) synthétisés en atmosphère non contrôlée.	147
Figure III-26: Spectres de fluorescence des échantillons G-xTm correspondante aux transitions ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (1.8 μm) et ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (1.47 μm) après extinction à 0.79 μm .	150
Figure III-27: Spectres de fluorescence de l'échantillon de verre G-1Tm déshydraté et non déshydraté (G-1Tm #air) correspondant à la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (1.8 μm) après extinction à 0.79 μm .	150
Figure III-28: Courbe de décroissance de durée de vie de la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ des verres G-xTm excités à 0.8 et 1.6 μm .	151
Figure III-29: Courbe de décroissance de durée de vie de la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ de verre G-1Tm déshydraté et non déshydraté excités à 0.8 et 1.6 μm .	152
Figure III-30: Sections efficaces d'absorption et d'émission pour une excitation théorique à 0.8 et 1.6 μm du verre G-0.25Tm. La théorie Füchtbauer-Ladenburg est utilisée pour calculer la section efficace d'émission.	154
Figure III-31: Schéma simplifié des niveaux d'énergie des ions Tm^{3+} dans la matrice G-xTm. Les différents transferts d'énergie radiatifs et non radiatifs sont également représentés.	155
Figure III-32: Variation de l'indice de réfraction du cœur et de la gaine en fonction de la longueur d'onde.	158
Figure III-33: Coefficient d'absorption de la composition du cœur (G-2Y-1Tm) allant de 200 à 7000 nm.	159
Figure III-34: Courbe de décroissance correspondant à l'émission ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ de la composition de cœur (G-2Y-1Tm) excités à 0.8 μm .	159

Figure III-35: (a) Photographie de la préforme polie. : (b) et (c) Photographies du nez et de la goutte de la préforme observée à travers un polariscope. Imagerie optique en mode transmission de (d) la fibre et (e) sa section transversale.....160

Figure III-36: Images MEB (a) de la section transversale et (b) vertical de la fibre optique.161

Figure III-37: Cartographie MEB-EDX (Mapline) d'une partie de la section transverse de la fibre contenant les 3 trois zones : cœur, gaine et interface.161

Figure III-38: Mesure d'atténuation de la fibre germano-gallate mesure sur une fibre de 10 m long.....162

Liste des tableaux

Tableau I-1: Règles de sélection pour les transitions dipolaire magnétique et électrique.	46
Tableau I-2: Énergie des phonons de différents verres.	49
Tableau I-3: les paramètres structuraux clés des oxydes GeO_2 et SiO_2 ⁴⁴	57
Tableau I-4: Les propriétés physiques des verres transmettant l'infrarouge, à savoir la température de transition vitreuse (T_g), coefficient de dilatation thermique CTE, module de Young E, coefficient de poisson α , durée, fenêtre de transmission, indice de réfraction n, perte théorique et les pertes de fibre optique.	65
Tableau II-1 : Compositions nominales des verres S-xY, A-xY et G-xY étudiés en pourcentage cationique (mol%) avec les rapports 2Ba/Ga et Ga/Ge.	72
Tableau II-2: Propriétés thermiques et physiques des verres S-xY, A-xY et G-xY étudiés : densité (ρ), température de transition vitreuse (T_g), température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c), stabilité thermique (ΔT), coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE) et température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}).	73
Tableau II-3: Rayons ioniques, intensité de champ et nombres de coordination des ions formant les compositions du verre.	82
Tableau II-4: Attribution des bandes Raman de la région des hautes fréquences dans les verres des trois séries S,A,G-xY.	85
Tableau II-5: Paramètres de décomposition des spectres ⁷¹ Ga MAS – RMN à partir de l'ajustement des spectres des verres S,A,G-xY verres étudiés.	94
Tableau II-6: Paramètres de décomposition des spectres ⁸⁹ Y RMN à partir de l'ajustement des spectres des verres S,A,G-xY verres étudiés.	96
Tableau II-7: les paramètres des unités de phases $\text{BaGa}_2(\text{GeO}_4)_2$	97
Tableau II-8: Propriétés thermiques et physiques des verres S-11,13Y et G-1,3Y sélectionnés pour les tests de fibrage : densité (ρ), température de transition vitreuse (T_g), température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c), stabilité thermique (ΔT), coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE), transition vitreuse dilatométrique.	106
Tableau II-9: Pureté des précurseurs utilisés dans la synthèse des verres BGe et BGa.	107
Tableau III-1 : Gamme de longueur d'onde des bandes d'absorption caractéristiques des groupes hydroxyles dans les matrices BGe et BGa, données pour les différentes compositions chimiques étudiées par Jewell et. al ³¹	119
Tableau III-2: Conditions de synthèse du verre, y compris l'identifiant de l'échantillon de verre, l'agent de déshydratation et le gaz de synthèse utilisés pour chaque expérience.	121
Tableau III-3: Analyse élémentaire du verre en fonction du temps de fusion, comparée à l'échantillon sans fluor (OF).	122
Tableau III-4: Propriétés thermiques et physiques de l'échantillon OF et des verres avec différents temps de fusion : densité (ρ), température de transition vitreuse (T_g), température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c), stabilité thermique (ΔT), coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE), température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}) et point de ramollissement dilatométrique (T_d).	123
Tableau III-5: Analyse élémentaire du verre en fonction de la nature du gaz de synthèse et de la teneur en NH_4F - HF et BaF_2	129
Tableau III-6: Propriétés thermiques et physiques des échantillons de verre à 12 mol% de BaF_2 et 9.2 mol% de NH_4F - HF : densité (ρ), température de transition vitreuse (T_g), température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c), stabilité thermique vis-à-vis de cristallisation (ΔT), coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE), température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}), point de ramollissement dilatométrique (T_d) et point de ramollissement dilatométrique (T_d).	131
Tableau III-7: Résultats supérieurs en termes de réduction des impuretés OH dans les verres BGG.	134
Tableau III-8: Analyse élémentaire du verre en fonction de la concentration de $\text{TmO}_{3/2}$. Les pourcentages atomiques de chaque élément dans les échantillons de verre sont déterminés par la technique l'EPMA-WDS.	141

Tableau III-9 : Propriétés thermiques et physico-chimiques des compositions en fonction de la concentration en $TmO_{3/2}$ (mol%).....	143
Tableau III-10: Coefficients d'absorption à 3 μm donné en cm^{-1} et $dB.m^{-1}$ en plus de la concentration en groupes hydroxyles résiduels dans les verres en fonction de la quantité en $TmO_{3/2}$	146
Tableau III-11: Les paramètres phénoménologiques $\Omega_{2,4}$ et Ω_6 des verres BGe et BGe dopée aux ions Tm^{3+} , ainsi que d'autres familles de verres.	148
Tableau III-12: La durée de vie radiative estimé par la théorie J-O ainsi que la durée de vie de fluorescence de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ mesurée à deux longueurs d'onde d'excitation à 0.8 et 1.6 μm	153
Tableau III-13: Comparaison de la section efficace d'émission de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ dans différents verres hôtes.	154
Tableau III-14: Pourcentages molaires des compositions théoriques du cœur (G-2Y-1Tm) et de la gaine (G-1Y).	157
Tableau III-15: Propriétés thermiques des compositions de cœur (G-2Y-1Tm) et de la gaine (G-1Y).	158
Tableau III-16 : Les pertes optiques sur les fibres BGG multimodes ou monomodes utilisées comme lasers à fibre par rapport aux pertes optiques transportées dans la fibre BGe de cette étude.	162

Remerciement

Cette recherche a été réalisée grâce à la co-tutelle de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), Université de Bordeaux, Bordeaux (France) et du Centre d'Optique, Photonique et Laser (COPL), Université Laval, Québec (Canada). Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à M. Cyril Aymonier et à Mme Sophie LaRoche, respectivement directeurs de l'ICMCB et du COPL, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Gaël Poirier de l'Université fédérale d'Alfenas et à M. Mathieu Allix du CEMHTI de l'Université d'Orléans, tous deux rapporteurs, pour avoir accepté d'évaluer cette thèse. Je remercie également Mme Gaëlle Delaizir et M. Galstian Tigran pour l'examen de mon travail.

Je remercie sincèrement mes directeurs de recherche, M. Younès Messaddeq et M. Thierry Cardinal, d'avoir cru en moi et de m'avoir donné l'opportunité de faire partie de leur groupe de recherche. Je leur suis reconnaissant pour leurs conseils, leurs instructions, leurs corrections et leur soutien indéfectible tout au long de ce parcours.

Je suis particulièrement redevable à Théo Guérineau pour son soutien continu tout au long de ma thèse. Ses discussions approfondies, ses idées inestimables et son expérience ont considérablement enrichi le thème de ce projet de thèse.

Ce travail a été enrichi par les contributions de nombreuses personnes. Je remercie Steeve Morency du COPL pour son expertise dans le tirage des fibres, Vincent Sarou-Kanian et Pierre Florian du CEMHTI d'Orléans pour leur collaboration sur la résonance magnétique nucléaire, Marc Dussauze du groupe GSM de l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux pour sa contribution à la spectroscopie Raman et IFR, Victor Anthony Garcia Rivera du groupe de Younès Messaddeq et Stanislav Leonov du groupe de Réal Vallée au COPL pour leur collaboration sur les études de spectroscopie de fluorescence, et Martin Bernier du COPL pour la mesure des pertes de fibres optiques. Un remerciement est également adressé à Evelyne de l'ICMCB pour ses contributions.

Je remercie toutes les personnes du COPL et de l'ICMCB pour leur soutien, leur assistance et leur volonté de partager leur expertise au cours de ma thèse. Ma reconnaissance s'étend à toutes les personnes du COPL et de l'ICMCB qui ont contribué de près ou de loin à mon travail.

J'aimerais remercier mes amis avec lesquels j'ai partagé des pauses, des conversations, des sourires et des rires au Québec, ce qui a rendu mon expérience de thèse vraiment mémorable : Hasna, Ishfak, Rizan, Annees, Gabriel, Can, Gaston, Bea, Iago, Nathaly, Wagner, Hali, Alizée, Arman, Ali, Irshad et Khan. En outre, j'exprime ma gratitude à mes amis de Bordeaux, Hasan, Rayan, Fouad, Joelle et Florian.

Je suis profondément reconnaissante à ma famille pour sa présence et son soutien indéfectibles tout au long de mon parcours depuis 2018. En particulier, je remercie ma mère et mon père pour m'avoir fait sentir chéri depuis l'enfance. Je remercie également haythem pour son soutien et sa présence constants.

Introduction Générale

Le domaine infrarouge peut être divisé en trois catégories : l'infrarouge proche (0.8 à 2.5 μm), l'infrarouge moyen (2.5 à 20 μm) et l'infrarouge lointain (plus de 20 μm) ^{1,2}. Parmi ces trois catégories, la gamme spectrale de l'infrarouge moyen est considérée comme la région de l'empreinte moléculaire ³. Ce domaine couvre en effet les modes de vibration fondamentale de nombreuses molécules, qu'elles soient biologiques (glucides, lipides et protéines, etc.), atmosphériques (O_2) ou toxiques (CO_2 , CO , CH_4 , N_2O , etc.) ⁴. On y trouve également les modes de vibration des liaisons de type O - H (eau/groupe Hydroxyle) et C - H (molécules organiques et hydrocarbures) ^{1,2}. Cette caractéristique de l'infrarouge moyen est donc parfaitement adaptée à une large gamme d'applications dans des domaines tels que le diagnostic médical, l'automobile, la sécurité intérieure, la surveillance de la pollution, la détection chimique et biomoléculaire, etc ^{1,2}. Pour répondre à ces diverses applications, des sources laser fonctionnant dans l'infrarouge moyen sont nécessaires ^{5,6}. Les domaines d'applications de ces sources comprennent par exemple les systèmes LIDAR à absorption différentielle dans l'infrarouge moyen (MIR) ou des lasers pour l'ablation de tissu (repose souvent sur le coefficient d'absorption de l'eau dans les tissus à 3 et 6 μm) ⁷. D'autres applications médicales sont étudiées telles que la tomographie par cohérence optique ou la microscopie CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) ^{1,4}. Ce domaine spectral est également intéressant pour les procédés de fabrication des polymères, tels que, la découpe, le soudage, marquage et gravure associés à la résonance d'élongation de la liaison covalente C-H à 3,3 μm ⁸. Le moyen infrarouge offre aussi des solutions dans le domaine militaire dans le cas de systèmes de contre-mesures infrarouges (IRCM), qui servent à défendre l'avion-hôte contre des missiles en détectant la menace ¹.

Les systèmes laser les plus couramment utilisés sont les lasers à semi-conducteurs (par exemple les lasers à semi-conducteurs à cascade quantique QCL), les lasers à gaz (par exemple les lasers à CO_2 et N_2O), les lasers solides à cristaux dopés avec des métaux de transition ou des ions terres rares, les lasers à amplification non linéaire tels que les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) et les lasers à fibre (LFO) ¹. Au cours des deux dernières décennies, des efforts de recherche conséquents sont concentrés sur le développement de lasers à fibre à base de silice. Les lasers à fibres se distinguent par leurs propriétés uniques par rapport aux autres sources laser. En effet, la géométrie du milieu à gain et le rapport surface/volume important permettent un meilleur confinement de la lumière et une meilleure répartition de la chaleur sur toute la longueur de la fibre optique, ce qui favorise l'augmentation de la puissance ⁹. De plus, l'incorporation de réseaux de Bragg dans la fibre autorise la mise au point de cavités intégrées de type Fabry-Perot, et l'utilisation de diodes laser comme source de pompage, permet d'obtenir un système "tout fibré" très robuste et mécaniquement plus stable ^{10,11}. Les lasers à fibre peuvent offrir de fortes puissances, avec des puissances de sortie de plusieurs centaines de watts, voire de plusieurs kilowatts. Ces sources sont largement utilisées dans le traitement des matériaux par laser ¹⁰. Cette évolution découle des progrès réalisés dans les procédés de fabrication des fibres à base de silice, qui permettent d'obtenir des fibres à très faible perte (0.02 dB.km⁻¹) ¹². Cependant, l'énergie de phonon relativement élevée du verre de silice et la faible solubilité des métaux de transition et des ions de terres rares freinent le développement des lasers à fibre, en particulier dans l'infrarouge moyen ¹³. Pour relever ces défis, les chercheurs se sont tournés vers des verres non traditionnels avec des énergies de phonon plus faibles. Parmi ces verres, les fluorures sont apparus comme des alternatives prometteuses avec des capacités de transmission jusqu'à $\sim 8 \mu\text{m}$ ¹⁴. Aujourd'hui, des entreprises telles que « le Verre Fluoré » commercialisent des fibres optiques et de nouvelles technologies de sources cohérentes basées sur les verres fluorés. Cependant, les propriétés mécaniques, chimiques et thermiques des verres fluorés sont inférieures à celles des verres de silice ¹⁵. Ainsi, le seuil d'endommagement thermique des sources de fibres laser est limité, de même que leur

Introduction Générale

puissance de sortie ¹¹. Pour surmonter ces limitations, des équipes de recherche proposent l'utilisation de verres d'oxydes lourds qui présentent de faibles énergies de phonon dues à la masse élevée des cations, une grande solubilité des ions de terres rares et une durabilité mécanique et chimique supérieure par rapport aux verres fluorés ¹⁶. Les verres tellurites et les verres germanates de plomb sont des candidats potentiels. Cependant, la toxicité de l'oxyde de plomb ou de l'oxyde de tellure limite l'utilisation pratique de ces verres. En réponse, des compositions alternatives telles que les verres basés sur le système $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO}$ (nommé BGG) sont explorées ¹⁷. Ces verres présentent un large domaine de composition compatible avec la formation de verre et une stabilité thermique exceptionnelle ^{18,19}. Ils sont utilisés par exemple pour former de larges fenêtres dans le domaine militaire en raison de leur transparence étendue dans l'infrarouge moyen ¹⁸. En outre, les modifications de compositions, passant du verre gallo-germanate (BGe) au verre germano-gallate (BGa), permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et d'étendre la fenêtre vers l'infrarouge moyen en bénéficiant de la faible énergie des phonons de l'oxyde de gallium ²⁰. En somme, ces verres, avec leurs diverses propriétés optiques, thermiques et de fluorescence, offrent un bon compromis pour une utilisation dans le moyen infrarouge.

Concernant la fabrication de fibres optiques, il a fallu environ trois décennies pour produire le premier laser à fibre à base de verre BGG dopé aux ions thulium par le procédé « préforme - vers - fibre » ²¹. Cette technologie repose sur la fabrication d'une tige de verre appelée préforme qui est soumise à un traitement thermique dans une tour d'étirage. Lorsque la température d'étirage est atteinte, le verre se ramollit et se déforme sous l'effet de son propre poids, ce qui permet la formation de fibre de verre de diamètre avoisinant les 100µm. Dans le cas des verres BGG, le verre est sujet au phénomène de cristallisation de surface durant l'étape de ramollissement en formant des phases de type-zéolite ²². Pour surmonter ce problème, Wen et al. ont démontré l'étirage de fibres optiques germanates de baryum en incorporant dans la composition des oxydes de lanthane et d'yttrium ²¹. Cette méthodologie est ensuite étendue à la matrice germano-gallate, permettant la production de fibres monomatériaux BGa tout en maintenant une transmission étendue dans l'infrarouge moyen ²³. Les recherches menées par Calzavara et al. ont cependant montré que l'incorporation d'ions La^{3+} déstabilisait le verre et favorisait la cristallisation en surface lors de l'étirage par la formation de phases de type-langasite ²⁴. Ces résultats ont donc semblé préciser que seul l'oxyde d'yttrium contribuait à limiter la cinétique de cristallisation des verres BGa et permettait de produire des fibres exemptes de cristaux.

Mis à part la problématique de cristallisation, les verres gallo-germanates et germano-gallates de baryum élaborés présentent des absorptions extrinsèques, en particulier à 1.5 µm, 3.3 µm et 4.2 µm, attribuées aux vibrations des impuretés des groupements OH ^{23,25}. Ces groupes hydroxyles augmentent les pertes de fibres, limitent la fenêtre de transparence, mais affectent également les propriétés intrinsèques du verre en réduisant notamment la durée de vie de la fluorescence des émissions infrarouges. Très peu de travaux sur la déshydratation des verres $\text{BaO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ sont réalisés. On peut citer ceux de Wen et al. qui ont mis en place une technique de déshydratation sur une matrice germanate par le transport de tétrachlorure de carbone (CCl_4) par un gaz vecteur (O_2) de haute pureté pour éliminer les groupements OH pendant le processus de fusion du verre ^{21,26}.

Le travail de thèse porte donc sur l'étude de verres et de fibre dans le système $\text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ et sur l'introduction d'oxyde d'yttrium dans la composition. L'objectif premier est d'identifier des systèmes de verres compatibles avec les conditions de fibrage, tout en élucidant le rôle et l'influence de l'incorporation d'ions d'yttrium. Cette phase sera suivie d'une étude approfondie du processus d'étirage des fibres cœur - gaine, depuis la synthèse de la préforme jusqu'à l'étirage. L'objectif global de la deuxième phase est de produire des

Introduction Générale

fibres cœur - gaine à faible perte ($\sim 1 \text{ dB.m}^{-1}$) avec des propriétés thermiques et mécaniques supérieures à celles d'autres familles de verres transparents dans le moyen infrarouge. Pour y parvenir, il faut contrôler soigneusement les étapes de fabrication, notamment en adaptant les techniques de purification et de déshydratation dans un environnement de synthèse à atmosphère contrôlée afin d'atténuer les sources de contamination tout en étant vigilant aux problématiques de variations de densité (« l'effet sirop ») au sein de la préforme.

Le manuscrit comporte trois chapitres :

- Le chapitre 1 fournit des connaissances de base sur la dévitrification, la structure du verre, la théorie de la nucléation - croissance et les propriétés optiques et thermomécaniques des verres. Le chapitre comprend également un rappel sur les fibres optiques et sur les principales techniques de fabrication en soulignant les avantages et les inconvénients respectifs des différentes techniques. Enfin, le chapitre offre une brève revue de la littérature concernant les techniques de déshydratation et sur l'état actuel des connaissances sur les verres et les fibres optiques pour le moyen infrarouge.
- Le chapitre 2 se concentre sur l'influence des ions Y^{3+} sur les propriétés et la structure locale des compositions BGG adaptées à l'étirage des fibres. Les propriétés thermiques, optiques, mécaniques et thermomécaniques sont étudiées afin d'évaluer leur adéquation aux applications « fibres optiques ». Une analyse structurale utilisant diverses techniques de caractérisation permet d'étudier l'effet de l'yttrium sur la structure du verre BGG. Ensuite, la méthode de fabrication optimale pour les fibres optiques BGa et BGe est proposée, mettant en évidence les paramètres de fabrication clés qui sont essentiels pour obtenir des fibres optiques de haute qualité.
- Le chapitre 3 explore la fonctionnalisation des fibres optiques BGa afin de développer de nouvelles sources actives dans l'infrarouge. La mise en œuvre de nouveaux processus de purification pour ces compositions de verre est exposée afin d'éliminer les groupements hydroxyles (OH) nuisibles et d'améliorer ainsi la transparence dans le moyen infrarouge. Des études spectroscopiques du comportement des ions Tm^{3+} pour différentes concentrations mettent en lumière les applications potentielles des verres germano-gallates. Enfin, ce chapitre présente la fabrication de fibres optiques cœur - gaine BGa déshydratées, ouvrant la voie au développement de technologies infrarouges avancées.

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Bordeaux, France et le COPL (Centre d'Optique Photonique et Laser, Québec (Qc), Canada. Les travaux à l'ICMCB ont porté principalement sur la synthèse des verres, ainsi que leurs caractérisations (optiques, thermiques), les travaux au COPL se sont focalisés sur la déshydratation et la fabrication des préformes de verre (comprenant la synthèse des verres et leur caractérisation), ainsi que l'étude du fibrage en collaboration avec Théo Guérineau et Steeve Morency. Les études de spectroscopie de fluorescence des ions Tm^{3+} sont menées en collaboration avec Stanislav Leonov du groupe de Réal Vallée au COPL. De plus, la mesure des pertes de fibres optiques est menée en collaboration avec Martin Bernier du COPL.

L'élargissement des horizons scientifiques de cette thèse a mené à la mise en place de collaborations avec divers laboratoires. Notamment, une étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est menée en collaboration avec Vincent Sarou-Kanian et Pierre Florian du Centre de recherche sur les conditions extrêmes et les matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) - UPR3079 CNRS à Orléans. L'étude par

Introduction Générale

spectroscopie Raman et Infrarouge est réalisée au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université de Bordeaux, en collaboration avec Marc Dussauze.

Chapitre I: Généralités : Verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Introduction

Riche d'une histoire qui remonte à des centaines d'années, le verre s'est inscrit dans la trame de la civilisation humaine ^{27,28}. Depuis ses humbles débuts en tant que glaçure sur des poteries au Moyen-Orient vers 3000 avant J.-C. jusqu'à l'invention révolutionnaire du soufflage du verre au premier siècle avant J.-C., son évolution est à la fois remarquable et impressionnante. Le soufflage du verre, une technique développée au Moyen-Orient, a permis de créer un verre fin et transparent, ouvrant ainsi une nouvelle ère de possibilités. Cette innovation a attiré l'attention des dirigeants romains, qui ont reconnu son potentiel et importé des souffleurs de verre qualifiés pour établir une industrie locale en Italie. Le verre est rapidement devenu un matériau courant dans tout l'Empire romain, les artisans produisant une large gamme de récipients et de vases à boire, et expérimentant le verre plat pour les fenêtres. L'effondrement de l'Empire romain au Ve siècle n'a pas marqué la fin de la verrerie. Au contraire, elle s'est poursuivie dans toute l'Europe, au Moyen-Orient et en Afrique du Nord, évoluant au gré des progrès technologiques et des échanges culturels. Les verriers vénitiens, en particulier, se sont distingués par leur maîtrise des techniques de purification, produisant un verre cristallin connu sous le nom de cristal. Au fil des siècles, le verre a évolué pour répondre à différentes fonctions et industries. L'une de ses percées les plus importantes s'est produite au XXe siècle avec le développement des fibres optiques pour les télécommunications ¹. Au milieu du 20e siècle, des scientifiques de Corning Glass Works (aujourd'hui Corning Incorporated), notamment les docteurs Robert D. Maurer, Donald Keck et Peter C. Schultz, se sont lancés dans la recherche d'un nouveau moyen de transmission des signaux lumineux sur de longues distances. Leurs recherches ont abouti à l'invention de la fibre optique à faible perte en silice, un matériau capable de transmettre la lumière avec une perte minimale ($< 20 \text{ dB.km}^{-1}$) de puissance du signal. Cette réalisation a ouvert la voie au développement de réseaux de communication longue distance de grande capacité qui allaient révolutionner les télécommunications mondiales. Cette réalisation historique est le résultat du développement de nouvelles techniques de fabrication de fibres optiques en silice qui permettent d'atteindre des pertes de l'ordre de 0.2 dB.km^{-1} à $1.5 \mu\text{m}$.

Au-delà de leur usage en communication, de nombreux dispositifs et composants sont développés, notamment grâce à la qualité de fabrication des préformes et des fibres optiques à base de silice ²⁹. Cependant, ces verres possèdent une énergie phonon élevée (1100 cm^{-1}), une bande de transmission courte (de l'ultraviolet à $3 \mu\text{m}$) et tolèrent une faible solubilité de terres rares et métaux de transition ³⁰. Ceci limite leur utilisation dans des dispositifs et applications particulières, comme le développement de lasers à fibre puissants fonctionnant dans l'infrarouge moyen (Infrarouge moyen en anglais nommé MIR).

Dans cette gamme de transmission, les lasers à fibre sont considérés "sans danger" tout en correspondant aux modes de vibrations fondamentales de nombreux constituants atmosphériques (CH_4 , CO_2 , etc.) ¹⁶. De ce fait ils sont attrayants pour de nombreuses applications allant de la chirurgie médicale, du radar laser, des capteurs de surveillance de la pollution atmosphérique jusqu'aux applications militaires. De plus, le développement d'une alternative de haute capacité pour le stockage, le traitement et la transmission d'informations en temps réel ultra-rapide est devenu actuellement une réelle nécessité ³¹.

À ce jour, plusieurs familles de verre peuvent être employées en fonction des propriétés recherchées. Cela comprend notamment les verres d'anions non-oxygénés tels que les fluorures (ex. ZBLAN) ou les chalcogénures (ex. As_2S_3). Toutefois, des verres à base d'oxydes lourds comme les tellurites (TeO_2), les germanates (GeO_2), les bismuthates (Bi_2O_3) ou encore les gallates (Ga_2O_3) peuvent compenser la présence de l'oxygène par la masse atomique élevée de leur cation ¹³.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Dans ce premier chapitre, on commence par une exploration complète des différentes caractéristiques des matériaux vitreux, mettant ainsi en place les fondements des idées présentées dans ce manuscrit. Dans cette discussion, il est impératif d'éviter la cristallisation dans le processus de synthèse de verre. Parallèlement, une attention particulière sera accordée à la cristallisation en surface du verre, qui est considérée comme l'un des principaux ennemis des fibres optiques.

Après avoir établi les bases théoriques de la formation du verre, nous passerons à l'exploration de ses propriétés optiques, en mettant en lumière les facteurs qui influencent sa fenêtre de transmission. Ensuite, on se penche sur les fibres optiques, en démêlant la théorie de la propagation de lumière, les différents types de fibres, ainsi que ses procédés de fabrication.

La quête de la qualité des fibres est également étudiée. On s'intéresse à l'influence des impuretés, en particulier les groupements hydroxydes (OH), et on procède à une analyse bibliographique des différentes techniques de déshydratation et de purification. Enfin, on se focalise sur les verres du système $\text{BaO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, en détaillant les objectifs spécifiques de ce projet de recherche et les points centraux de notre investigation.

I. Théorie de verre

I.1. Définition de verre et domaine de transition vitreuse

Plusieurs définitions des matériaux vitreux existent dans les manuels de sciences et de technologie du verre. Celle de Jerzy Zarzycki est la plus utilisée³². Elle définit le verre comme étant « [...] un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». Pour illustrer le phénomène de transition vitreuse, on peut utiliser la variation de l'enthalpie spécifique ou du volume molaire en fonction de la température³³. Dans le cas général, le passage d'un système de l'état liquide à l'état solide donne lieu au phénomène de cristallisation qui est une transition de phase du premier ordre. Pendant cette transition, il y a une libération de chaleur latente. Cette transition de phase est caractérisée, comme montre la Figure I-1, par la discontinuité de l'enthalpie spécifique (H) ou du volume molaire (V_m) à la température de fusion, qui marque la réorganisation structurelle de l'état liquide vers l'état solide. Si le liquide est refroidi très rapidement, il peut se retrouver dans un état thermodynamique métastable appelé liquide surfondu³⁴. Cet état métastable indique que le système se trouve dans un état d'énergie minimale. Or, cet état ne correspond pas à l'état d'énergie minimale globale du système, qui dans la présente situation correspond à l'état cristallin. À mesure que la température diminue, le liquide surfondu atteint une température T_g appelée température de transition vitreuse, où l'enthalpie spécifique et le volume molaire changent de pente. Cet état de transition est considéré comme une pseudo-transition de second ordre, car il se produit sans qu'aucune énergie latente ne soit libérée ou absorbée. Au-delà de cette température, les molécules se déplacent si lentement qu'il leur est désormais impossible de se réarranger ou de se relaxer vers leur état d'équilibre sur des échelles de temps expérimentales. La structure du système est alors figée, donnant naissance à ce que l'on appelle un verre. Il s'agit d'un ralentissement dynamique du liquide à l'échelle microscopique, qui se traduit à l'échelle macroscopique par une augmentation de la viscosité de l'ordre de 10^{12} Poise à la température T_g . Si l'on considère le verre comme un liquide figé, son entropie à T_0 (zéro kelvin) n'est pas nulle. Dans ce cas, la troisième loi de la thermodynamique n'est pas respectée, d'où le paradoxe de Kauzmann³⁵. Les verres ont donc typiquement la même structure qu'un liquide, pas d'ordre à longue distance, mais ils ont les propriétés physiques et mécaniques d'un solide³⁶. Comme montre la Figure I-1, la variation des propriétés thermodynamiques (H et V_m) dépend de la vitesse de refroidissement³⁷. Le verre préparé à une vitesse de refroidissement rapide occupe un volume plus important et a donc une densité plus faible que le verre préparé à une vitesse de refroidissement lente. Les régions de transformation du verre se déplacent vers des températures plus élevées ou plus basses en fonction de la vitesse de refroidissement. On parle alors de domaine vitreux, qui est principalement un phénomène cinétique.

Pour expliquer la capacité d'un liquide surfondu à former un verre après refroidissement, plusieurs approches sont discutées. Ces approches sont basées sur diverses considérations telles que la structure du verre, la thermodynamique ou la cinétique de cristallisation. Dans les paragraphes suivants, différentes approches sont mentionnées pour illustrer la formation du verre.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

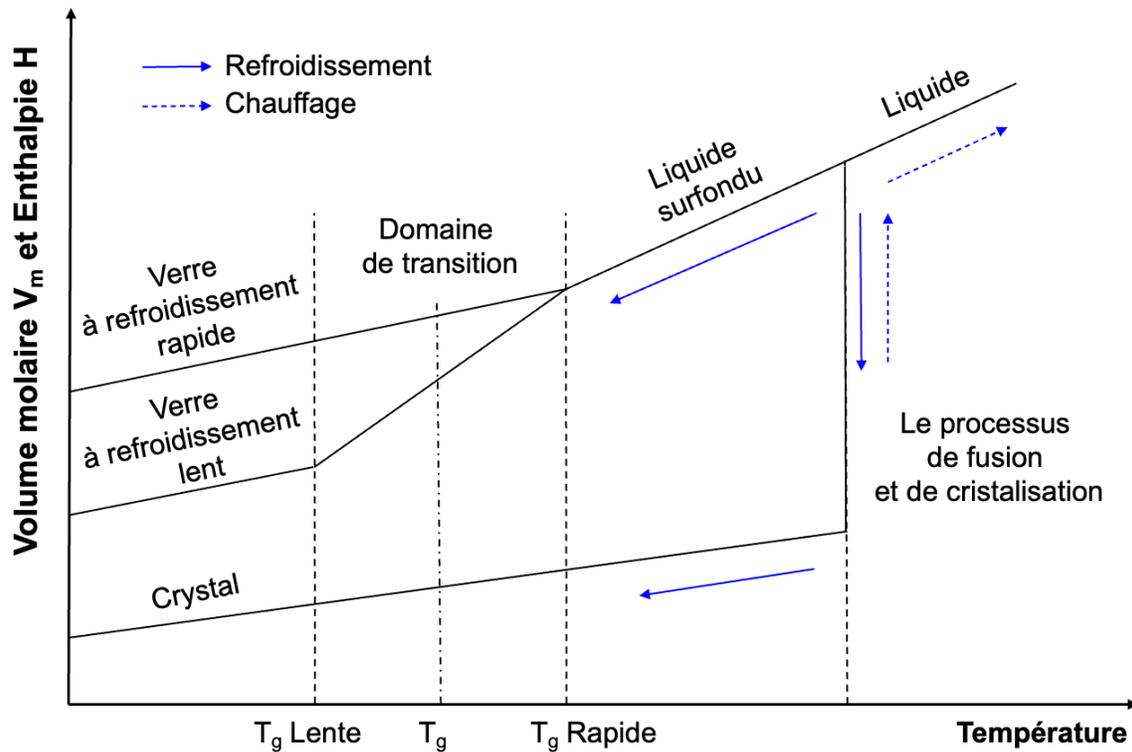


Figure I-1: Les changements de volume et d'enthalpie en fonction de la température associés aux vitesses de refroidissement de verre montrant le domaine de transition vitreuse.

I.2. Structure de verre

Contrairement aux matériaux cristallins, qui présentent un réseau périodique et ordonné, les verres n'ont pas cet ordre à moyenne et longue distance. Cependant, les atomes/ions s'arrangent de manière à minimiser l'énergie de liaison, en choisissant la coordination appropriée. La structure locale des verres présente donc un ordre à courte distance et s'apparente à la phase cristalline en ce qui concerne le nombre de coordinations des ions formant le réseau. Sur la base de ces réflexions cristallographiques, plusieurs approches empiriques ont été développées³⁸. La première est l'approche de Goldschmidt pour les compositions de formule générale A_nO_m ³⁹. Elle est basée sur le rapport entre le rayon du cation et l'oxygène. Selon cette théorie, un verre se forme facilement si le rapport est compris entre 0.2 et 0.4. Cette plage correspond à des cations à coordination tétraédrique avec l'oxygène. Zachariasen a ensuite tenté, par ses travaux, d'expliquer les affirmations de Goldschmidt et les critères de formation des verres^{40,41}. Son modèle est devenu le modèle le plus utilisé pour les structures vitreuses. Il est basé sur la structure des verres de silice, composés de groupements SiO_4 .

Pour qu'un oxyde A_xO_y donne naissance à un verre, Zachariasen a formulé quatre critères :

1. Chaque atome de A est entouré d'un petit nombre d'atomes d'oxygène (3 ou 4) formant un polyèdre.
2. Ces polyèdres sont reliés entre eux par leurs sommets et non par une arête ou une face.
3. La formation d'un réseau tridimensionnel exige de relier trois sommets du polyèdre à des polyèdres voisins.
4. Un atome d'oxygène partage au maximum deux liaisons avec le cation A.

Ces critères ont permis de classer les oxydes sous trois catégories en fonction de leur capacité à former un verre :

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Les oxydes formateurs : sont ceux capables de former seuls un verre (Exemple : SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5).

Les oxydes modificateurs : sont principalement des oxydes alcalins et alcalino-terreux. Ils contribuent à la dépolymérisation du réseau et à la formation d'oxygènes non pontants (Oxygène ne reliant pas deux cations formateurs). Ces interprétations sont ensuite illustrées par le modèle développé par Greaves et al. en étudiant le verre sodocalcique ⁴². Ce modèle est connu sous le nom de Continuous Random Network (CRN) 3D. La Figure I-2, illustre une présentation de modèle CRN.

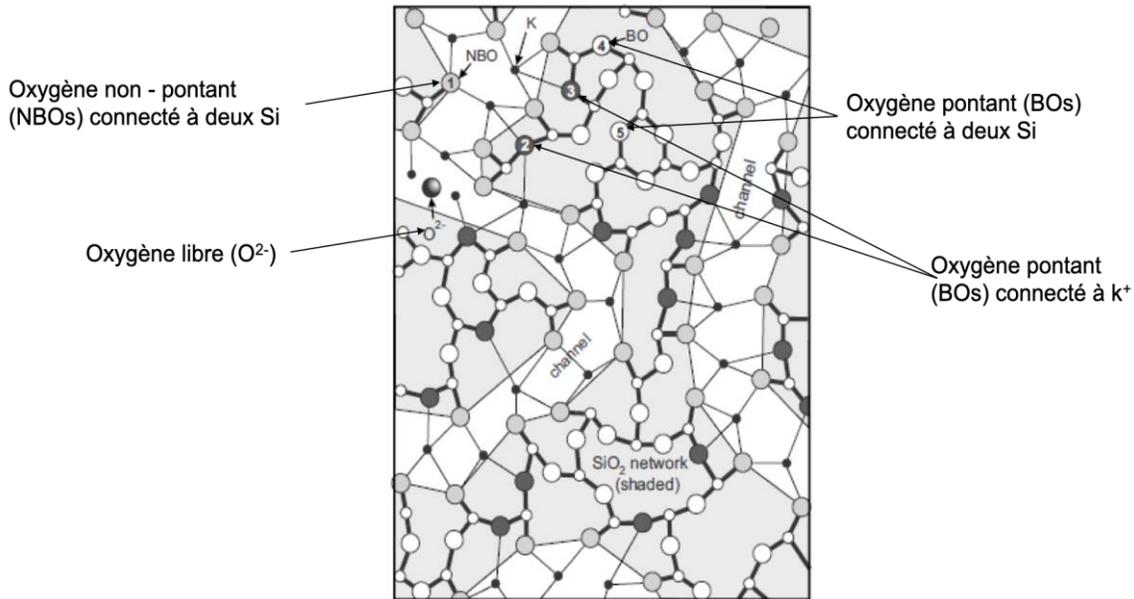


Figure I-2: Verre d'oxyde bidimensionnel avec un réseau aléatoire modifié par la présence d'ions modificateurs tels que K^+ (potassium) ⁴³. Il s'agit d'une illustration du concept de chemins de percolation dans un réseau de silicates proposé par Greaves ⁴².

Les oxydes intermédiaires : sont les oxydes qui jouent à la fois le rôle de formateurs et de modificateurs dépendamment de la composition du verre. En tant que formateurs, ces oxydes renforcent le réseau, le rendant plus compact. Lorsqu'ils sont modificateurs, ils participent davantage à la dépolymérisation du réseau. (Exemple : Ga_2O_3 , Al_2O_3 , PbO et ZnO).

Récemment, une équipe de chercheurs internationaux a pu vérifier le modèle proposé par Zachariasen en utilisant la microscopie électronique à transmission (voir Figure I-3) ⁴⁴. Les unités structurales (SiO_4) dans le verre et dans le cristal restent identiques, conservant ainsi l'ordre structural à courte distance. Cependant comme le montre, la Figure I-3, l'ordre à moyenne et longue distance est modifié.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

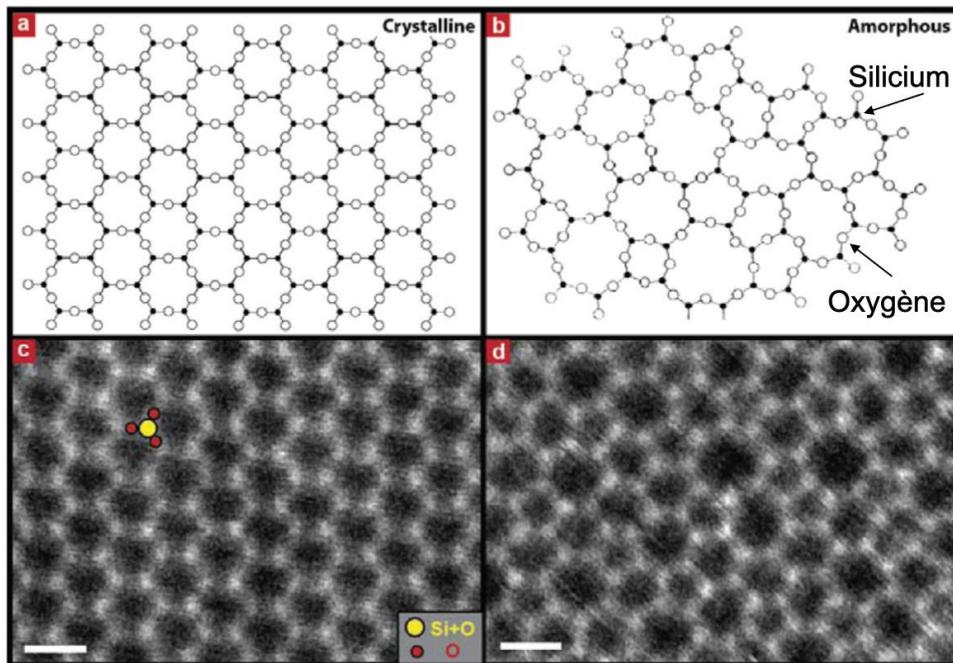


Figure I-3 : Schématisation 2D du modèle de Zachariasen d'un matériau cristallin (a) et amorphe (b), comparée à une image de microscopie électronique d'un cristal (c) et d'un verre (d) de SiO₂⁴⁵.

Le modèle de Zachariasen a permis de comprendre le mécanisme de vitrification, et depuis, d'autres règles sont proposées. Ces règles sont basées sur la force des liaisons, l'énergie de dissociation, l'électronégativité des cations, etc.

En 1942, Dietzel a proposé un modèle basé sur la force physique de l'attraction coulombienne⁴⁶. Il a introduit le concept de champ de force cationique, généralement connu sous le nom de champ cationique ou intensité de champ (CFS) :

$$CFS = \frac{Z}{r^2} \quad I-1$$

Où Z est la charge, r est la distance entre le cation et l'oxygène. Dietzel a également classé les cations en tant que formateurs de réseaux de verre, modificateurs et intermédiaires sur la base de l'intensité du champ des différents cations. L'intensité du champ des formateurs de réseaux varie entre 1.5 et 2.0, celle des modificateurs entre 0.1 et 0.4 et celle des intermédiaires entre 0.5 et 1.0.

En 1947, Sun a suggéré que la capacité de dévitrification d'un verre devait être liée à l'incapacité du liquide surfondu à se réorganiser pendant le refroidissement⁴⁷. En d'autres termes, plus la force de la liaison cation-oxygène est élevée, plus il est difficile de la rompre. Selon le critère de Sun, la force de la liaison est l'énergie de dissociation divisée par la coordination du cation (nombre d'oxygènes entourant le cation). Ce modèle a, une nouvelle fois, permis de diviser les oxydes en trois catégories. Les oxydes formateurs ont une force de liaison supérieure à 90 kcal.mol⁻¹, tandis que les modificateurs de réseau ont une force de liaison inférieure à 60 kcal.mol⁻¹. Les intermédiaires, quant à eux, ont une force de liaison comprise entre 60 et 73 kcal.mol⁻¹. Vingt ans plus tard, Rawson a suggéré que la capacité de réarrangements structuraux lors de la cristallisation devrait être déterminée par le rapport entre la force de liaison et la température de fusion T_f pour tenir compte de l'énergie cinétique disponible à T_f : plus la probabilité de rupture de la liaison à T_f est faible, et donc plus la tendance à la dévitrification est grande. Rawson a souligné l'importance de la température du liquidus dans les

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

systèmes binaires et multicomposants ⁴⁸. La formation de verre dans ces systèmes pourrait être facilitée si les oxydes formaient un eutectique à des températures inférieures au point de fusion de l'un des oxydes constitutifs. D'autres critères, comme celui de Sandworth et Poulling, s'intéressent au degré d'ionocité ou de covalence ^{10,16}. En d'autres termes, la différence d'électronégativité entre le cation et l'oxygène. Enfin, Smikel s'est intéressé au type de liaisons : pour former un verre, il faut des liaisons mixtes (métalliques, covalentes, ioniques et de Van der Waals) ^{33,38,48-51}.

I.3. Cinétique de cristallisation : conditions de dévitrification

La théorie structurale est insuffisante pour décrire la capacité d'un liquide surfondu à former un verre. En effet, certains composés ne répondent pas aux critères de Zachariasen. Or, sous des vitesses de refroidissement très rapides, ils peuvent être stabilisés sous forme de verre. À titre d'exemple, des verres peuvent être obtenus dans le système CaO - Ga₂O₃ pour des vitesses de refroidissement de 350 K.s⁻¹ ⁵². Sachant que les verres se forment par trempe rapide d'un système à l'état liquide, il est important de comprendre la formation des verres du point de vue cinétique, en particulier la détermination de la vitesse de refroidissement du liquide ⁵³.

Pour éviter que le système évolue vers un état cristallin, il faut empêcher deux phénomènes simultanés : la nucléation et la croissance des germes (précurseurs de cristaux) ⁵⁴. En dessous de la température de fusion, les atomes du liquide diffusent sous l'effet de l'agitation thermique. Ils forment des agrégats atomiques instables. Ces entités peuvent former un cristal à condition d'atteindre une taille critique et de former un germe stable : c'est la nucléation. La nucléation peut être homogène ou hétérogène, selon la composition et les conditions expérimentales de synthèse. Les différences seront décrites en détail dans les paragraphes ci-dessous. Une fois que les germes sont stables, ils croissent par adsorption des atomes environnants pour former un cristal : c'est la croissance. Pour expliquer le phénomène de nucléation, la théorie classique de la nucléation homogène a été utilisée.

3.A. La Théorie classique de nucléation homogène CTN

La théorie de la nucléation homogène (CTN) permet de décrire thermodynamiquement le processus de nucléation sur la base de l'énergie libre de Gibbs (ou l'enthalpie libre) ΔG ⁵⁵. Elle repose sur deux hypothèses fondamentales : (1) le germe est de forme sphérique et possède une interface plane et infinie pour minimiser son énergie de surface par rapport à l'extérieur. (2) quelle que soit sa taille, le cristal a les mêmes propriétés qu'un liquide. À la température de fusion T_f , l'enthalpie libre est nulle et le système est en équilibre. Lorsque la température est supérieure à la température de fusion, la phase la plus stable est la phase liquide, car elle possède l'enthalpie libre la plus faible. En dessous de la température de fusion, le liquide est dans un état métastable (liquide surfondu) et la phase la plus stable est le solide (voir Figure I-4-(a)). Dans ce cas, la transition d'une phase liquide à une phase solide est thermodynamiquement favorisée.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

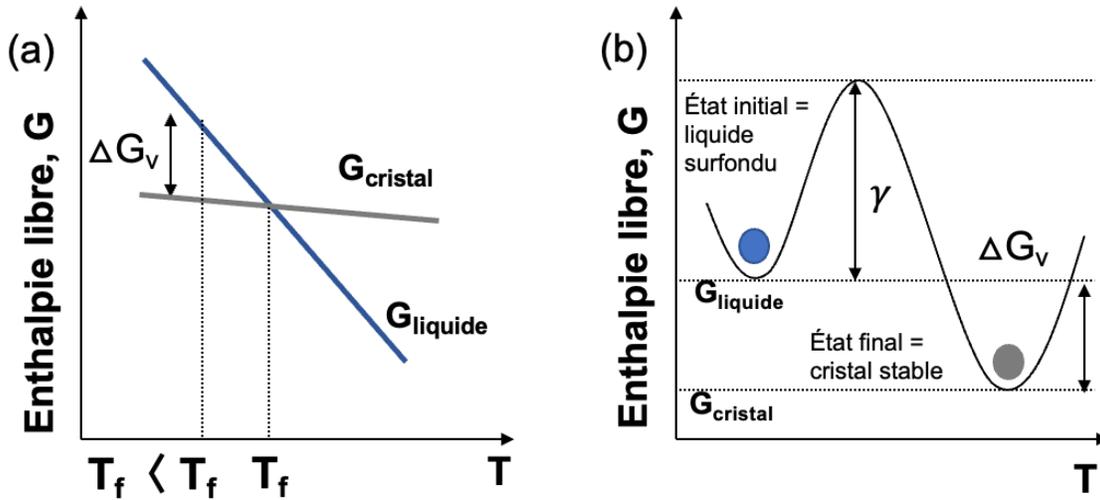


Figure I-4: Schéma représentant (a) l'énergie libre du liquide et du cristal en fonction de la température, (b) l'évolution de l'énergie libre de Gibbs du système au cours de la transition du liquide au cristal.

À ce moment, un germe se forme dans le liquide sous l'effet d'une force motrice appelée enthalpie de Gibbs du volume ΔG_v (voir Figure I-4-(b)) qui s'exprime en fonction du rayon r du germe de la façon suivante:

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^2 \Delta G_v \tag{I-2}$$

La formation du germe s'accompagne également de l'apparition d'une interface entre le liquide surfondu et l'agrégat (voir Figure I-4-(b)). Le travail nécessaire à la formation de cette interface est proportionnel à la surface de l'agrégat et la tension superficielle (γ) de l'interface agrégat-liquide. Il s'exprime en fonction du rayon r du germe de la façon suivante:

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma \tag{I-3}$$

L'enthalpie libre totale ou le travail nécessaire à la formation du germe W s'écrit comme la somme des équations I-2 et I-3:

$$W = \Delta G_v + \Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v \tag{I-4}$$

Comme présenté à la Figure I-5, en dérivant l'enthalpie libre totale du système en fonction du rayon du germe et en la fixant à zéro ($\partial W / \partial r = 0$), on obtient la quantité maximale de travail W^* qui correspond à r^* le rayon critique qu'un germe doit avoir pour se développer et passer à l'étape suivante (croissance). La valeur de r^* est égale à :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \tag{I-5}$$

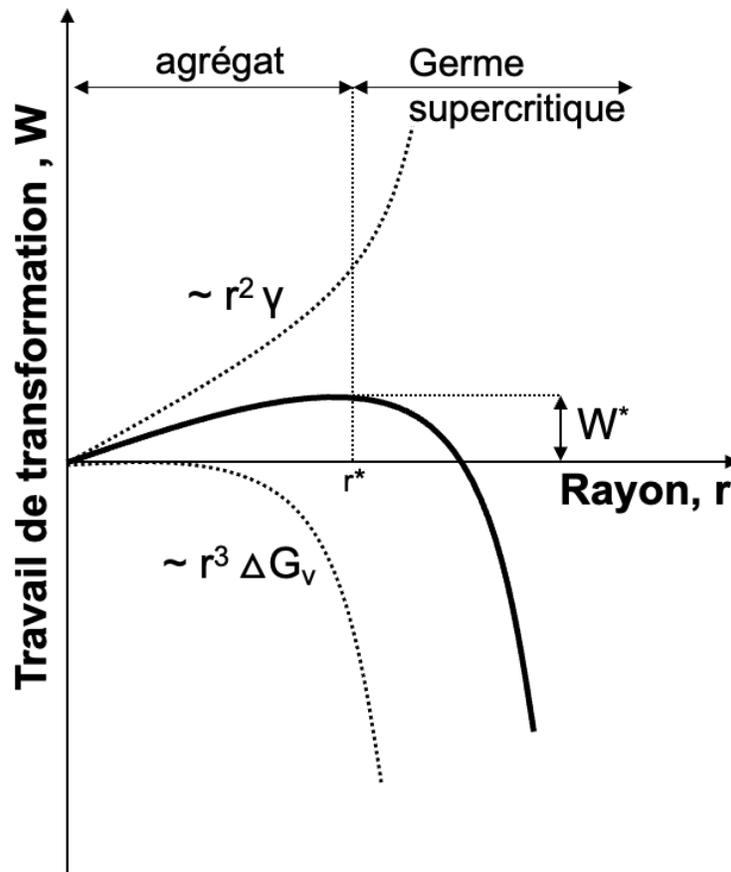


Figure I-5: L'enthalpie ou le travail à fournir pour la formation d'un germe.

W^* est la barrière thermodynamique à franchir pour une nucléation homogène^{53,55}. Les germes dont le rayon est inférieur à r^* ne sont pas thermodynamiquement stables et auront tendance à se redissoudre dans le liquide. Cependant, pour $r > r^*$, l'augmentation de la taille réduit l'enthalpie libre globale et conduit à une plus grande stabilité. En d'autres termes, des germes supercritiques avec des rayons supérieurs au rayon critique se développent.

3.B. Cinétique de nucléation et de croissance

La formation des germes stables nécessite que les atomes du liquide surfondu se déplacent et diffusent vers l'interface germe-liquide^{53,55}. C'est la barrière cinétique ΔE à franchir par la nucléation. Selon la théorie de CTN, ΔE peut-être assimilé au coefficient de diffusion D . Le coefficient de diffusion D et le saut moléculaire a_0 sont associés à l'énergie ΔE via l'équation suivante :

$$D = v a_0^2 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad \text{I-6}$$

Avec v la fréquence de vibration atomique. Cependant, le coefficient de diffusion est difficile à obtenir expérimentalement. La relation de Stock-Einstein est utilisée pour déterminer l'énergie libre de diffusion. Le coefficient D peut être écrit comme suit :

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

$$D = \frac{\kappa T}{3\pi a_0 \eta} \quad I-7$$

Où κ est la constante de Boltzmann. Cette équation prédit que la diffusion des atomes vers l'interface germe-liquide est un écoulement visqueux et peut être approximée par la viscosité η ²⁸. La vitesse de nucléation I , qui définit le nombre de germes critiques apparaissant par unité de volume et par unité de temps, peut être exprimée comme la somme de deux barrières thermodynamique W^* et cinétique ΔE . Enfin, I s'écrit comme suit :

$$I = \frac{Nv}{V} \exp\left(\frac{-w^*N}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad I-8$$

Avec N le nombre d'Avogadro. Tenant compte des équations I-6 et I-7, on obtient finalement :

$$I = \frac{RT}{3\pi Va_0^3 \eta} \exp\left(\frac{-w^*N}{RT}\right) \quad I-9$$

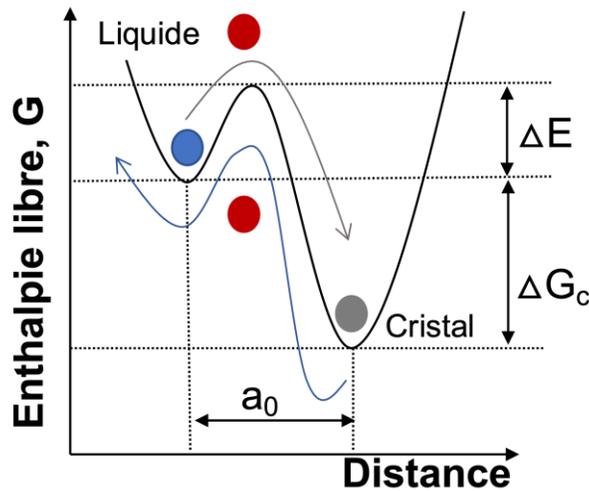


Figure I-6: Energie libre à la frontière cristal – liquide.

Lorsque les germes atteignent une taille critique, des cristaux se développent. À ce stade, la tension superficielle germe-liquide n'est plus un problème. La croissance est entraînée par la diffusion des atomes de liquide vers les germes, qui est décrite par l'enthalpie libre d'activation ΔE ⁵⁴. Cependant, comme montre la Figure I-6, sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes de cristal peuvent migrer vers le liquide. Dans ce cas, l'enthalpie libre correspond à la transition inverse de l'état liquide vers l'état solide. Elle est égale à $\Delta E - \Delta G_c$ ⁵⁴. La vitesse de développement de cristal ou la fréquence de croissance V peut s'écrire de cette manière :

$$V = \frac{fkT}{3\pi\eta\lambda^2} \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G_c}{RT}\right)\right) \quad I-10$$

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Les équations I-9 et I-10 sont utilisées pour établir une corrélation entre les taux de nucléation (I) et de croissance cristalline (V) et la température (T) de liquide. Ces corrélations sont représentées schématiquement sur la Figure I-7. La superposition de deux courbes donne une indication de la capacité d'un système à former un verre dans des conditions de fabrication standard (coulée - trempe). Lorsque la température est supérieure à la température de fusion, le système est stable (liquide fondu). Quand la température est très proche de la température de fusion, la variation de l'enthalpie libre du volume ΔG_v est faible. Théoriquement, la croissance peut être déclenchée. Cependant, la croissance des cristaux ne peut avoir lieu que si des germes stables se forment dans le liquide. Le rayon critique d'un germe stable, tel qu'il est donné par l'équation I-5, est très grand. Cependant, la probabilité qu'un nucléi atteigne une telle taille est extrêmement faible. Dans ce cas, la matière fondue restera exempte d'agrégats même si la température est inférieure à la température de fusion. Lorsque la température s'approche de T_{max} , ΔG_v augmente et la taille d'un agrégat devient aussi petite que la probabilité qu'il forme un germe stable augmente. Il est à noter que la croissance peut se produire à n'importe quelle température tant qu'un germe stable est disponible. À des températures inférieures à T_{max} , la barrière thermodynamique W^* diminue avec la température, ce qui permet aux germes de se former et de croître à un rythme de plus en plus rapide. Cependant, comme le décrivent les équations I-9 et I-10, la nucléation et le taux de croissance dépendent également de la viscosité, qui dépend elle aussi de la température. En d'autres termes, la barrière cinétique due à la viscosité augmente rapidement lorsque la température diminue. Au fur et à mesure que la barrière cinétique augmente, le taux de nucléation et de croissance commence à ralentir et finit par tomber à zéro. La croissance des cristaux s'arrête à une température égale à T_{min} . Le processus de cristallisation n'est donc possible que dans la zone de chevauchement entre T_{min} et T_{max} , où les taux de nucléation et de croissance se superposent. Plus la zone de chevauchement est large, plus il est difficile de former un verre. Cependant, comme le décrit ci-dessus, la formation du verre dépend de la vitesse de refroidissement. Expérimentalement, il est possible de fabriquer des verres exotiques en utilisant des techniques de fabrication hypertrempe par lévitation et chauffage par un laser. L'effet de la vitesse de refroidissement sur la formation du verre peut être évalué en considérant la courbe Transformation - Trempe - Température (TTT) ³⁸.

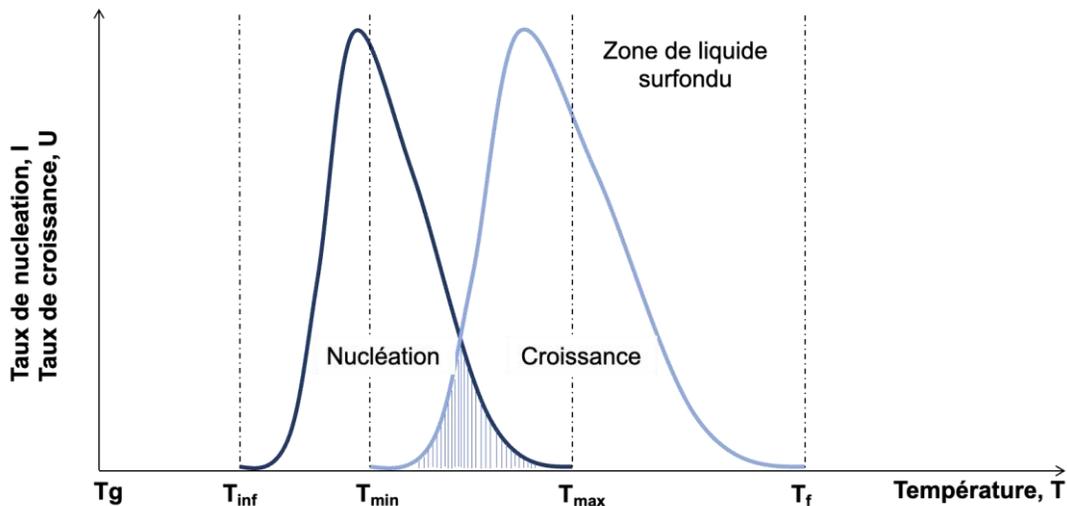


Figure I-7: Influence de la température sur les vitesses de nucléation et de croissance cristalline.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

3.C. Vitesse de refroidissement : courbe TTT

La variation du volume X occupé par un cristal s'écrit en fonction de la vitesse de la nucléation et de la croissance par unité temps selon l'expression suivante:

$$X=1-\exp\left(-\int_0^t I \left(\int_i^t Vd\tau\right)^3 dt\right) \tag{I-11}$$

Dans le cas où l'on a un traitement isotherme suffisamment court (l'exposant reste petit), la fraction volumique occupée par le cristal peut s'écrire comme suit :

$$X=\frac{\pi IV^3 t^4}{3} \tag{I-12}$$

En utilisant les fonctions V(T), I(t), et des mesures de viscosité, on peut tracer la courbe Température – Temps - Transformation TTT (X = 10⁻⁶). La Figure I-8, est une représentation schématique de la courbe TTT. Parmi les paramètres que l'on peut en déduire, il y a la température et le temps relatifs au « nez » de la courbe (T_N et t_N respectivement). Il s'agit de la température et du temps auxquels la fraction volumique de cristallisation est minimale. À l'aide de ces données, on peut déterminer la vitesse de refroidissement minimale à appliquer pour éviter la cristallisation ⁵⁴ :

$$\dot{T}=\frac{T_f-T_N}{t_N} \tag{I-13}$$

On peut également estimer l'épaisseur maximale Y_c qu'il faut donner au produit pour éviter la cristallisation :

$$Y_c=(D t_N)^{1/2} \tag{I-14}$$

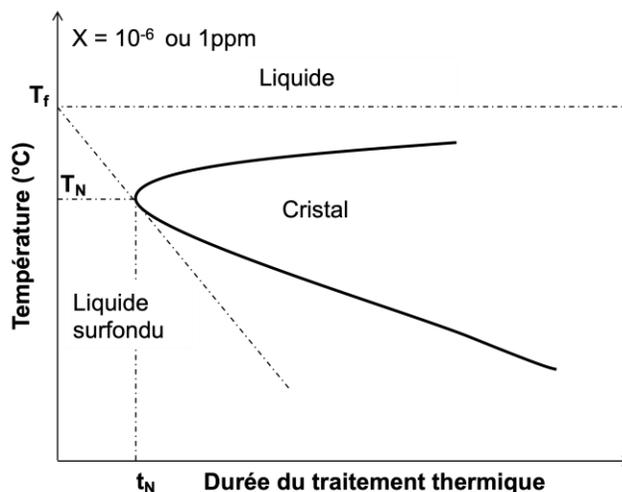


Figure I-8: Représentation schématique de la courbe de Transformation – Temps -Température (T-T-T) d'un verre.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

3.D. La nucléation hétérogène

Contrairement à la nucléation homogène, qui ne décrit pas les conditions réelles de fabrication du verre, la nucléation hétérogène prend en compte les effets secondaires. Ces effets peuvent influencer la cinétique de cristallisation, telle que la présence des défauts de surface, de poussières, de parois de creusets, etc²⁸. Dans ce cas, le germe n'a plus une forme sphérique, mais une forme sphérique tronquée. L'énergie d'activation sera inférieure à l'énergie d'activation de la nucléation homogène. La barrière thermodynamique W^* devient le produit d'une fonction angulaire α et de l'énergie libre de nucléation homogène. Comme le présente dans la Figure I-9, θ est l'angle de mouillage de germe entre l'impureté et le liquide surfondu.

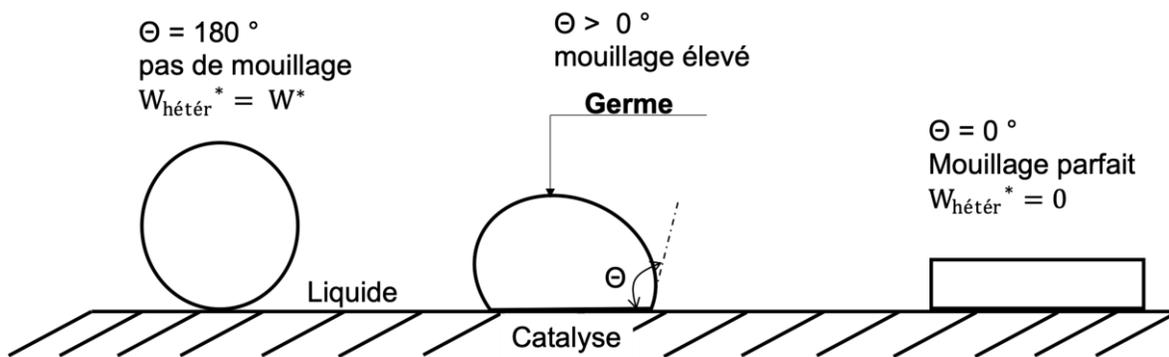


Figure I-9: Schéma de trois cas d'angle de contact θ d'un germe entre un corps étranger ou catalyseur et le liquide surfondu.

En fonction de la valeur de θ , différentes observations sont faites, si θ est égale à 180° le germe est posé sur le corps étranger (catalyseur), sans affinité, $W_{\text{hété}} = W^*$. Si $\theta = 90^\circ$ la sphère est coupée en deux et l'énergie d'activation doit être divisée en deux. Si $\theta = 0^\circ$, l'énergie elle aussi tend vers 0 et la nucléation hétérogène est contrôlée par la barrière cinétique. La présence de catalyseur réduit donc la tension de surface entre le germe et l'interface. La diminution de cette tension réduit le travail de formation du germe et favorise la nucléation. Les germes se développent et croissent très rapidement sur les sites interstitiels, notamment sur les parois de creuset. La vitesse de nucléation et de croissance sera donc contrôlée par la barrière cinétique. Les expressions des deux vitesses ne sont pas fiables pour le processus complexe de cristallisation.

I.4. Cristallisation de surface

La cristallisation de surface est un enjeu majeur dans la fabrication des fibres optiques⁵⁶⁻⁵⁸. Il s'agit d'une cristallisation prématurée causée par une nucléation hétérogène à la surface de la préforme (barreau de verre) pendant le fibrage. Lorsque le verre est chauffé pendant une période suffisamment longue au-dessus de la plage de transition vitreuse, T_g , la cristallisation peut apparaître à partir de sites actifs (par exemple, pointes, fissures, rayures et particules étrangères) sur la surface^{58,59}. Une caractéristique très importante de la cinétique de nucléation en surface est la position de son maximum, T_{max} . La température T_{max} dans ce cas, dépasse considérablement la température de transition vitreuse. Elle est souvent proche de la température maximale de croissance des cristaux (voir Figure I-10).

La nucléation de surface dépend fortement de la qualité de la surface : pointes, fissures et rayures, contraintes élastiques, particules étrangères et atmosphère environnante. Connaître et comprendre leurs caractéristiques est un facteur clé dans le contrôle de la cristallisation de surface. Soit N la densité de nucléation de la surface.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Elle décrit le nombre moyen de cristaux par unité de surface. La densité N dépend de la température et du temps, mais aussi des caractéristiques de la surface. Elle peut augmenter jusqu'à $5 \times 10^{-8} \mu\text{m}^{-2}$ en raison de la rugosité de la surface. Cependant, il est égal à $10^{-2} \mu\text{m}^{-2}$ lorsque la surface du verre est polie par une torche pour ramollir la surface. Le polissage mécanique peut réduire N , mais ce dernier reste élevé (entre 10^{-3} et $10^{-6} \mu\text{m}^{-2}$) par rapport au polissage au feu ⁶⁰. Les fissures, les surfaces ondulées et les coins sont dus à un refroidissement rapide ou à une mauvaise manipulation de la préforme. Ces défauts peuvent également constituer des sites de nucléation actifs, augmentant ainsi la densité de nucléation N ⁵⁹. Celle-ci peut être contrôlée par le nettoyage et le polissage de la surface. Par exemple, la gravure HF du verre de silice suivie d'un traitement thermique réduit considérablement N . La présence de poussière ou d'autres particules étrangères peut augmenter la probabilité de cristallisation de la surface. Cela dépend non seulement de leur distribution et morphologie, mais aussi de leur stabilité chimique et de leurs réactions chimiques avec l'atmosphère ⁵⁹. Scott et Pask ⁶¹ ont suggéré que la cristallisation en surface des verres de $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ est due à la croissance de cristaux de $\text{Na}(\text{OH})$ par réaction avec la vapeur d'eau. Les échantillons traités thermiquement à l'air sec ou sous vide n'ont pas cristallisé. Les bulles proches de la surface peuvent servir comme des sites de nucléation ⁵⁹. Ces bulles peuvent également capturer des particules du moule (par exemple du graphite, fer) et augmenter la probabilité de cristallisation ⁵⁹.

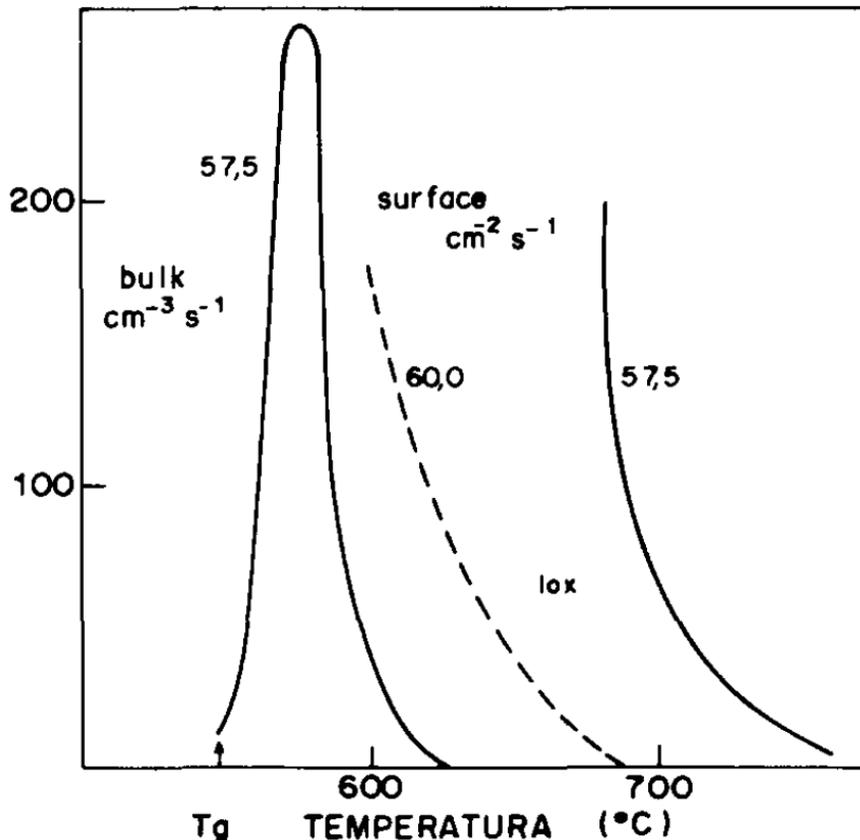


Figure I-10: Vitesses de nucléation en surface et en masse dans les verres $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, avec 55, 57.5 et 60 mol% de SiO_2 ⁵⁸.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

I.5. Ralentissement visqueux et viscosité

Comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, le processus de cristallisation et le phénomène de transition vitreuse sont contrôlés par la viscosité^{33,53}. La viscosité traduit le ralentissement microscopique du système, qui est une observation macroscopique mesurant la résistance du fluide à l'écoulement. Pour s'écouler, un fluide doit relaxer sa structure interne. La relation entre la viscosité et la relaxation du système se traduit par la relation de Maxwell:

$$\eta = G \cdot \tau \quad \text{I-15}$$

Où η est la viscosité du système, G et τ sont respectivement le module de cisaillement et le temps de relaxation du système. Au voisinage de la température T_g (viscosité de l'ordre de 10^{12} - 10^{13} Poise), le temps de relaxation est important. Dans ce cas, les molécules se déplacent si lentement qu'il leur est impossible de se réorganiser et de retrouver leur état d'équilibre. À l'échelle de temps expérimentale, la structure du système est figée. Des études sont menées pour comprendre ces phénomènes, en particulier la variation de la viscosité ou le temps de relaxation en fonction de la température. Ces phénomènes sont résumés par les graphiques d'Angell du logarithme de la viscosité en fonction de T/T_g pour différents systèmes⁶². Ses études ont montré que les verres peuvent être divisés en deux catégories différentes. Les verres forts où la variation de la viscosité peut être directement décrite par la formule d'Arrhenius qui s'écrit comme suit :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{T}\right) \quad \text{I-16}$$

Où τ_0 est la limite à haute température du temps de relaxation, et E_a est une énergie d'activation effective qui correspond à la déformation ou à la rupture des liaisons, en plus des autres phénomènes de diffusion collective qui impliquent de nombreuses particules simultanément. L'autre catégorie est celle des verres fragiles comme le glycérol, dont l'énergie d'activation dépend de la température et augmente lorsque celle-ci diminue. Ces considérations ont permis de classer les verres en fonction de leur coefficient de fragilité⁶². La fragilité d'un verre est définie au voisinage de T_g (pour tenir compte de l'histoire thermique du verre) par m :

$$m = \frac{\partial \log \eta(T)}{\partial \left(\frac{T}{T_g}\right)} \Big|_{T=T_g} \quad \text{I-17}$$

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire la dépendance de la viscosité des liquides par rapport à la température. Le modèle de viscosité le plus utilisé est le modèle de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) avec^{63,64}:

$$\log \eta(T) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad \text{I-18}$$

Avec T la température, et A , B et T_0 les trois paramètres VFT, obtenus en ajustant l'équation aux données de viscosité mesurées expérimentalement. La VFT a connu un succès notable pour une variété de liquides.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

D'autres modèles sont développés tels que le modèle Avramov-Milchev (AM) et Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA) ^{63,64}.

Plusieurs viscosités spécifiques sont désignées comme points de référence pour une utilisation pratique courante. Ces points de référence sont représentés sur une courbe typique de Viscosité-Température pour le silicate sodocalcique fondu, illustrée dans la Figure I-11.

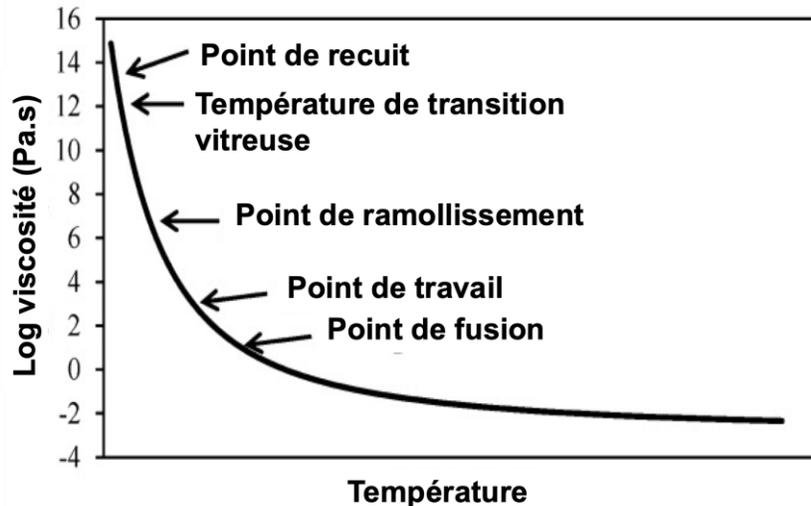


Figure I-11: Courbe de la viscosité en fonction de la température pour un verre silicate sodo-calcique. Les points de référence de la viscosité sont indiqués sur la figure.

Une masse fondue homogène peut être obtenue au point de fusion, où la viscosité est égale à 10 Poise. Le point de travail est la viscosité à laquelle une masse fondue est soumise à un dispositif de formage, généralement autour de 10^3 Poise. Le point de ramollissement est la viscosité minimale qui peut empêcher le verre de se déformer sous son propre poids sur une échelle de temps typique du travail du verre, qui est de $10^{6.6}$ Poise. La plage de température comprise entre le point de travail et le point de ramollissement est définie comme la plage de travail. Après la formation du verre, les contraintes internes qui résultent du processus de formation du verre doivent être libérées par recuit. Le point de recuit (généralement 10^{12} ou $10^{12.2}$ Poise) est défini comme la température à laquelle la contrainte est sensiblement libérée en quelques minutes, alors qu'au point de déformation ($10^{13.5}$ Poise), la libération de la contrainte est obtenue en plusieurs heures.

II. Le verre est un matériau diélectrique

II.1. Polarisabilité

Du point de vue de la physique quantique, un matériau possède une structure de bandes caractéristique de sa nature ^{65,66}. La Figure I-12 donne une présentation schématique des bandes d'énergie d'un conducteur et d'un diélectrique. En fait, il existe deux bandes d'énergie principales distinctes. La bande de valence est la dernière bande à être remplie par les électrons. La bande de conduction, la bande d'énergie permise juste au-dessus de la bande de valence. Selon le type de matériau, ces deux bandes peuvent ou non être séparées par une bande interdite, dans laquelle il n'y a pas de niveaux d'énergie autorisés pour les électrons. La valeur énergétique de cette bande interdite est définie par la différence entre l'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction. Dans un matériau conducteur, la bande de conduction et la bande de

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

valence se chevauchent. La bande de conduction est toujours peuplée, laissant les électrons libres de se déplacer entre la bande de conduction et la bande de valence sous l'effet d'un champ électrique externe, d'où la conduction du courant.

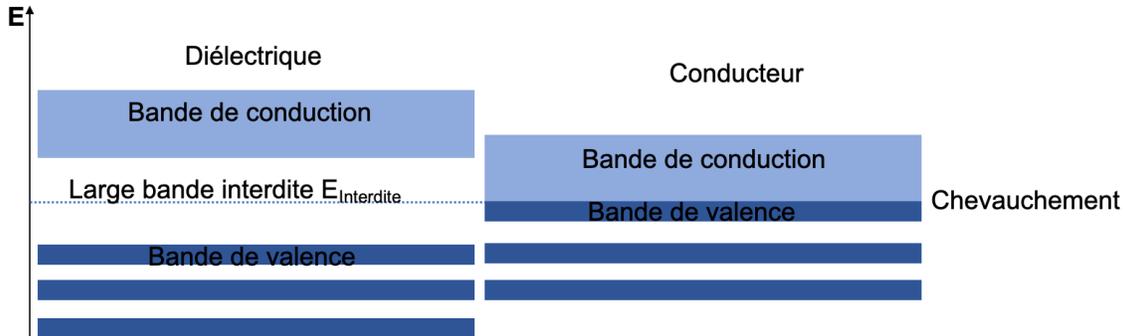


Figure I-12: Représentation schématique des bandes d'énergie dans un diélectrique et un conducteur.

Dans un matériau diélectrique ou isolant, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une large bande interdite (entre environ 3 eV et 12 eV selon le matériau), laissant la bande de conduction vide. Les électrons sont impliqués dans la formation des liaisons entre les atomes. Sous l'effet d'un champ électrique, les électrons se déplacent (de quelques angströms) par rapport à leur état d'équilibre. Il en résulte un dipôle électrostatique. Cette interaction se traduit par la création d'une densité volumique de moment dipolaire P à laquelle contribue chaque moment dipolaire induit microscopique au niveau de chaque charge ⁶⁶. La polarisation macroscopique P est liée au champ extérieur par la susceptibilité électrique χ selon l'équation I-19 :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}_{ex} \quad \text{I-19}$$

La susceptibilité électrique des matériaux peut s'écrire comme une fonction de la constante diélectrique relative du matériau ϵ_r et la constante diélectrique absolue ϵ ⁶⁶ :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi \quad \text{I-20}$$

Avec ϵ_0 la constante diélectrique du vide prise comme référence ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$). Au niveau microscopique, la polarisation diélectrique P correspond aux orientations des différents dipôles ^{65,67}. Dans un verre, il existe deux types de polarisation : (1) la polarisation électrique, qui résulte du déplacement des orbitales électroniques externes par rapport au noyau (Figure I-13-(a)), et (2) la polarisation atomique ou ionique, qui résulte du déplacement des ions, par déformation des liaisons (Figure I-13-(b)). Dans les deux cas, la polarisation est élastique. En d'autres termes, la création de dipôles induits n'entraîne pas de pertes d'énergie et disparaît lorsque le champ externe est supprimé. La polarisation électronique existe jusqu'à l'UV et la polarisation atomique existe jusqu'à l'infrarouge au-delà duquel le matériau absorbe de l'énergie. La Figure I-13 illustre les différents mécanismes de polarisation du verre. Ces mécanismes définissent le spectre de transmission du verre, qui sera décrit dans les paragraphes suivants. L'action du champ magnétique sur les propriétés optiques étudiées sera considérée ici comme négligeable. Par conséquent, seule la réponse d'un matériau soumis à un champ électrique est développée.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

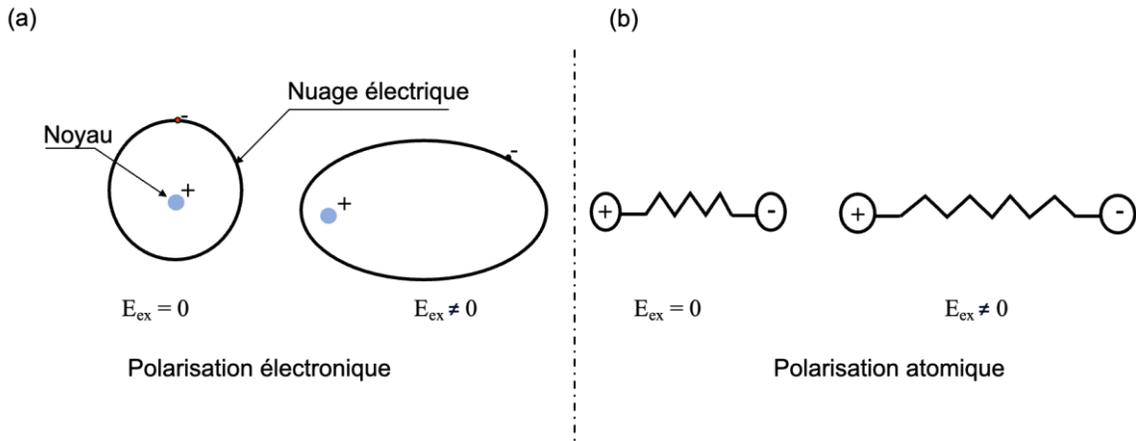


Figure I-13: Illustration des différents mécanismes de polarisation dans un verre.

II.2. Indice de réfraction

La propagation de la lumière dans un matériau diélectrique (ex. le verre) est modélisée par la propagation dans le temps et l'espace d'une onde plane harmonique correspondant au champ électrique et magnétique. La dispersion de la lumière dans le matériau peut être exprimée par l'indice de réfraction, qui traduit le ralentissement de la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu. L'indice de réfraction n d'un matériau est défini comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide c et sa vitesse dans le matériau v , soit ^{65,68} :

$$n = \frac{c}{v} \tag{I-21}$$

La célérité de l'onde dans le matériaux et dans le vide s'écrit respectivement ^{65,68} :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}; c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \tag{I-22}$$

Dans ce cas l'indice de réfraction peut s'écrire en fonction de la permittivité relative de milieu :

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \tag{I-23}$$

L'équation met en évidence la relation entre la polarisation du milieu et l'indice de réfraction. Les ions ayant de grandes configurations électroniques ont tendance à augmenter l'indice de réfraction du verre. La Figure I-14 montre l'effet des oxydes de terres rares sur l'indice de réfraction ⁶⁹. La dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde peut être approximée par l'équation semi-empirique de Sellmeier ^{70,71}:

$$n(\lambda)^2 = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{B_i \lambda^2}{\lambda_{Ci}^2} \tag{I-24}$$

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Où B_i représente l'amplitude de la résonance et λ_{Ci} représente la longueur d'onde à laquelle elle se produit. Ces résonances correspondent à l'excitation des dipôles électroniques ou atomiques de la matrice. Elles peuvent également correspondre à la vibration des impuretés présentes dans le milieu. En dehors des bandes d'absorption, l'indice de réfraction des verres diminue avec la longueur d'onde (dispersion normale) ^{65,72}.

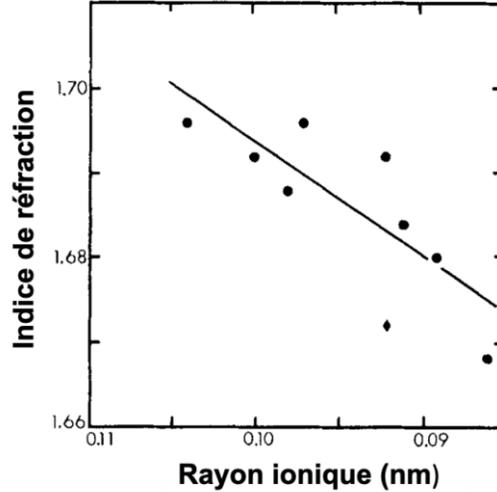


Figure I-14: Effet de la composition du verre sur les indices de réfraction des verres d'aluminosilicate de terres rares.

II.3. Transmission dans un verre

Les verres sont caractérisés par une large fenêtre de transmission, des UV aux infrarouges. Cette gamme de transmission est délimitée par deux phénomènes : l'absorption électronique et les vibrations moléculaires ^{38,48,73}. Des absorptions extrinsèques peuvent également influencer la fenêtre de transmission utile du verre ⁷⁴.

3.A. Absorptions intrinsèques

a. Band interdite et transition électronique

Dans le domaine des UV, la longueur d'onde à partir de laquelle les verres exempts d'impuretés ne transmettent plus la lumière est appelée longueur d'onde de la bande interdite décrite au paragraphe II.1. Les électrons de valence n'absorbent de l'énergie que si celle-ci est égale à la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence ⁵⁴. L'énergie fournie E_λ doit satisfaire à la condition suivante :

$$E_{\text{gap}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{gap}}} \leq E_\lambda \tag{I-25}$$

Où h est la constante de Planck ($h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$) et c la vitesse de la lumière ($c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Les verres ayant une structure désordonnée à longue distance, la définition de la bande interdite pour ces matériaux n'est pas précise. Ceci a conduit à proposer deux régions (voir Figure I-15-(a) et (b)) : la région de Tauc et la région d'Urbach ^{75,76}. Selon Saito et al. la région d'Urbach est attribuée à la transition électronique entre un état situé dans la bande de conduction ou dans la bande de valence (représentée par les flèches A dans la Figure I-15-(a)). La zone de Tauc correspond à une transition entre la bande de valence et la bande de conduction (flèche B dans la Figure I-15-(a)).

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

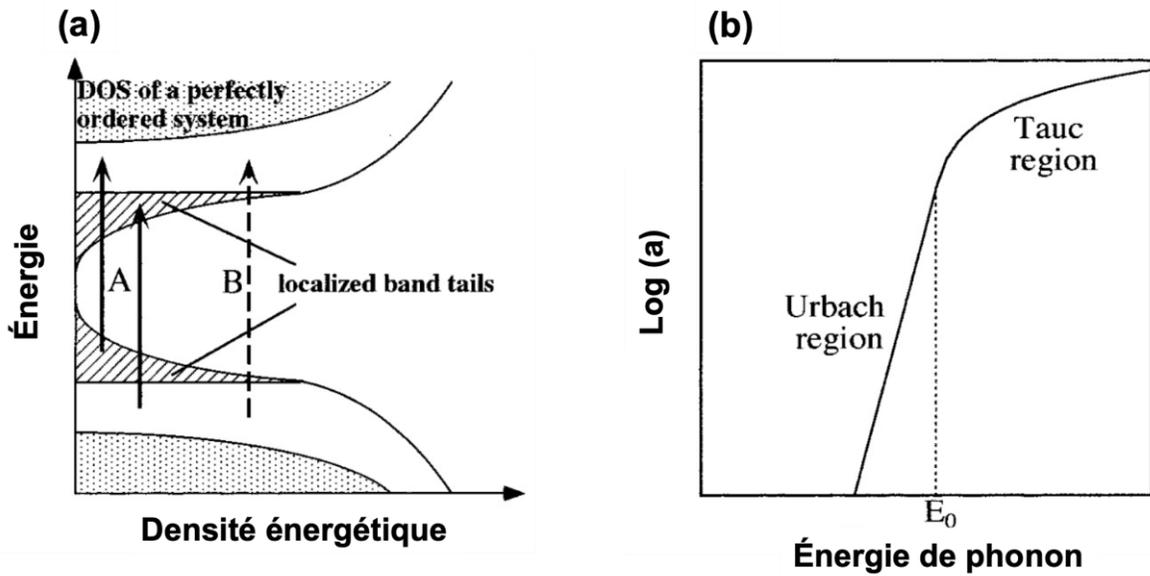


Figure I-15: Représentations schématiques de (a) la structure électronique et (b) le bord d'absorption dans les matériaux amorphes. Les flèches A et B dans (a) montrent la transition électronique optique dans les régions d'Urbach et de Tauc, respectivement.

La coupure des UV dépend du cation et des oxygènes environnants ainsi que leur capacité à partager des électrons ⁵⁴. L'ajout d'alcalins ou d'alcalino-terreux limite la transmission des UV en introduisant des oxygènes non-pontants (NBO), qui sont moins énergétiques que les oxygènes pontants. Il en résulte une réduction de l'énergie de transition électronique. Par exemple, un verre de silice sans oxygènes non-pontants a une coupure à environ 160 nm, alors qu'un verre de silice sodocalcique avec des oxygènes non-pontants a une coupure à environ 300 nm.

b. Absorption Multiphonon

L'absorption aux grandes longueurs d'onde des verres est due aux modes de vibration fondamentales et harmoniques des liaisons chimiques Anions - Cations constitutifs du réseau vitreux ⁵⁴. Pour comprendre ce phénomène, les liaisons chimiques Anion - Cation sont modélisées par un oscillateur harmonique de rigidité u . La fréquence de vibration est donnée par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{I-26}$$

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \tag{I-27}$$

Où k est la constante de raideur, m_1 et m_2 sont les masses des deux atomes. La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite μ : plus la masse des éléments constitutifs est élevée, plus la transmission dans l'infrarouge est importante.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

3.B. Absorptions extrinsèques

a. Absorption par des impuretés

Outre les absorptions intrinsèques liées à la composition du système vitreux, des absorptions extrinsèques peuvent délimiter la transmission du verre et sa bande utile. Les impuretés dans les précurseurs comme les métaux de transition ou les terres rares peuvent provoquer des bandes d'absorption dans la bande utile du verre entre 300 nm et 1600 nm ^{77,78}. Les groupements hydroxyles (OH) et le carbone (CO₂) peuvent nuire à la transmission dans l'infrarouge : Le CO₂ présente une bande d'absorption autour de 2.7 μm. H₂O se manifeste dans le verre par des bandes de vibration dues aux liaisons O-H entre 2.8 μm et 4 μm ⁷⁹. Ces absorptions se produisent dans le proche et moyen infrarouge. La bande fondamentale des groupements hydroxyles libres se trouve autour de 2.7 μm dans les verres de silice et se décompense en trois harmoniques à 950 nm, 1240 nm, 1380 nm ⁸⁰. La mise en œuvre de techniques de purification est nécessaire pour limiter la quantité d'impuretés OH et ainsi élargir la fenêtre de transmission des verres dans l'infrarouge.

b. Diffusion élastique

La diffusion est un phénomène qui peut influencer la fenêtre de transmission de la lumière dans un verre. Il existe deux types de diffusion ⁵⁸: la diffusion élastique qui ne modifie pas l'énergie incidente de la lumière et la diffusion inélastique lorsque l'énergie du rayonnement diffusé est différente de l'énergie du rayonnement incident.

La diffusion de Rayleigh se produit lorsque la longueur de la lumière incidente est beaucoup plus grande que la taille des particules diffusées. En effet, l'onde incidente déforme le nuage électronique des atomes en créant un dipôle oscillant par rapport au noyau. Le rayonnement induit est la diffusion de Rayleigh. L'intensité de la lumière diffusée est inversement proportionnelle à la puissance quatre de la longueur d'onde ($I_{diff} \propto \frac{1}{\lambda^4}$). Cette diffusion est purement intrinsèque et dépend de la composition du verre.

La diffusion de Mie se produit lorsque la longueur d'onde est comparable à la taille des particules. La source de cette diffusion est liée à des défauts extrinsèques, comme le procédé de fabrication du verre (génération de bulles), les impuretés, la qualité des précurseurs et la présence de cristaux qui apparaissent par exemple lors du fibrage. L'intensité de lumière diffusée est inversement proportionnelle au carré de longueur d'onde ($I_{diff} \propto \frac{1}{\lambda^2}$).

II.4. Réflexion de Fresnel

Dans le domaine de la transparence du verre, la transmission maximale est influencée par la quantité de lumière réfléchi. La réflexion entre deux interfaces d'un échantillon de verre poli est généralement appelée perte de Fresnel. Les pertes de Fresnel dans chacune des deux interfaces dépendent de l'indice de réfraction et conduisent à l'expression suivante pour la transmission maximale :

$$T_0 = \frac{2n_0}{n_0^2 + 1} \quad \text{I-28}$$

Avec T_0 la transmission maximale et n_0 l'indice de réfraction linéaire du verre à la longueur d'onde considérée. Dans le cas d'un dioptre air-verre, plus l'indice de réfraction est élevé, plus l'intensité lumineuse de la transmission est faible. Ceci explique, par exemple, la transmission maximale autour de 60 - 70% des verres chalcogénures pour lesquels l'indice de réfraction excède 2 ^{83,84}.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

II.5. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption (α) d'un milieu dispersif se calcule en utilisant la loi de Beer Lambert qui relie l'intensité de lumière I par l'épaisseur (l) selon l'équation suivante ⁸⁵ :

$$I(\lambda, l) = I_0(\lambda) e^{-\alpha l} \quad \text{I-29}$$

Avec $I(\lambda, l)$ l'intensité de lumière après traversée d'une épaisseur l (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 . À partir de l'équation I-29, on peut calculer α en cm^{-1} en utilisant la relation ci-dessous :

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{I-30}$$

On peut également passer du coefficient d'absorption au coefficient d'atténuation en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\alpha_{\text{dB.m}^{-1}} = -\frac{1000}{l} \log_{10}(e) \ln(e^{-\alpha l}) = 434.3 \alpha \text{m}^{-1} \quad \text{I-31}$$

III. Les fibres optiques

L'histoire des fibres optiques remonte à l'Antiquité, où elles étaient utilisées à des fins décoratives. Les artisans vénitiens ont ensuite utilisé les fibres optiques pour créer des millefiori (mosaïques de verre) grâce au principe de la réflexion. En 1840, Jean-Daniel Colladon et Jacques Babinet entreprennent des travaux d'intérêt scientifique sur la réflexion interne totale. Le but était de trouver un moyen de courber le trajet de la lumière. Mais ce n'est qu'en 1966 que la fibre optique est explorée à des fins de télécommunications ⁸⁶. La première transmission de données par un fibre optique est attribuée à Charles Kao et Georges Hockman ⁸⁶. En 1970, la première fibre en silice avec des pertes d'environ 20 dB.Km⁻¹ est fabriquée. L'atténuation du verre était en grande partie due à des impuretés. Il n'était donc pas possible de l'utiliser sur de très longues distances. Les expériences se sont alors concentrées sur la réduction des pertes, pour finalement atteindre 0.2 dB.Km⁻¹ @ 1550 nm en 1979. Depuis lors, les fibres optiques ont révolutionné le monde, non seulement dans le domaine des télécommunications, mais aussi dans d'autres domaines tels que la santé, la défense, la fabrication et la spectroscopie.

Dans la troisième partie du premier chapitre, les propriétés et les caractéristiques des fibres seront présentées ^{29,87-89} ainsi que les principaux procédés de fabrication et les sources de pertes lors de la propagation de signaux optiques ^{14,90-92}.

III.1. Principe de propagation

La fibre optique vitreuse est un guide d'onde qui exploite les propriétés réfractrices de la lumière. Elle est généralement constituée d'un cœur entouré d'une gaine ^{93,94}. Il existe de nombreux types d'architecture de fibre pouvant comporter des cavités et des interfaces air/verre comme les fibres microstructurées (Figure I-16-(a,b) et (e)), à cœur elliptique (Figure I-16-(c)), à cœur suspendu (Figure I-16-(d)) ou les fibres type Panda (Figure I-16-(f)).

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

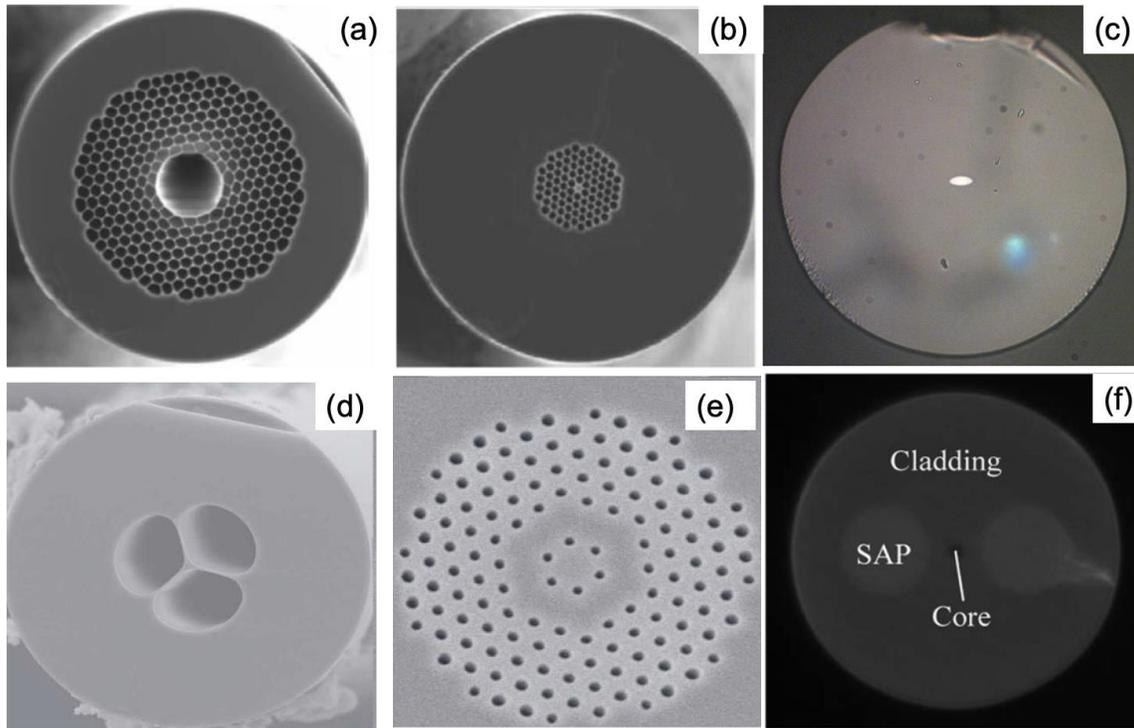


Figure I-16: Fibres à cristal photonique à cœur solide (a) et à cœur creux (b), fibre à cœur elliptique (c), fibre à cœur suspendu (d), fibre à compensation de dispersion chromatique fonctionnant dans la bande C (e) et fibre type panda (f) ^{93,94}.

Dans notre étude on s'intéresse à des fibres cœur – gaine conventionnelles formées de matériaux pleins (voir la Figure I-17-(a)). La Figure I-17-(a) et (b) présente un schéma explicatif des différents composants d'une fibre conventionnelle constituée d'un cœur entouré d'une gaine. Soit a le diamètre du cœur, n_c son indice de réfraction qui doit être supérieur à celui de la gaine d'indice n_g et de diamètre b . La différence d'indice de réfraction Δn ($n_c - n_g$) est de l'ordre de 10^{-3} pour les fibres de télécommunication longue commerciale à base de silice. Cela permet d'assurer un confinement efficace de la lumière à l'intérieur du cœur tout en maintenant une ouverture numérique relativement faible. Le confinement de la lumière est basé sur la réflexion totale de la lumière sur les parois internes de la fibre. Généralement, le diamètre de la gaine d est normalisé à $125 \mu\text{m}$, tandis que le diamètre du cœur dépend du type de fibre. Pour une fibre multimode, le diamètre du cœur peut varier entre 50 et $85 \mu\text{m}$, tandis que pour le diamètre du cœur d'une fibre monomode varie entre 8 et $10 \mu\text{m}$.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

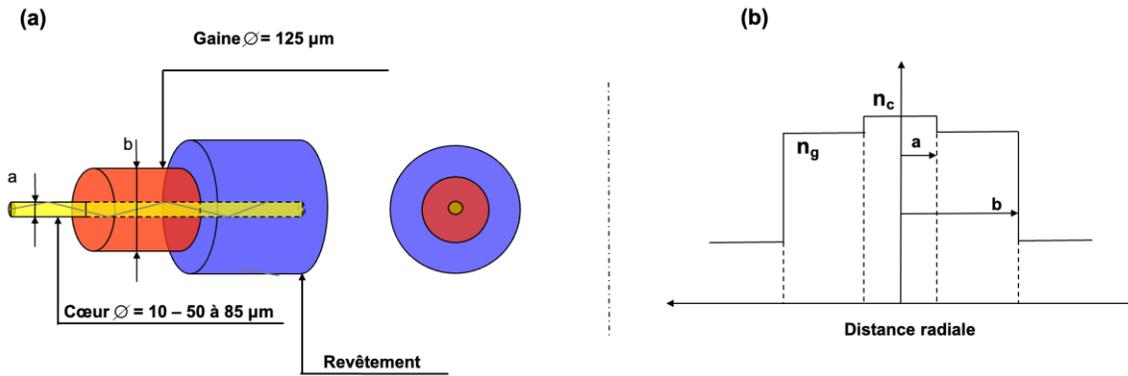


Figure I-17: (a) Schéma d'une structure de fibre optique classique : vue en trois dimensions et vue de face comprenant le cœur, la gaine et une protection en général à base de polymère. (b) Évolution transverse de l'indice de réfraction pour une fibre à saut d'indices.

Les lois géométriques de la réflexion totale entre deux dioptries permettent d'expliquer le phénomène de confinement à l'intérieur du cœur de la fibre. Comme illustrée sur la Figure I-18, la propagation de la lumière dans le cœur exige des conditions sur l'angle θ , qui est l'angle entre le rayon du faisceau incident de l'onde électromagnétique et l'axe de propagation de la fibre. Cet angle doit être supérieur ou égal à l'angle d'acceptation θ_{\max} , ou l'angle d'injection maximum pour qu'un faisceau se propage dans une fibre optique. Cet angle doit être suffisamment petit pour avoir une réflexion totale. Il est fonction des indices de cœur (n_c) et de gaine (n_g) ainsi que de n_0 l'indice du milieu dans lequel se trouve la fibre. La valeur de θ_{\max} s'écrit :

$$\sin\theta_{\max} = \frac{\sqrt{(n_c^2 - n_g^2)}}{n_0} \quad \text{I-32}$$

Tous les rayons lumineux en dehors du cône d'angle $2\theta_{\max}$ ne seront pas guidés dans la fibre. On peut aussi mesurer la quantité maximale de lumière qu'une fibre peut accepter sans pertes, c'est l'ouverture numérique O.N (Numerical Aperture N.A en anglais). C'est une mesure sans dimension calculée à partir de l'indice de réfraction du cœur et de la gaine avec :

$$\text{O.N} = \sin\theta_{\max} = n_c \sqrt{2\Delta} \quad \text{I-33}$$

Avec Δ est la différence relative d'indice, il s'écrit comme suit :

$$\Delta = \frac{(n_c^2 - n_g^2)}{2n_c^2} \quad \text{I-34}$$

Si la différence d'indice entre le cœur et la gaine est très faible (guidage faible) $\Delta \ll 1$, dans ce cas, on a :

$$\Delta = \frac{n_c - n_g}{n_c} \quad \text{I-35}$$

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Pour les fibres commerciales, l'ouverture numérique varie entre 0.1 et 0.6. Plus la variation de l'indice Δ de la fibre est importante, plus la capacité de la fibre à capter la lumière est grande (d'un point de vue géométrique).

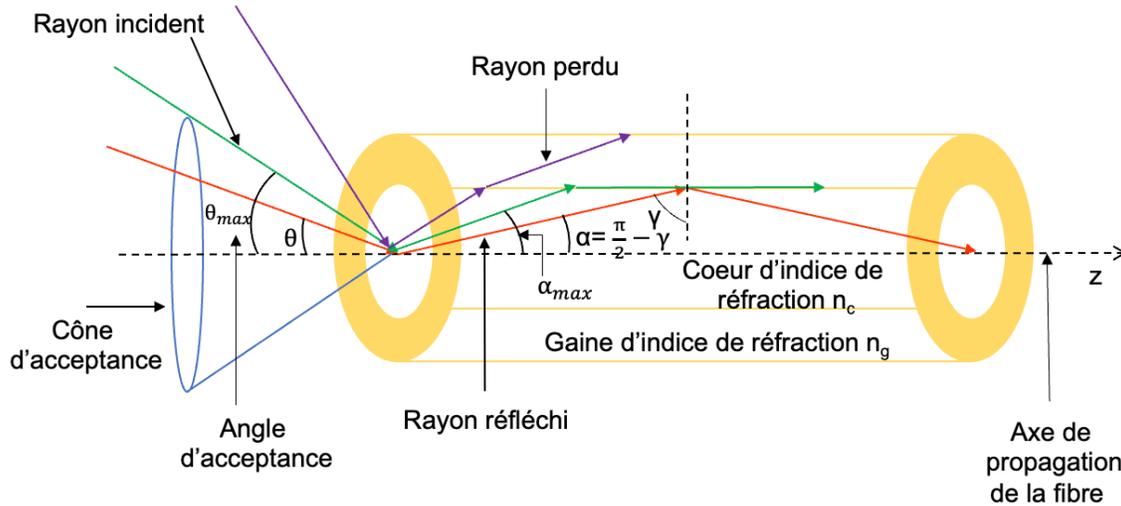


Figure I-18: Schéma explicatif de principe de réflexion totale de la lumière dans la fibre à saut d'indice.

III.2. Différents types de fibres optiques

Il existe trois types de fibres optiques conventionnelles, à savoir des fibres multimodes à saut d'indice, fibres multimodes à gradient d'indice et des fibres monomodes. Elles se différencient notamment par l'indice de réfraction de leur cœur et de leur gaine, mais également par le diamètre du cœur. On peut également distinguer ces trois types des fibres selon les angles de réflexion ou les modes de propagation de la lumière dans la fibre. La Figure I-19, illustre les différents profils des fibres conventionnelles.

Les fibres monomodes se caractérisent par un cœur de diamètre étroit favorisant un trajet rectiligne de la lumière. Cette géométrie de la fibre permet la diminution des atténuations des signaux dans la fibre, ce qui entraîne la propagation de la lumière dans de longues distances. Les fibres multimodes à saut d'indice se caractérisent par un cœur de diamètre large, ce qui permet l'injection de plusieurs modes en même temps (différents angles de réflexion). S'il s'agit d'une fibre multimode à saut d'indice, l'indice de réfraction du cœur change brusquement à l'interface cœur - gaine. Ce changement brusque provoque le confinement de la lumière dans le cœur. Le guidage de la lumière dans le cœur se fait en zigzag. Dans une fibre multimode à gradient d'indice, l'indice de cœur n'est pas constant. L'indice de réfraction change de telle sorte qu'il crée un gradient d'indice et il diminue de l'axe de propagation de la fibre jusqu'à la gaine. Dans cette configuration, les rayons lumineux suivent une trajectoire sinusoïdale. Les rayons sinusoïdaux parcourent un chemin géométrique dans le cœur plus grand que ceux qui se propagent selon l'axe de propagation de la fibre.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

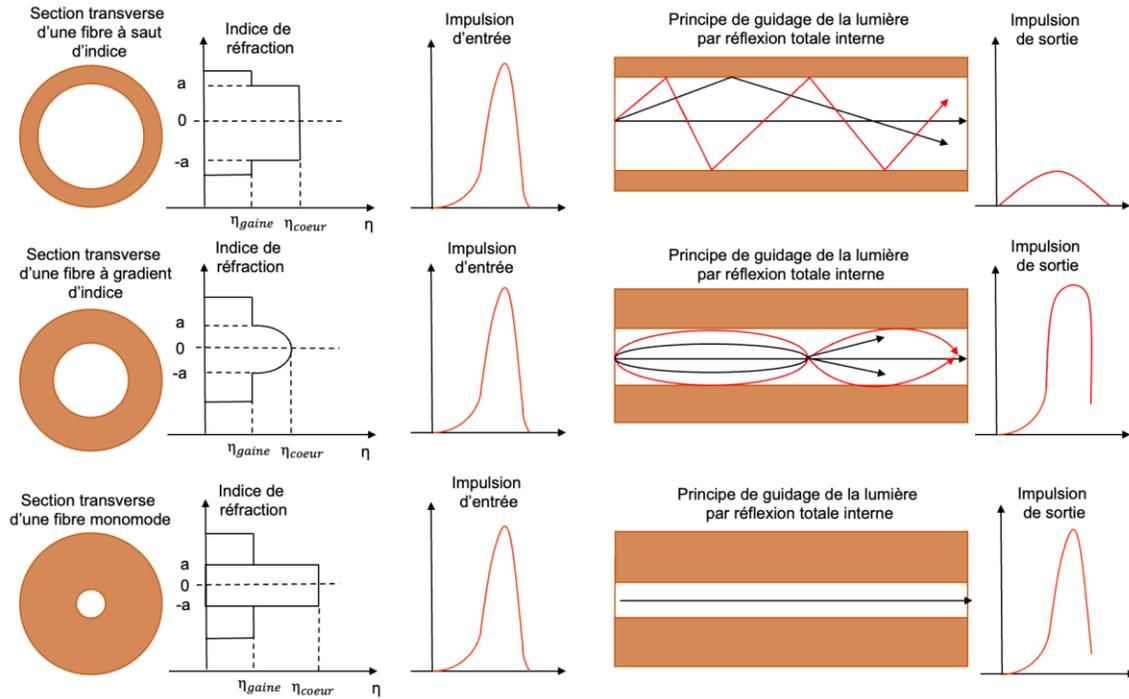


Figure I-19: Schémas des différents profils des fibres conventionnelles.

III.3. Modes de propagation

La propagation des ondes électromagnétiques dans une fibre optique à saut d'indice est régie par les équations de Maxwell harmoniques et les conditions aux limites à l'interface entre le cœur et la gaine. D'un point de vue pratique, le nombre de modes guidés peut être déterminé à partir de la fréquence normalisée (V), la somme de deux constantes de propagation transversales normalisées U et W par rapport au rayon du noyau a :

$$V = \sqrt{U^2 + W^2} = 2\pi \frac{a}{\lambda} N.O \quad \text{I-36}$$

Avec a le rayon du cœur, λ la longueur d'onde et $N.O$ l'ouverture numérique. Si le paramètre V est inférieur à $2.405 a \ll$ une longueur d'onde λ , la fibre est considérée comme monomode. D'autre part si la valeur de V supérieur à 2.405 , alors le nombre de modes M peut s'approximer par la relation :

$$M = \frac{1}{2} V^2 \quad \text{I-37}$$

III.4. Techniques de fabrication de fibres optiques

Une préforme est un barreau de verre de forme cylindrique à partir duquel la fibre optique est obtenue de manière homothétique par étirage. Dans le cas de la thèse, on s'intéresse à la fabrication de fibres monomode et multimodes à saut d'indice. Pour les fibres à base de silice, les préformes sont fabriquées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) tel que OVD, MCVD et VAD ⁸⁷. Le procédé CVD consiste à déposer une poudre

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

de verre ou de la suie à l'intérieur ou à l'extérieur d'un tube en silice. La phase de dépôt est basée sur l'oxydation à haute température de SiCl_4 et d'autres composants.

4.A. Technique de fabrication de préforme

Plusieurs méthodes sont développées pour fabriquer des préformes cœur - gaine. Ces méthodes consistent à assembler la composition du cœur et la composition de la gaine pour former une préforme. Les deux procédés les plus utilisés sont la méthode barreau - dans - tube « rod - in - tube » et coulée dans un moule « built - in - casting ».

a. La technique coulée dans un moule et coulée dans un moule en rotation

La technique coulée dans un moule « built - in - casting » est une méthode de fabrication simple. La composition de la gaine est d'abord versée dans un moule (voir Figure I-20-(a)) Après un certain temps, le moule est renversé et un tube de verre est formé^{91,90}. Ensuite, la composition de cœur est versée dans le moule pour former la préforme cœur - gaine. Dans cette technique de fabrication, le tube a tendance à être conique plutôt que cylindrique droit. Pour corriger ce problème, la coulée dans un moule en rotation « rotational casting » est développée (voir Figure I-20-(b)). La composition de la gaine fondue est centrifugée à grande vitesse pour former un tube coaxial uniforme. Une amélioration de ces deux techniques de coulée est possible si un vide est utilisé pour éliminer les bulles qui se forment pendant le processus de coulée (voir Figure I-20-(c)). La figure ci-dessous illustre les méthodes de fabrication de la préforme cœur – gaine par « built in casting », « rotational casting » et « rotational casting » sous vide.

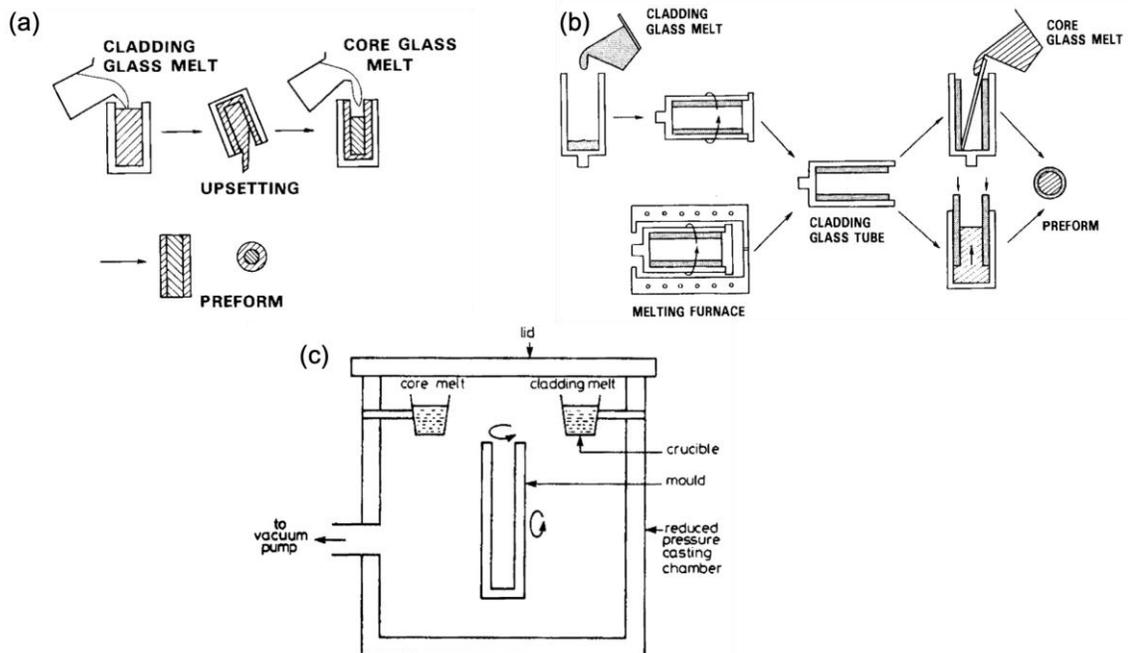


Figure I-20: Fabrication de la préforme par la méthode (a) coulée dans un moule, (b) coulée dans un moule en rotation et (c) coulée dans un moule en rotation sous vide⁹¹.

Ces procédés de fabrication ne permettent pas de fabriquer des préformes à petits cœurs. En pratique, ces techniques de fabrication sont utilisées pour fabriquer des préformes multimodes dans lesquelles le rapport cœur/gaine varie entre 1.2 et 2.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

b. La technique barreau - dans - tube « rod – in – tub »

Avec cette stratégie, une tige de composition de cœur est préparée et ensuite insérée dans un tube de composition de gaine. La fabrication de la tige peut se faire soit par coulée classique (Figure I-21-(a-1)) dans un moule, par extrusion (Figure I-21-(a-3)), par emboutissage à chaud (Figure I-21-(a-2)) et soit par pressage à chaud (figure I-21-(a-4))⁹⁵. Les techniques de fabrication du tube sont similaires à celles de la tige, à l'exception de quelques différences.

La tige peut être fabriquée par « built - in - casting » (Figure I-21-(b-1)) ou « rotational casting » (Figure I-21-(b-4)) comme décrites dans le paragraphe précédent. Il est également possible d'utiliser le perçage mécanique (Figure I-21-(b-2)), par ultrasons ou par laser, mais dans ce cas la qualité de l'interface cœur - gaine est médiocre⁹⁵. L'extrusion (Figure I-21-(b-3)), est également une technique efficace pour obtenir un tube coaxial avec une interface lisse^{96,97}. La co-extrusion multi-matériaux est une variante de l'extrusion utilisée pour fabriquer des fibres monomodes, multimodes et microstructurées en une seule étape⁹⁸. Cette approche est largement adoptée pour les verres ayant une courbe de viscosité - température abrupte ou ayant une forte tendance à la cristallisation⁹¹.

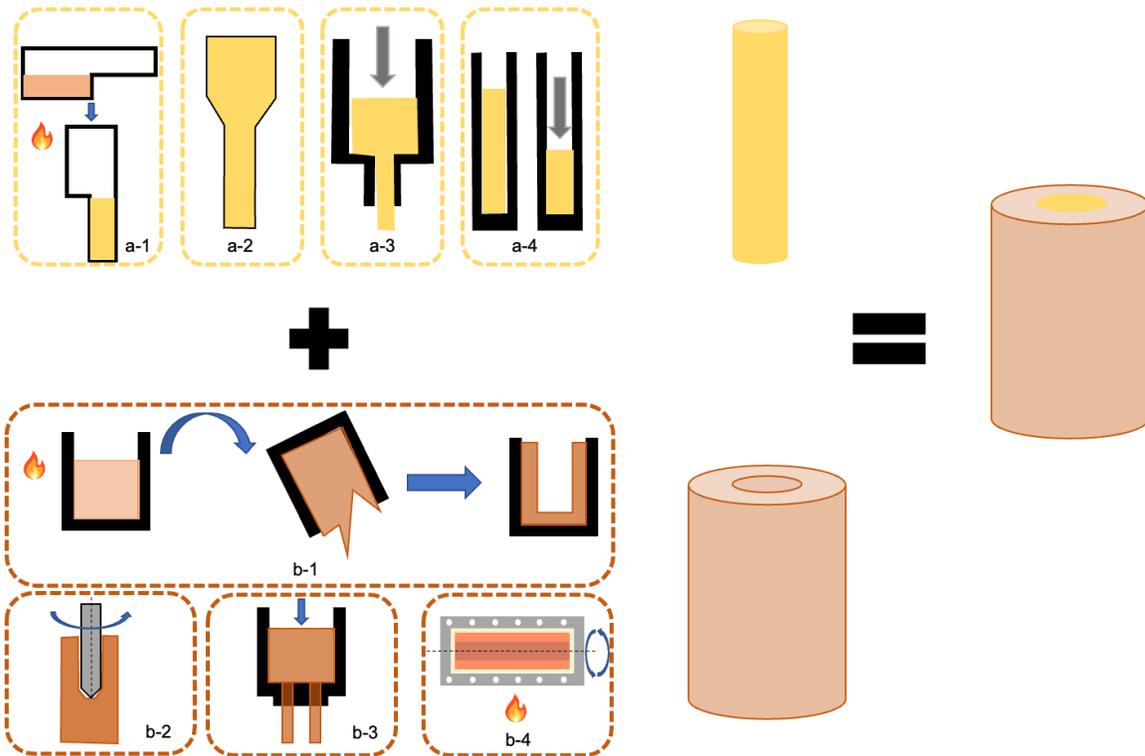


Figure I-21 : Différentes méthodes de préparation d'une préforme. Préparation en deux étapes (a) la préparation du cœur soit par (a-1) coulée dans un moule, (a-2) étirage d'un barreau plus large, (a-3) extrusion, (a-4) pressage à chaud puis (b) la préparation de la gaine soit par (b-1) coulée dans un moule en retirant l'excédent, (b-2) perçage, (b-3) extrusion, (b-4) coulée dans un moule en rotation « rotational casting »⁹⁵.

La technique barreau - dans - tube modifiée (Figure I-22) est utilisée pour obtenir une fibre monomode. Elle consiste à étirer une préforme multimode pour obtenir une tige. Cette tige (ou préforme mère) est ensuite insérée dans un tube de même composition que la gaine de la préforme initiale. La préforme multimode initiale et le tube sont obtenus en utilisant les techniques décrites dans les sections précédentes. Cette technique permet de

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

réduire considérablement le rapport gain/cœur afin d'obtenir un petit cœur d'un diamètre de l'ordre de 2 μm . Cependant, cette technique nécessite des verres très stables, car ces derniers doivent passer trois fois par le domaine thermique d'instabilité (refroidissement à l'état fondu pour la fabrication de la préforme initiale, étirement et fibrage).

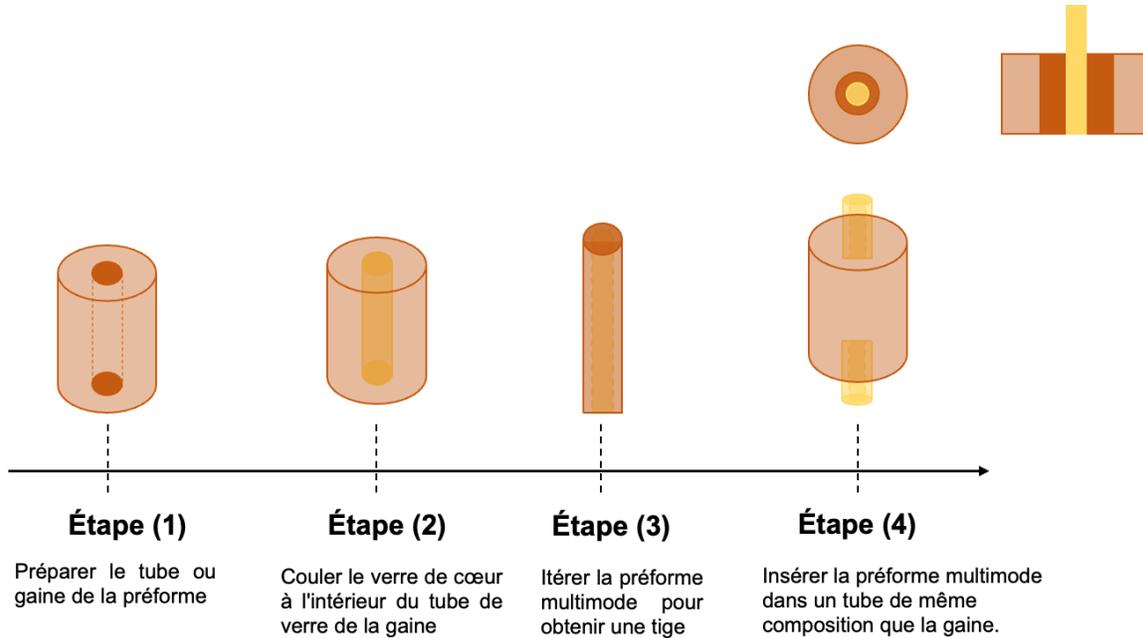


Figure I-22: La technique barreau-dans-tube modifiée pour la fabrication de préformes et de fibres monomodes.

4.B. Fabrication de la fibre

a. Étirage sur une tour de fibrage

Dans ce projet de thèse, les préformes fabriquées sont étirées en fibre sur une tour de fibrage, comme montre la Figure I-23. La tour d'étirage est composée d'un mandrin, qui permet à la préforme de se placer au cœur du four, dont l'atmosphère est contrôlée et maintenue homogène afin d'éviter toute contamination de la surface de la fibre. Cette configuration permet aussi l'homogénéisation de la température pendant le fibrage. La préforme est ensuite chauffée à sa température de fibrage qui correspond à la viscosité de $10^{6.6}$ Poises. Sous l'effet de son poids, la préforme se déforme et passe dans un mesureur de diamètre et un module d'enrobage contenant de la résine (polymérisation de la résine par une lampe UV). Cette couche de résine sert à protéger la fibre de son environnement extérieur. Enfin, la fibre passe dans une poulie reliée à un tensiomètre qui permet d'ajuster la vitesse de l'enroulement du tambour par rapport à la vitesse de la fibre à travers cette équation :

$$\pi R^2 V = \pi r^2 v$$

I-38

R et r sont respectivement le rayon de la préforme et de la fibre. V et v sont respectivement la vitesse de descente de la préforme et d'enroulement de la fibre. La tension mécanique appliquée par le cabestan est un indicateur de l'état de viscosité de la préforme ainsi que de la température d'étirage. Elle diminue avec l'augmentation de la température d'étirage.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

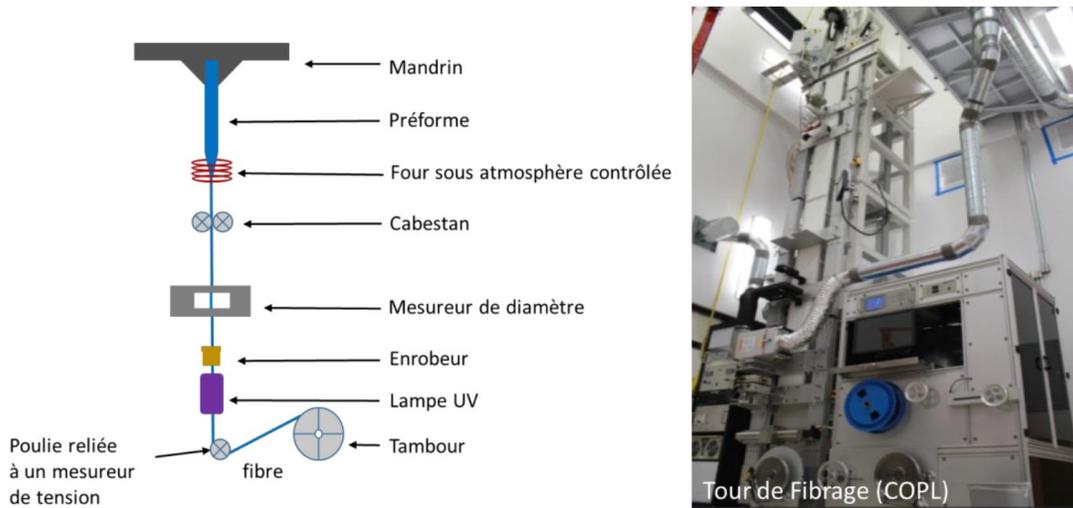


Figure I-23: Représentation schématique d'une tour de fibrage à gauche et photographie de l'une des tours de fibrage présente au COPL à droite ⁹⁹.

b. Double creuset

La technique du double creuset consiste à étirer une fibre à partir de son état liquide ^{90,100}. Le dispositif se compose de deux creusets disposés dans un four (voir Figure I-24). Le creuset intérieur contient le mélange fondu correspondant à la composition du cœur. Le creuset extérieur contient le mélange correspondant à la composition de la gaine. Des buses circulaires concentriques sont situées au fond de chaque creuset. L'élévation de la température dans le four provoque l'écoulement des deux compositions vers les buses pour former la fibre cœur-gaine. La fibre passe ensuite dans le bain de revêtement plastique et dans le four de durcissement. Cette technique est souvent utilisée pour étirer des fibres fluorées ou chalcogénures, compte tenu de leur faible viscosité à l'état liquide et de leur faible stabilité thermique par rapport à la cristallisation. Contrairement à la méthode de fibrage par préforme, la méthode de fibrage par double creuset nécessite un contrôle précis de la température au niveau de la buse, c'est pourquoi un thermocouple est installé près de la buse de fibrage afin de surveiller la température. Même avec un contrôle de la température, il est difficile de contrôler la viscosité pendant l'étirage en raison de la complexité du processus dynamique d'écoulement visqueux et de la fluctuation de la viscosité. Pour les verres à haute température de fusion, l'utilisation de la technique du double creuset requiert l'utilisation de creusets en platine. Dans ce cas, la technique peut être coûteuse et difficile à mettre en œuvre.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

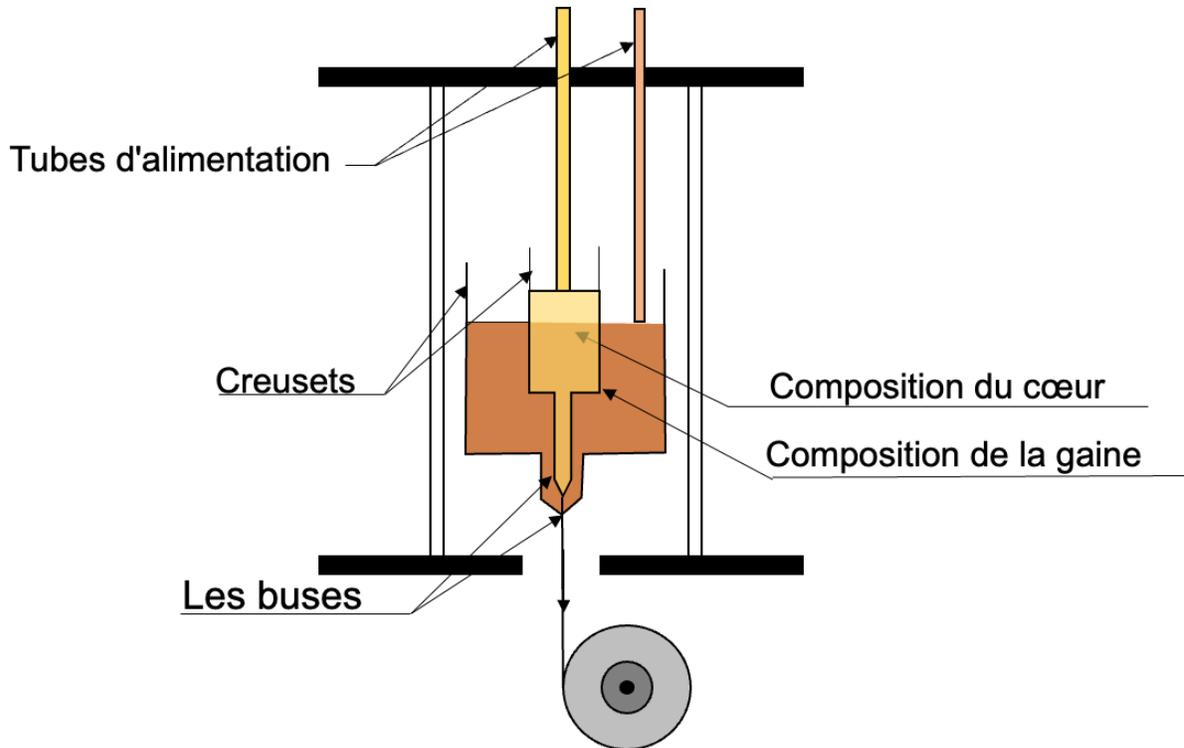


Figure I-24: Illustration de système à double creuset.

III.5. Atténuation

Dans les sections précédentes, les pertes à l'intérieur de la fibre n'ont pas prises en considération. Cette hypothèse est valable tant que la fibre est suffisamment courte. Cependant, la mesure de l'atténuation est essentielle pour évaluer l'efficacité de la fibre à transmettre la lumière en calculant la diminution de la puissance optique transmise. L'atténuation globale de la fibre est définie par la relation I.31 de la section II.5. La Figure I-25, illustre l'atténuation $\alpha_{dB/m}$ en fonction de la longueur d'onde pour une fibre à saut d'indice en silice. Cette illustration met en évidence divers mécanismes de perte contribuant à l'atténuation de la fibre. Il existe les pertes d'absorption intrinsèques dans le verre (absorption multiphonon et absorption de la bande interdite dans l'ultraviolet), les pertes par diffusion (type Rayleigh) et les absorptions extrinsèques attribuées aux impuretés, y compris les groupements hydroxyles (OH). Les pertes extrinsèques au sein du verre résultent de composants absorbants et diffusants, tels que les métaux de transition et les ions de terres rares, les cristaux et les bulles incorporées dans les matières premières. Ces pertes sont également influencées par la contamination et les défauts survenant au cours du processus de fabrication. Alors que les fibres de silice obtenues par dépôt chimique en phase vapeur présentent des pertes mesurées très proches des valeurs théoriques (0.12 dB.km^{-1} à $1.5 \mu\text{m}$), d'autres types de fibres fabriquées selon des méthodes conventionnelles présentent des pertes considérablement plus élevées. Ces pertes dépassent les pertes intrinsèques théoriques de plusieurs ordres de grandeur (0.1 dB.m^{-1}) par rapport à la perte intrinsèque théorique. Cet écart marqué entre les pertes mesurées et théoriques souligne la nécessité d'améliorer considérablement la purification et la déshydratation des matières premières, ainsi que les procédés de fabrication afin d'exploiter pleinement le potentiel de ces verres pour obtenir de faibles pertes.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

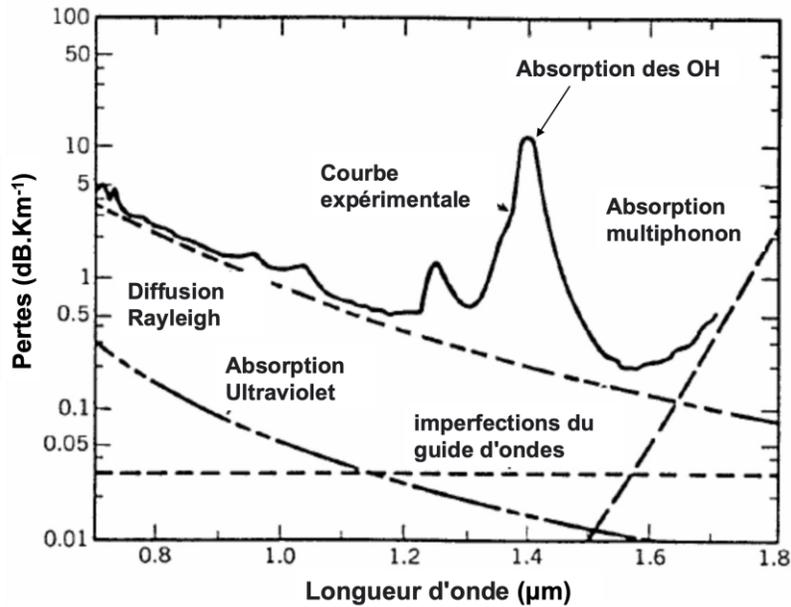


Figure I-25: Spectre d'atténuation d'une fibre de silice.

5.A. Absorption dans l'UV/Visible

L'absorption due aux métaux de transition 3d (Fe, Co, Ni, Cu) et aux terres rares (Er et Nd, Ce) constitue un obstacle majeur à la réduction des pertes dans les fibres optiques^{101,102}. Compte tenu de leur configuration électronique (couche externe non remplie ou partiellement remplie) et des éléments de la matrice hôte (dégénérescence des niveaux), des transitions entre niveaux dégénérés sont possibles^{103,104}. Ces transitions donnent lieu à des absorptions à différentes longueurs d'onde. La Figure I-26-(a) et (b) illustre les pertes d'absorption dues à 1ppm (partie par million) massique de métaux de transition et de terres rares¹⁰¹. Pour obtenir 10 dB.km⁻¹ à 2,5 μm comme perte dans la fibre, la teneur en Fe, Co ou Nd doit être réduite à 1 ppb (partie par milliard) massique.

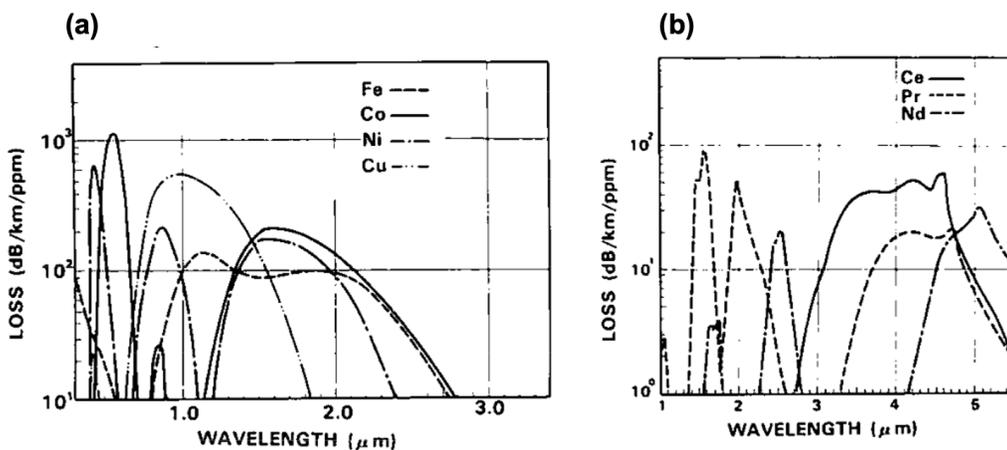


Figure I-26: Pertes d'absorption dues à 1ppm (a) de métaux de transition et (a) de terres rares⁷⁸.

Certains ions font preuve de polyvalence en existant dans différents états d'oxydation, en fonction de l'atmosphère de synthèse (réductrice ou oxydante)¹⁴. On peut citer l'exemple du chrome. Alors qu'il existe

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

principalement sous forme de Cr^{3+} , qui présente quatre bandes d'absorption à 0.44, 0.65 et 0.68 μm , les ions Cr^{2+} peuvent coexister dans une atmosphère réductrice, caractérisée par une bande d'absorption à 0.83 μm . Les ions fer peuvent exister dans deux états d'oxydation (+2, +3). On observe, pour les verres préparés dans une atmosphère de gaz inerte, deux fortes bandes d'absorption à 1.14 et 1.85 μm , ainsi que quatre faibles bandes à 0.39, 0.46, 0.51 et 0.65 μm . Une autre source d'absorption est le type de creuset utilisé lors de la synthèse. La Figure I-27, illustre l'effet de l'utilisation de creusets en platine ou en or sur la transparence du verre de tellure ¹⁰⁵. Le verre synthétisé dans un creuset en platine (a) prend une coloration jaune, alors que lorsqu'il est réalisé dans un creuset en or (b), il est totalement transparent dans le domaine visible. Ce phénomène a été observé pour la première fois dans les verres phosphates ^{106,107}. Généralement, les synthèses sont réalisées avec un creuset en platine, qui résistent à des températures de fusion d'environ 1770 °C. Cependant, la corrosion du platine est possible sous l'effet de la température élevée lors de la synthèse. Bien que la surface du creuset semble inchangée à des températures du four élevées, une fine couche de PtO_2 microscopique se forme ¹⁰⁶. Au contact du verre liquide, l'oxyde de platine se dissout dans le bain de verre sous forme d'ions Pt^{n+} ou de particules métalliques. Généralement, la diffusion du platine dans le verre se traduit par une couleur jaune-orange, caractéristique indiquant l'absorption typique de Pt^{n+} ou par une couleur grise caractéristique de la présence de particules métalliques de Pt. La vitesse de dissolution du platine dans le verre liquide est influencée par la température de fusion, le temps de synthèse et la nature de l'atmosphère ¹⁰⁸.

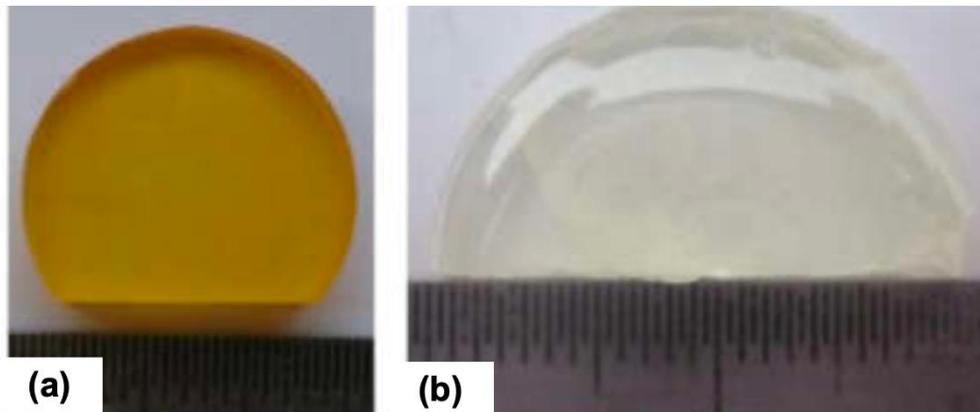


Figure I-27: Un verre tellurite fait en creuset platine (a) et or (b) ¹⁰⁵.

5.B. Absorption dans l'infrarouge

L'un des contaminants les plus courants dans les verres fonctionnant dans l'infrarouge moyen et même dans les verres de silice conventionnels est l'absorption entre 2.75 et 4.5 μm des groupements hydroxyles (OH), dont la résonance fondamentale (ν_{OH}) se situe autour de 2.75 - 3 μm ¹⁰⁹⁻¹¹¹. Ces groupements hydroxyles se retrouvent dans la matrice lors de l'interaction des précurseurs avec l'eau ou au cours de processus de synthèse ¹⁴. Dans les verres d'oxyde, des liaisons de type X-OH se forment, donnant lieu à différents types de liaisons hydrogène : groupements OH libres, liaisons hydrogène X-OH faiblement, fortement et très fortement liées ¹¹¹⁻¹¹³. Ces interprétations sont d'abord proposées par Libowitzky et al. pour les minéraux, puis adaptées aux verres tels que les verres de silice ¹¹². Selon Plotnichenko et al., la bande fondamentale à 2.7 - 3 μm des groupements OH dans les verres de silice peut être décomposée en quatre bandes comme montre la Figure I-28 ¹¹¹.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

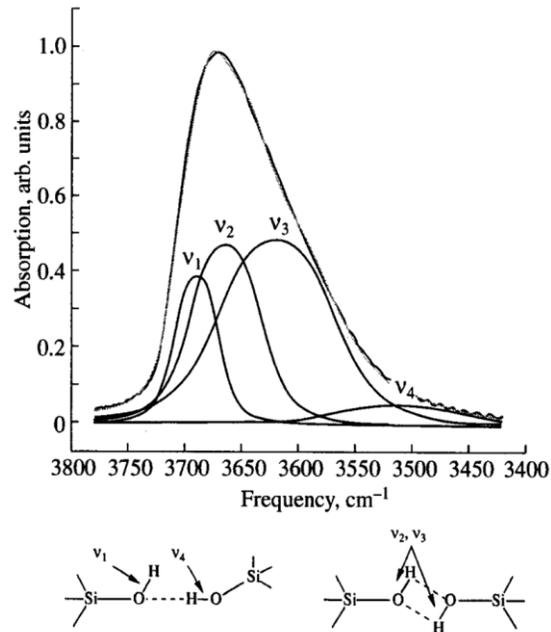


Figure I-28: Décomposition de la bande fondamentale associée aux groupements OH des verres de silice ¹¹¹.

Trois résonances harmoniques (harmoniques + combinaison avec ν_1 de silice), se situent dans le proche infrarouge : $2\nu_{OH} \rightarrow 1.38 \mu\text{m}$; $3\nu_{OH} \rightarrow 0.95 \mu\text{m}$; $3\nu_{OH} + \nu_1 \rightarrow 1.24 \mu\text{m}$. Ces fréquences de résonance ne sont pas visibles sur la transmission d'un échantillon massif (bulk) ^{14,90}. Néanmoins, elles deviennent discernables dans le spectre d'atténuation d'une fibre optique. La Figure I-29 montre la fenêtre de transmission et l'atténuation d'un échantillon bulk et d'une fibre germano-gallate de baryum respectivement ²³.

De nombreuses recherches sont réalisées pour élucider l'impact de la teneur en groupements OH sur les propriétés du verre de silice, telles que la température de transition vitreuse, la densité, le coefficient de dilatation thermique, la viscosité et l'indice de réfraction ¹¹⁴⁻¹¹⁶. Selon ces études, les groupements OH agissent comme des oxygènes non-pontants. Ils contribuent à la dépolymérisation du réseau, entraînant une diminution des propriétés rhéologiques du verre. Ces modifications ne sont pas perceptibles si la quantité en OH est inférieure à 300 - 600 ppm massique. À l'inverse, quelques ppm seulement peuvent profondément compromettre les caractéristiques luminescentes du verre si celui-ci est dopé avec des ions de terres rares ou des métaux de transition ^{117,118}.

On peut déterminer la teneur en groupements OH par dégazage thermique de l'eau et par des méthodes spectroscopiques ¹¹⁹. Contrairement aux méthodes de dégazage de l'eau, la spectroscopie infrarouge permet de détecter in situ les groupements OH et elle est la technique la plus utilisée aujourd'hui. La concentration en ppm massique des groupes hydroxyles à 3 μm peut être estimée à l'aide de la relation suivante:

$$[\text{OH}]_{\text{mass}} = 10^6 \alpha_{2.75-3} \frac{M_{\text{OH}}}{\epsilon \rho_{\text{verre}}} \quad \text{I-39}$$

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

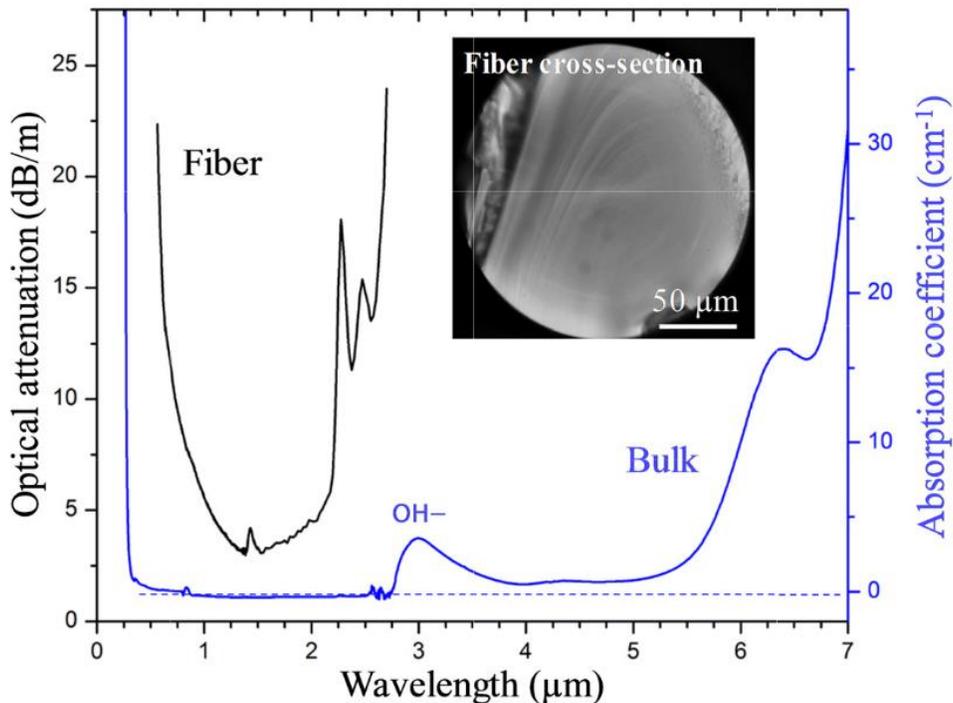


Figure I-29: Le coefficient d'absorption (5 mm d'épaisseur de verre bulk) et l'atténuation optique d'une fibre germano-gallate de baryum ²³.

Avec $\alpha_{2.75-3}$ est le coefficient d'absorption entre 2.75 et 3 μm , M est la masse molaire des groupes OH, ρ_{verre} est la densité du verre ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et ϵ est le coefficient d'extinction molaire de l'entité OH en utilisant les données de référence du verre de silice ($\epsilon = 49.1 \times 10^3 \text{ cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$). Le coefficient d'extinction molaire obtenu dans le cas de la silice est généralement utilisé pour estimer la concentration massique des groupes hydroxyles dans d'autres verres tels que les verre tellurites et les verres germanates. Les calculs doivent donc être effectués avec prudence. Si on prend la Figure I-29, le coefficient d'absorption des OH à 3 μm est d'environ 3 cm^{-1} . En utilisant la relation I-39, la concentration massique en ppm des groupements OH à 3 μm est de l'ordre de 240 ppm, soit l'équivalent à 14 $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$. Avec une telle valeur, il est impossible de transmettre au-delà de 2 μm dans une fibre optique (voir Figure I-29). D'une manière générale, il faut moins de 1 ppm massiques pour qu'une fibre puisse transmettre dans l'infrarouge moyen. Des ions polyatomiques tels que NH_4^+ , CO_3^{2+} , NO^- , CO_2 et CO peuvent aussi causer des bandes d'absorption dans le proche et le moyen infrarouge ^{14,90}.

III.6. Technique et procédé de déshydrations

Afin de limiter la concentration des groupements OH dans la matrice du verre et d'améliorer sa transmission dans l'infrarouge, diverses méthodes de purification ont été développées. Cette thèse se penche sur les méthodes de déshydratation employées dans les verres d'oxydes de métaux lourds, tels que les verres tellurites et germanate ¹²⁰⁻¹²⁷. Les techniques de déshydratation les plus connues sont décrites ci-dessous.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

6.A. Pre-séchage des précurseurs

Le pré-séchage des matières premières est une méthode simple et facile à mettre en œuvre pour réduire la concentration en OH des précurseurs avant la synthèse¹²⁸⁻¹³¹. Elle consiste à travailler à plusieurs niveaux de température au-dessus de la température d'évaporation de l'eau. En général, cette méthode de déshydratation nécessite de travailler dans une atmosphère contrôlée afin d'éviter toute incorporation d'eau provenant de l'atmosphère ambiante dans la matière fondue¹²⁸⁻¹³¹. Dans leur étude, Dorofeev et al. ont proposé une méthode de pré-séchage qui permet de réduire la quantité en OH comme la montre la Figure I-30. Notamment, le coefficient d'absorption est de l'ordre de 0.001 cm⁻¹, une valeur remarquablement basse et, à notre connaissance, la plus faible valeur démontrée pour un verre tellurite¹³². Ces traitements de séchage sont réalisés sous oxygène sec, en utilisant des précurseurs ultra-purifiés, avec une teneur totale en métaux de transition (Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cr et V) inférieure à 0.1-2 ppm massique.

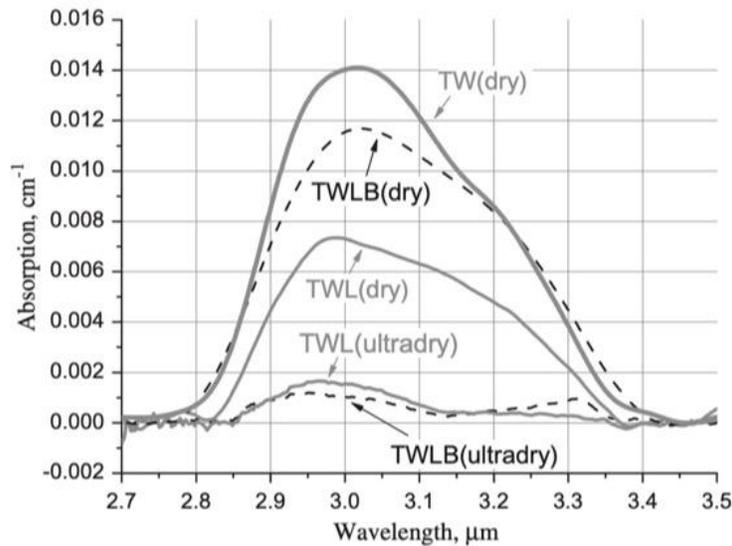


Figure I-30: (a) Processus de déshydratation en plusieurs étapes. (b) spectre de transmission du verre tellurite après les étapes déshydratation¹³².

1.A. L'utilisation des agents de déshydrations

L'utilisation de composés halogénés sous forme de poudre (réactif de fluorure ou de chlorure) constitue une autre méthode efficace et simple pour la déshydratation^{110,113,114}. L'introduction de composés contenant du fluor ou du chlorure en tant qu'agents de déshydratation agit sur les groupements OH, générant des halogénures volatils qui s'échappent dans l'atmosphère. Le mécanisme de déshydratation dans ce cas peut être exprimé par les réactions suivantes:



Cependant, Le défi de cette méthode de déshydratation est qu'il est délicat de contrôler la quantité des OH et de HF /HCl évaporés, ainsi la quantité de F-/Cl⁻ restante dans le verre après la synthèse (voir Figure I-31-(a), (b) et (c)). Si le temps de synthèse est suffisamment long, la quantité de F-/Cl⁻ sera complètement consommée par les réactions décrites ci-dessus^{121,122}. À ce stade, l'eau l'atmosphérique commence à réagir avec le verre en fusion pour établir un équilibre entre les groupements OH dans le verre fondu et l'eau de l'atmosphère de

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

synthèse. Par conséquent, le coefficient d'absorption du verre augmente. Toutefois, si le temps de synthèse est plus court, une partie importante des groupements OH pourrait ne réagir pas avec les ions F⁻/Cl⁻. Tout fluor ou chlore résiduel serait donc incorporé dans la composition du verre. Il est donc important d'optimiser la teneur en chlorure ou en fluorure et le temps de déshydratation pour éliminer efficacement les groupements OH du verre fondu sans affecter de manière importante la composition du verre.

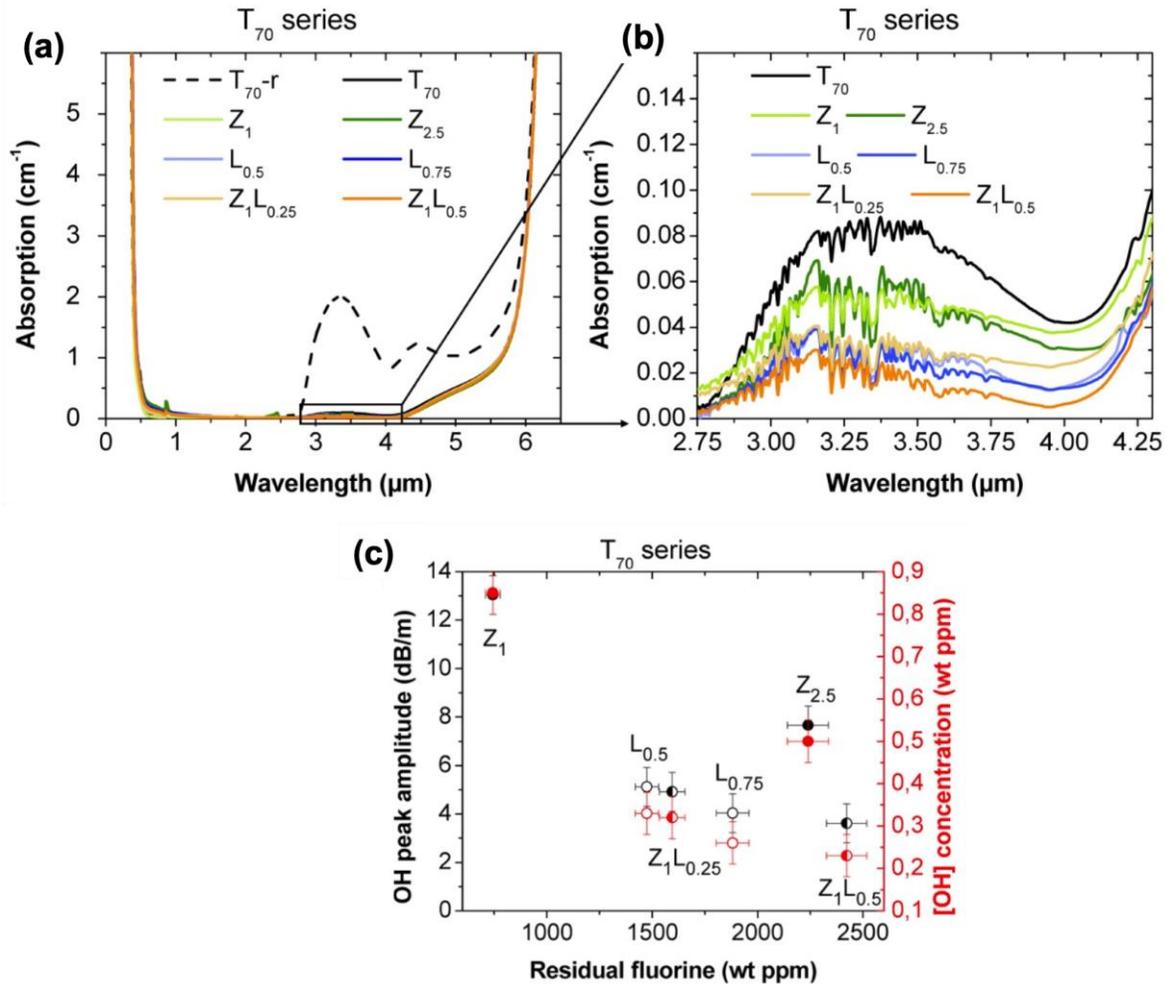


Figure I-31 : Coefficient d'absorption des verres de tellure (TZL) déshydratés et non déshydratés (T70-r) synthétisés dans une boîte à gants : (a) entre 0.3 et 6 μm, (b) grossissement dans la gamme d'absorption en OH. (c) les pertes à 3.4 μm, du fluor résiduel et de la concentration en OH dans le verre purifié ¹²³.

Récemment, les verres tellurites dans le système TeO₂ - ZnO - La₂O₃ (TZL) sont déshydratés afin d'améliorer les performances de transmission dans l'infrarouge moyen des fibres (voir Figure I-31-(a), (b) et (c)). Les réactifs de déshydratation tels que ZnF₂ et LaF₃ sont substitués à ZnO et La₂O₃, respectivement, tout en conservant le même nombre de cations dans la matrice du verre ¹²³. Dans cette étude, l'utilisation de LaF₃ ou d'une combinaison de ZnF₂ et LaF₃ s'est avérée plus efficace que l'utilisation de ZnF₂. Ces agents conduisent à une diminution de la quantité des groupements OH et à une absorption à 3 μm passant de 2 cm⁻¹ à ~ 0.03 cm⁻¹. Les résultats suggèrent également une combinaison optimale entre l'intensité du pic des groupements OH à 3 μm et la teneur résiduelle en fluorure dans le verre après synthèse (voir Figure I-31-(c)).

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Dans les verres germanate de plomb, GeO_2 - PbO - N_2O (GPN), les réactifs PbCl_2 et NaCl sont employés comme agents de déshydratation ¹²⁷. Ces agents sont incorporés soit avant la synthèse dans le mélange, soit directement pendant l'étape de fusion des précurseurs. Dans cette étude, Wang et al. ont pu montrer que l'efficacité du processus de déshydratation dépend fortement de l'évaporation de PbCl_2 et de la capacité de dissolution du Cl^- dans le mélange. Par conséquent, il apparaît que 10 % de NaCl offre un équilibre approprié entre une faible perte de masse due à l'évaporation du PbCl_2 et une efficacité accrue de la déshydratation (voir Figure I-32-(a) et (b)). Dans les échantillons où NaCl est utilisé comme agent de déshydratation, le chlorure est éliminé en dissolvant NaCl dans la masse fondue et en faisant réagir les ions Cl^- avec Pb^{2+} pour former PbCl_2 . PbCl_2 est ensuite évaporé (voir Figure I-32-(b)). Ce phénomène est également observé dans le verre BaO - GeO_2 - Ga_2O_3 où le BaCl_2 est utilisé pour la déshydratation. Dans cette étude, le baryum s'incorpore à la composition du verre, tandis que le chlore s'est évaporé sous forme de GaCl_3 ¹²⁵. L'évaporation des constituants du verre ou la présence résiduelle d'éléments halogènes exerce une influence sur les propriétés thermiques, rhéologiques et optiques du verre. En outre, ces phénomènes nuisent à la stabilité thermique et mécanique, une caractéristique qui est nuisible pour les lasers à haut gain.

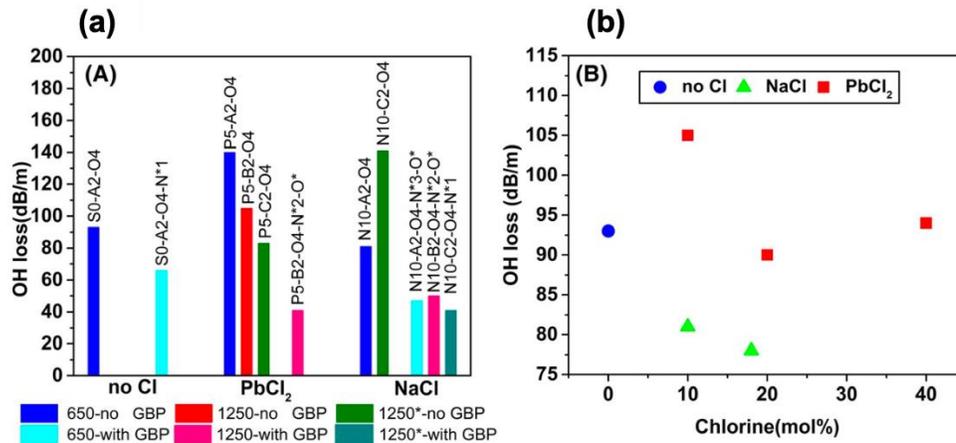


Figure I-32: (a) Perte des groupements OH pour des échantillons sans chlorure, 5 mol% de PbCl_2 et 10 mol% de NaCl fondus à différentes procédures de chauffage. (b) Perte des groupements OH en fonction de la teneur en chlorure dans le mélange de précurseurs.

6.B. L'utilisation des gaz réactifs et non réactifs

Cette technique consiste à opérer dans une atmosphère contrôlée et à faire barboter un gaz réactif et/ou non réactif dans le bain de verre liquide pendant la synthèse. Les gaz chlorés couramment utilisés sont le Cl_2 , POCl_2 et CCl_4 combinés à un gaz inerte comme O_2 (utilisé comme gaz porteur). Les gaz non réactifs tels que l'argon (Ar) et l'azote (N_2) sont également des choix viables. Les gaz réactifs agissent directement sur les groupements OH présents au sein du verre liquide et les réagissent en formant HCl . L'utilisation des gaz Cl_2 et Cl_2/O_2 dans la déshydratation des verres de phosphate pour la fabrication de lasers à fibre à l'échelle commerciale en est un exemple. L' O_2 accélère la déshydratation en créant un équilibre entre l'eau dissoute dans le verre sous forme de groupements OH et l'eau présente dans l'atmosphère de fusion. La solubilité de l'eau dans le verre fondu est proportionnelle à la racine carrée de sa pression dans l'atmosphère de fusion ¹²¹. Ces résultats soulignent l'importance de réduire la teneur en humidité du gaz de purge utilisé pendant la fusion du verre.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Récemment, Wang et al. ont étudié l'impact de différents gaz sur la présence de groupements OH, en particulier l'efficacité de synthèse sous O_2 ou/et Ar/N_2 , le débit des gaz, la pression partielle de l'eau et les flux qui circulent dans le four de synthèse (voir Figure I-33-(a))^{5,122}. Ils ont démontré qu'un mélange N_2/Ar a une efficacité de déshydratation supérieure à O_2 , comme la montre la Figure I-33-(b) et (c). Ces résultats sont attribués à la différence de solubilité entre Ar/N_2 et O_2 dans le verre liquide. La solubilité de Ar/N_2 est beaucoup plus faible que celle de O_2 . Elle augmente légèrement avec l'augmentation de la température. Cependant, l'utilisation d'une atmosphère ultra sèche conduit à l'apparition de particules métalliques ou à une coloration du verre (absorption dans le visible). L'utilisation simultanée de N_2 ultra sec et d'une atmosphère riche en O_2 est donc une méthode préférable pour réduire la quantité de groupements OH, tout en évitant la formation de particules métalliques en maintenant les ions de métaux lourds dans un état d'oxydation supérieur.

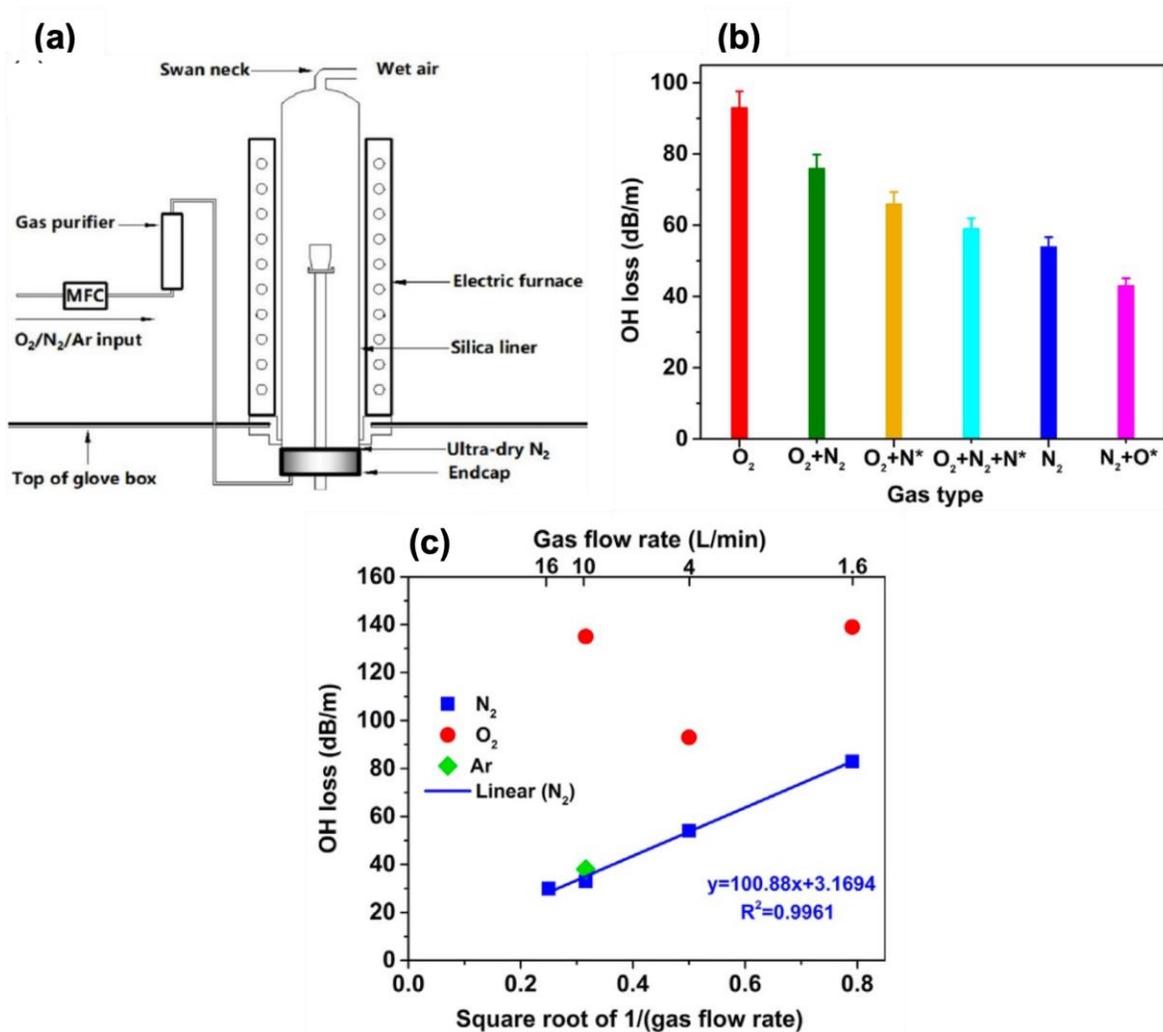


Figure I-33: (a) Schéma qui illustre le four de fusion fixe à la boîte à gants et les autres éléments (MFC) qui conduisent les gaz de la purification. (b) Perte en groupements OH des verres de germanate de plomb fabriqué en utilisant différents types et mélanges de gaz en fonction du mélange gazeux. (c) Perte en OH d'échantillons fabriqués à l'aide de différents types de gaz et de mélanges de gaz en fonction de la racine carrée du débit de gaz.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Où H est un hamiltonien. Il s'agit d'une somme de différents types d'interactions entre les électrons de valence des ions TR et ψ_i est la fonction propre centrale. L'hamiltonien peut être écrit comme suit ^{103,104,136}:

$$H=H_0+H_L+H_{s-o}+H_{cc} \tag{I-41}$$

$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z_e e^2}{r_i}$ est l'hamiltonien de l'ion libre dans le champ central. Il correspond à l'énergie cinétique des N électrons et au potentiel entre les électrons i dans la couche 4f et le champ créé par le noyau de charge Z_e à distance de chaque électron r_i .

$H_L = \sum_{i,j=1(i>j)}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ représente l'effet de la répulsion coulombienne entre deux électrons i et j de niveau 4f à une distance de r_{ij} . Cette interaction conduit à la levée de la dégénérescence du niveau hamiltonien $2S+1L$. L est défini comme le moment orbital total, qui est la somme des moments orbitaux des électrons N : $\vec{L} = \sum_{i=1}^N l_i$ et S est le moment total de spin, qui est la somme des moments de spin des électrons N : $\vec{S} = \sum_{i=1}^N s_i$.

$H_{s-o} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) s_i l_i$ représente l'interaction spin-orbite, où $\xi(r_i)$ est le paramètre de couplage entre le moment de spin s et le moment orbital l. Cet effet produit une décomposition de chaque terme spectroscopique en $2s+1$ ou $2l+1$ niveaux, selon que $s>l$ ou $l>s$, respectivement. Il conduit à la levée de dégénérescence des niveaux $2s+1L_J$.

J est définie comme étant le moment total J tels que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $|L-S| \leq J \leq |L+S|$.

Lorsque des ions de terres rares sont insérés dans une matrice hôte, ils subissent ce que l'on appelle un champ cristallin des anions, qui contribuera lui-même à la levée de la dégénérescence ^{103,104,137}. Un hamiltonien H_{cc} sera ajouté à l'hamiltonien total. Il s'écrit comme suit :

$$H_{CC} = \sum_{n,m} B_{n,m} \sum_l C_m^{(n)}(r_i) \tag{I-42}$$

Avec B_{nm} un opérateur tensoriel lié aux harmoniques sphériques. L'influence des ions dans la matrice hôte conduit les multiplets $2+1L_J$ à se diviser en sous-niveaux starks. La distance entre deux niveaux d'énergie successifs dépend des ions environnants. La Figure I-35 présente un schéma explicatif des levées de dégénérescence des niveaux d'énergie 4f des ions de terres rares sous l'effet de ces perturbations ainsi que les ordres de grandeur des énergies correspondantes.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

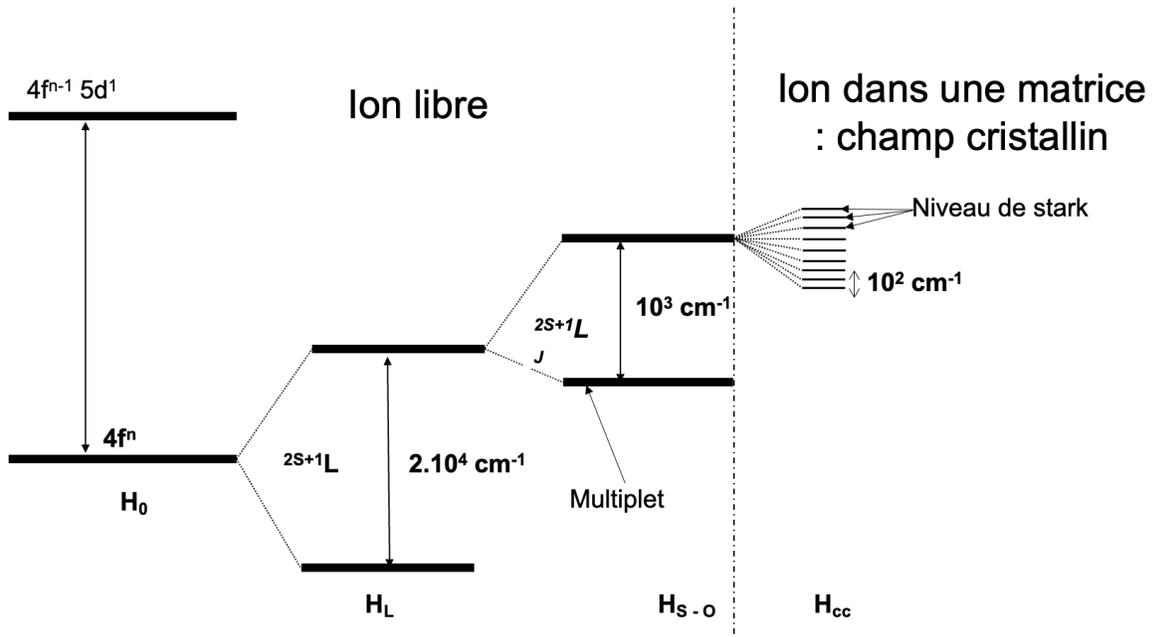


Figure I-35: Dégénérescence des niveaux d'énergie 4f d'un ion de terre rare dans une matrice hôte.

IV.2. Règles de sélection

Les transitions entre les niveaux électroniques peuvent être dipolaires électriques et magnétiques^{103,136}. En général, les transitions dipolaires électriques sont beaucoup plus importantes et intenses que les transitions dipolaires magnétiques, comme dans le cas de la transition $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ de l'erbium¹³⁸. Selon la règle de sélection de la Parle donnée par $\Delta l = \pm 1$, les transitions dipolaires électriques entre états 4f sont interdites (niveaux de même parité)¹³⁹. Cependant, ces transitions sont possibles en présence d'un champ cristallin qui mélange les états de la configuration 4f avec ceux de la configuration opposée $4f^{n-1}5d$. L'interdiction est donc levée. Les règles relatives aux transitions dipolaires électriques et magnétiques sont résumées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1: Règles de sélection pour les transitions dipolaire magnétique et électrique.

	Transitions dipolaire électrique	Transitions dipolaire magnétique
Règle sur le nombre quantique orbitale l	$\Delta l = 0, \pm 1, \pm 3 \dots$	$\Delta l = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$
Règle sur le moment angulaire orbital L	$\Delta L \leq 2l$	$\Delta L = 0$
Règle sur le moment angulaire de spin S	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
Règle sur le moment angulaire total J	$\Delta J \leq 2l$ avec $J = 0$ $\Delta = \pm 2, \pm 4$	$\Delta J = 0, \pm 1$

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

IV.3. Transition radiative et non radiative

3.A. Transition radiative

Soit E_1 et E_2 deux niveaux d'énergie discrets, la différence d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1 = \hbar\omega$. En présence d'un photon d'énergie $\hbar\omega$, les transitions sont l'absorption, l'émission et l'émission simultanée. La Figure I-36 présente un schéma expliquant les trois phénomènes en jeu.

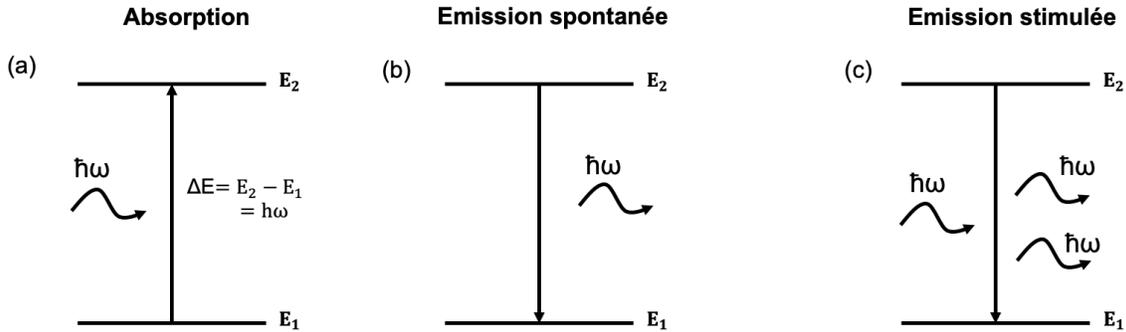


Figure I-36: Transitions entre deux niveaux d'énergie : (a) absorption (b) émission spontanée (c) émission stimulée.

L'électron est initialement dans un état d'équilibre correspondant au niveau d'énergie E_1 . En présence d'un photon d'énergie $\hbar\omega$, l'électron absorbe l'énergie et passe à un niveau d'énergie supérieur E_2 : on dit que l'électron est excité (voir Figure I-36-(a))^{103,104,136}. Pour un échantillon d'épaisseur l , l'absorption d'un matériau dépend de la concentration en ions terres rares dans la matrice hôte. Soit la section efficace σ_{abs} le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption et le nombre d'électrons actifs par unité de surface. σ_{abs} est calculé comme suit :

$$\sigma_{abs} = \frac{2.3DO}{Nl} \quad \text{I-43}$$

Avec DO la densité optique déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert décrite par l'équation II.12. l est l'épaisseur de l'échantillon et N la concentration en ions TR (ions.cm⁻³) définie par :

$$N = \frac{[TR \text{ mol}\%] \rho N_a}{100M} \quad \text{I-44}$$

Avec ρ et M , respectivement, la densité et la masse molaire de l'échantillon. N_a est le nombre d'Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Une fois excité, l'électron peut revenir à son état initial en libérant l'énergie en excès (voir Figure I-36-(b)). Cette transition peut être radiative en absorbant un photon ou non radiative en transmettant l'énergie à un autre ion ou en la transformant en chaleur par relaxation multiphonon. De manière spontanée, l'électron dans son état excité d'énergie E_2 peut retourner à son état fondamental en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega$. Soit N_1 et N_2 les populations des niveaux fondamental et excité. La variation de la population des niveaux E_1 et E_2 s'écrit :

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad \text{I-45}$$

Avec A_{12} est le coefficient d'Einstein correspondant à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$). Dans le cas d'un system simple à deux niveaux, la durée de vie radiative τ_{rad} s'exprime par :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A_{21}} \quad \text{I-46}$$

Dans les TR, les ions peuvent avoir plusieurs niveaux d'énergie E_i en dessous du niveau excité. Les ions peuvent donc effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux. La probabilité totale de désexcitation est alors la somme des probabilités d'émission spontanée pour chacune de ces transitions A_{ij} :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} \quad \text{I-47}$$

La présence d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ peut inciter un électron excité à émettre un photon ayant les mêmes caractéristiques (même phase, même direction, même longueur d'onde) que le photon incident (voir Figure I-36-(c)). Cette émission est appelée émission stimulée. Lorsque la population du niveau excité est supérieure à la population du niveau fondamental, on dit qu'il y a inversion de population. Ce phénomène est à l'origine de l'amplification laser.

3.B. Transition non-radiative

Lorsqu'un électron se désexcite, il dissipe de l'énergie, et la transition dans ce cas est dite non radiative ^{103,104,136}. La durée de vie métastable est exprimée par la relation ci-dessous:

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}} = W_t \quad \text{I-48}$$

Avec W_t , la probabilité de relaxation totale d'un état excité i à un état j . Elle est donnée par la somme de la probabilité de désexcitation radiative A_{ij} et de la probabilité de désexcitation non radiative $W_{\text{nr}ij}$:

$$W_t = \sum_j (A_{ij} + W_{\text{nr}ij}) \quad \text{I-49}$$

La transition non radiative est la conséquence de la relaxation multiphonon. La relaxation multiphonon se produit parce que les vibrations des liaisons de la matrice hôte (phonons) peuvent se coupler avec les électrons de la couche 4f des ions TR. L'énergie de transition $\hbar\omega$ est donc transférée au réseau. C'est ce qu'on appelle le couplage électron-phonon. Si l'énergie transférée au réseau est supérieure à l'énergie maximale des phonons dans la matrice hôte, plusieurs phonons seront créés, ce qui est connu sous le nom de désexcitation multiphonon. La probabilité de transition non radiative, qui correspond à la probabilité de relaxation multiphonon, peut être caractérisée par l'équation de Gap:

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

$$W_{\text{nr}} = B \exp(-C\Delta E) \quad \text{I-50}$$

Avec B et C des constantes caractéristiques de la matrice hôte et indépendantes des ions de terres rares. La probabilité d'une transition non radiative varie en fonction de la température selon la loi suivante :

$$W_{\text{nr}} = W_0 \left[\frac{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}}}{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}} - 1} \right]^p \quad \text{I-51}$$

W_0 est la probabilité de relaxation multi-phonon à 0 °K qui peut être estimée par la loi semi-empirique suivante :

$$W_0 = B \cdot e^{-a\Delta E} \quad \text{I-52}$$

Avec ΔE la différence d'énergie entre les niveaux de transition. a (cm) et B (s^{-1}) sont des constantes positives caractéristiques de la matrice. p est le nombre de phonons impliqués dans la transition non radiative entre les deux niveaux concernés, donné par :

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad \text{I-53}$$

Le niveau 3H_4 de l'ion Tm^{3+} en est un exemple. 4000 cm^{-1} séparent le niveau 3H_4 du niveau d'énergie inférieur le plus proche 3H_5 . Lorsque l'ion Tm^{3+} est incorporé dans la silice (l'énergie des phonons E_p est de 1100 cm^{-1}), la transition du niveau 3H_4 est radiative à 2%, alors que dans les fluorures ($E_p = 550 \text{ cm}^{-1}$), la transition est radiative à ~100%. La transition non radiative augmente avec l'énergie des phonons ^{135,140}. Le Tableau I-2 présente l'énergie de phonon de différents verres.

Tableau I-2: Énergie des phonons de différents verres.

	Energie de phonon (cm^{-1})
Silicate	1100
Germanate	900
Tellurite	700
Gallate	650
Fluorure	580
Sulfure	350

Une autre forme de transition radiative est le transfert d'énergie ¹⁴¹. En d'autres termes, un ion de terre rare peut absorber l'énergie d'un ion voisin (ion de terre rare, impureté) sans qu'il y ait émission ou réabsorption de photons. Les mécanismes de transfert d'énergie peuvent être décrits par le modèle donneur/sensibilisateur-accepteur. La figure ci-dessus présente un schéma explicatif des différents mécanismes de transfert d'énergie dans une matrice hôte : la Figure I-37-(a) montre le processus de relaxation croisée. Un ion donneur dans un état excité d'énergie (3) se trouve à proximité d'un ion accepteur dans son état fondamental (0). La relaxation croisée se produit lorsque le transfert d'énergie désexcite l'ion donneur à son état initial et excite l'accepteur à un état supérieur (1). On considère deux ions donneurs et accepteurs qui sont respectivement dans les états

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

excités (1) et (2) de la Figure I-37-(b). Dans le processus de conversion ascendante (ou up-conversion en anglais), le transfert d'énergie conduit à la promotion de l'ion accepteur au niveau (3) et à la désexcitation de l'ion donneur à l'état fondamental E_1 . Le processus de conversion ascendante est considéré comme l'inverse du processus de relaxation croisée. Ce transfert d'énergie a pour effet d'éloigner les niveaux d'énergie des deux ions accepteur et donneur. Figure I-37-(c) montre un diagramme simplifié des niveaux d'énergie pour deux ions subissant une sensibilisation à la fluorescence par transfert d'énergie. Un ion sensibilisateur, initialement dans un état excité (1), transfère son énergie à un ion accepteur qui est initialement dans son état fondamental (0). L'ion accepteur est donc excité à l'état (2). On peut citer à titre d'exemple les ions Yb^{3+} et Tm^{3+} , qui sont utilisés comme ions sensibilisateurs pour exciter les ions Dy^{3+} . Figure I-37-(d) présente un diagramme énergétique simplifié montrant deux ions identiques subissant un processus de migration d'énergie. L'ion donneur initialement dans l'état (3) est désexcité jusqu'à l'état fondamental (0) et l'énergie est transférée à l'ion accepteur qui est excité du niveau d'énergie (0) à (3). Cette énergie peut être piégée par des défauts ou des impuretés et aucune émission de photons n'est possible.

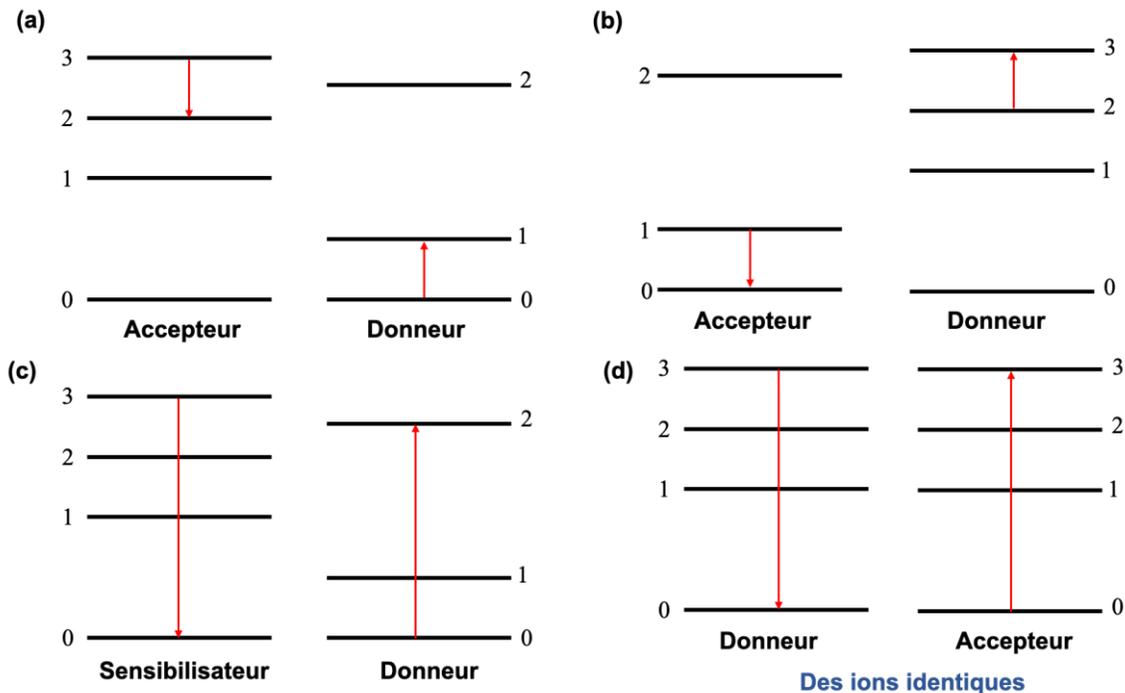


Figure I-37: Schéma illustrant (a) la relaxation croisée entre un ion donneur et un ion accepteur, (b) la conversion ascendante, (c) la sensibilisation par transfert d'énergie et (d) la migration de l'énergie dans le système de l'ion.

La Figure I-38 montre le diagramme des niveaux d'énergie entre Tm^{3+} et Dy^{3+} dans la matrice hôte $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$. Avec une excitation à 365 nm, l'ion Tm^{3+} absorbe de l'énergie et excite les électrons de l'état fondamental $^3\text{H}_6$ à l'état supérieur $^1\text{D}_2$. En raison de la transition non radiative, les électrons excités se détendent vers un niveau d'énergie inférieur $^4\text{F}_{9/2}$. Ensuite, l'émission caractéristique à 477 nm et 574 nm correspondant aux $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ se produit par transition radiative ¹⁴². Ces transitions sont obtenues grâce au chevauchement entre les spectres d'excitation des ions Dy^{3+} et les spectres d'émission des ions Tm^{3+} autour de 454 nm.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

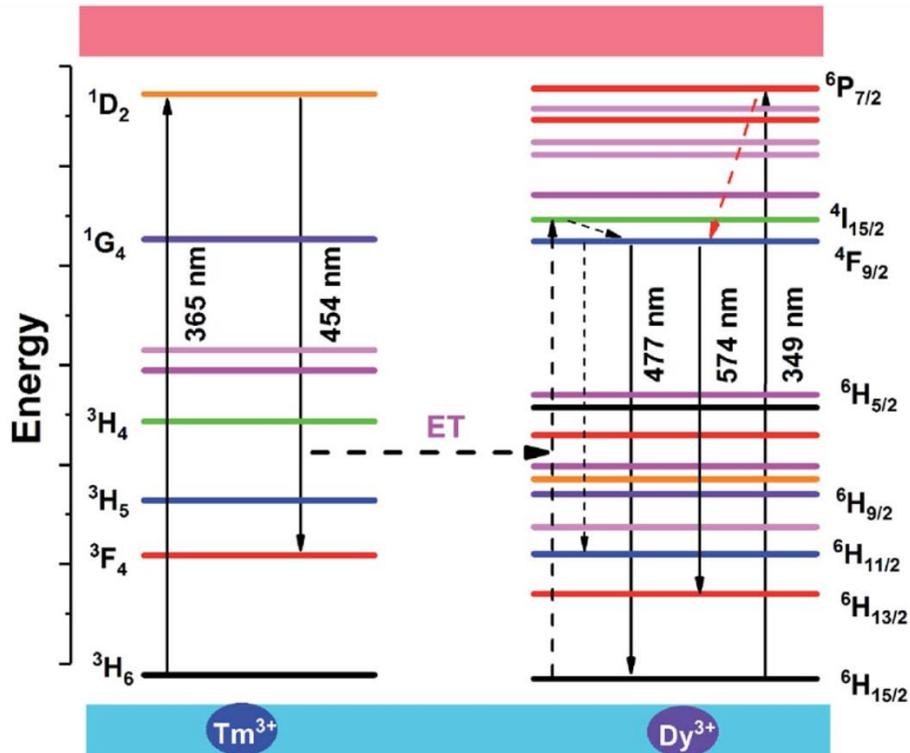


Figure I-38: Diagramme d'énergie de phosphore $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ dopée avec Tm^{3+} et Dy^{3+} ¹⁴².

V. Laser

Le mot LASER est un acronyme pour "Light Amplification by Stimulated Emission Radiation" (amplification de la lumière par émission stimulée) ^{143,144}. Cependant, un laser n'est pas seulement l'amplification de la lumière par émission stimulée dans un milieu actif, mais plus précisément un oscillateur de lumière. Le milieu actif est inséré dans une cavité optique délimitée par deux miroirs plans, dans laquelle, après amplification, les photons émis dans l'axe de la cavité effectuent des allers-retours. Cette condition d'oscillation permet d'obtenir un rayonnement optique cohérent. L'acronyme LOSER (Light Oscillation by Stimulated Emission Radiation en anglais) décrit donc plus exactement le concept de laser ¹⁴⁵. Cependant, pour des raisons de publicité, c'est le mot laser qui est adopté. Et depuis la production du premier laser en 1961, de nombreux lasers est développés ¹⁴⁶.

Les lasers à fibre sont une sous-classe des lasers à solide ¹⁴⁶. Le milieu de gain est la fibre elle-même, qui est dopée avec des ions de terres rares (ou des métaux de transition). Le gain généré dans ce cas par les ions de terres rares provient de leurs transitions électroniques radiatives. Un laser à fibre est constitué de trois éléments principaux : le milieu amplificateur, le système de pompage et la cavité optique résonnante. La Figure I-39 est une illustration des composants d'un laser à fibre ¹⁴⁷.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

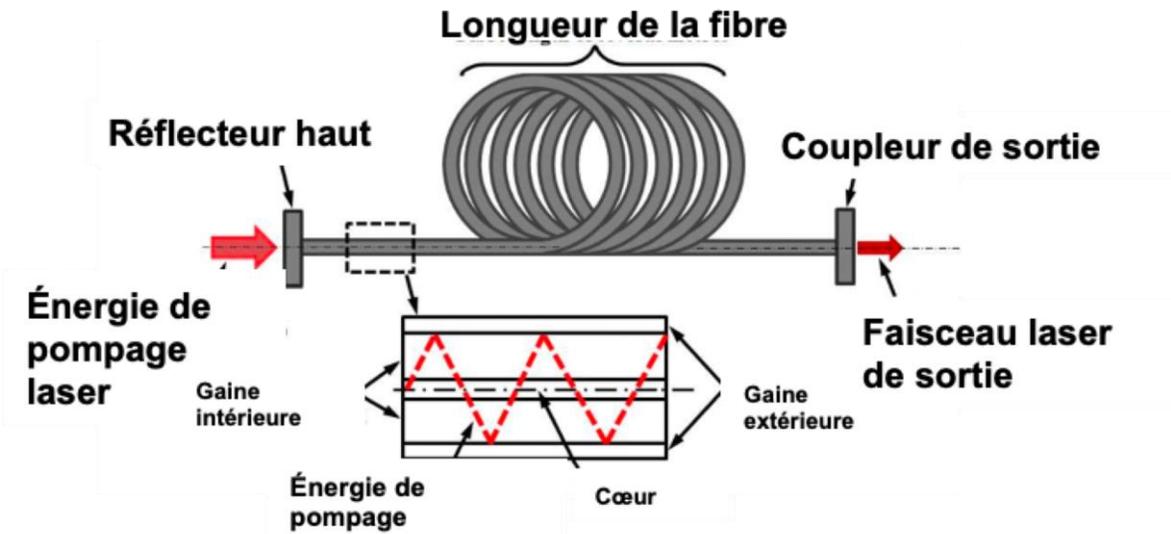


Figure I-39: Illustration schématique de la fibre à double gaine ¹⁴⁷.

V.1. Inversion de population

Un milieu amplificateur est la matrice hôte contenant les ions actifs dont les niveaux d'énergie sont utilisés pour augmenter la puissance d'une onde lumineuse. Dans cette thèse, la matrice hôte est un verre dans lequel les ions de terres rares sont les éléments actifs. L'émission stimulée est le phénomène de base de l'amplification ¹⁴⁸. Comme décrit dans la section IV.3, la transition radiative régit trois processus (absorption, émission spontanée et émission stimulée). Dans ce cas, pour réaliser un milieu laser, il faut trouver des conditions qui favorisent l'émission stimulée au détriment de l'absorption et de l'émission spontanée.

Dans un état d'équilibre, le niveau d'énergie fondamental (1) est peuplé, avec un plus grand nombre d'électrons que le niveau supérieur. Pour favoriser l'émission stimulée, il faut dépeupler le niveau fondamental et augmenter le nombre d'électrons dans le niveau supérieur (2). En conséquence, le système se trouve dans un état de non-équilibre dans lequel la population des niveaux d'énergie supérieurs dépasse la population des niveaux d'énergie inférieurs. Les niveaux s'inversent alors, ce qui donne ce que l'on appelle l'inversion de population ^{148,149}. À l'équilibre thermodynamique, la distribution de la population sur les niveaux est donnée par la loi de Boltzmann:

$$N_1 = N_2 \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \quad \text{I-54}$$

Dans ce cas, N_2 est toujours inférieur à N_1 . Une situation de non-équilibre doit donc être créée en apportant de l'énergie au système par le "pompage", dont le but est d'amener suffisamment d'atomes au niveau supérieur.

V.2. Pompage

Pour obtenir et maintenir une inversion de population efficace, les ions doivent être en permanence excités à un niveau d'énergie supérieur. Le processus d'apport d'énergie est appelé pompage ^{148,149}. Quelle que soit la nature du pompage (optique ou électrique), il correspond à la différence d'énergie entre le niveau supérieur et inférieur. Cette énergie correspond à l'énergie de pompage. Dans le cas du pompage optique, on peut montrer qu'un minimum de trois niveaux est nécessaire pour obtenir une inversion de population (voir Figure I-40). La

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Figure I-40 montre un exemple de système à trois niveaux d'énergie. L'état (1) est l'état fondamental et les états E_2 et E_3 sont des états excités. Une fréquence de pompage ν_{Pompe} excite les ions vers le niveau d'énergie E_3 . La transition entre E_1 et E_3 est appelée transition de pompage :

$$\nu_{\text{Pompe}} = \frac{E_3 - E_1}{h} \quad \text{I-55}$$

Par transition non radiative via la relaxation multiphonon, les ions cèdent une partie de leur énergie et descendent rapidement jusqu'au niveau N_2 très proche. Les ions se désexcitent ensuite par émission stimulée vers le niveau (1), en émettant un photon de fréquence ν_{Laser} :

$$\nu_{\text{Laser}} = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad \text{I-56}$$

La transition entre E_1 et E_2 est la transition laser escomptée. La moitié des ions actifs doivent se trouver dans le niveau (2) ($N_2 > N_1$). Cette condition nécessite une énergie de pompage très élevée. La transition non radiative doit être efficace pour permettre la désexcitation du niveau (3) vers le niveau (2) et la durée de vie du niveau (2) doit être suffisamment longue pour favoriser le peuplement de ce niveau. Ces conditions doivent permettre une inversion de population efficace. Ce modèle suscite d'autres modèles pour expliquer le pompage laser, comme le système à quatre niveaux, dans lequel la transition laser n'est pas la transition fondamentale, mais un niveau excité qui peut lui-même se désexciter dans le niveau inférieur. Il en résulte une meilleure inversion de population au niveau de la transition laser.

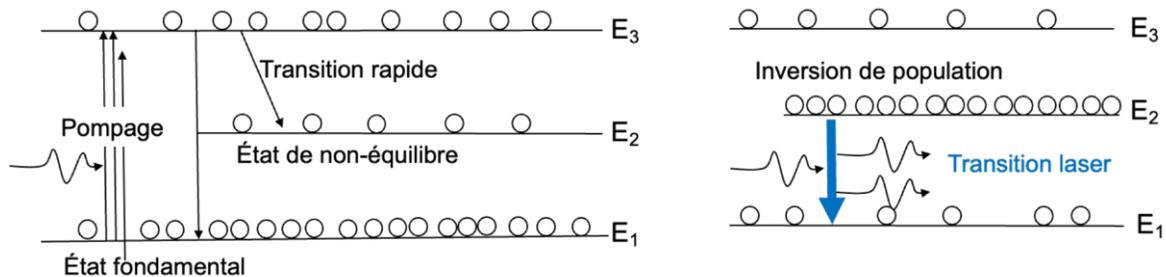


Figure I-40: Pompage à trois niveaux et transition laser.

V.3. Cavité résonante

Après la conversion de population, les photons sont émis dans toutes les directions, y compris le long de l'axe de la cavité laser^{148,149}. C'est à ce stade que la fonctionnalité de la cavité ou du résonateur optique intervient, en confinant et en filtrant les photons. L'interféromètre de Fabry-Perot est l'une des cavités de résonateur les plus utilisées. Il se compose de deux miroirs semi-transparents et réfléchissants à 100 %, placés aux deux extrémités du milieu actif. Le miroir semi-transparent est utilisé pour filtrer les photons. Seuls les photons dont la fréquence satisfait à l'équation suivante sont filtrés:

$$\nu = \frac{mc}{\lambda_m} \quad m=1,2,3... \quad \text{I-57}$$

Avec m un nombre entier appelé nombre de modes, c la vitesse de la lumière dans le vide et L la longueur optique de la cavité. Après réflexion, ces photons excitent davantage les ions du milieu par émission stimulée.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

L'onde continue d'être amplifiée en faisant des allers-retours entre les deux miroirs. Une autre condition doit donc être remplie sur la longueur du chemin optique parcouru par l'onde être stationnaire entre deux réflexions consécutives et doit correspondre à un nombre entier de la longueur d'onde d'émission :

$$2L = m\lambda_m$$

I-58

L'oscillation du laser commence lorsque la quantité de lumière amplifiée est égale à la quantité de lumière perdue à travers le miroir semi-transparent. Lorsque l'intensité est suffisante, un faisceau intense et collimaté est émis.

VI. Fibres et verres pour l'infrarouge moyen

Pour surmonter les limitations associées aux verres à base de silice, telles que leur gamme de transmission limitée dans le proche infrarouge et leur solubilité réduite des terres rares, des systèmes de verre innovants sont élaborés. Ils sont connus sous le nom de "verres mous". Dans le domaine de la science du verre, l'appellation "mou" désigne principalement les verres caractérisés par des températures de transition vitreuse et de ramollissement basses. Une viscosité basse et une dureté réduite par rapport au verre de silice. Au-delà de ces propriétés, ils présentent des caractéristiques uniques par rapport à la silice, notamment un indice de réfraction élevé, une transparence élevée dans le domaine de l'infrarouge moyen (MIR), une solubilité accrue des éléments des terres rares (RE) et une faible énergie de phonon. Ces verres sont principalement les verres de fluorure, de chalcogénure et d'oxydes lourds. Par conséquent, les verres mous apparaissent comme de bons candidats pour la fabrication de lasers à fibre dans l'infrarouge moyen. Les verres du système BaO - Ga₂O₃ - GeO₂ présentent par exemple une transparence étendue dans l'infrarouge moyen, une solubilité importante des terres rares et une plus faible énergie de phonon que la silice. Ils se distinguent également par leurs propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques proches de celles de verres silicates. Dans cette section, on examine les diverses compositions de verre utilisées pour fabriquer des fibres opérant dans l'infrarouge moyen, en mettant particulièrement l'accent sur leur éventuelle utilisation en tant que lasers à fibre. L'objectif est de souligner la particularité des verres issus du système BaO - Ga₂O₃ - GeO₂, tout en exposant les objectifs centraux de cette thèse.

VI.1. Fibres et verres de fluorure

Par rapport aux verres de silice, les verres de fluorure sont essentiellement ioniques et constituent une classe de verre à part entière¹⁵⁰. Grâce à ce caractère ionique, leur énergie de phonon est plus faible que celle de la silice, ce qui leur permet de transmettre la lumière du visible à l'infrarouge moyen jusqu'à 7 µm selon la composition du matériau (voir Figure I-41-(a))¹⁵¹.

Les verres ZBLAN sont les verres de fluorure fluorozirconate les plus étudiés dans la littérature¹⁵². Classés parmi les verres mous, ils possèdent des températures caractéristiques particulièrement basses. Malgré des efforts de recherche considérables, seule une minorité de systèmes de verre est parvenue à maturité pour des applications pratiques. Il a fallu beaucoup de temps pour produire des fibres stables et manipulables. Ces fibres se caractérisent par une longueur limitée à quelques dizaines de mètres. La perte la plus faible mesurée sur des verres ZBLAN est rapportée en 1993 par Szebesta et al. sur une fibre de 60 m de long¹⁵³. Ils ont rapporté une valeur de 0.45 dB.km⁻¹ à 2.3 µm. Cependant, les extrapolations théoriques des fibres de fluorure prédisent

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

une valeur 10 fois inférieure à celle de la silice, d'environ 0.001 dB.km^{-1} à $2.55 \mu\text{m}$ ¹⁵⁴. En effet, la synthèse de ces verres nécessite un processus rigoureux pour limiter toute contamination par l'eau ou d'autres contaminants pour réduire le niveau de contaminants à moins de quelques ppb massiques. Cela rend le processus de synthèse complexe et coûteuse¹⁵⁰.

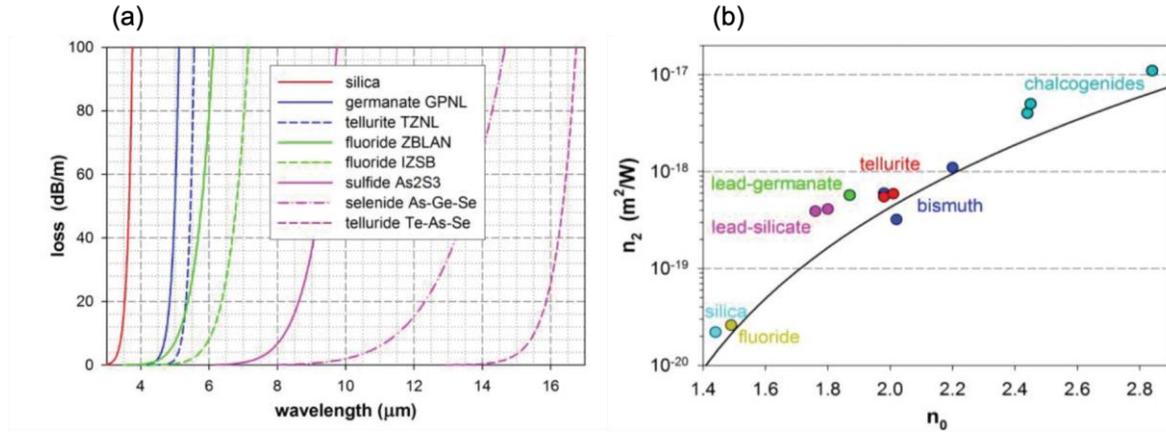


Figure I-41: seuil multiphonon et indice de réfraction linéaire n_0 et non linéaire n_2 de divers verres¹⁵⁵.

Les verres fluorés sont propices à la dévitrification qui exige un refroidissement rapide du verre lors de l'étape de fibrage. Cette caractéristique découle de la faible viscosité du verre à l'état fondu, qui rend certaines compositions inadaptées à l'étirage de fibres. Les propriétés mécaniques, la durabilité chimique et la toxicité de ces verres posent également des problèmes importants.

VI.2. Fibres et verres de chalcogénure

Les verres de chalcogénure constituent également une classe de verre en soi. Ils sont composés d'anions chalcogènes tels que le soufre, le sélénium et le tellure. Les éléments du verre sont reliés par des liaisons relativement covalentes et des interactions de Van der Waals. La plage de transmission avantageuse des verres de chalcogénure peut s'étendre jusqu'à $20 \mu\text{m}$ pour les tellurures. En raison de leur composition riche en anions fortement chargés, ces verres présentent des indices de réfraction linéaires et non linéaires élevés, mis en évidence dans la Figure I-41-(b)^{156,157}. Cette caractéristique permet l'utilisation de ces verres dans diverses applications telles que les capteurs biologiques, les amplificateurs optiques, la génération de supercontinuum, le gain Raman, etc^{157,158}.

Parmi les verres chalcogénures, les verres As₂S₃ ont fait l'objet d'une grande attention dans la littérature⁸⁴. Ils possèdent des températures caractéristiques comparativement basses. Les verres As₂S₃ offrent une stabilité et une durabilité accrues, ainsi qu'une sensibilité réduite à l'humidité. En termes de capacité de dopage, malgré des recherches considérables sur les lasers et les amplificateurs utilisant des verres chalcogénures dopés avec des ions de terres rares^{159,160}, ses rendements et les puissances de sortie obtenus restent relativement modestes. Les propriétés mécaniques, les pertes optiques, la stabilité contre la dévitrification, les forts effets non linéaires indésirables (attribués à leur indice de réfraction élevé) et la toxicité restent des obstacles pour beaucoup d'applications^{159,154}.

VI.3. Fibres et verres à bases d'oxydes lourds

Les verres d'oxydes lourds possèdent des énergies de phonon comprises entre 235 cm^{-1} et 900 cm^{-1} , ce qui est notamment en dessous de l'énergie de phonon des verres de silice (1100 cm^{-1})^{161,162}. Cette caractéristique

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

inhérente confère à ces verres une fenêtre de transmission étendue dans l'infrarouge moyen atteignant jusqu'à 7 μm . Les verres d'oxydes lourds présentent un indice de réfraction supérieur à celui des verres de fluorure, se situant entre les verres de silice et les verres de chalcogénure. L'un de leurs principaux avantages réside dans l'amélioration de la durabilité chimique et de la stabilité thermique par rapport aux verres de fluorure et de chalcogénure ¹⁶³.

3.A. *Fibres et verres de tellure*

Comparés à d'autres verres d'oxydes lourds, la plupart des verres à base d'oxyde de tellure présentent des températures caractéristiques plus basses (T_g , T_c) et une dureté relativement faible. Des efforts de recherche considérables ont été consacrés à l'identification des compositions plus stables vis-à-vis de la cristallisation. Par exemple, il a été démontré que l'incorporation ou la substitution de La_2O_3 , GeO_2 et Y_2O_3 dans les verres TZN améliorerait la stabilité du verre et permettait la fabrication de préformes microstructurées ^{164,165}. La faible température de ramollissement des verres tellurite ($< 1000^\circ\text{C}$) les rend aptes à l'extrusion ainsi qu'à diverses méthodes de moulage plus complexes ^{166,167}. La Figure I-42-(a) et (b) montre des images des fibres $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{La}_2\text{O}_3$ (TZL) obtenue par la technique coulée dans un moule et barreau-dans-tube ¹⁶⁸. D'autres systèmes, présentant une plus grande stabilité contre la dévitrification que les verres TZN, ont également été explorés. En particulier, les verres et les fibres à base de tellure et d'oxyde de tungstène ($\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$) ont donné des résultats prometteurs ¹⁶⁹.

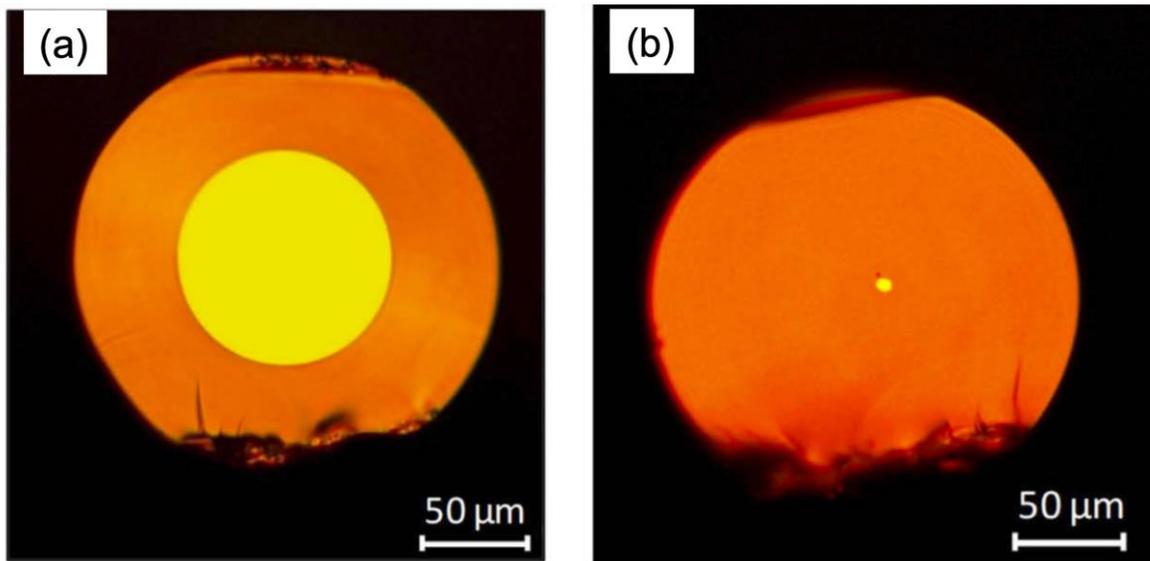


Figure I-42: Image de microscope optique d'une fibre $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{La}_2\text{O}_3$ (TZL) (a) monomode et (b) multimodes à saut d'indice ¹⁶⁸.

3.B. *Fibres et verres de germanium*

Les verres à base de germanium constituent une autre famille de verres d'oxydes lourds. Ces verres sont intéressants, car leurs propriétés mécaniques, thermiques et chimiques avantageuses s'approchent de verres silicates. En outre, leur transmission est étendue dans l'infrarouge en raison de la faible énergie de phonon de l'oxyde de germanium ¹⁷⁰. Ces caractéristiques en font de bons candidats pour des applications dans

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

l'infrarouge moyen telles que les lasers à fibre de haute puissance vis-à-vis d'autres de verre telles que les verres fluorés, les tellurites et les chalcogénures ¹⁵⁵.

Les verres à base de germanium présentent des similitudes structurales avec les oxydes de silicium, car les atomes de germanium et de silicium appartiennent à la même colonne du tableau périodique. L'atome de germanium présente une électronégativité supérieure à celle de son homologue de silicium, ce qui confère un caractère plus ionique à la liaison Ge-O par rapport à son homologue Si-O. Comme dans le verre de silice, l'unité structurale des verres germanates est un site tétraédrique de la forme GeO₄. La revue de Micoulaut résume les différences structurales entre les deux oxydes ¹⁷¹. Le Tableau I-3 donne un aperçu des principaux paramètres structurels de ces oxydes. En général, chaque atome de germanium occupe un environnement tétraédrique, bien qu'il puisse facilement passer à une coordination 6 dans des conditions spécifiques. Il convient de noter que les atomes de silice, par opposition, ne prennent des sites octaédriques que dans des conditions de pression extrêmement élevées ¹⁷¹.

Tableau I-3: les paramètres structurales clés des oxydes GeO₂ et SiO₂ ⁴⁴.

Les oxydes	Courte distance		Distance moyenne
	La distance l _{x-o}	L'angle de liaison ψ_{o-x-o}	L'angle de liaison ϕ_{x-o-x}
SiO ₂	1.62 Å	109.5 °	150 °
GeO ₂	1.74 Å	106 ° - 113 °	121 ° - 147 °

De nombreuses recherches sont menées sur des systèmes binaires, ternaires et multicomposants d'oxyde de germanium avec des ions alcalins, alcalino-terreux ou de terres rares et d'autres oxydes tels que Al₂O₃, PbO, Bi₂O₃, etc ¹⁷⁰. En fonction de la température de transition vitreuse T_g, les verres à base de germanium sont divisés en deux catégories : les verres germanates à haute température et les verres germanates à basse température.

Les systèmes de verre germanate de plomb (GeO₂ - PbO) sont parmi les verres les plus abordés dans la littérature ¹⁷². L'incorporation de plomb sert à améliorer la stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation ($\Delta T = T_x - T_g$) et à élever l'indice de réfraction, tout en préservant simultanément leurs caractéristiques de transmission étendue dans l'infrarouge ¹⁷⁰. Les températures de fusion et de transition vitreuse T_g sont généralement plus faibles que celles d'autres compositions de verre germanate (par exemple, GeO₂ - SiO₂, BaO - GeO₂ - Ga₂O₃...). Ces verres présentent une énergie de phonon d'environ 800 cm⁻¹, comparable à celle observée dans les verres tellurites. Ils présentent également une stabilité thermique et mécanique supérieure à celle des tellurites, ce qui en fait de bons candidats pour la conception de lasers à fibre ¹⁷³. Des fibres sont étirées avec une composition de (65 - x) GeO₂ - (40 - x) PbO - (10 - x) Na₂O (mol%) ¹⁷⁴. Des oxydes modificateurs comme l'oxyde de gallium et l'oxyde de lanthane améliorent les propriétés thermiques de ces verres vis-à-vis de la cristallisation et rendent le verre plus facilement fibrable ^{173,175}.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

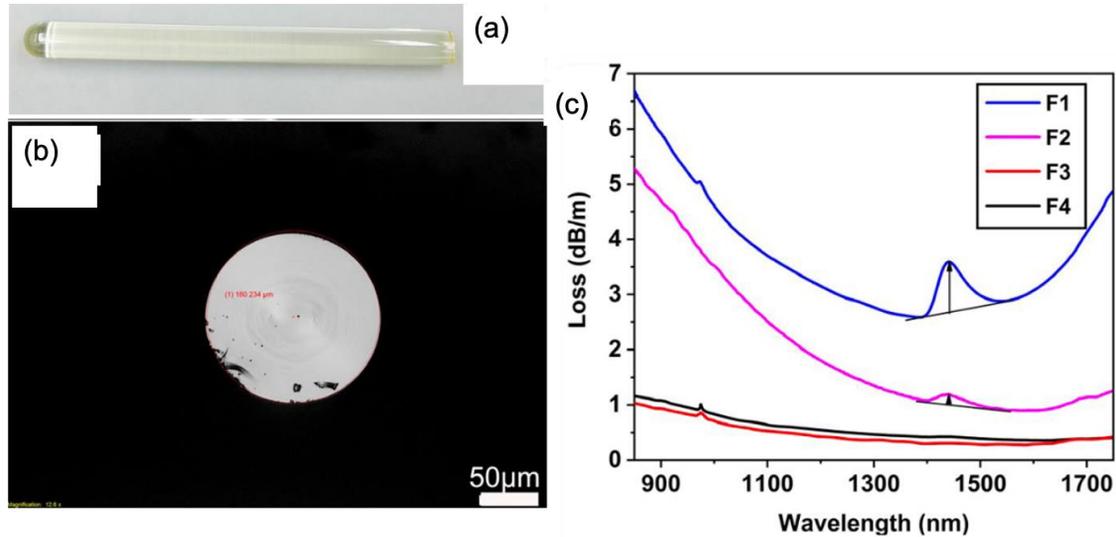


Figure I-43 : (a) Photos de la préforme extrudée et (b) de la section transverse de la fibre de verre en germanate de plomb obtenu par extrusion. (c) Spectres de perte des fibres fabriquées ⁷³.

Des travaux récents ont porté sur l'optimisation des conditions de fabrication des verres $\text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ (GPGN). La déshydratation et la diminution de la concentration des groupements hydroxyles OH sont obtenues sous atmosphère contrôlée lors de la synthèse du verre et le fibrage. Une fibre est ainsi produite à partir d'une préforme obtenue par extrusion (voir Figure I-43-(a) et (b)) avec une perte d'environ $0.3 \text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$ à $1.55 \mu\text{m}$ (voir Figure I-43-(c)) ^{176,177}.

VI.4. Fibres et verres gallo - germanates de baryum (BGe)

Par rapport aux verres germanates de plomb, les verres gallo - germanates de baryum BGe ($\text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$) sont caractérisés par une T_g élevée ($> 500 \text{ }^\circ\text{C}$). La stabilité de ces verres vis-à-vis de la vitrification est bonne, ce qui permet de produire des pièces de grande dimension et de formes complexes à l'aide des techniques de synthèse conventionnelles. La Figure I-44 montre une fenêtre de 46 cm de diamètre et un dôme de 8 cm obtenu en utilisant un verre BGe ^{18,178}. L'introduction de l'oxyde de gallium permet d'augmenter les propriétés du verre telles que l'indice de réfraction, l'extension de la fenêtre de transmission et d'augmenter la dureté du verre. Dans ces compositions, l'oxyde de gallium se comporte comme un oxyde intermédiaire, avec la capacité d'adopter une coordination variable en fonction de la configuration. Parallèlement, le choix de l'oxyde de baryum permet de préserver l'étendue de la fenêtre de transmission et le domaine vitreux de ces verres ¹⁷⁹.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

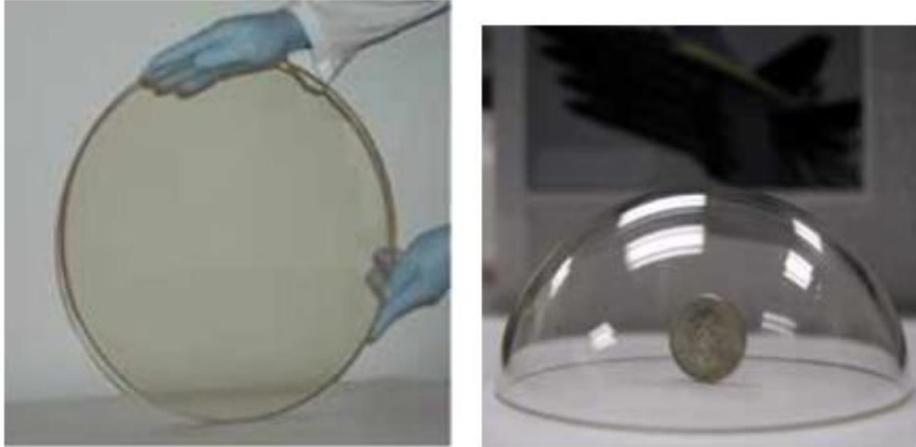


Figure I-44: Verre BGe ($\text{BaO} - \text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3$) sous forme (à gauche) de fenêtre d'environ 46 cm de diamètre et (à droite) sous forme de dôme d'environ 8 cm de diamètre ¹⁸.

Néanmoins, les verres du système gallo - germanate présente un phénomène de cristallisation au cours du procédé de fibrage par la technique de l'étirage de préforme. Cela limite l'utilisation de ce dernier malgré ses propriétés thermiques et mécaniques supérieures à celles des verres germanates de plomb ^{99,16}.

En 2015, Wen et al. ont développé une fibre BGe multimode à saut d'indice de diamètre de cœur égal à 8 μm . cette fibre était dopée au Tm^{3+} ¹⁸⁰. Ensuite, en 2016, ils ont fabriqué une autre fibre présentant une concentration de dopant Tm^{3+} substantielle de 1.8 mol% (voir la Figure I-45-(a)) ²⁶. Dans leur étude, Wen et al. ont introduit des ions terre rare trivalents (Y_2O_3 et La_2O_3) dans le système BGe (voir la Figure I-45-(b) et (c)) qui permettent de limiter le processus de cristallisation. L'ajout de Y_2O_3 et La_2O_3 conduit à une augmentation de la température de transition vitreuse T_g , et des autres propriétés rhéologiques de verre.

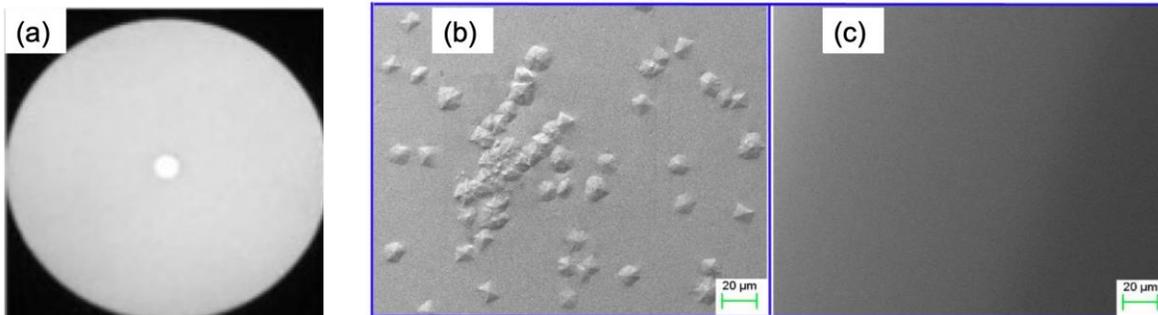


Figure I-45: (a) Une image MEB de la section de la fibre cœur-gaine. Image MEB de surfaces de verre (b) BGe et (c) BGe avec le couple (La_2O_3 et Y_2O_3) ²¹.

En 2019, Kochanwicz et al ont développé une fibre BGG à double gaine dopée avec 0.7 mol% de Tm_2O_3 et 0.15 mol% de Ho_2O_3 ¹⁸¹. Ensuite, un laser à fibre est conçu à 2070 nm avec une puissance laser égale à 145 mW et une efficacité de pente de 4.7%. Dans cette étude, la composition de la gaine est un composé $44 \text{SiO}_2 - 8 \text{Al}_2\text{O}_3 - 15 \text{B}_2\text{O}_3 - 16 \text{PbO} - 12 \text{Na}_2\text{O} - 5 \text{K}_2\text{O}$.

4.A. Relations structure – propriétés

Le verre BGe est formé par l'alternance de polyèdres oxygénés de germanium et de gallium liés par les sommets. Les ions de germanium occupent des sites tétraédriques sous la forme de $[\text{GeO}_4]$. Les ions de gallium

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

occupent des sites tétraédriques $[\text{GaO}_4]^-$ et/ou octaédrique $[\text{GaO}_6]$ (voir la Figure I-46) selon la composition du verre ¹⁸². Des mécanismes de compensation par les ions Ba^{2+} sont nécessaires pour compenser la charge négative des tétraèdres $[\text{GaO}_4]^-$. En fonction du rapport $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{BaO}$, la structure de la matrice change et donc ses propriétés ^{183,184,17}.

Guérineau et al. ont montré l'effet de la substitution de potassium par le baryum sur la cinétique de cristallisation des verres BGe. La cristallisation apparaît précocement lors de la diminution de la concentration en oxyde de baryum ¹⁸⁵. Cela est attribué aux changements structuraux liés à la substitution du potassium par le baryum et la présence en forte quantité de gallium en sites octaédriques. La présence de gallium en coordinance 6 déstabilise la matrice et favorise la cristallisation de surface ¹⁸⁶.

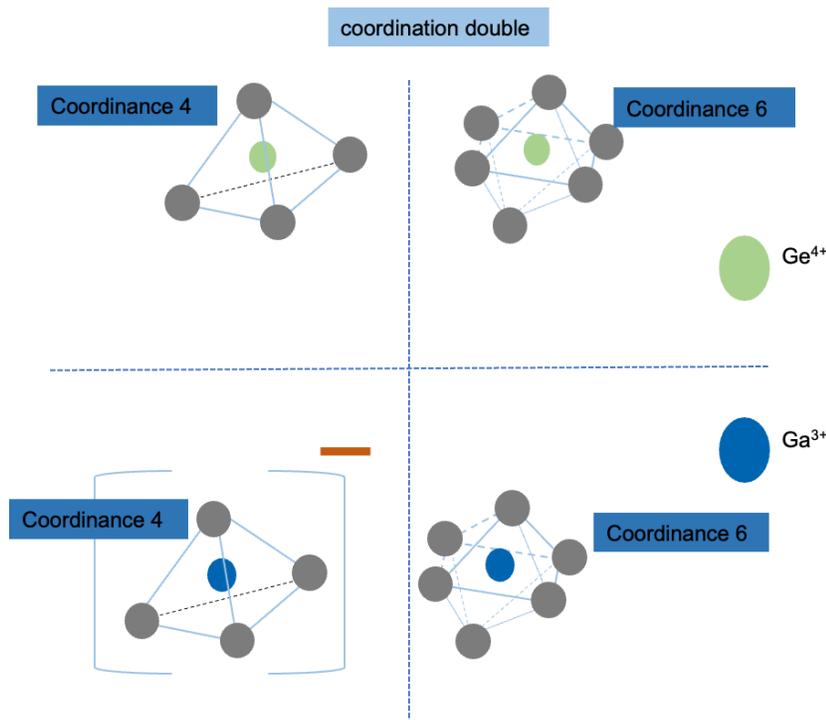


Figure I-46: Représentation des unités structurales de l'oxyde de germanium et de gallium en coordinance 4 sous forme de tétraèdre et en coordinance 6 sous forme d'octaèdre.

Lorsque le rapport $\text{BaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1$, le réseau est formé par des anneaux ou des enchainements de $[\text{GeO}_4]$ et $[\text{GaO}_4]^-$. Il y a suffisamment de Ba^{2+} pour compenser la charge négative des tétraèdres de gallium. Comme montre la Figure I-47, indépendamment de rapport $\text{BaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$, la diminution de la concentration en germanium entraîne une augmentation de la T_g , de la densité, de la viscosité et de l'indice de réfraction. Pour des rapports $\text{BaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 > 1$ l'abondance d'ions Ba^{2+} prévaut, provoquant ainsi la dépolymérisation du réseau par la création d'oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de germanium. Ces modifications structurales conduisent à la diminution des températures caractéristiques tel que la T_g , mais également d'autres propriétés physico-chimiques comme la densité, etc. Inversement, lorsque le rapport $\text{BaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 < 1$, les ions Ba^{2+} sont insuffisants pour compenser la charge négative des tétraèdres $[\text{GaO}_4]^-$. Pour compenser leur charge, les sites du gallium changent leur coordinance de 4 en 5 et 6 et tendent à partager des arêtes ou des faces ¹⁸².

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

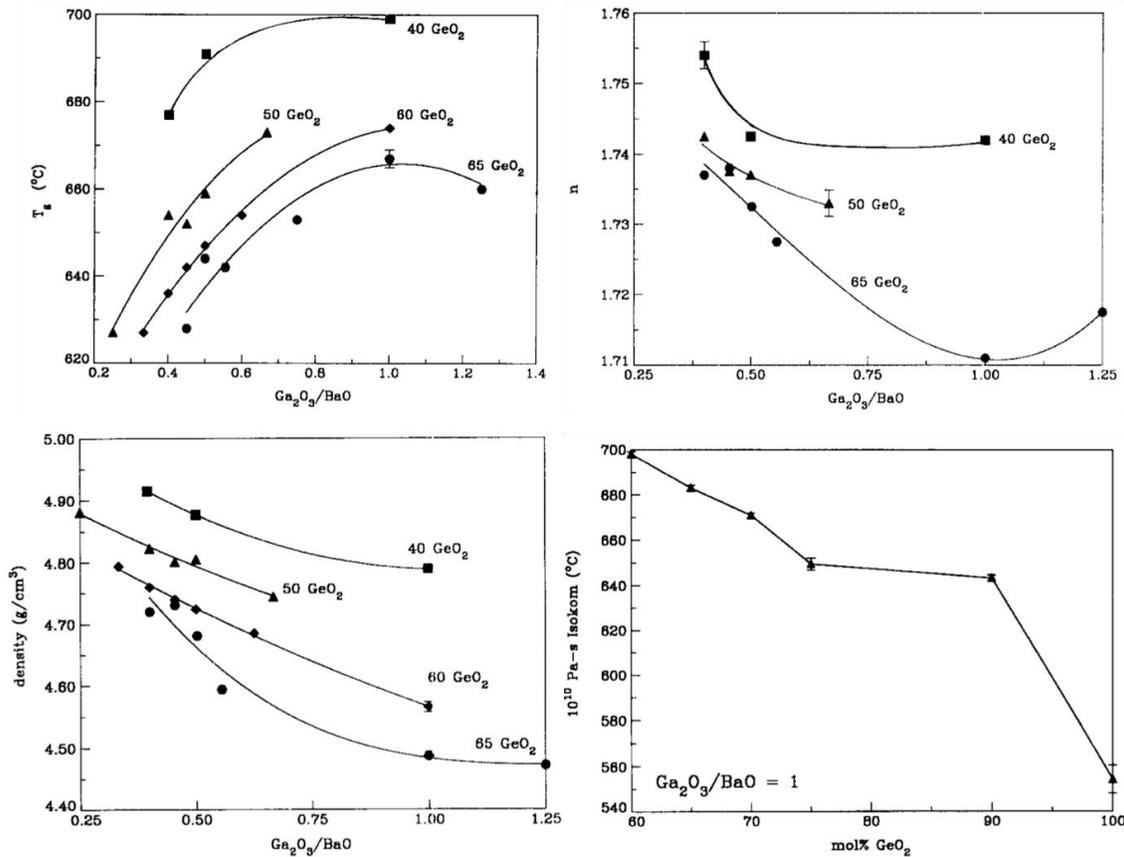


Figure I-47: La température de transition vitreuse T_g , l'indice de réfraction n , la densité et la viscosité en fonction de rapport $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ et la concentration de GeO_2 dans le verre gallo-germanate de baryum (BGe)

17.

La durabilité chimique dans l'eau du verre BGe augmente avec la diminution de la concentration de germanium dans le réseau. En effet, l'augmentation de la concentration de gallium améliore la durabilité chimique par la substitution des tétraèdres GeO_4 par GaO_4 ¹⁷⁹.

Jwell et al. ont estimé les pertes théoriques du système 42.2 BaO - 17.5 Ga_2O_3 - 40 GeO_2 en tenant compte de l'absorption multiphonon et de la diffusion de Rayleigh. Elles sont estimées à $0.012 \text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$ à $3 \mu\text{m}$ ¹⁸⁷. Cette valeur dépend de la concentration en germanium et de la quantité d'oxygènes non-pontants dans la matrice qui affecte la diffusion de Rayleigh. Ces résultats sont attribués à la théorie de « stuffing » sur les verres de silice. En effet, la diminution de la teneur de GeO_2 ou l'augmentation des alcalins crée des intersites plus petits dans la structure et donc une diminution des fluctuations de densité qui affecte la diffusion de Rayleigh¹⁸⁸.

Afin d'améliorer les propriétés du verre BGe, différents éléments sont substitués et/ou ajoutés dans la composition de verre. Parmi ces éléments, on trouve l'oxyde d'indium In_2O_3 ¹⁸⁹. L'introduction d'un élément plus large tel que In^{3+} permet d'augmenter la T_g , la durabilité chimique, la densité et la transmission dans l'infrarouge. En général, l'indium se trouve en coordination 6 dans la matrice au sein de sites octaédriques distordus liés aux tétraèdres $[\text{GeO}_4]$ et $[\text{GaO}_4]$. Lorsque la concentration de In_2O_3 augmente, il devient de plus en plus difficile de contenir les unités octaédriques d'indium et la limite de solubilité de In_2O_3 est atteinte, induisant une forte tendance à une séparation de phase.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Des systèmes BGe ($2\text{GeO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 > 1$) à plusieurs composants sont également explorés¹⁹⁰. Le Ga_2O_3 est substitué par La_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 . Les changements de propriétés associés à chaque ion sont cohérents avec le rôle structural de chaque oxyde. Le Gd_2O_3 et Y_2O_3 agissent comme des modificateurs. Par rapport aux ions alcalins et alcalino-terreux, les ions trivalents ont une forte capacité de réticulation du verre. Cela entraîne des modifications sur les propriétés du verre tels que l'augmentation de la température de transition vitreuse T_g et la viscosité. Al_2O_3 agit comme un intermédiaire en remplaçant les unités $[\text{GaO}_4]$ par des unités $[\text{AlO}_4]$ à liaison beaucoup plus forte. La_2O_3 semble jouer un double rôle, il peut être un compensateur, comme il peut être un modificateur de réseau^{190,191}. Les verres BGe peuvent être également dopés avec des autres ions de terres rares tels que Er^{3+} , Tm^{3+} et Ho^{3+} en fortes concentration pour des applications laser^{192,193,194}.

VI.5. Fibres et verres gallates et germano - gallates de baryum (BGa)

Les verres à base d'oxyde de gallium constituent une autre famille de verres d'oxydes lourds. Ces verres sont caractérisés par une transmission étendue dans l'infrarouge allant de l'ultraviolet jusqu'à $7\ \mu\text{m}$ (voir la Figure I-48-(a)) en raison de l'énergie de phonon de l'oxyde de gallium relativement faible ($650\ \text{cm}^{-1}$) par rapport aux verres germanates ($850\ \text{cm}^{-1}$)¹⁹⁵. L'incorporation de gallium augmente la dureté du verre comme le montre la Figure I-48-(b), améliore sa durabilité chimique et augmente l'indice de réfraction²⁰. Malgré leurs avantages, peu de systèmes vitreux à forte concentration de Ga_2O_3 sont explorés pour l'obtention de fibres optiques. Ceci est dû en majeure partie, pour de nombreuses compositions, à la nécessité d'accéder à des vitesses de refroidissement élevées⁹⁹.

Dans les verres, l'oxyde de gallium est considéré comme un oxyde intermédiaire. Il se trouve généralement sous la forme de tétraèdres $[\text{GaO}_4]$. Cependant, sa présence en coordinence 6 (sites octaédriques) ou 5 (sites fortement déformés) est possible en fonction de sa concentration dans la matrice^{22,182}. La présence de ces structures complexes (sites octaédriques et tétraédriques distordus) rend très difficile l'obtention de verre dans les conditions normales de coulée.

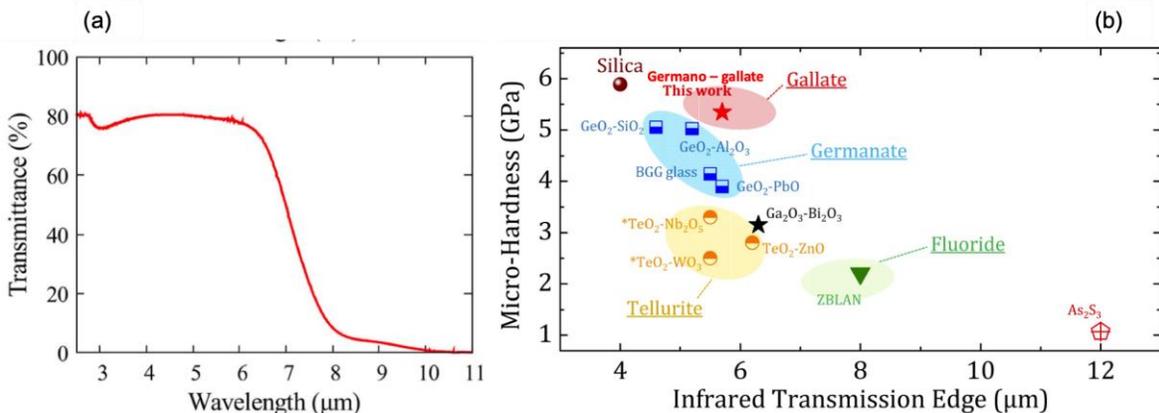


Figure I-48: (a) Spectre de transmission optique du verre 55 La_2O_3 – 45 Ga_2O_3 dans l'infrarouge¹⁹⁵. (b) Mesure de la micro-dureté des verres fonctionnant dans l'infrarouge moyen²⁰.

Des oxydes formateurs comme SiO_2 , GeO_2 , Bi_2O_3 sont ajoutés afin d'améliorer la dévitrification et faciliter l'obtention du verre. Cependant, l'introduction d'ions de faible masse comme le silicium réduit la fenêtre de transmission dans l'infrarouge^{179,196,197}. Des systèmes vitreux sans oxydes formateurs sont également explorés tels que Ga_2O_3 - La_2O_3 - K_2O , Al_2O_3 - Ga_2O_3 , CaO - Ga_2O_3 et CsO - Ga_2O_3 ^{198,199,200,201}. Une étude est réalisée par

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Skopak et al. sur un système riche en gallium ($\text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3$)^{202,182}. La proportion d'oxyde de gallium fluctue entre 30 et 40 % molaires. Des parallèles structurels évidents sont apparus entre ce système et les verres BGe (caractérisés par $2\text{GeO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 > 1$). En effet, l'état de coordination du gallium subit des changements influencés par le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$. Pour des concentrations élevées en gallium, des liaisons de type Ga-O-Ga se forment, rendant le verre de plus en plus compact. Des coordinances 5 ou 6 peuvent apparaître. L'oxyde de gallium joue dans un tel système le rôle de formateur.

Des études sont également menées par Yoshimoto et al. sur un système binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ où les verres sont préparés par la technique de lévitation aérodynamique^{203,195}. La RMN MAS du ^{71}Ga , la diffraction des rayons X à haute énergie, la diffraction des neutrons et les simulations de dynamique moléculaire sont réalisées afin d'analyser les structures locales des verres très riches en oxyde de gallium. Ces études proposent l'existence de gallium en coordination 6 et 5 et/ou des unités de forme tétraédrique sont connectées soit par des faces soit par des arrêtes, avec la probabilité de formation d'oxygènes en tricluster (présence d'oxygènes reliés à trois cations comme montre la Figure I-49). Cependant, ces propositions restent des hypothèses et des études complémentaires sont nécessaires pour les confirmer.

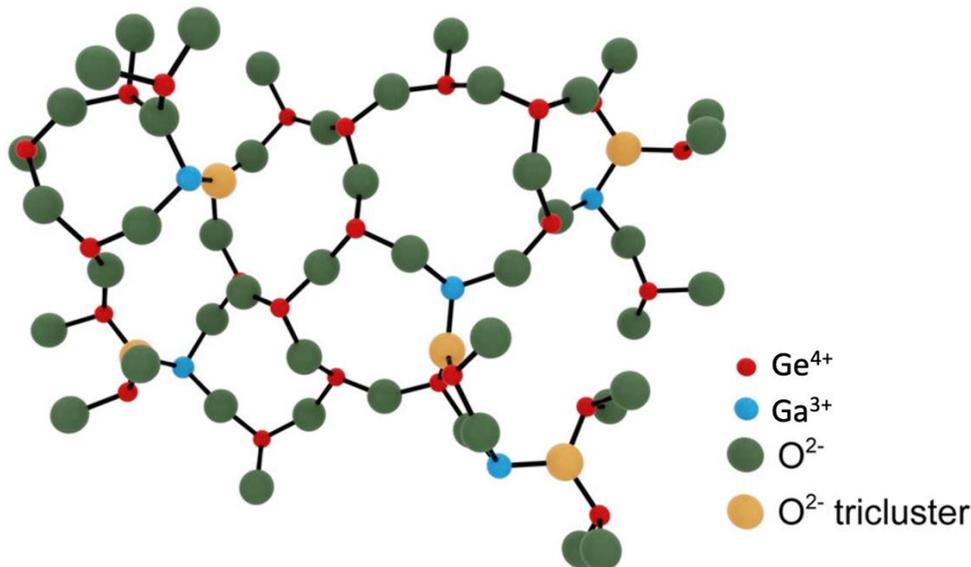


Figure I-49: Dessin de la topologie du réseau dans un verre BGG basé sur l'hypothèse que tous les cations sont en coordination quadruple et qu'une certaine fraction de triclusters d'oxygènes est présente.

La synthèse de verre dans un système contenant un taux élevé d'oxyde de gallium peut être délicate. Même s'il est possible de produire une préforme, la cristallisation pendant le processus de fibrage complique la fabrication des fibres optiques.

Les premières études menées sur des compositions germano-gallates de baryum BGe sont réalisées par Hee et Skopak^{99,204}. Durant leurs travaux de thèse, des ions alcalins (Na_2O et K_2O) sont insérés dans le système $\text{BaO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$. L'insertion des ions K^+ et Na^+ dépolymérise le réseau, abaissent la température de transition vitreuse et augmentent la stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation ($\Delta T = T_x - T_g$). Les tests de fibrage ont montré, cependant, que l'ajout des ions alcalins déstabilise la matrice et favorise la cristallisation de surface, malgré une stabilité thermique supérieure à 100 °C. En utilisant la technique de Wen et al.¹⁹² employés sur les verres gallo - germanates, des fibres germano - gallates monomatériaux ont pu cependant être fabriqués^{20,23,205}. Le remplacement des ions alcalins par Y_2O_3 et La_2O_3 , a permis l'obtention de fibres (monomatériaux) gallates à partir de préformes. Les pertes totales sont estimées à 6 dB.m^{-1} (voir la Figure I-50-(a))²³.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Récemment, Zaiter et al. ont proposé une fibre (mono - matériaux) germano - gallate dont les pertes optiques sont de l'ordre de 3.3 dB.m^{-1} (voir la Figure I-50-(b))²⁰⁵.

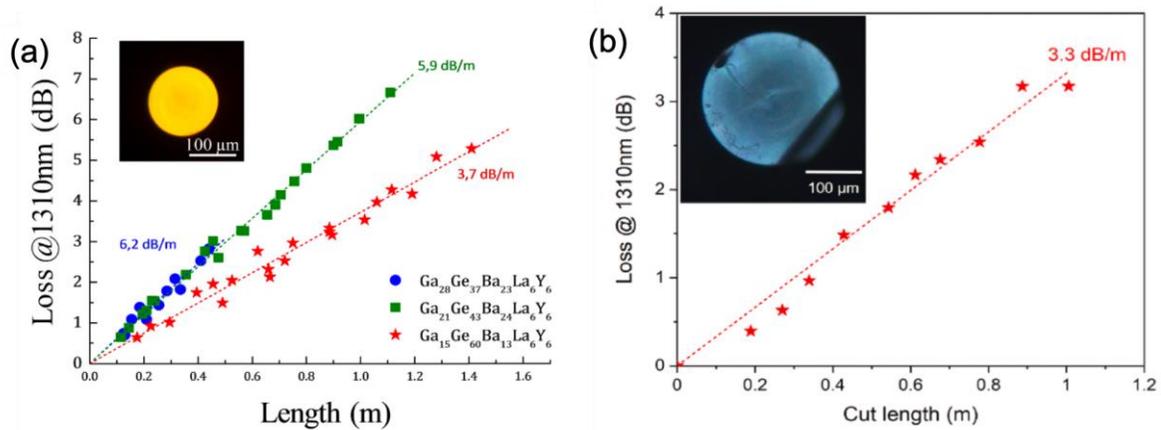


Figure I-50: (a) Mesures de pertes optiques à 1310 nm de compositions 29.6 Ga_2O_3 - 39.1 GeO_2 - 24.3 BaO - 4 Y_2O_3 - 3 Yb_2O_3 avec une image de microscopie optique (MO) de la fibre (section transverse). (b) Mesure de pertes optiques à 1310 nm de la fibre de composition 28 Ga_2O_3 - 37 GeO_2 - 23 BaO - 6 Y_2O_3 - 6 La_2O_3 avec une image de MO de la fibre^{23,205}.

VI.6. Enjeux actuels dans les verres gallo - germanates (BGe) et germano - gallates (BGa)

Cette analyse exhaustive de la littérature a permis une exploration en profondeur de divers verres et fibres spécialisés conçus pour des applications dans l'infrarouge moyen. Le tableau suivant décrit succinctement les principales caractéristiques des verres et des fibres optimisés pour les applications dans l'infrarouge moyen. Comme le montrent les données du tableau, les verres de gallo-germanate BGe apparaissent comme des candidats prometteurs pour les applications dans le domaine de l'infrarouge moyen.

Les verres BGe présentent une température de transition élevée, avoisinant les 700°C , ce qui souligne leur robustesse thermique. En outre, ils présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles des verres mous couramment utilisés dans la fabrication des fibres optiques. Les énergies phonon manifestement faibles inhérentes aux verres BGe leur confèrent une fenêtre de transmission étendue dans le domaine de l'infrarouge moyen. De plus, les verres BGe présentent une résistance à la corrosion qui s'approche de celle des verres silicates. Cet aspect contribue de manière substantielle à leur aptitude à une utilisation prolongée dans des environnements corrosifs. Finalement, Les preuves cumulées recueillies dans le cadre de cette étude confirment la viabilité potentielle des verres BGe au gallo-germanates en tant que candidats de choix pour les applications dans l'infrarouge moyen.

Il est possible améliorer les propriétés mécaniques et optiques, en modifiant le rapport $\text{GeO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$, en passant d'une matrice gallo-germanate (BGe) à une matrice germano-gallate (BGa) tout en conservant une grande capacité de formation du verre. Dans une matrice germano-gallate la coupure multiphonon peut atteindre $7 \mu\text{m}$ et la dureté du verre augmente de 422 Kg.mm^{-2} pour une matrice gallo-germanate à 550 Kg.mm^{-2} pour une matrice germano-gallate. Cette combinaison de propriétés optiques, thermiques et mécaniques exceptionnelles représente une alternative prometteuse pour le développement de fibres robustes fonctionnant dans l'infrarouge moyen. Cela fait de ces verres un candidat de choix, capable de concurrencer les verres fluorés ou les verres non-silice les plus avancés.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Cependant, en raison du manque de maîtrise du processus de fabrication des fibres BGe et BGa, il a fallu trente ans pour produire la première fibre cœur - gaine. Jusqu'à présent, les caractéristiques des fibres obtenues ne sont pas en mesure d'attendre la qualité optique et la robustesse des fibres fluorées, malgré leurs propriétés intrinsèques.

Tableau I-4: Les propriétés physiques des verres transmettant l'infrarouge, à savoir la température de transition vitreuse (Tg), coefficient de dilatation thermique CTE, module de Young E, coefficient de poisson α , durée, fenêtre de transmission, indice de réfraction n, perte théorique et les pertes de fibre optique.

Propriétés	Silice SiO ₂ 154	ZBLAN ZrF ₄ – BaF ₂ 154	Chalcogénure As ₂ S ₃ 206, 207	tellurite TeO ₂ 208, 209, 210	BGG GeO ₂ 17, 18	GGB Ga ₂ O ₃
Propriétés physique						
Température de transition Tg (°C)	1175	259	197	299	700	698
Coefficient de dilatation thermique CTE (10 ⁻⁶ C ⁻¹)	0.55	17.2	21.4	17	7.2	6
Propriétés mécanique						
Module de Young (GPa)	72.2	52.7	16	34	63	--
Coefficient de poisson	0.17	0.31	0.24	0.26	0.3	--
Dureté (Kg.mm ⁻²)	600	225	160	296 - 336	422	550
Propriétés optique						
Fenêtre de transmission (μm)	0.19 - 4	0.2 - 8	0.55 – 12	0.4 – 6.5	0.28 – 5.5	0.28 - 6
Indice de réfraction	1.46	1.5	2.4	2.03	1.7 (n ₁₅₅₀)	1.7 (n ₁₅₃₈)
Perte estimée dB.Km ⁻¹	0.14 (1.55 μm)	0.001 (2.55 μm)	0.005 (4.34 μm)	0.0035 (3.02 μm)	0.01 (3 μm)	--
Perte optique dans la fibre dB.km ⁻¹	0.16 (1.55 μm)	0.45 (2.3 μm)	12000 (1.55 μm)	300 (1.55 μm)	--	3300 (1.3 μm)

En effet, seuls quelques mètres de fibre gallo-germanate sont utilisés pour un laser à fibre avec un puissance faible. La puissance maximale de la fibre conçue est d'environ 140 mW pour une longueur de fibre égal à 9.7 cm^{26,211}. En ce qui concerne le verre germano – gallate, jusqu'à présent, il n'est pas possible de produire des fibres cœur - gaine. Seules des fibres mono-matériaux avec des pertes optiques élevées sont produites. La valeur la plus faible rapportée à ce jour est égale à 3 dB.m⁻¹ à 1310 nm. Ceci est dû à plusieurs facteurs, les plus déterminants étant la cristallisation de surface (voir la Figure I-51-(a) et b)) et la qualité optique de la fibre tous deux liées à la technique de fabrication.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

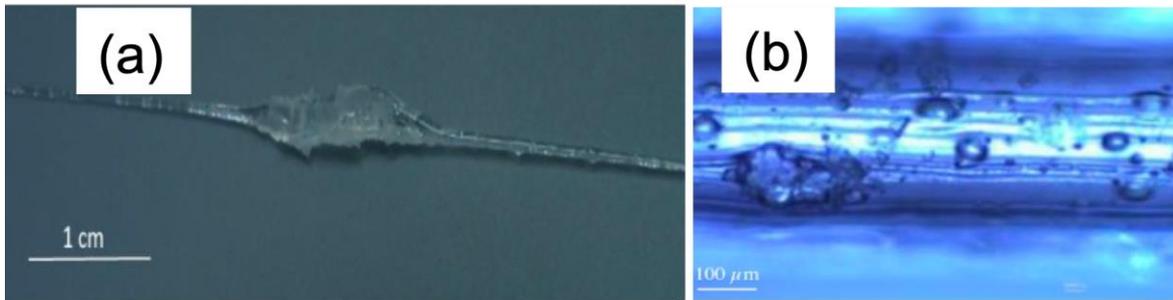


Figure I-51: Observation au microscope optique de la fibre (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{K}_2\text{O}$ et (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$ montrant l'état de surface de ce dernier et la présence des cristaux en surface ^{99, 204}.

Comme montre la Figure I-52, des absorptions extrinsèques peuvent se produire dans la bande optique utile du verre. Ces absorptions sont généralement attribuées à plusieurs facteurs tels que la présence de métaux de transition dans les précurseurs, la contamination d'impuretés par le creuset lors de la synthèse, des contaminations d'eau sous forme de groupements hydroxyles OH dont la bande d'absorption principale est située autour de $3 \mu\text{m}$, et une autre bande, située autour de $4.2 \mu\text{m}$, probablement liés aux modes vibrationnels fondamentaux des liaisons Ge – O- H.

Le mauvais choix de la température de fusion et de la viscosité du verre lors de la synthèse peut générer des zones de variation de la densité du verre en créant des « striae ». Ceci peut entraîner une variation de l'indice de réfraction « effet sirop » ce qui affecte énormément la qualité optique de la fibre. En outre, les inclusions et les bulles à l'intérieur de la préforme agissent comme des agents de cristallisation dans le processus de cristallisation de la surface. Cela fragilise la fibre et augmente ses pertes optiques, la rendant difficile à manipuler et à utiliser comme fibre laser. La mauvaise qualité de la surface de la fibre peut grandement affecter ses propriétés mécaniques. En effet, les contraintes résiduelles lors de la coulée, les rayures et les porosités de surface dégradent la résistance mécanique du verre.

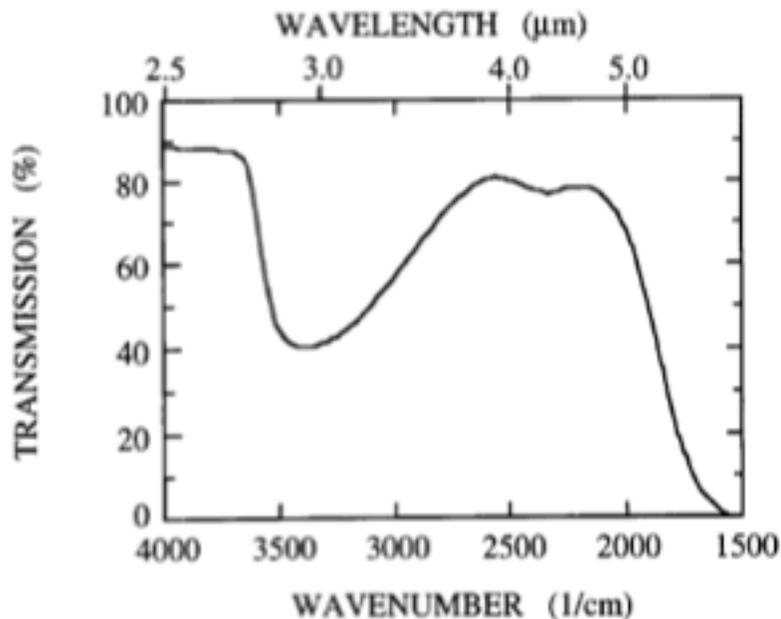


Figure I-52: Fenêtre de transmission de verre gallo – germanate entre $2.5 \mu\text{m}$ et $5.5 \mu\text{m}$ avec la présence de bandes d'absorption vers $3 \mu\text{m}$ et $4.2 \mu\text{m}$ liées à la présence de groupements hydroxyles ¹⁷⁹.

Chapitre I : Généralités : verres et fibres pour la fabrication des laser à fibre opérant dans l'infrarouge moyen

Conclusion

La première partie de ce chapitre a porté sur les fondements théoriques de la transition vitreuse, ainsi que sur les conditions nécessaires à l'obtention du verre. Les théories structurelles, la cinétique de cristallisation et la viscosité sont discutées. Cette section a permis également de présenter les principes fondamentaux régissant le fonctionnement des fibres optiques. Le classement par catégories des fibres optiques en fonction de leurs caractéristiques opto-géométriques, de leurs caractéristiques de propagation et de leurs propriétés de guidage est présenté. Les principales sources d'atténuation du signal lumineux sont discutées, avec une attention particulière portée à l'influence de la contamination par les groupements OH. Les méthodes et les stratégies employées pour la déshydratation des verres d'oxyde lourd sont présentées. Par la suite, l'analyse bibliographique s'est orientée vers un examen détaillé des verres et des fibres dotés d'une transparence dans l'infrarouge moyen. Les avantages et les inconvénients inhérents aux divers systèmes de verre sont exposés. Cette évaluation approfondie a mis en évidence les caractéristiques intrinsèques des verres germano-gallates (BGa) et de gallo-germanates (BGe) et celles de verres de chalcogénure, de fluorure, de tellure ou d'autres verres d'oxydes lourds (germanate de plomb). L'examen a abouti à une juxtaposition intéressante de ces systèmes de verre, mettant en lumière leurs forces et leurs faiblesses respectives. En conclusion, les enjeux relatifs à la production des verres gallo-germanates et germano-gallates sont exposés. Ces éléments ont permis de délimiter les principaux défis que le travail de thèse propose de résoudre.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG & Premiers tests de fibrage

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Introduction

Au cours de la dernière décennie, les compositions vitreuses du système $\text{BaO} - \text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2$ (BGG) ont reçu une attention croissante pour le développement de fibres optiques robustes pour l'infrarouge moyen (MIR) ^{20,21,23,26,181}. En effet, les verres BGG ont non seulement une faible énergie de phonon ($\approx 830 \text{ cm}^{-1}$), mais aussi une température de transition vitreuse élevée ($\approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$), une solubilité élevée des terres rares ($\approx 10^{21} \text{ ions.cm}^{-3}$) et des propriétés mécaniques proches de celles de la silice en termes de module d'élasticité ($\approx 70 \text{ GPa}$) et de dureté ^{17,19,20,25,99,178,188,212,213}. Cette combinaison de propriétés optiques, thermiques et mécaniques est prometteuse pour l'élaboration de fibres optiques robustes pour des applications dans l'infrarouge moyen allant jusqu'à $3.5 \mu\text{m}$. Ainsi, les verres BGG tels que les verres gallo-germanates de baryum (BGe) et plus particulièrement les verres germano-gallates (BGa) de baryum apparaissent comme des concurrents de premier plan capables de rivaliser avec l'efficacité des verres dits « mous », notamment les verres de fluorure.

La fabrication de fibres de verre BGG à partir du processus de « préforme – vers - fibre » est confrontée à un problème majeur de cristallisation de surface ^{23,99}. D'autre, par rapport aux verres de silice, les verres BGG possèdent une plage de travail restreinte en raison de leur variation rapide de viscosité en fonction de la température ^{23,99}. Ainsi, la fabrication des préformes devient plus compliquée.

Les premières recherches sur les fibres BGG se sont concentrées sur compréhension de l'origine de la cristallisation de surface et sur l'adaptation de la composition du verre ^{22,23,204}. L'intégration d'ions alcalins, tels que Na^+ et K^+ , a permis d'augmenter la stabilité thermique du verre (ΔT , la différence entre la température de cristallisation initiale T_x et la température de transition vitreuse T_g), mais a paradoxalement favorisé la cristallisation de surface pendant la transition préforme - fibre (voir Figure II-1-(a) et (b)) ^{22,23}. Ce phénomène est attribué à la mobilité ionique accrue des ions alcalins par rapport aux autres ions constituant le système vitreux (Ga, Ge) ^{22,185}. Une étape importante est franchie par Wen et al. ^{21,26}, qui, en introduisant des oxydes de terres rares (oxyde de lanthane et d'yttrium), ont réussi à produire des fibres optiques BGe. L'introduction d'oxydes de lanthane et d'yttrium à entrainer l'augmentation de la température de transition vitreuse, l'indice de réfraction et du coefficient de dilatation thermique. Néanmoins, le mécanisme exact qui sous-tend l'augmentation de la stabilité thermique du verre pendant l'étirage de la fibre n'est pas compris.

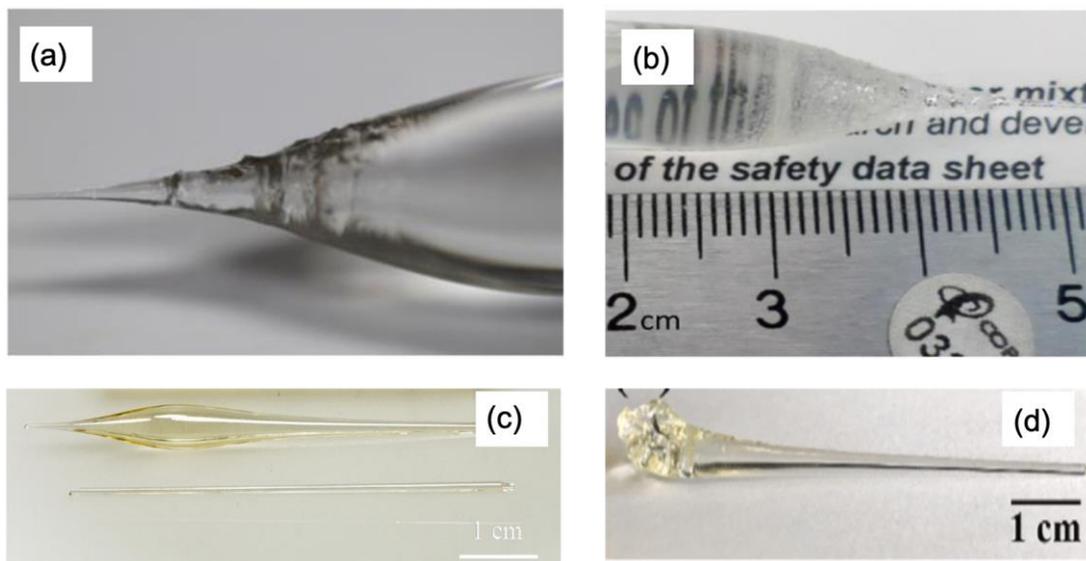


Figure II-1: Photographies de nez et gouttes des préformes : (a) BGa - $\text{NaO}_{1/2}$ ²⁰⁴, (b) BGa - $\text{KO}_{1/2}$ ⁹⁹, (c) BGa - $\text{LaO}_{3/2} - \text{YO}_{3/2}$ ²³ et (d) BGa - $\text{KO}_{1/2} - \text{YO}_{3/2}$ ²⁰⁵.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Skopak et al. ont entrepris une analyse de la cinétique de cristallisation dans le système $\text{BaO} - \text{GeO}_2 - \text{GaO}_{3/2} - \text{KO}_{1/2}$. Ils ont révélé une superposition des phénomènes de croissance et de nucléation ²². Dès 750 °C (en dessous de la température de fibrage), ils ont mis en évidence la croissance en surface du verre des phases de type-zéolite telles que KaGaGeO_4 et BaGa_2O_4 .

Sur la base de ces observations, Guérineau et al. ont mené des expériences de fibrage à partir de composition comportant un pourcentage équimolaire d'oxydes de lanthane et d'yttrium. Ces expériences ont permis d'obtenir des fibres BGe exemptes de cristaux (voir Figure II-1-(c)) ²³. Des contributions récentes de Calzavara et al. ont montré que la seule addition d'oxyde d'yttrium ralentit le processus de cristallisation de surface. Cette approche est corroborée par Zaiter et al. qui sont parvenus à produire une fibre BGe mono-matériau avec la présence d'oxydes d'yttrium et d'ytterbium (voir Figure II-1-(d)) ²⁰⁵.

I. Éléments bibliographiques

Afin de mieux comprendre l'influence de l'introduction d'éléments de terres rares (TR) sur les propriétés des verres gallo-germanates de baryum (BGe) et germano-gallates de baryum (BGa), il est essentiel de commencer par élucider la structure du verre BGG. Cette structure se présente essentiellement comme une séquence interconnectée de tétraèdres de germanium et de gallium, liés par les sommets. Le rôle des ions baryum consiste à maintenir l'équilibre des charges en compensant la charge négative des tétraèdres de gallium. Les ions baryum excédentaires, non impliqués dans le mécanisme de compensation du gallium, engendrent une dépolymérisation au sein du réseau de verre gallo-germanate/germano-gallate avec la formation d'oxygènes non-pontants (NBO) situés sur les tétraèdres de germanium.

Il existe peu d'études approfondies visant à comprendre les effets des ions TR, tels que le lanthane et l'yttrium, sur la structure de verre BGG et leurs propriétés physico-chimiques ^{23,190,191,205,214}. Jewell et al. ont entrepris une étude sur les conséquences de la substitution de l'oxyde de gallium par des ions TR trivalents, tels que les oxydes d'yttrium, de gadolinium et de lanthane ¹⁹⁰. Les résultats mettent en évidence une interaction complexe, dans laquelle les ions gadolinium et yttrium jouent le rôle de modificateurs de réseau vitreux en raison de leur intensité de champ (CFS) élevée. Il convient toutefois de noter que ces ions TR diffèrent des modificateurs de verre traditionnels tels que les ions alcalins et alcalino-terreux. Leur incorporation entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse et de la viscosité. L'introduction de l'oxyde de lanthane est étudiée par Hwa et al. sur les verres de gallo-germanate de lanthane. Dans leurs travaux les ions La^{3+} compensent la charge négative des tétraèdres de gallium pour un rapport Ga/La supérieur à l'unité ²¹⁵. Des recherches récentes menées par Calzavara et al. proposent que les ions La^{3+} jouent à la fois le rôle de compensateur et de modificateur dans les verres BGa, en fonction des rapports Ga/Ge et $(2\text{Ba} + 3\text{La})/\text{Ga}$. ¹⁹¹. Cependant il convient de noter que dans le système $\text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2 - \text{BaO} - \text{LaO}_{3/2}$ plusieurs phases cristallines peuvent se former (voir la Figure II-2), et l'introduction de lanthane peut induire une forte cristallisation de phases type-langasite par exemple ²⁴. Étant donné le succès de la production de fibres de verre BGG par l'ajout d'oxyde d'yttrium seul, nous avons cherché à élucider son rôle en tant qu'agent "anti-cristallisation" ²⁰⁵. Pour mieux comprendre l'effet de l'incorporation d'yttrium sur le verre BGG et son influence sur la cinétique de cristallisation, une enquête détaillée est menée. Cette étude comprenait une analyse complète de l'évolution des propriétés optiques, thermomécaniques, physico-chimiques et thermiques de verre en fonction de l'incorporation d'yttrium. En outre, elle est complétée par un examen approfondi de la structure locale du verre BGG.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

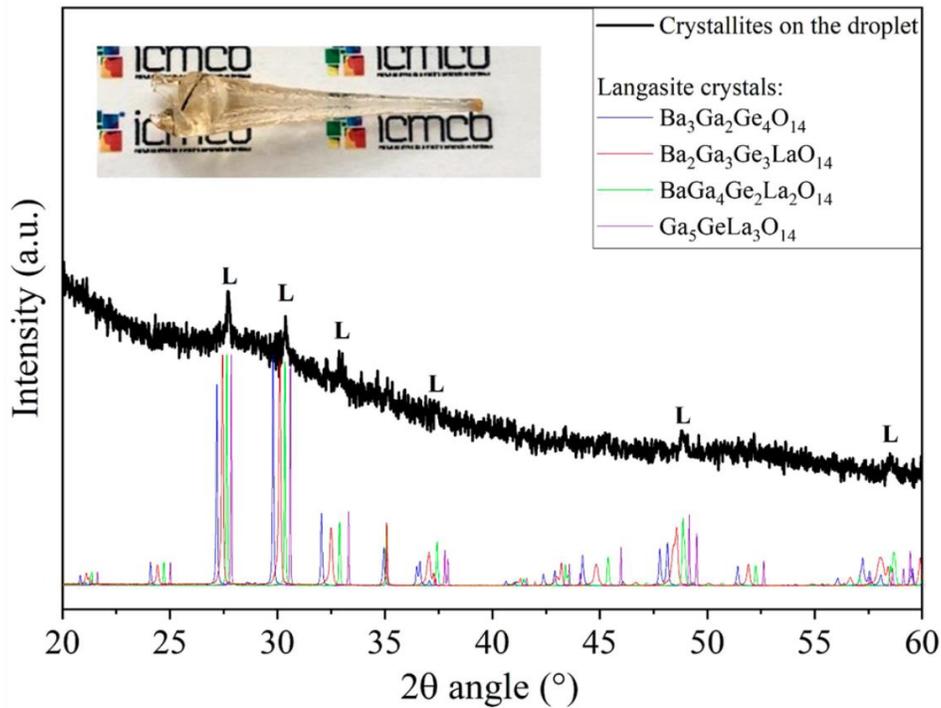


Figure II-2: Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) d'une goutte d'une fibre BGG contenant 17 mol% de $\text{LaO}_{3/2}$. Les analyses révèlent les caractéristiques de la solution solide de type-langasite $\text{Ba}_y\text{Ga}_{5-y}\text{Ge}_{y+1}\text{La}_{3-y}\text{O}_{14}$

24

II. Choix de compositions et caractérisations

L'incorporation de Y_2O_3 , que ce soit par ajout direct ou par substitution de gallium ou de germanium est investigué dans diverses compositions dérivées du système $\text{BaO} - \text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2$. Trois séries distinctes de verres incorporant de l'yttrium sont étudiées. La première série concerne le système $49 \text{GeO}_2 - (36 - x) \text{GaO}_{3/2} - 15 \text{BaO} - x\text{YO}_{3/2}$, où l'yttrium est introduit en substitution du gallium. Le système est désigné par S-xY. La deuxième série est centrée sur les compositions dérivées du système $(100 - x) (49 \text{GeO}_2 - 36 \text{GaO}_{3/2} - 15 \text{BaO}) - x\text{YO}_{3/2}$, dans lequel l'yttrium est ajouté à la matrice. Le système est désigné par A-xY. Ces deux séries appartiennent à la catégorie des verres gallo-germanates (BGe), caractérisée par un rapport Ga/Ge inférieur à 1. La troisième série correspond à un verre germano-gallate (BGa), plus précisément à la composition $(28 - x) \text{GeO}_2 - 42 \text{GaO}_{3/2} - 30 \text{BaO} - x \text{YO}_{3/2}$. Dans cette série, l'yttrium se substitue au germanium. Le rapport Ga/Ge est dans ce dernier cas est supérieur à 1.5. Le système est désigné par G -xY.

Dans tous les systèmes vitreux, la teneur en yttrium varie entre $x = 0, 6, 11, 13$ et $15 \text{ mol}\%$. Les compositions nominales du verre et les rapports $2\text{Ba}/\text{Ga}$ et Ga/Ge sont indiqués dans le Tableau II-1

Les compositions de verre sont synthétisées par une méthode conventionnelle de fusion - trempe à partir de l'oxyde de gallium Ga_2O_3 (Strem Chemical, 99,99 %), de l'oxyde de germanium GeO_2 (Strem Chemical, 99,999 %), l'oxyde baryum BaO (Strem Chemical, 99,99 %) et de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 (Strem Chemical, 99,999 %). Les réactifs sont pesés, mélangés, puis fondus à $1500 - 1630 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure sous atmosphère ambiante. Le verre fondu est ensuite trempé et recuit à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ en dessous de la température de transition vitreuse, avant d'être coupé et poli optiquement.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Tableau II-1 : Compositions nominales des verres S-xY, A-xY et G-xY étudiés en pourcentage cationique (mol%) avec les rapports 2Ba/Ga et Ga/Ge.

Échantillon	Pourcentage cationique (mol %)				Ratio	
	Ge	Ba	Ga	Y	2Ba/Ga	Ga/Ge
<i>Verres gallo-germanates (BGe)</i>						
0Y	49	15	36	0	0.8	0.7
S-6Y	49	15	30	6	1	0.6
S-11Y	49	15	25	11	1.2	0.5
S-13Y	49	15	23	13	1.3	0.5
S-15Y	49	15	21	15	1.5	0.4
A-6Y	46	14	34	6	0.8	0.7
A-11Y	44	13	32	11	0.8	0.7
A-13Y	43	13	31	13	0.8	0.7
A-15Y	42	13	31	15	0.8	0.7
<i>Verres germano-gallates (BGa)</i>						
G-0Y	28	30	42	0	1.4	1.5
G-6Y	22	30	42	6	1.4	1.9
G-11Y	17	30	42	11	1.4	2.5
G-13Y	15	30	42	13	1.4	2.8
G-15Y	13	30	42	15	1.4	3

II.1. Densité et volume molaire

Dans cette section, les propriétés physico-chimiques telles que la densité (ρ) et le volume molaire (V_m), les températures caractéristiques, les propriétés thermomécaniques et optiques des verres de trois séries sont étudiés. Les propriétés thermiques et physiques, y compris la température de transition vitreuse (T_g), la température de début de cristallisation (T_x), la température de cristallisation maximale (T_c), la stabilité de cristallisation thermique (ΔT), le coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE), la température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}) et le point de ramollissement dilatométrique (T_d) sont indiqués dans le Tableau II-2. Les mesures de densité (ρ) des verres sont effectuées en utilisant la méthode d'Archimède à température ambiante. L'éthanol est employé comme liquide d'immersion. Une balance Precisa XT 220A est utilisée et permet d'atteindre une marge d'erreur approximative de $\pm 0.01 \text{ g.cm}^{-3}$.

Figure II-3-(a), (b) et (c) illustre les tendances de la densité et du volume molaire observées dans les trois séries de verres. En se penchant sur les verres gallo-germanates de baryum (séries S-xY et A-xY), on constate que la densité augmente de manière non linéaire lors de l'incorporation d'yttrium dans les deux systèmes. Elle augmente de 4.44 g.cm^{-3} à 4.75 g.cm^{-3} pour la série S-xY et de 4.44 g.cm^{-3} à 4.73 g.cm^{-3} pour la série A-xY. Contrairement à la densité, le volume molaire présente différentes tendances. Pour les compositions S-xY, le volume molaire connaît une forte baisse de $29.69 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ à $28.92 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ dans la plage de 0 à 6 mol% d'yttrium. Lorsque la concentration d'yttrium atteint 11 mol%, le volume molaire se stabilise. Cependant, lorsque l'yttrium dépasse 12 mol%, le volume molaire diminue jusqu'à $28.48 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. À l'inverse, la série A-xY présente un volume molaire relativement constant, oscillant entre $29.9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ et $29.5 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. La densité suit ici une hausse dans la plage de 0 à 11 mol%, et évolue peu au-delà de 10 mol%.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Tableau II-2: Propriétés thermiques et physiques des verres S-xY, A-xY et G-xY étudiés : densité (ρ), température de transition vitreuse (T_g), température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c), stabilité thermique (ΔT), coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE) et température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}).

Verre	ρ ($\pm 0.01 \text{ g.cm}^{-3}$)	T_g ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_{c1} ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_{c2} ($\pm 3^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 6^\circ\text{C}$)	CTE ($\pm 0.0510^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	T_d ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_{gd} ($\pm 3^\circ\text{C}$)
<i>Verres gallo-germanates (BGe)</i>									
0Y	4.44	654	789	808	--	135	7.2	692	656
S-6Y	4.59	696	820	842	884	124	7.2	714	679
S-11Y	4.62	700	856	882	--	156	7.7	724	700
S-13Y	4.66	713	838	865	886	125	7.9	748	712
S-15Y	4.75	729	880	902	914	151	8	765	728
A-6Y	4.52	683	821	847	876	138	7.3	718	683
A-11Y	4.69	711	843	871	880	132	7.4	724	701
A-13Y	4.71	725	855	875	890	130	7.4	746	712
A-15Y	4.73	732	875	891	--	143	7.8	748	713
<i>Verres germano-gallates (BGa)</i>									
G0	4.73	712	923	939	--	211	9.2	725	701
G-6Y	4.83	746	874	905	974	128	8.7	770	737
G-11Y	4.88	771	875	911	975	104	8.9	788	746
G-13Y	4.91	776	887	917	--	111	8.9	807	761
G-15Y	4.93	780	897	923	--	117	8.8	814	765

Contrairement aux verres gallo-germanates (BGe), les compositions de verre germano-gallates (G-xY) présentent une augmentation linéaire de la densité et du volume molaire lors de la substitution de l'yttrium par le germanium. La densité passe de 4.73 g.cm^{-3} à 4.93 g.cm^{-3} avec l'augmentation de la teneur en yttrium (0 à 15 % mol). Le volume molaire passe de $30.7 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ à $32.9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. Ce phénomène est largement documenté dans la littérature lorsque des ions de terres rares tels que l'yttrium sont incorporés dans la matrice vitreuse²¹⁶⁻²¹⁸. Ces changements sont généralement attribués à la masse molaire élevée de l'oxyde d'yttrium et à son intensité de champ élevée en tant que cations trivalents. Les ions Y^{3+} ont un rayon comparativement plus petit, ainsi qu'un champ et un nombre de coordinations plus élevés, ce qui exerce une force d'attraction sur les groupes d'anions voisins et favorise une structure vitreuse plus compacte²¹⁷. De plus, il est nécessaire de prendre en considération les évolutions des ratios Ge/Ga et 2Ba/G qui résultent de l'introduction de l'yttrium dans la matrice vitreuse. Par exemple, Higby et al. ont montré que pour un ratio Ba/Ga de 1, la densité diminue alors que le volume molaire augmente avec la teneur en germanium¹⁷. En outre, pour une quantité équivalente de gallium, la densité augmente avec la teneur en baryum. D'autre part, il est particulièrement intéressant de noter que la densité des verres germano-gallates (G0) est supérieure à celle des verres gallo-germanate (0Y). Skopak et al. ont mené une étude sur des verres gallates, en variant le rapport Ga/Ge²⁰². Ils ont révélé une corrélation directe entre l'augmentation de la teneur en gallium et l'augmentation de la densité. Ces modifications sont principalement attribuées à des changements dans le nombre de coordinations des unités de gallium dans la structure du verre.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

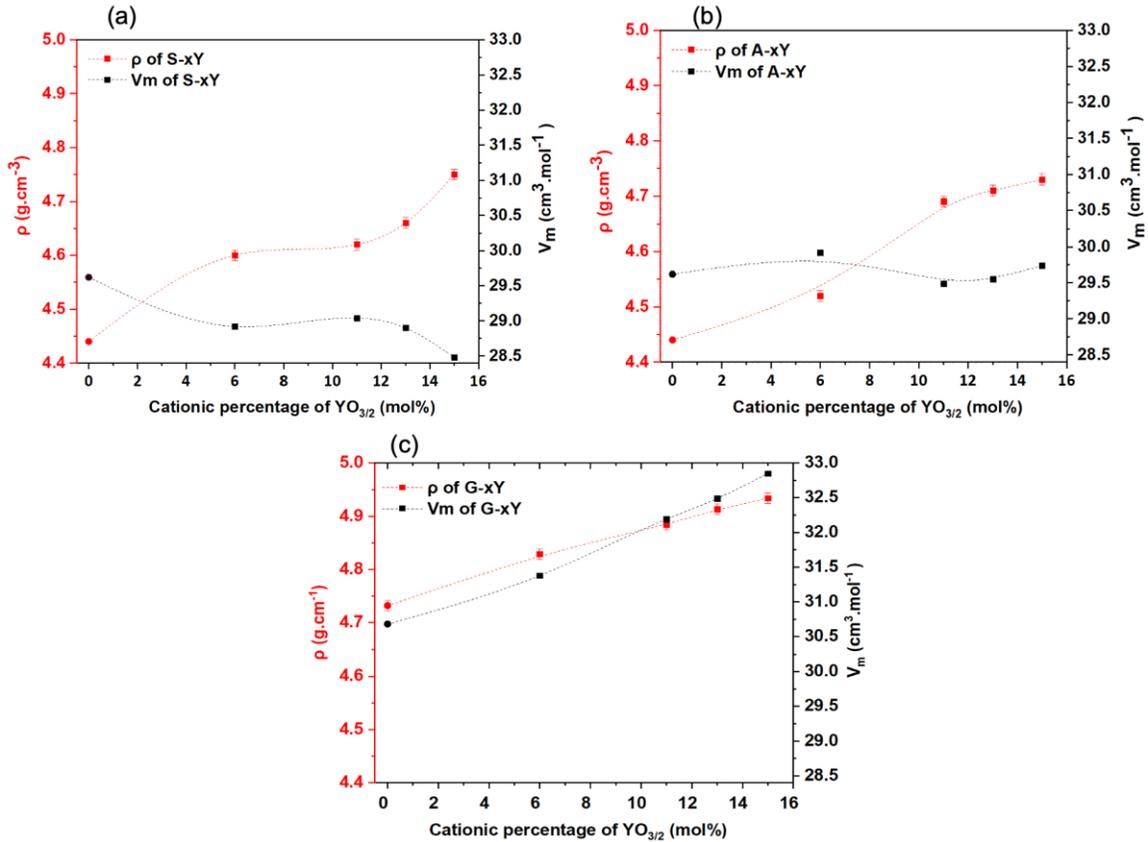


Figure II-3: (a), (b) et (c) le volume molaire (V_m) et la densité (ρ) en fonction de la concentration cationique d' $YO_{3/2}$ (mol%) du système de verre S-xY, A-xY et G-xY, respectivement.

II.2. Températures caractéristiques

Les températures de transition vitreuse (T_g), de début de cristallisation (T_x) et de maximum de cristallisation (T_c) sont mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec un appareil Netzsch DSC Pegasus 404PC. Les mesures sont menées sur 100 mg de poudres de verre introduites dans un creuset en platine et chauffées à $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1100 °C . Un flux de N_2 est maintenu constant à $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La stabilité thermique contre la cristallisation ΔT de chaque composition est estimée à l'aide de la relation : $\Delta T = T_x - T_g$.

Une augmentation des valeurs des températures caractéristiques est perceptible avec l'introduction de l'yttrium dans les trois séries de verres. Elle passe de 654 °C à 729 °C dans la série S-xY, atteignant 732 °C dans la série A-xY et passe de 712 °C à 780 °C dans la série G-xY lorsque la concentration de l'yttrium passe de 0 à 15 mol%. Le phénomène d'augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) avec l'ajout ou la substitution de Y_2O_3 est largement documenté pour diverses compositions vitreuses²¹⁷⁻²¹⁹. En effet, l'augmentation observée de la T_g contredit les attentes conventionnelles associées à la substitution des cations d'yttrium pour des ions intermédiaires ou formateurs de réseau. Jewell et al. ont proposé une explication en se basant sur l'arrangement structural de l'ion Y^{3+} par rapport aux polyèdres de germanium et de gallium¹⁹⁰. Selon leur analyse, le nombre de coordinations élevé de l'yttrium, dû à sa force de champ accrue, nécessite la présence de plusieurs polyèdres de germanium et/ou de gallium. Cette configuration structurale unique nécessite un regroupement atypique de plusieurs groupes de polyèdres autour d'un seul ion Y^{3+} , ce qui entraîne l'augmentation observée de la température T_g . La température de début de cristallisation (T_x) connaît également

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

une augmentation similaire dans les verres BGe. Elle passe de 789 °C à 880 °C dans la série S-xY et à 875 °C dans la série A-xY, alors qu'elle diminue de 923 °C à 897 °C dans la série G-xY. De plus, la température de cristallisation (T_c) suit la même tendance, passant de 808 °C à 902 °C dans la série S-xY et atteignant 891 °C dans la série A-xY. La stabilité thermique du verre vis-à-vis de la cristallisation reste constamment supérieure à 100 °C.

Des illustrations des courbes de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour les séries S-xY, A-xY et G-xY sont présentées dans la Figure II-4-(a), (b) et (c). Elles donnent un aperçu plus précis de la région de cristallisation. Si on prend les verres gallo-germanates, en l'absence d'yttrium, un pic de cristallisation unique apparaît à 808 °C. Cela indique la présence a priori d'une seule phase cristalline. Lorsque la concentration en yttrium augmente dans les deux séries S,A-xY, ce pic de cristallisation se déplace vers une température plus élevée. Un 2^e pic de cristallisation apparaît à 884 °C pour les compositions S-6Y et à 876 °C pour la composition A-6Y. Lorsque le rapport Y/Ga augmente, le second pic se manifeste sous la forme d'un épaulement perceptible dans les verres A-11Y et A-13Y, à 880 °C et 890 °C respectivement. Dans le système S-xY, le second pic exothermique est clairement observé dans S-13Y à 886 °C. Aucun pic secondaire n'émerge dans le verre S-11Y. Pour l'échantillon A-15Y, un pic de cristallisation unique et clairement défini est observé à 891 °C. En revanche, S-15Y présente un pic de cristallisation plus large à 902 °C, avec un épaulement perceptible à 914 °C.

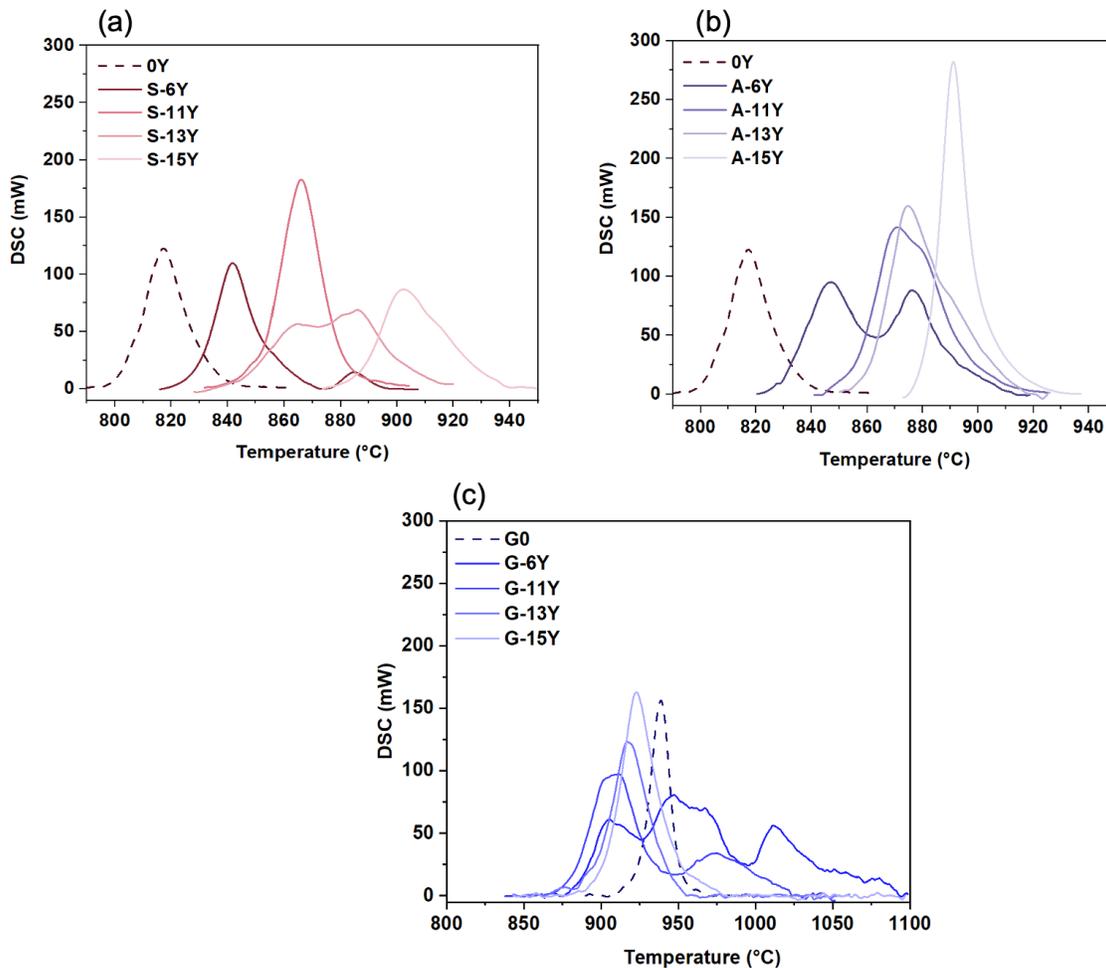


Figure II-4: Les courbes DSC de la région de cristallisation des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY. Les mesures sont réalisées sur des échantillons en poudre de masse de l'ordre de 100 mg.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Concernant le verre G0, un pic de cristallisation unique est visible à 939 °C, indiquant la formation d'une seule phase cristalline. Ce scénario se modifie lors de l'introduction de 6 mol% d'yttrium avec l'existence de deux pics de cristallisation. Il est néanmoins intéressant de noter que l'intensité de ces pics reste faible par rapport au pic de cristallisation du verre G0. Pour les compositions G-13Y et G-15Y, un seul pic de cristallisation est apparu à 917°C et 923°C, respectivement. Dans la série G-xY, les T_{c1} des verres G-6,11et15Y sont respectivement égales à 905, 911 et 917 °C, légèrement inférieurs à la température T_{c1} du verre G0 qui est égale à 939 °C. Ces résultats correspondent à ceux obtenus par Calzavara et al. dans leur étude sur des verres germano-gallates contenant 17 % d'yttrium ²⁴. Ils observent un déplacement du maximum du pic de cristallisation vers des températures plus élevées lors de l'incorporation d'oxyde d'yttrium dans la matrice du verre et un comportement de dévitrification moins prononcé dans l'échantillon riche en $YO_{3/2}$.

II.3. Propriétés thermomécaniques

Le coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE), le point de ramollissement dilatométrique (T_d) et la température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}) sont mesurés par un dilatomètre horizontal NETZSCH TMA 402F1. Les mesures sont réalisées entre 25 et 830 °C sous atmosphère N_2 à une vitesse de chauffage de $5^\circ C.m^{-1}$. Les mesures sont effectuées sur des échantillons cylindriques à deux faces parallèles ayant un diamètre de 10 mm et une hauteur comprise entre 6 et 10 mm. La température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}) est déterminée au point d'inflexion, tandis que la température de ramollissement dilatométrique (T_d) correspond à la température maximale.

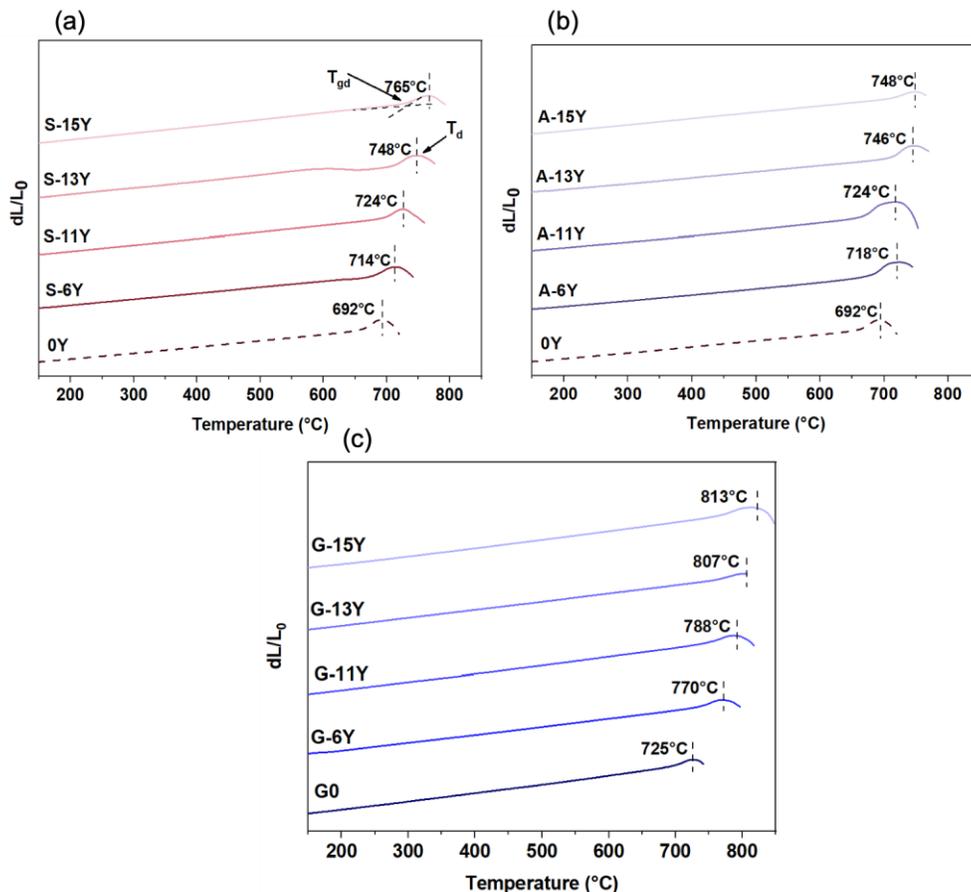


Figure II-5: Courbes d'analyseur thermomécanique (TMA) enregistrées pour les séries de verre S-xY, A-xY et G-xY.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Comme le montrent le Tableau II-2 et la Figure II-5, la température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}), mesurée par TMA, correspond aux mesures obtenues par DSC. Avec l'incorporation d'yttrium dans les trois séries de verre, une augmentation de la T_{gd} est observée. L'évaluation de la température de ramollissement et du coefficient de dilatation thermique est réalisée dans une plage de températures allant de 25 °C à 830 °C. Ces deux paramètres présentent une augmentation proportionnelle à la concentration d'yttrium. Dans le cas de la série S-xY, la température de ramollissement passe de 692 °C à 765 °C, tandis que le coefficient de dilatation thermique passe de $7.2 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ à $8.2 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. Une tendance similaire est observée pour la série A-xY, où la température de ramollissement passe de 692 °C à 748 °C et de $7.2 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ à $7.8 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. En revanche, les verres germano-gallates suivent une tendance distincte. Le coefficient de dilatation thermique diminue, passant de $9.2 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ pour G0 à $8.9 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ pour G-15Y. Par ailleurs, la température de ramollissement augmente, passant de 725 °C à 814 °C lorsque la concentration en yttrium passe de 0 à 15 mol%. Ces observations ne suivent pas les résultats obtenus par Jewell et al. qui ne montrent pas d'effet significatif de la concentration en yttrium sur les verres de germanium. Cependant, elles suivent la tendance observée avec l'introduction du lanthane qui provoque une augmentation des mesures de CTE au fur et à mesure que sa concentration augmente ¹⁹⁰. Ces observations sont également similaires à celles rapportées par Wen et al.^{21,26}. Les courbes de viscosité obtenues entre 10^{10} et 10^7 P sont enregistrées avec un viscosimètre à plaques parallèles Theta US à haute température. Les mesures sont réalisées sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les mesures de dilatomètre. Sous une charge de 300 g, les échantillons sont chauffés jusqu'à la température de transition vitreuse à une vitesse de $4 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ puis $2 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 880 °C.

La variation de la viscosité en fonction de la température est illustrée à la Figure II-6. La plage de température s'étend de 750 °C à 1050 °C, englobant des viscosités comprises entre $10^{10.8}$ et 10^6 P. Cette gamme définit ainsi l'intervalle de ramollissement ⁶⁴. La plage de viscosité inférieure à $10^{7.5}$ P est extrapolée à partir de mesures effectuées à des températures plus basses. En effet, l'évolution de la viscosité est attendue linéaire dans cette plage. À un niveau de viscosité constant, la température correspondante augmente dans les séries S-xY, A-xY et G-xY. Plus précisément, pour une viscosité de $10^{6.6}$ P, équivalente au point de ramollissement de Littleton (T_s), la température passe de 873 °C pour le 0Y à 879 °C pour le S-15Y et de 865 °C pour le A-15Y. En ce qui concerne les verres germano-gallates (BGa), cette température passe de 845 °C pour G0 à 995 °C pour le verre contenant 15 mol% d'yttrium. Ces résultats sont également cohérents avec ceux rapportés par Jewell et al. lorsque du gadolinium ou de l'yttrium sont introduits dans la matrice du verre BGG ¹⁹⁰. Selon leur analyse, ce changement résulte d'un changement structural significatif dans le verre lors de l'introduction de l'yttrium. L'augmentation de la teneur en yttrium semble accroître la compacité de la structure en raison du regroupement des unités polyédriques autour des cations d'yttrium.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

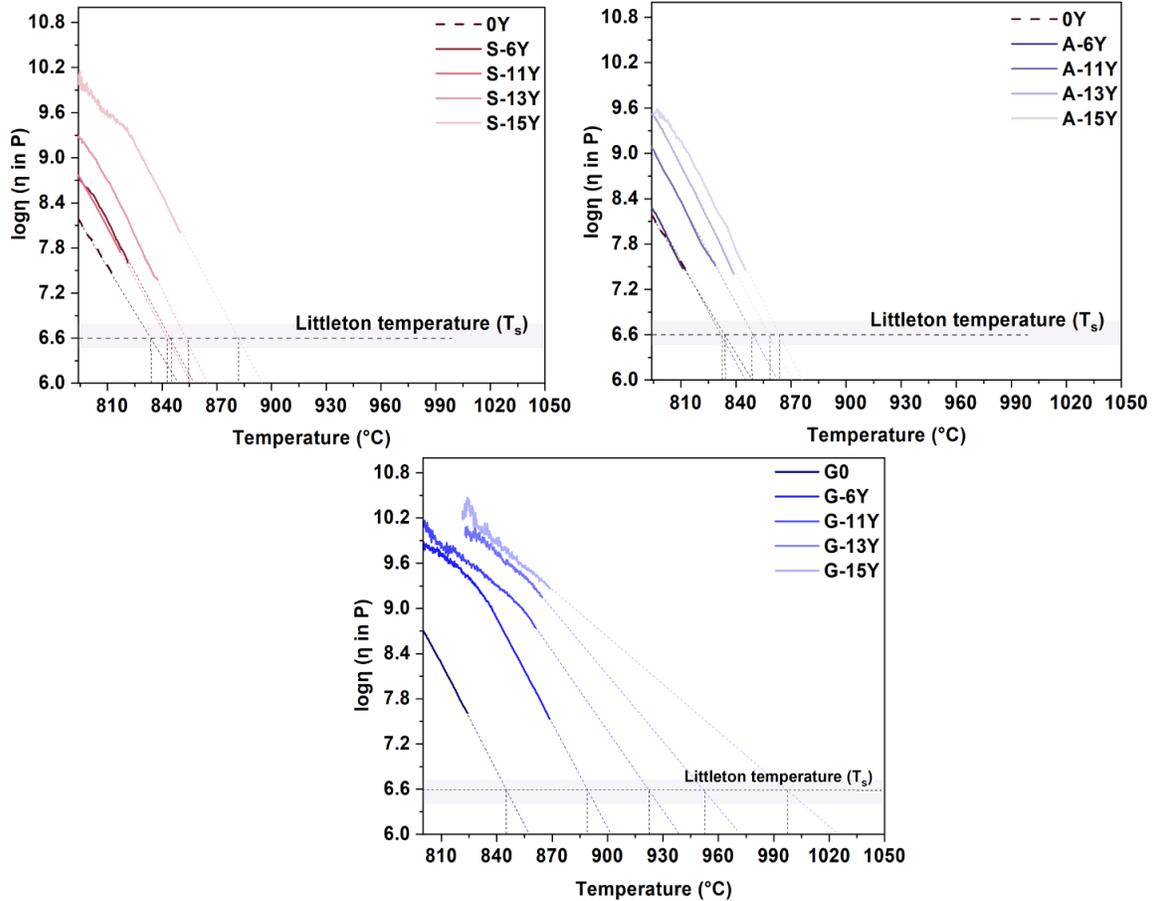


Figure II-6: Évolution de la viscosité en fonction de la température des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY. Les lignes pleines représentent les données expérimentales, tandis que les lignes en pointillé correspondent à leur extrapolation linéaire respective.

II.4. Indices de réfraction

Les indices de réfraction sont mesurés par une technique de couplage de prisme sur un appareil Metricon 2010/M à 532, 633, 972, 1308 et 1538 nm avec une erreur estimée à ± 0.005 .

La Figure II-7-(a), (b) et (c) montre la dispersion de l'indice de réfraction des trois séries, respectivement. L'équation de Sellmeier avec un seul oscillateur est utilisée pour simuler l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B} \quad \text{II-1}$$

A et B sont les coefficients de Sellmeier spécifiques au matériau, calculés après ajustement des indices de réfraction à 532 nm, 633 nm, 972 nm, 1308 nm et 1538 nm. L'introduction d'oxyde d'yttrium dans la matrice de vitreuse entraîne une augmentation de l'indice de réfraction, quelle que soit la nature de la matrice. Les propriétés telles que l'indice de réfraction sont influencées par une combinaison de facteurs, notamment l'intensité du champ de l'ion, qui affecte la polarisabilité des ions d'oxygène environnants, et la polarisabilité intrinsèque du cation lui-même. En particulier, lorsque la teneur en yttrium augmente, la formation d'oxygène non-pontant contribue à une augmentation de l'indice de réfraction ⁶⁹.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Les Figure II-7-(a), (b) et (c) révèlent également que les indices de réfraction du système de verre G-xY dépassent ceux du système A-xY. Par ailleurs, l'évolution de l'indice de réfraction de la série G-xY suit l'évolution du volume molaire. En raison du rapport Ga/Ge plus élevé et donc de la plus faible teneur en germanium, le système G-xY présente l'indice de réfraction le plus élevé par rapport aux autres séries. Cette constatation est en accord avec les travaux de Skopak et al.²⁰². Selon Jewell, cette augmentation de l'indice de réfraction est due à l'incorporation d'ions d'oxygène fortement polarisables associés au polyèdre de gallium ¹⁷⁹.

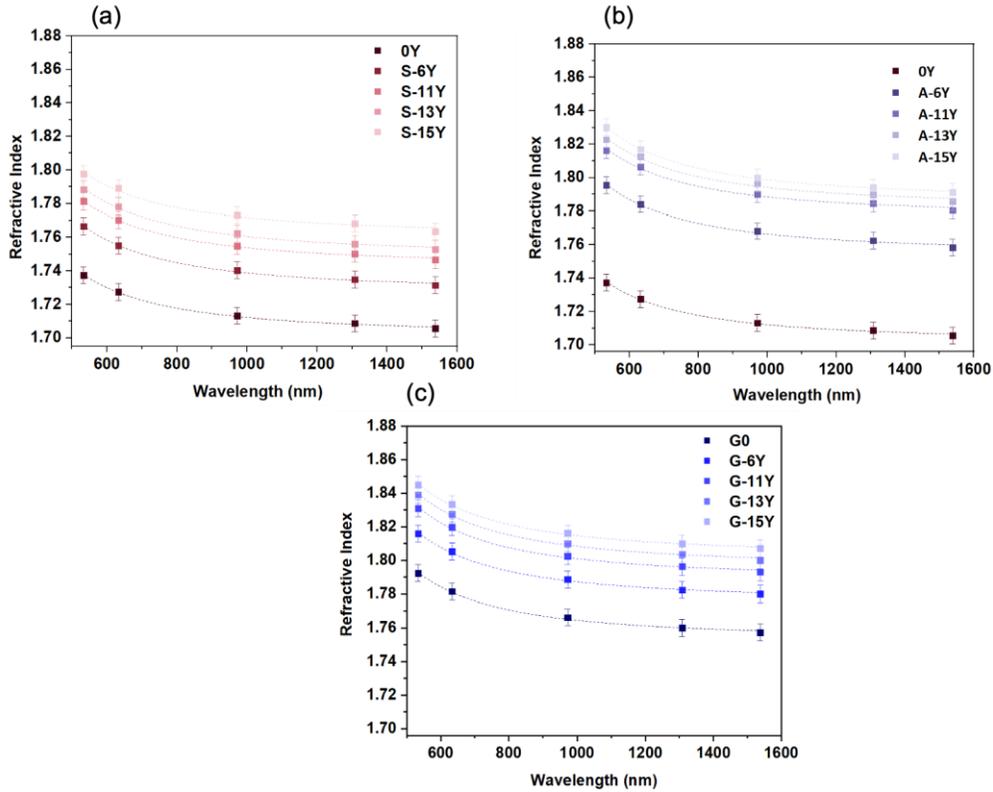


Figure II-7: Dispersion de l'indice de réfraction des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY. Évolution de la viscosité en fonction de la température des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY. Les lignes pleines représentent les données expérimentales, tandis que les lignes en pointillé correspondent à leur extrapolation linéaire respective

En utilisant les indices de réfraction acquis pour la modélisation de Sellmeier, il est possible de dériver les nombres d'Abbe pour les échantillons. Le nombre d'Abbe, donne une idée de la dispersion de la lumière dans le visible. En général, un nombre d'Abbe plus élevé correspond à une dispersion plus faible. Le nombre d'Abbe est déterminé en ajustant les courbes à l'aide de la formule II-2 :

	$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$	II-2
--	-----------------------------------	------

Où n_d , n_F et n_C représentent les longueurs d'onde 587.6, 486.1 et 656.3 nm, respectivement. Pour faciliter la comparaison entre les trois séries, on a choisi 6Y comme exemple illustratif. On observe que le verre G-6Y présente un nombre d'Abbe plus élevé (35) que les verres S-xY et A-xY (34). Illustrés dans la Figure II-8, ces verres sont identifiés comme des verres flint, spécifiquement positionnés dans les régions LAF et LASF. Par rapport à d'autres verres d'oxyde lourd, tel que les verres de tellure ou les verres germanates de plomb, ces

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

verres présentent une valeur V_b nettement plus élevée. Ces valeurs ressemblent à celle observée dans les verres du système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ obtenu par lévitation thermique^{195,203}. La faible dispersion chromatique est appropriée pour diverses applications comme les caméras à images multiples ou des systèmes vidéo de véhicules^{195,203}.

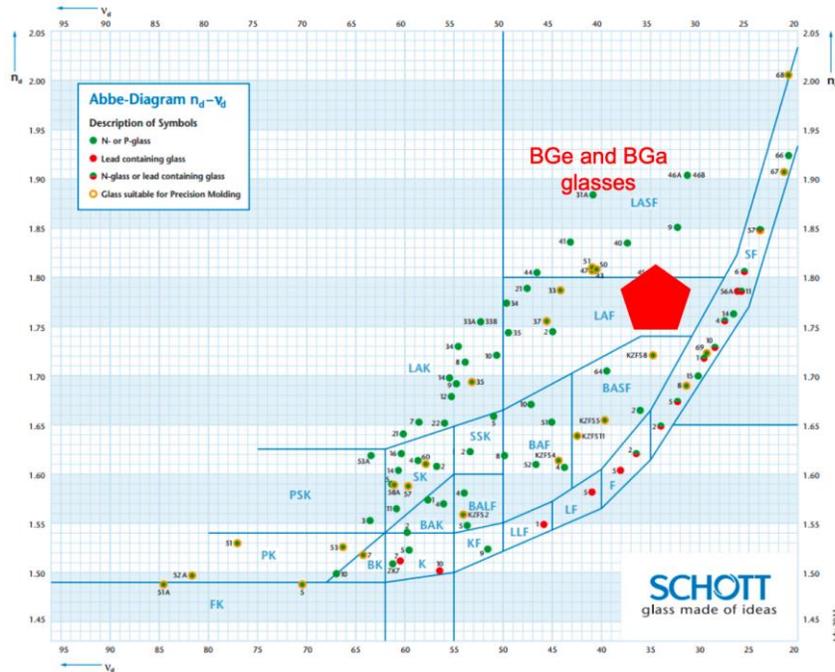


Figure II-8: Diagramme d'Abbe de quelques verres commerciaux montrant la zone d'Abbe des verres gallo-germanates (BGe) et germano-gallates (BGa) de baryum.

II.5. Coefficient d'absorption

La fenêtre de transmission dans l'infrarouge moyen des verres synthétisés est obtenue par un spectromètre Agilent Cary 5000 de 200 nm à 2500 nm avec une résolution spectrale de 1nm et un spectromètre Bruker Equinox 55 (FTIR) de 4000 cm^{-1} à 10000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Ensuite, le coefficient d'absorption α est obtenu à partir de la mesure expérimentale de la transmission T et de l'épaisseur de l'échantillon L .

La transparence de ces verres s'étend de l'UV-Vis à l'infrarouge moyen et est présentée à la Figure II-9-(a) et (b). L'étude révèle que les verres S-xY et A-xY présentent une transmission allant de 0.28 μm à 5.5 μm pour un coefficient d'absorption de l'ordre de 10 cm^{-1} . Il convient de noter que la coupure multiphonon à 5.5 μm demeure constante quelle que soit la concentration d'yttrium dans la matrice¹⁸². Cette constance dans la coupure multiphonon est probablement attribuée à une harmonique de modes de vibration de l'oxyde de germanium à 830 cm^{-1} . Il convient de noter que le coefficient d'absorption de A-xY se déplace vers des longueurs d'onde plus élevées avec l'incorporation d'yttrium dans la matrice plus particulièrement lorsque la concentration d'yttrium est entre 13 et 15 mol%.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

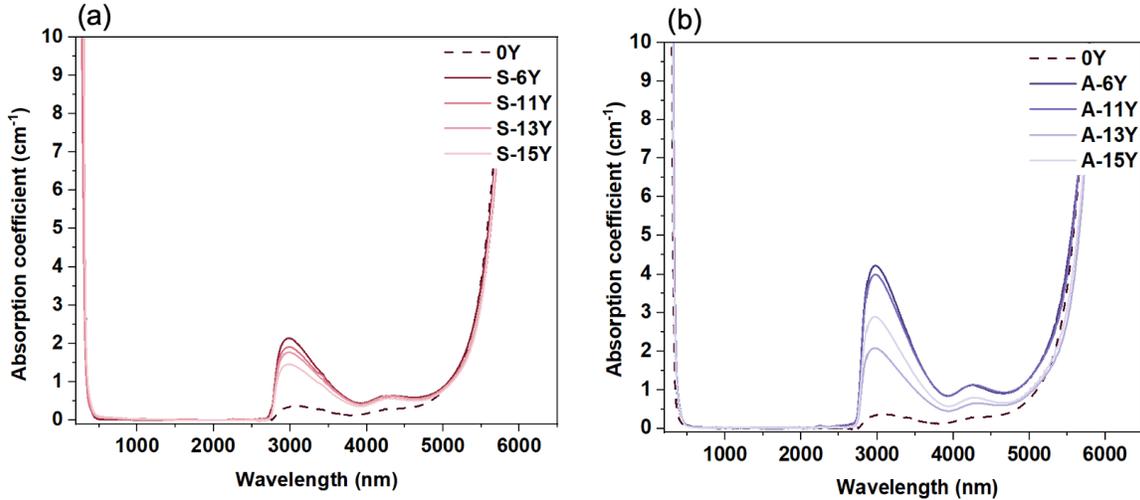


Figure II-9: Le coefficient d'absorption des séries de verres S-xY et A-xY étudiées sur la gamme de longueurs d'onde entre 200 et 6000 nm.

Les spectres présentent également deux absorptions distinctes à environ 3.2 μm et 4.2 μm. Ces bandes proviennent principalement des modes de vibration des groupements OH. Dans la région UV-Vis, la détermination de la coupure à courte longueur d'onde est entravée par les impuretés, telles que les métaux de transition et les ions de terres rares. Ces ions influencent de manière significative sur la transparence. Des processus de déshydratations et de purifications sont nécessaires pour étendre vers l'UV la fenêtre de transmission du verre.

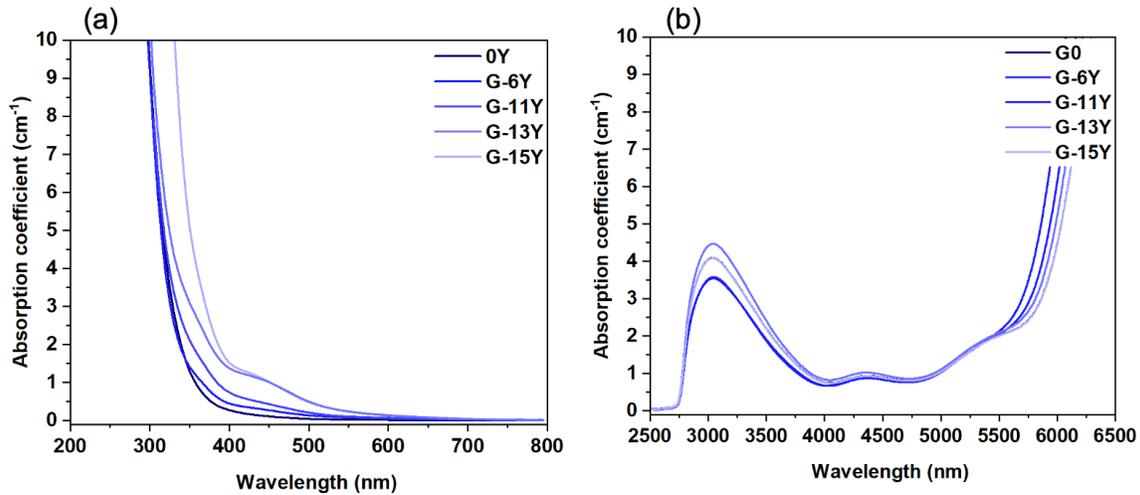


Figure II-10: Le coefficient d'absorption de série G-xY étudiées sur la gamme de longueurs d'onde entre 200 et 6500 nm.

Dans les verres germano-gallates de baryum, G-xY, la coupure multiphonon est située à environ 6 μm pour un coefficient d'absorption de l'ordre de 10 cm⁻¹ (voir Figure II-10-(b)). Notamment, la coupure multiphonon subit un déplacement progressif vers des longueurs d'onde plus élevées à mesure que le rapport Ga/Ge augmente. Cet effet est également observé par Skopak et al. sur des verres germano-gallates de sodium ²⁰². Le décalage

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

observé résulte de la diminution globale de l'énergie des phonons de la matrice de verre à mesure que la teneur en germanium diminue.

L'introduction de l'yttrium comme substitut du gallium entraîne une augmentation de la viscosité du verre fondu, ce qui complique le processus de coulée en utilisant la même température de fusion. Pour y remédier, la température de fusion a été portée à 1630 °C pour les verres G-11Y, G-13Y et G-15Y. Cette modification de la température de fusion a conduit à l'émergence d'une bande d'absorption autour de 0.45 μm . Cette bande provient d'une impureté qui n'est pas identifiée (voir Figure II-10-(a)). En se référant aux études rapportées sur les verres de tellure, cette bande pourrait être attribuée aux impuretés résultant de la diffusion du platine dans la matrice ²²⁰.

II.6. Bilan intermédiaire

Dans cette étude, une modification significative des propriétés des verres est observée lorsque la teneur en yttrium augmente de 0 à 15 %. En particulier, la densité, la température de transition vitreuse et la viscosité augmente avec l'accroissement de la teneur en oxyde d'yttrium. Cette tendance reflète la densification de la structure de réseau vitreux à mesure que les ions Y^{3+} sont incorporés dans la matrice. En outre, l'augmentation de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la teneur en yttrium suggère un changement dans la nature des ions oxygène reliant les polyèdres de germanium et de gallium avec en particulier la formation d'oxygènes non-pontants. En plus, l'évolution des pics de cristallisation indique un processus de cristallisation plus complexe avec l'augmentation de la concentration en yttrium. Ces modifications sont liées à l'intensité de champ élevée de l'yttrium (voir Tableau II-3). En tant qu'ions trivalents à petit rayon (voir Tableau II-3), l'yttrium présente un comportement différent des modificateurs traditionnels du verre. Afin d'élucider l'origine de cette modification, une étude structurale doit être réalisée pour examiner la structure locale de la matrice vitreuse. De plus, l'évolution des propriétés liées aux rapports $2\text{Ba}/\text{Ga}$ et Ga/Ge influe sur les propriétés et la structure du réseau vitreux.

Tableau II-3: Rayons ioniques, intensité de champ et nombres de coordination des ions formant les compositions du verre

Ion	Rayon (Å)	Intensité de champ (CFS) (Å⁻²)	No. probable de coordination
Ge⁴⁺	0.44	20.6	4
Ga³⁺	0.62	7.8	4, 5 et 6
Y³⁺	0.89	3.78	> 6
Ba²⁺	1.38	1.05	> 8

III. Étude structurale

Pour comprendre les causes fondamentales des modifications induites par l'incorporation d'yttrium, il est impératif de procéder à une exploration de la structure du verre. Étant donné la nature intrinsèquement désordonnée des matériaux vitreux, une approche à multiples facettes est nécessaire, exploitant diverses techniques de caractérisation. Dans ce but, une exploration détaillée des environnements chimiques occupés par le gallium (⁷¹Ga) et l'yttrium (⁸⁹Y) est entreprise, en utilisant la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et les spectrométries vibrationnelles Raman et infrarouge. Cette approche vise à fournir une description des rôles chimiques distincts de ces éléments dans la matrice du verre.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

L'objectif de cette étude est de formuler un modèle cohérent pour décrire l'organisation structurale des verres BGe et BGe, en fonction de la teneur en yttrium. Cette approche permettra de corrélérer la structure du réseau vitreux selon la composition aux propriétés physico-chimiques.

III.1. Spectrométries vibrationnelles Raman

Les spectres Raman pour des polarisations parallèles (VV) et croisées (VH) sont mesurés à l'aide d'un spectromètre Raman confocal LabRAM HR Evolution (Horiba Jobin Yvon) équipé d'un détecteur CCD Synapse. L'excitation est fournie par un laser à 532 nm (puissance de sortie de 20 mW). Le faisceau laser incident est focalisé dans l'échantillon à travers un microscope équipé d'un objectif 10X. L'intensité Raman est multipliée par le facteur de correction de Bose-Einstein, n_{BE} , afin d'éliminer la thermique à faible nombre d'onde :

$$n_{BE} = 1 + \left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right)^{-1} \quad \text{II-3}$$

Où ν est la fréquence du déplacement Raman, h est la constante de Planck (6.626×10^{-34} J.s⁻¹), k la constante de Boltzmann (1.381×10^{-23} J.K⁻¹), et T la température. Elle est égale à 298 K pour les spectres présentés ici.

Les spectres Raman pour des polarisations parallèles (VV) et croisées (VH) des trois séries sont présentés à la Figure II-11-(a), (b) et (c), révélant des régions spectrales distinctes : la région de basses fréquences s'étendant de 200 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹, la région de moyennes fréquences allant de 400 cm⁻¹ à 650 cm⁻¹, et la région de hautes fréquences s'étendant de 600 cm⁻¹ à 1000 cm⁻¹. Seuls les modes vibrationnels totalement symétriques n'agissent pas sur la polarisation croisée ^{221,222}. La polarisation croisée supprime les signaux des modes symétriques.

La région de basses fréquences à 280 cm⁻¹ est attribuée aux modes de vibration localisés des cations modificateurs, tels que les ions baryum ou d'yttrium. Elles peuvent également être attribuées à des mouvements hors plan de l'oxygène dans les ponts T-O-T coudés (T = Ge ou Ga en coordination 4) ¹⁸⁴. En examinant les spectres VV, il est évident que, malgré l'augmentation de la concentration d'yttrium, la bande à 280 cm⁻¹ reste en grande partie inchangée. Les changements dans la région de basses fréquences se manifestent clairement dans les spectres VH des verres S, A-xY, par l'émergence d'une bande à 370 cm⁻¹. Il est important de noter que l'intensité de cette bande est corrélée à l'augmentation de la concentration en yttrium. En outre, une bande discernable à 340 cm⁻¹ est évidente dans les spectres VH des verres G-xY, fusionnant avec l'enveloppe de fréquence moyenne à mesure que la teneur en yttrium augmente.

Dans la région de fréquences moyennes, les modes vibrationnels symétrique et antisymétrique d'étirement-flexion de l'oxygène T-O-T (T = Ge et/ou Ga) reliant deux tétraèdres de germanium et/ou de gallium sont prédominants ²⁶⁻²⁹. Plus précisément, dans les deux séries gallo-germanates S,A-xY, l'épaule à 480 cm⁻¹ est attribué aux modes de vibration d'étirement et de flexion des tétraèdres de germanium. La bande principale à 510 cm⁻¹ est attribuée aux modes de vibration d'étirement et de flexion des tétraèdres gallium/germanium combinés. Ces bandes présentent de faibles intensités relatives dans les spectres Raman à polarisation croisée (VH). Les vibrations dans ce cas sont hautement symétriques. En outre, les bandes de cette région peuvent être attribuées aux modes collectifs symétriques des anneaux réguliers, y compris les anneaux à quatre et trois membres ^{184,224,225}. Parallèlement, la bande à 510 cm⁻¹ subit un déplacement de fréquence vers des valeurs plus élevées (520 cm⁻¹ dans la série S-xY et 535 cm⁻¹ dans la série A-xY) avec l'augmentation de la concentration en yttrium. L'intensité relative de la bande à 480 cm⁻¹ diminue de manière significative. Cette diminution d'intensité signifie la rupture des liaisons entre deux tétraèdres de germanium, indiquant la formation d'une

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

structure vitreuse plus complexe. Dans les verres germano-gallates G-xY, caractérisé par un rapport Ga/Ga supérieur à 1.5, la bande Raman principale est à 528 cm⁻¹. Cette bande principale est également accompagnée d'un épaulement subtil autour de 450 cm⁻¹. Étant donné que la teneur en gallium est un et demi supérieur à celle du germanium, on s'attend à ce que la prévalence des entités [GaO₄] interconnectées soit plus prononcées. Cela explique probablement la contribution minimale de la bande à 450 cm⁻¹, typiquement associée à des ponts Ge-O-Ge. En revanche, la réponse dominante à 528 cm⁻¹ est fortement corrélée à une structure vitreuse enrichie en [GaO₄]. On observe notamment un déplacement de cette bande vers des fréquences plus élevées à mesure que la concentration d'yttrium dans la structure du verre augmente.

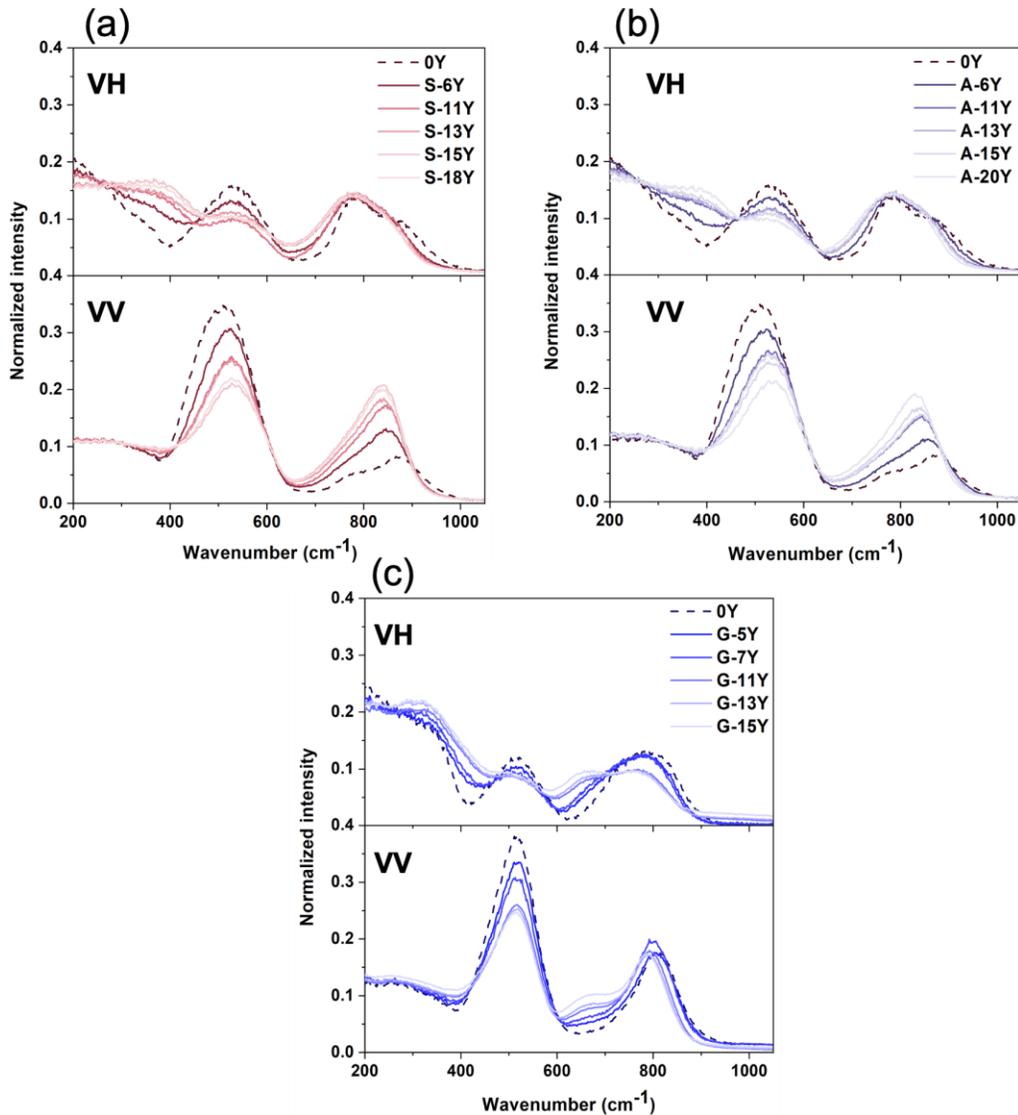


Figure II-11: Spectres Raman VH et VV des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY normalisés par rapport à l'air total des spectres.

Dans la région de hautes fréquences, la bande centrée autour de 850 cm⁻¹ et 820 cm⁻¹ dans S,A-xY et G-xY respectivement, est associée à des modes vibrationnels symétriques et antisymétriques localisés de tétraèdres de germanium. Ces unités comprennent des tétraèdres avec des oxygènes pontants (BO) et non-pontants (NBO), catégorisés comme Q^{n=1,2,3,4}. Les paramètres Q et n désignent les unités tétraédriques du germanium et le nombre d'atomes d'oxygène pontant deux ions de germanium, respectivement ^{203,225,226}. Cette région

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

englobe également les vibrations d'étirement à 785 cm^{-1} et 870 cm^{-1} , qui se rapportent aux liaisons mixtes $\nu(\text{Ge}^{[4]}-\text{O}-\text{Ga}^{[4]})$ caractérisées par une distribution hétérogène de charges négatives sur les ions d'oxygène ²²⁷. Sur les spectres VV, ces bandes montrent une augmentation significative de l'intensité relative lors de l'introduction de l'yttrium. Cette augmentation s'accompagne d'un déplacement notable vers les basses fréquences. Cependant, elles présentent des intensités relatives plus faibles dans les spectres VH que dans les spectres VV. En outre, ces intensités restent relativement constantes à mesure que la concentration d'yttrium augmente. Contrairement aux spectres VV avec leur enveloppe large et complexe, les spectres VH présentent un profil distinctif caractérisé par deux bandes bien définies à 785 cm^{-1} et 870 cm^{-1} . Ces deux bandes correspondent probablement à des liaisons $\nu(\text{Ge}^{[4]}-\text{O}-\text{Ga}^{[4]})$ mixtes avec une distribution de charge hétérogène sur les ions d'oxygène ²²⁷. L'absence de bandes associées aux modes d'étirement Q^2 et Q^3 dans les spectres VH indique leur caractère symétrique.

En outre, une bande supplémentaire apparaît à 690 cm^{-1} et 650 cm^{-1} dans les séries S,A-xY et G-xY, respectivement, démontrant une intensité relative amplifiée avec l'augmentation de la concentration d'yttrium dans les trois matrices. Ces nouvelles bandes à 690 cm^{-1} et 650 cm^{-1} , respectivement, dans les séries S,A-xY et G-xY est précédemment identifiées dans les spectres Raman et infrarouge par Calzavara et al., qui ont mené des travaux approfondis sur des compositions gallates ¹⁹¹. Dans l'étude de Calzavara et al., l'intensité de la bande à 690 cm^{-1} augmente avec l'augmentation de la concentration équimolaire de lanthane et d'yttrium. Zaiter et al. ont également démontré l'apparition de cette bande vers 700 cm^{-1} avec l'augmentation de la concentration de gadolinium dans une matrice gallo-germanate ²¹⁴. Plusieurs auteurs ont associé cette bande à différentes caractéristiques structurales, telles que le germanium en coordination octaédrique ou le gallium en site tétraédrique avec un oxygène non-pontant ou encore la présence de ponts Ga-O-Ga ^{203,191}.

Pour une exploration complète de l'évolution spectrale dans la gamme de hautes fréquences, une décomposition des spectres Raman S,A-xY est effectuée dans la gamme $600 - 1000\text{ cm}^{-1}$, comme la montre la Figure II-12-(a), (b), (c), (d), (f) et (j).

Tableau II-4: Attribution des bandes Raman de la région des hautes fréquences dans les verres des trois séries S,A,G-xY.

Mode	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution des bandes	Références
1	~ 690	Liaison de gallium	203
2	~ 755	$\nu(\text{Ge}-\text{O})$ Étirement des unités Q^2 $[\text{GeO}_2\text{O}]^{2-}$	184,224,225
3	~ 790	$\nu(\text{T}^{[4]}-\text{O}-\text{T}^{[4]})$ T = Ge/ou Ga	227
4	~ 830	$\nu(\text{Ge}-\text{O})$ Étirement des unités Q^3 $[\text{GeO}_3\text{O}]^-$	184,224,225
5	~ 885	$\nu(\text{T}^{[4]}-\text{O}-\text{T}^{[4]})$ T = Ge/ou Ga	227

La décomposition est réalisée à l'aide d'un modèle de référence ¹⁹¹ en utilisant cinq fonctions gaussiennes réparties comme suit : à $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ (mode 1), $\sim 755\text{ cm}^{-1}$ (mode 2), $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ (mode 3), $\sim 830\text{ cm}^{-1}$ (mode 4), et $\sim 885\text{ cm}^{-1}$ (mode 5). Les positions des pics sont ajustées dans une plage de variation de $\sim 5\%$. Les largeurs des bandes sont fixées pour toutes les simulations. Pour garantir un ajustement précis des hautes fréquences, la région des fréquences moyennes est ajustée à l'aide d'une fonction gaussienne unique. Les bandes Raman à 755 cm^{-1} et 850 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement symétrique des tétraèdres de germanium comprenant deux NBO (Q^2) et un NBO (Q^3) ^{184,224,225}. Lorsque le rapport 2Ba/Ga passe de 1 à 1.5 dans le système de verre S-Yx, les deux bandes 755 cm^{-1} et 850 cm^{-1} augmentent en intensité relative, pour finalement

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

devenir les bandes prédominantes dans ce domaine. Ces bandes sont discernables dans le système A-xY, même lorsque le rapport 2Ba/Ga est de 0.8, ce qui implique que l'yttrium participe à la dépolymérisation du réseau gallo-germanate. Les attributions des bandes Raman de la région des hautes fréquences des trois séries sont rapportées dans le Tableau II-4.

Pour les spectres VV des verres G-xY, la décomposition diffère nettement de celle des verres S,A-xY. L'enveloppe à haute fréquence semble plus étroite que celle des verres S, A-xY. Cette différence vient des rapports 2Ba/Ga et Ga/Ge nettement plus élevés que dans les systèmes S,A-xY.

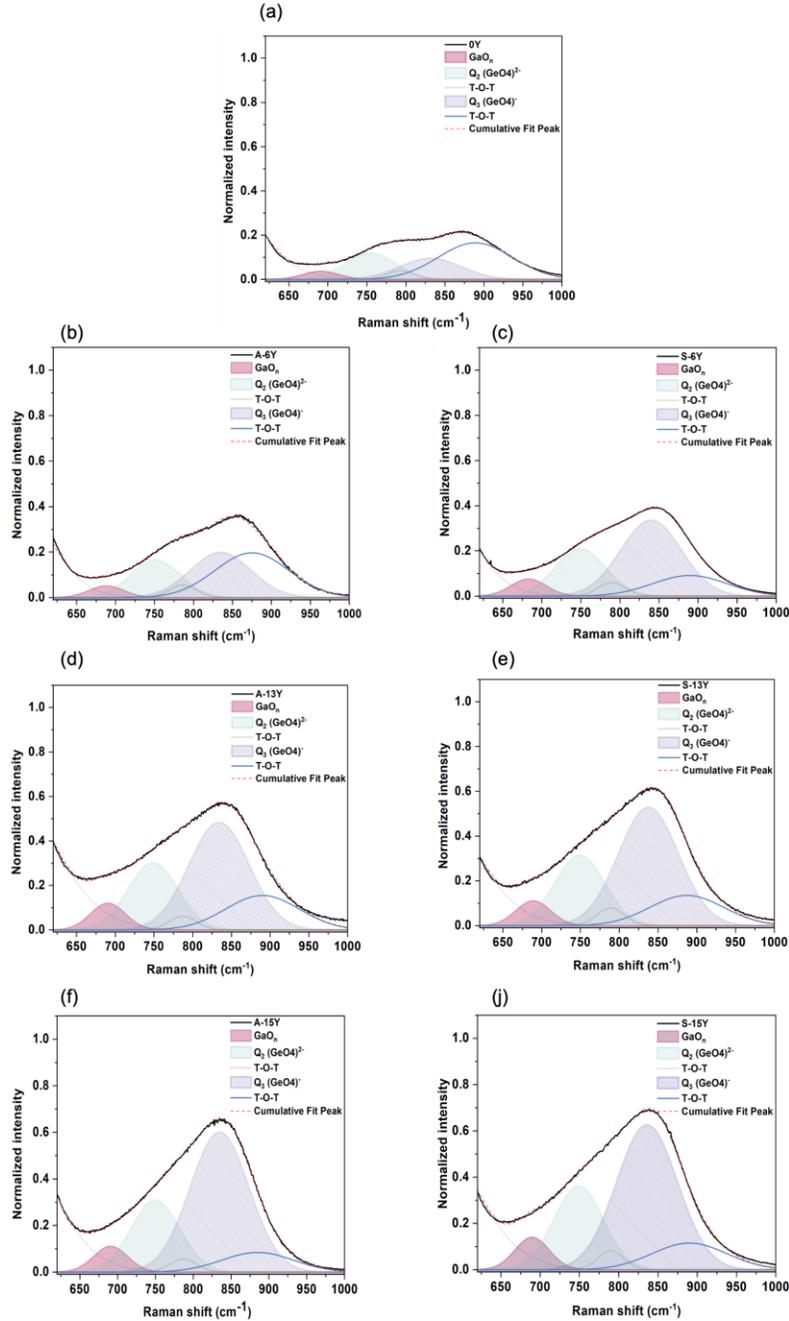


Figure II-12: Spectres Raman décomposés avec une erreur de $\pm 5\%$: (a) 0Y, (b), (c) S,A-6Y, (d),(e) S,A-13Y et (f),(j) S,A-15Y.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

En résumé, l'analyse des spectres Raman VV et VH a révélé des changements significatifs lors de l'introduction de l'yttrium dans les compositions de verre étudiées. Plus précisément, l'ajout d'yttrium a induit une dépolymérisation du réseau germanium-gallium et a rompu les liaisons entre les tétraèdres de germanium et de gallium, modifiant ainsi la structure tridimensionnelle. Cette dépolymérisation du réseau s'est accompagnée de l'apparition d'espèces oxygénées non-pontantes sur les tétraèdres de germanium dans les verres gallo-germanates de la série S,A-xY, indépendamment du rapport 2Ba/Ga. En revanche, pour les verres de la série G-xY présentant différents un ratio Ga/Ge compris entre 1.5 et 3, l'influence de l'incorporation d'yttrium sur l'intensité relative de la bande à 820 cm^{-1} est marginale. Cependant, l'ajout d'yttrium à la matrice du verre a entraîné l'apparition d'une bande distincte à 650 cm^{-1} . De même, dans les systèmes de verres S,A-xY, l'introduction d'yttrium a entraîné l'apparition d'une bande distincte à 690 cm^{-1} .

III.2. Spectrométries vibrationnelles infrarouge IRTF réflexion

Les spectres IR en réflectance sont enregistrés à un angle d'incidence de 11° de 200 à 1500 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Vertex 70 V. Une source d'infrarouge moyen (de type globalar) est utilisée. Toutes les mesures sont effectuées sous argon. La moyenne des spectres est calculée à partir de plus de 200 balayages. Des transformées de Kramers-Kronig sont effectuées pour extraire les constantes optiques n_0 et k de l'indice de réfraction complexe n .

Comme montre la Figure II-13-(a), (b) et (c), les spectres IRTF des trois séries présentent des caractéristiques distinctes dans trois régions clés : la plage basses fréquences allant de 200 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , la plage de fréquences moyenne allant de 400 cm^{-1} à 650 cm^{-1} et la plage de hautes fréquences allant de 600 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} . Dans la région des hautes fréquences, les modes d'étirement Q^n restent constamment actifs, contribuant à la forte intensité relative de la bande à $(795 - 760)\text{ cm}^{-1}$. Cela contraste avec les spectres Raman, où ces modes sont inactifs pour les verres GeO_2 . Ces modes deviennent observables dans des conditions spécifiques, comme dans les verres gallo-germanates mixtes par la formation de ponts $\text{Ga}^{[4]} - \text{O} - \text{Ge}^{[4]}$. En outre, la distribution non uniforme des charges sur les anions d'oxygène ou la présence d'oxygènes non-pontants peuvent également rendre les modes d'étirement Q^n observables.

Dans la région de basses fréquences, les bandes à 284 cm^{-1} et 310 cm^{-1} , identifiées dans les séries S, A-xY et G-xY, respectivement, présentent un déplacement notable vers des fréquences plus élevées, convergeant finalement avec la bande à 400 cm^{-1} . Cette bande est susceptible de correspondre à la composante observée dans les spectres Raman VH à 370 cm^{-1} et 340 cm^{-1} , respectivement dans les séries S, A-xY et G-xY. L'intensité relative de cette bande est corrélée avec l'augmentation de la concentration d'yttrium dans la matrice de verre. Bien que l'attribution précise de cette bande reste difficile, les similitudes avec les observations dans le verre gallo-germanate de gadolinium suggèrent que ce mode correspond à des vibrations antisymétriques Y-O-Y²¹⁴. En ce qui concerne la bande principale au-delà de 400 cm^{-1} précédemment identifiée dans les spectres Raman VV, elle apparaît dans les spectres infrarouges à 560 cm^{-1} et 530 cm^{-1} dans les verres S,A-xY, et G-xY, respectivement. Cette bande subit un déplacement systématique vers 550 cm^{-1} et 520 cm^{-1} respectivement dans les verres S,A-xY et G-xY avec l'augmentation de la concentration d'yttrium. Dans l'enveloppe des hautes fréquences, la bande initialement située à 795 cm^{-1} et 760 cm^{-1} dans les verres S, A-xY et G-xY, se déplace progressivement vers 775 cm^{-1} et 735 cm^{-1} , respectivement, à mesure que la concentration en yttrium augmente. Dans les trois séries, l'enveloppe de hautes fréquences présente s'élargit avec l'augmentation de la concentration en yttrium.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

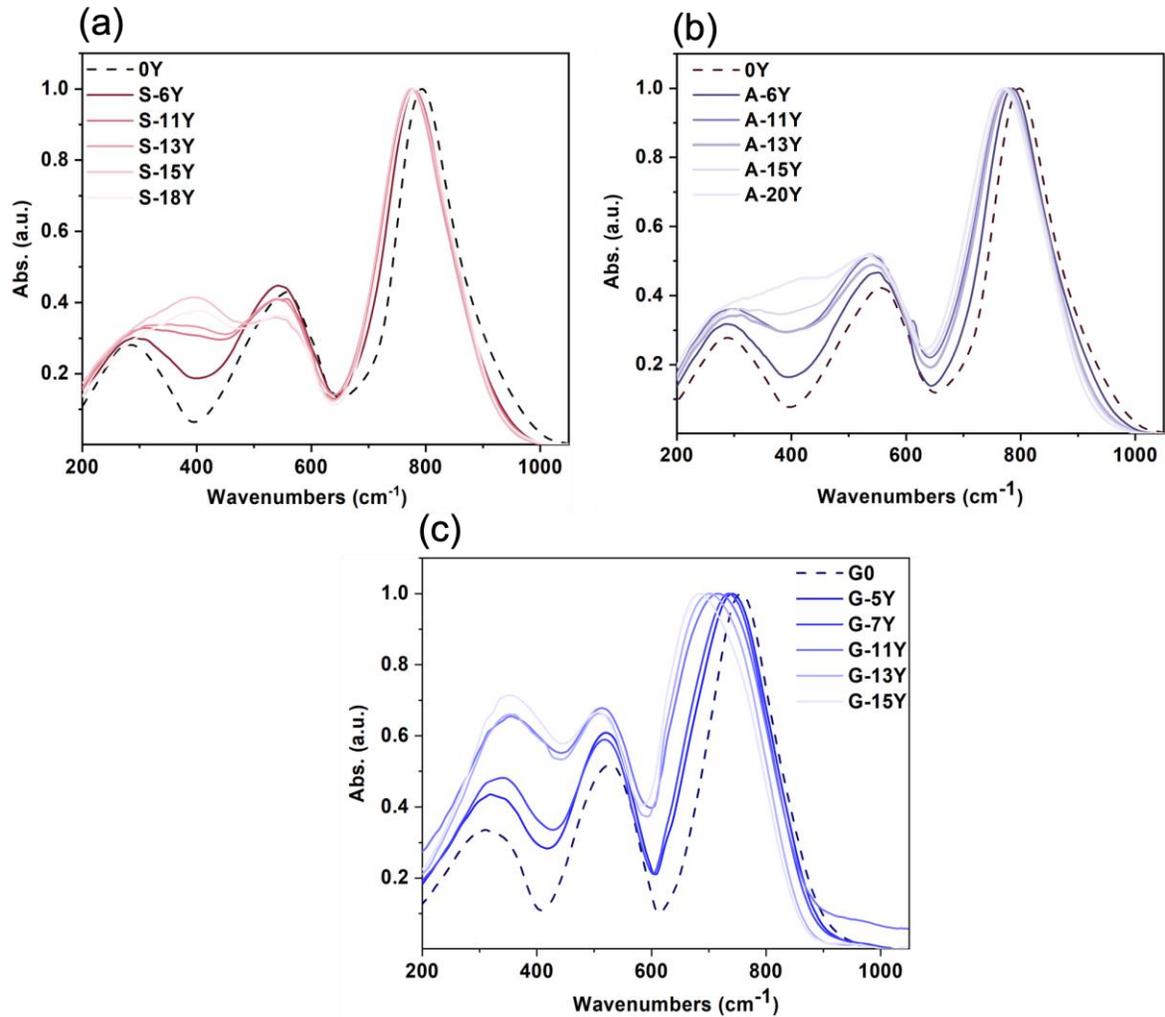


Figure II-13: Spectres de réflexion FTIR des verres (a) S-xY, (b) A-xY et (c) G-xY normalisés par rapport à l'air total de la courbe.

III.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état de solide

Les spectres RMN à l'état solide ^{71}Ga sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance Neo 20.0 T. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans une sonde MAS (rotation à l'angle magique) 1.3mm ou 0.7mm. Les expériences d'écho de spin avec une acquisition complète du signal sont exécutées avec temps d'écho de 400 μs avec une fréquence de rotation de 60 kHz (rotor 1.3mm) et 100 kHz (rotor 0.7 mm). Pour garantir une excitation satisfaisante des spectres, une impulsion sélective d'une durée de 0.9 μs correspondant à un angle 90° est appliquée à un champ de radiofréquence d'au moins 100 kHz. Un délai de recyclage de 0.5 s est appliqué avec au moins 16 384 accumulations afin d'obtenir un spectre RMN quantitatif avec un rapport signal/bruit supérieur à 100. Le déplacement chimique est référencé avec une solution 1 M de nitrate de gallium. Les spectres sont reconstruits à l'aide du programme DMFit, en utilisant le modèle "Czjzek", également connu sous le nom "Gaussian isotopic model"

Les spectres RMN à l'état solide du ^{89}Y sont obtenus sur un spectromètre Bruker Avance III 7.0T. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans une sonde MAS (rotation à l'angle magique) 7 mm dans

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

un rotor en Si_3N_4 avec une rotation avec une vitesse de rotation de 5 kHz. La substitution délibérée de 2 atomes d'yttrium sur 1000 par des atomes de gadolinium est réalisée dans le cadre de cette série d'expériences. Cette substitution est stratégiquement employée pour diminuer drastiquement les temps de relaxation pour la RMN ^{89}Y , garantissant ainsi la faisabilité et la précision de ces mesures. Étant donnée la faible sensibilité de la RMN ^{89}Y , des expériences d'amplification du signal avec la stratégie CPMG sont mises en œuvre afin de sommer 256 echos complets (temps d'écho de 2 ms) pour chaque accumulation (pour un total entre 10^5 et 10^6 accumulations) avec un temps de recyclage de 1 s. Le déplacement chimique est référencé avec une solution saturée d'acétate d'yttrium. Les spectres sont reconstruits à l'aide du programme DMFit, en utilisant le modèle gaussio-lorentzien. Toutes les mesures sont effectuées à température ambiante et à pression atmosphérique.

3.A. Étude de l'environnement de gallium ^{71}Ga

On s'intéresse tout d'abord au spectres des verres gallo-germanates de baryum (BGe) appartenant aux séries S-xY et A-xY, qui se distinguent par leur rapport Ga/Ge inférieur à 1. Les spectres RMN de ces différents verres sont présentés dans la Figure II-14-(a) et (b). Pour faciliter la comparaison, chaque spectre est normalisé par rapport à la bande centrale asymétrique d'intensité maximale à environ 190 ppm. Un épaulement supplémentaire à environ ~120 ppm est également observé, devenant plus proéminent lorsque la concentration d'yttrium augmente de 0 à 18 et 20 mol% dans S-xY et A-xY respectivement. Ces spectres révèlent également la présence de bandes de rotation autour de 519, 323 et 123 ppm. Ces bandes sont une conséquence de la nature quadripolaire intrinsèque du gallium et peuvent être ajustées en modifiant la vitesse de rotation.

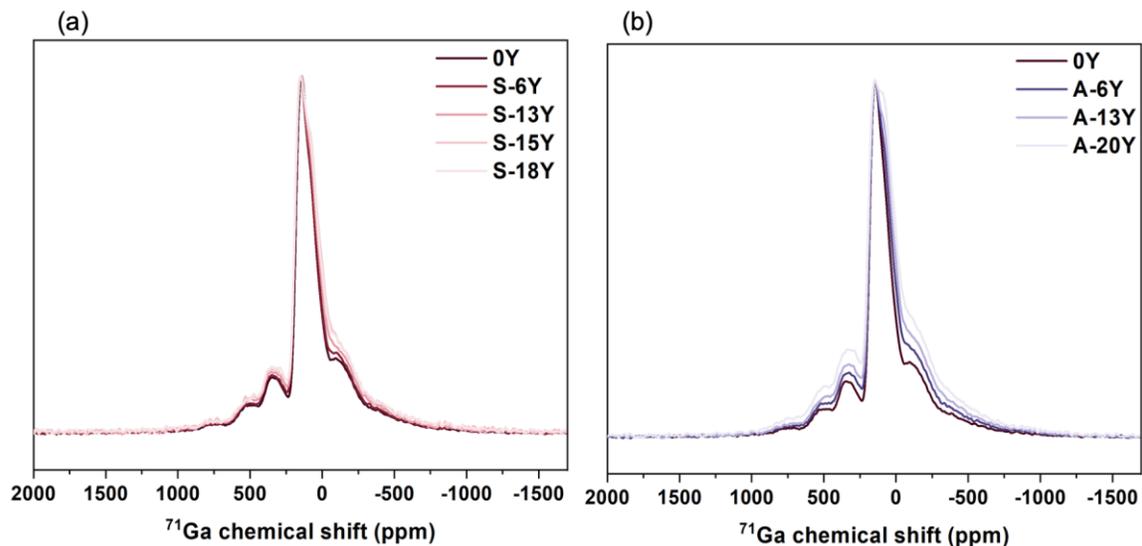


Figure II-14: Spectres ^{71}Ga MAS – RMN a hauts champs des verres (a) S-xY et (b) A-xY normalisés par rapport au maximum d'intensité autour de ~190 ppm.

La Figure II-15 illustre les spectres RMN de trois échantillons distincts 0Y, A-18Y et S-20Y. ces spectres démontrent clairement le déplacement de bandes de rotation lorsque la vitesse de rotation augmente de 60 kHz à 100 kHz. Ainsi, les bandes se déplacent vers des valeurs de ppm plus élevées et les bandes associées à l'environnement du gallium deviennent plus distincts. Cette clarté facilite une modélisation plus précise des spectres RMN. Pour délimiter les différentes entités chimiques du gallium, une modélisation par le modèle de Czejk des spectres est proposée. Parmi les modèles envisagés, un modèle à trois bandes apparaît comme le

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

plus approprié, avec les paramètres δ_{iso} et σ_q détaillés dans le Tableau II-5. La bande d'intensité maximale, située autour de 190 ppm, correspond au gallium en site tétraédrique (GaO_4 ou $^{[4]}Ga$). Les bandes à 98 ppm et 22 ppm correspondent respectivement au gallium en site 5 (GaO_5 ou $^{[5]}Ga$) et 6 (GaO_6 ou $^{[6]}Ga$). La proportion de ces deux dernières configurations du gallium augmente proportionnellement à la concentration d'yttrium (voir Figure II-17 et Tableau II-5). Toutefois, il convient d'être prudent concernant la coordination 6 du gallium, car l'intensité relative de la bande associée reste relativement faible.

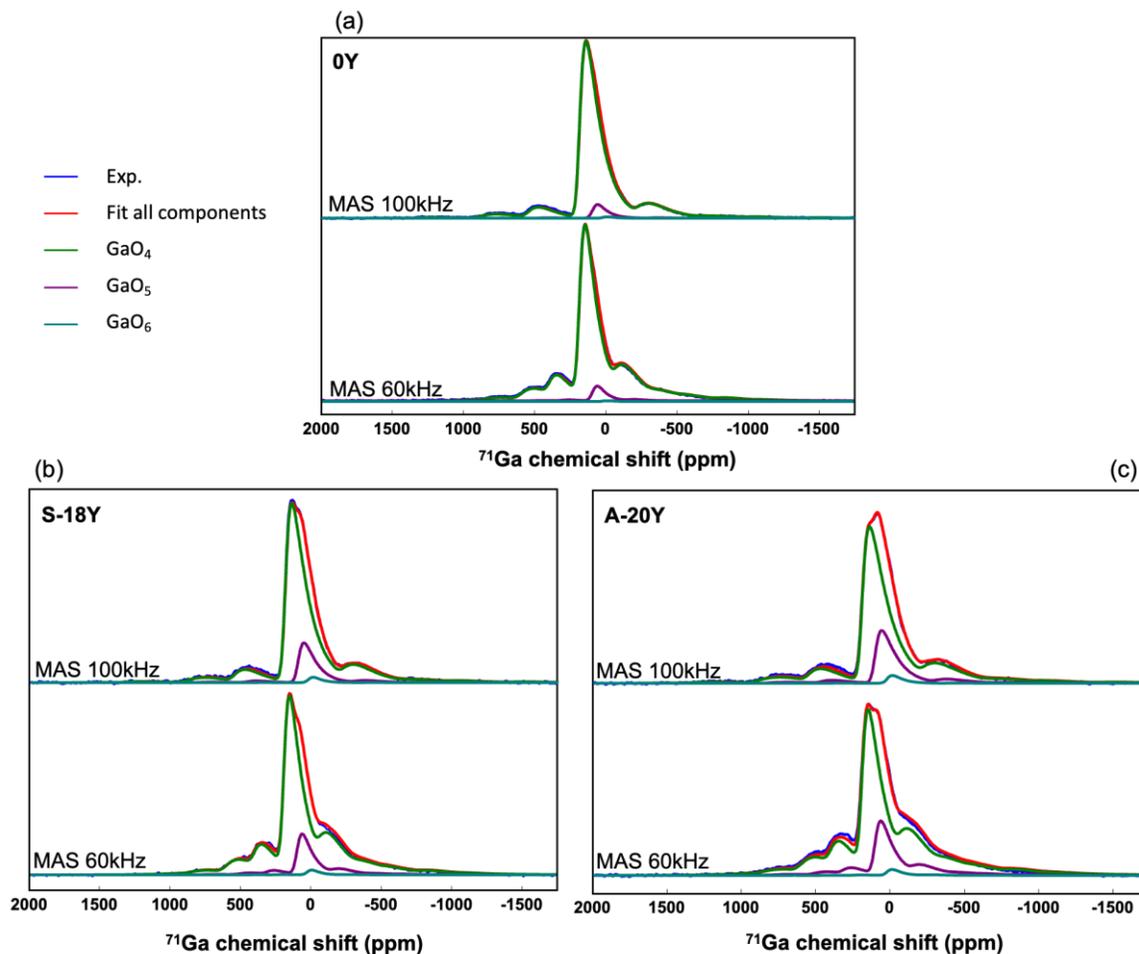


Figure II-15: ^{71}Ga MAS - spectres RMN à des champs élevés et à des fréquences MAS de 60kHz et 100kHz pour une meilleure précision des échantillons (a) 0Y, (b) S-18Y, (c) A-20Y. Les spectres sont également déconvolués par le modèle de Czejk.

Les spectres ^{71}Ga MAS des échantillons A, S-xY déconvolués par le modèle de Czejk sont présentés dans la Figure II-17-(a) et (b). En se concentrant sur les paramètres de modélisation δ_{iso} et σ_q (voir le Tableau II-5 et la Figure II-16-(a) et (b)), il apparaît que le déplacement chimique (δ_{iso}) des trois bandes augmente avec l'augmentation de la teneur en yttrium. Plus précisément, les valeurs δ_{iso} augmentent de 190 ppm à 199 ppm pour les tétraèdres de GaO_4 , de 98 ppm à 111 ppm pour les entités de GaO_5 , et de 22 ppm à 28 ppm pour les octaèdres de GaO_6 . Le paramètre σ_q présente une tendance analogue, passant de 8.9 MHz à 10 MHz pour les tétraèdres de GaO_4 et de 7 MHz à 8.8 MHz pour les entités de GaO_5 . Cependant, il reste relativement constant autour de 7 MHz pour les octaèdres.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

En se concentrant sur le déplacement chimique δ_{iso} des sites ^{41}Ga des séries S,A-x, il est essentiel de considérer la dépendance du déplacement chimique isotrope à la densité électronique des cations voisins ^{228,229}. Cette dépendance est liée à des paramètres tels que l'angle de liaison inter-tétraédrique $\theta_{\text{T-O-T}}$ (T=Ge ou Ga) et la distance $d_{(\text{Ga-O})}$. Selon la littérature, une augmentation de δ_{iso} est généralement associée à la substitution de cations moins électronégatifs (ou de cations plus grands) dans le premier voisinage et une diminution des angles entre les tétraèdres (ou augmentation de la distance $d_{(\text{Ga-O})}$) ²³⁰. Le verre Y0 présente un déplacement chimique de 190 ppm, comparable aux valeurs rapportées par Skopak et al. pour un verre gallo-germanate de sodium ¹⁸². Le paramètre σ_q rapporté par Skopak et al. (13 MHz) dépasse celui de Y0 (7 MHz), probablement influencé par la nature du cation compensateur et/ou le rapport Na/Ga plus élevé (1.56) que le rapport 2Ba/Ga (0.8) de l'échantillon de verre Y0.

Entre S-6Y et S-18Y, le déplacement chimique semble constant (entre 196 et 198 ppm), ce qui suggère un environnement stable des tétraèdres de gallium dans la série S-xY (voir Figure II-16-(a)). Dans la série A-xY le déplacement chimique augmente linéairement, malgré des rapports Ga/Ge et 2Ba/Ga constants (voir Figure II-16-(a)). Une comparaison entre S-6Y et A-6Y révèle un déplacement chimique plus élevé dans S-6Y, attribué aux variations du nombre de premiers cations voisins Ge et Ga du tétraèdre GaO_4 . Dans les verres S-xY, lorsque l'yttrium remplace le gallium, le rapport Ga/Ge diminue, ce qui peut se traduire par un plus grand nombre de cations Ge en tant que premier voisin.

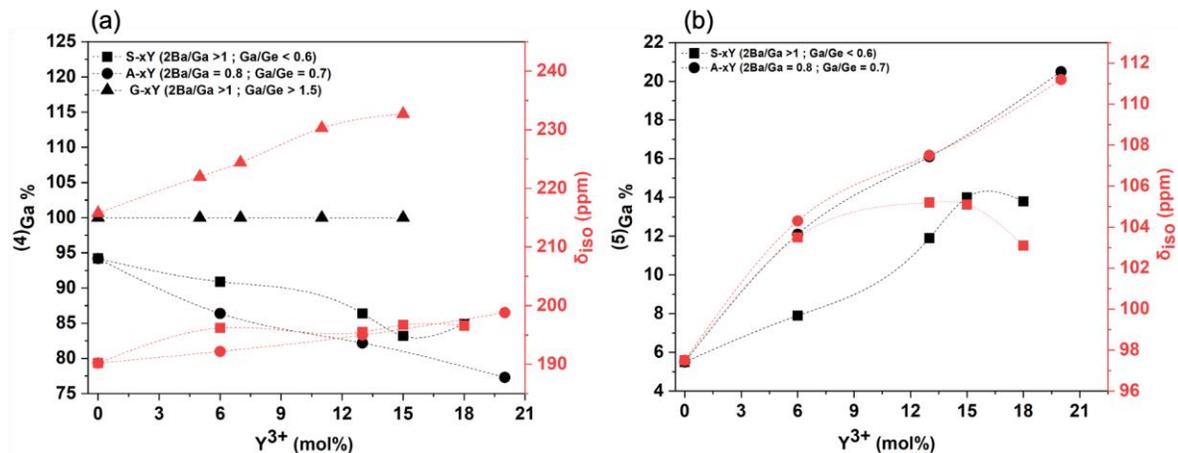


Figure II-16: la fraction numérique en % de ^{41}Ga et ^{51}Ga ainsi que leur déplacement chimique en fonction de la teneur en yttrium (mol%) et des rapports 2Ba/Ga et Ga/Ge dans les trois séries.

On se concentre sur l'évolution des sites ^{51}Ga au sein de la structure. La fraction numérique des sites ^{51}Ga augmente avec la concentration d'yttrium. Plus précisément, leur fraction passe de 5.5 à 14 et 20% lorsque la teneur en yttrium passe de 0 à 18 et 20 mol% dans les verres S,A-xY, respectivement (voir Figure II-16-(b)). Le déplacement chimique δ_{iso} dans les deux séries de verres augmente de 5.5 ppm dans 0Y à 20.5 et 13.8 ppm dans A-20Y et S-18Y, respectivement. La fraction de gallium en site 6 est négligeable, variant entre 0.3 et 3% (en fraction numérique) dans les deux séries de verre. Le déplacement chimique augmente de 97.5 à 111 et 103 ppm lorsque la teneur en yttrium augmente de 0 à 20 et 18 mol% dans les échantillons S,A-xY.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

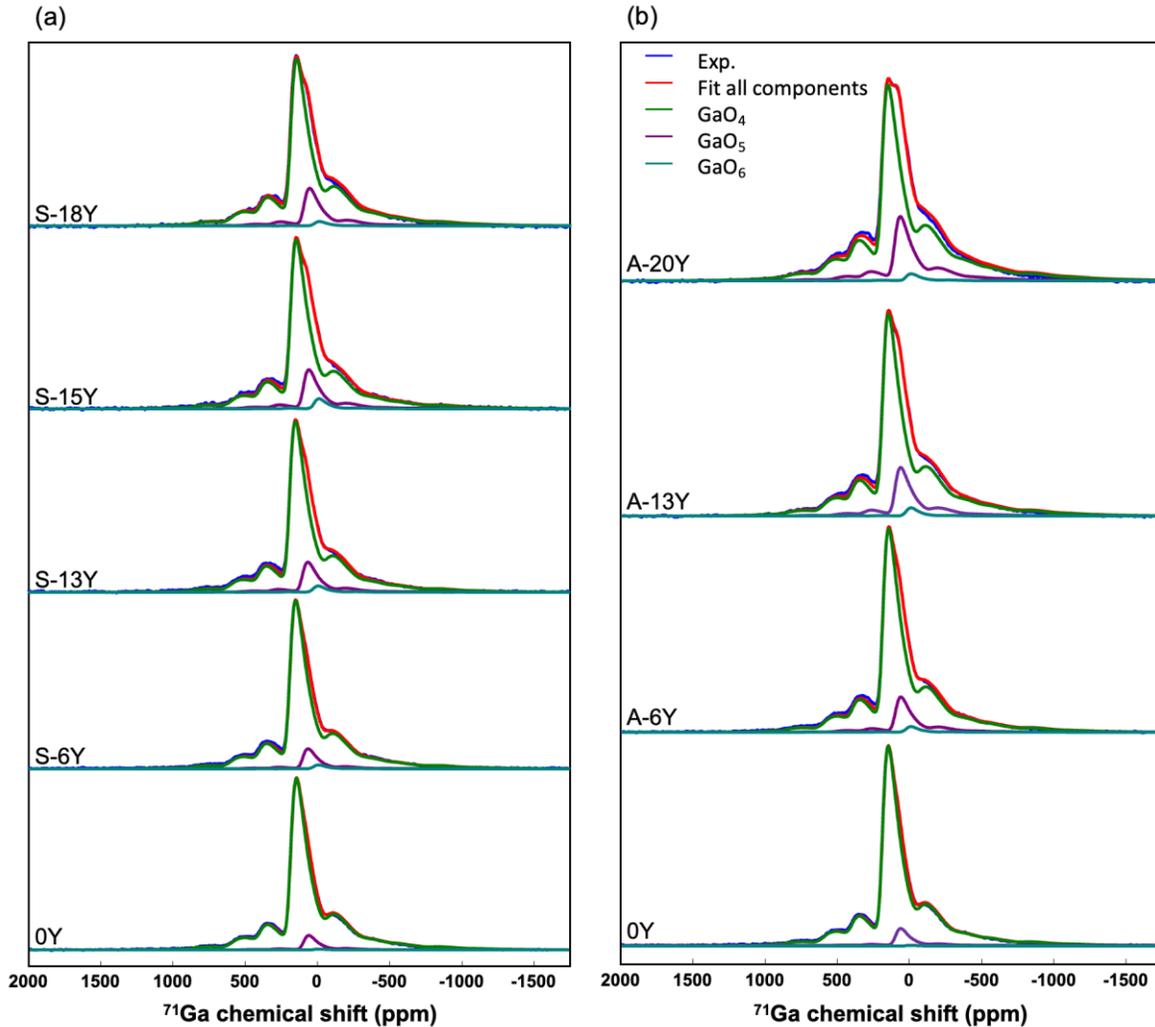


Figure II-17: ^{71}Ga MAS - spectres RMN à des champs élevés et à un fréquence MAS de 60kHz des échantillons (a) S-xY, (b) A-xY. Les spectres sont également déconvolués par le modèle de Czeckj.

La Figure II-18 présente les spectres RMN ^{71}Ga MAS des verres germano-gallates (BGa) de la série G-xY. Cette série se distingue par des rapports Ga/Ge et 2Ba/Ga supérieurs à 1.5. Chaque spectre de la série G-xY est normalisé à l'intensité du pic de la bande centrale asymétrique à environ 216 ppm. Cette bande se déplace vers des valeurs ppm plus élevées à mesure que la concentration d'yttrium passe de 0 à 15 mol%, passant de 216 ppm à 233 ppm (voir Tableau II-5). Après déconvolution, les spectres RMN de la série G-xY, n'indiquent pas de changement dans la coordination du gallium lors de la substitution du germanium par l'yttrium. Cela révèle que seul le gallium en coordinance 4 (GaO_4) est présent dans la structure du verre. Ces observations diffèrent de celles rapportées par Skopak et al. dans les verres gallates où le Ga/Ge est similaire à la présente série (varie entre 1.2 et 2) ¹⁸². Calzavara et al. ont rapporté également l'apparition de gallium avec une coordination plus élevée (^{51}Ga et ^{61}Ga) dans des compositions comparables ²⁴.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

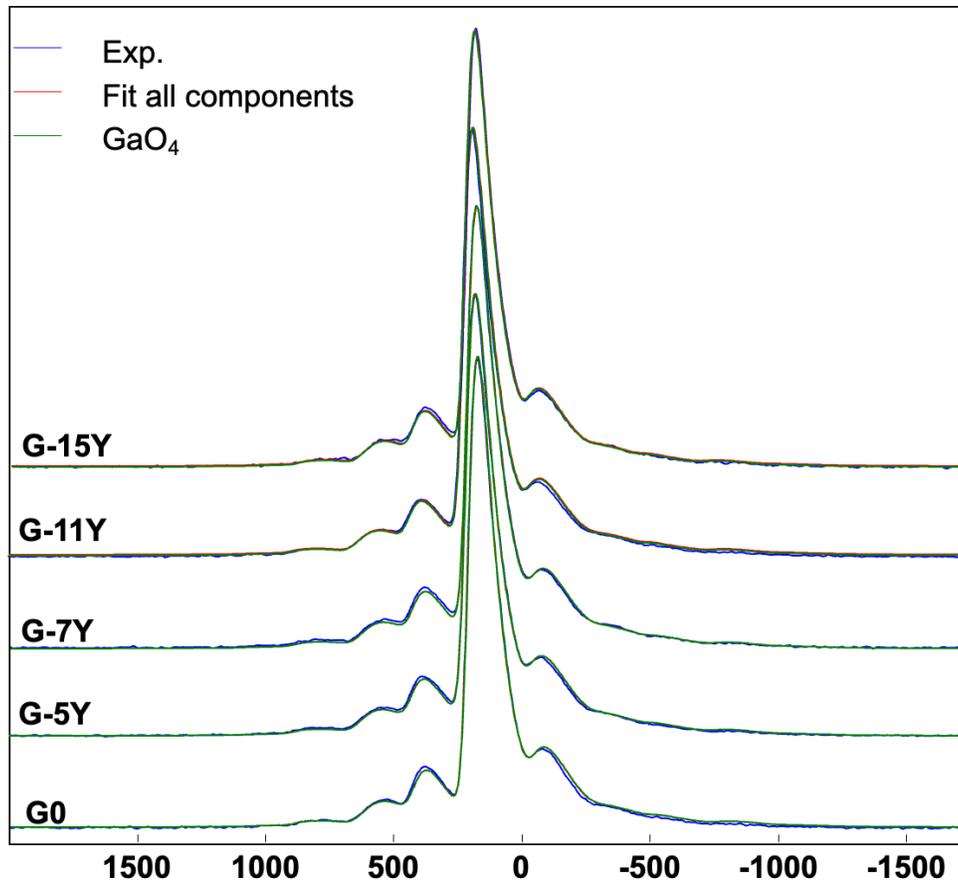


Figure II-18: ^{71}Ga MAS - spectres RMN à des champs élevés et à un fréquence MAS de 60kHz des échantillons G-xY. Les spectres sont également déconvolués par le modèle de Czeckj.

Le déplacement chimique (δ_{iso}) de GaO_4 dans la série G-xY augmente de 216 ppm à 223 ppm lorsque la concentration en yttrium passe de 0 à 15 mol%. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Skopak et al. sur des verres germano-gallates de sodium avec des rapports Ga/Ge et Na/Ga très similaires à la série G-xY¹⁸². En comparant cette série avec les deux séries gallo-germanates (S,A-xY), le déplacement chimique (δ_{iso}) de GaO_4 dans le verre 0Y, par exemple, est enregistré à 190 ppm, plus bas que celui de G0. Sur la base de ces observations, il apparaît que les différences de déplacement chimique entre ces trois séries sont essentiellement dues à la nature de la liaison des cations de premier voisinage de gallium. Le paramètre σ_q de GaO_4 reste relativement constant autour de 8 MHz dans les trois séries (S,A-xY et G-xY), quelle que soit la concentration d'yttrium ajoutée.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Tableau II-5: Paramètres de décomposition des spectres ^{71}Ga MAS – RMN à partir de l'ajustement des spectres des verres S,A,G-xY verres étudiés.

Verre	Ratios		Nombre de coordination	Proportion (%)	Paramètres de déconvolution	
	Ga/Ge	2Ba/Ga			δ_{iso} (ppm)	σ_c (MHz)
<i>Verres gallo-germanates (BGe)</i>						
0Y	0.7	0.8	4	94.20	190.20	8.90
			5	5.50	97.50	7.00
			6	0.30	22.30	6.20
S-6Y	0.6	1	4	90.90	196.20	8.94
			5	7.90	103.50	7.23
			6	1.20	28.30	6.50
S-13Y	0.5	1.3	4	86.40	195.50	9.00
			5	11.90	105.20	7.72
			6	1.70	28.30	6.50
S-15Y	0.4	1.5	4	83.20	196.70	9.14
			5	14.00	105.10	7.84
			6	2.80	28.30	6.50
S-18Y	0.4	1.7	4	84.90	196.60	9.36
			5	13.80	103.10	8.05
			6	1.30	28.30	6.50
A-6Y	0.7	0.8	4	86.40	192.20	9.15
			5	12.10	104.30	7.94
			6	1.50	28.30	6.50
A-13Y	0.7	0.8	4	82.20	195.00	9.49
			5	16.10	107.50	8.30
			6	1.70	28.30	6.50
A-20Y	0.7	0.8	4	77.30	198.80	10.06
			5	20.50	111.20	8.79
			6	2.20	28.30	7.00
<i>Verres germano-gallates (BGa)</i>						
G0	1.5	1.4	4	100	215.8	8.33
G-5Y	1.8	1.4	4	100	222	8.5
G-7Y	2	1.4	4	100	224.4	8.51
G-11Y	2.5	1.4	4	100	230.3	8.5
G-15Y	3	1.4	4	100	233	8.51

3.B. Étude de l'environnement d'yttrium ^{89}Y

Les spectres de résonance magnétique nucléaire à l'état solide de ^{89}Y , sont présentés dans la Figure II-19 sont normalisés à leurs maxima d'intensité et modélisés par une composante asymétrique unique. Les paramètres d'ajustement sont détaillés dans le Tableau II-6. Une légère augmentation de 20 ppm est observée lorsque la teneur en yttrium passe de 6 à 18 et 20 mol%, respectivement, dans S,A-xY. Cette observation indique une distribution constante et homogène de l'yttrium dans les deux matrices.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

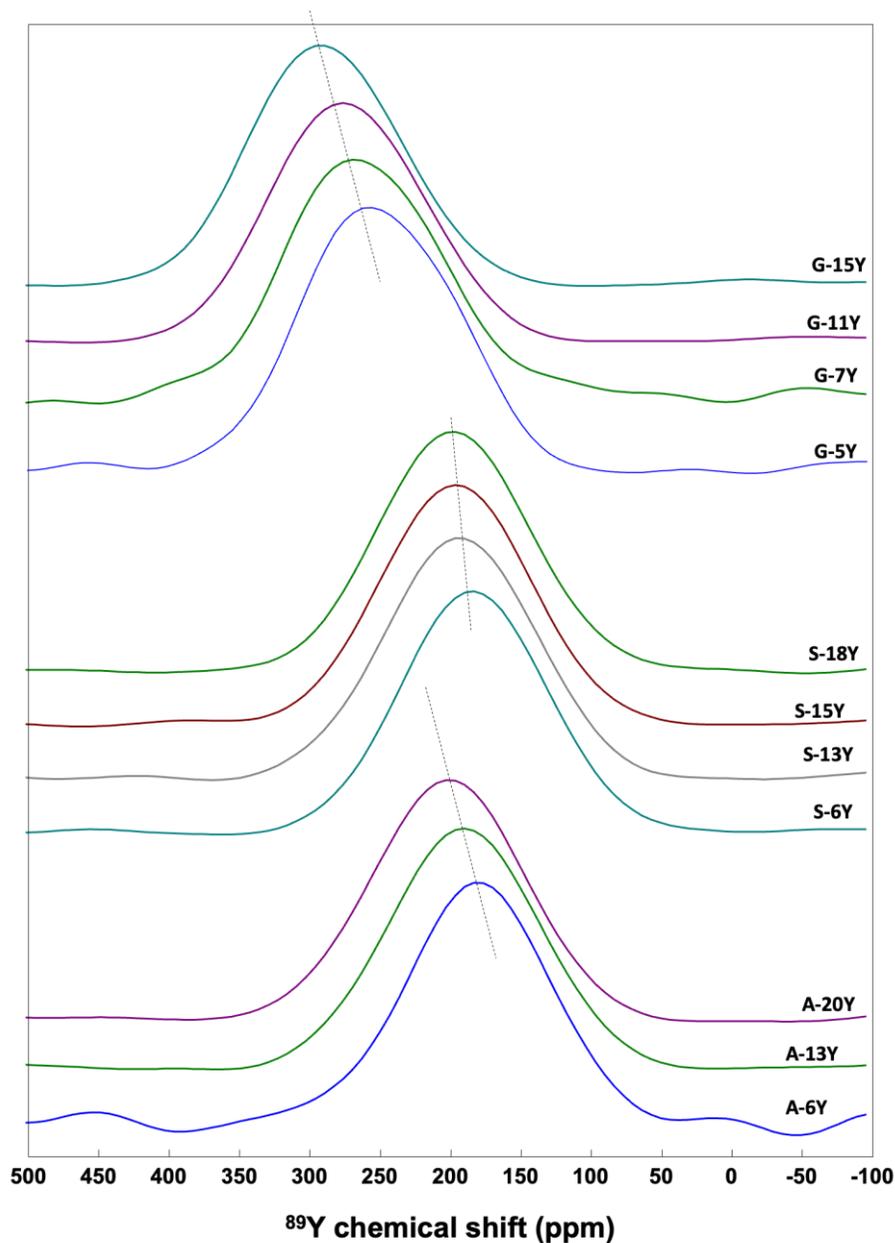


Figure II-19: Spectres ^{89}Y MAS – RMN normalisés par rapport à l'intensité maximale.

Comme discuté précédemment, le déplacement chimique permet d'observer la modification de la longueur de liaison $d_{(\text{x-O})}$. Dans ce cas, la longueur de liaison $d_{(\text{x-O})}$ augmente avec l'augmentation de la teneur en yttrium. En comparant ces deux séries avec la série G-xY, il apparaît que le déplacement chimique de G-xY est 70 ppm plus élevé que celui de A,S-xY. Il ressemble aux valeurs rapportées par Calzavara et al. ²⁴. Dans leur étude, ils attribuent ce déplacement chimique à un site de l'yttrium avec une coordinance 8. Compte tenu des disparités de déplacement chimique entre S,A-xY et G-xY, on peut en déduire que l'yttrium dans les verres gallo-germanates (BGe) occupe une coordinance inférieure, probablement 7 dans notre cas.

Dans la série G-xY, le déplacement chimique (δ_{iso}) de l'yttrium augmente de 250 à 290 ppm. Néanmoins, il augmente légèrement de 180 à 200 ppm dans les séries gallo-germanates A,S-xY. Des études structurales de

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

verres d'aluminosilicate modifiés avec des cations de sodium ont révélé une augmentation similaire du déplacement chimique (δ_{iso}). Cette augmentation est directement liée à une augmentation de la concentration en ions sodium dans la matrice du verre et du nombre de sites d'oxygène non-pontant (NBO)^{231,232}.

Tableau II-6: Paramètres de décomposition des spectres ⁸⁹Y RMN à partir de l'ajustement des spectres des verres S,A,G-xY verres étudiés.

Verre	Ratios		Nombre de coordination	Paramètres de déconvolution	
	Ga/Ge	2Ba/Ga		δ_{iso} (ppm)	$\Delta\delta_{iso}$ (ppm)
<i>Verres gallo-germanates (BGe)</i>					
S-6Y	0.6	1	7	180.8	120.9
S-13Y	0.5	1.3	7	193.1	126
S-15Y	0.4	1.5	7	196.3	124.4
S-18Y	0.4	1.7	7	197.7	125.3
A-6Y	0.7	0.8	7	180.7	118.7
A-13Y	0.7	0.8	7	190.4	125.9
A-20Y	0.7	0.8	7	201.6	127
<i>Verres germane-gallates (BGa)</i>					
G-5Y	1.8	1.4	8	252.3	127.7
G-7Y	2	1.4	8	262.4	130
G-11Y	2.5	1.4	8	273.9	129
G-15Y	3	1.4	8	289.4	125.7

III.4. Bilan intermédiaire

L'étude structurale vise à vérifier les hypothèses proposées sur l'évolution des propriétés des verres BGa et BGe suite à l'introduction de $YO_{3/2}$. Comme prévu, l'yttrium occupe principalement un environnement hautement coordonné, typiquement entre 7 et 8. Cette observation est cohérente avec les recherches décrites par Jewell et al. qui suggèrent que l'yttrium, avec son très petit rayon et sa forte coordination, favorise la densification de la matrice du verre en se liant à diverses unités polyédriques de germanium et de gallium¹⁹⁰. Il en résulte une augmentation de la viscosité, de la température de transition vitreuse et de la densité au sein de la matrice vitreuse.

Cependant, les résultats obtenus suggèrent que l'impact des cations d'yttrium sur le verre BGG dépend également des ratios Ga/Ge et 2Ba/Ga. Dans les séries S,A-xY ($Ga/Ge \leq 0.8$), les ions Y^{3+} favorisent la formation d'unités de gallium hautement coordonnées. Avec l'incorporation d'yttrium, la proportion des ions de gallium en sites 5 et 6 augmente. L'augmentation significative du nombre d'unités $GaO_{5,6}$ semble favoriser la réticulation du réseau, ce qui, à son tour, augmente la densité, la viscosité et la température de transition vitreuse. En outre, l'incorporation d'yttrium a facilité la dépolymérisation du réseau et la formation d'oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de germanium qui peut entraîner une augmentation de l'indice de réfraction des verres gallo-germanates.

Dans les verres germano-gallates ($Ga/Ge \geq 1.5$), l'introduction d'yttrium n'induit pas la formation des oxygènes non-pontant ni la conversion des tétraèdres de gallium en sites 5 et 6. Néanmoins, une nouvelle bande à 690 cm^{-1} apparaît à mesure que la teneur en yttrium augmente. Cela indique la formation de nouvelles unités lors de l'incorporation de l'yttrium dans la matrice du verre. En comparant ces verres avec ceux rapportés dans la littérature, on suppose que la différence réside dans le ratio 2Ba/Ga. Nos verres présentent un rapport 2Ba/Ga

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

supérieur à 1, contrairement aux verres étudiés par Skopak et al. et Calzavara et al., dont le rapport se situe entre 1 et 0.8.

L'introduction de $YO_{3/2}$ modifie les processus de cristallisation. Pour mieux comprendre les changements observés dans le comportement de dévitrification, les verres broyés ont subi un traitement thermique dans des conditions de temps et de température variables.

IV. Étude de cristallisation

L'étude de la cristallisation dans le système $Ga_2O_3 - GeO_2 - BaO - Y_2O_3$ vise non seulement à explorer la dynamique de cristallisation et à identifier les phases, mais aussi à obtenir des informations utiles sur la structure du réseau vitreux. La phase initiale de l'étude consiste à soumettre les verres à des traitements thermiques contrôlés. Dans une deuxième étape, les échantillons de verre sont soumis à des températures semblables à celles rencontrées au cours des processus de fabrication des fibres. Il sera ainsi possible d'évaluer l'effet de l'yttrium sur la cristallisation du verre.

IV.1. Éléments bibliographie sur la structure des cristaux

1.A. Cristaux de type-zéolite

Les cristaux de type-zéolite présentent un arrangement particulier, dans lequel les atomes d'oxygène sont liés avec les autres éléments de la structure de manière à former un réseau tridimensionnel de tétraèdres. Ce réseau est caractérisé par la présence de cages et de cavités (voir Figure II-20) ^{233,234}. Cette étude se penche plus précisément sur la phase $BaGa_2(GeO_4)_2$, qui illustre ces caractéristiques. Cette phase adopte une structure cristalline monoclinique qui se manifeste dans deux groupes d'espace : $P2_1/c$ et $C2/c$. La principale différence entre ces deux groupes d'espace réside dans leurs éléments de symétrie. Bien qu'ils appartiennent tous deux au même système cristallin (monoclinique) et présentent des similitudes, les éléments de symétrie spécifiques (axe double ou plan miroir) conduisent à des arrangements distincts des atomes et à des caractéristiques cristallographiques différentes. Les paramètres de mailles sont présentés dans le Tableau II-7.

Tableau II-7: les paramètres des unités de phases $BaGa_2(GeO_4)_2$.

BaGa₂(GeO₄)₂ Monoclinic	Groupe d'espace	a	b	c
	$P2_1/c$	8.81	9.97	9.37
	$C2/c$	13.83	13.56	8.94

Les unités structurales de base sont des tétraèdres de germanium et de gallium entourés d'atomes d'oxygène. Les unités tétraédriques sont reliées par leurs sommets. La disposition des unités tétraédriques crée des cavités ou des canaux interconnectés de tailles et de formes diverses. Comparée à la phase $BaGa_2(GeO_4)_2$ du groupe d'espace $P2_1/c$, la phase $BaGa_2(GeO_4)_2$ du groupe d'espace est moins stable ²³⁵.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

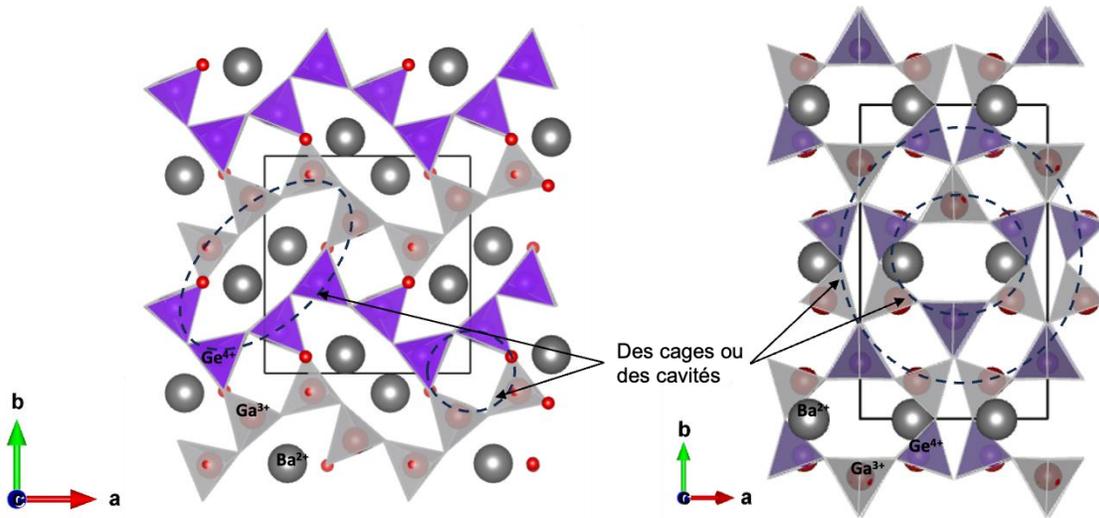


Figure II-20: Phases cristallines de $BaGa_2(GeO_4)_2$ de groupe d'espace $P21/c$ (à droite) et $C2/c$ (à gauche) présentées dans le plan a-b.

$Ba_3Ga_2Ge_4O_{14}$ présente une structure de type trigonal avec un groupe d'espace $P321$ ²³⁶. Dans cette phase, les ions Ga^{3+} occupent des sites tétraédriques GaO_4 partageant des coins avec des tétraèdres de germanium GeO_4 . La particularité de cette phase réside sur le fait que les ions de germanium existent sous deux sites distincts : des tétraèdres GeO_4 , partageant des coins avec des octaèdres GeO_6 et des tétraèdres GaO_4 , et des octaèdres GeO_6 partageant des coins avec les octaèdres voisins adjacents (voir Figure II-21).

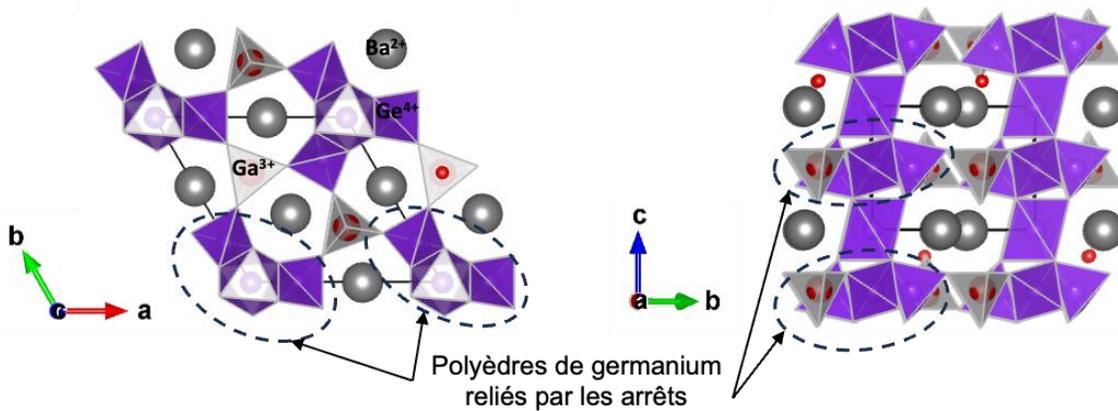


Figure II-21: Phase cristalline $Ba_3Ga_2Ge_4O_{14}$ présentée selon les plans a-b (à gauche) et b-c (à droite).

1.B. $BaGe_2O_5$ et Ba_2GeO_4

Le composé Ba_2GeO_4 cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $P21/c$ ²³⁷. Les ions germanium (Ge^{4+}) adoptent un environnement en coordination tétraédrique. Ces tétraèdres partagent des coins avec d'autres tétraèdres GeO_4 ou des sites du baryum avec une coordination 8.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Contrairement à l'arrangement observé dans la phase cristalline Ba_2GeO_4 , dans la phase $BaGe_2O_5$, les ions germanium sont situés sur des sites différents ^{238,239}. Les ions de germanium occupent des sites de coordination 4, 5, et 6. Les unités GeO_4 partagent des coins avec les tétraèdres GeO_4 voisins, ainsi qu'avec les octaèdres GeO_6 . Quant aux octaèdres GeO_6 , ils partagent leurs coins avec les bipyramides GeO_5 adjacentes. Ils partagent leur arrêts (en plus de leurs coins) avec les octaèdres GeO_6 voisins. La Figure II-22 fournit des représentations visuelles des disparités structurelles entre les deux phases, $BaGe_2O_5$ et Ba_2GeO_4 .

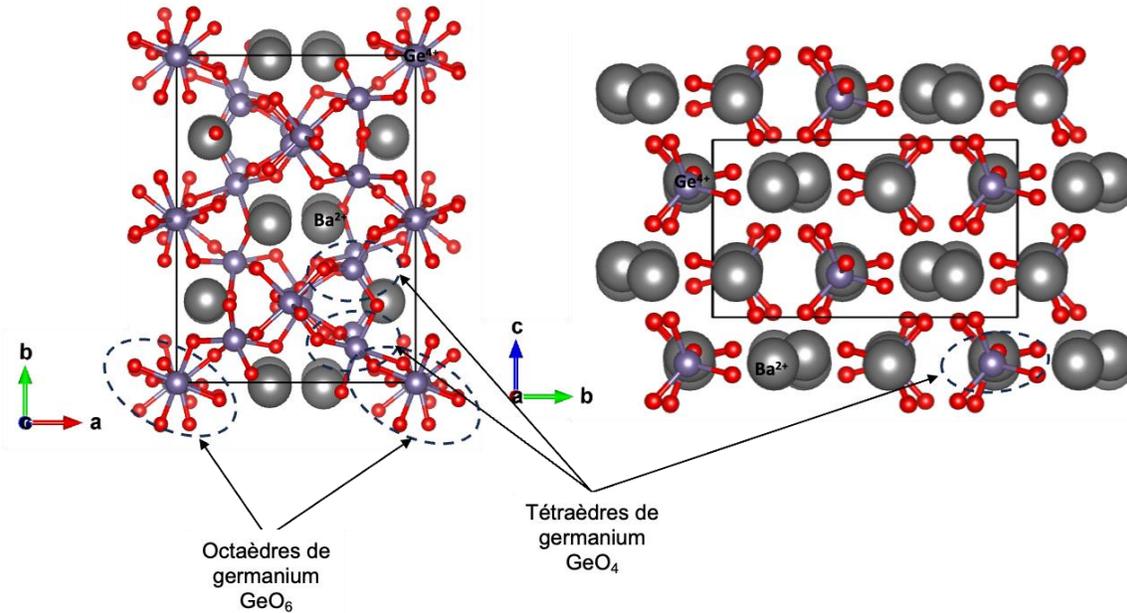


Figure II-22: Phases cristallines $BaGe_2O_5$ (à gauche) et Ba_2GeO_4 (à droite) dans les plans b-a et c-b, respectivement.

1.C. Y_2GeO_7 et Y_2GeO_5

$Y_2Ge_2O_7$ cristallise dans le groupe espace tétragonal $P4_32_12$. Les ions yttrium sont entourés de sept atomes d'oxygène, formant des bipyramides pentagonales YO_7 déformées ²⁴⁰. Les ions germanium sont coordonnés par quatre atomes d'oxygène pour former des tétraèdres GeO_4 . Les bipyramides pentagonales YO_7 partagent leurs sommets avec les tétraèdres GeO_4 . Ils partagent leurs arêtes avec d'autres bipyramides pentagonales YO_7 équivalents. Elles partagent également leurs arêtes avec des tétraèdres GeO_4 . Les tétraèdres de germanium partagent leurs sommets avec d'autres tétraèdres voisins (voir Figure II-23). Contrairement au $Y_2Ge_2O_7$, les tétraèdres de germanium dans Y_2GeO_5 (groupe d'espace monoclinic $C2/c$) ne partagent leurs sommets qu'avec des octaèdres YO_6 ²⁴¹. En effet, les ions Y^{3+} adoptent une coordination bipyramidale octaédrique déformée (YO_6) ou pentagonale YO_7 . Les sites pentagonaux partagent leurs arêtes ou leurs sommets avec les unités YO_6 ou/et YO_7 voisines. La Figure II-23 illustre une présentation des deux structures.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

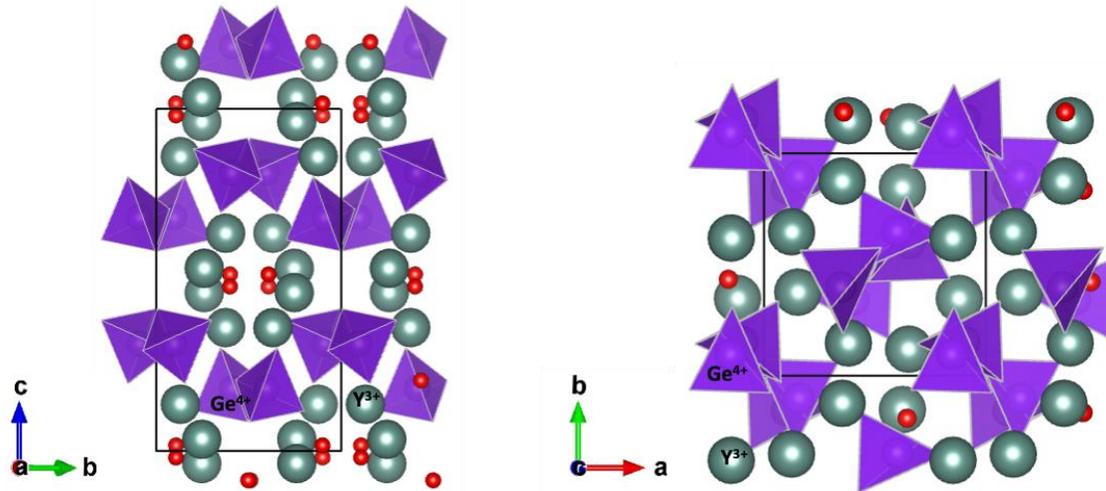


Figure II-23: Phases cristallines $Y_2Ge_2O_7$ (à gauche) et Y_2GeO_5 (à droite) dans les plan c-b et a-b, respectivement.

IV.2. Traitements thermiques au-dessus de la température T_x

Pour étudier la cinétique de cristallisation et déterminer les phases cristallines formées, des traitements thermiques distincts sont effectués. Ces traitements sont réalisés à des températures proches ou supérieures à la température de début de cristallisation, T_x . Pour les verres A, S-xY, les traitements thermiques sont effectués sous atmosphère non contrôlée (air) à 800 °C pendant 30 et 60 minutes à 900 °C pendant 30 minutes et à 940 °C pendant 30 minutes sous air. Étant donné que la température T_x des verres G-xY est plus élevée que celle des verres A, S-xY, les traitements thermiques sont effectués à 850 °C, 950 °C et 1050 °C. Chacun dure 30 minutes. Par la suite, les échantillons obtenus sont soumis à une analyse par diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés dans la Figure II-24 et Figure II-25.

On s'intéresse d'abord aux compositions des deux séries gallo-germanates BGe, A, S-xY. Après avoir soumis les échantillons à un traitement thermique à 800 °C pendant 30 minutes, toutes les compositions vitreuses conservent leurs caractéristiques amorphes. Elles ne présentent qu'un signal large sans pics de diffraction discernables. Cependant, lorsqu'elles sont exposées à la même température mais pendant une durée prolongée de 60 minutes (voir Figure II-24-(a)), la phase gallo-germanate monoclinique de type-zéolite $BaGa_2Ge_2O_8$ est apparue. Cette phase présente deux groupes d'espace distincts : $P2_1/c$ et $C2/c$. Les deux phases sont identifiées dans le verre 0Y. Seule la phase de groupe d'espace $P2_1/c$ est détectée dans les échantillons S-11Y, A-11Y et A-13Y. En établissant une corrélation avec les résultats obtenus par DSC, il est possible de supposer que le pic de cristallisation initial dans la courbe DSC correspond à la nucléation et à la croissance de la phase $BaGa_2Ge_2O_8$. Sa fraction volumique continue à augmenter avec l'augmentation de la température de traitement thermique (voir Figure II-24-(b) et c)). Néanmoins, les échantillons S-13Y, A-15Y et S-15Y sont restés amorphes même après un traitement thermique prolongé à 800 °C pendant 60 minutes (voir Figure II-24-(a)). En augmentant la température à 900 °C, les deux phases de $BaGa_2Ge_2O_8$ sont détectées dans tous les échantillons S-xY. Dans la série A-xY, seule la phase $BaGa_2Ge_2O_8$ de groupe d'espace $P2_1/c$ est identifiée. L'échantillon A-15Y présente les deux polymorphes de $BaGa_2Ge_2O_8$. En outre, une phase supplémentaire contenant de l'yttrium, le pyrogermanate d'yttrium $Y_2Ge_2O_7$, est apparue lorsque le traitement thermique atteint 900 °C. Après un traitement thermique à 940 °C, seul A-11Y ne présentait pas cette phase cristalline d'yttrium. Comme le confirment les mesures DSC, il semble que $Y_2Ge_2O_7$ corresponde au deuxième pic de cristallisation DSC.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

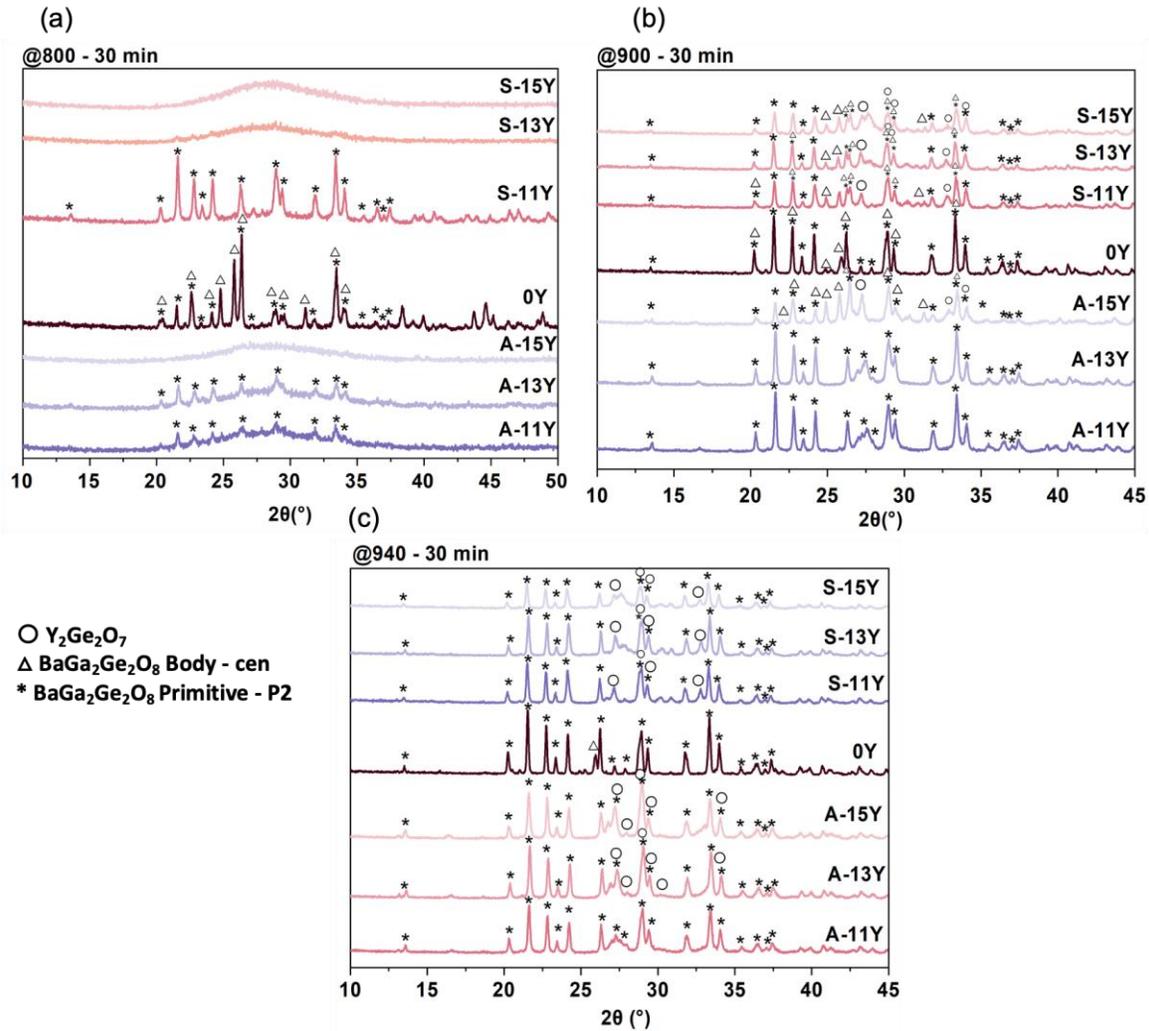


Figure II-24: Diffractogrammes des rayons X des verres 0Y, S-11Y, S-13Y, S-15Y, A-11Y, A-13Y et A-15Y soumis à différents traitements thermiques.

Dans les verres germano-gallates BGa, l'introduction d'yttrium a des effets distincts sur le processus de cristallisation. La mise en évidence d'une corrélation entre les courbes DSC et les diffractogrammes DRX représente toutefois un défi. En effet, la cinétique de cristallisation induite par l'incorporation d'yttrium est plus complexe, comme l'illustrent la Figure II-4-(c). À 850 °C, le verre G0 présente une cristallisation mineure, caractérisée par la présence d'un faible signal correspondant à la phase Ba_2GeO_4 (voir Figure II-25-(a)). Au fur et à mesure que la température du traitement thermique augmente, le processus de cristallisation s'intensifie. Une phase supplémentaire est apparue, à savoir la phase $BaGe_2O_5$. La fraction volumique de cette phase augmente davantage lorsque la température du traitement thermique atteint 1050 °C.

En revanche, le verre G-11Y présente un comportement particulier (voir Figure II-25-(a), (b) et (c)). À 850 °C, il subit une cristallisation qui entraîne la formation de la phase contenant de l'yttrium $Y_2Ge_2O_5$ (voir Figure II-25-(a)). Avec l'augmentation de la température du traitement thermique, une autre phase $Y_2Ge_2O_7$, émerge. La fraction volumique de ces phases augmente davantage lorsque la température du traitement thermique atteint 1050 °C. Dans les verres contenant 13 mo% et 15 mol% d'yttrium, seules des phases contenant de l'yttrium, en particulier $Y_2Ge_2O_7$ et $Y_2Ge_2O_5$, sont identifiées (voir Figure II-25-(b) et (c)).

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

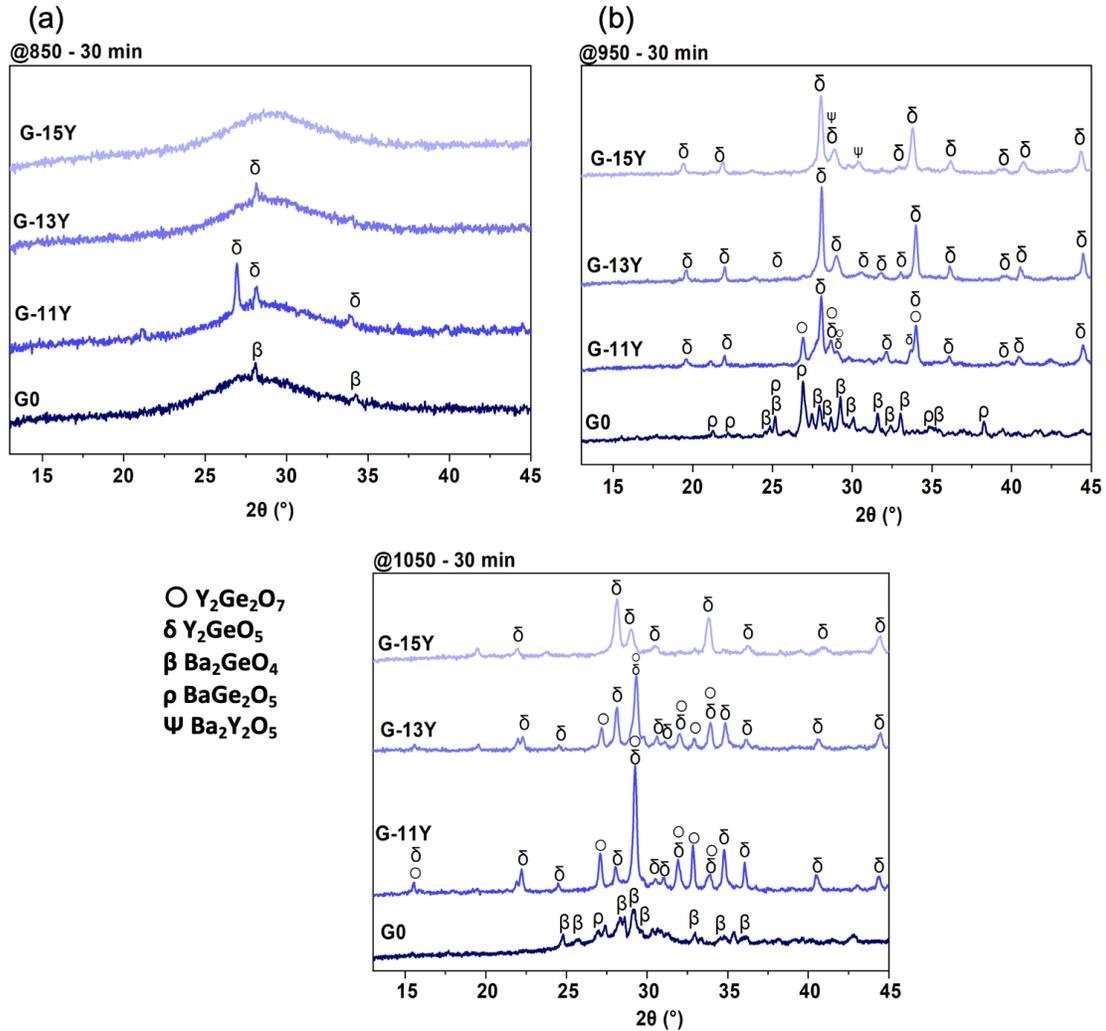


Figure II-25: Diffractogrammes des rayons X des verres G0, G-11Y, G-13Y et G-15Y soumis à différents traitements thermiques.

IV.3. Traitements thermiques point de ramollissement de Littleton

Pour explorer l'interaction complexe entre la viscosité à $10^{6.6}$ P, communément appelée point de ramollissement de Littleton, et la cinétique de cristallisation dans les séries S-xY et G-xY, un ensemble de traitements thermiques est mené. Plus précisément, les échantillons de verre 0Y, S-11Y, S-13Y et S-15Y ont subi des traitements thermiques à des températures de 835 °C, 843 °C, 864 °C et 879 °C, respectivement pendant 30 minutes sous air. Les verres gallo-germanates, G0, G-11Y, G-13Y, et G-15Y sont également soumis à des traitements thermiques à des températures de 844 °C, 922 °C, 950 °C, et 995 °C, respectivement pendant 30 minutes sous air.

Comme la montre la Figure II-26-(a) et (b), dans la série S-xY, les phases germanate de type-zéolite BaGa₂Ge₂O₈ P2₁/c et BaGa₂Ge₂O₈ C2/c, ainsi que la phase contenant de l'yttrium Y₂Ge₂O₇, sont détectées dans les quatre échantillons de verre. Cependant, les pics caractéristiques associés aux phases de type-zéolite sont plus intenses dans 0Y et S-11Y que dans les verres à plus forte teneur en yttrium, S-13Y et S-15Y. En revanche, dans les verres germano-gallates, la présence de concentrations élevées d'yttrium semble accélérer la cinétique de cristallisation, conduisant à la formation de Y₂GeO₅ après seulement 30 minutes de traitement thermique.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

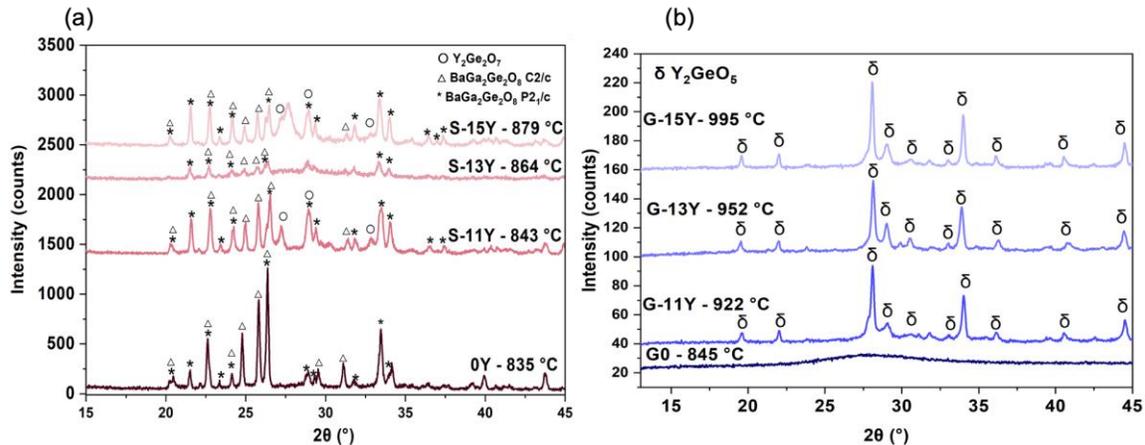


Figure II-26: Diffractogramme des rayons X des verres 0Y, S-11,13,15Y, G0 et G-11,13,15Y soumis à un traitement thermique au point Littleton pendant 30 minutes.

IV.4. Bilan intermédiaire

L'incorporation d'oxyde d'yttrium modifie les phénomènes de cristallisation des verres BGG. Dans les verres gallo-germanates, la présence d'yttrium retarde la formation de la phase $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ de type-zéolite et déplace par conséquent son pic de cristallisation vers des températures plus élevées. En particulier, avec l'augmentation de la teneur en yttrium (11 mol%), une nouvelle phase cristalline contenant de l'yttrium ($\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$) apparaît, comme le montrent les diffractogrammes DRX. Cette phase entre en compétition avec la phase $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$. Cette compétition persiste à mesure que la concentration d'yttrium dans le verre BGe augmente. Elle empêche finalement la formation de la phase de type-zéolite responsable de la cristallisation de surface dans les verres et les fibres optiques BGe. Des tendances similaires sont observées dans les verres aluminosilicates lors de l'incorporation d'yttrium. Kang et al. ont montré qu'une concentration de 2 mol% de $\text{YO}_{3/2}$ inhibe efficacement le processus de cristallisation de la solution solide de quartz qui se forme ensuite à des températures plus élevées²¹⁹. De même, Dittmer et al. ont pu empêcher la précipitation de la solution solide de quartz α dans le système $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ en utilisant 4 % de Y_2O_3 comme agent nucléant²⁴². Zheng et al. ont mené une étude approfondie sur les verres $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec des concentrations élevées d'yttrium allant jusqu'à 22 mol%. Leur étude a révélé la précipitation de phases $\text{Y}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ou $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dans les verres enrichis en yttrium ($\text{Al/Y} = 1$ et $\text{Y/Si} = 0.7$)²⁴³. Ils ont attribué ce phénomène à l'abondance des oxygènes non-pontants dans les verres riches en yttrium et aux similitudes structurales entre la matrice vitreuse et la phase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Dans les verres gallo-germanates (BGa), l'incorporation d'une quantité importante d'yttrium inhibe la formation de phases cristallines de germanate de baryum telles que Ba_2GeO_4 . En revanche, il favorise le développement des phases riches en yttrium ($\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et Y_2GeO_5). Dans des compositions similaires, la substitution de l'yttrium par le lanthane réduit l'apparition de phases de type-langasite²⁴. Calzavara et al. ont montré que l'introduction de l'yttrium entraîne une réduction de la taille des cristallites des phases de type langasite. De plus, lorsque seul l'yttrium est ajouté à la matrice vitreuse, la précipitation de plusieurs phases cristallines se produit, telles que $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, ce qui est également le cas pour des verres BGa de cette étude.

Les diffractogrammes DRX montrent que les verres germano-gallates contenant de fortes concentrations d'yttrium cristallisent rapidement (dans les 30 min). Au vu de ces résultats, contrairement aux verres BGe, il est préférable de limiter la teneur en yttrium dans les verres germano-gallates pour les essais d'étréage des fibres optiques. Le choix de concentrations d'yttrium plus faibles représente un compromis en assurant des conditions plus favorables de fibrage en minimisant le risque de cristallisation indésirable.

V. Discussion

Trois séries de verres dans le système ternaire $\text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ sont explorées afin d'élucider le rôle clé joué par l'yttrium sur la stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation. Les trois séries sont définies selon les rapports cationiques Ga/Ge et $2\text{Ba}/\text{Ga}$.

Les entités au sein du réseau vitreux s'agencent de manière à atteindre une charge globale neutre. Ceci est obtenu grâce à des mécanismes de compensation pour les différents polyèdres formant le verre. Toutefois, ces mécanismes de compensation affectent la "stabilité" du verre et ses propriétés. L'oxyde de germanium (GeO_2) selon la théorie de Zachariasen est un oxyde formateur qui peut donc former seul un verre^{40,171}. Les cations Ge^{4+} ont tendance à former un réseau 3D interconnecté de tétraèdres. Cependant, lors de l'introduction de cations modificateurs (Ba^{2+} dans cette étude) à faible intensité de champ, une adaptation se produit. La structure du verre subit une transformation, convertissant les oxygènes pontants (BO) sur les tétraèdres de germanium en oxygènes non-pontants (NBO)^{179,244-246}. En présence de cations à double rôle, tels que Ga^{3+} (ou Al^{3+} dans les verres d'aluminosilicate), les mécanismes de compensation deviennent complexes. Ces cations forment des espèces $[\text{GaO}_4]^-$ stables en se liant à quatre atomes d'oxygène. Cette configuration nécessite une compensation de la charge négative¹⁸⁴. Les oxydes modificateurs, comme Ba^{2+} , jouent un rôle essentiel dans ce processus de compensation. Ils neutralisent la charge négative des tétraèdres de gallium. Ce mécanisme facilite également la formation de liaisons $^{[4]}\text{Ga}-\text{O}-^{[4]}\text{Ge}$, où les cations baryum compensent la charge négative portée par les ions oxygène. Une structure alternée de tétraèdres de germanium et de gallium interconnectés par leurs sommets est donc formée¹⁸². Cet arrangement structural se traduit par des composantes vibrationnelles dans la région des hautes fréquences. En particulier, les bandes à $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 885 \text{ cm}^{-1}$ qui sont visibles dans les spectres Raman VV et VH, ainsi que dans les spectres infrarouges du verre Y0. Ces bandes traduisent la présence de liaisons mixtes $^{[4]}\text{Ga}-\text{O}-^{[4]}\text{Ge}$ caractérisées par une distribution hétérogène de charge sur les ions d'oxygène²⁴⁷. Les spectres ^{71}Ga MAS-RMN corroborent ces résultats, révélant plus de 94 % des ions gallium adopte la coordination 4. Dans le cas où le rapport $2\text{Ba}/\text{Ga}$ est inférieur à 1, l'absence de baryum incite le gallium à passer de la coordination 4 à 5 et 6. Ceci est validé par le spectre ^{71}Ga MAS-RMN du verre Y0, indiquant la présence de 5% de sites GaO_5 dans la structure du verre Y0. À l'inverse, en cas d'excès de baryum ($2\text{Ba}/\text{Ga} > 1$), le verre a tendance à former des oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de germanium^{24,182,191}. Cette constatation est confirmée par le spectre Raman VV du verre G0, où le rapport $2\text{Ba}/\text{Ga}$ est de 1.4. La formation des oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de germanium conduit à la présence de la bande à 820 cm^{-1} dans le verre G0.

L'introduction de cations trivalents, comme les ions Y^{3+} provoque une réorganisation de la structure du verre. En présence d'yttrium, de nouveaux mécanismes de compensations sont activés pour contrebalancer la charge négative des tétraèdres de GaO_4 . Notre étude souligne les subtilités de ces mécanismes de compensation intimement liés à la composition du verre, en particulier les rapports $2\text{Ba}/\text{Ga}$ et Ga/Ge . Dans les séries A,S-xY, l'accommodation de Y^{3+} entraîne une adaptation notable, donnant lieu à des oxygènes non-pontants (NBO) sur les tétraèdres de germanium. Cette transformation structurale se manifeste par une augmentation de l'intensité relative des bandes à $\sim 755 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ des spectres Raman et IRTF correspondant aux modes vibrationnels symétriques de Q^3 et Q^2 ^{184,224,225}. Parallèlement, un déplacement vers des fréquences plus élevées et une diminution de l'intensité de la bande vers $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ dans les spectres Raman signifient la dépolymérisation de réseau gallo-germanate. Un autre mécanisme de compensation de la charge négative apparaît avec l'apparition de gallium en sites 5 et 6. La modification du degré de coordination pour accommoder les cations lanthanides est largement discutée dans les systèmes d'aluminosilicates²⁴⁸⁻²⁵². Ces études reflètent les effets observés avec l'incorporation de lanthanides (Ln) lorsque les rapports Ln/Al et Si/Al dépassent 1. Les simulations de dynamique moléculaire révèlent la présence d'aluminium dans la coordination 5 dans des verres

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

à faible concentration de silice ²⁵³. Généralement, ces observations suggèrent une compétition entre l'yttrium et l'aluminium pour les atomes d'oxygène afin de former une coordination réduite. Ce phénomène peut expliquer le nombre de coordinations plus élevé (8) des ions yttrium dans les verres G-xY où seul le ¹⁴¹Ga est présent. En revanche, les ions yttrium occupent un nombre de coordinations inférieur (7) dans les verres gallo-germanates avec la présence de sites ⁵¹Ga et ⁶¹Ga.

Les mécanismes de compensation dans les verres G-xY sont différents de ceux des verres gallo-germanates (S,A-xY). Contrairement aux verres S,A-xY, les spectres ⁷¹Ga MAS-NMR montrent que le gallium adopte la coordination 4. Ce phénomène peut être attribué au rôle formateur du gallium à des rapports Ga/Ge supérieurs à 1.5, et à l'excès d'ions Ba²⁺ qui permet de compenser la charge négative des tétraèdres [GaO₄]. Cependant, pour une teneur plus élevée en YO_{3/2} une légère augmentation de la bande Raman à 810 cm⁻¹ apparaît, accompagnée d'un décalage vers de faibles fréquences. Ces modifications peuvent indiquer une éventuelle formation d'oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de germanium, mais qui est très faible.

L'incorporation d'ions Y³⁺ s'accompagne également de la formation d'une bande prédominante à 650 cm⁻¹. Une hypothèse plausible serait la formation d'oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de gallium, un concept largement discuté dans la littérature pour identifier la bande à 660 - 670 cm⁻¹ dans les verres gallates ternaires et binaires ^{201,254-258}. Dans l'étude du système La₂O₃ - Ga₂O₃, Yashimoto et al. soutiennent cette hypothèse à l'aide de spectres Raman et de calculs de la densité d'états vibrationnels (VDOS) ¹⁹⁵. Leurs conclusions attribuent la bande Raman à ~ 650 cm⁻¹ aux modes vibrationnels symétriques de gallium (GaO_x) avec la présence d'oxygènes non-pontants. La deuxième hypothèse introduit le concept de partage des arêtes entre les unités de gallium et/ou de germanium, comme l'a proposé Yashimoto dans son modèle structurel ²⁰³. La possible formation d'oxygènes tri-coordonnés, appelés triclusters, est un autre mécanisme de compensation adapté par les cations de gallium ²⁵⁹⁻²⁶¹. Cette hypothèse est formulée à partir de résultats observés dans les aluminosilicates cristallins ²⁵⁹. Lacy étend l'hypothèse en suggérant que la coordinance 6 n'est pas suffisamment stable dans les verres alumino-silicates. La formation de triclusters d'oxygène liés à trois unités tétraédriques est plus probable. Ainsi, l'aluminium peut rester en coordination tétraédrique sans qu'il y ait formation d'oxygènes non-pontants ^{260,261}. Des observations expérimentales RMN de verres d'anorthite enrichis en ¹⁷O soutiennent cette théorie ²⁶⁰. Jusqu'à présent, il n'existe aucune preuve spectroscopique directe de l'existence de triclusters. Toutefois, leur existence théorique expliquerait l'absence d'aluminium hautement coordonné. Dans le cadre de l'analyse en cours, il s'agit de déterminer si le mécanisme de compensation dans les verres gallates est obtenu par la présence d'oxygènes non-pontants, d'oxygènes tri-coordonnés ou les deux. Pour ce faire, il apparaît nécessaire de réaliser une étude complète de la RMN ¹⁷O qui permettrait l'attribution précise du mode de vibration à ~ 650 cm⁻¹. Cette étape expérimentale pourrait fournir des informations précieuses sur la structure complexe des verres gallates en présence de cations Y³⁺.

VI. Premiers tests de fibrage

Dans cette thèse, la technique de fabrication des fibres repose sur le processus de transformation préforme-vers-fibre décrite au chapitre 1. Une fois la préforme fabriquée (par une des techniques décrites dans le chapitre 1), elle est positionnée verticalement dans l'enceinte de four de la tour de fibrage. Ensuite, la préforme subit un processus de chauffage avec une rampe rapide de 80 °C.min⁻¹. À mesure que la température augmente, la préforme se ramollit et se déforme sous l'effet de son propre poids. Cela provoque un étirement thermique de la fibre. Le succès du processus d'étirement thermique dans ce cas, dépend de l'utilisation d'une composition de verre résistant efficacement à la dévitrification. En effet, l'émergence de phases cristallines, que ce soit à la surface de la fibre ou dans la masse, entraîne une détérioration prononcée de ses propriétés optiques et mécaniques. Par conséquent, cette dégradation rend la fibre inutilisable aux applications pratiques.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

La première partie de ce chapitre est consacrée aux compositions des verres BGa et BGe et au rôle clé de l'yttrium dans l'inhibition de la cristallisation de surface.

En résumé, l'examen approfondi des caractéristiques physico-chimiques, de la cinétique de cristallisation et des études structurales permettent de révéler l'influence exercée par l'yttrium dans les verres BGa et BGe. Les analyses de calorimétrie à balayage différentiel et de diffraction des rayons X ont permis d'élucider l'apparition de phases de type-zéolite à l'origine de la cristallisation de surface des verres BGe et BGa.

Sur la base de ces interprétations, des verres gallo-germanates et germano-gallates sont sélectionnés pour les tests de fibrage. Plus précisément, parmi les verres gallo-germanates, les compositions S-13,11Y sont choisies. Inversement, dans la série des verres G-xY, des compositions telles que G-1,3Y, caractérisées par une teneur faible en yttrium, sont sélectionnés pour les tests d'étirage. Un résumé complet des propriétés physico-chimiques de ces compositions est présenté dans le Tableau II-8.

Tableau II-8: Propriétés thermiques et physiques des verres S-11,13Y et G-1,3Y sélectionnés pour les tests de fibrage : densité (ρ), température de transition vitreuse (T_g), température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c), stabilité thermique (ΔT), coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE), transition vitreuse dilatométrique.

Verre	ρ (± 0.01 g.cm ⁻³)	T_g ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_{c1} ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_{c2} ($\pm 3^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 6^\circ\text{C}$)	CTE ($\pm 0.0510^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	T_d ($\pm 3^\circ\text{C}$)	T_{gd} ($\pm 3^\circ\text{C}$)
<i>Verres gallo-germanates (BGe)</i>									
S-11Y	4.62	700	856	882	--	156	7.7	724	700
S-13Y	4.66	713	838	865	886	125	7.9	748	712
<i>Verres germano-gallates (BGa)</i>									
G-1Y	4.744	718	900	976	--	182	9	747	705
G-3Y	4.778	731	892	921	1019	161	9	747	720

L'identification de la composition optimale pour éviter la cristallisation de surface n'est qu'un des éléments permettant d'obtenir des fibres de verre à faibles pertes. Il est tout aussi impératif d'examiner l'ensemble du processus de fabrication des fibres optiques, en commençant par la fabrication des préformes jusqu'au processus d'étirage. Par conséquent, cette section est dédiée à une exploration de la myriade de facteurs influençant la qualité des fibres. Dans cette étude, notre attention se porte sur l'impact du processus de fabrication sur les pertes optiques. Cette approche nous a permis de proposer une technique de fabrication optimale pour les fibres BGe et BGa.

VI.1. Approche « préforme-vers-fibre »

Dans ces premières expériences, des préformes G-1Y monomatériaux sont fabriquées. Les préformes sont fabriquées sous air, à l'aide d'un four de fusion conventionnel Carbolite Gero 30 - 3000 °C. La méthode de synthèse employée ici est la technique classique de fusion-trempe. Afin d'éviter toutes contaminations par des ions de terres rares ou des métaux de transition, des précurseurs de haute pureté sont utilisés tout le long de la thèse. Les principaux précurseurs utilisés dans le processus de fabrication du verre est présentée dans le Tableau II-9, avec leurs spécifications de pureté, telles qu'elles sont fournies par le fabricant. Il est principalement tenu compte de la contamination par les métaux de transition et les ions terres rares (la mesure des espèces organiques étant intrinsèquement difficile). Une fois que ces précurseurs sont préparés et pesés,

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

la méthodologie de synthèse est affinée pour répondre aux propriétés distinctives du verre BGe et BGa. Les paramètres de synthèse sont détaillés dans les paragraphes ci-dessous.

Tableau II-9: Pureté des précurseurs utilisés dans la synthèse des verres BGe et BGa.

Précurseur	Pureté (%)
Ga ₂ O ₃	99.99
GeO ₂	99.999
BaO	99.99
Y ₂ O ₃	99.999

1.A. Homogénéisation de liquide en fusion

Dans le domaine de la synthèse du verre, le brassage est une pratique fondamentale visant à minimiser les défauts dans le liquide fondu. Même si c'est quelque chose d'évident, nous avons parfois tendance à ne pas vraiment nous en préoccuper et à le faire de manière inappropriée.

Cette pratique implique l'agitation et l'homogénéisation minutieuses du mélange en fusion. L'absence d'homogénéisation de la phase liquide pose un problème connu sous le nom de stratification. La stratification résulte des disparités de densité et de viscosité des divers constituants du mélange. Les composants les plus lourds ont tendance à sédimenter, tandis que les plus légers remontent en surface. Ce phénomène entraîne une distribution non uniforme des composants formant le verre. Cette non-uniformité peut entraîner des variations de l'indice de réfraction au sein de la préforme, exacerbant la diffusion de la lumière. Par conséquent, les pertes optiques dans la fibre augmentent. Au cours du processus de fusion du verre, des gaz et des bulles peuvent également être piégés dans la matière fondue. L'homogénéisation dans ce cas facilite la libération de ces bulles de gaz. En conclusion, la précision du timing et du nombre d'opérations d'agitation de verre fondu est cruciale dans la fabrication des préformes de bonne qualité optique.

Pour explorer ce phénomène de stratification en relation avec l'homogénéisation du mélange fondu, deux préformes sont fabriquées. Une analyse comparative est menée sur les deux préformes : celle qui n'a pas subi d'homogénéisation et celle qui est soumise à un processus d'homogénéisation. Dans ces expériences, l'homogénéisation consiste à retirer le creuset du four et à agiter le verre en fusion (à 1500 °C) toutes les 30 minutes. La préforme non homogénéisée est fondue à 1500°C. La fusion dure une heure et demie pour les deux préformes. Le verre en fusion est ensuite coulé dans un moule en acier inoxydable.

Afin d'évaluer les caractéristiques optiques de ces préformes, un polariscope est utilisé comme appareil de caractérisation. L'évaluation est réalisée sur des sections optiquement polies situées aux deux extrémités de ces préformes, comme le montre la Figure II-27-(c) et (d). La préforme dont l'homogénéisation est insuffisante (voir Figure II-27-(c)) présentait des stries visibles et bien définies, réparties en volume. Ces stries ont entraîné une réduction substantielle de la transmission optique, même après correction de la perte de Fresnel (calculée pour un indice de réfraction de 1.745 à 972 nm), comme l'illustre la courbe rouge de la Figure II-27-(b). En revanche, la préforme ayant subi une homogénéisation optimisée a révélé un verre d'une bonne transparence, caractérisé par des stries minimales, comme la montre la Figure II-27-(d). Cette clarté optique a permis d'obtenir une transmittance optique élevée, comme le montre la courbe noire de la Figure II-27-(b). La transmittance dans cette préforme dépasse 98 % dans la gamme de longueurs d'onde allant de 580 nm à 1100 nm après correction de la perte de Fresnel.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

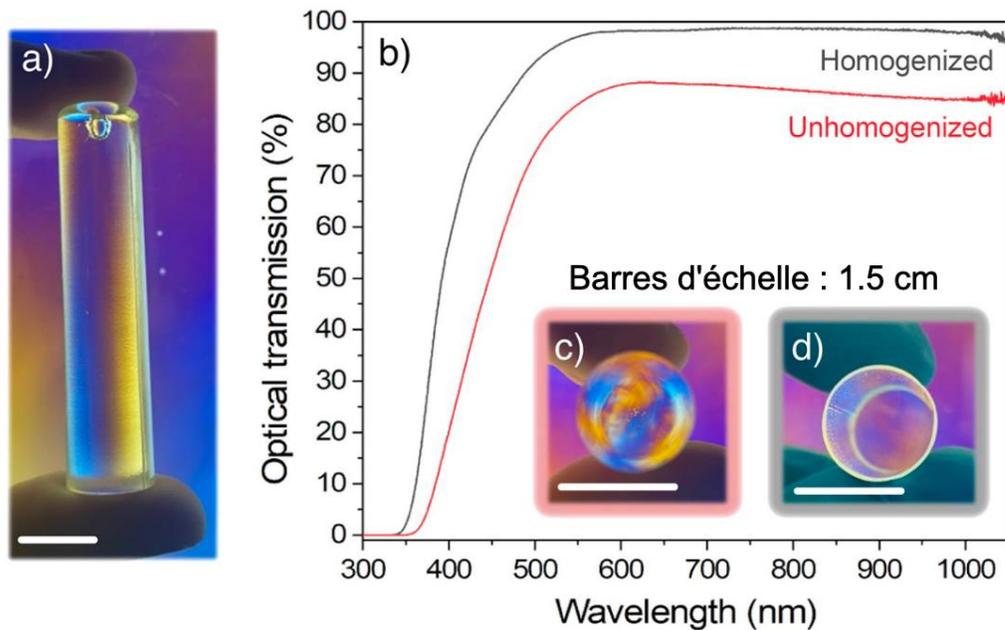


Figure II-27: (a) Photographie d'une préforme de verre observé à travers un polariscope. (b) Transmission optique UV-visible avec correction de la perte de Fresnel mesurée le long de chaque préforme de verre avec deux faces opposées polies. Photographie de ces deux préformes avec une homogénéité (c) médiocre et (d) optimisée, observée à travers un polariscope ²³.

1.B. Température de fusion

Les échantillons BGe et BGa présentent des points de fusion relativement élevés, atteignant des températures allant jusqu'à 1450 °C. Cette température peut encore être augmentée pour des compositions gallates. En outre, les verres BGG se distinguent par une courbe viscosité-température abrupte. Cela signifie une solidification rapide au cours du processus de coulée. L'introduction d'ions réfractaires comme l'yttrium ou d'autres terres rares augmente à la fois la viscosité et la température de fusion. Par conséquent, le processus de fabrication devient beaucoup plus complexe.

En général, il est préférable d'opérer dans une plage de températures correspondant à une viscosité comprise entre 10^3 P et 10^6 P. En effet, lorsque le verre est fabriqué à partir d'un liquide très visqueux, il peut se solidifier rapidement, parfois avant un écoulement complet dans le moule.

Même si le verre est coulé avec succès dans le moule sans aucune fracture visible, le phénomène de stratification peut se produire. Ainsi, une mauvaise coulée du liquide surfondu, comme le montre la Figure II-28- (a) et (b), peut provoquer des phénomènes de stratification malgré l'utilisation de technique optimisée d'homogénéisation du liquide. Pour surmonter ce problème, le verre est généralement fondu à des températures élevées.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

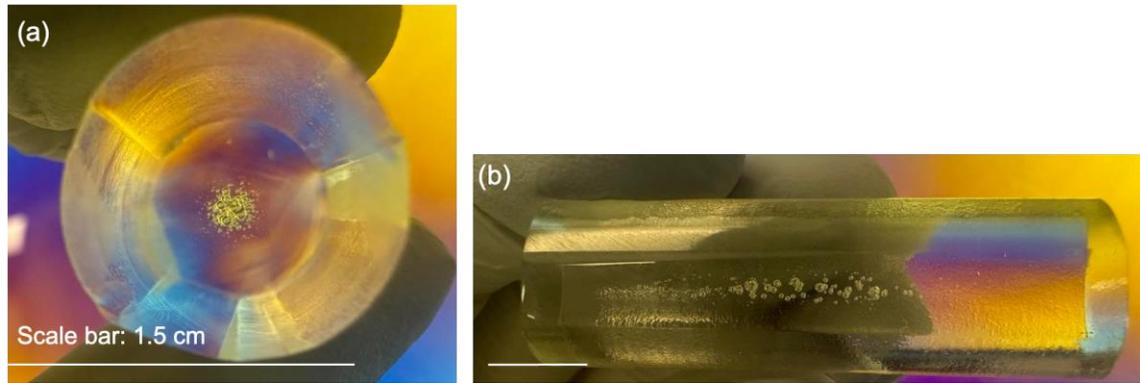


Figure II-28: (a) et (b) Photographies d'une préforme de verre observé à travers un polariscope montrant les bulles de coulée.

Pour étudier la fusion à des températures élevées, une préforme est synthétisée à une température de fusion de 1600 °C. Le verre en fusion est également homogénéisé toutes les 30 minutes. Après 1 h 30 min de fusion, le verre est coulé dans un moule en acier inoxydable.

Néanmoins, après le processus d'étirage, l'examen optique au microscope de la fibre a révélé un phénomène de noircissement. Ce phénomène se manifeste au cœur de la fibre optique, comme le montrent la Figure II-29-(c). Ce noircissement n'est pas visible sur la préforme avant l'étirage (voir Figure II-29-(a) et (b)). Pour comprendre l'origine de ce problème de noircissement, la possibilité d'un défaut thermiquement instable lié au germanium est d'abord envisagée. Pour étudier ce phénomène, la fibre a ensuite subi des traitements thermiques à 400 °C et 600 °C. Ces traitements thermiques n'ont pas permis d'atténuer le problème de noircissement. Une autre hypothèse porte sur la présence de Pt^{2+} ou Pt^{4+} issue de l'oxydation du creuset de platine à haute température. Cependant, cette hypothèse est écartée par l'absence de luminescence orange caractéristique lors d'une excitation UV ²⁶².

La mesure de perte sur la fibre résultante est quantifiée par la méthode du « cut-back » en utilisant une fibre optique de 5 mètres de long dans la gamme spectrale de 1100 à 1700 nm. Les mesures sont 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 comprise entre 700 et 800 nm. Le spectre d'atténuation, tel qu'il est représenté à la Figure II-29-(d), présente une perte de fond dépassant 20 dB.m⁻¹.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

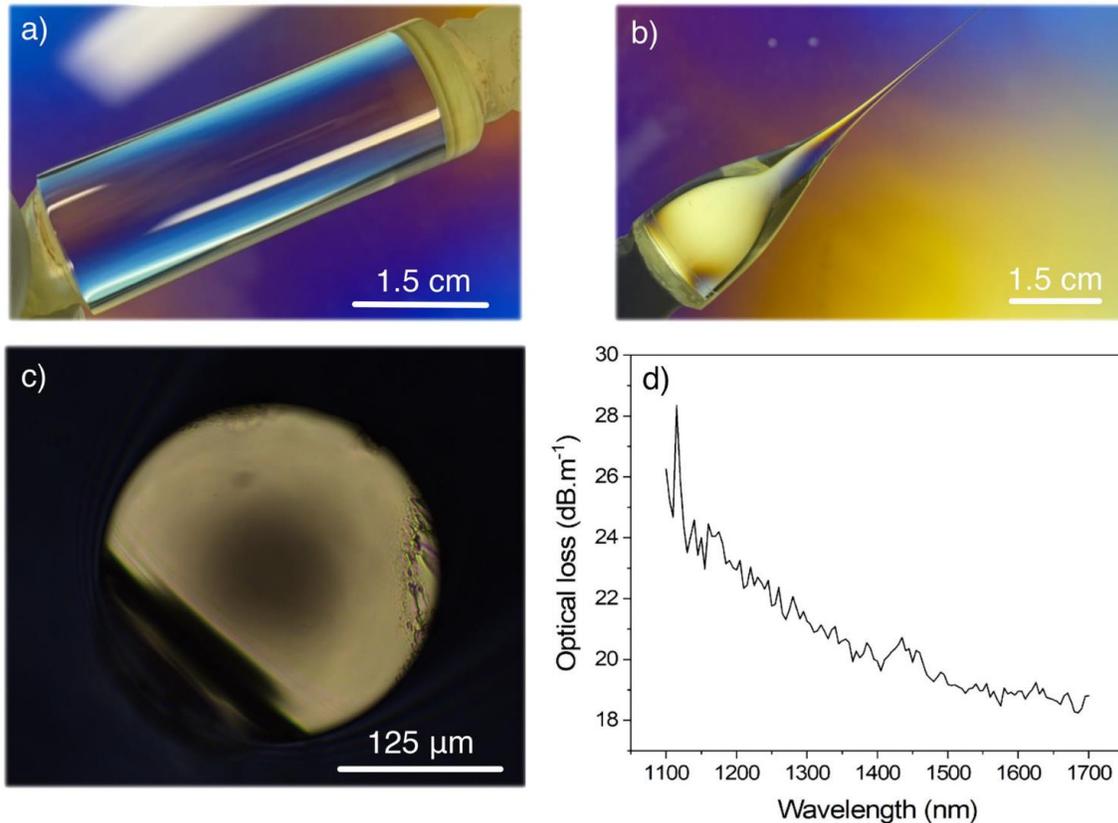


Figure II-29: Photographie de la préforme polie coulée à 1600 °C et observée à travers un polariscope (a) avant et (b) après l'étrépage de la fibre. (c) Imagerie optique en mode transmission de la section transverse de la fibre présentant le phénomène de noircissement. (d) Pertes optiques mesurées dans une fibre noircie de 5 m de long.

1.C. Moule et température de préchauffage et recuit

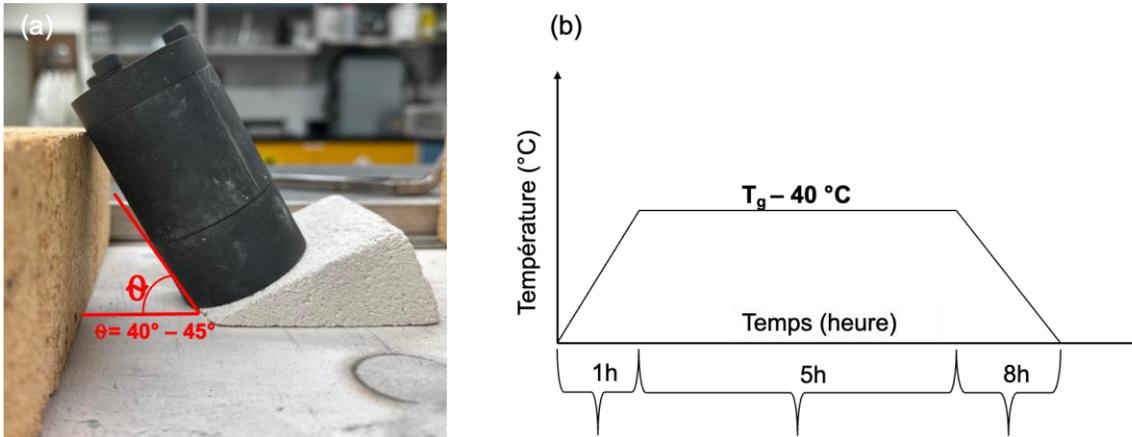
Le choix du moule est aussi un aspect critique dans la fabrication des préformes, et il joue un rôle essentiel dans la réussite de l'ensemble du processus. Le but est d'empêcher la contamination et la dispersion de particules étrangères à la surface de la préforme. Dans la pratique, les moules en acier inoxydable représentent le choix optimal pour la production des préformes BGe et BGa, en particulier, lorsque les températures de préchauffage atteignent 600 °C. Des températures de préchauffage trop élevées peuvent également entraîner l'adhésion du verre et induire la cristallisation de la préforme. Des températures trop basses peuvent provoquer des fissures liées au choc thermique entre le verre en fusion et la surface du moule. Pour éviter ces problèmes, la température de préchauffage du moule est méticuleusement ajustée pour correspondre à la composition spécifique du verre. En général, elle est réglée légèrement en dessous de la température de transition du verre (T_g), soit environ $T_g - 100$ °C.

En outre, l'angle d'inclinaison du moule par rapport à son support (table de travail) représente un autre paramètre à contrôler. Cet angle influence de manière critique la trajectoire et la direction d'expansion du liquide coulé, en favorisant notamment l'expansion vers le haut. Un angle optimal se situe généralement entre 40° et 45°, ce qui permet d'atténuer efficacement les défauts dus à l'emprisonnement de gaz dans le liquide (voir Figure II-30-(a)).

Après la phase de production de la préforme, un recuit est réalisé pendant une durée suffisamment longue pour atténuer toutes les contraintes induites pendant la coulée. La Figure II-30-(b), illustre le profil thermique utilisé

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

pour le recuit de la préforme. Le processus de recuit peut se dérouler avec la préforme au sein du moule ou après le démontage du moule. Dans notre étude, le recuit est effectué dans le moule afin d'atténuer les risques potentiels liés au choc thermique ou à la formation de fissures indésirables.



1.D. Qualité de surface

La qualité de la surface d'une fibre optique constitue un élément déterminant pour son utilisation future. Souvent, la surface externe de la préforme est sujette à des défauts provenant de diverses sources : des inclusions métalliques provenant de la diffusion de particules de moule, des contaminants hydroxydes présents dans l'atmosphère environnante, ou des particules de poussière. Ces inclusions jouent un double rôle. D'une part, elles peuvent servir d'agents de nucléation pour des phases cristallines pendant le processus d'étrirage des fibres. D'autre part, elles contribuent à l'amplification des contraintes résiduelles.

La présence d'imperfections de surface sur la préforme va impacter les propriétés mécaniques de la fibre et la rendre sujette à une rupture rapide lorsqu'elle est soumise à des contraintes de flexion ou de torsion.

Le laboratoire COPL dispose d'une polisseuse dédiée au polissage de préformes cylindriques. Comme la montre la Figure II-31, la polisseuse est composée de quatre blocs : un plateau de translation X - Y dans lequel est fixé le papier abrasif, deux bras de rotation qui permettent le maintien et la rotation de la préforme sur elle-même tout en gardant le contact entre la bande abrasive et la préforme, un lubrifiant (eau) et une cellule de contrôle qui permet de contrôler les vitesses de rotation et de translation, ainsi que le débit de lubrifiant. À noter que la durée de travail sur chaque papier abrasif est l'un des paramètres à contrôler pour une préforme parfaitement polie.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

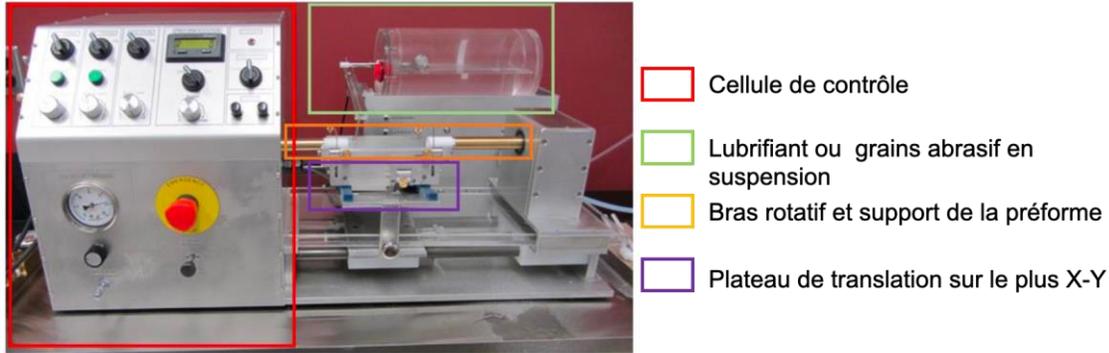


Figure II-31: Polisseuse utilisée pour polir des préformes cylindriques, conçue au COPL.

Pour souligner l'impact significatif de la qualité de surface sur les propriétés des fibres optiques, une étude est entreprise. Une qualité de surface inadéquate représente un catalyseur de cristallisation de surface, illustrée par l'apparition distincte d'une couche cristalline de 40 μm d'épaisseur, comme la montre la photographie de nez de la préforme en Figure II-32-(a). L'analyse du diffractogramme de cette couche cristallisée (voir Figure II-32-(b)) a dévoilé par exemple la présence de polycristaux de Ba_2GeO_4 , identifiée sur le verre G0 après traitement thermique.

En revanche, une préparation méticuleuse de la préforme de verre impliquant des processus de polissage et de nettoyage a donné des résultats nettement différents. Cette approche permet d'éviter la cristallisation pendant le processus d'étirage de la fibre, comme la montre la Figure II-33-(a), et aboutit à un nez de préforme dépourvu de cristaux de surface ²³.

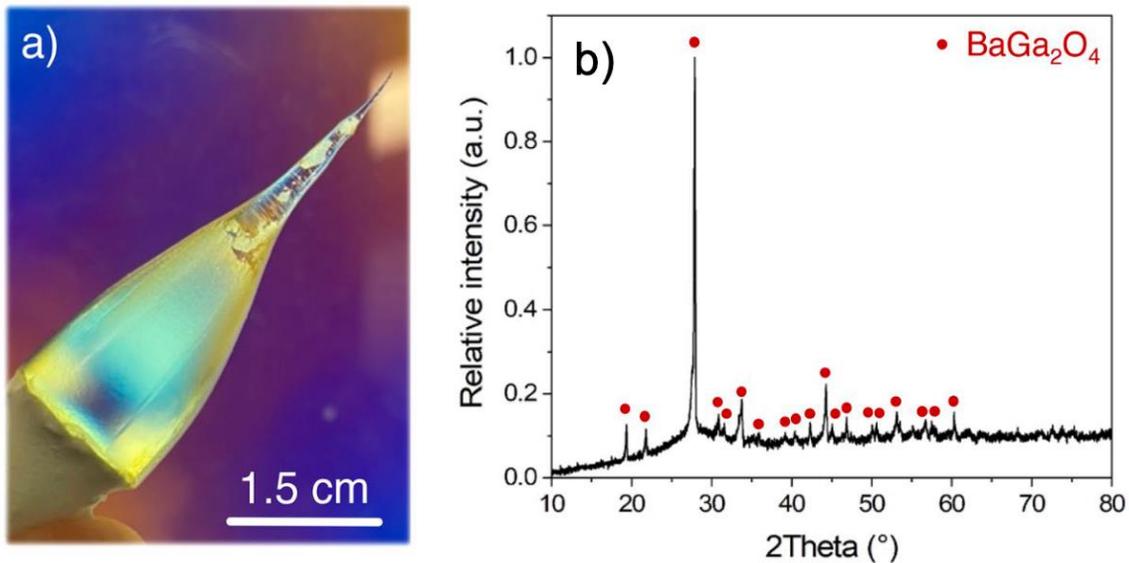


Figure II-32: (a) Nez de la préforme non polie observé à l'aide d'un polariscope. (b) diffractogramme de la surface du nez de la préforme ²³.

I.2. Fabrication appropriée d'une préforme BGe ou BGa

Compte tenu de ces facteurs critiques, une fibre optique monomatériau BGa (G-1Y) est obtenue. Les propriétés de cette fibre sont décrites en détail dans le Tableau II-8. Tous les précurseurs du verre sont pesés avec précision, mélangés et introduits dans un creuset en platine. Le mélange est ensuite fondu à 1500 °C pendant

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

1 h 30 min. Toutes les 30 minutes, le creuset est retiré du four et brassé. Ensuite, le verre en fusion est refroidi à 1450 °C juste avant la coulée. Finalement, le mélange est coulé dans un moule en acier inoxydable. La préforme formée a ensuite subi un processus de recuit lent à une température d'environ $T_g - 50$ °C. Une fois ces étapes achevées, la préforme est polie puis étirée à l'aide d'une tour de fibrage. La goutte obtenue, comme la montre la Figure II-33-(a), présente une qualité excellente, dépourvue de tout défaut perceptible (voir Figure II-33-(b) et (c)). Une fibre optique d'un diamètre de 250 μm est étirée sur 40 mètres, avec très peu de défauts de surface. Afin d'évaluer la qualité globale de la fibre, une série de mesures d'atténuation est réalisée. La Figure II-33-(d) illustre les mesures de perte optique pour deux segments de fibre de 10 mètres de long, couvrant la gamme de longueurs d'onde de 1100 à 1700 nm. Un des segments de fibre, représenté par la courbe noire dans la Figure II-33-(d), présente de faibles pertes de l'ordre de 200 $\text{dB}\cdot\text{km}^{-1}$ autour de 1350 nm.

La multitude de facteurs influençant la qualité des fibres et les détails de la fabrication des fibres BGG sont présentés dans l'article de Guérineau et al. ²³.

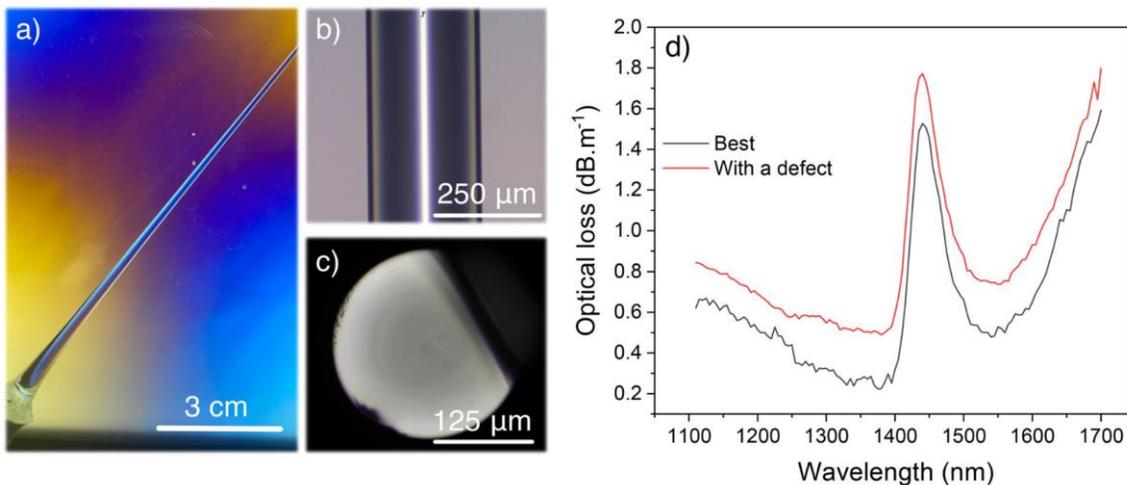


Figure II-33: (a) Photographie de la goutte de préforme avec les paramètres de fabrication appropriés, observée à travers un polariscopie. Imagerie optique en mode transmission de (b) la fibre et (c) sa section transverse. (d) Pertes optiques mesurées dans une fibre de 10 m de long ²³.

VI.2. Premier test de fibre cœur – gaine

Les principales méthodes de fabrication des préformes cœur - gaine est exposées au chapitre 1. Plusieurs techniques peuvent être mises en œuvre. Étant donné la nature relativement réfractaire des compositions BGe et BGa, les techniques d'extrusion ou de coulée dans un moule en rotation sont à écarter. Ces techniques nécessitent qu'un équipement approprié à haute température soit mis au point. Pour la technique d'extrusion, le four doit maintenir une température supérieure à 800 °C pour correspondre à la température de ramollissement du verre BGG. La pression appliquée est également un paramètre critique et doit être synchronisée avec la viscosité abrupte du verre BGG. Pour la technique de coulée dans un moule en rotation, la température du four doit être supérieure à la température de fusion du verre BGG, à savoir 1450°C. En outre, la vitesse de rotation doit être adaptée à la viscosité du verre fondu pour obtenir des résultats optimaux. De plus, ces méthodes de fabrication doivent pouvoir être réalisées en atmosphère contrôlée telle qu'une boîte à gants. Dans l'approche barreau – dans - tube, la fabrication du tube par perçage mécanique ou fusion-trempe nécessite un post-usinage ou un polissage ultérieur. Le polissage a pour objectif d'affiner les dimensions du tube et optimiser la qualité de sa surface interne avant d'y insérer la tige. Ce post-traitement peut toutefois introduire des microfissures, des imperfections et des irrégularités de l'interface cœur - gaine.

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

À la lumière de ces considérations, la technique de coulée dans un moule « build - in - casting » est choisie pour la fabrication de préformes cœur - gaine. La préforme produite par cette méthode présente une interface cœur - gaine uniforme en raison de la tension interfaciale à l'interface liquide-liquide. Cette caractéristique permet d'obtenir une bonne qualité optique de la fibre résultante sans nécessiter de post-traitement. Néanmoins, certains problèmes demeurent, tels que la présence de bulles à l'interface cœur-gaine, ainsi que la forme interne conique de la gaine.

Pour la première phase des essais, les compositions S-11Y et S-13Y sont choisies respectivement pour la gaine et le cœur, les propriétés détaillées de chaque composition étant présentées dans le Tableau II-8. Les précurseurs du cœur et de la gaine sont soigneusement pesés, mélangés et introduits simultanément dans le four à l'aide de deux creusets en platine distincts. Les mélanges sont ensuite fondus à 1550 °C pendant 1 h 30 min. Une homogénéisation est effectuée toutes les 30 min. Le verre de la gaine fondu est versé dans un moule préchauffé. Après environ 10 secondes, l'excès de composition de gaine est éliminé en renversant le moule. Ensuite, avant que la composition de la gaine ne soit complètement refroidie, la composition de cœur est versée dans le tube. La préforme cœur - gaine obtenue subit un lent processus de recuit à une température d'environ $T_g - 50$ °C.

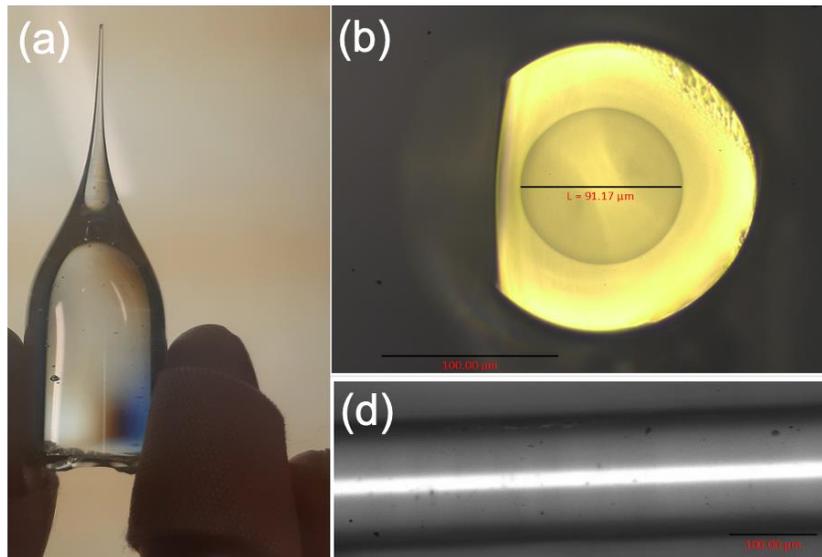


Figure II-34: (a) Photographie de nez de la préforme à travers un polariscope. (b) Imagerie optique en mode transmission de (b) la fibre et (c) sa section transverse.

Après le polissage de la surface externe de la préforme, le processus de fibrage est entrepris dans une tour d'étirage dédiée, dont la température de fibrage est d'environ 830 °C. L'étirage est réalisé sous atmosphère contrôlée d'azote, permettant de garantir le maintien d'une température constante tout au long de la procédure. La préforme est étirée avec succès en une fibre optique d'une longueur d'environ 60 mètres. Le diamètre du cœur mesure 90 μm, tandis que le diamètre de la gaine est de 120 μm. Comme la montre la Figure II-34-(a), le nez de la préforme présente une forme régulière et bien définie, et notamment, aucun signe de cristallisation n'est observé. Une caractérisation plus poussée d'un fragment de fibre au microscope optique (voir Figure II-34-(b) et (c)) a corroboré cette observation, révélant l'absence de cristaux, qui valide le choix de l'introduction d'yttrium à forte concentration pour les verres BGe. Cependant, un examen plus approfondi d'un fragment de la goutte de la préforme a révélé la présence de bulles à l'interface cœur-gaine sur certains points, ce qui se traduit par des pertes considérables de la fibre (voir Figure II-35).

Chapitre II: Le rôle clé de l'oxyde d'yttrium dans la résistance à la dévitrification des verres BGG et premiers tests de fibrage

Ces résultats mettent en évidence les possibilités offertes par la technique de coulée dans un moule, tout en soulignant l'importance d'un perfectionnement continu pour minimiser la formation des bulles. Reste à développer la technique et réaliser les mesures des pertes.

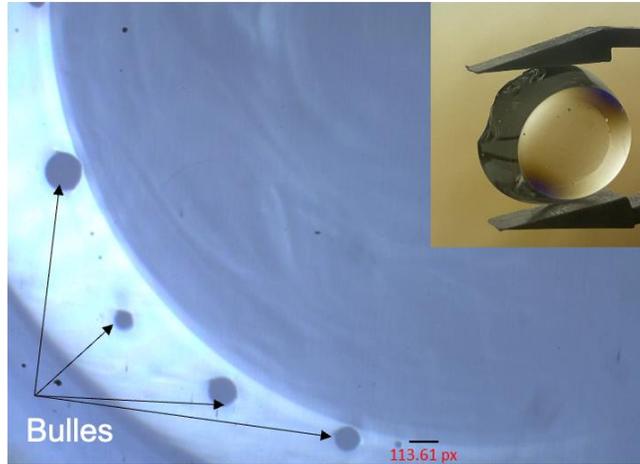


Figure II-35: Un fragment de la goutte de la performe examiné au microscope en mode transmission montrant la présence de bulles. La photo de droite est une image du fragment examiné.

Conclusion

Dans ce chapitre, le rôle clé joué par l'yttrium sur la cinétique de cristallisation de trois séries de verres BGG est étudié. Les propriétés physico-chimiques, optiques et thermomécaniques sont également explorées. La structure du verre est également étudiée à l'aide de différentes techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie Raman, IRTF et RMN. L'évolution des propriétés en fonction de la structure du verre est évaluée en fonction des rapports Ga/Ge et 2Ba/Ga. Il apparaît que l'introduction de l'yttrium entraîne des changements majeurs dans la structure vitreuse, en modifiant les mécanismes de compensation de la charge négative des tétraèdres de gallium. Ces mécanismes de compensation dépendent fortement de la composition du verre, c'est-à-dire du rapport Ga/Ge. Dans la série de verres gallo-germanates S,A-xY (BGe), l'yttrium a tendance à modifier la coordination du gallium. En présence de l'yttrium, les cations de gallium passent d'une coordination 4 à une coordination 5 et 6. L'incorporation d'yttrium dans ces verres est également accompagnée par la dépolymérisation de réseau BGe et la formation d'oxygène non-pontant sur les tétraèdres de germanium.

L'incorporation d'yttrium dans la série germano-gallate G-xY (BGa) ne semble pas affecter le nombre de coordination de gallium qui reste en sites 4. Pour accommoder les ions Y^{3+} dans la matrice BGa, divers mécanismes de compensation sont proposés, à savoir la formation des oxygènes non-pontants sur les unités tétraédriques de gallium et la formation des oxygènes tri-cluster. L'introduction de l'yttrium induit également une forte réticulation de la matrice. L'augmentation de la température de transition vitreuse, de la température de ramollissement et de la viscosité est principalement attribuée à l'intensité de champ élevée de l'yttrium ainsi que sa coordination par rapport aux autres cations modificateurs. Enfin, l'yttrium affecte également la cinétique de cristallisation du verre BGG. Les ions Y^{3+} entravent le processus de cristallisation et la formation de la phase type - zéolite gallo-germanate en surface du verre tout en favorisant les phases contenant de l'yttrium.

L'effet de l'yttrium sur la stabilité du verre et son aptitude à former des fibres optiques est également étudié. En effectuant des tests préliminaires d'étirage sur les verres BGe et BGa, le rôle clé joué par l'yttrium dans la prévention de la cristallisation de surface pendant le processus d'étirage est confirmé.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano - gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

Introduction

Ce chapitre porte sur l'exploration de verre d'oxydes lourds émettant dans la plage spectrale de 1.8 à 2 μm pour la fabrication de lasers ^{30,263,264}. Cette gamme de longueurs d'onde permet d'envisager des sources de sécurité oculaire. Elles apparaissent appropriées pour diverses applications commerciales, notamment dans les systèmes LIDAR ou de détection de gaz. Ces fréquences sont également proches des fréquences d'absorption de l'eau, ce qui permet également de cibler des applications dans le domaine médical, notamment dans les procédures impliquant l'ablation de tissus et la chirurgie ^{1,11,265}. En outre, ces sources laser peuvent trouver des applications dans d'autres domaines comme le traitement des matériaux ⁷. Des ions de terres rares introduits sous forme de dopants comme le thulium (Tm^{3+}) et l'holmium (Ho^{3+}) donnent lieu à ce type d'émission lorsqu'ils sont incorporés dans divers matériaux hôtes ^{1,11}. Les lasers à base de matériaux dopés aux ions de thulium présentent un avantage certain. Ils permettent l'excitation directe des ions Tm^{3+} à l'aide de diodes laser commerciales à une longueur d'onde d'environ 0.8 μm . Le fonctionnement efficace des lasers holmium (Ho^{3+}) à 2.1 μm nécessite soit une excitation directe autour de 1.9 μm , soit un processus de transfert d'énergie à partir de Tm^{3+} ou de Yb^{3+} (voir Figure III-1) ²⁶³.

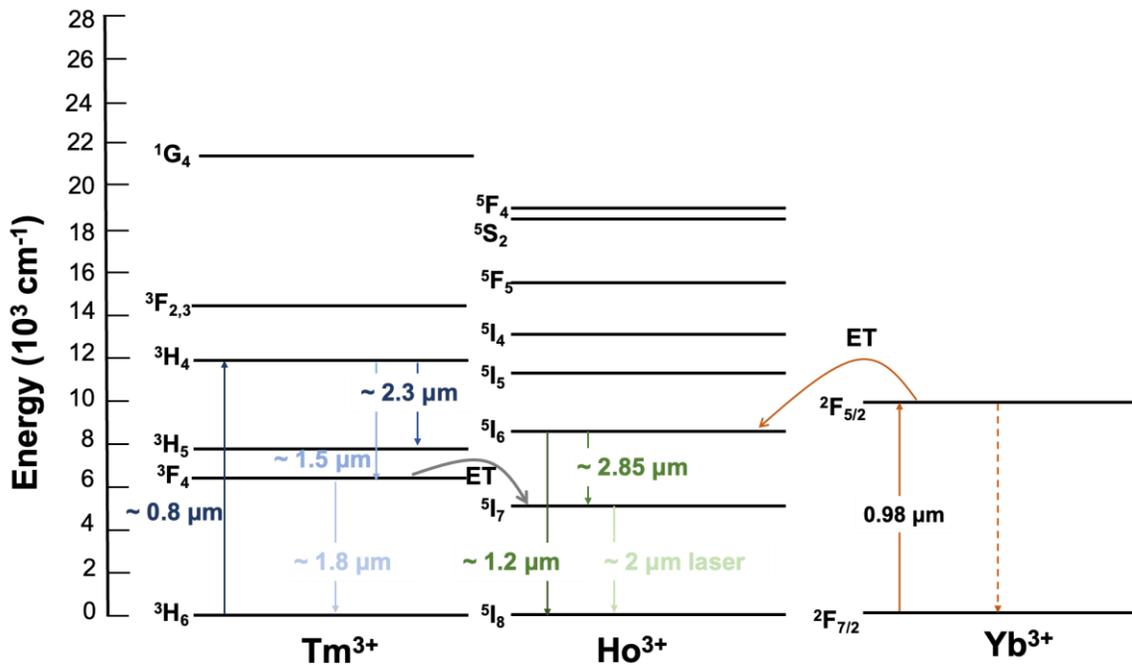


Figure III-1: Les niveaux d'énergie des ions Tm^{3+} et Ho^{3+} présentant les transitions $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ et $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ correspondant à des longueurs d'onde d'émission à 1.8 et 2 μm , respectivement. La figure montre également le schéma de pompage optique de l'holmium à partir des ions thulium et ytterbium par transfert d'énergie (ET).

Des lasers utilisant des matrices cristallines comme le grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) et le yttrium-scandium-gallium-grenat (YSGG) se sont développés depuis les années 1990. Cependant, des difficultés telles que la mauvaise qualité du faisceau et la faible dissipation de chaleur ont rapidement émergées ²⁶⁶. En parallèle, les progrès récents dans le développement de puissants lasers à fibre sont marqués notamment par des puissances de sortie extrêmement élevées, obtenues avec des fibres de silice dopées à l'ytterbium trivalent (1 kW à 1.1 μm contre 600 W pour un laser $\text{Yb}:\text{YAG}$) ²⁶⁷. Les fibres de silice dopées avec des ions de terres rares, tels que les ions Tm^{3+} et Ho^{3+} , permettent de concevoir des systèmes de laser à fibre émettant entre 1.8 et 2 μm ²⁶⁸⁻²⁷⁰. Cependant, les limitations physico-chimiques de la silice, telles que son énergie de phonon élevée

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

(1100 cm^{-1}), ont incité les chercheurs à développer de nouvelles fibres silicatées dites « composites », car contenant des nanoparticules de composés céramisés ^{270,271}. Parallèlement, d'autres familles de verre comme les matrices de verre fluoré sont explorées en raison de leur basse énergie de phonon (550 cm^{-1}), ce qui a donné lieu à de nombreux lasers à fibre à partir du verre ZBLAN (53 ZrF_4 - 20 BaF_2 - 4 LaF_3 - 3 AlF_3 - 20 NaF) ^{270,271}. D'autres familles de verre, notamment les matrices de verre fluoré (ZBLAN), sont également explorées. Ces verres sont caractérisés par leur énergie de phonon basse (550 cm^{-1}), ce qui a donné lieu à de nombreux lasers à fibre de type ZBLAN ²⁷⁰. Toutefois, des inconvénients majeurs intrinsèques à cette famille de verre persistent, notamment une température de transition vitreuse et un seuil thermique d'endommagement faibles qui, couplés à une hygroscopicité élevée, limitent leur usage dans bien des applications ²⁷²⁻²⁷⁴. Stables chimiquement lors d'une exposition prolongée à l'eau et possédant des températures de transition vitreuses plus élevées, les verres à base d'oxyde de germanium dit « germanate » apparaissent comme des concurrents aux verres fluorés ^{26,194,275-277}. En collaboration avec la NASA, NP Photonics a démontré le potentiel des lasers à fibre émettant entre 1.9 et 2 μm basés sur un verre germanate fortement dopé aux ions Tm^{3+} , atteignant une puissance de sortie allant jusqu'à 104 W en configuration double pompe. À ce jour cette valeur est la plus élevée enregistrée pour une fibre germanate mais également toute fibre laser confondue hors silice ^{194,277}. Toutefois, cette exploration des fibres laser germanates pour des efficacités laser à 2 μm se heurte aux difficultés liées aux mécanismes de transfert d'énergie non radiatif, associées à la présence de groupements hydroxyles (OH) ayant leur absorption fondamentale aux alentours de 2.9 μm ^{117,118,130,278,279}.

De nombreuses équipes ont entrepris des efforts pour éliminer ou atténuer la concentration de ces impuretés dans les verres ^{120,121,123,132}. Toutefois, cet objectif s'avère difficile à atteindre et l'élimination complète des groupes hydroxyles reste un sujet d'actualité, du moins dans la recherche universitaire, alors que l'industrie réussit à réduire les groupes OH.

Le chapitre III commence par l'optimisation du processus de fabrication afin de minimiser la concentration des groupements hydroxyles (OH) et d'améliorer les propriétés optiques des verres BGG, en contrôlant notamment l'atmosphère de synthèse et en ajoutant des agents de déshydratation tels que le bifluorure d'ammonium (NH_4F - HF) ou le fluorure de baryum (BaF_2). Par la suite, le travail s'est concentré sur la fonctionnalisation du verre déshydraté en introduisant différentes concentrations d'ions Tm^{3+} en tant qu'ions luminescents. L'objectif étant d'étudier les propriétés spectroscopiques des verres germano-gallates (BGa) dopés aux ions Tm^{3+} , ainsi que les paramètres laser tels que la section efficace d'absorption et d'émission et le gain laser.

I. Éléments de bibliographie

Les verres du système $\text{BaO} - \text{GaO}_{3/2} - \text{GeO}_2$ (BGG) présentent généralement une absorption importante dans la gamme spectrale allant de 2.5 μm à 5 μm ²⁵. Cette absorption est principalement attribuée à la présence d'impuretés extrinsèques associées aux vibrations moléculaires des groupements OH. L'origine de ces impuretés peut provenir des précurseurs, l'oxyde de germanium et de baryum, qui sont intrinsèquement hygroscopiques. Jewell et al. ont procédé à une caractérisation complète de cette large bande d'absorption dans ces verres. Ils ont élucidé sa dépendance vis-à-vis de la composition chimique du verre par rapport aux ratios Ga/Ge et Ba/Ga ²⁵. Comme le montre la Figure III-2-(a) et (b), Jewell et al., ont proposé une décomposition de cette large bande d'absorption en quatre bandes principales. Les composantes I et I' sont attribués aux groupements OH libres ou faiblement liés sur les atomes de germanium et de gallium, respectivement. Les composantes II et III sont attribuées à des groupements hydroxyles fortement liés au germanium et au gallium, respectivement. Un résumé détaillant l'attribution de chacune de ces composantes est présenté dans le Tableau III-1.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

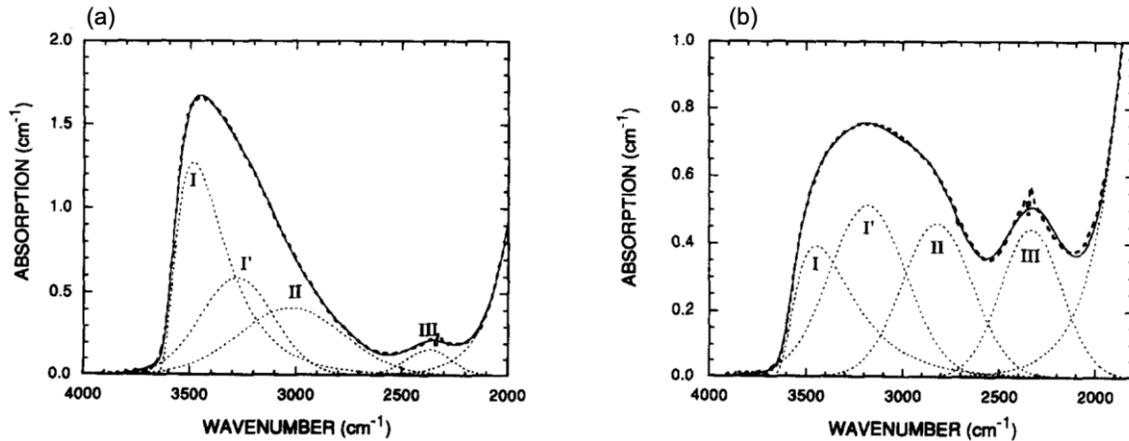


Figure III-2: Spectre d'absorption dans la gamme 4000 – 2000 cm^{-1} des verres (a) 10 BaO - 10 Ga_2O_3 - 80 GeO_2 et (b) 35 BaO - 10 Ga_2O_3 - 55 GeO_2 présentant quatre désomptions gaussiennes ²⁵.

La déshydratation dans les verres BGG est relativement peu étudiée. Avec seulement quelques recherches disponibles ^{21,125}. L'introduction de composés halogénés contenant du fluor ou du chlore permet de déshydrater le verre en réagissant avec les groupes OH. Ces composés forment ensuite des halogénures volatils qui sont libérés dans l'atmosphère.

Tableau III-1 : Gamme de longueur d'onde des bandes d'absorption caractéristiques des groupes hydroxyles dans les matrices BGe et BGa, données pour les différentes compositions chimiques étudiées par Jewell et al ²⁵.

Bande	Positions (nm)	Attributions
I	2909 nm – 2855 nm	Groupement hydroxyle libre ou très faiblement lié aux atomes de Ge
I'	3177 nm – 3028 nm	Groupement hydroxyle libre ou très faiblement lié aux atomes de Ga
II	3578 nm – 3259 nm	Groupement hydroxyle fortement lié aux atomes de Ge, Ga par des liaisons hydrogène
III	4371 nm – 4170 nm	Groupement hydroxyle très fortement lié aux atomes de Ge, Ga par des liaisons hydrogène

Bayya et al. ont mené une étude sur l'absorption des groupements OH dans les verres de type BGe. Dans leur étude, le dichlorure de baryum (BaCl_2) est utilisé comme agent de déshydratation ^{125,178}. Le verre fondu est également soumis à un barbotage mixant Ar/O_2 sous atmosphère inerte. Une réduction substantielle de la contamination en OH est obtenue. L'absorption vers $3\mu\text{m}$ est passée d'environ 0.14 cm^{-1} (coefficient d'absorption) à environ 0.01 cm^{-1} (voir Figure III-3-(a)). Par la suite, Wen et al. ont rapporté une réduction de la contamination OH de 3 cm^{-1} à 0.19 cm^{-1} dans le système BaO - $\text{GaO}_{3/2}$ - GeO_2 - $\text{YO}_{3/2}$ - $\text{LaO}_{3/2}$. Dans leur étude, ils ont utilisé une procédure optimisée de déshydratation en atmosphère réactive (RAP) (voir Figure III-3-(b)) ²¹. Ainsi, bien que ces résultats soient les plus prometteurs rapportées à ce jour dans la littérature scientifique, il convient de noter que les deux études n'ont observé qu'une diminution d'un ordre de grandeur de la teneur en OH. La concentration restante en OH est encore bien trop élevée pour le développement de fibres optiques passives et actives ayant usage au-delà de $2.8 \mu\text{m}$.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

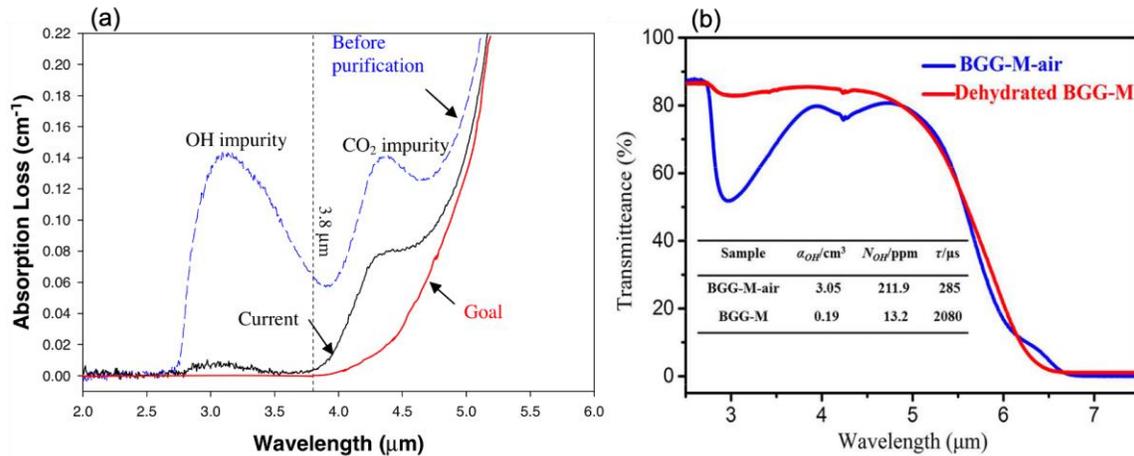


Figure III-3: (a) Spectres d'absorption montrant la réduction du coefficient d'absorption à 3 µm du verre BGe étudié par Bayya et al. ²⁵. (b) Spectres de transmittance des verres BGe dope aux ions Tm³⁺ déshydratés étudiés par Wang et al ²¹.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressées à fabriquer et déshydrater les verres gallo-germanate de baryum et d'yttrium, 49 GeO₂ -15 BaO - 23 GaO_{3/2} - 13 YO_{3/2}, au travers de différents procédés de déshydratation, en employant soit BaF₂ soit NH₄F- HF comme agents de déshydratation. La phase initiale de l'étude, réalisée dans une atmosphère non contrôlée (sous atmosphère ambiante), comprend une étude détaillée de l'influence du temps de synthèse sur la quantité d'OH et les propriétés physico-chimiques du verre. Par la suite, l'atmosphère de synthèse est contrôlée par l'emploi d'une enceinte relativement hermétique tout en injectant un flux continu de gaz sec (argon, azote, oxygène ou air) et en utilisant le bifluorure d'ammonium comme agent de déshydratation. Cette étude vise ainsi à élucider les effets distincts de l'agent de déshydratation et de l'atmosphère de synthèse, permettant d'identifier la méthode de déshydratation la plus efficace.

II. Déshydrations des verres BGG

Dans une première étape, les verres sont synthétisés par la méthode conventionnelle de fusion-trempe dans des conditions d'atmosphère non contrôlées (atmosphère ambiante). Le BaF₂ (99 %) est utilisé comme agent de déshydratation. Des réactifs de haute pureté, notamment Ga₂O₃ (99.99 %), GeO₂ (99.999 %), BaO (99.99 %), Y₂O₃ (99.999 %) et BaF₂ (99 %) sont pesés, mélangés avec BaF₂ (99 %) et fondus à 1500 °C pendant une heure. Le verre fondu est ensuite coulé dans un moule en acier inox, recuit, coupé et poli optiquement.

Dans la deuxième étape de cette étude, de nouveaux verres sont préparés (pesés, mélangés et coulés) dans une boîte à gants purgée avec de l'argon sec (99.999 %). Un four à induction couplé à un creuset en platine est utilisé (voir la Figure III-4-(a)). Les premières expériences ont porté sur l'utilisation d'azote sec (N₂, 99.999 %) et d'argon (Ar, 99.999%). Le débit de gaz est fixé à 2.5 L.min⁻¹. Pour maintenir une faible teneur en eau, des bouteilles d'argon et d'oxygène contenant moins de 3 ppm d'eau ont été utilisées. La purification du gaz est également réalisée par passage à travers un dessiccateur DRIERITE 8 Mesh. Des lots de poudre de verre de 10 g sont préparés et soumis à une déshydratation à 600 °C. La déshydratation est suivie d'une phase de fusion à 1500 °C comme montre le profil thermique de la Figure III-4-(b). NH₄F-HF (95% de pureté) est utilisé, tout d'abord, comme agent de déshydratations. Ensuite, des ajustements ultérieurs de la concentration en NH₄F-HF ont fourni la base d'une étude comparative détaillée, comparant l'utilisation de 3 % massique (wt.%) de NH₄F-HF (9.3 mol%) et de 12 mol% de BaF₂ dans les mêmes conditions de synthèse. La température utilisée pendant

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

la phase de déshydratation dans ce cas dépend des points de fusion et d'ébullition de l'agent déshydratant choisi.

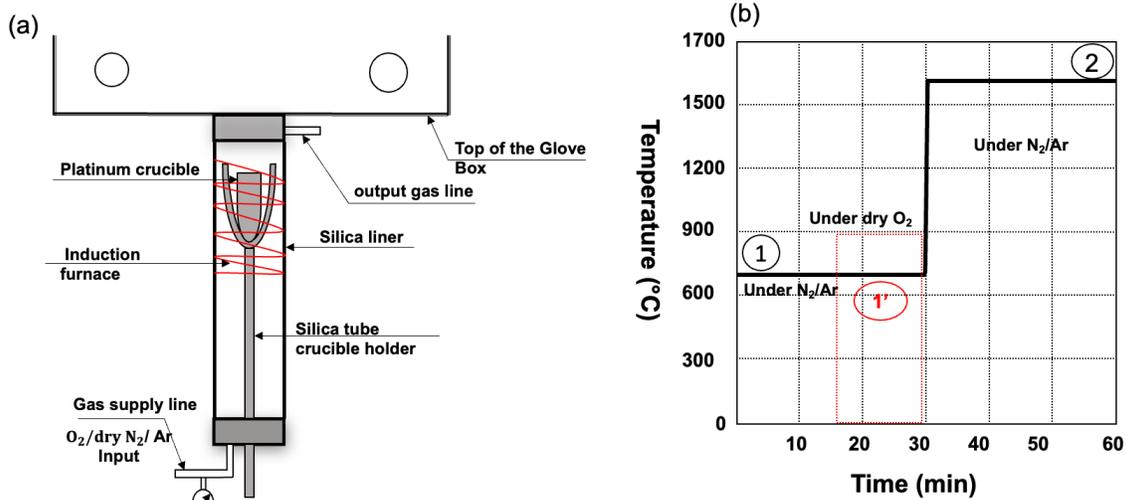


Figure III-4: (a) Aperçu schématique de l'installation du four de fusion en dessous de la boîte à gants. (b) Profil de température utilisé pour la synthèse du verre.

Le Tableau III-2 est un récapitulatif général décrivant les conditions de synthèse, en précisant notamment l'agent de déshydratation et l'atmosphère de synthèse employée lors contrôlés et non contrôlés.

Tableau III-2: Conditions de synthèse du verre, y compris l'identifiant de l'échantillon de verre, l'agent de déshydratation et le gaz de synthèse utilisés pour chaque expérience.

Identifiant de l'échantillon	Type d'agent de déshydratation	Atmosphère de synthèse
<i>0F</i>	--	Air ambient
<i>15 min</i>	12 mol% BaF ₂	Air ambient
<i>30 min</i>	12 mol% BaF ₂	Air ambient
<i>45 min</i>	12 mol% BaF ₂	Air ambient
<i>75 min</i>	12 mol% BaF ₂	Air ambient
<i>105 min</i>	12 mol% BaF ₂	Air ambient
<i>N₂</i>	--	N ₂
<i>Ar</i>	--	Ar
<i>1 wt.% NH₄F-HF + Ar</i>	3.3 mol% NH ₄ F-HF	Ar
<i>3 wt.% NH₄F-HF + Ar</i>	9.3 mol% NH ₄ F-HF	Ar
<i>3 wt.% NH₄F-HF + Ar/O₂</i>	9.3 mol% NH ₄ F-HF	Ar puis O ₂
<i>12 mol% BaF₂ + Ar/O₂</i>	12 mol% BaF ₂	Ar puis O ₂

II.1. Synthèse sous atmosphère ambiante

Une étude préliminaire (non présentée ici) est d'abord menée sur les compositions 49 GeO₂ - 23 GaO_{3/2} - (15-x) BaO - 13 YO_{2/3} - x BaF₂, avec x = 0, 7, 12 et 15 mol%. Cette étude vise à déterminer la concentration optimale de BaF₂ dans un laps de temps de synthèse donné permettant de minimiser la quantité restante en OH et l'impact du fluor incorporé sur les propriétés physico-chimiques du verre. Les analyses ont révélé une réduction significative du coefficient d'absorption dans la gamme 2.8 – 3 μm jusqu'à 0.16 cm⁻¹, en particulier à partir de 12

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

mol% de BaF₂. Parallèlement, une détérioration des caractéristiques du verre devient évidente (la T_g diminue de 720 à 620 °C) lorsque la concentration de BaF₂ dépasse 12 mol%. À la lumière de ces observations, la composition contenant 12 mol% de BaF₂ est apparue comme le candidat le plus approprié pour la poursuite des expériences.

1.A. Impact du temps de fusion lors de la déshydratation avec le difluorure de baryum

La suite de l'étude a porté sur l'influence du temps de synthèse sur les propriétés du verre obtenu dans le but d'atteindre un meilleur équilibre entre la teneur en fluor résiduelle et la quantité des groupements OH restants. Les analyses chimiques élémentaires sont effectuées par microsonde électronique (EPMA) sur un appareil CAMECA-SX100. La spectroscopie dispersive en longueur d'onde (WDS) est utilisée pour quantifier les éléments atomiques en extrayant une valeur moyennée sur 8 acquisitions. Le Tableau III-3 donne un aperçu des pourcentages atomiques et des rapports Ge/Ga, Ba/Ga, Y/Ga et F/O et de leurs variations en fonction des différents temps de synthèse. Il convient de souligner que la quantification du fluor par WDS est intrinsèquement moins précise. Cela est dû à la sensibilité réduite du WDS aux rayons X de faible énergie émis par le fluor. L'échantillon 0F correspond à un échantillon synthétisé de référence sans précurseurs fluorés. Comme l'indique le Tableau III-3, la concentration en fluor résiduelle dans le verre diminue avec la durée de fusion de 8.8 at% à 6.1 at%. Le rapport Ge/Ga change légèrement lorsque le temps de fusion augmente de 15 min à 105 min.

Tableau III-3: Analyse élémentaire du verre en fonction du temps de fusion, comparée à l'échantillon sans fluor (0F).

Identifiant de l'échantillon		Ge (± 0.1 at%)	Ga (± 0.1 at%)	Ba (± 0.1 at%)	Y (± 0.1 at%)	O (± 0.1 at%)	F (± 0.1 at%)	Ge/Ga	Ba/Ga	Y/Ga	F/O
0F	Theo.	18.4	8.0	5.7	5.1	62.8	--	2.3	0.7	0.6	--
	Exp.	18.4	8.0	5.7	5.9	62.5	--	2.3	0.7	0.7	--
--	Theo.	17.6	8.0	5.4	4.7	55.5	8.8	2.2	0.7	0.6	0.16
15 min	Exp.	17.7	7.8	5.7	4.8	56.0	8.1	2.3	0.7	0.6	0.15
30 min	Exp.	17.6	7.9	5.7	4.9	56.1	7.8	2.2	0.7	0.6	0.14
45 min	Exp.	17.6	7.9	5.7	4.9	56.4	7.5	2.2	0.7	0.6	0.13
75 min	Exp.	17.9	7.8	5.8	5	56.8	6.8	2.3	0.7	0.6	0.12
105 min	Exp.	17.7	7.9	5.8	5.0	57.5	6.1	2.2	0.7	0.6	0.11

a. Températures caractéristiques

La température de transition vitreuse (T_g), la température de début de cristallisation (T_x), la température maximale de cristallisation (T_c), la stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation (ΔT), le coefficient de dilatation thermique (CTE), la température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}), le point de ramollissement dilatométrique (T_d), et la température de Littleton (T_s), obtenue par extrapolation linéaire de la viscosité (η) à 10^{6.6} P des verres à différents temps de synthèse par rapport au verre sans fluorure (0F) sont énumérés dans le Tableau III-4

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

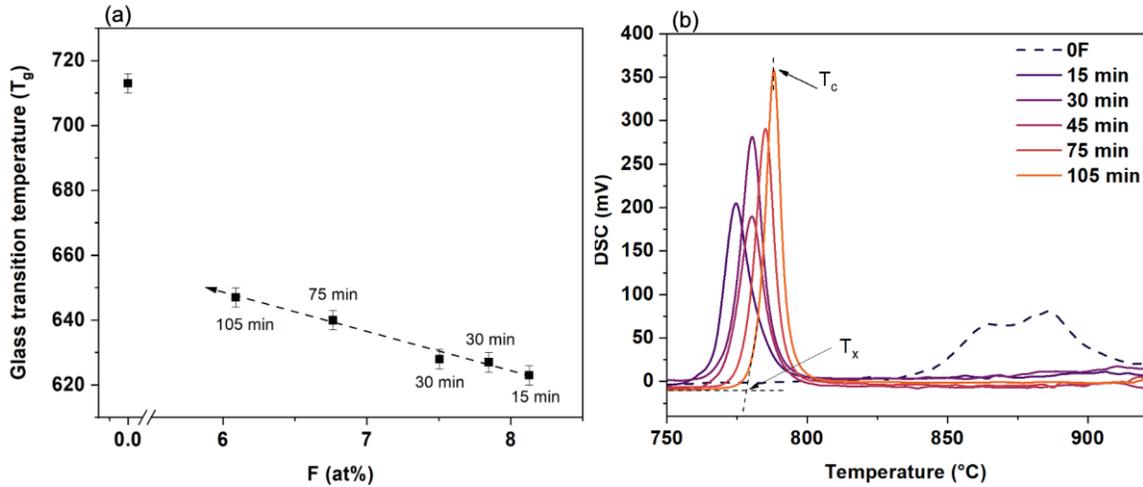


Figure III-5: (a) L'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction de la concentration en fluor F en pourcentage atomique (at %). (b) Les températures caractéristiques du verre avec différents temps de fusion en comparaison avec l'échantillon de verre **0F**.

La Figure III-5-(a) illustre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration en fluor. L'incorporation de fluor induit une réduction de la température de transition vitreuse de 713 °C à 623 °C pour les échantillons de verre **0F** et **15 min**, respectivement. Ce phénomène est déjà rapporté de multiple fois dans la littérature existante sur diverses familles de verre, soulignant l'impact de l'incorporation de fluor sur les propriétés thermiques de verre, ce qui sera discuté de manière plus approfondie dans la section *Discussion* de ce chapitre²⁸⁰⁻²⁸³. L'introduction du fluor s'accompagne également de l'émergence d'un pic de cristallisation net et bien défini. Cependant, comme la montre la Figure III-5-(b), une augmentation des températures caractéristiques du verre est observée lorsque la durée de fusion augmente : les T_g , T_x et T_c passent de 623 °C à 647 °C, de 762 °C à 778 °C et de 775 °C à 788 °C, respectivement. Toutes ces constatations sont en accord avec le progressif départ du fluor. Ils correspondent également aux valeurs de concentration en fluor reportées dans le tableau III-3 lorsque le temps de synthèse augmente. La stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation ΔT ($\Delta T = T_x - T_g$) reste toutefois supérieure à 100 °C. Elle augmente avec le temps de fusion. Elle est également supérieure à la valeur obtenue pour le verre sans fluor (**0F**). Il convient également de mentionner que le pic de cristallisation devient plus net lorsque le temps de fusion augmente.

Tableau III-4: Propriétés thermiques et physiques de l'échantillon 0F et des verres avec différents temps de fusion : densité (ρ), température de transition vitreuse (T_g), température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c), stabilité thermique (ΔT), coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE), température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}) et point de ramollissement dilatométrique (T_d).

	T_g (± 3 °C)	T_x (± 3 °C)	T_{c1} (± 3 °C)	ΔT (± 6 °C)	CTE ($\pm 0.05.10^{-6}$ °C ⁻¹)	T_{gd} (± 3 °C)	T_d (± 3 °C)	T_s (± 5 °C)
0F	713	838	865	125	7.9	712	748	851
15 min	623	762	775	139	9.2	618	678	751
30 min	627	769	780	142	8.6	622	679	755
45 min	628	770	780	142	8.4	623	683	767
75 min	640	778	785	138	8.5	634	686	769
105 min	647	778	788	139	8.5	641	689	775

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

a. Propriétés thermomécaniques

La Figure III-6 montre les courbes d'analyseur thermomécanique (TMA) avec différents temps de fusion comparés au verre non déshydraté. La température de transition vitreuse mesurée par TMA (T_{gd}) est relativement similaire aux valeurs déterminées par DSC et correspond à l'erreur de mesure. Elle augmente avec la durée de fusion. La température de ramollissement augmente avec la diminution de la concentration en fluor de 678 °C à 689 °C. Cependant, le coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE) diminue avec l'augmentation de la durée de synthèse de $9.2 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ à $8.5 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. La température T_d et le CTE sont respectivement inférieurs et supérieurs aux valeurs mesurées pour le verre sans fluor (**OF**). L'augmentation du coefficient de dilatation thermique des verres avec l'incorporation d'ions fluorure est en accord avec les résultats précédemment rapportés par Reben et al. sur les verres d'oxyfluorure de plomb ²⁸⁴. Dans leur étude, le PbO est remplacé par du PbF₂, dont la concentration varie entre 0 et 15 mol%. Ainsi, lorsque la concentration en PbF₂ augmente, les oxygènes pontants sont remplacés par des ions fluor non-pontants (des liaisons plus fragiles). Le nombre de liaisons non-pontantes est donc augmenté, ce qui entraîne une augmentation du coefficient de dilatation thermique.

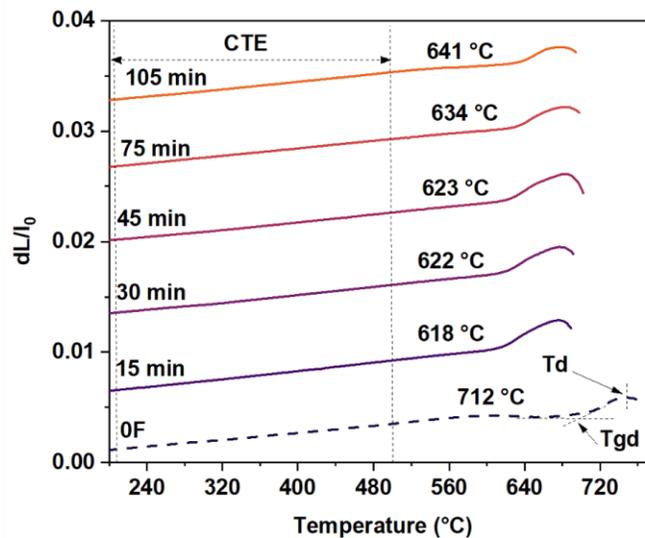


Figure III-6: Courbes TMA pour les différentes durées de fusion en comparaison avec le verre non déshydraté.

La Figure III-7 représente la viscosité en fonction de la température qui varie entre 700 °C à 900 °C avec une viscosité comprise entre 10^9 et 10^6 P. La plage de viscosité inférieure à $10^{7.5}$ P a été extrapolée à partir des mesures obtenues à des températures plus basses. En effet, dans cette plage, la viscosité évolue linéairement ^{63,64}. Pour une même viscosité, il apparaît que la température correspondante augmente avec le temps de fusion. Plus précisément, pour une viscosité de $10^{6.6}$ P, qui correspond à la température de ramollissement de Littleton (T_s), la température passe de 751 °C à 775 °C lorsque le temps de fusion augmente de 15 à 105 minutes, respectivement. Il convient également de mentionner que la température de Littleton de **OF** est plus élevée que celle du verre déshydraté quel que soit le temps de fusion. Cette observation est cohérente avec celle rapportée par Deng et al. qui ont étudié la substitution de CaF₂ par CaO dans un verre d'aluminosilicate ²⁸⁵. Dans leur étude, la concentration de CaF₂ varie entre 0 et 7 mol%. Selon leurs résultats, la viscosité et la température de fusion diminuent avec l'augmentation de la concentration en CaF₂. Ils ont attribué ces changements à une réduction de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux de 188 kJ.mol^{-1} à 169 kJ.mol^{-1} . D'après leur étude structurale (Raman), ces résultats sont dus au changement qui se produit dans la structure du réseau vitreux,

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

en particulier l'abondance relative des unités Q_n , qui entraîne une diminution progressive du degré de polymérisation avec l'augmentation de la concentration en CaF_2 .

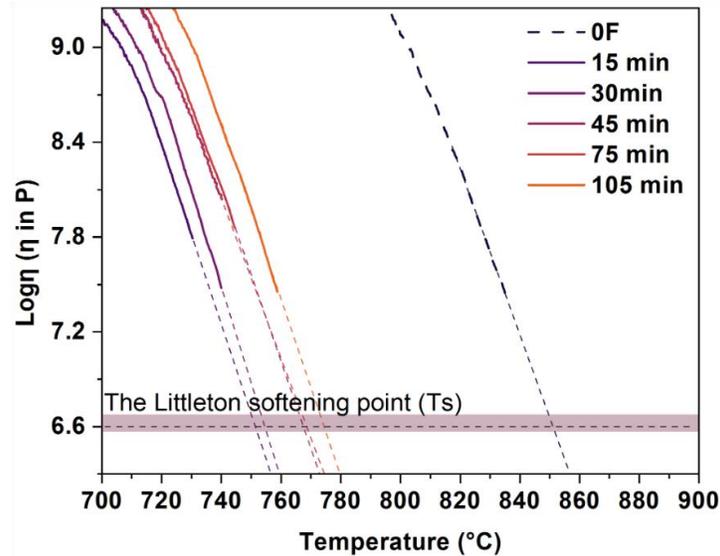


Figure III-7: L'évolution de la viscosité en fonction de la température avec la variation du temps de fusion et le verre non déshydraté. Les lignes continues représentent les données expérimentales tandis que les lignes en pointillés sont leurs extrapolations linéaires respectives.

b. Indices de réfraction

La Figure III-8 présente la dispersion de l'indice de réfraction en fonction du temps de fusion du verre. L'indice de réfraction du verre sans fluor est plus élevé que celui du verre contenant du fluor. Cette diminution de la polarisabilité est cohérente avec les résultats obtenus par Cao et al. qui ont observé un comportement analogue en remplaçant BaO par BaF_2 dans un verre BGG²⁸⁶. Leur étude a révélé une diminution rapide de l'indice de réfraction lorsque la teneur en BaF_2 dépasse 10 mol%.

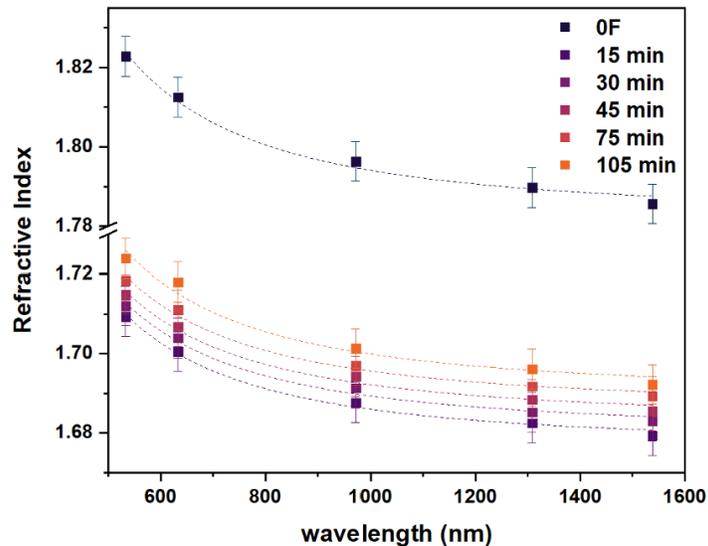


Figure III-8: Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction des longueurs d'onde des échantillons de verre aux différents temps de fusion ainsi que de l'échantillon non déshydraté.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

c. Coefficient d'absorption

La Figure III-9 montre le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde du verre non déshydraté et des verres déshydratés avec différents temps de fusion. Lorsque le temps de fusion augmente, le seuil d'absorption UV se déplace vers les longueurs d'onde plus élevées. Ce déplacement s'accompagne de l'apparition d'une bande d'absorption distincte autour de 370 nm. L'apparition de cette bande peut expliquer le déplacement observé du seuil d'absorption UV du verre **0F** vers des longueurs d'onde plus élevées par rapport au verre déshydraté. Il est difficile de déterminer l'origine de cette bande d'absorption, car elle peut provenir de différents types d'impuretés présentes dans la matrice du verre. Dans une étude sur les verres de tellurite dopés à l'argent, un phénomène similaire est observé lorsque les synthèses sont effectuées dans des creusets en platine ²⁸⁷. Ils ont également montré que les verres préparés dans des creusets en platine présentent une coloration jaunâtre distincte par rapport à ceux préparés dans des creusets en or, ce qui est similaire à l'observation faite sur l'échantillon de verre 0F. Pour confirmer la présence de platine, ils ont effectué des analyses spectroscopiques d'émission en excitant les échantillons de verre à 360 nm. Ces analyses ont été complétées par une spectrométrie d'émission optique à plasma inductif. Les résultats ont montré une teneur en platine d'environ 10 % en masse dans les verres synthétisés dans des creusets en platine. En outre, les spectres d'émission ont montré une bande caractéristique centrée sur 700 nm. Sur la base de leurs résultats, on estime que la bande observée à 370 nm dans ces verres est liée à la présence de différents états d'oxydation du platine (Pt^0 , Pt^{2+} , et/ou Pt^{4+}) provenant de la diffusion du platine provenant de la paroi du creuset vers le verre en fusion.

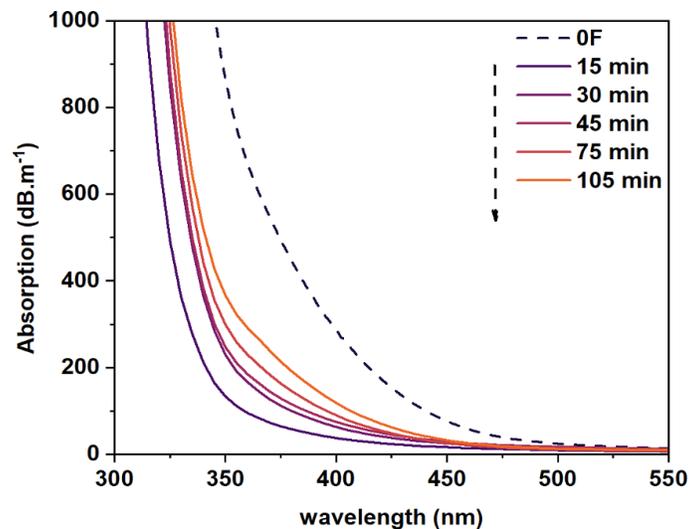


Figure III-9: Bord d'absorption UV des verres déshydratés en fonction de la durée de synthèse et non déshydratés.

Le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les verres déshydratés et non déshydratés est mesuré dans la région de l'infrarouge moyen. Il est représenté sur la Figure III-10-(a) et (b). Après 15 min, le coefficient d'absorption vers $3 \mu\text{m}$ diminue de 2 cm^{-1} à 1.6 cm^{-1} . Le coefficient d'absorption diminue significativement de 1.6 cm^{-1} à 0.4 cm^{-1} , après 30 minutes. Les augmentations ultérieures du temps de fusion jusqu'à 105 minutes n'entraînent pas de changements supplémentaires significatifs. En effet, le coefficient d'absorption diminue très légèrement jusqu'à atteindre une valeur seuil aux alentours de 0.3 cm^{-1} .

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

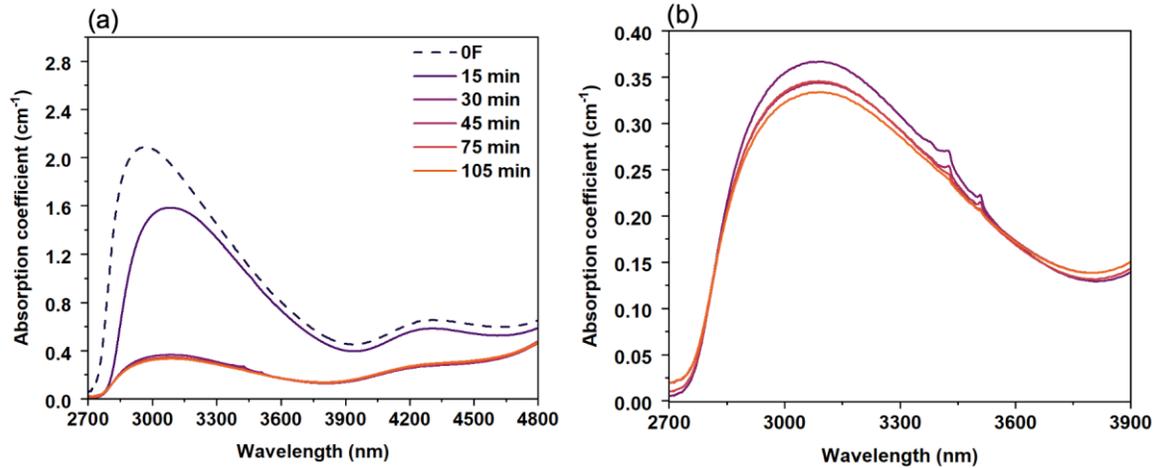


Figure III-10: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge moyen des verres non déshydratés et déshydratés. (b) Agrandissement dans la gamme d'absorption OH à 3 μm .

d. Spectrométries vibrationnelles Raman

Les spectres Raman polarisés VH sont représentés à la Figure III-11. Le spectre Raman du verre **OF** se compose de trois enveloppes principales. L'enveloppe de fréquences basses entre 200 et 400 cm^{-1} . L'enveloppe de fréquences intermédiaires entre 400 et 650 cm^{-1} et l'enveloppe de fréquences élevées entre 650 et 1000 cm^{-1} . Les spectres Raman sont normalisés par rapport à la contribution la plus intense à 520 cm^{-1} .

La région de basse fréquence à 340 cm^{-1} est attribuée aux modes vibrationnels localisés des cations modificateurs X-O, tels que les ions baryum. La bande principale à 520 cm^{-1} est attribuée aux modes vibrationnels d'étirement-flexion de l'oxygène dans des liaisons T-O-T (T = Ge et/ou Ga) pontant deux tétraèdres de germanium et de gallium. L'épaule à 480 cm^{-1} est attribué aux modes vibrationnels d'étirement-flexion de l'oxygène dans des liaisons T-O-T (T = Ge et/ou Ga) pontant deux tétraèdres de germanium. Avec un excès significatif de germanium par rapport au gallium (deux fois plus), la fraction des modes T-O-T est dominée par les ponts Ge-O-Ge. L'enveloppe de hautes fréquences est une somme de différentes bandes comme décrit en détail dans le chapitre 2. Les contributions à 755 cm^{-1} et 850 cm^{-1} sont respectivement associées à la vibration d'étirement des tétraèdres de germanium avec deux et un oxygènes non-pontants (NBO), respectivement. Cette région comprend également la vibration d'étirement à 785 cm^{-1} et 870 cm^{-1} des liaisons mixtes (Ge-O-Ga) avec une distribution de charge hétérogène sur les ions O^{2-} . L'ajout du fluor affecte principalement l'enveloppe à haute fréquence en réduisant son intensité relative par rapport à l'échantillon de verre **OF**. Également, la bande à 850 cm^{-1} semble se déplacer légèrement vers les basses fréquences.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

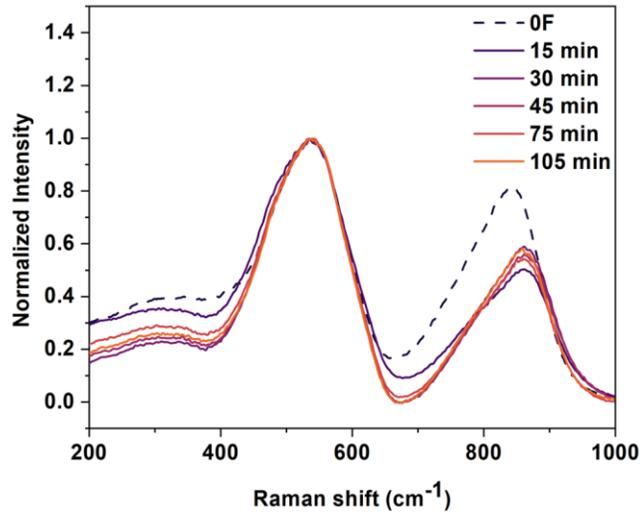


Figure III-11: Spectres Raman de verre non déshydraté (*0F*) et des verres déshydratés normalisés en fonction de la bande la plus intense à 520 cm^{-1} .

II.2. Synthèse sous atmosphère contrôlée

Toutes les expériences de cette partie sont soigneusement réalisées dans une boîte à gants contrôlée, en utilisant différents types de gaz. Les gaz utilisés sont ultra-secs et contiennent moins de 3 ppm d'eau.

2.A. Effet de l'ajout du bifluorure d'ammonium et choix du gaz

Le dispositif de synthèse en atmosphère contrôlée décrit dans au début de ce chapitre est utilisé pour étudier l'impact de la nature du gaz de synthèse, N_2 , Ar ou O_2 , sur l'efficacité du processus de déshydratation. Sur cette base, 1 et 3 masse% de $\text{NH}_4\text{F-HF}$ sont systématiquement ajoutés aux mélanges de précurseurs traditionnels (correspondant respectivement à 3.3 % et 9.3 mol% de bifluorure d'ammonium). En tenant compte des différentes atmosphères de synthèse, le Tableau III-5 montre les pourcentages atomiques des éléments constitutifs du verre avant et après l'incorporation de $\text{NH}_4\text{F-HF}$. Les rapports Ge/Ga , Ba/Ga et Y/Ga sont relativement constants, avec des fluctuations très marginales. Lorsque le verre est soumis à une déshydratation par $\text{NH}_4\text{F-HF}$ dans un flux d'argon, la teneur en fluor subit une réduction de 1.4 à 1 at% et de 4.2 à 3 at% dans les échantillons de verre contenant respectivement 1 et 3 masse% de $\text{NH}_4\text{F-HF}$.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

Tableau III-5: Analyse élémentaire du verre en fonction de la nature du gaz de synthèse et de la teneur en NH₄F - HF et BaF₂.

Identifiant de l'échantillon		Élément chimique et ratio									
		Ge (± 0.1 at%)	Ga (±0.1 at%)	Ba (±0.1 at%)	Y (± 0.1 at%)	O (± 0.1 at%)	F (± 0.1 at%)	Ge/Ga	Ba/Ga	Y/Ga	F/O
0F	Theo.	18.4	8.0	5.7	5.1	62.8	--	2.3	0.7	0.6	--
	Exp.	18.4	8.0	5.7	5.9	62.5	--	2.3	0.7	0.6	--
N₂	Exp.	18.4	7.9	5.7	5	63.0	--	2.3	0.7	0.6	--
Ar	Exp.	18.4	7.8	5.8	5	63.0	--	2.4	0.7	0.6	--
1 wt.% NH₄F-HF + Ar	Theo.	17.6	7.4	5.6	4.8	63.2	1.4	2.4	0.7	0.6	0.02
	Exp.	17.6	7.8	5.8	4.8	63.0	1	2.3	0.7	0.6	0.02
3 wt.% NH₄F-HF + Ar	Theo.	17.6	8.1	5.4	4.7	60.0	4.2	2.2	0.7	0.6	0.07
	Exp.	17.9	7.6	5.7	4.8	60.9	3.1	2.3	0.7	0.6	0.05
3 wt.% NH₄F-HF + Ar/O₂	Exp.	18	7.4	5.6	4.9	61.4	2.7	2.4	0.7	0.7	0.04
12 mol% BaF₂ + Ar/O₂	Theo.	17.6	7.1	4.7	5.1	56.7	8.8	2.5	0.7	0.7	0.16
	Exp.	17.9	7.5	4.9	5.9	56.0	7.8	2.4	0.7	0.6	0.14

La Figure III-12-(a) et (b) montre les bandes d'absorption attribuées aux groupements OH dans les échantillons de verres déshydratés et non déshydratés (sous atmosphère de synthèse contrôlée) et non déshydratés (échantillon « 0F » correspondant à une synthèse en atmosphère ambiante). Il convient de noter que les pics apparents à 3.42 µm et 3.5 µm sont le résultat de signaux parasites dus à une purge de gaz incomplète pendant les mesures FTIR.

En se concentrant sur les signaux associés aux groupements OH, l'intensité de la bande à 3 µm montre une réduction substantielle, lorsque la synthèse est effectuée dans des environnements secs d'argon (Ar) ou d'azote (N₂). Plus précisément, l'intensité de la bande à 3 µm diminue de 2 cm⁻¹ à 0.4 cm⁻¹ et 0.3 cm⁻¹ lorsque le verre est fabriqué sous N₂ et Ar, respectivement.

L'ajout de NH₄F - HF comme agent déshydratant entraîne une réduction supplémentaire de la bande d'absorption associée aux OH. En particulier, l'intensité passe de 0.3 cm⁻¹ pour l'échantillon de verre synthétisé sous Ar à 0.09 cm⁻¹ pour l'échantillon de verre « **1 wt.% NH₄F - HF + Ar** ». L'augmentation de la concentration de bifluorure d'ammonium à 3 masse% entraîne une réduction plus prononcée du coefficient d'absorption des groupements OH, qui atteint 0.05 cm⁻¹. L'ajout d'un flux d'O₂ supplémentaire pendant la phase de déshydratation entraîne une diminution significative du coefficient d'absorption à 3 µm, passant de 0.05 cm⁻¹ à 0.03 cm⁻¹. De plus, le coefficient d'absorption des groupements OH absorbant à 4.2 µm montre une diminution notable de 0.2 cm⁻¹ à 0.13 cm⁻¹ lorsque le verre est déshydraté en utilisant 3 masse% de NH₄F-HF dans un flux gazeux d'Ar et d'O₂. Ces essais préliminaires mettent en évidence l'efficacité du procédé sous atmosphère contrôlée, utilisant l'argon comme gaz et 3 masse% de NH₄F-HF comme agent de déshydratation. Cette méthode s'avère très efficace pour réduire de manière significative la teneur en OH des verres BGG. En outre, l'introduction d'un flux supplémentaire d'O₂ améliore encore la réduction des groupements OH.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

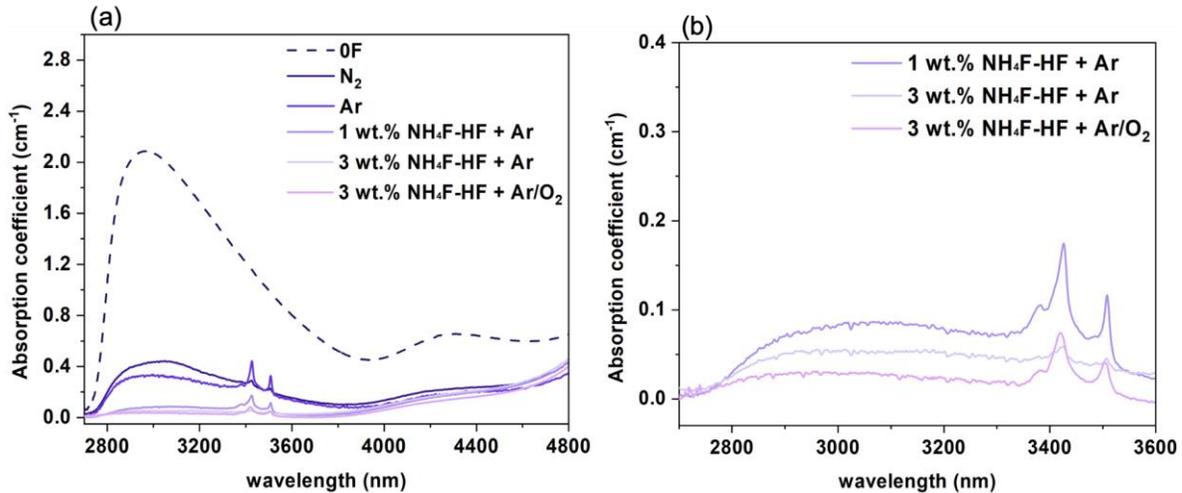


Figure III-12: (a) Le coefficient d'absorption des échantillons de verre en utilisant différentes atmosphères (0F (atmosphère ambiante), N₂, Ar et O₂) et NH₄F - HF comme agent de déshydratation. (b) Agrandissement de la gamme d'absorption OH à 3 µm.

2.B. Différence entre BaF₂ et NH₄F-HF en tant qu'agents déshydratants

Dans cette section, une étude comparative entre BaF₂ et NH₄F-HF est réalisée. Les deux synthèses sont réalisées sous argon avec un flux d'Ar suivi d'un flux d'O₂. Lorsque 12 mol% de BaF₂ est utilisé comme agent de déshydratation, la quantité théorique de fluor utilisée pour la déshydratation du verre est deux fois supérieure à celle de l'échantillon de verre synthétisé avec 9.3 mol% de NH₄F-HF (3 masse% NH₄F-HF - voir Tableau III-5). Il est à noter que la quantité de fluor reste deux fois plus élevée que la teneur en fluor retenu dans l'échantillon de verre synthétisé avec 9.3 mol% de NH₄F-HF. L'utilisation de BaF₂ comme agent déshydratant a entraîné une diminution significative du coefficient d'absorption OH à 3 µm, soit 0.02 cm⁻¹, comme l'illustre la Figure III-13.

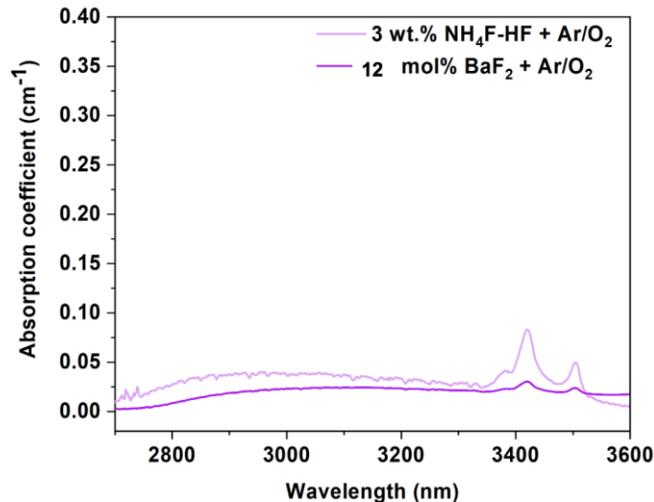


Figure III-13 : Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde des échantillons de verre à 12 mol% de BaF₂ et 3 masse % de NH₄F - HF (9.3 mol%).

La Figure III-14-(a), (b), (c) et (d) et le Tableau III-6 détaillent les modifications des propriétés du verre après déshydratation par NH₄F-HF et BaF₂. Comme observé dans la phase initiale de l'étude, l'introduction d'un agent de déshydratation à base de fluor (BaF₂) produit des changements notables dans les propriétés du verre.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

L'ampleur de ces changements est beaucoup plus prononcée dans le cas du BaF₂ que dans le cas du NH₄F-HF.

Tableau III-6: Propriétés thermiques et physiques des échantillons de verre à 12 mol% de BaF₂ et 9.2 mol% de NH₄F - HF : densité (ρ), température de transition vitreuse (T_g), température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c), stabilité thermique vis-à-vis de cristallisation (ΔT), coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE), température de transition vitreuse dilatométrique (T_{gd}), point de ramollissement dilatométrique (T_d) et point de ramollissement dilatométrique (T_s).

	ρ ($\pm 0.01 \text{ g.cm}^{-3}$)	T_g ($\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$)	T_{c1} ($\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$)	CTE ($\pm 0.05.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	T_{gd} ($\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$)	T_d ($\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$)	T_s ($\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$)
12 mol% BaF ₂ + Ar/O ₂	4.7	626	770	784	144	9	619	653	762
3 wt.% NH ₄ F-HF +Ar/O ₂	4.8	655	804	816	149	8	644	685	795

Les températures caractéristiques, telles que les températures T_g , T_x et T_c , sont respectivement égales à 626 °C, 770 °C et 784 °C dans le cas de l'échantillon de verre « **12 mol% BaF₂** ». Elles sont respectivement égales à 655 °C, 804 °C et 816 °C dans le cas de l'échantillon de verre « **3 wt.% NH₄F – HF** » (voir la Figure III-14-(a)). La température de ramollissement est également plus basse lorsque l'on travaille avec 12 mol% de BaF₂ (voir la Figure III-14-(d)). Elle est de 653 °C pour l'échantillon de verre avec 12 mol% de BaF₂ et de 644 °C avec l'échantillon de verre préparé avec 3 masse % de NH₄F- HF. Le coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE) varie considérablement entre les deux échantillons de verre. L'échantillon de verre élaboré avec 12 mol% de BaF₂ a un CTE de $9.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, tandis que l'échantillon de verre préparé avec 3 masse % de NH₄F-HF a un CTE plus faible de $8.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (voir la Figure III-14-(d)). La température de Littleton (T_s), décrite dans la Figure III-14-(c), est de 762 °C pour l'échantillon de verre « **12 mol% BaF₂** ». En revanche, l'échantillon de verre « **3 wt.% NH₄F-HF** » a une température de Littleton de 795 °C, soit 56 °C plus bas que l'échantillon de verre non déshydraté. Enfin, l'indice de réfraction du verre déshydraté avec BaF₂ est plus faible que celui du verre déshydraté avec NH₄F-HF (voir Figure III-14-(b)). Le Tableau III-6 présente les propriétés thermiques et thermomécaniques des échantillons de verre préparés avec 12 mol% de BaF₂ et avec 3 masse% de NH₄F-HF.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

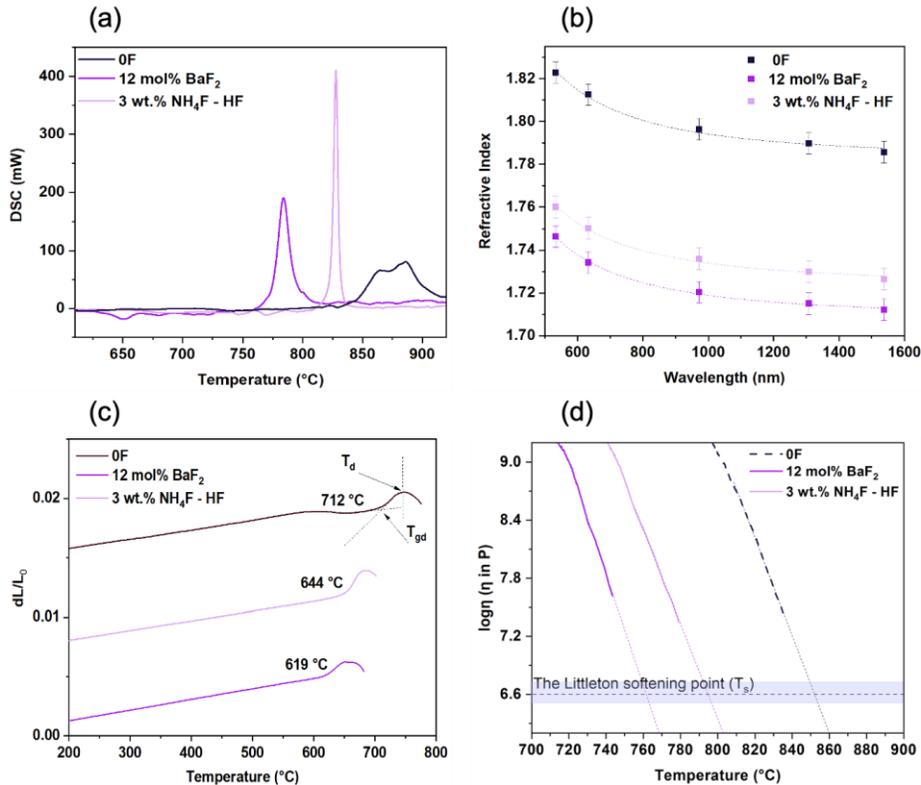


Figure III-14: (a) Les températures caractéristiques (température de début de cristallisation (T_x), maximum de cristallisation (T_c)), (b) la dispersion de l'indice de réfraction, (c) les courbes de viscosité et (d) les courbes TMA des échantillons de verre 0F, « 3 wt.% NH₄F - HF » et 12 mol% BaF₂ ».

II.3. Discussion

Comme démontré dans le chapitre précédent, le verre 0F (S-13Y) est formé à partir d'une séquence de polyèdres de gallium et de germanium²⁴⁷. Dans ce verre, les ions Ba²⁺ servent à compenser la charge négative associée aux tétraèdres de gallium. Notamment, le rapport 2Ba/Ga supérieur à 1 indique un excès des ions Ba²⁺. Cela induit une dépolymérisation de réseau par la formation de tétraèdres de germanium avec un ou deux oxygènes non-pontants²⁴⁷. L'incorporation d'yttrium dans la composition du verre gallo-germanate contribue de manière significative à la modification de la structure, notamment en changeant la coordination des unités de gallium²⁴.

L'incorporation du fluor dans les verres gallo-germanate de baryum (BGe) a reçu une attention relativement limitée, bien qu'il soit utilisé comme agent de cristallisation ou de déshydratation^{212,288-291}. Dans la littérature, l'effet de l'incorporation de fluor sur les verres gallo-germanate (BGe) est étudié. Dans ces études, BaO est substitué par BaF₂. La concentration de BaF₂ varie entre 0 et 20 mol%. Selon Cao et al., le fluor semble jouer un double rôle dans la matrice des verres BGG²⁸⁶ : l'incorporation du fluor dans la structure du verre brise les unités polyédriques qui forment le réseau du verre et convertit l'oxygène pontant en deux unités de fluor non-pontantes. Cette conclusion est également confirmée par les études Raman de Zhang et al.²⁹⁰. Comme montre la Figure III-11, des modifications plus substantielles sont effectivement observées dans les bandes correspondant aux entités des tétraèdres de germanium Q² et Q³. Ces modifications indiquent probablement que le fluor est présent sur ces unités présentant des oxygènes non-pontants. Le déplacement de la bande à 850 cm⁻¹ vers des fréquences plus basses suggère une transformation des tétraèdres [Ge/GaO₄] en [Ge/GaO₄].

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

n_F] ²⁹²⁻²⁹⁹. La force des liaisons chimiques dans ce cas, comparée aux liaisons avec l'oxygène, est beaucoup plus faible, ce qui se traduit par une réduction de la température de transition vitreuse et de la température de ramollissement ^{280,284,295}. La température de ramollissement augmente avec le temps de synthèse en raison du départ du fluor de la matrice et de l'incorporation d'oxygène ³⁰⁰. Le remplacement des ions oxygène pontants qui entourent les polyèdres de germanium et/ou de gallium par des anions fluor non-pontants entraîne une réduction de l'interconnectivité globale entre les unités polyédriques du verre. Cette réduction favorise la diffusion et le réarrangement des atomes à mesure que la température augmente ^{285,293,301}. Cet effet est déjà constaté dans divers verres oxydes ²⁸⁰. Ce phénomène explique également l'augmentation du coefficient de dilatation thermique linéaire. La substitution du fluor à l'oxygène affaiblit la structure du verre et modifie ainsi l'asymétrie de l'amplitude des vibrations thermiques de ce dernier ²⁸⁴. La diminution de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la teneur en fluor est attribuée à la plus faible polarisabilité des anions de fluor par rapport aux anions d'oxygène.

La concentration de fluor évaporé et résiduel dans le verre évolue en fonction de la durée de l'étape de fusion lors de la fabrication des verres. Au cours des 30 premières minutes sous air, le processus de déshydratation facilite une réduction significative de la teneur en OH du verre fondu. Cependant, le rapport oxygène/fluor augmente avec la durée de l'étape de fusion par l'évaporation de HF. Cette évaporation du fluor atténue considérablement l'impact du fluor sur les propriétés du verre (telles que la température de transition vitreuse, la viscosité, la température de ramollissement et l'indice de réfraction). En parallèle, la présence des groupements OH dans le verre est considérablement réduite ^{74,302}. Au-delà de 45 minutes, l'efficacité de la déshydratation diminue fortement. Un équilibre s'établit entre les groupements OH du verre fondu et la vapeur d'eau au sein de l'enceinte du four. Une étude similaire est entreprise par Ebendorff-Heidepriem et al. afin d'explorer l'influence du temps de fusion sur la déshydratation de verres phosphates. Dans leur étude, ils ont attribué l'efficacité du fluorure en tant qu'agent de déshydratation à la production de HF dans l'atmosphère de synthèse. Leurs observations suggèrent que la nature hygroscopique du HF facilite l'évaporation de l'eau du mélange en fusion. Cette réaction se poursuit jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi avec l'atmosphère enrichie en HF. Par conséquent, la teneur en OH dans le mélange fondu subit une double réduction : d'abord par la réaction avec les composés fluorés, suivie d'une diminution induite par l'effet déshydratant de l'atmosphère contenant du HF ¹²².

Comme le montre la Figure III-12, l'utilisation des gaz secs telle que l'argon et l'azote entraîne une diminution considérable de la teneur en OH. Cela peut être attribué à la teneur en humidité nettement inférieure présente dans les gaz secs (quelques ppm) par rapport à celle présente dans le verre fondu dans les premiers instants de l'étape de fusion. Par conséquent, la réduction de la teneur en OH vise à établir un équilibre entre la vapeur d'eau au-dessus et à l'intérieur du verre fondu ^{121,122,176}. Il est à noter qu'un gradient en teneur d'OH est ainsi à prédire au sein d'un même verre avec plus d'OH en bas du creuset (faible voire absence d'échange) qu'en haut (fort échange). Les expériences réalisées en atmosphère contrôlée indiquent que l'argon, utilisé comme gaz sec, est plus efficace que l'azote. Cette observation est conforme aux conclusions de Wang et al. et de Kramer, qui soulignent le rôle de la solubilité physique de ces gaz ^{303,176}.

Une comparaison détaillée entre deux agents déshydratants, à savoir le difluorure de baryum (BaF_2) et le bifluorure d'ammonium (NH_4F-HF), souligne l'efficacité de ces agents utilisés sous atmosphère contrôlée. Le BaF_2 et le NH_4F-HF ont tous deux démontré une réduction notable de la teneur en OH absorbant à $3 \mu m$. Le coefficient d'absorption diminue de 2 cm^{-1} à 0.03 et 0.02 cm^{-1} en utilisant NH_4F-HF et BaF_2 , respectivement.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

Toutefois, la teneur initiale et résiduelle en fluor lors de l'utilisation de BaF₂ est deux fois plus élevée que la teneur initiale et résiduelle en fluor dans le NH₄F-HF. Cette teneur plus élevée en fluor, bien qu'efficace pour réduire la quantité des groupements OH, contribue à une modification plus importante des propriétés du verre. La méthode de déshydratation introduite dans cette étude se distingue par son approche simple et facile à mettre en œuvre, comme la montre le Tableau III-7. En particulier, les résultats obtenus sont proches de ceux rapportés par Bayya et al, démontrant la fiabilité et l'efficacité de la méthode proposée et surpassant les résultats rapportés par Wen et al. en termes de réduction de la teneur en OH ²⁶.

Tableau III-7: Résultats supérieurs en termes de réduction des impuretés OH dans les verres BGG.

	Concentration [OH] (cm ⁻¹)	Atmosphère de synthèse	Bullage	Agent de déshydratation
Wen et al. ¹²⁵	0.19	O ₂	CCl ₄	--
Bayya et al. ²⁶	0.01	Ar/O ₂	Ar/O ₂	BaCl ₂
12 mol% BaF ₂	0.02	Ar/O ₂	--	BaF ₂
3 wt% NH ₄ F - HF	0.03	Ar/O ₂	--	NH ₄ F-HF

Le bifluorure de baryum a un point de fusion (1368 °C) très proche de la température de fusion du verre. Le NH₄F-HF, quant à lui, a des températures de fusion et de décomposition nettement plus basses, à 126 °C et 239 °C respectivement ³⁰⁴. La réaction de déshydratation entraînée par le NH₄F-HF est plus complexe que la déshydratation obtenue par le BaF₂. À une température de déshydratation d'environ 600 °C, NH₄F-HF se décompose probablement en ammoniac (NH₃) et en acide fluorhydrique (HF), ce qui vient fluorer plusieurs des oxydes en présence (Ga₂O₃, GeO₂, BaO, Y₂O₃). L'ammoniac se décompose ensuite en azote (N₂) et dihydrogène (H₂), qui se dissipent dans l'atmosphère par le biais du flux gazeux. Le Tableau III-3 met en évidence les rapports de cations conservés (Ge/G, Ba/Ga et Y/Ga). Ces résultats indiquent l'incorporation du fluor dans le réseau sans formation d'halogénures extrêmement volatils tels que GeF₄, GaF₃ ou BaF₂. Ceci contraste avec les observations de Bayya et al. ¹²⁵. Dans leur étude, BaCl₂ se dissout dans le verre et génère des éléments volatils, tels que le GeCl₄. Cet élément s'évapore à des températures basses. Des phénomènes similaires sont observés par Wang et al. dans des verres germanate de plomb. La dissolution de NaCl donne naissance à PbCl₂, qui s'évapore ensuite ¹⁷⁶. Parallèlement, l'utilisation d'O₂ semble être un avantage, car il favorise l'oxydation du réseau et compense l'absence d'ions fluor évaporés lors de la synthèse. En l'absence de changement de valence, la diffusion de l'oxygène dans le verre fondu dépend de sa solubilité physique, impliquant l'interaction et l'échange des ions oxygène du réseau avec l'oxygène moléculaire ^{74,305}.

III. Premier test de fabrication de préforme déshydratée et fibrage

Plusieurs approches de déshydratation sont explorées. Toutes visaient à développer une méthode efficace de déshydratation du verre BGG. L'utilisation de NH₄F-HF s'est révélée être une alternative prometteuse. Encouragée par ces résultats, la fabrication des préformes déshydratées est désormais au cœur de nos priorités. Cette démarche englobe non seulement la production de ces préformes, mais aussi l'optimisation du processus de déshydratation lui-même.

Dans ce contexte, deux paramètres fondamentaux dans la fabrication des préformes déshydratées sont examinés. Premièrement, l'influence du débit de gaz et deuxièmement, l'impact de la quantité de verre déshydraté sur la concentration des groupements OH dans la matrice. En tenant compte des propriétés

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

remarquables des verres gallo-germanates et des avancées exposées dans le chapitre 2, nous avons choisi le verre G-1Y comme matériau pour nos expérimentations ultérieures.

III.1. Effet du débit de gaz

Afin d'évaluer l'effet du débit de gaz d'argon, différentes expérimentations sont réalisées pour des débits entre 2.4 et 5.2 L.min⁻¹ et une concentration massique de 3 % d'NH₄F-HF. La déshydratation est réalisée pendant une heure, suivie par une heure de synthèse.

La Figure III-15-(a) et (b) montre la variation de la bande d'absorption infrarouge vers 3 μm en fonction du débit de gaz. L'augmentation du débit de gaz de de 1.4 à 4.3 L.min⁻¹ induit une diminution de la bande d'absorption des groupements OH à 3 μm de 1.2 à 0.07 cm⁻¹.

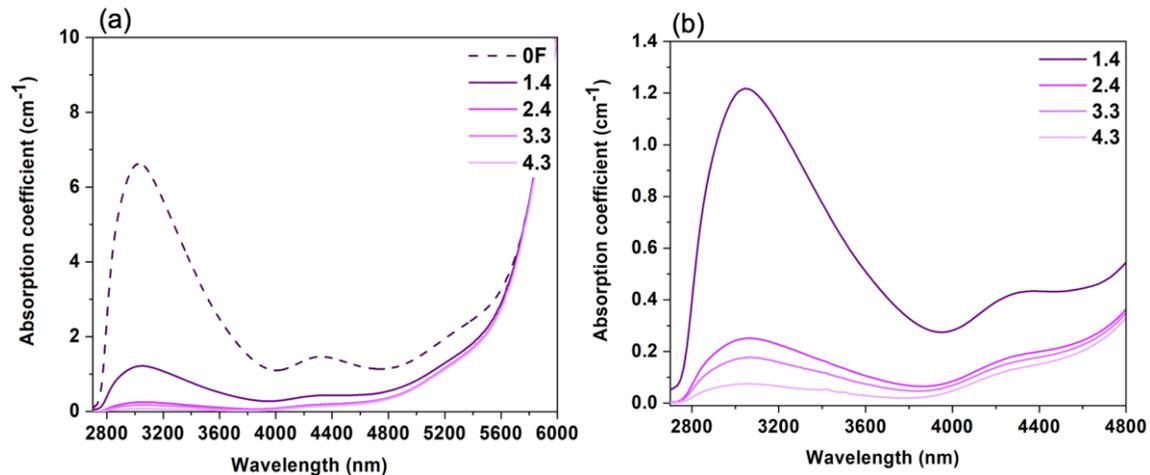


Figure III-15: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge moyen des verres soumis à différents débits de gaz. (b) Agrandissement dans la gamme d'absorption OH à 3 μm.

La Figure III-16 montre la variation des pertes collectées du coefficient d'absorption à 3 μm de la Figure III-15 en fonction de la racine carrée inverse du débit de gaz.

Lorsque le débit d'argon passe de 1.4 à 4.2 L.min⁻¹, on observe une réduction notable des pertes optiques associées aux groupements OH (hypothétiquement, si mesuré dans le matériau étiré sous forme de fibre). Les pertes en OH passent de 130 dB.m⁻¹ (1.2 cm⁻¹) à 30 dB.m⁻¹ (0.07 cm⁻¹) comme le montre la Figure III-16. Cette diminution est à corréliser avec une diminution de la pression partielle vapeur d'eau et/ou d'HF au-dessus du verre fondu. La diminution de la pression partielle est inversement proportionnelle au débit du gaz d'argon. Conformément à la loi de Henry, la réduction en pertes optiques liées aux groupements OH devrait montrer une corrélation linéaire avec la diminution de la racine carrée de la pression partielle de la vapeur d'eau/HF au-dessus du verre fondu. Le graphique des pertes optiques liées aux groupements OH en fonction de la racine carrée de l'inverse du débit est présenté à la Figure III-16. Les données résultantes sont conformes à une fonction linéaire, en accord avec la loi de Henry³⁰³. Comme décrit par Wang et al., la pression partielle des vapeurs d'H₂O/HF au-dessus du verre fondu est influencée par plusieurs paramètres. Les paramètres les plus dominants sont la configuration du four et son impact sur le flux de gaz réel au-dessus du mélange en fusion pendant la synthèse³⁰⁶.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

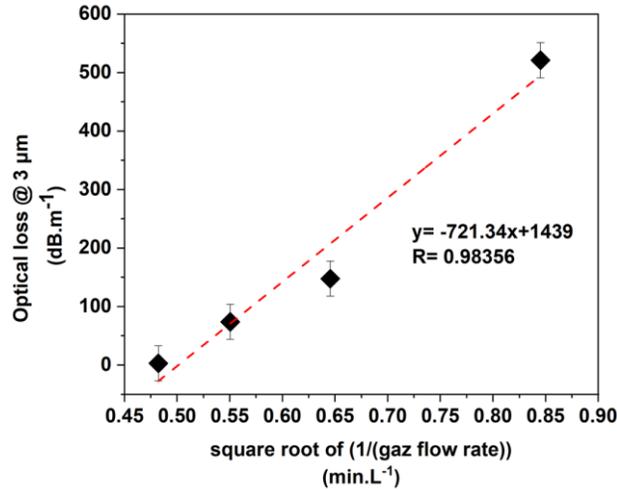


Figure III-16: Pertes optiques à 3 µm en dB.m⁻¹ en fonction du débit de gaz Ar utilisé. La ligne rouge en pointillé est l'ajustement linéaire pour différents débits d'argon.

III.2. Effet de la quantité de verre déshydraté

La fabrication d'une préforme nécessite une quantité de verre comprise entre 70 et 80 g. Réussir à déshydrater une telle quantité de verre à l'échelle du laboratoire représente un défi de taille. Pour surmonter cet obstacle, des tests sont effectués en déshydratant différents lots de différentes masses de précurseurs de verre. L'ensemble du processus de déshydratation et de synthèse est réalisé sous atmosphère d'argon. Chaque lot de 25 g subit d'abord une étape de déshydratation à ~ 600 °C pendant une heure. Après déshydratation, les 25 g de verre sont fondus à ~ 1500 °C pendant une heure. Dans les deux dernières expériences, les 75 g de précurseurs de verre sont déshydratés et fondus en 3 lots de 25 g. Le temps de fusion est ensuite étendu à 1 et 3 heures respectivement, avec une homogénéisation toutes les 30 minutes.

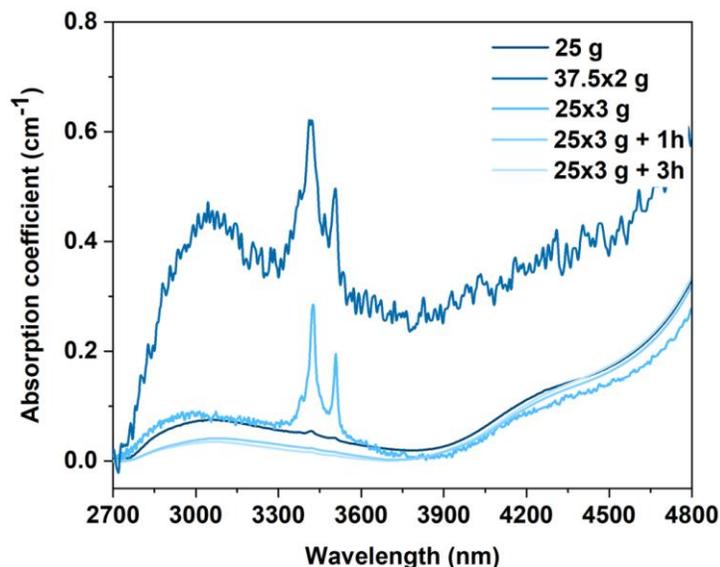


Figure III-17: Évolution du coefficient d'absorption infrarouge moyen des préformes en fonction de la quantité par lot de verre déshydraté et du temps de fusion le bruit de la mesure vient

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

La division de 75 g de verre en deux lots distincts pour la déshydratation de la préforme a permis d'obtenir un coefficient d'absorption en OH égale à 0.4 cm^{-1} à $3 \mu\text{m}$. Cette valeur est supérieure à celui d'un lot de 25 g (voir Figure III-17). En revanche, la déshydratation de trois lots de 25 g a permis d'obtenir un coefficient d'absorption équivalent à celui d'un lot initial de 25 g, à environ 0.07 cm^{-1} . Par ailleurs, la durée du temps de synthèse de 1h à 3h, accompagnée d'une homogénéisation toutes les 30 minutes, semble être efficace pour réduire le coefficient d'absorption des groupements OH, de 0.07 à 0.03 cm^{-1} (voir Figure III-17).

La division du verre en lots plus petits augmente non seulement la surface exposée aux conditions de déshydratation, mais réduit également le volume global. Par conséquent, l'augmentation du nombre de lots prolonge le temps de déshydratation, ce qui laisse suffisamment de temps au NH_4F - HF pour se décomposer et réagir avec les groupements OH dans la matrice du verre. En outre, le débit continu d'argon facilite l'évacuation de l'air humide et l'élimination du HF, ce qui contribue à maintenir une atmosphère stable propice à une déshydratation efficace. En outre, la réduction observée de la teneur en OH avec l'augmentation du temps de fusion peut être attribuée à l'évaporation continue du HF, un sous-produit de la réaction entre NH_4F - HF et les groupes hydroxyles. Ce double effet crée une synergie propice à une élimination plus efficace des groupements hydroxyles (OH).

III.3. Obtention d'une fibre déshydratée

Une préforme de verre G-1Y est fabriquée. Ce choix est basé sur le succès démontré au chapitre 2 dans la production de fibres G-1Y de bonne qualité. Le mélange de précurseurs de verre (75 g) est divisé en trois lots de 25 g. Chaque lot est déshydraté à environ $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure à l'aide d'un agent déshydratant NH_4F -HF à 3 % en masse, tandis qu'un flux continu d'argon sec à $4,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est maintenu tout au long du processus. Après la déshydratation, chaque lot de 25 g est fondu à $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure. Les 75 g de verre fondu ont subi ensuite une fusion supplémentaire de trois heures afin de réduire davantage la concentration des groupements OH. Au cours de ce processus, le verre en fusion est homogénéisé toutes les 30 minutes afin d'éviter la formation de stries et de bulles ainsi que d'augmenter l'efficacité de la déshydratation. Enfin, le verre en fusion est coulé dans un moule en acier inoxydable, recuit et méticuleusement poli avant d'être étiré en fibre optique.

La Figure III-18-(a) et (b) montre les mesures de pertes optiques pour une préforme BGG déshydratée (spectre d'absorption FTIR mesuré puis converti en perte optique sur une préforme de quelques centimètres de long) et sa fibre résultante après étirage (mesure obtenue par méthode de *cut-back* sur une fibre d'environ 10 m)³⁰⁷. Cette déshydratation a entraîné une réduction significative de la concentration de groupements hydroxyles. Elle en résulte des pertes optiques mesurées de l'ordre de $19 \text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$ à $3 \mu\text{m}$. Dans la fibre étirée, après soustraction des pertes de fond d'environ $20 \text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$ dans la gamme $2.4 - 2.6 \mu\text{m}$, les pertes en OH mesurées sont d'environ 17 dB m^{-1} . Cette concordance confirme que les pertes optiques dans la fibre résultent principalement de la teneur en groupements OH, qui peut être prédite avec précision à partir des mesures FTIR effectuées sur la préforme.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

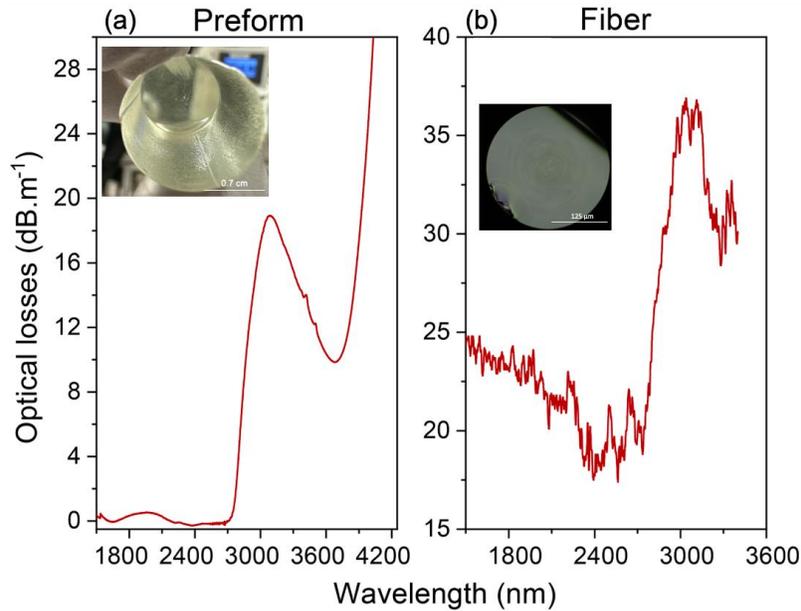


Figure III-18: Pertes optiques mesurées pour une préforme à faible teneur en OH (a) déterminée à partir d'une mesure FTIR et (b) une fibre tirée de la préforme déshydratée correspondante ³⁰⁷.

IV. Fonctionnalisation de fibres optiques BGa dopé aux ions Tm³⁺

Les verres germanates constituent des milieux hôtes appropriés pour le fonctionnement efficace de lasers thulium Tm³⁺ émettant à ~ 1.8 μm. Cette longueur d'onde correspond à la transition 4f-4f de l'ion Tm³⁺ : $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (voir Figure III-19) ³⁰⁸⁻³¹⁶.

L'exploration des données de la littérature indiquent que des sources émettant vers ~ 0.8 μm sont principalement utilisées pour l'excitation. Par rapport aux ions de Ho³⁺, les ions Tm³⁺ se distinguent par leur remarquable efficacité quantique, qui peut atteindre jusqu'à 200 %. Cette efficacité résulte du processus de relaxation croisée entre deux ions Tm³⁺ ($^3H_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_4$) (voir Figure III-19) ³¹⁷.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

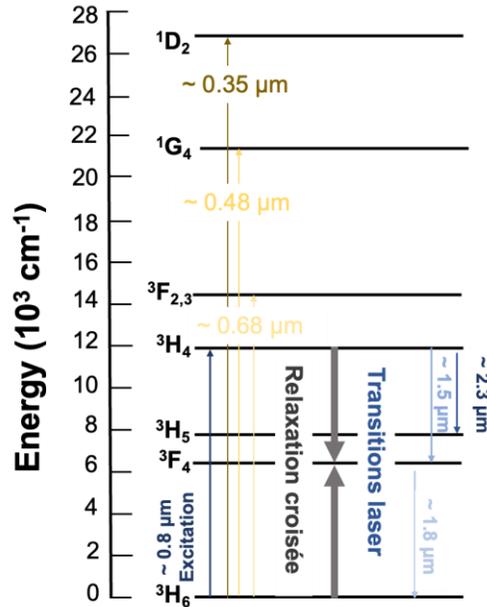


Figure III-19: Niveaux d'énergie de l'ion thulium dans un matrice germanate. La longueur d'onde d'excitation de 0.8 μm , la relaxation croisée et les transitions laser sont également représentées.

Une multitude de compositions germanate sont étudiées dans la littérature. Diverses formulations telles que les germanates de plomb, les verres silico-germanates et les gallo-germanates (appelé BGG ou BGe dans cette thèse) sont explorées ^{72-74,76,78-80}. Des compositions comportant des ions modificateurs tels que le ZnO, La₂O₃, Y₂O₃ et Al₂O₃ sont étudiés ⁷⁹⁻⁸¹. Une étude menée par Song et al. s'est penchée sur les germanates de bismuth, révélant l'impact de la substitution de GeO₂ par Ga₂O₃ sur les propriétés spectroscopiques des verres ³¹⁸. Cette substitution a conduit à une réduction de l'énergie de phonon maximale (745 cm⁻¹). Par conséquent, les propriétés radiatives des verres sont améliorées. Ces résultats ont été corroborés par Falci et al. qui ont exploré les paramètres de Judd-Ofelt, en examinant la durée de vie radiative de verres germano-gallates (BGa) caractérisés par un rapport Ga/Ge supérieur à 2.5 ²¹². En utilisant une matrice BGa riche en gallium, ils ont réussi à incorporer 2 masse% de Tm₂O₃. Une étude de Tang et al. a souligné l'influence des oxygènes pontants et non-pontants sur les paramètres radiatifs des verres germanates ³²¹. Dans cette étude, la quantité de NBO est ajustée en incorporant de l'oxyde de lutécium (Lu₂O₃). L'augmentation de la quantité de NBO entraîne une meilleure dispersion des ions Tm³⁺ au sein de la matrice et améliore les propriétés d'émission.

Pour mieux comprendre les complexités structurales et les processus de transfert d'énergie à 2 μm dans les verres germanates dopés au Tm³⁺, des études structurales sont également menées sur des verres BGe ^{322,323}.

Diverses techniques sont déployées pour atténuer l'extinction de la luminescence liés à la présence de groupements OH au sein de la matrice. Des travaux publiés sur un verre fluoro-germanate déshydraté (BaF₂ - Ga₂O₃ - GeO₂ - La₂O₃) dopé avec des ions Tm³⁺, ont montré une amélioration de l'efficacité quantique de l'émission à 2 μm . Cette amélioration est due à l'atténuation des transferts d'énergie non radiative induits par les groupements OH ^{320,322,323}. Les travaux de Wen et al. Depuis 2015 ont mis en œuvre un processus de déshydratation RAP optimisé pour la fabrication de verre et fibre BGG ^{21,26}. D'autre part, Falci et al. ont également travaillé sous atmosphère de synthèse contrôlée et en utilisant le fluorure d'yttrium comme agent de déshydratation ²¹².

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

Le premier laser à fibre de type germanate est développé en 1992 par Lincoln et al. en utilisant une matrice hôte de verre germanate de plomb ³²⁴. Une diode laser émettant à 0.79 μm est utilisée pour exciter les ions Tm^{3+} . En 2006, Wu et al. ont réalisé une avancée majeure en développant un laser à fibre germanate à double gaine. Le cœur est dopé avec 4 masse% de Tm_2O_3 . Une diode laser de 0.8 μm est utilisé comme source de pompage. Ils ont pu obtenir une puissance de sortie laser remarquable de 104 W à 1.9 μm et une efficacité laser de 52.5 % ¹⁹⁴. Ces performances exceptionnelles peuvent être en partie attribuées au phénomène de relaxation croisée entre les ions Tm^{3+} . Ce phénomène est facilité par la concentration optimale (4 masse%) qui peut être atteinte dans les matrices germanates. Entre les années 2015 et 2016, des lasers à fibre multimodes et monomodes en gallo-germanate de baryum (BGe) sont élaborés ^{21,26}. Il se trouve alors que la section efficace d'émission maximale est mesurée à $4.92 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ (1.85 μm), dépassant celles du ZBLAN ($2.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) et d'un verre de silice ($3.89 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$), rivalisant ainsi directement avec celle des germanates de plomb ($4.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$). Cependant, les pertes des fibres atteignaient environ 5 dB.m^{-1} , limitant la puissance maximale à 140 mW avec une efficacité laser de 7.6 % lorsque pompée par un laser à fibre à 1.57 μm .

En 2019, un laser à fibre BGe co-dopé aux ions de Tm^{3+} et Ho^{3+} est fabriqué ¹⁸¹. La composition de la gaine est un verre de silice multicomposant. Grâce au co-dopage de 0.7 mol% de Tm_2O_3 et de 0.15 mol% de Ho_2O_3 , un laser 2.07 μm avec une efficacité laser d'environ 4.7% et une puissance de sortie de 145 mW est développé. Ces résultats, bien que prometteurs, ne correspondent pas aux développements antérieurs du laser (mis au point en 2007). Cela est dû aux pertes optiques bien trop élevées d'environ 7 dB.m^{-1} à 1630 nm dans ces matrices.

Une fibre gallo-germanate co-dopée contenant 2.5 mol% de Tm_2O_3 et 0.25 mol% de Ho_2O_3 est développée en 2022 ³¹⁹. Une préforme à double gaine est obtenue en utilisant la technique de barre - dans - tube couplée à la technique de déshydratation RAP. Cette préforme est ensuite étirée en une fibre monomode. Les pertes minimales dans cette fibre sont de l'ordre de 1 dB.m^{-1} à 1.63 μm . L'aboutissement de ces travaux a donné lieu à la fabrication d'un laser à fibre impulsif à 2.1 μm avec un taux de répétition de 4.329 GHz.

L'examen de la littérature montre clairement que le principal obstacle à l'adoption généralisée et au développement des laser à fibre BGG réside dans les pertes optiques importantes. La présence d'impuretés, en particulier de groupements OH, et les phénomènes de désexcitation qui y sont associés constituent aussi des limites importantes. En outre, la concentration de dopage des ions de terres rares est étroitement liée à ces phénomènes, ce qui met en évidence les défis liés à l'optimisation du processus de fabrication des fibres BGG déshydratées.

IV.1. Synthèse et caractérisation de verre dopé au ions Tm^{3+}

Une analyse détaillée est menée sur l'influence de la concentration en thulium (Tm^{3+}), sur les caractéristiques spectroscopiques, thermiques et physico-chimiques du matériau.

1.A. Élaboration de verre

L'étude s'est concentrée sur le système $(28-x) \text{ GeO}_2 - 30 \text{ BaO} - 42 \text{ GaO}_{3/2} - x\text{TmO}_{3/2}$, dans lequel le germanium est substitué par le thulium (Tm^{3+}) à différentes concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ et 6). Ce choix a pour but de conserver la quantité de baryum et de gallium, en maintenant systématiquement une matrice gallate avec une quantité suffisante de baryum dans la structure du verre. Dans la suite de ce chapitre, le système sera dénommé G-xTm.

Pour atténuer la présence des groupements OH, une méthode de déshydratation, telle que décrite au paragraphe III. , est employée. Cette méthode consiste à utiliser 3 masse% de $\text{NH}_4\text{F-HF}$ (95 %) comme agent

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

de déshydratation. Un flux de 5.4 L.min⁻¹ d'argon a été maintenu tout au long des étapes de déshydratation et de fusion.

La synthèse des différentes compositions est réalisée par une approche conventionnelle de fusion-trempe. Des matières premières de haute pureté sont utilisées, notamment l'oxyde de gallium Ga₂O₃ (99.99 %), l'oxyde de germanium GeO₂ (99.999 %), l'oxyde de baryum BaO (99.99 %) et l'oxyde de thulium Tm₂O₃ (99.999 %). Un mélange de 15 g de ces réactifs est pesé, mélangé, déshydraté, puis fondu à des températures comprises entre 1450 et 1550 °C. Ensuite, le verre fondu est coulé et a subi une trempe et un recuit à 40 °C en dessous de la température de transition vitreuse (T_g). Le verre est ensuite méticuleusement taillé et optiquement poli. Pour une analyse comparative, la composition 27 GeO₂ - 30 BaO - 42 GaO_{3/2} - 1 TmO_{3/2} est synthétisée sous atmosphère ambiante. Cette expérience a pour but d'évaluer l'impact de la présence des groupements OH sur les propriétés spectroscopiques du thulium.

Pour déterminer la teneur en fluor résiduel dans le verre, des analyses élémentaires sont effectuées par EPMA-WDS. Le pourcentage atomique (at%) de chaque élément constituant la matrice est indiqué dans le Tableau III-8.

Tableau III-8: Analyse élémentaire du verre en fonction de la concentration de TmO_{3/2}. Les pourcentages atomiques de chaque élément dans les échantillons de verre sont déterminés par la technique l'EPMA-WDS.

	Pourcentage atomique (at%)						Ratios			
	Ge (± 0.1 at%)	Ba (± 0.1 at%)	Ga (± 0.1 at%)	Tm (± 0.1 at%)	F (± 0.1 at%)	O (± 0.1 at%)	Ge/Ga	Ba/Ga	Tm/Ga	F/O
G-0.25Tm	10.9	11.7	15.3	0.1	5.3	56.7	0.7	0.8	0.01	0.1
G-0.5Tm	10.5	11.5	15.9	0.2	5.2	56.7	0.7	0.7	0.01	0.1
G-1Tm	10.3	11.8	16.0	0.4	5.0	56.5	0.6	0.7	0.03	0.1
G-2Tm	10.2	12	15.2	0.8	5.4	56.5	0.7	0.8	0.05	0.1
G-3Tm	9.7	11.9	15.6	1.2	5.2	56.4	0.6	0.8	0.07	0.1
G-4Tm	9.3	11.9	15.6	1.8	5.2	56.2	0.6	0.8	0.11	0.1
G-5Tm	9.1	11.6	15.5	2.1	5.4	56.4	0.6	0.8	0.1	0.1
G-6Tm	8.7	11.9	15.6	2.1	5.5	55.8	0.6	0.8	0.2	0.1
G-1Tm (# air)	11.0	12.3	16.5	0.5	0.0	59.7	0.7	0.7	0.03	0.0

Le rapport Ge/Ga diminue de 0.7 à 0.6 avec la substitution du thulium par le germanium. Parallèlement, le rapport Ba/Ga reste stable, les concentrations de baryum et de gallium ne sont pas modifiées. Le rapport Tm/Ga connaît une augmentation de 0.01 à 0.2 avec une augmentation de la teneur en thulium de 0.25 à 6 mol%. Le rapport F/O demeure constamment à 0.1, ce qui suggère une quantité résiduelle constante de fluor pour toutes les synthèses, confirmant la très bonne répétabilité de fabrication des verres. La teneur en F résiduel est comprise entre 5 et 6 at%.

1.B. Propriétés physico-chimique

La Figure III-20 illustre les variations de densité (ρ) en fonction de la concentration en thulium (TmO_{3/2}). Une augmentation linéaire perceptible de la densité du verre est observée. La densité passe de 4.85 à 5.15 g.cm⁻³ lorsque la concentration en thulium passe de 1 à 6 mol%. Ce changement de densité est similaire à ce qui est observé précédemment lorsque le germanium est remplacé par l'yttrium. Comme décrit dans le chapitre 2 de

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

notre étude, cette augmentation de la densité est due au fait que l'introduction de terres rares comme le thulium dans la structure du verre entraîne la densification et la réticulation du réseau 3D gallate.

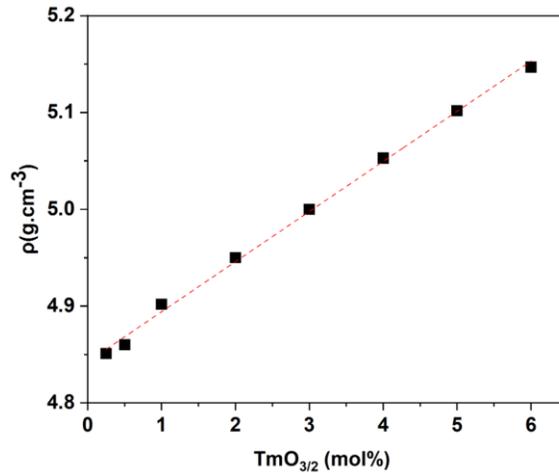


Figure III-20: Variation de la densité (ρ) en fonction de la concentration de thulium ($\text{TmO}_{3/2}$) en mol%.

1.C. Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse présente une augmentation non linéaire. Elle passe de 643 °C à 667 °C au fur et à mesure que les rapports Ge/Ga et Tm/Ge augmentent. (Voir Figure III-21-(a)). Notamment, la stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation (ΔT) est supérieure à 100 °C. Elle varie entre 147 à 200 °C. L'augmentation du ΔT au fur et à mesure que Ga/Ge et Tm/Ge augmentent indique une amélioration de la stabilité thermique du verre. Ces observations sont similaires à celles rapportées sur l'effet de l'yttrium, de l'ytterbium et du gadolinium dans les verres gallo-germanates (BGe) et germano-gallates (BGa). Ce résultat démontre l'effet efficace des terres rares sur l'amélioration de la stabilité thermique du verre contre la cristallisation^{22,190,205,214}. Le pic de cristallisation se déplace vers des températures plus élevées. Il passe de 806 à 869 °C. Simultanément, la température de début de cristallisation augmente de manière non linéaire. Elle passe de 790 à 840 °C avec une augmentation de la teneur en $\text{TmO}_{3/2}$ de 0,25 à 6 mol%. Comme la montre la Figure III-21-(b), le pic de cristallisation semble s'élargir de plus en plus à mesure que la concentration en $\text{TmO}_{3/2}$ augmente. Cette évolution indique une cristallisation plus complexe avec la substitution du thulium par le germanium.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

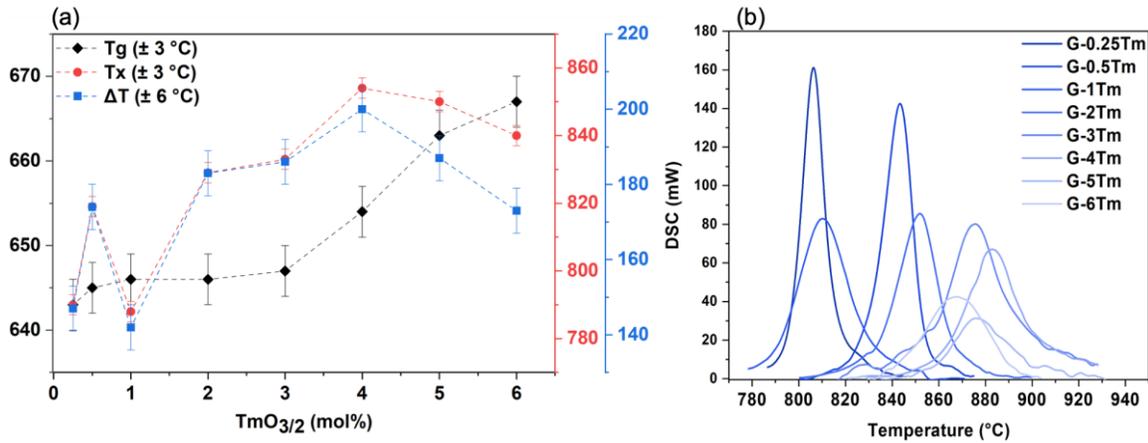


Figure III-21: (a) Variation de la température de transition vitreuse (T_g), du début de la cristallisation (T_x) et la stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation (ΔT) en fonction de la concentration de $TmO_{3/2}$ en mol%. (b) Zoom sur le pic de cristallisation obtenu par DSC pour chaque composition.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs des températures caractéristiques T_g , T_x et T_c obtenues par DSC ainsi que la densité en fonction de la concentration de $TmO_{3/2}$.

Tableau III-9 : Propriétés thermiques et physico-chimiques des compositions en fonction de la concentration en $TmO_{3/2}$ (mol%).

	T_g (± 3 °C)	T_x (± 3 °C)	T_c (± 3 °C)	ΔT (± 6 °C)	ρ (± 0.01 g.cm ⁻³)
G-0.25Tm	643	790	806	147	4.85
G-0.5Tm	645	819	843	174	4.86
G-1Tm	646	788	810	142	4.90
G-2Tm	646	829	852	183	4.95
G-3Tm	647	833	876	186	5.00
G-4Tm	654	854	883	200	5.05
G-5Tm	663	850	878	187	5.10
G-6Tm	667	840	869	173	5.15

2.B. Indice de réfraction

La Figure III-22 présente les mesures des indices de réfraction linéaire et leur modélisation à l'aide de l'approximation de Sellmeier dans la gamme 500 - 1600 nm.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

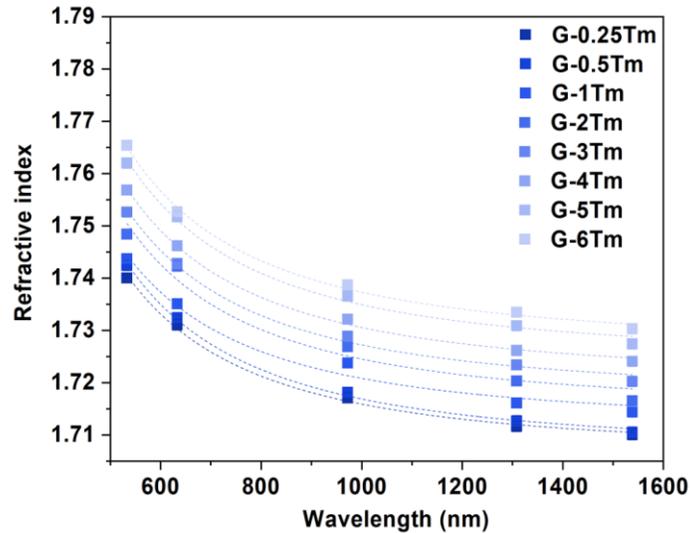


Figure III-22 : Variation de l'indice de réfraction en fonction des longueurs d'onde des échantillons de verre aux différentes concentrations de $TmO_{3/2}$.

Les valeurs d'indice obtenues sont systématiquement inférieures de 0.6 à celles observées dans les verres G-xY de chapitre 2 (G-xY sont les compositions des verres de la série 3 où le germanium est substitué par de l'yttrium). L'écart observé peut être principalement attribué à la teneur résiduelle en fluor résultant du processus de déshydratation. Au cours de la déshydratation, les oxygènes pontants de la matrice du verre sont remplacés par des anions de fluor non-pontants. Cette substitution entraîne une diminution de l'indice de réfraction en raison de la plus faible polarisation du fluor par rapport à l'oxygène. Les valeurs d'indice connaissent une augmentation notable de 2.5×10^{-2} . Cette augmentation est due à l'augmentation de la teneur en $TmO_{3/2}$ de 0.25 à 6 mol% et à l'augmentation du rapport Ge/Ga de 0.7 à 0.6. Les variations observées dans les valeurs d'indice, comme illustrées dans la Figure III-22, proviennent simultanément de l'augmentation de la concentration en thulium et la diminution de la concentration en germanium. Ces observations sont cohérentes avec les résultats de Skopak et al. ²⁰² et de Higby et al. ¹⁹⁰. Leurs études suggèrent que l'ajout d'ions gallium fortement coordonnés, favorise une augmentation de la densité et donc de l'indice de réfraction. En outre, le remplacement du germanium par le thulium implique l'introduction d'ions de plus grande taille et d'une plus grande polarisabilité ³²⁵. Ces modifications contribuent davantage à l'augmentation de l'indice de réfraction du verre.

2.C. Absorption dans l'infrarouge

La Figure III-23 présente l'évolution de coefficient d'absorption linéaire en fonction de la concentration de $TmO_{3/2}$. Tous les échantillons présentent une transmission entendue dans l'infrarouge moyen qui va jusqu'à 6.6 μm pour un coefficient d'absorption de 20 cm^{-1} . Au fur et à mesure que la teneur en germanium diminue, remplacée par du thulium, la coupure multiphonon se déplace vers des longueurs d'onde plus élevées. Elle passe de 6.6 μm à 6.9 μm . Ces observations sont similaires à celles rapportées dans les verres G-xY de chapitre 2, où le germanium est substitué par l'yttrium. Elles sont également similaires à celles rapportées par Skopak et al. dans leurs verres gallates lorsque le rapport Ga/Ge augmente ²⁰². Le déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées est principalement dû à la diminution de la teneur en germanium par rapport au gallium, comme l'indique le ratio Ge/Ga, qui passe de 0.7 à 0.6. Le germanium présente généralement une énergie de phonon plus élevée que le gallium, de sorte qu'une réduction de sa concentration entraîne une réduction de l'énergie de phonon globale au sein de la matrice de verre. En outre, en accord avec les conclusions de Skopak et al, ce déplacement

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

vers des longueurs d'onde plus élevées de la coupure multiphonon est lié à la transition des modes vibrationnels des hautes fréquences vers des énergies plus basses. Ce phénomène est similaire aux observations reportées dans les spectres Raman des verres G-xY. On s'attend à ce qu'une tendance similaire soit observée lorsque le germanium est remplacé par du thulium. Ce déplacement vers des bandes d'énergie plus basses de l'enveloppe des hautes fréquences peut donc être l'origine de l'évolution de la longueur d'onde de coupure multiphonon dans le système vitreux.

Grâce au processus de déshydratation, le coefficient d'absorption à 3 μm attribué aux groupements hydroxyles semble constant. Il varie entre 0.17 et 0.2 cm^{-1} pour toutes les compositions, à l'exception de 6Tm où le coefficient d'absorption atteint environ 0.38 cm^{-1} . Cet écart pourrait être attribué aux fluctuations potentielles du débit de gaz et de la température au cours du processus de déshydratation, ce qui aurait un impact sur l'efficacité de la déshydratation. Ces variations soulignent la sensibilité du processus de déshydratation et l'importance de maintenir des conditions constantes pour obtenir les propriétés souhaitées. Simultanément, le coefficient d'absorption à 4.2 μm présente des variations entre 0.13 et 0.18 cm^{-1} .

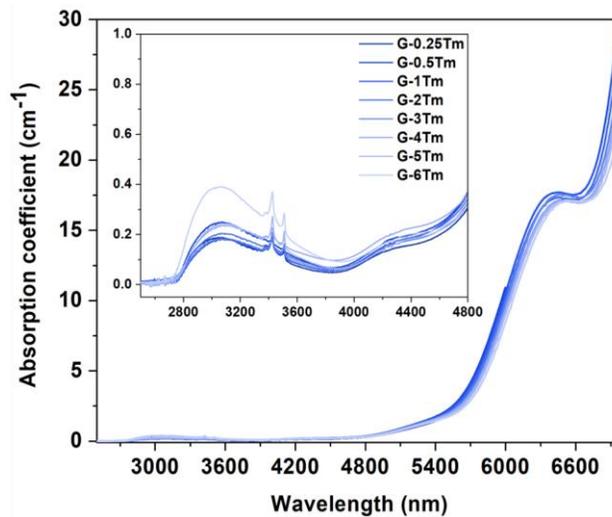


Figure III-23: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge moyen des verres dopés aux Tm^{3+} .

Le Tableau III-10 fournit les valeurs détaillées de coefficient d'absorption en cm^{-1} et dB.cm^{-1} à 3 μm , accompagnées de la concentration en OH exprimée en ppm. Bien que ces valeurs soient inférieures à celles rapportées dans les études de Wen et al. ²¹, elles restent supérieures à celles rapportées dans la section III. , principalement en raison de la plus grande quantité de verre déshydraté par lot (25 g au lieu de 10 g) et au temps de fusion court, ce qui est en accord avec la possibilité d'atteindre facilement la valeur de 4.5 ppm récemment rapportée par Tang et al. dans des verres BGG co-dopés en ions $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ³²⁶.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

Tableau III-10: Coefficients d'absorption à 3 μm donné en cm^{-1} et dB.m^{-1} en plus de la concentration en groupes hydroxyles résiduels dans les verres en fonction de la quantité en $\text{TmO}_{3/2}$.

	$\alpha_{\text{OH}} @ 3 \mu\text{m}$ ($\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$)	$\alpha_{\text{OH}} @ 3 \mu\text{m}$ dB.m^{-1}	Concentration en OH (ppm)
G-0.25Tm	0.20	75	12
G-0.5Tm	0.25	89	14
G-1Tm	0.20	75	12
G-2Tm	0.20	88	14
G-3Tm	0.20	79	12
G-4Tm	0.20	88	14
G-5Tm	0.20	88	14
G-6Tm	0.40	168	25

IV.2. Propriétés spectroscopiques des verres germano-gallates dopés aux ions Tm^{3+}

Pour évaluer la performance de l'émission laser dans la matrice de verre sélectionnée (G-xTm), il est nécessaire de comprendre les propriétés spectroscopiques du couple matrice/ terres rares. En utilisant les spectres d'absorption et la théorie de Judd-Ofelt (J-O), les probabilités de transition dipolaire électrique et magnétique et la durée de vie radiative d'émission peuvent être calculées. L'application de la théorie de Füchtbauer-Ladenburg couplée à la mesure des spectres d'émission et les données de durée de vie de la fluorescence permet de déterminer la section efficace d'émission et le gain laser théorique³¹⁷.

Cette étude nécessite la mesure du coefficient d'absorption sur la plage de 0.2 à 2 μm , avec un examen minutieux des bandes d'absorption associées aux ions Tm^{3+} . Les spectres de luminescence et des durées de vie des états excités sont ensuite mesurés. Cette approche permet d'évaluer l'influence des groupes hydroxyles (OH) sur les spectres d'émission et sur la durée de vie des ions Tm^{3+} .

2.A. Spectres d'absorption dans le UV-Vis et paramètres Judd-Ofelt (J-O)

Les spectres d'absorption dans la gamme de longueurs d'onde de 0.29 μm à 2 μm des verres germano-gallates (G-xTm) dopés avec des ions Tm^{3+} sont illustrés dans la Figure III-24. Chaque spectre d'absorption présente cinq bandes distinctes positionnées à 356, 473, 684, 790, 1210 et 1642 nm, correspondant aux transitions des ions Tm^{3+} de l'état fondamental $^3\text{H}_6$ aux états excités $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_{2,3}$, $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$ et $^3\text{F}_4$, respectivement.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

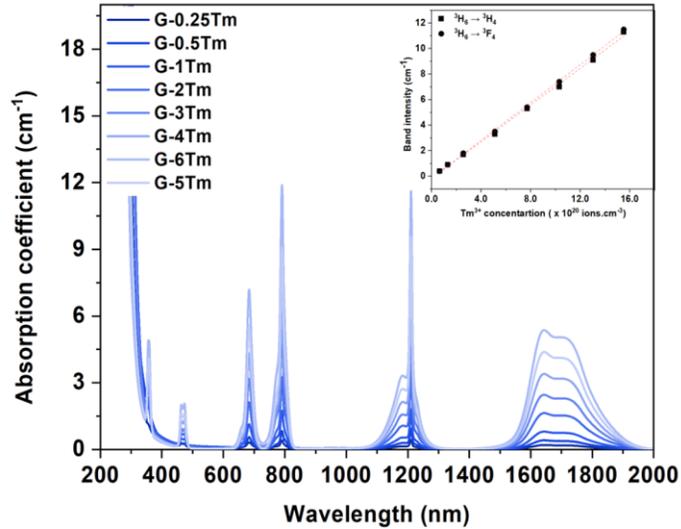


Figure III-24: Spectres du coefficient d'absorption des échantillons dopés aux Tm^{3+} entre 0.25 et 2 μm .

Le profil et la position du pic de chaque bande d'absorption sont constants pour tous les échantillons de verre. Cette uniformité suggère que les différentes teneurs en fluor résiduel ont peu d'effet sur les pics d'absorption caractéristiques des ions Tm^{3+} . Cependant, comme le montrent la Figure III-25, une observation nuancée apparaît lorsque l'on compare le spectre d'absorption normalisé de la bande de 1640 nm dans l'échantillon G-1Tm déshydraté et non déshydraté (G-1Tm #air).

Un déplacement perceptible de la transition de la raie zéro est évident. Elle passe de 1636 nm à 1650 nm. Ce déplacement s'accompagne d'une augmentation de l'absorption dans la région 1670 - 1700 nm. Simultanément, on observe une réduction de l'élargissement de la bande. Même si ces variations sont observées, elles restent faibles.

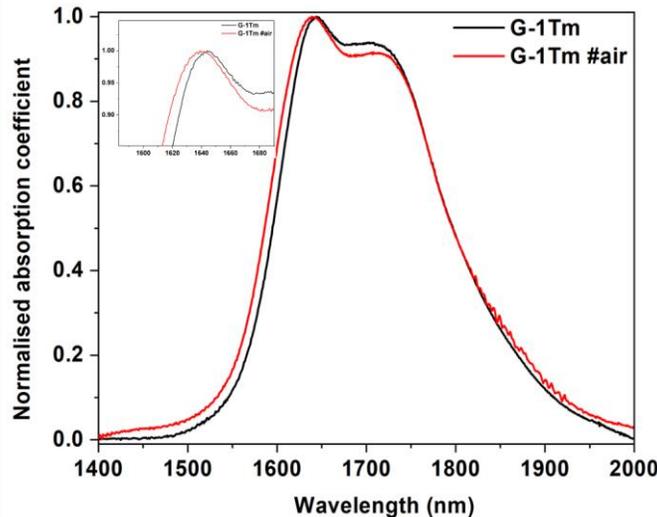


Figure III-25 : Spectre d'absorption correspondant à la transition ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ des ions Tm^{3+} de verres déshydratés (G-1Tm) et non déshydratés (G-1Tm #air) synthétisés en atmosphère non contrôlée.

La théorie Judd-Ofelt (J-O) est élaborée par Judd et Ofelt en 1962. Elle constitue une approche solide pour le calcul des probabilités de transition radiative entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares ³²⁷. Elle permet également de calculer les paramètres phénoménologiques ($\Omega_{2,4}$ et δ) et la durée de vie radiative (τ_{rad})

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

caractéristiques du couple ion dopant-matrice hôte. Dans le contexte de notre étude, l'exploitation des données extraites du spectre d'absorption de la Figure III-24, la connaissance du nombre d'ions Tm^{3+} par cm^3 et l'indice de réfraction, permettent de déterminer les paramètres $\Omega_{2,4}$ et Ω_6 .

Les forces des transitions dipolaires électriques (S_{ed}) et magnétiques (S_{md}) entre deux niveaux de transition (j et j') sont exprimées par les formules suivantes:

$$S_{ed}(j \rightarrow j') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} (\langle \psi_j || U^{\lambda} || \psi_{j'} \rangle)^2 \quad \text{III-1}$$

$$S_{md}(j \rightarrow j') = \left(\frac{e^2 h^2}{16 \pi^2 m^2 c^2} \right) (\langle \psi_j || L + 2S || \psi_{j'} \rangle)^2 \quad \text{III-2}$$

Ici, e et m représentent respectivement la charge et la masse de l'électron, tandis que h représente la constante de Planck. L'élément de matrice réduit $||U^{\lambda}||$, est insensible à l'environnement de l'hôte. Il est déterminé par la configuration électronique $4f^n$ et n'est pas affecté par les interactions avec les ligands. Les éléments de $||U^{\lambda}||$ sont dérivés des formulations fournies par Carnall et al.³²⁸.

Les bandes d'absorption mesurées présentent principalement des transitions dipolaires électriques, à l'exception de la transition ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$. Elle possède à la fois des contributions dipolaires électriques et magnétiques³²³. Dans nos calculs, quatre bandes d'absorption correspondant à des transitions de l'état fondamental vers les états excités 3F_4 , 3H_4 , ${}^3F_{2,3}$ et 1G_4 sont choisies pour le calcul.

Les paramètres $\Omega_{2,4}$ et Ω_6 donnent des indications qualitatives sur l'environnement local et les caractéristiques de liaisons entourant les ions de terres rares (TR)^{329,330}. Le paramètre Ω_2 est un indicateur du degré de covalence des ions TR et du champ cristallin environnant (matrice hôte)³³¹. Le paramètre Ω_2 est également lié à la symétrie du site des ions TR et de l'influence du champ de ligands environnant. Plus la valeur de Ω_2 est grande, plus l'environnement autour des ions TR est asymétrique (voir Tableau III-11). Dans cette série de verres, le paramètre Ω_2 est compris entre 5 et $6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. Cela signifie que l'asymétrie des ions Tm^{3+} est très similaire dans toutes les compositions de verre. De plus, les valeurs de Ω_2 rapportées pour ce verre sont plus élevées que celles des verres tellurite et ZBLAN. Elles sont similaires à celles de verres de silice, de verre germanate et de verres BGG rapportés dans la littérature^{270, 332}.

Tableau III-11: Les paramètres phénoménologiques $\Omega_{2,4}$ et Ω_6 des verres BGe et BGa dopée aux ions Tm^{3+} , ainsi que d'autres familles de verres.

Verres	Ω_2 ($\times 10^{-21} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-21} \text{ cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-21} \text{ cm}^2$)	Référence
G-0.25Tm	4.6	2.4	1.4	
G-0.5Tm	5.8	1.4	1.8	
G-1Tm	5.5	1	1.5	
G-2Tm	5.9	0.9	1.6	
G-3Tm	6.2	0.9	1.6	
G-4Tm	5.3	0.9	1.4	
G-5Tm	5.7	1.1	1.5	
G-6Tm	5.8	0.9	1.6	

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

GeO₂-Ga₂O₃-BaO-YF₃	6.2	0.8	1.4	212
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-La₂O₃-BaF₂	4.1	1.2	0.8	320
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-La₂O₃-BaF₂	7.3	1.9	2.9	329
GeO₂-BaO-k₂O	4	1.6	0.8	333
GeO₂-PbO-Nb₂O₅	5.6	2.0	1.3	332
Bi₂O₃-GeO₂-Ga₂O₃-N₂O	5	1.1	1.2	318
Tellurite	4.4	1.9	1.2	334
Silice	6.2	1.4	1.4	270
ZBLAN	1.9	1.4	1.2	270

2.B. Spectre de fluorescence dans le proche IR

Les spectres d'émission sont collectés à l'aide d'un analyseur de spectre optique YOKOGAWA AQ6375. Les mesures sont effectuées dans la gamme spectrale de 1200 à 2200 nm. Pendant les mesures, la résolution spectrale est fixée à 2 nm. Le signal de luminescence est collecté via une fibre de silice multimode 105/125 (~ 1.5 m de long). Une diode BWT K793DA5RN-50.0WN fonctionnant à 0.93 est utilisée pour exciter les échantillons. La puissance incidente sur l'échantillon de verre était de 1.5 W.

Les spectres de fluorescence mesurés dans la gamme de longueurs d'onde de 1.3 à 2.2 μm pour tous les échantillons de verre, excités avec un laser à ~ 0.79 μm , sont présentés dans la Figure III-26. Les spectres ont été enregistrés sur des échantillons dont l'épaisseur varie de 1.4 à 0.9 mm.

Lorsque l'échantillon est excité à ~ 0.79 μm , une bande à ~ 1.58 μm est observée. Cette émission n'est observée que sur des échantillons avec de faibles concentrations de TmO_{3/2}. Selon l'interprétation de Gebavi et al., cette bande est attribuée à la demi-harmonique de la longueur d'onde d'excitation à 0.79 μm ³³⁵.

Excités à 0.8 μm , les spectres montrent une bande de fluorescence à 1.47 μm due à la transition ³H₄ → ³F₄ et une large bande d'émission à 1.8 μm due à la transition ³F₄ → ³H₆ des ions Tm³⁺. Notamment, lorsque la concentration en TmO_{3/2} augmente de 0.25 à 2 mol%, une diminution simultanée de l'intensité relative de la bande de transition ³H₄ → ³F₄ et une augmentation de la bande associée à la transition ³F₄ → ³H₆ sont observées. Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de la concentration en thulium, qui entraîne une réduction de la distance entre les ions Tm³⁺. Par conséquent, la proximité accrue augmente la probabilité de processus de relaxation croisée (³H₄, ³H₆ → ³F₄, ³F₄) ^{336,337}. L'intensité relative d'émission la plus élevée à 1.8 μm est atteinte à une concentration de TmO_{3/2} d'environ 2 mol%. Elle diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en thulium.

En normalisant les spectres d'émission par rapport aux bandes d'intensité maximale, une modification légère des profils des courbes est observée. Ce phénomène est déjà rapporté dans la littérature et est attribué aux effets de réabsorption dus aux variations de l'épaisseur des échantillons au cours des mesures ^{334,335}.

Les échantillons sont également excités par un laser de 1.6 μm . Comme pour l'excitation à 0.79 μm , l'émission la plus forte se produit également à une concentration d'environ 2 mol% de thulium.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

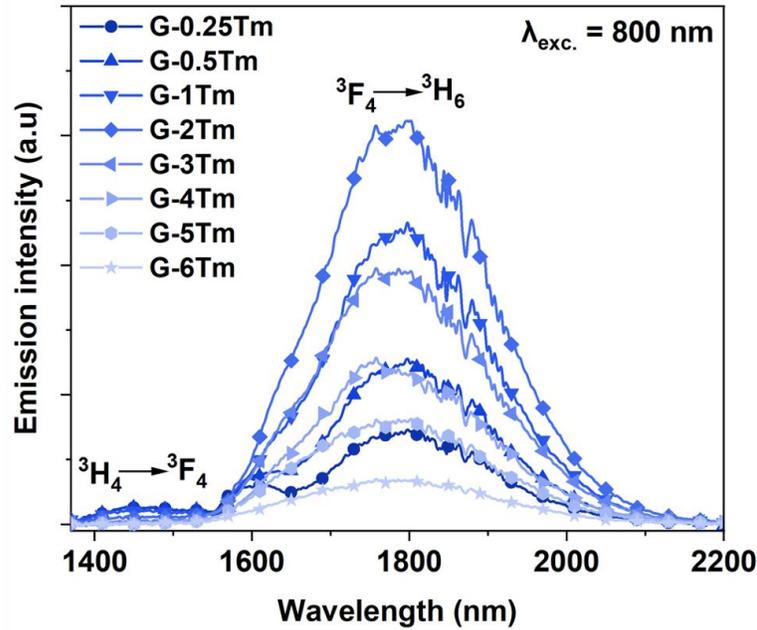


Figure III-26: Spectres de fluorescence des échantillons G-xTm correspondante aux transitions ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (1.8 μm) et ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ (1.47 μm) après extinction à 0.79 μm .

Pour illustrer l'effet des groupements hydroxyles résiduels sur les propriétés de luminescence des verres, une analyse comparative est effectuée. Cette étude est réalisée sur un verre dopé avec 1 mol% de thulium déshydraté (G-1Tm) et non déshydraté (G-1T #air). La Figure III-27 montre les spectres de fluorescence des deux verres. L'émission de l'échantillon non déshydraté de 1Tm #air est nettement plus faible que celle de son homologue déshydraté. La réduction significative de l'intensité d'émission observée dans le verre non déshydraté souligne l'effet négatif des groupes hydroxyles OH sur les propriétés de fluorescence. Cette observation met en évidence l'importance du processus de déshydratation dans l'optimisation des propriétés optiques des verres dopés au thulium.

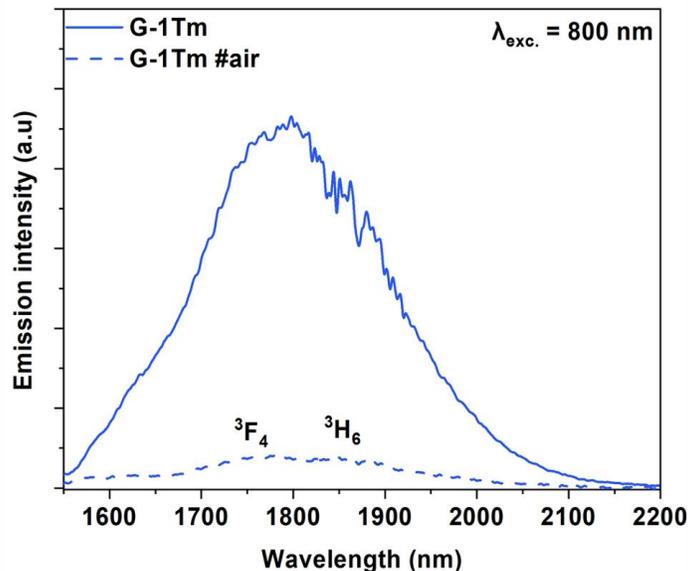


Figure III-27: Spectres de fluorescence de l'échantillon de verre G-1Tm déshydraté et non déshydraté (G-1Tm #air) correspondant à la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (1.8 μm) après extinction à 0.79 μm .

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

2.D. Durée de vie dans le proche IR

Les mesures de durée de vie ont été effectuées en utilisant comme source lumineuse un oscillateur paramétrique optique (OPO) cadencé à 10 Hz et centré sur $\lambda_{exc.} = 0.8$ et $1.6 \mu\text{m}$. Les mesures des spectres de décroissance de la photoluminescence sont collectées à l'aide d'un oscilloscope numérique (LeCroy Waverunner LT 342) équipé d'un spectrophotomètre de fluorescence Edinburg FL920 et un détecteur InSb refroidi à l'azote liquide.

La Figure III-28-(a) et (b) montre les tendances de décroissance logarithmique des durées de vie du niveau ${}^3\text{H}_6$ correspondant à la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ pour tous les échantillons. Les courbes de décroissance peuvent être simulées par une fonction mono-exponentielle (cela suggère qu'il existe une seule durée de vie caractéristique associée au processus de décroissance). Comme le montre la Figure III-28-(a) et (b) et le Tableau III-12, les durées de vie correspondant à la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ présentent des valeurs similaires lorsque les échantillons sont soumis à une excitation à 0.8 ou à $1.6 \mu\text{m}$. La durée de vie mesurée est de l'ordre de 3.5 ms lorsque la concentration en $\text{TmO}_{3/2}$ est comprise entre 0.25 et 0.5 mol%. Cette valeur correspond aux valeurs de durées de vie les plus hautes présentées dans différents verres germanates étudiés dans la littérature ²⁶. Elle est également similaire à la durée de vie de verre tellurite (3.09 ms) et plus longue que celle de la silice (1.9 ms), comme le montre le Tableau III-12. La durée de vie diminue de 3.5 à 0.23 ms lorsque la concentration de $\text{TmO}_{3/2}$ augmente de 0.5 à 6 mol%.

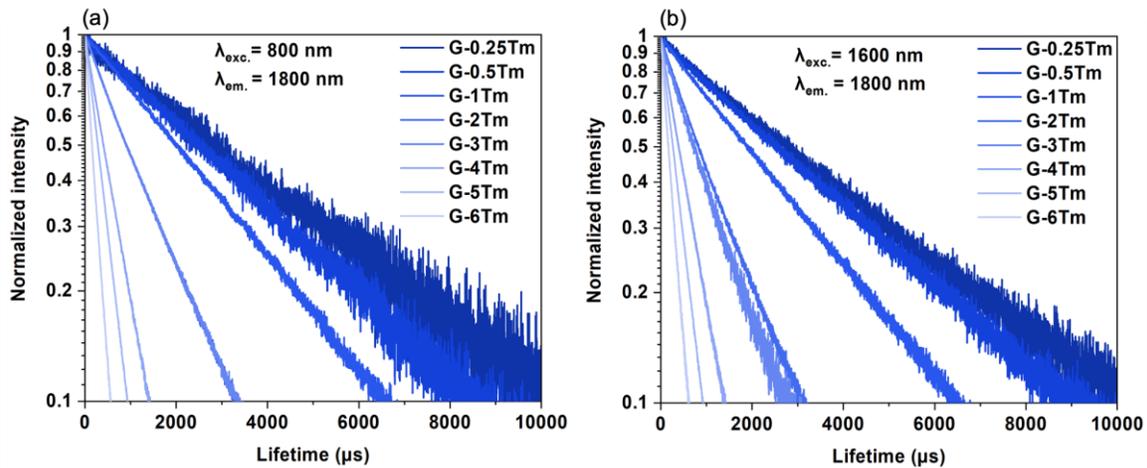


Figure III-28: Courbe de décroissance de durée de vie de la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ des verres G-xTm excités à 0.8 et $1.6 \mu\text{m}$.

La Figure III-29-(a) et (b) illustre l'effet de la concentration en OH sur la durée de vie du niveau excité ${}^3\text{F}_4$ à la fois à 0.8 et $1.6 \mu\text{m}$. La durée de vie du niveau ${}^3\text{F}_4$ du verre non déshydraté (G-1Tm #air) est courte, environ 0.92 ms. En revanche, le verre G-1Tm déshydraté présente des durées de vie plus longues de l'ordre de 2.7 ms. Cette différence illustre l'intérêt de la déshydratation et son effet sur la durée de vie du niveau ${}^3\text{F}_4$ en limitant le phénomène d'extinction de luminescence.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

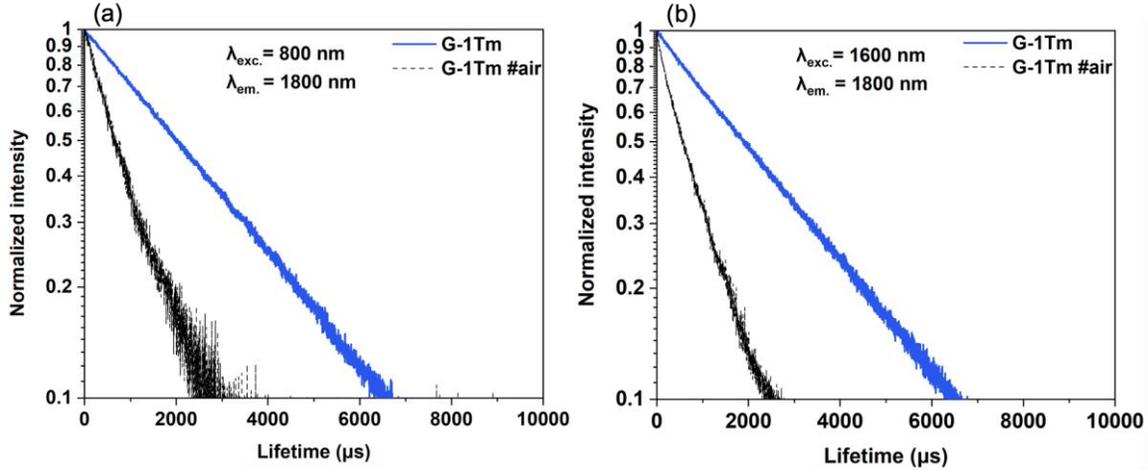


Figure III-29: Courbe de décroissance de durée de vie de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ de verre G-1Tm déshydraté et non déshydraté excités à 0.8 et 1.6 μm .

La durée de vie radiative (τ_{rad}) peut également être calculée à l'aide de la théorie Judd-Ofelt (J-O). Désignées respectivement par $A_{\text{rad}}^{\text{ED}}(J \rightarrow J')$ et $A_{\text{rad}}^{\text{MD}}(J \rightarrow J')$, les probabilités de transition des dipôles électriques et magnétiques peuvent être exprimées en fonction des forces de transition associées aux dipôles électriques et magnétiques entre deux niveaux (J et J') :

$$A_{\text{rad}}^{\text{ED}}(j \rightarrow j') = \frac{64\pi^4 e^2}{2h(2j'+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9\bar{\lambda}^2} S_{\text{ED}}(j \rightarrow j') \quad \text{III-3}$$

$$A_{\text{rad}}^{\text{MD}}(j \rightarrow j') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2j'+1)} \frac{n^2}{\bar{\lambda}^2} S_{\text{MD}}(j \rightarrow j') \quad \text{III-4}$$

La probabilité de transition radiative et la durée de vie peuvent alors être estimés à l'aide de ces paramètres grâce à la formule suivante :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A_{\text{rad}}} = \frac{1}{A_{\text{rad}}^{\text{ED}} + A_{\text{rad}}^{\text{MD}}} \quad \text{III-5}$$

Les valeurs de durée de vie radiative du niveau 3F_4 sont indiquées dans le Tableau III-12. Le verre étudié a une durée de vie qui varie entre 3.4 et 3.8 ms. Ces valeurs sont similaires à la durée de vie des verres BGG et des verres de tellurite rapportés dans la littérature ^{169,334,335,338}. Les verres BGa ont également une durée plus longue que les verres germanates de plomb (1.77 ms) ³³² et silicates (1.2 ms) ²⁷⁰.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

Tableau III-12: La durée de vie radiative estimé par la théorie J-O ainsi que la durée de vie de fluorescence de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ mesurée à deux longueurs d'onde d'excitation à 0.8 et 1.6 μm .

Verres	T_{rad} (ms)	T_{meas} (ms) @800 nm	T_{meas} (ms) @1600 nm	Reference
0.25Tm	3.38	3.80	3.90	
0.5Tm	3.44	3.70	3.74	
1Tm	3.78	2.72	2.71	
2Tm	3.63	1.23	1.23	
3Tm	3.52	1.06	1.02	
4Tm	3.93	0.59	0.59	
5Tm	3.59	0.4	0.39	
6Tm	3.59	0.25	0.23	
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-YF₃	13.12	4.9	--	212
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-Na₂O-La₂O₃-BaF₂	4.31	3.06	--	323
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-La₂O₃-BaF₂	2.45	--	--	320
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-La₂O₃-Y₂O₃	--	0.7	--	26
GeO₂-BaO-K₂O	4.98	0.60	--	333
GeO₂-PbO-Nb₂O₅	1.77	0.74	--	332
Bi₂O₃-GeO₂-Ga₂O₃-N₂O	2.51	1.23	--	318
Tellurite	2.55		--	334
Silice	--	0.42	--	270
ZBLAN	8.49	7.93	--	270

2.C. Les sections efficaces d'émission et d'absorption

La section efficace d'absorption est calculée sur la base des spectres d'absorption :

	$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303 \log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{NL}$	III-6
--	---	-------

Où $\log(I_0/I)$ est l'absorptivité, L est l'épaisseur de l'échantillon de verre et N est la concentration des ions de thulium en ions par cm^3 .

Pour une performance optimale du laser, un gain élevé est souhaité. Par conséquent, une section efficace d'émission élevée est nécessaire. La section efficace d'émission est estimée en utilisant la théorie de Fuchtbauer Ladenburg (FL), les spectres d'émission, de la durée de vie de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ et l'indice de réfraction à 1800 nm :

$$\sigma_{\text{FL}}(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2 \tau} \frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad \text{III-7}$$

Où λ est la longueur d'onde, I est l'intensité d'émission (voir Figure III-26-(a) et (b)), c est la vitesse de la lumière dans le vide, n est l'indice de réfraction et τ est la durée de vie radiative de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$. La Figure III-30-(a) et (b) présente les valeurs des sections d'absorption (σ_a) d'émission (σ_{FL}).

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

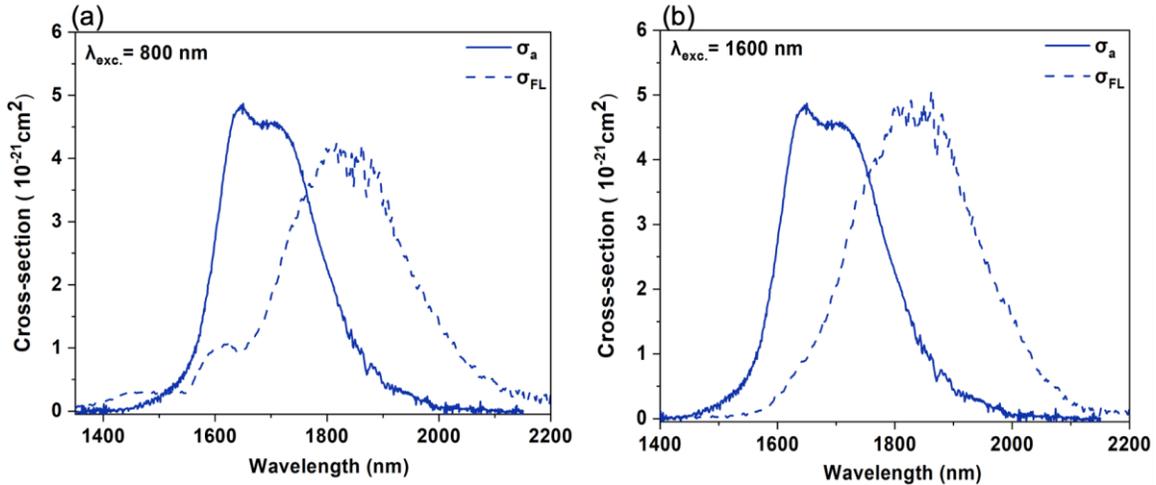


Figure III-30: Sections efficaces d'absorption et d'émission pour une excitation théorique à 0.8 et 1.6 µm du verre G-0.25Tm. La théorie Füchtbauer-Ladenburg est utilisée pour calculer la section efficace d'émission.

Le tableau ci-dessous montre la section efficace d'émission pour des verres dont la composition est semblable à celle des verres germano-gallates G-xTm de cette étude. D'autres matrices hôtes sont également comparées : un verre fluoré (ZBLAN), un verre tellurite et un verre de silice. La section efficace du verre étudié semble être similaire à celle des verres BGa ($3.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)²¹². Elle est légèrement inférieure à celles de verre germanate de plomb ($7.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)³³² et tellurite ($6.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)³³⁴. Cependant, elle est plus élevée que celle du ZBLAN ($4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)²⁷⁰ et du verre de silice ($3.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)²⁷⁰.

Tableau III-13: Comparaison de la section efficace d'émission de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ dans différents verres hôtes.

Verres	σ_e (10^{-21} cm^2)	Référence
G-0.25Tm	4.9	
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-YF₃	3.7	212
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-Na₂O-La₂O₃-BaF₂	8.7	323
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-La₂O₃-BaF₂	9.3	320
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-La₂O₃-Y₂O₃	4.92	21
GeO₂-Ga₂O₃-BaO-La₂O₃-Y₂O₃	5.95	26
GeO₂-BaO-k₂O	6.8	333
GeO₂-PbO-Nb₂O₅	7.7	332
Tellurite	6.9	334
Silice	3.9	270
ZBLAN	4	270

IV.3. Discussion

La Figure III-31 illustre les différents processus de transfert d'énergie mis en jeu dans les verres G-xTm. Ces processus comprennent la relaxation croisée (CR, ${}^3H_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4 + {}^3F_4$), la migration de l'énergie vers le niveau 3H_4 (EM1, ${}^3H_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_6 + {}^3H_4$), la migration de l'énergie vers le niveau 3F_4 (EM2, ${}^3F_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_6 + {}^3F_4$) et le transfert d'énergie (ET) des ions Tm^{3+} aux groupements OH. Après excitation avec un laser émettant vers 0.79 µm, deux bandes de fluorescence distinctes apparaissent à 1.47 et 1.81 µm. Elles sont associées aux transitions

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ et ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, respectivement. Lorsque la concentration en $\text{TmO}_{3/2}$ passe de 0.25 à 2 mol%, l'intensité relative de l'émission ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ diminue, la rendant extrêmement faible. En parallèle, l'intensité relative de la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ augmente puis diminue lorsque $\text{TmO}_{3/2}$ passe de 2 à 6 mol%. Dans la littérature, ce comportement est largement documenté dans les matériaux vitreux et cristallins dopés aux ions de Tm^{3+} . Il est expliqué par les mécanismes de transfert d'énergie radiatif et non radiatif de l'ions Tm^{3+} et du matériau hôte ^{320,322}. En effet, les verres germano-gallates G-xTm ont une énergie de phonon compris entre 850 et 700 cm^{-1} ³¹⁸. Il en résulte un écart énergétique supérieur à $\sim 4200 \text{ cm}^{-1}$ entre les états ${}^3\text{H}_4$ et ${}^3\text{F}_4$. Par conséquent, un minimum de six phonons pour une relaxation multi-phonon est nécessaire. Ce type de transition non radiative, associée à la relaxation multiphonon, est donc peu probable par rapport à la transition radiative. Lorsque la concentration d'ions Tm^{3+} dans la matrice augmente, les interactions $\text{Tm}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ deviennent plus fortes. Ce phénomène est dû à la réduction de la distance entre les ions Tm^{3+} . L'électron d'un ion Tm^{3+} à l'état fondamental (${}^3\text{H}_6$) peut donc passer au niveau d'énergie excitée ${}^3\text{F}_4$ en absorbant l'énergie d'un autre ion Tm^{3+} excité à l'état ${}^3\text{H}_4$. Elle passe simultanément de l'état ${}^3\text{H}_4$ à l'état ${}^3\text{F}_4$. Ce mécanisme signifie que deux ions Tm^{3+} peuvent être excités au niveau laser supérieur (${}^3\text{F}_4$) en absorbant un seul photon de pompe à $\sim 0.79 \mu\text{m}$ ³³⁰. Ces mécanismes de transfert d'énergie correspondent à des relaxations dites croisées (CR) ^{212,322,330,337}.

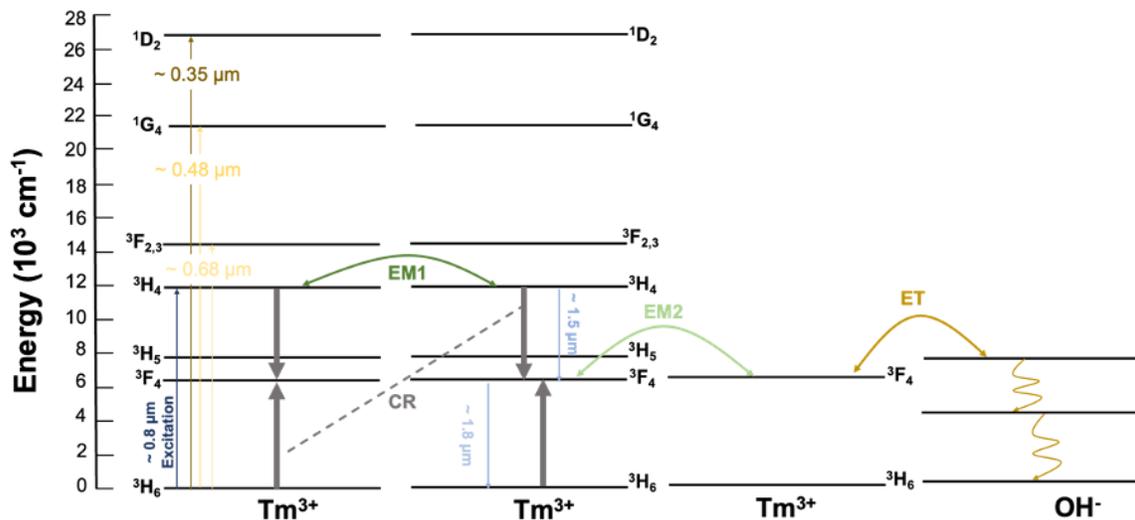


Figure III-31: Schéma simplifié des niveaux d'énergie des ions Tm^{3+} dans la matrice G-xTm. Les différents transferts d'énergie radiatifs et non radiatifs sont également représentés.

En se concentrant sur la durée de vie correspondant à la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$. Il existe une forte corrélation entre la durée de vie de la fluorescence et la teneur en groupements OH dans la matrice de verre ^{330,339}. Une diminution de la teneur en OH correspond à une augmentation de la durée de vie de la fluorescence à 1.8 μm de 2.7 à 0.9 ms. Ce phénomène peut être attribué à l'interaction des ions Tm^{3+} dans les niveaux d'énergie excités avec des impuretés telles que les groupements OH. Cette interaction entraîne une tendance à la relaxation non radiative vers des niveaux d'énergie moins énergétiques. D'autre, les mesures de la durée de vie de fluorescence de la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ diminue en fonction de la concentration en ions Tm^{3+} . Cela est attribué à un ensemble de mécanismes de transfert d'énergie, impliquant la migration de l'énergie (EM1 et EM2), ainsi que le transfert d'énergie (ET) vers les groupements OH. Le piégeage des photons entre les ions Tm^{3+} voisins, facilité par la migration de l'énergie, contribue de manière significative aux processus de désexcitation non radiatifs. En effet, l'énergie migre entre les ions et atteint un centre OH aboutissant à l'extinction de luminescence par mécanisme

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

de transfert non radiatif (voir Figure III-31). Ce phénomène s'accroît à mesure que la concentration en ions thulium augmente.

La technique de déshydratation s'avère efficace. Elle surpasse l'efficacité du traitement RAP utilisé par Wen et al. dans le développement de leur fibre laser au thulium ^{21,26}. Cependant, la concentration des groupements OH continue d'exercer une influence perceptible. Plus particulièrement, sur la durée de vie mesurée de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ dans cette série de verres. Toutefois, comme illustré dans la section précédente (voir Figure III-18), l'application de cette technique de déshydratation peut réduire davantage la teneur en OH. Par conséquent, les propriétés de fluorescence et la durée de vie du niveau 3F_4 dans ces verres peuvent être davantage améliorées. Ainsi, l'amélioration du processus de déshydratation permet de tirer parti de la grande solubilité du thulium dans les verres G-xTm.

La durée de vie expérimentale du verre G-xTm est de l'ordre de 3.8 ms. Plus précisément, la durée de vie de fluorescence mesurée de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ varie de ~3 ms dans les verres à faible concentration de $TmO_{3/2}$. Elle diminue progressivement jusqu'à ~1 ms lorsque le verre contient 3 mol% de $TmO_{3/2}$. La durée de vie de la fluorescence de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ est comparée avec d'autres familles de verre. Les verres G-xTm montrent une durée de vie significativement plus longue que les verres de silice (0.42 ms) ²⁷⁰ et le verre de phosphate (0.5 ms) ³⁴⁰. Cet écart s'explique par l'énergie de phonon plus faible des verres germano-gallates (compris entre 850 et 700 cm^{-1}). Au sein des familles de verres ayant des énergies de phonon faibles et similaires, les verres G-xTm ont une durée de vie plus longue. Leur durée de vie est plus longue que celle des verres de tellure (2.1 ms) ³³⁴, des verres germanates de plomb (0.74 ms) ³³² et d'autres verres gallo-germanates dont le rapport Ga/Ge est inférieur à 1.5 (0.7 ms) ²¹. Les verres G-xTm présentent une durée de vie de fluorescence légèrement plus courte que la composition de Falci et al. où le rapport Ga/Ge est supérieur à 1.5 ²¹². Ces observations sont en accord avec les interprétations de Song et al. sur l'effet du gallium sur l'amélioration de l'efficacité quantique du thulium dans la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ³¹⁸.

Les sections efficaces d'absorption et d'émission sont respectivement de $\sim 4.5 \times 10^{-21}$ et $\sim 4.9 \times 10^{-21}$ cm^2 . Ces valeurs sont très proches de celles rapportées par Falci et al. ²¹². En outre, elles sont en accord avec celles obtenues pour d'autres verres germanates développés par Wen et al. ^{21,26}. La section efficace d'émission des verres G-xTm est légèrement supérieure à celle des verres ZBLAN (4×10^{-21} cm^2) ²⁷⁰, silicates (3.9×10^{-21} cm^2) ²⁷⁰ et phosphates (4×10^{-21} cm^2) ³⁴⁰. En outre, la section efficace d'émission est inférieure à celle des verres de tellure (6.9×10^{-21} cm^2) ³³⁴.

La combinaison de la longue durée de vie radiative des verres G-xTm, associée aux sections efficaces d'émission et d'absorption élevées de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ positionne les verres G-xTm comme des candidats prometteurs pour le développement de fibres laser de haute puissance fonctionnant à 1.8 μm .

IV.4. Fibre optique cœur-gaine

Dans la phase initiale de ce projet de doctorat, nous nous sommes concentrés sur la composition du verre BGG (BGa et BGe). Le but est de déterminer la composition optimale pour l'étirage des fibres. Cet objectif nous a conduits à explorer trois séries de verres pour différents rapports Ga/Ge et 2Ba/Ga. L'yttrium est introduit dans la matrice pour améliorer la stabilité thermique du verre. En particulier, pour empêcher la cristallisation de la surface de la préforme pendant l'étirage de la fibre. Parallèlement, l'impact de l'yttrium sur les verres gallo-germanates (BGe) et germano-gallates (BGa) est systématiquement étudié à l'aide de diverses techniques de caractérisation. Cette étude complétée par une étude structurale approfondie. En parallèle, nous avons poursuivi l'optimisation de la transmission infrarouge de ces verres. L'objectif est de minimiser ou d'éliminer les bandes d'absorption associées aux groupes hydroxyles (OH). Les synthèses sont méticuleusement menées

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

sous atmosphère contrôlée. Dans ces expériences des agents de déshydratation contenant du fluor tels que le BaF₂ et le NH₄F-HF sont utilisés. Cette approche nous a permis d'examiner les effets de ces agents sur la quantité des groupements OH. L'impact du fluor résiduel sur les propriétés du verre est également investigué. L'approche « préforme – vers - fibre » est adoptée comme technique de fabrication. Des tests approfondis sont menés pour identifier les paramètres de fabrication optimaux. Ces paramètres sont la température de fusion, l'homogénéisation du liquide fondu et la qualité de la surface de la préforme. Enfin, une fibre présentant une perte minimale, d'environ 200 dB.km⁻¹ à 1350 nm est obtenue ³⁰⁷.

Le but ultime est de produire une fibre utilisable comme laser à fibre fonctionnant dans l'infrarouge moyen. Pour atteindre cet objectif, les tests ont commencé par la création de la matrice active par l'incorporation d'oxyde de thulium comme dopant émettant dans le domaine spectral 1.8 - 2 µm. Au-delà des applications remarquables du thulium, cette longueur d'onde présente un avantage certain, car les effets indésirables des groupements hydroxyles (OH) sont moins prononcés. Par conséquent, un morceau de quelques centimètres de fibre suffit pour commencer les tests préliminaires de performance laser.

Une étude détaillée sur l'ajout de l'ion Tm³⁺ aux verres BGa (ou série G-xTm) a été entreprise. Cette englobe les propriétés physico-chimiques, thermiques et spectroscopiques de l'émission à 1800 nm. L'exploration s'est étendue à deux longueurs d'onde d'excitation, à 800 et 1600 nm, avec le calcul des paramètres d'intensité de Judd-Ofelt et des taux de transition radiative. Les émissions à 1800 nm ont été caractérisées pour des concentrations de TmO_{3/2} allant de 0.25 à 6 mol%. Les résultats ont indiqué une concentration optimale de 2 mol% de TmO_{3/2}, avec une section efficace d'émission de Tm³⁺ de 4.9x10⁻²¹ cm² autour de 1885 nm. Sur la base de ces résultats, une fibre multimode a été fabriquée.

4.A. Propriétés des compositions du cœur et de la gaine

Le Tableau III-14 indique les pourcentages molaires théoriques des compositions sélectionnées utilisées dans les tests d'étirage de la fibre. La composition du cœur nommé G-2Y-1Tm est modifiée par rapport aux verres G-0Y, en remplaçant 3 mol% de GeO₂ par 1 mol% de TmO_{3/2} et 2 mol% de YO_{3/2}. Il convient de noter que la composition de la gaine, G-1Y, demeure inchangée tout au long de la majorité des essais d'étirage réalisés dans la section III. de ce chapitre ainsi que dans la section VI. du chapitre 2.

Tableau III-14: Pourcentages molaires des compositions théoriques du cœur (G-2Y-1Tm) et de la gaine (G-1Y).

	Composition théorique (mol%)				
	Ge	Ga	Ba	Tm	Y
G-1Y	27	42	30	0	1
G-2Y-1Tm	25	42	30	1	2

Les propriétés thermiques des compositions du cœur et de la gaine sont détaillées dans le Tableau III-15. En particulier, la température de transition vitreuse des compositions examinées est inférieure d'environ 60 °C à celle du verre sans fluorure (G-0Y), qui a une T_g d'environ 712 °C. D'autre part, la T_g de la composition du cœur est supérieure de 12 °C à celle de la gaine. En outre, les deux compositions de verre présentent une stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation (ΔT) d'environ 170 °C.

Les compositions de gaine et de cœur sont choisies pour que leur viscosité, leur température de ramollissement et leur température de fusion, leur coefficient d'expansion thermique et leur température de littleton soient comparables.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

Tableau III-15: Propriétés thermiques des compositions de cœur (G-2Y-1Tm) et de la gaine (G-1Y).

	T_g ($\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$)	T_c ($\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 6\text{ }^\circ\text{C}$)
G-1Y	660	836	855	176
G-2Y-1Tm	672	842	863	170

La Figure III-32 illustre les variations de l'indice de réfraction entre les compositions du cœur et de la gaine. Notamment, un écart de l'ordre de 2.43×10^{-3} est observé à une longueur d'onde de 1538 nm entre la composition de cœur et de gaine.

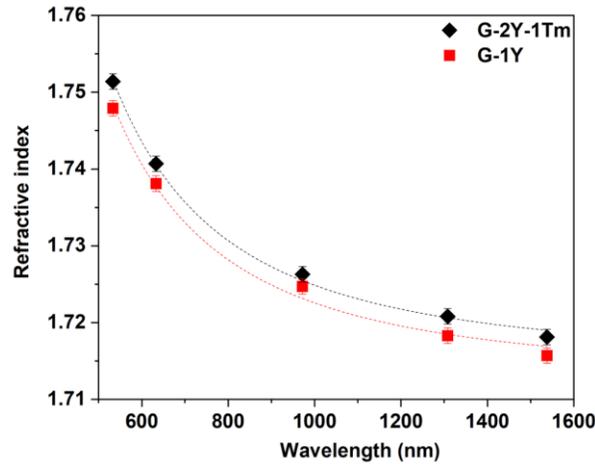


Figure III-32: Variation de l'indice de réfraction du cœur et de la gaine en fonction de la longueur d'onde.

4.B. Propriétés spectroscopiques de la composition de cœur

La Figure III-33 illustre le spectre d'absorption de la composition du cœur. Le spectre montre une fenêtre de transmission caractéristique du verre germano-gallate. Il s'étend de 0.28 à 5.6 μm . On remarque dans ce spectre les bandes associées aux transitions électroniques 4f-4f liées aux ions Tm^{3+} .

La nécessité de diminuer simultanément la teneur en OH tout en maintenant une qualité optique optimale de la préforme reste un défi considérable. Malgré l'efficacité de notre technique de déshydratation, comme le montre la Figure III-13, le processus de déshydratation décrit précédemment présente des limites. En particulier le coefficient d'absorption de la composition de cœur de la préforme atteint environ 1 cm^{-1} à 3 μm .

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

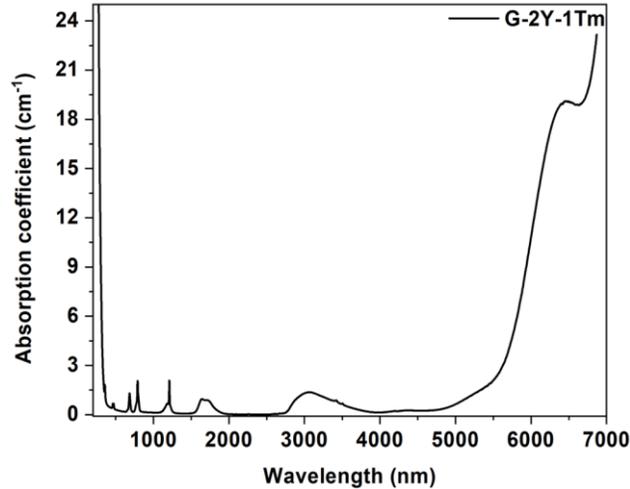


Figure III-33: Coefficient d'absorption de la composition du cœur (G-2Y-1Tm) allant de 200 à 7000 nm.

La Figure III-34 montre la durée de vie de fluorescence du niveau 3F_4 de la composition du cœur qui correspondent à l'émission ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, mesurées lorsqu'elle est excitée à 0.8 μm . La durée de vie déterminée, d'environ 2.2 ms, est proche de la valeur obtenue de 2.7 ms pour le verre 1Tm. Cette différence peut être attribuée principalement à la teneur élevée en OH dans la composition du cœur. Ces différences sont visibles sur les coefficients d'absorption présentés dans la Figure III-23 et Figure III-33 pour le 1Tm et le G-2Y-1Tm, respectivement. La différence observée souligne l'influence directe de la teneur en groupements OH sur les durées de vie de fluorescence de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la réduction des groupements OH dans l'optimisation des propriétés optiques de la préforme.

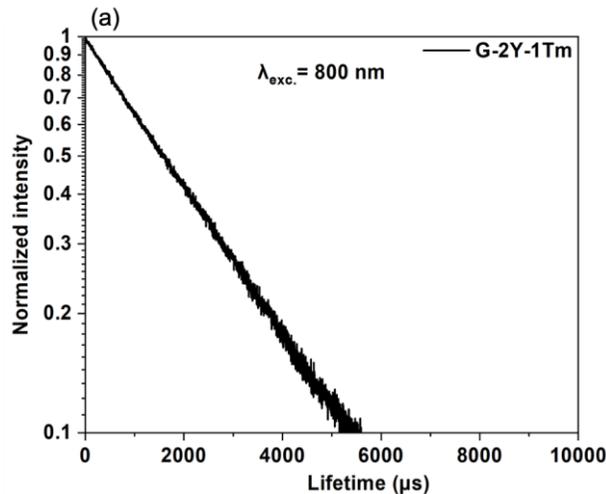


Figure III-34: Courbe de décroissance correspondant à l'émission ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ de la composition de cœur (G-2Y-1Tm) excitée à 0.8 μm .

4.C. Caractérisation de la fibre cœur-gaine

Cette section décrit les tests préliminaires d'étirage menés pour obtenir une fibre optique cœur-gaine dopée avec des ions Tm^{3+} . L'objectif premier de ces essais est de démontrer la capacité des compositions choisies à être étirés sous forme de fibre optique cœur-gaine. La finalité de ces tests est de s'assurer de l'absence de phénomènes indésirables tels que la cristallisation de surface, la stratification ou tout autre facteur susceptible

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

de compromettre la qualité de la fibre. Le processus de fabrication de la préforme cœur-gaine repose sur la technique de coulée dans un moule (« build – in – casting »). La technique de fabrication correspond aux procédures précédemment détaillées dans le chapitre 2 (section VI.3). Un lot de 10 g de précurseur est tout d'abord soumis à une heure de déshydratation sous argon à l'aide d'un agent déshydratant $\text{NH}_4\text{F-HF}$ à 3 wt.%. Ensuite, le mélange est fondu pendant une heure. Ce protocole est répété jusqu'à atteindre une masse de 80 g de verre. Le mélange subit ensuite une phase de fusion de deux heures. Toutes les 30 minutes, le creuset est retiré du four et agité afin d'éliminer les bulles et les stries. Le verre fondu est ensuite versé dans un moule, puis renversé après un bref intervalle (quelques secondes) pour éliminer l'excès de verre, encore très liquide au cœur de la préforme. Enfin d'un tube (la gaine) est formé. Suivant le même processus, 45 g de la composition du cœur sont déshydratés, fondus et versés dans le tube de la gaine pour créer la préforme cœur-gaine. La préforme obtenue est de 15 mm de diamètre et environ ~ 8 cm de longueur. Ensuite la préforme a subi un recuit prolongé et un polissage. La Figure III-35-(a) montre une photographie de la préforme après polissage, révélant la présence de quelques bulles résiduelles provenant du processus de coulée. La préforme est ensuite étirée dans une tour d'étirage à une température d'étirage d'environ 800 °C. L'étirage a lieu dans une atmosphère d'azote afin de maintenir une température uniforme et d'éviter toute contamination externe, garantissant ainsi la production d'une fibre de haute qualité. Les paramètres de fibrage employé sont décrits dans le chapitre 2. Enfin, la fibre est recouverte d'une couche de résine qui la protège de l'environnement extérieur.

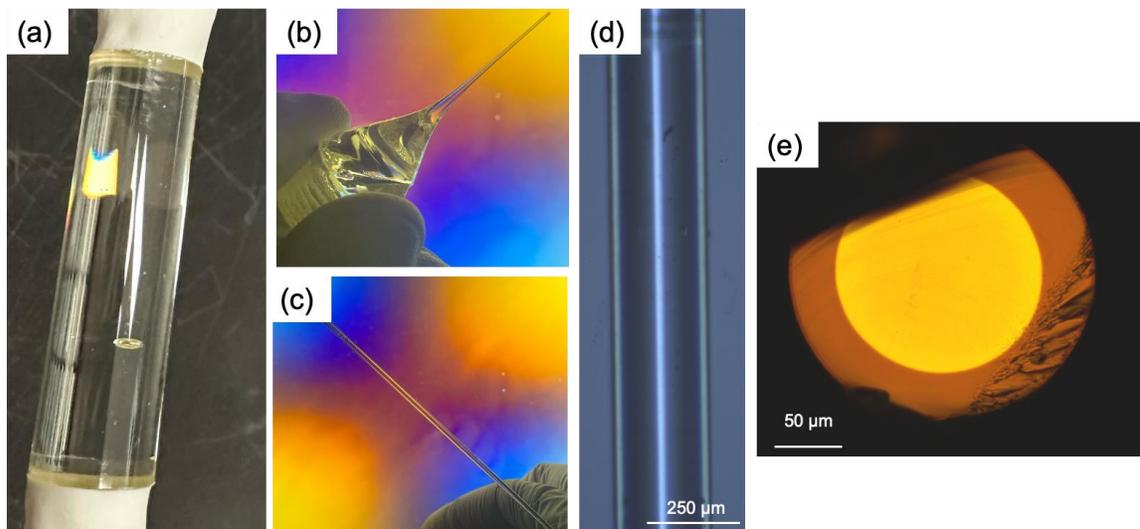


Figure III-35: (a) Photographie de la préforme polie. : (b) et (c) Photographies du nez et de la goutte de la préforme observée à travers un polariscope. Imagerie optique en mode transmission de (d) la fibre et (e) sa section transversale.

La fibre multimode obtenue présente un large diamètre, d'environ 170 μm . La fréquence normalisée (V) de cette fibre est de l'ordre de 63 à 1538 nm avec un O.N de l'ordre de 0.9. Comme le montre la Figure III-35, un examen approfondi de la fibre révèle l'absence de stries majeures. Ces observations garantissent l'homogénéité au sein de la fibre, sans forte fluctuation de densité et de l'indice de réfraction.

Après fibrage, les sections du nez et de la goutte obtenues à partir de la préforme ne révèlent aucune présence de cristallisation de surface (voir Figure III-35-(b) et (c)). Les observations microscopiques effectuées sur divers fragments de fibre confirment ces résultats. La majorité des pièces testées sont propres (voir Figure III-35-(d) et (e)). En outre, comme montre la Figure III-36-(a) et (b) des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) sont effectuées. L'objectif est d'identifier d'éventuelles bulles ou contaminations. L'absence de bulles

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

visibles dans l'interface suggère que, si elles sont présentes, elles le sont à une échelle nanométrique, inférieure de la résolution de nos observations actuelles.

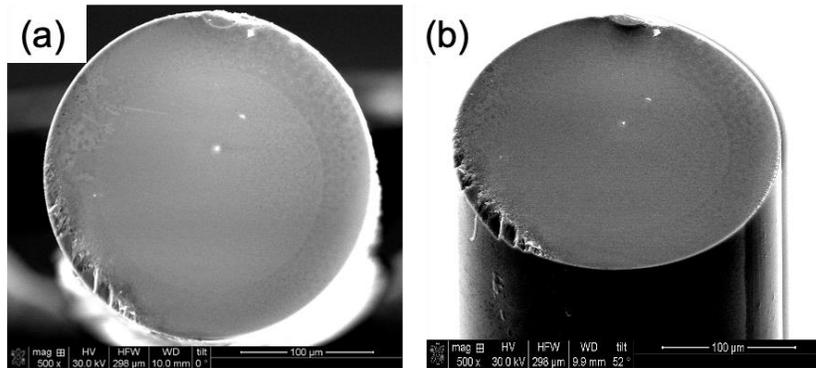


Figure III-36: Images MEB (a) de la section transversale et (b) vertical de la fibre optique.

Une analyse de cartographie (Mapline) par Microscopie Électronique à Balayage combinée à la microanalyse des rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) est réalisée pour évaluer la concentration des éléments formant la fibre dans différentes régions (cœur, gaine et interface). La Figure III-37 illustre la nette distinction entre ces régions, en particulier en ce qui concerne les concentrations des ions Tm, Y et Ge. Les concentrations constantes dans les zones du cœur et de la gaine soulignent l'homogénéité microscopique de la fibre. La zone d'interface présente une discontinuité à très petite échelle. Cette observation indique une inter-diffusion minimale des éléments sans la création de gradients d'indice de réfraction local.

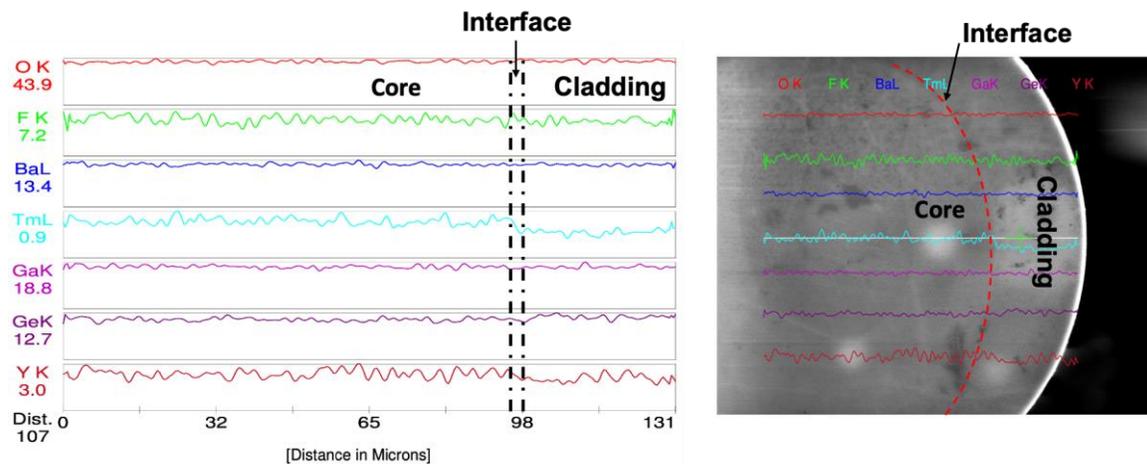


Figure III-37: Cartographie MEB-EDX (Mapline) d'une partie de la section transversale de la fibre contenant les 3 zones : cœur, gaine et interface.

Les pertes sont quantifiées par la technique de cutback sur 10 m de long de fibre afin d'évaluer sa qualité optique (voir Figure III-38). Les pertes de fond à 1360 nm atteignent environ 1.5 dB/m⁻¹. Cette valeur peut potentiellement être inférieure au chiffre indiqué compte tenu des bandes d'absorption des ions thulium qui perturbent la mesure.

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

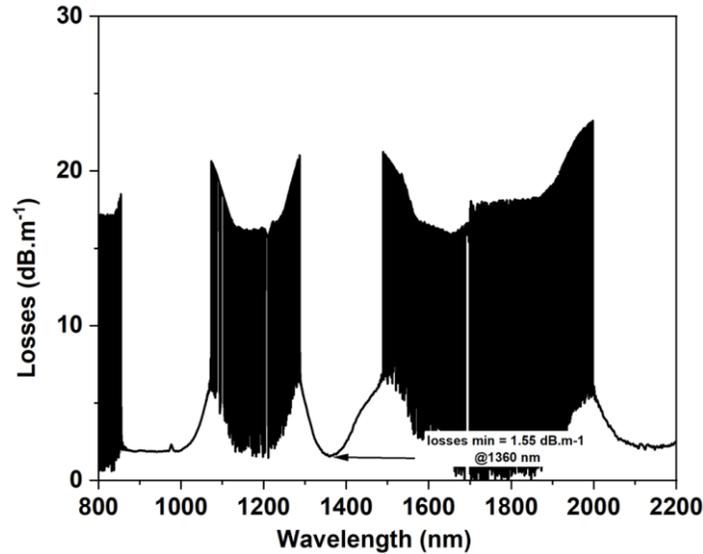


Figure III-38: Mesure d'atténuation de la fibre germano-gallate mesurée sur une fibre de 10 m long.

Le Tableau III-16 fournit une comparaison de ces pertes avec les valeurs de la littérature pour des lasers à fibre dopés aux ions Tm^{3+} depuis 2015. Les pertes obtenues sont significativement plus basses que la plupart de celles mentionnées dans la littérature ^{21,26,181}. Elles sont comparables aux récents résultats de Tang et al. ³¹⁹. Cependant, les pertes relatives à la présence de groupements hydroxyles OH atteignent environ 75 dB.m^{-1} à 3000 nm , ce qui constitue une problématique importante qui devra être améliorée.

Tableau III-16 : Les pertes optiques sur les fibres BGG multimodes ou monomodes utilisées comme lasers à fibre par rapport aux pertes optiques transportées dans la fibre BGa de cette étude.

Références	Pertes (dB.m^{-1})
Cette étude	1.5 @ 1360 nm
Wen et al. ²¹	7 @ 1310 nm
Wen et al. ²⁶	9.5 @ 1310 nm
Kochonowicz et al. ¹⁸¹	7 @ 1360 nm
Tang et al. ³¹⁹	1 @ 1310 nm

Conclusion

Ce chapitre décrit les efforts entrepris pour synthétiser des verres et des fibres germano-gallates caractérisés par une teneur en OH particulièrement faible. L'aboutissement de ces efforts a permis de mettre au point une méthodologie simple et pratique, particulièrement efficace pour obtenir une réduction substantielle de la teneur en OH. Le processus en deux étapes comprend la déshydratation du précurseur par traitement thermique suivie de la fusion du verre en utilisant 3 masse% de NH_4F-HF comme agent de déshydratation. Ces deux étapes sont réalisées sous un flux continu de gaz sec. Un débit de gaz élevé est requis.

Des analyses comparatives utilisant le fluorure de baryum comme agent déshydratant dans des conditions similaires ont donné des résultats également intéressants. Cependant, la présence importante de fluor résiduel au sein de la composition impacte de manière significative les propriétés physico-chimiques, thermomécaniques et optiques du verre. Ces résultats nous ont amenés à favoriser le bifluorure d'ammonium comme agent de déshydratation. L'élimination des groupements OH est systématiquement corrélée à l'allongement de la durée de vie de fluorescence du niveau 3F_4 des verres germano-gallates dopés au thulium trivalent. Des calculs des

Chapitre III: Développement de fibre optique germano-gallate (BGa) pour des nouvelles sources infrarouges

paramètres de Judd-Ofelt semi-empiriques et de la durée de vie radiative sont effectués. Les spectres d'émission ont mis en évidence une émission maximale à 1800 nm pour une concentration de $\text{TmO}_{3/2}$ de 2 mol%. La diminution de la durée de vie de la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ avec l'augmentation de la concentration en Tm^{3+} est attribuée principalement à la présence d'impuretés résiduelle. En particulier, aux groupes hydroxyles présents dans le verre.

La section efficace d'émission de Tm^{3+} à 1800 nm est estimée à $4.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ à 1885 nm. Le chapitre se termine par la fabrication réussie en utilisant le procédé « préforme – vers - fibre » d'une fibre multimode présentant un diamètre de cœur d'environ 170 nm pour une gaine de 125 nm.

En résumé, ce travail démontre le processus de fabrication de fibres sans rencontrer de problèmes de cristallisation de surface. En parallèle, il souligne les caractéristiques uniques de la composition choisie en tant que matrice hôte pour l'ion terre rare Tm^{3+} . Ces résultats viennent confirmer l'intérêt de fibres germano-gallates pour des applications laser de haute puissance fonctionnant dans la région de l'infrarouge moyen.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce projet de doctorat est de développer et de caractériser des verres et des fibres optiques basés sur le système de verre BaO - Ga₂O₃ - GeO₂ (BGG). Ce travail vise à fournir une alternative aux compositions de verre conventionnelles transparents du visible au moyen infrarouge (jusqu'à 3.5 μm). Caractérisées par leur nature non toxique, les verres BGG offrent une meilleure résistance chimique et une température de transition vitreuse élevée par rapport aux verres de chalcogénures et de fluorés.

L'étude de ces compositions en vue de fabriquer des fibres optiques comportent cependant des difficultés dans le processus de fabrication en raison de leurs températures de fusion élevées et de leurs relation viscosité-température abrupte. De plus, la propension des compositions BGG durant le procédé de fabrication de fibres optiques à la dévitrification constitue un défi pour le développement de composants fibrés.

L'incorporation d'oxyde d'yttrium dans le système BaO - Ga₂O₃ - GeO₂ permet de solutionner la problématique aiguë de cristallisation de surface. En effet cette incorporation de Y₂O₃ se traduit par des changements de propriétés thermiques, physico-chimiques, thermomécaniques et optiques, ainsi que par des changements dans la structure locale du verre. Les travaux de recherche ont ainsi permis d'identifier des compositions de verre adaptées aux processus d'étirage et de fabrication de fibres optiques. Dans une deuxième phase de l'étude, une méthode de déshydratation efficace pour les verres BGG est proposée afin d'étendre leur applicabilité dans le moyen infrarouge au-delà de 2 μm. Le procédé consiste à synthétiser les verres dans une atmosphère ultra-sèche soigneusement contrôlée en utilisant divers agents de déshydratation. Enfin, la fonctionnalisation des verres germano-gallates (BGa) est explorée. Elle a porté sur l'incorporation d'ions Tm³⁺ et sur le développement de fibres optiques cœur - gaine déshydratées.

Le manuscrit comporte 3 chapitres :

Le chapitre 1 présente tout d'abord les généralités utiles à la lecture des travaux de thèse. Les fondements théoriques de la transition vitreuse, ainsi que les conditions nécessaires à l'obtention du verre sont exposés. Les théories structurales, la cinétique de cristallisation et la viscosité sont également abordées. Un rappel des principes fondamentaux régissant le fonctionnement des fibres optiques tels que les propriétés opto-géométriques, les caractéristiques de propagation et la propriété de guidage est présenté. Les principales sources d'atténuation du signal lumineux dans les fibres sont exposées avec une attention particulière portée à l'influence de la contamination par les groupements OH. Sur la base d'une étude bibliographique, les principales méthodes et stratégies employées pour la déshydratation des verres d'oxydes lourds sont présentés, en insistant plus particulièrement sur l'importance des traitements sous atmosphère contrôlée ultra-sèche ou l'utilisation d'agents chimiques halogénés. Les différentes techniques de fabrication des préformes et de fibres optiques sont présentées en discutant pour les différentes méthodes les avantages et les inconvénients. Cette étude bibliographique a ainsi permis d'identifier les techniques de fabrication adéquates aux verres BGG.

Dans le chapitre 2, le rôle clé de l'yttrium sur la cinétique de cristallisation de trois séries de verres BGG a fait l'objet d'un examen approfondi. Les propriétés physico-chimiques, optiques et thermomécaniques sont explorées. Les changements structuraux induits par l'incorporation d'yttrium sont explorés à l'aide de diverses techniques spectroscopiques telles que les spectroscopies Raman, IRTF et RMN.

L'introduction d'oxyde d'yttrium dans la matrice du verre induit de profonds changements dans la structure du verre. Ces modifications sont principalement liées aux mécanismes de compensation de la charge négative des tétraèdres de gallium qui varient en fonction du rapport Ga/Ge.

Dans les verres germanates et gallo-germanates, l'incorporation d'oxyde d'yttrium fait passer la coordination du gallium de 4 à 5 et 6, comme le montre la spectroscopie ^{71}Ga MAS NMR. L'introduction d'oxyde d'yttrium conduit également à la dépolymérisation du réseau gallo-germanate, en formant des oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de germanium (Q_2 et Q_3). Dans les verres BGe, l'incorporation d'une forte concentration d'oxyde d'yttrium (>11 mol%) ralentit le processus de cristallisation en inhibant la formation de phases de type-zéolite à la surface du verre. Une analyse par calorimétrie à balayage différentielle et diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence une compétition entre la phase gallo-germanate de type-zéolite et une phase cristalline contenant de l'yttrium. Cette compétition est probablement à l'origine du ralentissement observé de la cinétique de cristallisation dans les verres BGe et de l'obtention de fibres optiques sans cristallisation de surface.

Dans les verres germano-gallates (BGa), les mécanismes de compensation entrant en jeu pour accommoder les ions Y^{3+} sont différents de ceux des verres BGe. En particulier, les spectres ^{71}Ga MAS NMR ont révélé que le gallium est principalement dans l'état de coordination 4 dans le verre, quelle que soit la concentration d'yttrium. Cette observation diffère des compositions typiques de verres gallo-germanate ou germano-gallate où des états de coordination plus élevés existent ^{24,227}. Avec l'incorporation d'oxyde d'yttrium dans la matrice de verre, une nouvelle bande apparaît dans les spectres Raman à 690 cm^{-1} . L'intensité relative de la bande augmente avec la concentration d'yttrium. L'origine de cette nouvelle bande observée pourrait être due à la formation d'oxygènes non-pontants sur le tétraèdre de gallium ou à la formation d'oxygènes tri-cluster. Une étude RMN ^{17}O complète serait essentielle pour étayer ces hypothèses. Une telle étude permettrait en effet une caractérisation précise du mode vibrationnel autour de $\sim 690\text{ cm}^{-1}$, fournissant des informations précises sur les nuances structurales des verres de gallium en présence de cations Y^{3+} . En conclusion, la modification de la structure locale du verre avec l'introduction d'oxyde d'yttrium semble inhiber la précipitation de phases cristallines, telles que les phases de type-zéolite, facilitant ainsi le développement de fibres optiques germano-gallates et ceci dès l'ajout de teneur en oxyde d'yttrium aussi faible que 1 mol%.

La relation entre la structure locale et l'évolution des propriétés est également examinée. Lorsque l'yttrium est ajouté à la composition du verre, la structure devient plus compacte, ce qui augmente la T_g , la densité, le coefficient de dilatation thermique et la viscosité. Cet effet est principalement attribué à l'intensité de champ élevée de l'yttrium par rapport à d'autres ions modificateurs du réseau, ainsi que sa coordination élevée.

En parallèle de cette étude structurale, un protocole de fabrication de fibres BGG est mis en œuvre pour étudier les différents facteurs affectant la qualité optique de la fibre. Les facteurs identifiés sont principalement la qualité de la surface de la préforme, la température de fusion et l'homogénéisation du verre en fusion.

Le chapitre 3 a porté sur la mise en œuvre de diverses méthodes de déshydratation pour éliminer efficacement les groupements hydroxyles du réseau vitreux BGG. Ces expériences ont permis de mettre au point une méthodologie simple et pratique. Cette méthodologie en deux étapes comprend la déshydratation du précurseur par traitement thermique, suivie de la fusion du verre en utilisant 3 wt.% de $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ comme agent de déshydratation.

Par la suite, cette méthode de synthèse est employée pour la synthèse de verres BGa dopés thulium. Cette étude vise à fonctionnaliser les fibres optiques BGa pour le développement de sources actives dans la gamme de longueurs d'onde de 1.8 à $2\ \mu\text{m}$. Le système vitreux présente une solubilité élevée des ions terres rares en permettant d'introduire plus de 6 mol% de $\text{TmO}_{3/2}$. La section efficace d'émission des ions Tm^{3+} à 1800 nm, estimée à $4.9 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$ à 1885 nm, souligne les caractéristiques optiques prometteuses de ces verres. La diminution des groupements OH permet de prolonger les durées de vie radiatives de la transition $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ des ions thulium. En effet, la durée de vie radiative de ces verres est plus longue (3,9 ms) que celle des verres tellurites, silicates et gallo-germanates.

Enfin, la fabrication d'une fibre multimode via l'approche préforme-vers-fibre est réalisée avec succès. Les pertes optiques de la fibre sont de l'ordre de 1.5 dB.m^{-1} à 1360 nm . Cette réalisation souligne la faisabilité de l'utilisation des verres germano-gallates comme matrice hôte pour le développement de dispositifs fibrés avancés. Bien que notre objectif d'obtenir des pertes inférieures à 1 dB.m^{-1} n'est pas atteint, les résultats obtenus offrent des perspectives prometteuses pour initier l'étude des propriétés laser des fibres germano-gallates. La prochaine phase consiste à optimiser la technique de déshydratation afin d'améliorer la réduction des groupements OH dans le verre. En outre, la technique de déshydratation doit être suffisamment efficace pour permettre la déshydratation d'une grande quantité de verre pour la production de fibres optiques. Dans cette perspective, d'autres méthodes de déshydratation sont étudiées, notamment des essais préliminaires en faisant circuler un mélange de Cl_2/He dans une ampoule contenant les précurseurs de verre. Cette méthode, similaire à l'utilisation de $\text{NH}_4\text{F-HF}$, offre la possibilité de déshydrater une grande quantité de précurseurs en une seule opération. Les premiers résultats de ces essais sont prometteurs (0.03 cm^{-1} à $3 \mu\text{m}$) et permettent d'envisager le développement des fibres d'oxydes lourds.

En conclusion, les résultats prometteurs obtenus ouvrent la voie au développement de nouvelles sources laser de haute puissance dotée d'une robustesse mécanique et d'une stabilité thermique et durabilité chimique remarquables. Ces avancées ouvrent la voie à une large gamme d'applications dans des domaines clés tels le médical, la métrologie, la détection et la fabrication ou l'usinage de matériaux.

Bibliographies

- (1) Vodopyanov, K. L. *Laser-based Mid-infrared Sources and Applications*, 1st ed.; Wiley, 2020. <https://doi.org/10.1002/9781119074557>.
- (2) Zhao, Z.; Wu, B.; Wang, X.; Pan, Z.; Liu, Z.; Zhang, P.; Shen, X.; Nie, Q.; Dai, S.; Wang, R. Mid-Infrared Supercontinuum Covering 2.0-16 Mm in a Low-Loss Telluride Single-Mode Fiber: Mid-Infrared Supercontinuum Covering 2.016 Mm in a Low-Loss Telluride Single-Mode Fiber. *Laser & Photonics Reviews* **2017**, *11* (2), 1700005. <https://doi.org/10.1002/lpor.201700005>.
- (3) Solé, J. G.; Bausá, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, 1st ed.; Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470016043>.
- (4) Scholle, K.; Lamrini, S.; Koopmann, P.; Fuhrberg, P. 2 Mm Laser Sources and Their Possible Applications. In *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics*; Pal, B., Ed.; InTech, 2010. <https://doi.org/10.5772/39538>.
- (5) Dobler, J. T.; Braun, M.; Nagel, J.; Temyanko, V. L.; Zaccheo, T. S.; Harrison, F. W.; Browell, E. V.; Kooi, S. A. Applications of Fiber Lasers for Remote Sensing of Atmospheric Greenhouse Gases; Hendow, S. T., Ed.; San Francisco, California, USA, 2013; p 86011Q. <https://doi.org/10.1117/12.2008874>.
- (6) Haas, J.; Mizaikoff, B. Advances in Mid-Infrared Spectroscopy for Chemical Analysis. *Annual Rev. Anal. Chem.* **2016**, *9* (1), 45–68. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071015-041507>.
- (7) Wandera, C. Fiber Lasers in Material Processing. In *Fiber Laser*; Paul, M. C., Ed.; InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/62014>.
- (8) He, Y.; Xie, H.; Ge, Y.; Lin, Y.; Yao, Z.; Wang, B.; Jin, M.; Liu, J.; Chen, X.; Sun, Y. Laser Cutting Technologies and Corresponding Pollution Control Strategy. *Processes* **2022**, *10* (4), 732. <https://doi.org/10.3390/pr10040732>.
- (9) Il'ichev, N. N. Principles of Solid-State Lasers. In *Handbook of Solid-State Lasers*; Elsevier, 2013; pp 171–192. <https://doi.org/10.1533/9780857097507.2.171>.
- (10) Bernier, M.; Fortin, V.; Henderson-Sapir, O.; Jackson, S.; Jobin, F.; Li, J.; Luo, H.; Maes, F.; Majewski, M. R.; Ottaway, D. J.; Vallée, R.; Aydin, Y. O. High-Power Continuous Wave Mid-Infrared Fluoride Glass Fiber Lasers. In *Mid-Infrared Fiber Photonics*; Elsevier, 2022; pp 505–595. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818017-4.00008-2>.
- (11) Wang, Z.; Zhang, B.; Liu, J.; Song, Y.; Zhang, H. Recent Developments in Mid-Infrared Fiber Lasers: Status and Challenges. *Optics & Laser Technology* **2020**, *132*, 106497. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106497>.
- (12) Hecht, J. *City of Light: The Story of Fiber Optics*; The Sloan technology series; Oxford University Press: New York, 1999.
- (13) Falconi, M.; Laneve, D.; Prudenzano, F. Advances in Mid-IR Fiber Lasers: Tellurite, Fluoride and Chalcogenide. *Fibers* **2017**, *5* (2), 23. <https://doi.org/10.3390/fib5020023>.
- (14) *Fluoride Glass Fiber Optics*; Aggarwal, I. D., Lu, G., Eds.; Academic Press: Boston, 1991.
- (15) Gan, F. Optical Properties of Fluoride Glasses: A Review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *184* (12), 9–20. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00592-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00592-3).
- (16) Eboroff-Heidepriem, H.; Wang, P. Oxide Glass and Optical Fiber Fabrication. In *Mid-Infrared Fiber Photonics*; Elsevier, 2022; pp 111–176. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818017-4.00001-X>.
- (17) Higby, P. L.; Aggarwal, I. D. Properties of Barium Gallium Germanate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, *163* (3), 303–308. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91308-P](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91308-P).
- (18) Bayya, S. S.; Chin, G. D.; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D. Germanate Glass as a Window for High Energy Laser Systems. *Opt. Express* **2006**, *14* (24), 11687. <https://doi.org/10.1364/OE.14.011687>.
- (19) Bayya, S. S.; Chin, G. D.; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D.; Detrio, J. A. Thermo-Optic Coefficient of Barium Gallogermanate Glass. *Appl. Opt.* **2007**, *46* (32), 7889. <https://doi.org/10.1364/AO.46.007889>.
- (20) Strutynski, C.; Calzavara, F.; Guerineau, T.; Loi, L.; Laberdesque, R.; Rampoux, J.-M.; Morency, S.; Ledemi, Y.; Petit, Y.; Dussauze, M.; Désévéday, F.; Smektala, F.; Danto, S.; Canioni, L.; Messaddeq, Y.; Fargin, E.; Cardinal, T. Heavy-Oxide Glasses with Superior Mechanical Assets for Nonlinear Fiber

- Applications in the Mid-Infrared. *Opt. Mater. Express* **2021**, *11* (5), 1420. <https://doi.org/10.1364/OME.417699>.
- (21) Wen, X.; Tang, G.; Wang, J.; Chen, X.; Qian, Q.; Yang, Z. Tm³⁺ Doped Barium Gallo-Germanate Glass Single-Mode Fibers for 20 Mm Laser. *Opt. Express* **2015**, *23* (6), 7722. <https://doi.org/10.1364/OE.23.007722>.
- (22) Skopak, T.; Calzavara, F.; Ledemi, Y.; Célarié, F.; Allix, M.; Véron, E.; Dussauze, M.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Messaddeq, Y. Properties, Structure and Crystallization Study of Germano-Gallate Glasses in the Ga₂O₃-GeO₂-BaO-K₂O System. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, *514*, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.028>.
- (23) Guérineau, T.; Strutynski, C.; Skopak, T.; Morency, S.; Hanafi, A.; Calzavara, F.; Ledemi, Y.; Danto, S.; Cardinal, T.; Messaddeq, Y.; Fargin, E. Extended Germano-Gallate Fiber Drawing Domain: From Germanates to Gallates Optical Fibers. *Opt. Mater. Express* **2019**, *9* (6), 2437. <https://doi.org/10.1364/OME.9.002437>.
- (24) Calzavara, F.; Florian, P.; Fayon, F.; Sarou-Kanian, V.; Guérineau, T.; Danto, S.; Messaddeq, Y.; Dussauze, M.; Jubera, V.; Cardinal, T.; Fargin, E. Resolved-detrimental Surface Crystallization in Yttrium Lanthanum Gallate Glasses for Optical Fiber Applications. *J Am Ceram Soc.* **2023**, jace.19184. <https://doi.org/10.1111/jace.19184>.
- (25) Jewell, J. M.; Aggarwal, I. D. Structural Influences on the Hydroxyl Spectra of Barium Gallogermanate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *181* (1–2), 189–199. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00471-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00471-4).
- (26) Wen, X.; Tang, G.; Yang, Q.; Chen, X.; Qian, Q.; Zhang, Q.; Yang, Z. Highly Tm³⁺ Doped Germanate Glass and Its Single Mode Fiber for 2.0 Mm Laser. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 20344. <https://doi.org/10.1038/srep20344>.
- (27) Finn, B. S. City of Light: The Story of Fiber Optics (Review). *tech* **2002**, *43* (1), 194–196. <https://doi.org/10.1353/tech.2002.0013>.
- (28) *Springer Handbook of Glass*; Musgraves, J. D., Hu, J., Calvez, L., Eds.; Springer Handbooks; Springer International Publishing: Cham, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1>.
- (29) *Handbook of Optical Fibers*; Peng, G.-D., Ed.; Springer Singapore: Singapore, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-7087-7>.
- (30) Wang, W. C.; Zhou, B.; Xu, S. H.; Yang, Z. M.; Zhang, Q. Y. Recent Advances in Soft Optical Glass Fiber and Fiber Lasers. *Progress in Materials Science* **2019**, *101*, 90–171. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.11.003>.
- (31) Boetti, N. G.; Negro, D.; Scarpignato, G. C.; Perrone, G.; Abrate, S.; Lousteau, J.; Mura, E.; Milanese, D. Photonic Glasses for IR and Mid-IR Spectral Range. In *International Conference on Space Optics — ICSSO 2012*; Armandillo, E., Karafolas, N., Cugny, B., Eds.; SPIE: Ajaccio, Corsica, France, 2017; p 74. <https://doi.org/10.1117/12.2309088>.
- (32) Zarzycki, J. Glass and the Virtue of Disorder. *European Review* **1993**, *1* (2), 177–187. <https://doi.org/10.1017/S1062798700000533>.
- (33) Gutzow, I. S.; Schmelzer, J. W. P. *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34633-0>.
- (34) Cavagna, A. Supercooled Liquids for Pedestrians. *Physics Reports* **2009**, *476* (4–6), 51–124. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.03.003>.
- (35) Speedy, R. J. Kauzmann's Paradox and the Glass Transition. *Biophysical Chemistry* **2003**, *105* (2–3), 411–420. [https://doi.org/10.1016/S0301-4622\(03\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S0301-4622(03)00105-4).
- (36) Zanutto, E. D.; Mauro, J. C. The Glassy State of Matter: Its Definition and Ultimate Fate. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017**, *471*, 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- (37) Badrinarayanan, P.; Zheng, W.; Li, Q.; Simon, S. L. The Glass Transition Temperature versus the Fictive Temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353* (26), 2603–2612. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.025>.

- (38) *Glass Chemistry*; Vogel, W., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-78723-2>.
- (39) GOLDSCHMIDT Geochemische Verteilungsgesetze Und Kosmische Hiiufigkeit Der Elemente.Pdf.
- (40) Zachariasen, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (10), 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- (41) Warren, B. E.; Biscce, J. THE STRUCTURE OF SILICA GLASS BY X-RAY DIFFRACTION STUDIES *. *J American Ceramic Society* **1938**, *21* (2), 49–54. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1938.tb15742.x>.
- (42) Greaves, G. N.; Gurman, S. J.; Catlow, C. R. A.; Chadwick, A. V.; Houde-Walter, S.; Henderson, C. M. B.; Dobson, B. R. A Structural Basis for Ionic Diffusion in Oxide Glasses. *Philosophical Magazine A* **1991**, *64* (5), 1059–1072. <https://doi.org/10.1080/01418619108204878>.
- (43) Wayne Nesbitt, H.; Henderson, G. S.; Michael Bancroft, G.; Sawyer, R.; Secco, R. A. Bridging Oxygen Speciation and Free Oxygen (O²⁻) in K-Silicate Glasses: Implications for Spectroscopic Studies and Glass Structure. *Chemical Geology* **2017**, *461*, 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.11.026>.
- (44) Cheng, S. New Interpretation of X-Ray Diffraction Pattern of Vitreous Silica. *Ceramics* **2021**, *4* (1), 83–96. <https://doi.org/10.3390/ceramics4010008>.
- (45) Huang, P. Y.; Kurasch, S.; Srivastava, A.; Skakalova, V.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V.; Hovden, R.; Mao, Q.; Meyer, J. C.; Smet, J.; Muller, D. A.; Kaiser, U. Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. *Nano Lett.* **2012**, *12* (2), 1081–1086. <https://doi.org/10.1021/nl204423x>.
- (46) Dietzel, A. DIE KL4TIONENPELDST&3KEN UND IHRE REZIEHUNGEN ZU ENTGLASUNGSVORGANGEN, ZUR VERB INDUN GSBIL DUNG UND ZU DEN SCHMELZPUNKTEN VON SILICATEN.
- (47) Sun, K.-H. FUNDAMENTAL CONDITION OF GLASS FORMATION. *J American Ceramic Society* **1947**, *30* (9), 277–281. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb19654.x>.
- (48) Varshneya, A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses: Arun K. Varshneya*; Academic Press: Boston, 1994.
- (49) Smekal, A. Grundlagenforschung in der Verfahrenstechnik. *Forsch Ing-Wes* **1949**, *16* (1), 30–31. <https://doi.org/10.1007/BF02592500>.
- (50) Pauling, L. THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. IV. THE ENERGY OF SINGLE BONDS AND THE RELATIVE ELECTRONEGATIVITY OF ATOMS. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (9), 3570–3582. <https://doi.org/10.1021/ja01348a011>.
- (51) Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond—1992. <https://doi.org/10.1021/ed069p519>.
- (52) Whichard, G.; Day, D. E. Glass Formation and Properties in the Gallia-Calcia System. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, *66* (3), 477–487. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90371-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90371-5).
- (53) Nemilov, S. V. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*, 1st ed.; CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.1201/9781351077286>.
- (54) Barton, J.; Guillemet, C. *Le verre, science et technologie*; Matériaux; EDP sciences: Les Ulis, 2005.
- (55) Leuzzi, L.; Nieuwenhuizen, T. M. Thermodynamics of the Glassy State.
- (56) Lezzi, P. J.; Evke, E. E.; Aaldenberg, E. M.; Tomozawa, M. Surface Crystallization and Water Diffusion of Silica Glass Fibers: Causes of Mechanical Strength Degradation. *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98* (8), 2411–2421. <https://doi.org/10.1111/jace.13597>.
- (57) Macfarlane, D. R. CRYSTALLIZATION IN FLUORIDE GLASSES.
- (58) Zanotto, E. D. Surface Crystallization Kinetics in Soda-Lime-Silica Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *129* (1–3), 183–190. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90094-M](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90094-M).
- (59) Zanotto, E. D.; Fokin, V. M. Recent Studies of Internal and Surface Nucleation in Silicate Glasses. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2003**, *361* (1804.), 591–613.
- (60) Müller, R.; Zanotto, E. D.; Fokin, V. M. Surface Crystallization of Silicate Glasses: Nucleation Sites and Kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *274* (1–3), 208–231. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00214-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00214-3).

- (61) Scott, W. D.; Pask, J. A. Nucleation and Growth of Sodium Disilicate Crystals in Sodium Disilicate Glass. *J American Ceramic Society* **1961**, *44* (4), 181–187. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb13741.x>.
- (62) Angell, C. A. Relaxation in Liquids, Polymers and Plastic Crystals — Strong/Fragile Patterns and Problems. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *131–133*, 13–31. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90266-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90266-9).
- (63) Mauro, J. C.; Yue, Y.; Ellison, A. J.; Gupta, P. K.; Allan, D. C. Viscosity of Glass-Forming Liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106* (47), 19780–19784. <https://doi.org/10.1073/pnas.0911705106>.
- (64) Zheng, Q.; Mauro, J. C. Viscosity of Glass-Forming Systems. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100* (1), 6–25. <https://doi.org/10.1111/jace.14678>.
- (65) Naumann, R. J. Introduction to the Physics and Chemistry of Materials.
- (66) Jain, V. K. *Solid State Physics*; Springer International Publishing: Cham, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-96017-9>.
- (67) Mitroy, J.; Safronova, M. S.; Clark, C. W. Theory and Applications of Atomic and Ionic Polarizabilities. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2010**, *43* (20), 202001. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/43/20/202001>.
- (68) Razeghi, M. *Fundamentals of Solid State Engineering*; Springer International Publishing: Cham, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75708-7>.
- (69) Shelby, J. E.; Kohli, J. T. Rare-Earth Aluminosilicate Glasses. *J American Ceramic Society* **1990**, *73* (1), 39–42. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05087.x>.
- (70) Matsuoka, J.; Kitamura, N.; Fujinaga, S.; Kitaoka, T.; Yamashita, H. Temperature Dependence of Refractive Index of SiO₂ Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *135* (1), 86–89. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90447-E](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90447-E).
- (71) Shestopalov, Y.; Smirnov, Y.; Smolkin, E. *Optical Waveguide Theory: Mathematical Models, Spectral Theory and Numerical Analysis*; Springer Series in Optical Sciences; Springer Singapore: Singapore, 2022; Vol. 237. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-0584-1>.
- (72) Ibach, H.; Lüth, H. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93804-0>.
- (73) Scholze, H. *Glass*; Springer New York: New York, NY, 1991. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9069-5>.
- (74) Wondergem-De Best, A. A. *Redox Behaviour and Fining of Molten Glass*; Technische Universiteit Eindhoven, 1994.
- (75) Foldyna, M.; Postava, K.; Bouchala, J.; Pistora, J.; Yamaguchi, T. Model Dielectric Functional of Amorphous Materials Including Urbach Tail; Pistora, J., Postava, K., Hrabovsky, M., Rawat, B. S., Eds.; 2004; pp 301–305. <https://doi.org/10.1117/12.560673>.
- (76) Saito, K.; A. J. Ikushima, A. J. Absorption Edge in Silica Glass. **2000**, No. 62, 8584. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8584>.
- (77) Ehrmann, P. R.; Campbell, J. H.; Suratwala, T. I.; Hayden, J. S.; Krashkevich, D.; Takeuchi, K. Optical Loss and Nd³⁺ Non-Radiative Relaxation by Cu, Fe and Several Rare Earth Impurities in Phosphate Laser Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *263–264*, 251–262. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00682-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00682-1).
- (78) Sukhanov, M. V.; Velmuzhov, A. P.; Otopkova, P. A.; Ketkova, L. A.; Evdokimov, I. I.; Kurganova, A. E.; Plotnichenko, V. G.; Shiryaev, V. S. Rare Earth Elements as a Source of Impurities in Doped Chalcogenide Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2022**, *593*, 121793. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121793>.
- (79) Day, C. R.; France, P. W.; Carter, S. F.; Moore, M. W.; Williams, J. R. Fluoride Fibres for Optical Transmission. *Opt Quant Electron* **1990**, *22* (3), 259–277. <https://doi.org/10.1007/BF02189431>.
- (80) Plotnichenko, V. G.; Sokolov, V. O.; Dianov, E. M. Hydroxyl Groups in High-Purity Silica Glass. **2000**.
- (81) Tam, T. M. Diffusion de la lumière Applications. 20.
- (82) Bassène, S. Diffusion de la lumière dans les milieux complexes à base de cristaux liquides. 165.
- (83) Fang, Y.; Jayasuriya, D.; Furniss, D.; Tang, Z. Q.; Sojka, Ł.; Markos, C.; Sujecki, S.; Seddon, A. B.; Benson, T. M. Determining the Refractive Index Dispersion and Thickness of Hot-Pressed Chalcogenide

- Thin Films from an Improved Swanepoel Method. *Opt Quant Electron* **2017**, 49 (7), 237. <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1057-9>.
- (84) Gleason, B.; Richardson, K.; Siskin, L.; Smith, C. Refractive Index and Thermo-Optic Coefficients of Ge-As-Se Chalcogenide Glasses. *Int J Appl Glass Sci* **2016**, 7 (3), 374–383. <https://doi.org/10.1111/ijag.12190>.
- (85) Swinehart, D. F. The Beer-Lambert Law. *J. Chem. Educ.* **1962**, 39 (7), 333. <https://doi.org/10.1021/ed039p333>.
- (86) Kao, K. C.; Hockham, G. A. Dielectric-Fibre Surface Waveguides for Optical Frequencies. *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers* **1966**, 113 (7), 1151–1158. <https://doi.org/10.1049/piee.1966.0189>.
- (87) Agrawal, G. P. *Fiber-Optic Communication Systems*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, 2002.
- (88) Kumar, S.; Deen, M. J. *Fiber Optic Communications: Fundamentals and Applications*; Wiley: Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2014.
- (89) *Optical Fiber Telecommunications VII*; Willner, A. E., Ed.; Academic Press is an imprint of Elsevier: London ; San Diego, CA, 2020.
- (90) Harrington, J. A. *Infrared Fibers and Their Applications*; SPIE Optical Engineering Press: Bellingham, Wash, 2004.
- (91) Poulain, M.; Cozic, S.; Adam, J. L. Fluoride Glass and Optical Fiber Fabrication. In *Mid-Infrared Fiber Photonics*; Elsevier, 2022; pp 47–109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818017-4.00009-4>.
- (92) Richardson, K. A.; Kang, M. Chalcogenide Materials for Mid-Wave Infrared Fibers. In *Mid-Infrared Fiber Photonics*; Elsevier, 2022; pp 3–46. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818017-4.00005-7>.
- (93) Song, J.; Sun, K.; Li, S.; Cai, W. Phase Sensitivity to Temperature of the Guiding Mode in Polarization-Maintaining Photonic Crystal Fiber. *Appl. Opt.* **2015**, 54 (24), 7330. <https://doi.org/10.1364/AO.54.007330>.
- (94) Provino, L.; Monteville, A.; Landais, D.; Le Goffic, O.; Haboucha, A.; Taunay, T.; Mechin, D. Les fibres microstructurées : 20 ans d'existence et un vaste éventail d'applications. *Photoniques* **2019**, No. 99, 40–44. <https://doi.org/10.1051/photon/20199940>.
- (95) Tao, G.; Ebendorff-Heidepriem, H.; Stolyarov, A. M.; Danto, S.; Badding, J. V.; Fink, Y.; Ballato, J.; Abouraddy, A. F. Infrared Fibers. *Adv. Opt. Photon.* **2015**, 7 (2), 379. <https://doi.org/10.1364/AOP.7.000379>.
- (96) Ebendorff-Heidepriem, H.; Monro, T. M. Extrusion of Complex Preforms for Microstructured Optical Fibers. *Opt. Express* **2007**, 15 (23), 15086. <https://doi.org/10.1364/OE.15.015086>.
- (97) Wang, P.; Ng, A. K. L.; Dowler, A.; Ebendorff-Heidepriem, H. Development of Low-loss Lead-germanate Glass for Mid-infrared Fiber Optics: II. Preform Extrusion and Fiber Fabrication. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, 104 (2), 833–850. <https://doi.org/10.1111/jace.17518>.
- (98) Jiang, C.; Wang, X.; Zhu, M.; Xu, H.; Nie, Q.; Dai, S.; Tao, G.; Shen, X.; Cheng, C.; Zhu, Q.; Liao, F.; Zhang, P.; Zhang, P.; Liu, Z.; Zhang, X. Preparation of Chalcogenide Glass Fiber Using an Improved Extrusion Method. *Opt. Eng* **2016**, 55 (5), 056114. <https://doi.org/10.1117/1.OE.55.5.056114>.
- (99) Skopak, T. Elaboration et caractérisation de verres et fibres optiques à base d'oxyde de gallium pour la transmission étendue dans l'infrarouge. **2017**, 308.
- (100) Wang, P.; Wang, X.; Guo, H.; Zhang, P.; Wang, S.; Jia, S.; Farrell, G.; Dai, S. *Mid-Infrared Fluoride and Chalcogenide Glasses and Fibers*; Progress in Optical Science and Photonics; Springer Nature Singapore: Singapore, 2022; Vol. 18. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-7941-4>.
- (101) Takahashi, S. Optical Properties of Fluoride Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, 95–96, 95–106. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80102-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80102-3).
- (102) Mitachi, S.; Terunuma, Y.; Ohishi, Y.; Takahashi, S. Reduction of Impurities in Fluoride Glass Fibers. *J. Lightwave Technol.* **1984**, 2 (5), 587–592. <https://doi.org/10.1109/JLT.1984.1073677>.
- (103) Pawade, V. B.; Chopra, V.; Dhoble, S. J. Introduction to Electronic Spectroscopy of Lanthanide, Properties, and Their Applications. In *Spectroscopy of Lanthanide Doped Oxide Materials*; Elsevier, 2020; pp 1–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102935-0.00001-0>.

- (104) Miniscalco, W. Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses. In *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded*; Digonnet, M., Ed.; Optical Science and Engineering; CRC Press, 2001; Vol. 71. <https://doi.org/10.1201/9780203904657.ch2>.
- (105) Strutynski, C. Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques. Chimie-Physique, 'Université de Bourgogne Franche-Comté, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR 6303 CNRS - UBFC - Dijon - FRANCE, Le 31 Mai 2016. <https://theses.hal.science/tel-01705668/document>.
- (106) Chen, S.; Chen, Y.; Cheng, J.; Zhou, Q.; Chen, W.; Hu, L.; Boulon, G. (INVITED) Impurities in Large Scale Produced Nd-Doped Phosphate Laser Glasses. II. Pt Ion and Pt Inclusion. *Optical Materials: X* **2019**, 2, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100032>.
- (107) Campbell, J. H.; Suratwala, T. I.; Thorsness, C. B.; Hayden, J. S.; Thorne, A. J.; Cimino, J. M.; Marker III, A. J.; Takeuchi, K.; Smolley, M.; Ficini-Dorn, G. F. Continuous Melting of Phosphate Laser Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263–264, 342–357. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00675-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00675-4).
- (108) Bennett, N. R.; Brenan, J. M.; Koga, K. T. The Solubility of Platinum in Silicate Melt under Reducing Conditions: Results from Experiments without Metal Inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2014**, 133, 422–442. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.046>.
- (109) Joshi, P.; Richards, B.; Jha, A. Reduction of OH⁻ Ions in Tellurite Glasses Using Chlorine and Oxygen Gases. *J. Mater. Res.* **2013**, 28 (23), 3226–3233. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.341>.
- (110) Guery, G.; Cardinal, T.; Fargues, A.; Rodriguez, V.; Dussauze, M.; Cavagnat, D.; Thomas, P.; Cornette, J.; Wachtel, P.; Musgraves, J. D.; Richardson, K. Influence of Hydroxyl Group on IR Transparency of Tellurite-Based Glasses. *Int J Appl Glass Sci* **2014**, 5 (2), 178–184. <https://doi.org/10.1111/ijag.12044>.
- (111) Plotnichenko, V. G.; Sokolov, V. O.; Dianov, E. M. Hydroxyl Groups in High-Purity Silica Glass. **2000**, 36 (4).
- (112) Libowitzky, E. Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H · · · O Hydrogen Bond Lengths in Minerals.
- (113) Yesinowski, J. P.; Eckert, Hellmut.; Rossman, G. R. Characterization of Hydrous Species in Minerals by High-Speed Proton MAS-NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110 (5), 1367–1375. <https://doi.org/10.1021/ja00213a007>.
- (114) Jewell, J. M.; Spess, M. S.; Shelby, J. E. Effect of Water Concentration on the Properties of Commercial Soda-Lime-Silica Glasses. *J American Ceramic Society* **1990**, 73 (1), 132–135. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05104.x>.
- (115) McMillan, P. W.; Chlebik, A. The Effect of Hydroxyl Ion Content on the Mechanical and Other Properties of Soda-Lime-Silica Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1980**, 38–39, 509–514. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90470-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90470-6).
- (116) Shelby, J. E.; McVay, G. L. Influence of Water on the Viscosity and Thermal Expansion of Sodium Trisilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1976**, 20 (3), 439–449. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90124-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(76)90124-1).
- (117) Zhou, Y.; Gai, N.; Chen, F.; Yang, G. Effect of Hydroxyl Groups in Erbium-Doped Tellurite- and Bismuth-Based Glasses. *Optical Fiber Technology* **2010**, 16 (5), 318–322. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2010.08.002>.
- (118) Kuhn, S.; Tiegel, M.; Herrmann, A.; Körner, J.; Seifert, R.; Yue, F.; Klöpffel, D.; Hein, J.; Kaluza, M. C.; Rüssel, C. Effect of Hydroxyl Concentration on Yb³⁺ Luminescence Properties in a Peraluminous Lithium-Alumino-Silicate Glass. *Opt. Mater. Express* **2015**, 5 (2), 430. <https://doi.org/10.1364/OME.5.000430>.
- (119) Eboroff-Heidepriem, H.; Ehrt, D. Determination of the OH Content of Glasses¹). **1995**, No. 5, 9.
- (120) Boivin, M.; El-Amraoui, M.; Poliquin, S.; Vallée, R.; Messaddeq, Y. Advances in Methods of Purification and Dispersion Measurement Applicable to Tellurite-Based Glasses. *Opt. Mater. Express* **2016**, 6 (4), 1079. <https://doi.org/10.1364/OME.6.001079>.

- (121) Churbanov, M. F.; Moiseev, A. N.; Chilyasov, A. V.; Dorofeev, V. V.; Kraev, I. A.; Lipatova, M. M.; Kotereva, T. V.; Dianov, E. M.; Plotnichenko, V. G.; Kryukova, E. B. Production of High-Purity TeO₂-ZnO and TeO₂-WO₃ Glasses with the Reduced Content of OH-Groups. 7.
- (122) Eborndorff-Heidepriem, H.; Seeber, W.; Ehrhart, D. Dehydration of Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, *163* (1), 74–80. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90647-G](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90647-G).
- (123) Evrard, M.; Combes, T.; Maldonado, A.; Désévéday, F.; Gadret, G.; Strutyński, C.; Jules, J. C.; Brachais, C. H.; Smektala, F. TeO₂-ZnO-La₂O₃ Tellurite Glass Purification for Mid-Infrared Optical Fibers Manufacturing. *Opt. Mater. Express* **2022**, *12* (1), 136. <https://doi.org/10.1364/OME.438588>.
- (124) Jiang, X.; Lousteau, J.; Shen, S.; Jha, A. Fluorogermanate Glass with Reduced Content of OH-Groups for Infrared Fiber Optics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355* (37–42), 2015–2019. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.069>.
- (125) Bayya, S. S.; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D. Optical Transmission of BGG Glass Material. US 20050159289A1, 2005.
- (126) Wang, P. F.; Li, W. N.; Peng, B.; Lu, M. Effect of Dehydration Techniques on the Fluorescence Spectral Features and OH Absorption of Heavy Metals Containing Fluoride Tellurite Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, *358* (4), 788–793. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.029>.
- (127) Wang, P.; Bei, J.; Ahmed, N.; Ng, A. K. L.; Eborndorff-Heidepriem, H. Development of Low-loss Lead-germanate Glass for Mid-infrared Fiber Optics: I. Glass Preparation Optimization. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104* (2), 860–876. <https://doi.org/10.1111/jace.17503>.
- (128) Yue, J.; Xue, T.; Huang, F.; Liao, M.; Ohishi, Y. Thermally Stable Mid-Infrared Fluorotellurite Glass with Low OH Content. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, *408*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.006>.
- (129) Lin, A.; Zhang, A.; Bushong, E. J.; Toulouse, J. Solid-Core Tellurite Glass Fiber for Infrared and Nonlinear Applications. *Opt. Express* **2009**, *17* (19), 16716. <https://doi.org/10.1364/OE.17.016716>.
- (130) Maaoui, A.; Haouari, M.; Bel Haj Mohamed, N.; Ben Ouada, H.; Bulou, A. Removal of Hydroxyl Groups from Er³⁺/Yb³⁺ Codoped Fluorotellurite Glasses. *Materials Research Bulletin* **2017**, *93*, 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.020>.
- (131) Dorofeev, V. V.; Moiseev, A. N.; Churbanov, M. F.; Kotereva, T. V.; Chilyasov, A. V.; Kraev, I. A.; Pimenov, V. G.; Ketkova, L. A.; Dianov, E. M.; Plotnichenko, V. G.; Kosolapov, A. F.; Koltashev, V. V. Production and Properties of High Purity TeO₂-WO₃-(La₂O₃, Bi₂O₃) and TeO₂-ZnO-Na₂O-Bi₂O₃ Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357* (11–13), 2366–2370. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.022>.
- (132) Dorofeev, V. V.; Moiseev, A. N.; Churbanov, M. F.; Snopatin, G. E.; Chilyasov, A. V.; Kraev, I. A.; Lobanov, A. S.; Kotereva, T. V.; Ketkova, L. A.; Pushkin, A. A.; Gerasimenko, V. V.; Plotnichenko, V. G.; Kosolapov, A. F.; Dianov, E. M. High-Purity TeO₂-WO₃-(La₂O₃, Bi₂O₃) Glasses for Fiber-Optics. *Optical Materials* **2011**, *33* (12), 1911–1915. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.03.032>.
- (133) Feng, X.; Shi, J.; Segura, M.; White, N. M.; Kannan, P.; Loh, W. H.; Calvez, L.; Zhang, X.; Brilland, L. Halo-Tellurite Glass Fiber with Low OH Content for 2-5 μm Mid-Infrared Nonlinear Applications. *Opt. Express* **2013**, *21* (16), 18949. <https://doi.org/10.1364/OE.21.018949>.
- (134) Lin, A.; Rysanyanskiy, A.; Toulouse, J. Fabrication and Characterization of a Water-Free Mid-Infrared Fluorotellurite Glass. *Opt. Lett.* **2011**, *36* (5), 740. <https://doi.org/10.1364/OL.36.000740>.
- (135) Boulon, G. Luminescence cristalline appliquée aux sources lasers. **2016**.
- (136) Solé, J. G.; Bausá, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, 1st ed.; Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470016043>.
- (137) Sugano, S.; Tanabe, Y.; Kamimura, H. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals.
- (138) Dammak, M.; Maalej, R.; Kamoun, M.; Deschanvres, J.-L. Crystal Field Analysis of Erbium Doped Yttrium Oxide Thin Films in C₂ and C_{3i} Sites. *phys. stat. sol. (b)* **2003**, *239* (1), 193–202. <https://doi.org/10.1002/pssb.200301822>.
- (139) Laporte, O. Die Struktur des Eisenspektrums. *Z. Physik* **1924**, *23* (1), 135–175. <https://doi.org/10.1007/BF01327582>.

- (140) Moncorgé, R. Matériaux luminescents : techniques de caractérisation optique et spectroscopique. *Optique Photonique* **2015**. <https://doi.org/10.51257/a-v1-e6327>.
- (141) Jackson, S. Energy Transfer Processes in Rare-Earth-Doped Glass Fiber. In *Mid-Infrared Fiber Photonics*; Elsevier, 2022; pp 305–331. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818017-4.00004-5>.
- (142) Wei, C.; Xu, D.; Yang, Z.; Jia, Y.; Li, X.; Sun, J. Luminescence and Energy Transfer of Tm³⁺ and Dy³⁺ Co-Doped Na₃ ScSi₂ O₇ Phosphors. *RSC Adv.* **2019**, *9* (48), 27817–27824. <https://doi.org/10.1039/C9RA04727A>.
- (143) Il'ichev, N. N. Principles of Solid-State Lasers. In *Handbook of Solid-State Lasers*; Elsevier, 2013; pp 171–192. <https://doi.org/10.1533/9780857097507.2.171>.
- (144) Nufern, B. S.; Dong, L. Fiber Lasers. In *Handbook of Solid-State Lasers*; Elsevier, 2013; pp 403–462. <https://doi.org/10.1533/9780857097507.2.403>.
- (145) Wayne, R. A Reinterpretation of Stimulated Emission as Spontaneous Emission Under Non Thermodynamic Equilibrium Conditions. **2016**.
- (146) Agrawal, G. P. Fiber Lasers. In *Applications of Nonlinear Fiber Optics*; Elsevier, 2021; pp 193–254. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817040-3.00011-0>.
- (147) Wandera, C. Fiber Lasers in Material Processing. In *Fiber Laser*; Paul, M. C., Ed.; InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/62014>.
- (148) *Laser Photodissociation and Spectroscopy of Mass-Separated Biomolecular Ions*; Polfer, N. C., Dugourd, P., Eds.; Lecture Notes in Chemistry; Springer International Publishing: Cham, 2013; Vol. 83. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-01252-0>.
- (149) Svelto, O. *Principles of Lasers*; Springer US: Boston, MA, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1302-9>.
- (150) Poulain, M.; Cozic, S.; Adam, J. L. Fluoride Glass and Optical Fiber Fabrication. In *Mid-Infrared Fiber Photonics*; Elsevier, 2022; pp 47–109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818017-4.00009-4>.
- (151) Poulain, M.; Cozic, S.; Adam, J. L. Fluoride Glass and Optical Fiber Fabrication. In *Mid-Infrared Fiber Photonics*; Elsevier, 2022; pp 47–109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818017-4.00009-4>.
- (152) Ohsawa, K.; Shibata, T. Preparation and Characterization of ZrF₄-BaF₂-LaF₃-NaF-AlF₃ Glass Optical Fibers. *J. Lightwave Technol.* **1984**, *2* (5), 602–606. <https://doi.org/10.1109/JLT.1984.1073686>.
- (153) Szebesta, D.; Davey, S. T.; Williams, J. R.; Moore, M. W. OH Absorption in the Low Loss Window of ZBLAN(P) Glass Fibre. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, *161*, 18–22. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90661-G](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90661-G).
- (154) Harrington, J. A. *Infrared Fibers and Their Applications*; SPIE Optical Engineering Press: Bellingham, Wash, 2004.
- (155) Ebdorff-Heidepriem, H. Glasses for Infrared Fibre Applications. In *39th European Conference and Exhibition on Optical Communication (ECOC 2013)*; Institution of Engineering and Technology: London, UK, 2013; pp 170–172. <https://doi.org/10.1049/cp.2013.1329>.
- (156) Lezal, D. CHALCOGENIDE GLASSES - SURVEY AND PROGRESS. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2003**, *5* (1), 23–34.
- (157) Wang, Y.; Dai, S. Mid-Infrared Supercontinuum Generation in Chalcogenide Glass Fibers: A Brief Review. *PhotoniX* **2021**, *2* (1), 9. <https://doi.org/10.1186/s43074-021-00031-3>.
- (158) J. S. Sanghera, L. B. Shaw, L. E. B. Development and Infrared Applications of Chalcogenide Glass Optical Fibers. *Fiber and Integrated Optics* **2000**, *19* (3), 251–274. <https://doi.org/10.1080/01468030050058811>.
- (159) *Specialty Optical Fibers Handbook*; Méndez, A., Morse, T. F., Eds.; Academic Press: Amsterdam ; Boston, 2007.
- (160) Zhu, X.; Peyghambarian, N. High-Power ZBLAN Glass Fiber Lasers: Review and Prospect. *Advances in Optoelectronics* **2010**, *2010*, 1–23. <https://doi.org/10.1155/2010/501956>.
- (161) Lezal, D.; Pedlikova, J.; Kostka, P.; Bludska, J.; Poulain, M.; Zavadil, J. Heavy Metal Oxide Glasses: Preparation and Physical Properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *284* (1–3), 288–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00425-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00425-2).

- (162) Dumbaugh, W. H.; Lapp, J. C. Heavy-Metal Oxide Glasses. *J American Ceramic Society* **1992**, *75* (9), 2315–2326. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05581.x>.
- (163) Kassab, L. R. P.; Bell, M. J. V. Rare-Earth-Doped Germanate and Tellurite Glasses: Laser, Waveguide, and Ultrafast Device Applications. In *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*; Elsevier, 2018; pp 263–289. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813840-3.00008-9>.
- (164) Stambouli, W.; Elhouichet, H.; Ferid, M. Study of Thermal, Structural and Optical Properties of Tellurite Glass with Different TiO₂ Composition. *Journal of Molecular Structure* **2012**, *1028*, 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.06.027>.
- (165) Monteiro, G.; Santos, L. F.; Pereira, J. C. G.; Almeida, R. M. Optical and Spectroscopic Properties of Germanotellurite Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357* (14), 2695–2701. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.062>.
- (166) Tong, H. T.; Nishiharaguchi, N.; Suzuki, T.; Ohishi, Y. Mid-Infrared Transmission by a Tellurite Hollow Core Optical Fiber. *Opt. Express* **2019**, *27* (21), 30576. <https://doi.org/10.1364/OE.27.030576>.
- (167) Kedenburg, S.; Strutynski, C.; Kibler, B.; Froidevaux, P.; Désévéday, F.; Gadret, G.; Jules, J.-C.; Steinle, T.; Mörz, F.; Steinmann, A.; Giessen, H.; Smektala, F. High Repetition Rate Mid-Infrared Supercontinuum Generation from 13 to 53 Mm in Robust Step-Index Tellurite Fibers. *J. Opt. Soc. Am. B* **2017**, *34* (3), 601. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.34.000601>.
- (168) Evrard, M.; Combes, T.; Maldonado, A.; Désévéday, F.; Gadret, G.; Strutynski, C.; Jules, J. C.; Brachais, C. H.; Smektala, F. TeO₂-ZnO-La₂O₃ Tellurite Glass Purification for Mid-Infrared Optical Fibers Manufacturing. *Opt. Mater. Express* **2022**, *12* (1), 136. <https://doi.org/10.1364/OME.438588>.
- (169) Li, K.; Zhang, G.; Hu, L. Watt-Level ~2 Mm Laser Output in Tm³⁺-Doped Tungsten Tellurite Glass Double-Cladding Fiber. *3*.
- (170) Ebendorff-Heidepriem, H.; Wang, P. Oxide Glass and Optical Fiber Fabrication. In *Mid-Infrared Fiber Photonics*; Elsevier, 2022; pp 111–176. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818017-4.00001-X>.
- (171) Micoulaut, M.; Cormier, L.; Henderson, G. S. The Structure of Amorphous, Crystalline and Liquid GeO₂. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18* (45), R753–R784. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/45/R01>.
- (172) Miyashita, T.; Manabe, T. Infrared Optical Fibers. *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **1982**, *30* (10), 1420–1438. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1982.1131275>.
- (173) Munasinghe, H. T.; Winterstein-Beckmann, A.; Schiele, C.; Manzani, D.; Wondraczek, L.; Afshar V., S.; Monro, T. M.; Ebendorff-Heidepriem, H. Lead-Germanate Glasses and Fibers: A Practical Alternative to Tellurite for Nonlinear Fiber Applications. *Opt. Mater. Express* **2013**, *3* (9), 1488. <https://doi.org/10.1364/OME.3.001488>.
- (174) Lincoln, J. R.; Mackechnie, C. J.; Wang, J.; Brocklesby, W. S.; Deol, R. S.; Pearson, A.; Hanna, D. C.; Payne, D. N. New Class of Fibre Laser Based on Lead-Germanate Glass. *Electronics Letters* **1992**, *28* (11), 1021–1022. <https://doi.org/10.1049/el:19920648>.
- (175) Jiang, X.; Lousteau, J.; Jha, A. The Structural, Thermal, and Optical Analyses of Multicomponent Germanium Oxide Glasses for Engineering Mid-Infrared Fiber Chemical Sensing: The Structural, Thermal and Optical Analyses of Multicomponent GeO₂ Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93* (10), 3259–3266. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03913.x>.
- (176) Wang, P.; Bei, J.; Ahmed, N.; Ng, A. K. L.; Ebendorff-Heidepriem, H. Development of Low-loss Lead-germanate Glass for Mid-infrared Fiber Optics: I. Glass Preparation Optimization. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104* (2), 860–876. <https://doi.org/10.1111/jace.17503>.
- (177) Wang, P.; Ng, A. K. L.; Dowler, A.; Ebendorff-Heidepriem, H. Development of Low-loss Lead-germanate Glass for Mid-infrared Fiber Optics: II. Preform Extrusion and Fiber Fabrication. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104* (2), 833–850. <https://doi.org/10.1111/jace.17518>.
- (178) Bayya, S. S.; Chin, G. D.; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D. VIS-IR Transmitting BGG Glass Windows; Tustison, R. W., Ed.; Orlando, FL, 2003; p 208. <https://doi.org/10.1117/12.487723>.
- (179) Jewell, J. M. Alkaline Earth Gallogermanate Glasses. *KEM* **1994**, *94–95*, 317–344. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.94-95.317>.

- (180) He, X.; Xu, S.; Li, C.; Yang, C.; Yang, Q.; Mo, S.; Chen, D.; Yang, Z. 195 Mm kHz-Linewidth Single-Frequency Fiber Laser Using Self-Developed Heavily Tm³⁺-Doped Germanate Glass Fiber. *Opt. Express* **2013**, *21* (18), 20800. <https://doi.org/10.1364/OE.21.020800>.
- (181) Kochanowicz, M.; Zmojda, J.; Miluski, P.; Baranowska, A.; Leich, M.; Schwuchow, A.; Jäger, M.; Kuwik, M.; Pisarska, J.; Pisarski, W. A.; Dorosz, D. Tm³⁺/Ho³⁺ Co-Doped Germanate Glass and Double-Clad Optical Fiber for Broadband Emission and Lasing above 2 Mm. *Opt. Mater. Express* **2019**, *9* (3), 1450. <https://doi.org/10.1364/OME.9.001450>.
- (182) Skopak, T.; Kroeker, S.; Levin, K.; Dussauze, M.; Méreau, R.; Ledemi, Y.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Messaddeq, Y. Structure and Properties of Gallium-Rich Sodium Germano-Gallate Glasses. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (2), 1370–1378. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08632>.
- (183) Merzbacher, C. I.; McKeown, D. A. X-Ray Absorption Analysis of Ge and Ga Environments in Ba-Gallogermanate Glasses. *MRS Proc.* **1993**, *307*, 69. <https://doi.org/10.1557/PROC-307-69>.
- (184) McKeown, D. M.; Merzbacher, C. I. Raman Spectroscopic Studies of BaO||Ga2O3||GeO2 Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *183* (1–2), 61–72. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00648-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00648-2).
- (185) Guérineau, T.; Fargues, A.; Petit, Y.; Fargin, E.; Cardinal, T. The Influence of Potassium Substitution for Barium on the Structure and Property of Silver-Doped Germano-Gallate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, *566*, 120889. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120889>.
- (186) Skopak, T.; Calzavara, F.; Ledemi, Y.; Célarié, F.; Allix, M.; Véron, E.; Dussauze, M.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Messaddeq, Y. Properties, Structure and Crystallization Study of Germano-Gallate Glasses in the Ga2O3-GeO2-BaO-K2O System. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, *514*, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.028>.
- (187) Jewell, J. M.; Busse, L. E.; Crahan, K. K.; Harbison, B. B.; Aggarwal, I. D. Optical Properties of BaO-Ga2O3-GeO2 Glasses for Fiber and Bulk Optical Applications; Marker III, A. J., Ed.; San Diego, CA, 1994; pp 154–163. <https://doi.org/10.1117/12.190944>.
- (188) Higby, P. L.; Merzbacher, C. I.; Aggarwal, I. D.; Friebele, E. J. Gallogermanate Glasses As Near IR Optical Waveguides. *MRS Proc.* **1991**, *244*, 115. <https://doi.org/10.1557/PROC-244-115>.
- (189) Bayya, S. S.; Harbison, B. B.; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D. BaO||Ga2O3||GeO2 Glasses with Enhanced Properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, *212* (2–3), 198–207. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00658-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00658-8).
- (190) Jewell, J. M.; Higby, P. L.; Aggarwal, I. D. Properties of BaO-R2O3- Ga2O3-GeO2 (R = Y, Al, La, and Gd) Glasses. *J American Ceramic Society* **1994**, *77* (3), 697–700. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05351.x>.
- (191) Calzavara, F.; Allix, M.; Dussauze, M.; Jubera, V.; Nalin, M.; Cardinal, T.; Fargin, E. Glass Forming Regions, Structure and Properties of Lanthanum Barium Germanate and Gallate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, *571*, 121064. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121064>.
- (192) Wen, X.; Tang, G.; Wang, J.; Chen, X.; Qian, Q.; Yang, Z. Tm³⁺ Doped Barium Gallo-Germanate Glass Single-Mode Fibers for 20 Mm Laser. *Opt. Express* **2015**, *23* (6), 7722. <https://doi.org/10.1364/OE.23.007722>.
- (193) Cai, M.; Wei, T.; Zhou, B.; Tian, Y.; Zhou, J.; Xu, S.; Zhang, J. Analysis of Energy Transfer Process Based Emission Spectra of Erbium Doped Germanate Glasses for Mid-Infrared Laser Materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *626*, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.077>.
- (194) Jianfeng Wu; Shibin Jiang; Tao Luo; Jihong Geng; Peyghambarian, N.; Barnes, N. P. Efficient Thulium-Doped 2-/Spl Mu/m Germanate Fiber Laser. *IEEE Photon. Technol. Lett.* **2006**, *18* (2), 334–336. <https://doi.org/10.1109/LPT.2005.861970>.
- (195) Yoshimoto, K.; Masuno, A.; Ueda, M.; Inoue, H.; Yamamoto, H.; Kawashima, T. Low Phonon Energies and Wideband Optical Windows of La2O3-Ga2O3 Glasses Prepared Using an Aerodynamic Levitation Technique. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 45600. <https://doi.org/10.1038/srep45600>.
- (196) Koepke, C.; Środa, M.; Marczevska, A.; Wisniewski, K.; Pichniarczyk, P. Studies of the Spectroscopic Properties of Lead–Gallium Oxyfluoride (LGOF) Glasses and Glass–Ceramics Activated by Pr³⁺ Ions. *Journal of Luminescence* **2016**, *179*, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2016.06.037>.

- (197) Journal of Non-Crystalline Solids 175 (1994) 211-223 Neutron and X-Ray Diffraction Studies of PbO-Ga₂O₃ and Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses. Pdf.
- (198) Lapp, J. C.; Dumbaugh, W. H. Gallium Oxide Glasses. *KEM* **1994**, 94–95, 257–278. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.94-95.257>.
- (199) Skopak, T.; Serment, B.; Ledemi, Y.; Dussauze, M.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Messaddeq, Y. Structure-Properties Relationship Study in Niobium Oxide Containing GaO_{3/2}-LaO_{3/2}-KO_{1/2} Gallate Glasses. *Materials Research Bulletin* **2019**, 112, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.007>.
- (200) Zhong, J.; Bray, P. J. Determination of Gallium Coordination in Cesium Gallate Glasses by High-Resolution Pulsed NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, 94 (1), 122–132. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80265-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80265-X).
- (201) Fukumi, K.; Sakka, S. Structure of Alkali or Alkaline Earth Metal Gallate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, 95–96, 193–200. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80110-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80110-2).
- (202) Skopak, T.; Hee, P.; Ledemi, Y.; Dussauze, M.; Kroeker, S.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Messaddeq, Y. Mixture Experimental Design Applied to Gallium-Rich GaO_{3/2}-GeO₂-NaO_{1/2} Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017**, 455, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.030>.
- (203) Yoshimoto, K.; Masuno, A.; Sato, I.; Ezura, Y.; Inoue, H.; Ueda, M.; Mizuguchi, M.; Yanaba, Y.; Kawashima, T.; Oya, T.; Onodera, Y.; Kohara, S.; Ohara, K. Principal Vibration Modes of the La₂O₃-Ga₂O₃ Binary Glass Originated from Diverse Coordination Environments of Oxygen Atoms. *J. Phys. Chem. B* **2020**, 124 (24), 5056–5066. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02147>.
- (204) Hee, P. Exploration de Nouvelles Générations de Verres de Gallates Pour La Photonique. 248.
- (205) Zaiter, R.; Skopak, T.; Ledemi, Y.; Dussauze, M.; Adamietz, F.; Fargin, E.; Messaddeq, Y.; Danto, S.; Cardinal, T. Effect of Potassium or Yttrium Introduction in Yb³⁺-Doped Germano-Gallate Glasses on the Structural, Luminescence Properties and Fiber Processing. *Optical Materials* **2022**, 125, 112070. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112070>.
- (206) Niu, Y.-F.; Guin, J.-P.; Abdelouas, A.; Rouxel, T.; Troles, J. Durability of an As₂S₃ Chalcogenide Glass: Optical Properties and Dissolution Kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, 357 (3), 932–938. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.020>.
- (207) Tang, Z.; Shiryaev, V. S.; Furniss, D.; Sojka, L.; Sujecki, S.; Benson, T. M.; Seddon, A. B.; Churbanov, M. F. Low Loss Ge-As-Se Chalcogenide Glass Fiber, Fabricated Using Extruded Preform, for Mid-Infrared Photonics. *Opt. Mater. Express* **2015**, 5 (8), 1722. <https://doi.org/10.1364/OME.5.001722>.
- (208) El-Mallawany, R. A. H. *Tellurite Glasses Handbook*, 0 ed.; CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/b11295>.
- (209) Rhonehouse, D. L.; Zong, J.; Nguyen, D.; Thapa, R.; Wiersma, K.; Smith, C.; Chavez-Pirson, A. Low Loss, Wide Transparency, Robust Tellurite Glass Fibers for Mid-IR (2 - 5 Mm) Applications; Titterton, D. H., Richardson, M. A., Grasso, R. J., Ackermann, H., Bohn, W. L., Eds.; Dresden, Germany, 2013; p 88980D. <https://doi.org/10.1117/12.2033925>.
- (210) Bürger, H.; Kneipp, K.; Hobert, H.; Vogel, W.; Kozhukharov, V.; Neov, S. Glass Formation, Properties and Structure of Glasses in the TeO₂-ZnO System. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, 151 (1–2), 134–142. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(92\)90020-K](https://doi.org/10.1016/0022-3093(92)90020-K).
- (211) Strutynski, C.; Calzavara, F.; Guérineau, T.; Loi, L.; Laberdesque, R.; Rampnoux, J.-M.; Morency, S.; Ledemi, Y.; Petit, Y.; Dussauze, M.; Désévéday, F.; Smektala, F.; Danto, S.; Canioni, L.; Messaddeq, Y.; Fargin, E.; Cardinal, T. Heavy-Oxide Glasses with Superior Mechanical Assets for Nonlinear Fiber Applications in the Mid-Infrared. *Opt. Mater. Express* **2021**, 11 (5), 1420. <https://doi.org/10.1364/OME.417699>.
- (212) Falci, R. F.; Guérineau, T.; Delarosbil, J.-L.; Messaddeq, Y. Spectroscopic Properties of Gallium-Rich Germano-Gallate Glasses Doped with Tm³⁺. *Journal of Luminescence* **2022**, 249, 119014. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119014>.
- (213) Lin, H.; Wang, X. Y.; Li, C. M.; Yang, H. X.; Pun, E. Y. B.; Tanabe, S. Near-Infrared Emissions and Quantum Efficiencies in Tm³⁺-Doped Heavy Metal Gallate Glasses for S- and U-Band Amplifiers and 1.8 μm Infrared Laser. *Journal of Luminescence* **2008**, 128 (1), 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.05.015>.

- (214) Zaiter, R.; Dussauze, M.; Nalin, M.; Fargin, E.; Adamietz, F.; Danto, S.; Toulemonde, O.; Cardinal, T. Thermal and Structural Modification in Transparent and Magnetic Gallogermanate Glasses Induced by Gd₂O₃. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, 912, 165181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165181>.
- (215) Hwa, L. G.; Chang, Y. R.; Chao, W. C. Infrared Spectra of Lanthanum Gallogermanate Glasses. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 85 (1), 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.12.021>.
- (216) Bansal, N.; Khan, S.; Sharma, G.; Rajni, Kumar, D.; Singh, K. Alkali Field Strength Effects on Optical, Dielectric, and Conducting Properties of Calcium Borosilicate Glasses. *Ceramics International* **2023**, 49 (2), 2998–3006. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.284>.
- (217) Mahdy, E. A.; Ibrahim, S. Influence of Y₂O₃ on the Structure and Properties of Calcium Magnesium Aluminosilicate Glasses. *Journal of Molecular Structure* **2012**, 1027, 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.05.055>.
- (218) Xiao, Z. H.; Lu, A. X.; Zuo, C. G. Structure and Property of Multicomponent Germanate Glass Containing Y₂O₃. *Advances in Applied Ceramics* **2009**, 108 (6), 325–331. <https://doi.org/10.1179/174367608X372899>.
- (219) Kang, J.; Wang, J.; Lou, X.; Khater, G. A.; Hou, Y.; Tang, F.; Yue, Y. Effect of Y₂O₃ Content on the Crystallization Behaviors and Physical Properties of Glasses Based on MgO-Al₂O₃-SiO₂ System. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, 497, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.029>.
- (220) Dorofeev, V. V.; Moiseev, A. N.; Churbanov, M. F.; Kotereva, T. V.; Chilyasov, A. V.; Kraev, I. A.; Pimenov, V. G.; Ketkova, L. A.; Dianov, E. M.; Plotnichenko, V. G.; Kosolapov, A. F.; Koltashev, V. V. Production and Properties of High Purity TeO₂-WO₃-(La₂O₃, Bi₂O₃) and TeO₂-ZnO-Na₂O-Bi₂O₃ Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, 357 (11–13), 2366–2370. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.022>.
- (221) Martin, R. M.; Galeener, F. L. Correlated Excitations and Raman Scattering in Glasses. *Phys. Rev. B* **1981**, 23 (6), 3071–3081. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.3071>.
- (222) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed.; Wiley: Hoboken, N.J, 2009.
- (223) Lipinska-Kalita, K. E. FF INFRARED AND LASER RAMAN SPECTROSCOPY OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE GERMANATES. 8.
- (224) Alvarado-Rivera, J.; Rodríguez-Carvajal, D. A.; Acosta-Enríquez, M. del C.; Manzanares-Martínez, M. B.; Álvarez, E.; Lozada-Morales, R.; Díaz, G. C.; de Leon, A.; Zayas, M. E. Effect of CeO₂ on the Glass Structure of Sodium Germanate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, 97 (11), 3494–3500. <https://doi.org/10.1111/jace.13202>.
- (225) Kamitsos, E. I.; Yiannopoulos, Y. D.; Karakassides, M. A.; Chryssikos, G. D.; Jain, H. Raman and Infrared Structural Investigation of x Rb₂O·(1 - x) GeO₂ Glasses. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (28), 11755–11765. <https://doi.org/10.1021/jp960434+>.
- (226) Fukumi, K.; Sakka, S. Raman Spectroscopic Study of the Structural Role of Alkaline Earth Ions in Alkaline Earth Gallate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, 94 (2), 251–260. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80295-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80295-8).
- (227) Skopak, T.; Kroeker, S.; Levin, K.; Dussauze, M.; Méreau, R.; Ledemi, Y.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Messaddeq, Y. Structure and Properties of Gallium-Rich Sodium Germano-Gallate Glasses. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (2), 1370–1378. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08632>.
- (228) Edén, M. Update on ²⁷Al NMR Studies of Aluminosilicate Glasses. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Elsevier, 2020; Vol. 101, pp 285–410. <https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2020.07.002>.
- (229) Stebbins, J. F.; Farnan, I. Effects of High Temperature on Silicate Liquid Structure: A Multinuclear NMR Study. *Science* **1992**, 255 (5044), 586–589. <https://doi.org/10.1126/science.255.5044.586>.
- (230) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. Al Coordination and Speciation in Calcium Aluminosilicate Glasses: Effects of Composition Determined by ²⁷Al MQ-MAS NMR and Raman Spectroscopy. *Chemical Geology* **2006**, 229 (1–3), 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.019>.

- (231) Lee, S. K.; Stebbins, J. F. The Distribution of Sodium Ions in Aluminosilicate Glasses: A High-Field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, 67 (9), 1699–1709. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00026-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00026-7).
- (232) Mazzara, C.; Jupille, J.; Flank, A.-M.; Lagarde, P. Stereochemical Order around Sodium in Amorphous Silica. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (15), 3438–3445. <https://doi.org/10.1021/jp9924474>.
- (233) Phillips, M. The Structures of the Ordered Synthetic Feldspars SrGa₂Si₂O₈, BaGa₂Si₂O₈ and And. 7.
- (234) O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Germanate Zeolites: Contrasting the Behavior of Germanate and Silicate Structures Built from Cubic T₈O₂₀ Units (T=Ge or Si). *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (10), 2796–2801. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19991001\)5:10<2796::AID-CHEM2796>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19991001)5:10<2796::AID-CHEM2796>3.0.CO;2-6).
- (235) Calleri, M.; Gazzoni, G. The Structures of (Sr,Ba)[(Al,Ga)₂(Si,Ge)₂O₈]. III. The Crystal Structures of the Paracelsian-like Modifications of Synthetic SrGa₂Ge₂O₈ and BaGa₂Ge₂O₈. *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1976**, 32 (4), 1196–1205. <https://doi.org/10.1107/S0567740876004937>.
- (236) Takahashi, Y.; Kitamura, K.; Inoue, S.; Benino, Y.; Fujiwara, T.; Komatsu, T. Crystallization and Raman Spectra of Langasite-Type Phases in Glasses of La₃Ga₅GeO₁₄-Ba₃Ga₂Ge₄O₁₄ System. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44 (9S), 7177. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.7177>.
- (237) Ludekens, W. L. W. The Preparation of Orthogermanates by Sintering Reactions: Some New Germanates of the Type A₂GeO₄. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1956**, 3 (5), 281–284. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(56\)80036-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(56)80036-5).
- (238) Ozima, M.; Susaki, J.-I.; Akimoto, S.-I.; Shimizu, Y. The System BaO-GeO₂ at High Pressures and Temperatures, with Special Reference to High-Pressure Transformations in BaGeO₃, BaGe₂O₅, and Ba₂Ge₅O₁₂. *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 44 (3), 307–317. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90378-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90378-4).
- (239) Ozima, M. Structure of High-Pressure Phases of Barium Germanium Oxide, BaGe₂O₅. *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1985**, 41 (7), 1003–1007. <https://doi.org/10.1107/S0108270185006357>.
- (240) Redhammer, G. J.; Roth, G.; Amthauer, G. Yttrium Pyrogermanate, Y₂Ge₂O₇. *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **2007**, 63 (10), i93–i95. <https://doi.org/10.1107/S0108270107042825>.
- (241) Rivera-Muñoz, E. M.; Bucio, L. Rietveld Refinement of Y₂GeO₅. *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2009**, 65 (8), i60–i60. <https://doi.org/10.1107/S1600536809026579>.
- (242) Dittmer, M.; Yamamoto, C. F.; Bocker, C.; Rüssel, C. Crystallization and Mechanical Properties of MgO/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂ Glass-Ceramics with and without the Addition of Yttria. *Solid State Sciences* **2011**, 13 (12), 2146–2153. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.09.005>.
- (243) Zheng, Q.; Liu, Y.; Li, M.; Liu, Z.; Hu, Y.; Zhang, X.; Deng, W.; Wang, M. Crystallization Behavior and IR Structure of Yttrium Aluminosilicate Glasses. *Journal of the European Ceramic Society* **2020**, 40 (2), 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.09.044>.
- (244) Murthy, M. K. Properties and Structure of Glasses in the System M₂O-Ga₂O₃-GeO₂ (M=Li, Na, K). 4.
- (245) Verweij, H.; Buster, J. H. J. M. The Structure of Lithium, Sodium and Potassium Germanate Glasses, Studied by Raman Scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1979**, 34 (1), 81–99. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90008-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90008-5).
- (246) Henderson, G. S.; Soltay, L. G.; Wang, H. M. Q Speciation in Alkali Germanate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, 356 (44–49), 2480–2485. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.023>.
- (247) Aouji, S.; Guérineau, T.; Zaiter, R.; Fargin, E.; Messaddeq, Y.; Cardinal, T. The Key Role of Yttrium Oxide on Devitrification Resilience of Barium Gallo-Germanate Glasses: Physicochemical Properties and Crystallization Study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2023**, 619, 122546. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122546>.
- (248) Florian, P.; Sadiki, N.; Massiot, D.; Coutures, J. P. ²⁷Al NMR Study of the Structure of Lanthanum- and Yttrium-Based Aluminosilicate Glasses and Melts. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111 (33), 9747–9757. <https://doi.org/10.1021/jp072061q>.
- (249) Wilding, M. C.; Benmore, C. J.; McMillan, P. F. A Neutron Diffraction Study of Yttrium- and Lanthanum-Aluminate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, 297 (2–3), 143–155. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00933-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00933-4).

- (250) Welch, R. S.; Astle, S.; Youngman, R. E.; Mauro, J. C. High-coordinated Alumina and Oxygen Triclusters in Modified Aluminosilicate Glasses. *Int J of Appl Glass Sci* **2022**, *13* (3), 388–401. <https://doi.org/10.1111/ijag.16565>.
- (251) Schaller, T.; Stebbins, J. F. The Structural Role of Lanthanum and Yttrium in Aluminosilicate Glasses: A ^{27}Al and ^{17}O MAS NMR Study. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (52), 10690–10697. <https://doi.org/10.1021/jp982387m>.
- (252) Christie, J. K.; Tilocca, A. Aluminosilicate Glasses As Yttrium Vectors for in Situ Radiotherapy: Understanding Composition-Durability Effects through Molecular Dynamics Simulations. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (12), 3725–3734. <https://doi.org/10.1021/cm100847p>.
- (253) Du, J. Molecular Dynamics Simulations of the Structure and Properties of Low Silica Yttrium Aluminosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, *92* (1), 87–95. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02853.x>.
- (254) Sakka, S. Structure and Properties of Ga_2O_3 Based Glasses. *Transactions of the Indian Ceramic Society* **1996**, *55* (2), 35–41. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1996.10804746>.
- (255) Sakka, S.; Kozuka, H.; Fukumi, K.; Miyaji, F. Structures of Gallate, Aluminate and Titanate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, *123* (1–3), 176–181. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90783-I](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90783-I).
- (256) Shelby, J. E. Lead Galliate Glasses. *J American Ceramic Society* **1988**, *71* (5), C-254–C-256. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05072.x>.
- (257) Sipos, P.; Megyes, T.; Berkesi, O. The Structure of Gallium in Strongly Alkaline, Highly Concentrated Gallate Solutions—a Raman and ^{71}Ga -NMR Spectroscopic Study. *J Solution Chem* **2008**, *37* (10), 1411–1418. <https://doi.org/10.1007/s10953-008-9314-y>.
- (258) Fukumi, K.; Sakka, S. Structure of Alkali or Alkaline Earth Niobium Gallate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, *110* (1), 61–68. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90182-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90182-8).
- (259) Stebbins, J. F.; Oglesby, J. V.; Kroeker, S. Oxygen Triclusters in Crystalline CaAl_4O_7 (Grossite) and in Calcium Aluminosilicate Glasses: ^{17}O NMR. *American Mineralogist* **2001**, *86* (10), 1307–1311. <https://doi.org/10.2138/am-2001-1019>.
- (260) Stebbins, J. F.; Xu, Z. NMR Evidence for Excess Non-Bridging Oxygen in an Aluminosilicate Glass. *Nature* **1997**, *390* (6655), 60–62. <https://doi.org/10.1038/36312>.
- (261) Baltisberger, J. H.; Xu, Z.; Stebbins, J. F.; Wang, S. H.; Pines, A. Triple-Quantum Two-Dimensional ^{27}Al Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Aluminosilicate and Aluminate Crystals and Glasses. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (30), 7209–7214. <https://doi.org/10.1021/ja9606586>.
- (262) Hirayama, C.; Camp, F. E. Fluorescence of Fe, Co, and Ni in Reduced Germanate Glass. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115* (12), 1275. <https://doi.org/10.1149/1.2410970>.
- (263) Scholle, K.; Lamrini, S.; Koopmann, P.; Fuhrberg, P. 2 Mm Laser Sources and Their Possible Applications. In *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics*; Pal, B., Ed.; InTech, 2010. <https://doi.org/10.5772/39538>.
- (264) Zhao, Z.; Wu, B.; Wang, X.; Pan, Z.; Liu, Z.; Zhang, P.; Shen, X.; Nie, Q.; Dai, S.; Wang, R. Mid-Infrared Supercontinuum Covering 2.0–16 Mm in a Low-Loss Telluride Single-Mode Fiber: Mid-Infrared Supercontinuum Covering 2.0–16 Mm in a Low-Loss Telluride Single-Mode Fiber. *Laser & Photonics Reviews* **2017**, *11* (2), 1700005. <https://doi.org/10.1002/lpor.201700005>.
- (265) Zhou, P.; Wang, X.; Ma, Y.; Lü, H.; Liu, Z. Review on Recent Progress on Mid-Infrared Fiber Lasers. *Laser Phys.* **2012**, *22* (11), 1744–1751. <https://doi.org/10.1134/S1054660X12110199>.
- (266) Doualan, J. L.; Girard, S.; Haquin, H.; Adam, J. L.; Montagne, J. Spectroscopic Properties and Laser Emission of Tm Doped ZBLAN Glass at 1.8 Mm. *Optical Materials* **2003**, *24* (3), 563–574. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00144-7).
- (267) Jeong, Y.; Sahu, J. K.; Payne, D. N.; Nilsson, J. Ytterbium-Doped Large-Core Fiber Laser with 1.36 kW Continuous-Wave Output Power. *Opt. Express* **2004**, *12* (25), 6088–6092. <https://doi.org/10.1364/OPEX.12.006088>.

- (268) Hemming, A.; Simakov, N.; Haub, J.; Carter, A. A Review of Recent Progress in Holmium-Doped Silica Fibre Sources. *Optical Fiber Technology* **2014**, *20* (6), 621–630. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2014.08.010>.
- (269) Jander, P.; Brocklesby, W. S. Spectroscopy of Yttria-Alumina-Silica Glass Doped with Thulium and Erbium. *IEEE J. Quantum Electron.* **2004**, *40* (5), 509–512. <https://doi.org/10.1109/JQE.2004.826455>.
- (270) Walsh, B. M.; Barnes, N. P. Comparison of Tm : ZBLAN and Tm : Silica Fiber Lasers; Spectroscopy and Tunable Pulsed Laser Operation around 1.9 Mm. *Appl. Phys. B* **2004**, *78* (3–4), 325–333. <https://doi.org/10.1007/s00340-003-1393-2>.
- (271) Podrazky, O.; Kasik, I.; Pospisilova, M.; Matejec, V. Use of Alumina Nanoparticles for Preparation of Erbium-Doped Fibers. In *LEOS 2007 - IEEE Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting Conference Proceedings*; IEEE: Lake Buena Vista, FL, USA, 2007; pp 246–247. <https://doi.org/10.1109/LEOS.2007.4382369>.
- (272) Li, X.; Zhu, X.; Yang, L.; Cui, Y.; Zhou, Z.; Wang, M.; Wang, Z. High-Gain Single-Frequency Tm³⁺-Doped ZBLAN Fiber Amplifier at 2.33 Mm. *Opt. Lett.* **2023**, *48* (2), 502. <https://doi.org/10.1364/OL.480084>.
- (273) Qi, F.; Huang, F.; Lei, R.; Tian, Y.; Zhang, L.; Zhang, J.; Xu, S. Emission Properties of 1.8 and 2.3 Mm in Tm³⁺-Doped Fluoride Glass. *Glass Phys Chem* **2017**, *43* (4), 340–346. <https://doi.org/10.1134/S1087659617040058>.
- (274) Zhu, X.; Peyghambarian, N. High-Power ZBLAN Glass Fiber Lasers: Review and Prospect. *Advances in OptoElectronics* **2010**, *2010*, 1–23. <https://doi.org/10.1155/2010/501956>.
- (275) Wen, X.; Tang, G.; Yang, Q.; Chen, X.; Qian, Q.; Zhang, Q.; Yang, Z. Highly Tm³⁺ Doped Germanate Glass and Its Single Mode Fiber for 2.0 Mm Laser. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 20344. <https://doi.org/10.1038/srep20344>.
- (276) Kuan, P.-W.; Fan, X.; Li, X.; Li, D.; Li, K.; Zhang, L.; Yu, C.; Hu, L. High-Power 204 Mm Laser in an Ultra-Compact Ho-Doped Lead Germanate Fiber. *Opt. Lett.* **2016**, *41* (13), 2899. <https://doi.org/10.1364/OL.41.002899>.
- (277) Wu, J.; Yao, Z.; Zong, J.; Jiang, S. Highly Efficient High-Power Thulium-Doped Germanate Glass Fiber Laser. *Opt. Lett.* **2007**, *32* (6), 638. <https://doi.org/10.1364/OL.32.000638>.
- (278) Feng, X.; Tanabe, S.; Hanada, T. Hydroxyl Groups in Erbium-Doped Germanotellurite Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *281* (1–3), 48–54. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00429-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00429-4).
- (279) Yu, C. The Effect of OH- Groups on the Spectroscopic Properties of Erbium-Doped Tellurite Glasses. *Sci China Ser E* **2005**, *48* (6), 638. <https://doi.org/10.1360/102005-38>.
- (280) Stevic, S.; Aleksic, R.; Backovi, N. Influence of Fluorine on Thermal Properties of Fluorophosphate Glasses. *J American Ceramic Society* **1987**, *70* (10), C-264–C-265. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04894.x>.
- (281) Massera, J.; Haldeman, A.; Jackson, J.; Rivero-Baleine, C.; Petit, L.; Richardson, K. Processing of Tellurite-Based Glass with Low OH Content: Processing of Tellurite-Based Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94* (1), 130–136. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04031.x>.
- (282) Hayashi, M.; Nabeshima, N.; Fukuyama, H.; Nagata, K. Effect of Fluorine on Silicate Network for CaO-CaF₂-SiO₂ and CaO-CaF₂-SiO₂-FeO_x Glasses. *ISIJ International* **2002**, *42* (4), 352–358. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.352>.
- (283) Ahmmad, S. K.; Kondaul, E.; Rahman, S. Effect of F Ions on Physical and Optical Properties of Fluorine Substituted Zinc Arsenic Tellurite Glasses. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2015**, *73*, 012080. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/73/1/012080>.
- (284) Reben, M.; Sroda, M. Influence of Fluorine on Thermal Properties of Lead Oxyfluoride Glass. *J Therm Anal Calorim* **2013**, *113* (1), 77–81. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3047-x>.
- (285) Deng, L.; Zhang, X.; Zhang, M.; Jia, X. Effect of CaF₂ on Viscosity, Structure and Properties of CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ Slag Glass Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *500*, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.08.018>.
- (286) Cao, G.; Lin, F.; Hu, H.; Gan, F. A New Fluorogermanate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *326–327*, 170–176. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00404-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00404-6).

- (287) Boiruchon, D.; Desevedavy, F.; Chenu, S.; Strutynski, C.; Smektala, F.; Gadret, G.; Dussauze, M.; Jubera, V.; Messaddeq, Y.; Cardinal, T.; Danto, S. Investigation of the Na₂O/Ag₂O Ratio on the Synthesis Conditions and Properties of the 80TeO₂-10ZnO-[(10-x)Na₂O-xAg₂O] Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, *525*, 119691. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119691>.
- (288) Zhao, Z.; Ai, B.; Liu, C.; Yin, Q.; Xia, M.; Zhao, X.; Jiang, Y. Er³⁺ Ions-Doped Germano-Gallate Oxyfluoride Glass-Ceramics Containing BaF₂ Nanocrystals. *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98* (7), 2117–2121. <https://doi.org/10.1111/jace.13592>.
- (289) Pisarska, J.; Kowal, M.; Kochanowicz, M.; Zmojda, J.; Dorosz, J.; Dorosz, D.; Pisarski, W. A. Influence of BaF₂ and Activator Concentration on Broadband Near-Infrared Luminescence of Pr³⁺ Ions in Gallo-Germanate Glasses. *Opt. Express* **2016**, *24* (3), 2427. <https://doi.org/10.1364/OE.24.002427>.
- (290) Zhang, S.; Xu, M.; Chen, X.; Zhang, Y.; Calvez, L.; Zhang, X.; Xu, Y.; Huai, Y.; Jin, Y. Enhanced Thermostability, Thermo-Optics, and Thermomechanical Properties of Barium Gallo-Germanium Oxyfluoride Glasses and Glass-Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96* (8), 2461–2466. <https://doi.org/10.1111/jace.12477>.
- (291) Leśniak, M.; Mach, G.; Starzyk, B.; Sadowska, K.; Ragiń, T.; Żmojda, J.; Kochanowicz, M.; Kuwik, M.; Miluski, P.; Jimenez, G. L.; Baranowska, A.; Dorosz, J.; Pisarski, W.; Pisarska, J.; Olejniczak, Z.; Dorosz, D. The Effect of Fluorides (BaF₂, MgF₂, AlF₃) on Structural and Luminescent Properties of Er³⁺-Doped Gallo-Germanate Glass. *Materials* **2022**, *15* (15), 5230. <https://doi.org/10.3390/ma15155230>.
- (292) Aishwarya, K.; Vinitha, G.; Varma, G. S.; Asokan, S.; Manikandan, N. Synthesis and Characterization of Barium Fluoride Substituted Zinc Tellurite Glasses. *Physica B: Condensed Matter* **2017**, *526*, 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.039>.
- (293) Banijamali, S.; Eftekhari Yekta, B.; Rezaie, H.; Marghussian, V. K. Effect of Fluorine Content on Sintering and Crystallisation Behaviour of CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Ceramic System. *Advances in Applied Ceramics* **2008**, *107* (2), 101–105. <https://doi.org/10.1179/174367606X152679>.
- (294) Bueno, L. A.; Messaddeq, Y.; Dias Filho, F. A.; Ribeiro, S. J. L. Study of Fluorine Losses in Oxyfluoride Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351* (52–54), 3804–3808. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.007>.
- (295) Gunha, J. V.; Muniz, R. F.; Somer, A.; Sabino, S. D. R. F.; Dias, D. T.; El-Mallawany, R.; Novatski, A. The Effect of Fluorine Replacement on the Physical Properties of Oxyfluorotellurite Glasses TeO₂-Li₂O-ZnO-ZnF₂. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2023**, *603*, 122083. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122083>.
- (296) Möncke, D.; de Souza, G. B.; Rodrigues, A. M.; Elkholy, H. S.; Othman, H. A.; Moulton, B. J. A.; Kamitsos, E. I.; Rodrigues, A. C. M.; Ehrt, D. NaPO₃-AlF₃ GLASSES: FLUORINE EVAPORATION DURING MELTING AND THE RESULTING VARIATIONS IN STRUCTURE AND PROPERTIES. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* **2018**, *53* (6), 047–1060.
- (297) Liao, G.; Chen, Q.; Xing, J.; Gebavi, H.; Milanese, D.; Fokine, M.; Ferraris, M. Preparation and Characterization of New Fluorotellurite Glasses for Photonics Application. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355* (7), 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.011>.
- (298) Sidek, H. A. A.; Rosmawati, S.; Halimah, M. K.; Matori, K. A.; Talib, Z. A. Effect of AlF₃ on the Density and Elastic Properties of Zinc Tellurite Glass Systems. *Materials* **2012**, *5* (8), 1361–1372. <https://doi.org/10.3390/ma5081361>.
- (299) Nazabal, V.; Todoroki, S.; Nukui, A.; Matsumoto, T.; Suehara, S.; Hondo, T.; Araki, T.; Inoue, S.; Rivero, C.; Cardinal, T. Oxyfluoride Tellurite Glasses Doped by Erbium: Thermal Analysis, Structural Organization and Spectral Properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *325* (1–3), 85–102. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00313-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00313-2).
- (300) Meyneng, T.; Thomas, J.; Ledemi, Y.; Allix, M.; Veron, E.; Genevois, C.; Kashyap, R.; Messaddeq, Y. The Role of Fluorine in High Quantum Yield Oxyfluoride Glasses and Glass-Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *900*, 163512. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163512>.
- (301) Kiprianov, A. A.; Karpukhina, N. G. Oxyhalide Silicate Glasses. *Glass Phys Chem* **2006**, *32* (1), 1–27. <https://doi.org/10.1134/S1087659606010019>.

- (302) Paul, A. Oxidation-Reduction Equilibrium in Glass. In *Chemistry of Glasses*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1982; pp 148–173. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5918-7_5.
- (303) Krämer, F. W. Solubility of Gases in Glass Melts. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1996**, *100* (9), 1512–1514. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19961000932>.
- (304) Rakov, E. G.; Mel'nichenko, E. I. The Properties and Reactions of Ammonium Fluorides. *Russ. Chem. Rev.* **1984**, *53* (9), 851–869. <https://doi.org/10.1070/RC1984v053n09ABEH003126>.
- (305) Beerkens, R. G. C.; Waal, H. Mechanism of Oxygen Diffusion in Glassmelts Containing Variable-Valence Ions. *J American Ceramic Society* **1990**, *73* (7), 1857–1861. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05235.x>.
- (306) Wang, P.; Bei, J.; Ahmed, N.; Ng, A. K. L.; Ebendorff-Heidepriem, H. Development of Low-loss Lead-germanate Glass for Mid-infrared Fiber Optics: I. Glass Preparation Optimization. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104* (2), 860–876. <https://doi.org/10.1111/jace.17503>.
- (307) Guérineau, T.; Aouji, S.; Morency, S.; Calzavara, F.; Laroche, P.; Labranche, P.; Lapointe, J.; Danto, S.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Bernier, M.; Vallée, R.; Messaddeq, Y. Toward Low-Loss Mid-Infrared Ga₂O₃-BaO-GeO₂ Optical Fibers. *Sci Rep* **2023**, *13* (1), 3697. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-30522-1>.
- (308) Zou, X.; Toratani, H. Spectroscopic Properties and Energy Transfers in Tm³⁺ Singly- and Doubly-Doped Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *195* (1–2), 113–124. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00522-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00522-6).
- (309) Yasukevich, A. S.; Rachkovskaya, G. E.; Zakharevich, G. B.; Trusova, E. E.; Kornienko, A. A.; Dunina, E. B.; Kisel, V. E.; Kuleshov, N. V. Spectral-Luminescence Properties of Oxyfluoride Lead-Silicate-Germanate Glass Doped with Tm³⁺ Ions. *Journal of Luminescence* **2021**, *229*, 117667. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117667>.
- (310) Xu, R.; Tian, Y.; Hu, L.; Zhang, J. Structural Origin and Energy Transfer Processes of 1.8 Mm Emission in Tm³⁺ Doped Germanate Glasses. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (24), 6488–6492. <https://doi.org/10.1021/jp201913q>.
- (311) Walsh, B. M.; Barnes, N. P.; Reichle, D. J.; Jiang, S. Optical Properties of Tm³⁺ Ions in Alkali Germanate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352* (50–51), 5344–5352. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.029>.
- (312) Song, X.; Han, K.; Zhou, D.; Xu, P.; Xue, X.; Zhang, P. ~2 Mm Emission Properties and Energy Transfer Processes in Tm³⁺ Doped Bi₂O₃-GeO₂-Na₂O Glass Laser Material. *Journal of Luminescence* **2020**, *224*, 117314. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117314>.
- (313) Shepherd, D. P.; Kakarantzas, G.; Townsend, P. D.; Brinck, D. J. B.; Wang, J.; Tropper, A. C.; Hanna, D. C. 19-Mm Operation of a Tm:Lead Germanate Glass Waveguide Laser. *Opt. Lett.* **1994**, *19* (13), 954. <https://doi.org/10.1364/OL.19.000954>.
- (314) Peng, Y.-P.; Yuan, X.; Zhang, J.; Zhang, L. The Effect of La₂O₃ in Tm³⁺-Doped Germanate-Tellurite Glasses for ~2 Mm Emission. *Sci Rep* **2014**, *4* (1), 5256. <https://doi.org/10.1038/srep05256>.
- (315) Librantz, A. F. H.; Gomes, L.; Pairier, G.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y. Tm and Tm-Tb-Doped Germanate Glasses for S-Band Amplifiers. *Journal of Luminescence* **2008**, *128* (1), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.05.010>.
- (316) Chen, R.; Tian, Y.; Li, B.; Wang, C.; Jing, X.; Zhang, J.; Xu, S. Infrared Fluorescence, Energy Transfer Process and Quantitative Analysis of Thulium-Doped Niobium Silicate-Germanate Glass. *Infrared Physics & Technology* **2016**, *79*, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2016.10.016>.
- (317) *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials: With Tables*; Liu, G., Jacquier, B., Eds.; Springer series in materials science; Tsinghua Univ. Press: Beijing, 2005.
- (318) Song, X.; Han, K.; Zhou, D.; Xu, P.; Zhang, P. Broadband ~1.8 Mm Emission Characteristics of Tm³⁺-Doped Bismuth Germanate Glass Based on Ga₂O₃ Modification. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, *557*, 120575. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120575>.
- (319) Tang, G.; Liang, Z.; Huang, W.; Yang, D.; Tu, L.; Lin, W.; Song, X.; Chen, D.; Qian, Q.; Wei, X.; Yang, Z. Broadband High-Gain Tm³⁺/Ho³⁺ Co-Doped Germanate Glass Multimaterial Fiber for Fiber Lasers above 2 Mm. *Opt. Express* **2022**, *30* (18), 32693. <https://doi.org/10.1364/OE.469222>.

- (320) Yu, S.; Yang, Z.; Xu, S. Spectroscopic Properties and Energy Transfer Analysis of Tm³⁺-Doped BaF₂-Ga₂O₃-GeO₂-La₂O₃ Glass. *J Fluoresc* **2010**, *20* (3), 745–751. <https://doi.org/10.1007/s10895-010-0617-1>.
- (321) Tang, G.; Zhang, D.; Zhang, F.; Zhao, W.; Qian, Q.; Yang, Z. Structure and Luminescence Properties of Tm³⁺ Doped Barium Gallo-Germanate Glass Tailored by Lu₂O₃. *Journal of Luminescence* **2023**, *257*, 119771. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2023.119771>.
- (322) Xu, R.; Tian, Y.; Hu, L.; Zhang, J. Structural Origin and Energy Transfer Processes of 1.8 Mm Emission in Tm³⁺ Doped Germanate Glasses. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (24), 6488–6492. <https://doi.org/10.1021/jp201913q>.
- (323) Xu, R.; Xu, L.; Hu, L.; Zhang, J. Structural Origin and Laser Performance of Thulium-Doped Germanate Glasses. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (49), 14163–14167. <https://doi.org/10.1021/jp207574m>.
- (324) Lincoln, J. R.; Mackechnie, C. J.; Wang, J.; Brocklesby, W. S.; Deol, R. S.; Pearson, A.; Hanna, D. C.; Payne, D. N. New Class of Fibre Laser Based on Lead-Germanate Glass. *Electronics Letters* **1992**, *28* (11), 1021–1022. <https://doi.org/10.1049/el:19920648>.
- (325) Choi, J. H.; Shi, F. G.; Margaryan, A.; Margaryan, A. Refractive Index and Low Dispersion Properties of New Fluorophosphate Glasses Highly Doped with Rare-Earth Ions. *J. Mater. Res.* **2005**, *20* (1), 264–270. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0033>.
- (326) Tang, G.; Yang, D.; Huang, W.; Song, X.; Zhang, F.; Qian, Q.; Zhao, W.; Yang, Z. Enhanced 2-Mm and Upconversion Luminescence Properties Regulated by Network Structure in Ho³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Germanate Laser Glasses. *Opt. Lett.* **2023**, *48* (3), 534. <https://doi.org/10.1364/OL.479494>.
- (327) Walsh, B. M. Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices. In *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*; Di Bartolo, B., Forte, O., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2006; pp 403–433. https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21.
- (328) Carnall, W. T.; Fields, P. R.; Rajnak, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *49* (10), 4424–4442. <https://doi.org/10.1063/1.1669893>.
- (329) Xu, R. R.; Tian, Y.; Wang, M.; Hu, L. L.; Zhang, J. J. Spectroscopic Properties of 1.8 Mm Emission of Thulium Ions in Germanate Glass. *Appl. Phys. B* **2011**, *102* (1), 109–116. <https://doi.org/10.1007/s00340-010-4115-6>.
- (330) Balda, R.; Fernández, J.; Arriandiaga, M. A.; Lacha, L. M.; Fernández-Navarro, J. M. Effect of Concentration on the Infrared Emissions of Tm³⁺ Ions in Lead Niobium Germanate Glasses. *Optical Materials* **2006**, *28* (11), 1253–1257. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.11.033>.
- (331) Jørgensen, C. K.; Reisfeld, R. Judd-Ofelt Parameters and Chemical Bonding. *Journal of the Less Common Metals* **1983**, *93* (1), 107–112. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90454-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90454-X).
- (332) Balda, R.; Lacha, L. M.; Fernández, J.; Fernández-Navarro, J. M. Optical Spectroscopy of Tm³⁺ Ions in GeO₂-PbO-Nb₂O₅ Glasses. *Optical Materials* **2005**, *27* (11), 1771–1775. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.048>.
- (333) Reisfeld, R.; Eckstein, Y. Dependence of Spontaneous Emission and Nonradiative Relaxations of Tm³⁺ and Er³⁺ on Glass Host and Temperature. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *63* (9), 4001–4012. <https://doi.org/10.1063/1.431839>.
- (334) Gebavi, H.; Milanese, D.; Balda, R.; Chaussedent, S.; Ferrari, M.; Fernandez, J.; Ferraris, M. Spectroscopy and Optical Characterization of Thulium Doped TZN Glasses. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43* (13), 135104. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/13/135104>.
- (335) Gebavi, H.; Milanese, D.; Liao, G.; Chen, Q.; Ferraris, M.; Ivanda, M.; Gamulin, O.; Taccheo, S. Spectroscopic Investigation and Optical Characterization of Novel Highly Thulium Doped Tellurite Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355* (9), 548–555. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.016>.
- (336) Han, Y. S.; Song, J. H.; Heo, J. Analysis of Cross Relaxation between Tm³⁺ Ions in PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃-GeO₂ Glass. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94* (5), 2817–2820. <https://doi.org/10.1063/1.1595148>.

- (337) Man, S. Q.; Wong, S. F.; Pun, E. Y. B.; Chung, P. S. 1.47- μm Emission and Multiphonon Relaxation of Tm^{3+} Ions in Potassium Bismuth Gallate Glasses. *Optical Society of America* **2004**, *21* (2), 313–317. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.21.000313>.
- (338) Richards, B.; Tsang, Y.; Binks, D.; Lousteau, J.; Jha, A. Efficient $\sim 2 \mu\text{m}$ Tm^{3+} -Doped Tellurite Fiber Laser. *Optics Letters* **2008**, *33* (4), 402–404. <https://doi.org/10.1364/OL.33.000402>.
- (339) Auzel, F.; Baldacchini, G.; Laversenne, L.; Boulon, G. Radiation Trapping and Self-Quenching Analysis in Yb^{3+} , Er^{3+} , and Ho^{3+} Doped Y_2O_3 . *Optical Materials* **2003**, *24* (1–2), 103–109. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00112-5).
- (340) Kermaoui, A.; Pellé, F. Synthesis and Infrared Spectroscopic Properties of Tm^{3+} -Doped Phosphate Glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *469* (1–2), 601–608. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.024>.