



HAL
open science

**Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par
des ions lanthanides. Matériaux nano-composites
luminescents à 1.5 μm**

Géraldine Dantelle

► **To cite this version:**

Géraldine Dantelle. Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides. Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μm . Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2006. English. NNT: . pastel-00002017

HAL Id: pastel-00002017

<https://pastel.hal.science/pastel-00002017>

Submitted on 27 Nov 2006

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 de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

École doctorale de Chimie et Physique des Matériaux

Spécialité : Chimie Inorganique

**Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes
dopées par des ions lanthanides**
Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μ m

Présentée par Géraldine DANTELLE

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI

Soutenue le 9 Octobre 2006,

devant le jury composé de

Mme Marie-France JOUBERT	Rapporteur
M. Alain TRESSAUD	Rapporteur
M. Georges CALAS	Examineur
M. André MONTEIL	Examineur
M. Gilles PATRIARCHE	Examineur
M. Frédéric SMEKTALA	Examineur
M. Michel MORTIER	Directeur de thèse
M. Daniel VIVIEN	Invité

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

École doctorale de Chimie et Physique des Matériaux

Spécialité : Chimie Inorganique

**Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes
dopées par des ions lanthanides**
Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μ m

Présentée par Géraldine DANTELLE

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI

Soutenue le 9 Octobre 2006,

devant le jury composé de

Mme Marie-France JOUBERT	Rapporteur
M. Alain TRESSAUD	Rapporteur
M. Georges CALAS	Examineur
M. André MONTEIL	Examineur
M. Gilles PATRIARCHE	Examineur
M. Frédéric SMEKTALA	Examineur
M. Michel MORTIER	Directeur de thèse
M. Daniel VIVIEN	Invité

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Cette thèse a été préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris – 11 rue Curie – 75005 PARIS.

- Remerciements -

*Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Je remercie le Professeur **Didier Gourier** de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Je tiens à remercier chaleureusement **Daniel Vivien** et **Michel Mortier**, mes deux directeurs de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet novateur et passionnant et pour m'avoir fait confiance pendant ses trois années.*

Merci à tous les deux pour vos conseils précieux, votre disponibilité et votre gentillesse. J'ai particulièrement apprécié les discussions scientifiques que nous avons eues ensemble et qui m'ont permis d'avancer sur le sujet. Merci également pour l'aide que vous m'avez apportée lors de la rédaction d'articles : souvent, vous avez complètement bouleversé le plan initial que j'avais choisi, mais honnêtement, ça valait le coup !!!

*J'ai passé trois années très agréables grâce à vous, Michel et Daniel, et également grâce aux autres membres de l'équipe des "nanos-fluorures" : **Amina**, **Philippe** et **Jessica**. Merci à vous pour ses bons moments passés ensemble : petits restos, semaine en Sicile ou encore pique-nique au Jardin du Luxembourg. Bon courage à tous les trois pour la suite : **Amina**, on croise les doigts pour le concours de l'an prochain, **Philippe**, bonne chance pour l'élaboration de céramiques (transparentes !) et **Jessica**, bon courage pour cette année qui s'annonce bien chargée entre la rédaction et les dernières manips ...*

*Je suis très reconnaissante à Madame **Marie-France Joubert**, directrice de recherche au CNRS à Lyon (LPCML) et Monsieur **Alain Tressaud**, directeur de recherche au CNRS à Bordeaux (ICMCB) d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également les autres membres du jury, Messieurs **Georges Calas**, **André Monteil**, **Gilles Patriarche** et **Frédéric Smektala** d'avoir lu mon manuscrit et de porter un regard critique sur mon travail.*

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance de faire des collaborations fructueuses et je voudrais remercier les chercheurs avec qui j'ai travaillé :

*- **Gilles Patriarche**, qui m'a initié à la microscopie électronique avec enthousiasme et bonne humeur. Merci Gilles pour ces clichés de diffraction précieux, pour ces images très ... artistiques (on se souviendra des huîtres...) et pour ces crèmes-brûlées délicieuses.*

*- **André Monteil**, qui m'a fait découvrir le monde des calculs et de la dynamique moléculaire. Je le remercie pour sa gentillesse et sa disponibilité.*

*- J'ai également eu l'occasion de travailler avec **Eric Le Bourhis**, que je voudrais remercier pour son travail qui nous a permis d'évaluer les propriétés mécaniques des vitrocéramiques.*

*- Enfin, j'adresse mes remerciements au **Professeur Boris Malkin**, dont les conseils et les calculs théoriques nous ont aidés à interpréter les spectres RPE du cérium.*

Un grand merci aux membres du laboratoire qui ont participé, de près ou de loin, à ce travail. Merci à **Philippe**, pour son aide lors de l'enregistrement de la fluorescence coopérative de Yb^{3+} , à **Olivier** pour ses conseils en RPE, à **Odile** de m'avoir fait découvrir l'univers des synchrotrons et à **Fabienne** pour ses encouragements.

Merci également à **Monique** qui m'a transmis sa maîtrise de la synthèse des verres germanates, à **Danielle Simons** pour sa patience lors des caprices du cryostat He de la RPE, à **Patrick**, grand maître du réglage des lasers (et du bavardage !), pour m'avoir initié au fonctionnement de lasers, à **Jean-François** pour ses dépannages en urgence et à **Julien** pour ses photos très réussies. Merci à **Mme Jacquet** et à **Mélanie**, pour avoir poli mes verres et vitrocéramiques, et à **Hélène, Isa** et **Jean-Baptiste** pour leur efficacité lors du traitement des tâches administratives.

Ces trois années de thèse se sont déroulées dans une ambiance très chaleureuse et conviviale, grâce notamment à :

- mes co-thésards **Cyrille** et **Olivier S.**. Bon courage à tous les deux pour la fin de rédaction et bonne chance pour ... monlegionnaire.com.
- aux jeunes : **Arnaud, Ke, Hélène** et **Olivier D.** (bravo pour ta tenue sexy ...)
- à ceux qui sont déjà partis vers de nouveaux horizons : **Johan** et sa musique d'enfer, **Pauline**, avec qui j'ai partagé de nombreuses pauses-café, **Audrey** et **Ludivine**.

Une petite pensée également à **Chaouki**, qui va poursuivre l'étude des vitrocéramiques.

Parallèlement à ma thèse, j'ai enseigné trois ans dans l'UFR de Chimie de l'Université Paris VII. Je tiens à remercier l'équipe pédagogique dans son ensemble et, plus particulièrement **M.** et **Mme Fiévet** et **Christophe Boissard**, pour leur gentillesse et leur confiance.

Last but not least ...

Je remercie du fond du coeur **mes parents** pour leur soutien, leurs encouragements et pour m'avoir permis de réaliser ces études dans de bonnes conditions. J'ai adoré nos petits week-ends parisiens, entre shopping, restos et balades.

Merci également à **Pauline**, pour ses petits coups de fil et ses "cas pratiques" étonnants. Bon courage p'tite sœur pour ton internat ...

Merci à **François** de m'avoir toujours soutenue et encouragée pendant ses trois ans. Il me tarde de te rejoindre et de m'installer avec toi, à Oxford ...

Sommaire

Introduction générale	3
Chapitre 1 : Les vitrocéramiques : Généralités et domaines d'application	11
I. Les lasers fonctionnant à 1.5 μm	13
I.1. Le principe du laser.....	13
I.2. Les différents types de lasers.....	14
I.3. Les lasers solides massifs fonctionnant à 1.5 μm	15
I.4. Avantages/inconvénients des monocristaux et verres, comme matériaux lasers	16
II. Les fibres optiques.....	19
II.1. Historique.....	19
II.2. Le fonctionnement des fibres optiques.....	19
II.3. Les différents types de fibres.....	20
III. Les vitrocéramiques.....	25
III.1. Historique et définition des vitrocéramiques.....	25
III.2. Méthode de formation des vitrocéramiques.....	25
III.3. Propriétés des vitrocéramiques et domaines d'application	30
IV. Vitrocéramiques transparentes oxyfluorées dopées.....	35
IV.1. Choix du type de vitrocéramiques transparentes.....	35
IV.2. Avantages des vitrocéramiques transparentes.....	37
IV.3. Les différentes familles de vitrocéramiques oxyfluorées.....	38
IV.4. Etat de l'art sur les vitrocéramiques $\text{GeO}_2 : \text{PbO} : \text{PbF}_2$ dopées par Er^{3+}	43
V. Conclusion.....	45
Références.....	46
Chapitre II : Synthèse et techniques expérimentales	51
I. Synthèse de verres et vitrocéramiques transparentes.....	53
I.1. Mode opératoire.....	53
I.2. Compositions étudiées.....	54
I.3. Extraction des cristallites du réseau vitreux.....	55
II. Synthèse de monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ et orientation.....	59
II.1. Méthode de synthèse.....	59
II.2. Compositions des monocristaux synthétisés.....	61
II.3. Orientation des monocristaux.....	62
III. Caractérisations thermiques et structurales.....	63
III.1. Analyse Thermique Différentielle.....	63
III.2. Diagramme de Diffraction des Rayons X.....	66
III.3. Microscopie Electronique à Transmission.....	69
III.4. Analyses élémentaires et mesures de densité.....	73
IV. Caractéristiques optiques des matériaux.....	74
IV.1. Rappels.....	74
IV.2. Techniques expérimentales.....	80
V. Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	84
V.1. Théorie de la RPE.....	84
V.2. RPE des ions Er^{3+} , Yb^{3+} et Ce^{3+} dans les composés MF_2	86
V.3. Enregistrement des spectres RPE.....	88
Références.....	92
Chapitre III : Etude de la dévitrification et caractérisation structurale des vitrocéramiques et monocristaux dopés par LnF_3	95
I. Etude structurales des monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés par Ln^{3+}	97
I.1. Incorporation des ions Ln^{3+} dans les monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$	97
I.2. Evolution du paramètre de maille pour un dopage par LnF_3	97
II. Etude des verres/vitrocéramiques monodopés par Er^{3+}	101

II.1. Influence de la température de recuit.....	101
II.2. Etude de la ségrégation de Er ³⁺ dans les cristallites.....	107
III. Etude des vitrocéramiques monodopées par YbF ₃	112
III.1. Etude de la dévitrification des verres monodopés par YbF ₃	112
III.2. Morphologie d'une vitrocéramique monodopée par YbF ₃	115
III.3. Composition de la vitrocéramique GP8FV+3Yb.....	116
IV. Etude des vitrocéramiques codopées par ErF ₃ et YbF ₃	121
IV.1. Etude de l'influence du taux de PbF ₂	121
IV.2. Etude des vitrocéramiques contenant 8% de PbF ₂	122
IV.3. Etude des vitrocéramiques contenant 10% de PbF ₂	124
IV.4. Morphologie et composition des vitrocéramiques codopées.....	125
V. Etude des vitrocéramiques multi-dopées par ErF ₃ , YbF ₃ et CeF ₃	130
V.1. Influence de l'ajout de CeF ₃ sur la dévitrification des verres.....	130
V.2. Morphologie des vitrocéramiques tri-dopées et composition des cristallites.....	133
VI. Conclusion.....	139
Références.....	140

Chapitre IV: Caractérisation spectroscopique des monocristaux, verres et vitrocéramiques mono- et multi-dopés par ErF₃, YbF₃ et CeF₃.....

I. Caractéristiques spectroscopiques des matériaux monodopés par YbF ₃	143
I.1. Monocristaux monodopés par YbF ₃	143
I.2. Verres monodopés par YbF ₃	159
I.3. Vitrocéramiques monodopés par YbF ₃	163
II. Caractéristiques spectroscopiques des matériaux monodopés par ErF ₃	166
II.1. Etude des monocristaux de β-PbF ₂ dopés par ErF ₃	166
II.2. Etude des verres et vitrocéramiques dopées par ErF ₃	176
III. Caractéristiques spectroscopiques des monocristaux monodopés par CeF ₃	185
III.1. Spectroscopie RPE.....	185
III.2. Etude optique.....	188
IV. Etude des transferts d'énergie dans les composés multi-dopés.....	192
IV.1. Transferts d'énergie Yb-Er.....	192
IV.2. Influence de l'ajout d'ions Ce ³⁺ dans les verres GPF.....	198
IV.3. Influence de l'ajout d'ions Ce ³⁺ dans les vitrocéramiques GPFV.....	201
V. Conclusion.....	209
Références.....	211

Chapitre V : Prospectives.....

I. Simulation de la dévitrification de PbF ₂ par dynamique moléculaire.....	217
I.1. Procédure de simulation.....	217
I.2. Validation du processus de dévitrification.....	221
I.3. Evolution de la température de cristallisation de PbF ₂ en fonction du dopage en ErF ₃	224
I.4. Suivi de la cristallisation.....	225
I.5. Etude des diagrammes de DRX.....	230
I.6. Conclusion.....	232
II. Fabrication de préformes pour la réalisation de fibres optiques.....	233
II.1. Choix du verre de gaine.....	233
II.2. Fabrication de préformes.....	234
II.3. Conclusion.....	237
Références.....	238

Conclusion générale.....

Annexe : Publications et communications

Introduction générale

Ce travail de thèse, réalisé au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (UMR 7574, ENSCP, Université Pierre et Marie CURIE), est consacré à la synthèse et à la caractérisation de vitrocéramiques transparentes dopées par des ions terres rares. Notre objectif ultime serait de réaliser des amplificateurs optiques performants vers 1.5 μm , domaine du maximum de transparence des fibres optiques de silice utilisées pour la transmission optique de l'information.

L'amplification optique, basée sur le principe de l'émission stimulée, est présente dans de nombreux dispositifs actuels et touche des domaines variés, tels que la médecine, l'industrie, le secteur militaire, la télémétrie, la vie quotidienne ... [1]. Le phénomène d'amplification peut être obtenu dans différents systèmes (semi-conducteurs, colorants, gaz, matériaux inorganiques ...). Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à des matériaux solides inorganiques dopés par des ions terre rares, luminescents à 1.5 μm . Ces matériaux connaissent actuellement un fort développement grâce à l'essor des diodes lasers InGaAs qui permettent un pompage optique adéquat [2,3].

L'émission autour de 1.5 μm est obtenue grâce à un dopage par des ions Er^{3+} et correspond à la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ [4]. Cependant, comme ces ions absorbent peu dans le domaine d'émission des diodes lasers (900-980 nm), ils peuvent avantageusement être sensibilisés par des ions Yb^{3+} , très absorbants dans ce domaine de longueurs d'onde [5].

Les matériaux actuellement utilisés pour une amplification optique à 1.5 μm sont essentiellement des monocristaux d'oxydes tels que $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [6] ou des verres de phosphate [7], tous étant codopés par les ions Er^{3+} et Yb^{3+} . Cependant, les verres et les monocristaux présentent des inconvénients qui limitent leur utilisation :

- Pour les monocristaux, la principale difficulté est la synthèse de matériaux de grande taille et la mise en forme. Récemment, sont apparus des matériaux lasers céramiques, tel que le YAG:Nd [8], qui constituent une alternative possible aux monocristaux. Toutefois, leur fabrication est relativement complexe (contrôle de la morphologie des poudres de départ, frittage sous vide à 1750°C...) et leur disponibilité est encore très limitée.
- Pour les verres, leurs propriétés thermomécaniques sont mauvaises [9], ce qui empêche la réalisation de lasers de puissance moyenne ou à forte cadence de répétition. En

outre, leurs propriétés optiques sont peu appropriées pour certaines applications qui nécessitent des sections efficaces d'émission élevées [10].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à une autre famille de matériaux : les vitrocéramiques transparentes, qui se présentent comme une alternative aux monocristaux et aux verres et combinent les avantages respectifs de ces deux types de solides. Ce sont des matériaux composites, constitués d'une phase amorphe dans laquelle sont réparties des particules cristallisées de taille nanométrique. La méthode de synthèse des vitrocéramiques la plus couramment rencontrée est la dévitrification partielle d'un verre par traitement thermique.

Notre choix s'est porté sur des vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par les ions Er^{3+} . Le verre précurseur de ces matériaux est un germanate composé de GeO_2 , PbO et PbF_2 dopé par ErF_3 . Nous verrons que ErF_3 joue le rôle d'agent nucléant, de sorte que le recuit contrôlé de ce verre entraîne la précipitation de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ qui incorpore les ions Er^{3+} en cristallisant [11]. Les vitrocéramiques obtenues sont donc constituées de nanoparticules cristallisées de composition $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ réparties dans une phase vitreuse oxyde. La très petite taille des cristallites, inférieure à 30 nm, permet d'obtenir des matériaux complètement transparents.

Ce travail de thèse a pour but la compréhension des mécanismes de formation de ces vitrocéramiques, ainsi que l'étude de leurs propriétés spectroscopiques. Il est en effet indispensable de bien maîtriser la formation de ces matériaux et de bien comprendre leur structure et leurs propriétés spectroscopiques avant d'envisager leur développement sous forme de fibres optiques amplificatrices ou de lasers solides massifs.

Un des principaux objectifs de cette thèse a été de doper les vitrocéramiques par plusieurs fluorures de terres rares : ErF_3 , YbF_3 et CeF_3 . En effet, comme nous le verrons, le multi-dopage permet d'améliorer les propriétés d'absorption à 980 nm et d'émission à 1.5 μm de ces matériaux.

Nous avons tout d'abord poursuivi l'étude des vitrocéramiques monodopées par ErF_3 , préalablement entreprise au laboratoire par M. Mortier [12], afin de répondre aux questions suivantes : Quel est le mécanisme de formation des vitrocéramiques ? Que se passe-t-il lors

des premiers stades de la dévitrification ? Dans quelles proportions les ions Er^{3+} sont-ils incorporés dans les cristallites ?

Nous avons ensuite synthétisé des vitrocéramiques contenant deux (Er^{3+} et Yb^{3+}) puis trois ions terres rares (Er^{3+} , Yb^{3+} et Ce^{3+}) afin d'améliorer les propriétés optiques. L'influence de ces dopants sur la dévitrification des verres et sur les propriétés optiques des vitrocéramiques a été démontrée. Nous avons, en particulier, étudié la ségrégation de chacun de ces trois ions lanthanides entre la phase vitreuse et les nanocristallites de $\beta\text{-PbF}_2$ et nous avons comparé leurs pouvoirs nucléant. Nous avons également mis en évidence les transferts d'énergie survenant entre ions Ln^{3+} , qui permettent l'amélioration des propriétés optiques des vitrocéramiques multi-dopées par rapport aux vitrocéramiques monodopées.

Enfin, il s'est avéré nécessaire de disposer de références pour l'interprétation des propriétés complexes des vitrocéramiques. C'est pourquoi nous avons élaboré et caractérisé, du point de vue structural et spectroscopique, des monocristaux de fluorure de plomb ($\beta\text{-PbF}_2$) dopés Yb^{3+} , Er^{3+} et Ce^{3+} , puis nous avons comparé leurs propriétés avec celles des vitrocéramiques.

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

- **Le chapitre I** permet de situer le contexte de l'étude, de présenter les vitrocéramiques et d'expliquer les raisons qui ont motivé le choix de ce système oxyfluoré à base de verre germanate et de fluorure de plomb.
- **Dans le chapitre II**, les méthodes utilisées pour élaborer les différents matériaux étudiés dans cette thèse (verres, vitrocéramiques, monocristaux), ainsi que les techniques expérimentales employées au cours de ce travail sont présentées.
- **Le chapitre III** s'attache à comprendre le mécanisme de formation des vitrocéramiques par dévitrification des verres, selon la nature des dopants. Il vise également à évaluer le taux de ségrégation des ions dopants entre les cristallites et la phase vitreuse, en fonction de la nature du dopant (Er^{3+} , Yb^{3+} et Ce^{3+}) et de sa quantité. Le cas des vitrocéramiques multi-dopées est particulièrement détaillé et les pouvoirs nucléants respectifs des différents dopants sont comparés.
- **Le chapitre IV** est le plus développé de ce mémoire. Il est consacré à l'étude comparée des propriétés spectroscopiques des monocristaux, verres et vitrocéramiques. Cette étude s'appuie notamment sur des expériences de résonance paramagnétique électronique et de spectroscopie optique. Ce chapitre débute par l'étude des composés monodopés par YbF_3 ,

puis par ErF_3 et enfin par CeF_3 , puis expose les résultats obtenus sur les composés co- et tri-dopés. Les transferts d'énergie qui surviennent dans ces composés entre les ions actifs sont mis en évidence. Ils permettent d'optimiser les propriétés optiques des vitrocéramiques, en vue de l'amplification optique à $1.5 \mu\text{m}$.

- Enfin, dans un court chapitre de prospective (**chapitre V**), nous évoquons quelques travaux entrepris pour aller plus loin dans la compréhension de la formation des vitrocéramiques, ou pour les mettre en forme de fibres. Il s'agit, d'une part, de calculs de dynamique moléculaire, entrepris pour caractériser la stabilité du fluorure de plomb amorphe et l'effet nucléant des ions erbium, et, d'autre part, d'essais de fabrication de préformes de fibres optiques associant des verres de cœur et de gaine.

-
- [1] L. Dettwiller, "Les lasers et leurs applications", Ed. Ellipses (1998)
- [2] D. Vivien, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28 (2003) 1
- [3] C. Borel, B. Viana, *Ann. Chim.* 20 (1995) 227
- [4] G. Blasse, B.C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag - New York (1994)
- [5] F. Auzel, *C.R. Acad. Sci.* 263 (1966) 765
- [6] L. Fornasiero, K. Petermann, E. Heumann, G. Huber, *Opt. Mater.* 10 (1998) 9
- [7] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, A.M. Lejus, J.M. Benitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon, *IEEE J. Quant. Electron.* 32(11) (1996) 2004
- [8] M. Mortier, D. Vivien, *Ann. Ch. Sc. Mat.* 28(6) (2003) 21
- [9] J. Zarzycki, "Materials Science and Technology", Volume 9, VCH – New York (1991) p644
- [10] J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", Masson - Paris (1982) p284-285
- [11] M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle, *J. Alloys Comp.* 323-324 (2001) 245
- [12] M. Mortier, G. Patriarche, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4849

Chapitre I

Les vitrocéramiques : Généralités et domaines d'application

Les matériaux actuellement utilisés dans les lasers solides à 1.5 μm et dans les fibres optiques pour les télécommunications sont des monocristaux et des verres dopés par des ions Er^{3+} . Ces deux types de matériaux présentent des avantages pour l'amplification optique, mais également des inconvénients, qui seront discutés dans les parties I et II de ce chapitre.

Afin d'éviter ces inconvénients, nous proposons une alternative aux monocristaux et aux verres : les vitrocéramiques transparentes dopées par Er^{3+} . Après avoir fait, dans la partie III, un état de l'art sur leurs méthodes de synthèse et leurs propriétés, nous exposerons dans la partie IV les raisons qui ont motivé notre choix du système $\text{GeO}_2\text{:PbO:PbF}_2$.

I. Les lasers fonctionnant à 1.5 μm

Le MASER, acronyme anglais de **M**icrowave **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation, voit le jour en 1953 à l'université de Columbia. Ce dispositif produit des microondes électromagnétiques cohérentes. Quelques années plus tard, en 1960, le MASER optique, très vite appelé LASER (**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiations) est construit, produisant cette fois un faisceau d'ondes lumineuses spatialement et temporellement cohérentes.

Le premier matériau laser est le rubis : Al_2O_3 dopé Cr^{3+} (0.05%), découvert par Maiman [1]. En 1961, l'effet laser est obtenu dans un verre de silice dopé Nd^{3+} par Snitzer [2], puis en 1962, dans l'arséniure de gallium et en 1964 dans le grenat d'yttrium aluminium dopé néodyme (YAG:Nd) [3]. Mais le véritable engouement pour les lasers n'est apparu que dans les années 1980, avec les applications pratiques et l'emploi des lasers dans la médecine, les télécommunications, l'usinage de matériaux, le stockage de l'information ...

I.1. Le principe du laser

En 1917, Einstein démontre que la matière interagit avec un rayonnement électromagnétique de trois manières différentes : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée. Ces trois phénomènes sont représentés sur la Figure I.1.

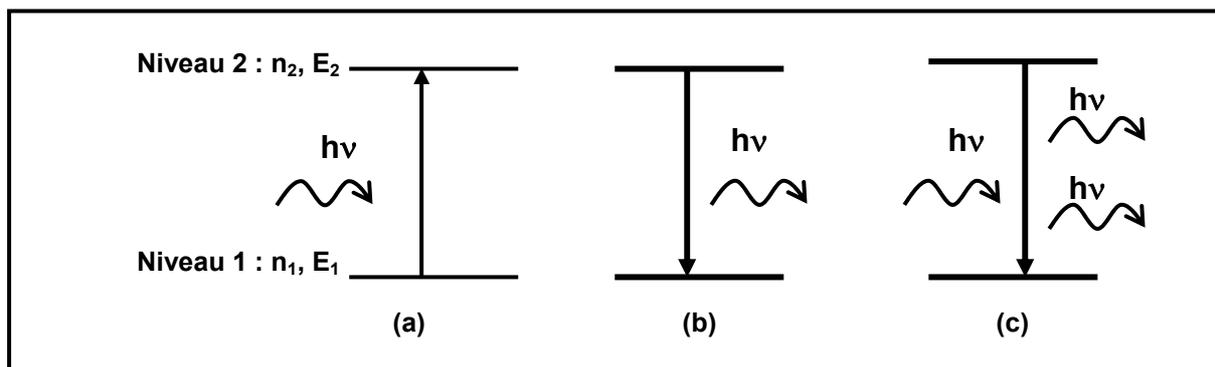


Figure I.1 :

(a) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux 1 et 2 : $h\nu = E_2 - E_1$.

(b) Émission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$, émis dans n'importe quelle direction de l'espace.

(c) Émission stimulée d'un photon d'énergie $h\nu$, sous l'effet d'un photon incident d'énergie $h\nu$. Les deux photons émis sont identiques : même fréquence, même phase, même direction. Ils sont dits cohérents.

Chaque processus a sa propre probabilité, définie par B_{12} pour l'absorption, A_{21} pour l'émission spontanée et B_{21} pour l'émission stimulée [4]. Les équations de population des niveaux 1 et 2 s'écrivent alors :

❖ Pour l'absorption : $\frac{dn_1}{dt} = -n_1 B_{12} \rho(\nu)$

❖ Pour l'émission spontanée : $\frac{dn_2}{dt} = -n_2 A_{21}$

❖ Pour l'émission stimulée : $\frac{dn_2}{dt} = -n_2 B_{21} \rho(\nu)$

où $\rho(\nu)$ est la densité de flux de photons et n_1, n_2 la population des niveaux 1 et 2.

L'effet laser est basé sur le principe de l'émission stimulée. Pour être efficace, il faut que :

- ❖ **l'émission stimulée domine l'absorption.** Par conséquent, il faut que $n_2 \gg n_1$, c'est-à-dire qu'il y ait une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique.
- ❖ **l'émission stimulée l'emporte sur l'émission spontanée**, ce qui est le cas si la densité de flux de photons $\rho(\nu)$ est élevée. Pour cela, le milieu amplificateur doit être placé dans une cavité laser composée de deux miroirs parallèles, l'un étant réfléchissant à 100% et le second à 95-99 %, à la longueur d'onde laser. Sous une excitation optique ou électrique, le matériau laser émet un rayonnement, qui est amplifié dans la cavité laser. En sortie du miroir transmettant à 1-5 %, un faisceau de lumière intense et cohérente est obtenu.

I.2. Les différents types de lasers

Les lasers sont classés en différentes catégories selon la nature de leur milieu amplificateur : les lasers à gaz, à colorants, à semi-conducteurs (entrant dans la fabrication de diodes lasers) et les lasers solides à matrices ioniques. Ces derniers sont composés d'une matrice (d'oxydes, de fluorures ...) dopée par des ions lanthanides ou de transition du groupe du fer, responsables de l'émission laser et appelés "ions activateurs". Ces lasers donnent des faisceaux de lumière très cohérents et permettent d'atteindre des puissances de sortie de l'ordre du kW en fonctionnement continu.

La tendance actuelle est de fabriquer des lasers "tout solides", constitués d'une diode laser pompant un laser solide, dont les avantages sont la compacité, le coût relativement faible et l'obtention d'un faisceau laser de bonne qualité, avec une mise en œuvre simple. Les lasers solides représentent aujourd'hui 16% du marché total des lasers [5].

Dans ce contexte, nous allons nous intéresser à ces lasers solides dopés par des ions erbium trivalents Er^{3+} , pompés par diode à 980 nm et fonctionnant à 1.54 μm . Cette longueur d'onde d'émission laser est intéressante pour plusieurs raisons :

- ❖ **elle est relativement inoffensive** pour l'oeil car le faisceau est absorbé en volume par le milieu oculaire externe (humeur aqueuse et cristallin) et ne détériore pas la rétine. La zone spectrale 1.53-1.6 μm est dite "zone de sécurité oculaire". Des lasers pour la télémétrie dans le domaine militaire sont fabriqués pour émettre dans cette zone [6,7].
- ❖ **elle correspond au maximum de transparence de la silice** [8], qui constitue les fibres optiques pour le domaine des télécommunications [9].

I.3. Les lasers solides massifs fonctionnant à 1.5 μm

I.3.a. Etat de l'art des lasers solides massifs

Pour évaluer les performances lasers d'un matériau, quelques paramètres sont couramment utilisés :

- ❖ **la section efficace d'émission $\sigma_{ém}$** .
- ❖ **la puissance seuil P_{seuil}** , correspondant à la puissance de pompe à partir de laquelle l'effet laser est observé.
- ❖ **le rendement optique**, noté η et défini comme le rendement total de conversion des photons de pompe en photons laser.

Les caractéristiques lasers de quelques matériaux performants, ainsi que leur longueur d'onde d'émission laser $\lambda_{ém}$, sont répertoriées dans le Tableau I.1.

Matériaux	Dopage en ions par cm^3		$\lambda_{ém}$ (nm)	$\sigma_{ém}$ (cm^2)	P_{seuil} (mW)	η (%)
	Er^{3+}	Yb^{3+}				
M - $Y_3Al_5O_{12}$ [10]	6.9×10^{19}	6.9×10^{20}	1646	15×10^{-21}	46	7
M - $Ca_2Al_2SiO_7$ [11]	1.0×10^{20}	1.0×10^{21}	1555	8×10^{-21}	90	2.7
M - $Ca_4YO(BO_3)_3$ [12]	6.2×10^{19}	1.3×10^{21}	1537	*	700	20.6
M - $Ca_4GdO(BO_3)_3$ [13]	1.0×10^{20}	1.6×10^{21}	*	*	700	15
M - $LiYF_4$ [6,14]	1.4×10^{20}	-	1640	4.2×10^{-21}	200	1.2
Verre phosphate Kigre [®] [11,15]	8.0×10^{19}	2.0×10^{21}	1535	8×10^{-21}	20	30

Tableau I.1 : Quelques matériaux donnant un effet laser autour de 1.5 μm avec leurs caractéristiques. **M** signifie "monocristaux".

* Ces valeurs n'ont pas été trouvées dans la littérature.

Actuellement, les meilleures performances sont atteintes par un verre de phosphate codopé $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, commercialisé par Corning, dont le rendement avoisine 30 % et la puissance seuil est de 20 mW. Mais au-delà des performances lasers intéressantes de ce verre, ses mauvaises propriétés thermomécaniques limitent la puissance de pompe à 200 mW [16] et l'emploi de ce matériau dans des applications à forte cadence de répétitions.

I.3.b. Dopage des matériaux émettant à 1.5 μm

D'après le Tableau I.1, les matériaux donnant un effet laser à 1.5 μm sont codopés par des ions Er^{3+} et Yb^{3+} . Les ions Er^{3+} , responsables de l'émission laser à 1.5 μm , sont les ions **activateurs**. Les ions Yb^{3+} ont, quant à eux, un rôle de **sensibilisateur**, c'est-à-dire qu'ils absorbent le faisceau de pompe à 980 nm, et par un transfert d'énergie efficace car résonant, ils excitent les ions Er^{3+} . Comme les ions Yb^{3+} ont une section efficace d'absorption environ 5 fois supérieure à celle des ions Er^{3+} à 980 nm, le codopage permet une meilleure efficacité de pompe. Le diagramme des niveaux d'énergie de ces ions ainsi que le schéma d'excitation et d'émission est représenté sur la Figure I.2.

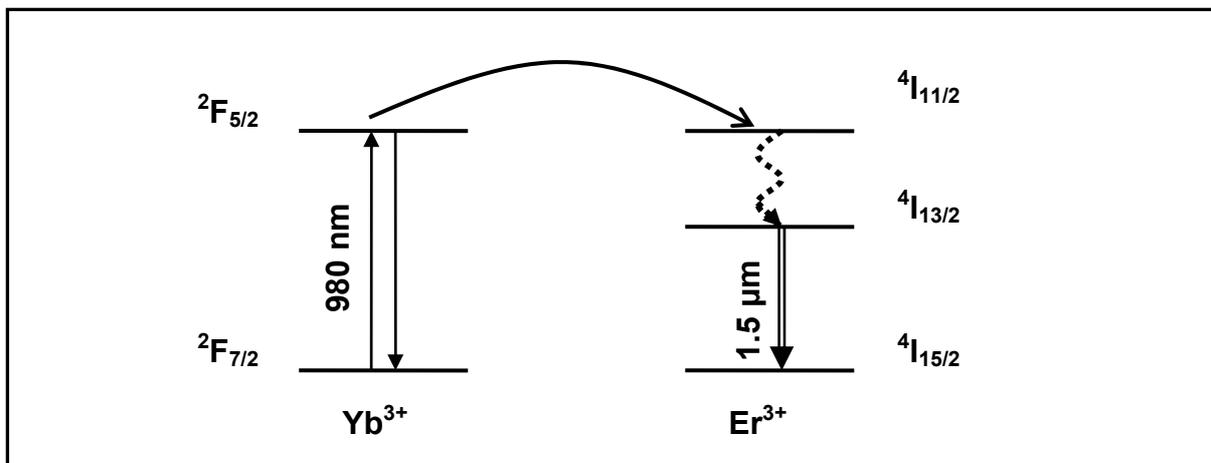


Figure I.2 : Diagramme des niveaux d'énergie des ions Yb^{3+} et Er^{3+} .

I.4. Avantages/inconvénients des monocristaux et verres, comme matériaux lasers

Le Tableau I.1 indique que les monocristaux et les verres sont des matrices permettant l'obtention de l'effet laser. Leurs principaux points forts et points faibles en vue de l'amplification optique sont exposés ci-après, pour ces deux types de matériaux.

I.4.a. Les monocristaux

❖ La synthèse des monocristaux par croissance Czochralski [17,18] ou méthode Bridgman [17] est **coûteuse**, relativement **difficile** à mettre en œuvre et lente, ce qui limite la taille des monocristaux obtenus. En outre, leur mise en forme est délicate.

❖ **L'incorporation d'ions dopants** dans le réseau cristallin peut s'avérer difficile et n'est généralement pas homogène sur la longueur des cristaux [19]. En effet, les ions dopants ont une affinité plus ou moins forte pour le cristal ou la zone fondue. Le coefficient de ségrégation k , qui représente le rapport entre la concentration en ions dopants dans le matériau en fusion et celle dans le matériau cristallisé, est souvent inférieur à 1. Ainsi, la concentration en ions dopants dans le monocristal est souvent inférieure à celle attendue et elle évolue au cours de la synthèse. Par conséquent, il est difficile d'obtenir un monocristal dont la concentration en ions dopants est optimale et constante sur toute la longueur du cristal.

❖ **Les propriétés optiques des monocristaux dopés Ln^{3+} sont appropriées à l'amplification optique.** Les ions dopants occupent seulement quelques sites dans la matrice cristalline, induisant un faible élargissement inhomogène des raies d'absorption ou d'émission. Ce faible élargissement induit des sections efficaces d'émission élevées, favorables aux processus d'émission stimulée.

❖ **Les monocristaux sont de bons conducteurs thermiques.** Les monocristaux d'oxydes ont des conductivités thermiques $\kappa(T)$ de l'ordre de $2-15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [20]. Les monocristaux de fluorures ont, quant à eux, une conductivité thermique plus faible ($\kappa(T) \sim 1-10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [20]) car les phonons, qui évacuent la chaleur, sont de plus faible énergie.

Malgré une synthèse délicate et une mise en forme limitée, les monocristaux sont des matériaux de choix pour l'amplification optique grâce à des propriétés optiques et thermomécaniques adéquates.

I.4.b. Les verres

❖ **La synthèse d'un verre est rapide, peu coûteuse** et permet l'obtention de verres **de grande taille et de composition homogène**. Par exemple, des plaques de verre dopés Nd^{3+} de grande dimension ($40 \times 40 \text{ cm}^2$) sont fabriquées pour le Laser Mégajoule construit par le CEA en Aquitaine [21,22].

❖ **L'incorporation des ions dopants dans le réseau vitreux est généralement* plus simple que dans le réseau cristallin et sans ségrégation** puisque la synthèse du verre ne passe pas par un équilibre liquide/solide [23,24].

❖ **Les propriétés optiques des verres dopés Ln^{3+} sont en général moins performantes pour l'amplification optique que celles des monocristaux.** Dans un verre, dont l'arrangement des atomes à grande distance est aperiodique, les ions Ln^{3+} sont distribués de manière aléatoire et se trouvent dans des environnements variés, induisant un fort élargissement inhomogène des raies d'absorption et d'émission et par conséquent à une diminution des sections efficaces maximales d'absorption et d'émission.

❖ **La conductivité thermique des verres est faible**, proche de $0.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les verres d'oxydes et de $0.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les verres de fluorures [25]. Dans un verre, l'absence d'ordre à grande distance, et donc de phonons, ne permet pas aux vibrations du réseau de se disperser facilement et la chaleur s'évacue mal, ce qui peut conduire à une détérioration des verres [26].

Les propriétés des monocristaux et des verres sont résumées dans le Tableau I.2.

	Monocristaux	Verres
Facilité de synthèse	--	++
Coût de la synthèse	--	++
Taille et mise en forme des matériaux	--	++
Taux et homogénéité de dopage	--	++
Propriétés optiques	++	- (**)
Propriétés thermo-mécaniques	++	--

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients des monocristaux et verres pour la réalisation d'un laser solide.

* Par contre, si ce réseau vitreux est trop "rigide", ce qui est le cas d'un réseau de silice pure dont les liaisons Si-O sont très covalentes, il est très difficile de faire entrer plus de 1% d'ions dopants. L'ajout d'un modificateur de réseau, tel que Na_2O s'avère nécessaire pour assouplir le réseau. En effet, Na_2O provoque la rupture de certaines liaisons Si-O, permettant l'incorporation de plus d'ions dopants [23,24].

** Il peut parfois être intéressant d'avoir des bandes d'absorption et d'émission larges et plates pour des applications particulières (pour avoir une grande plage d'accordabilité ou des impulsions brèves, par exemple).

II. Les fibres optiques

Outre les lasers, les dispositifs de transmission d'information à fibres optiques utilisent également l'amplification optique. Nous allons donc présenter brièvement les fibres optiques actuelles, leurs caractéristiques et les matériaux qui les composent.

II.1. Historique

Une fibre optique est un fil transparent aussi mince qu'un cheveu, plus résistant que de l'acier et qui permet de transporter des informations. Son principe de fonctionnement est basé sur la réflexion totale de la lumière. La première démonstration scientifique de ce phénomène a été faite en 1854 par un physicien irlandais Tyndall, dont l'expérience consistait à guider la lumière du soleil dans un jet d'eau. La première application fructueuse de la fibre optique eut lieu dans les années 1950, avec le fibroscope flexible, permettant de transmettre une image le long d'une fibre de verre. Il fut particulièrement utilisé en endoscopie pour observer le corps humain. Cependant, la mauvaise qualité des fibres ne permettait pas de transmettre la lumière sur une longue distance.

Les télécommunications par fibre optique ne furent possibles qu'après l'invention du laser. A partir de 1970, les fibres commencèrent à remplacer les fils de cuivre jusque là utilisés, grâce à la fabrication par trois scientifiques de la société Corning Glass Works de la première fibre avec des pertes acceptables (20 dB/km). Cette fibre était en mesure de transporter 65 000 fois plus d'information que le simple fil de cuivre traditionnel. L'avantage des fibres optiques sur les fils de cuivre est énorme. Tout d'abord, les fibres permettent de transporter une grande quantité d'information en même temps, grâce à une grande largeur de bande. De plus, le signal est beaucoup moins atténué (~100 fois moins), ce qui permet de limiter le nombre de répéteurs. Enfin, les fibres optiques ne demandent pas d'entretien particulier et ont une très bonne durabilité chimique, alors que les fils de cuivre se dégradent vite à cause de la corrosion. Aujourd'hui, 80% des communications à longue distance se font par le réseau de fibres optiques.

II.2. Le fonctionnement des fibres optiques

Une fibre est constituée d'un cœur d'indice de réfraction n_1 , d'une gaine d'indice de réfraction n_2 et d'une gaine protectrice (Figure I.3). Le cœur a un diamètre compris entre 2 et 10 μm et la gaine un diamètre compris entre 40 et 120 μm .

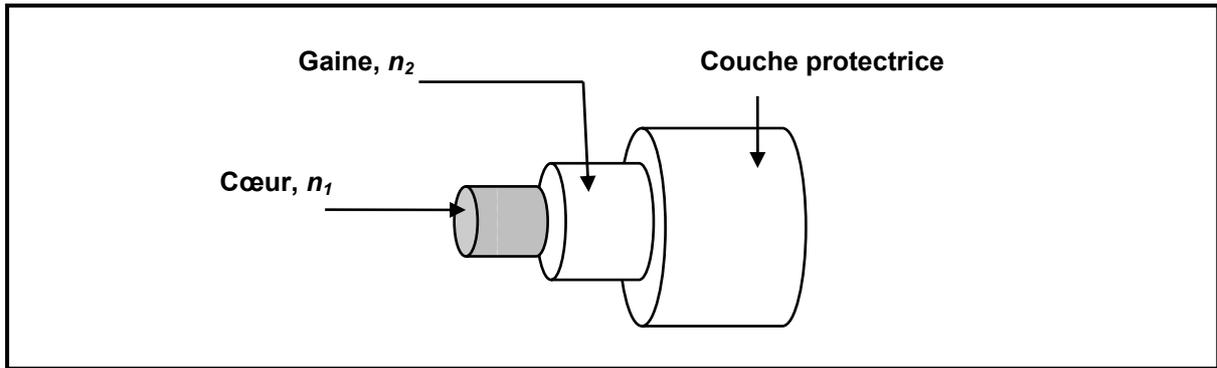


Figure I.3 : Profil d'une fibre optique à saut d'indice.

Selon son angle d'incidence θ_1 , le rayon lumineux injecté dans le cœur de la fibre peut être soit réfracté, soit réfléchi comme le montrent les schémas de la Figure I.4.

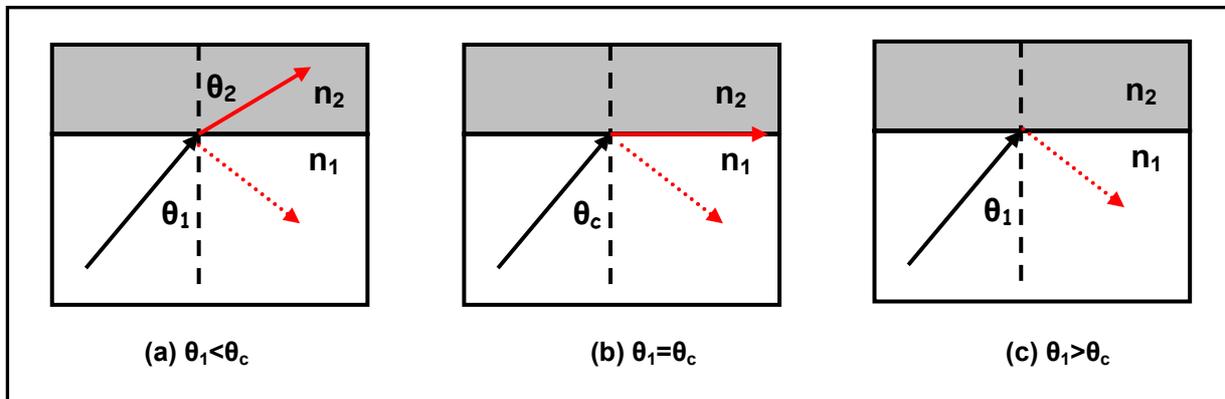


Figure I.4 : Illustration des phénomènes de réflexion et réfraction entre deux milieux d'indices de réfraction différents n_1 et n_2 tels que $n_1 > n_2$.

(a) Le rayon lumineux est à la fois réfracté (flèche rouge pleine) et partiellement réfléchi (flèche rouge en pointillés) : $\theta_1 < \theta_c$

(b) Cas limite pour lequel le rayon est réfracté à 90° . θ_c représente l'angle critique.

(c) Le rayon lumineux est totalement réfléchi : $\theta_1 > \theta_c$

La réflexion est totale si θ_1 est supérieur à l'angle critique θ_c , déterminé par l'équation de

Snell-Descartes : $n_1 \sin \theta_c = n_2 \sin \theta_2$, avec $\theta_2 = 90^\circ$, c'est-à-dire $\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1}$. Ainsi, le rayon

lumineux est complètement réfléchi dans le cœur de la fibre si les conditions suivantes : $n_1 > n_2$ et $\theta_1 > \theta_c$ sont respectées.

II.3. Les différents types de fibres

Il existe deux types de fibres optiques :

- ❖ **les fibres passives** qui ont pour rôle de transmettre une information d'un point à un autre. Le matériau de cœur est optiquement inerte, c'est-à-dire qu'il ne va pas interagir avec le rayon lumineux injecté dans la fibre.
- ❖ **les fibres actives**, également appelées fibres amplificatrices, qui participent activement au transport de la lumière en l'amplifiant. Elles sont les éléments constitutifs des répéteurs optiques. Leur cœur est composé d'un matériau vitreux ou cristallin dopé par des ions terres rares, tels que Er^{3+} ou Pr^{3+} . Le rayon lumineux qui traverse le cœur interagit avec les ions terres rares et est amplifié.

Dans la suite de ce mémoire, nous allons nous intéresser aux fibres optiques amplificatrices et essayer d'améliorer leurs propriétés optiques afin de fabriquer des systèmes plus compacts. Au préalable, nous allons décrire les matériaux qui composent ces fibres optiques.

II.3.a. Les fibres vitreuses

II.3.a.a. Composition

Il existe des fibres de verres à base d'oxydes, de fluorures et de chalcogénures.

- ❖ **Les fibres composées d'oxydes** (essentiellement composées de silice) dopées par Er^{3+} sont les plus courantes. Elles sont utilisées pour former le réseau de télécommunications [27]. La gaine est composée de silice quasiment pure, tandis que le cœur est constitué de silice dopée par du dioxyde de germanium et des ions Er^{3+} . Le signal est injecté vers 1550 nm car cette longueur d'onde correspond au maximum de transparence de la silice [8], permettant de minimiser les pertes de signal. L'amplification du signal est faite en utilisant l'émission de Er^{3+} autour de 1.5 μm . Les procédés de fabrication des fibres ont considérablement évolué pendant ces dernières années et leur efficacité permet aujourd'hui de faire des fibres dont l'atténuation est de 0.2 dB/km.
- ❖ **Les fibres fluorées** de type ZBLAN* dopées par Er^{3+} sont également étudiées pour leurs propriétés optiques dans un large domaine de longueur d'ondes, puisque ces matrices à faible fréquence de phonons sont transparentes de 0.4 à 10 μm [9,28,29,30].
- ❖ **Des fibres à base de chalcogénures** commencent à être synthétisées [31]. Elles possèdent une très bonne transparence dans l'infra-rouge lointain. Par exemple, un verre de séléniure d'arsenic (As_2Se_3) est transparent jusqu'à 18 μm [26,32].

* à base de ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF

II.3.a.β. Synthèse

La synthèse des fibres de verre se fait en deux étapes que nous allons détailler dans le cas particulier des fibres de silice. La première étape consiste à fabriquer une préforme par méthode CVD modifiée, dite MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) [27,33]. La seconde étape est le fibrage.

- ❖ **La préforme** est un cylindre de quelques dizaines de centimètres de diamètre et de 1 à 1.5 m de longueur, composée d'une gaine et d'un cœur. On dépose dans un tube de silice de haute pureté plusieurs couches successives de silice pure de 10 microns d'épaisseur environ, constituant la gaine. Puis, de la même manière, on dépose les couches constituant le cœur, à base de silice et de dioxyde de germanium (à hauteur de 10 à 30 %) et de dopants. Les dépôts sont faits par oxydation de chlorure de silicium et de chlorure de germanium, comme représenté sur la Figure I.5. La réaction chimique est la suivante : $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$. Une torche est déplacée le long du tube de silice, en rotation, pour que la réaction d'oxydoréduction se fasse. Il se forme tout d'abord une fine poudre de silice, appelé "suie", qui se vitrifie ensuite sous l'effet de la chaleur et produit une couche en verre de silice de très bonne qualité optique.

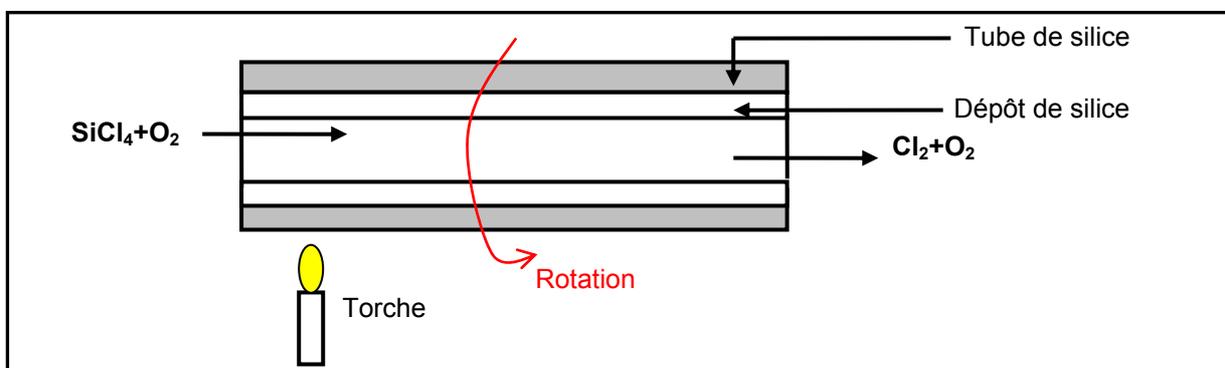


Figure I.5 : Fabrication d'une préforme par méthode MCVD.

- ❖ **La préforme est ensuite fibrée** par simple étirage. La vitesse et la température de fibrage contrôlent la taille de la fibre. Le résultat est une fibre dont le cœur fait environ 10 microns de diamètre et plusieurs dizaines de kilomètres de long (jusqu'à 150 à 200 km).

II.3.b. Les fibres monocristallines

La synthèse de fibres monocristallines a commencé dès le milieu des années 1970 avec la synthèse de l'oxyde d'yttrium dopé Nd^{3+} [34]. Mais les pertes optiques dans ces

matériaux étaient très élevées, de l'ordre de 0.13 dB/cm. Puis, en 1984, des chercheurs ont fait croître des fibres monocristallines de rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), obtenant des fibres de 5 cm de long, avec un diamètre de 170 μm . Les pertes mesurées dans ces fibres étaient de 0.04dB/cm à 632.8 nm [35]. De nos jours, la technologie s'est développée et des fibres monocristallines de bonne qualité (de YAG, CaF_2 , LiYF_4 , YVO_4 ...) sont produites. Une des techniques de fibrage utilisées est le "Micro-Pulling Down" [36], qui consiste à faire pousser une fibre d'oxydes [37,38] ou de fluorures [39,40] à partir d'un bain fondu. La fibre croît sur un germe tout en étant tirée vers le bas. Cette technique permet de tirer des fibres de très bonne qualité cristalline et optique, mais dont la taille ne dépasse pas 1 mètre de long et dont l'homogénéité de diamètre et de composition n'est pas encore parfaitement maîtrisée.

Actuellement les fibres monocristallines ne sont pas utilisées dans les réseaux de télécommunication à cause de leur petite taille, de leur coût très élevé et de leur très grande rigidité qui les rend quasi-impossible à courber.

Les avantages et inconvénients des fibres monocristallines et vitreuses sont résumés dans le Tableau I.3.

	Fibres monocristallines	Fibres vitreuses
Facilité de synthèse	--	++
Coût de la synthèse	--	++
Taille des matériaux obtenus	--	++
Propriétés optiques	++	- [*]

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients des fibres monocristallines et vitreuses pour une utilisation dans le réseau de télécommunications.

Du point de vue de la synthèse, les verres sont très largement plus intéressants que les monocristaux pour la fabrication de fibres amplificatrices. L'environnement cristallin est cependant plus approprié à l'obtention d'une amplification efficace sur une courte distance, donc à l'obtention d'un système plus compact.

* Les propriétés optiques des verres, bandes d'absorption larges et plates, peuvent être favorables à la transmission de plusieurs signaux en même temps (multiplexage en longueur d'onde), mais ne sont pas adaptées à la réalisation de dispositifs amplificateurs compacts.

Dans ces deux premières parties, nous avons souligné les points forts et les points faibles des deux grandes familles de matériaux actuellement utilisées pour des applications d'amplification optique, sous forme massive et sous forme de fibres. Il ressort de cette étude que d'un point de vue de la synthèse (facilité, coût de fabrication, taille des matériaux), les verres sont plus avantageux que les monocristaux. Par contre, d'un point de vue des propriétés thermomécaniques et optiques, les monocristaux sont plus favorables à l'obtention d'un effet laser ou à la réalisation de fibres optiques amplificatrices compactes.

Afin de palier aux inconvénients des verres et des monocristaux, nous proposons comme alternative l'utilisation de vitrocéramiques transparentes. Dans les parties suivantes (III et IV), nous allons développer les avantages de ces matériaux pour des applications d'amplification optique.

Ajoutons également qu'actuellement les céramiques transparentes oxydes dopées Ln^{3+} (YAG: Nd^{3+} et YAG: Yb^{3+}) font l'objet de recherches poussées et commencent à concurrencer les verres et monocristaux en matière d'émission laser [41]. Les céramiques offrent de nombreux avantages : leur coût de fabrication est moins élevé que celui des cristaux, l'incorporation des dopants est plus homogène et il est possible d'obtenir des matériaux de grande taille. Cependant, des progrès restent à faire pour améliorer leur qualité optique.

III. Les vitrocéramiques

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps présenter les vitrocéramiques et leurs méthodes de synthèse. Puis, nous détaillerons leurs propriétés ainsi que les applications dans lesquelles elles interviennent.

III.1. Historique et définition des vitrocéramiques

III.1.a. Historique

Les vitrocéramiques, matériaux relativement modernes en comparaison aux verres et aux monocristaux, ont été découverts par hasard en 1954 par Stookey, chercheur américain de Corning Glass Works. Stookey travaillait sur des verres photosensibles à base de silicate de lithium contenant de faibles quantités de cuivre, d'or ou d'argent. En chauffant un de ces verres à 900°C, contre 700°C habituellement, il observa non pas un verre ramolli, mais un matériau polycristallin et opaque : c'était la première vitrocéramique. Elle s'était formée par dévitrification du verre, les cristaux métalliques ayant servis de germes à cette cristallisation. Depuis leur découverte, les vitrocéramiques ont été étudiées pour leurs propriétés mécaniques, thermomécaniques ... puis à partir de 1975, pour leurs propriétés optiques [42].

III.1.b. Définition

Les vitrocéramiques sont des matériaux polycristallins biphasiques, constitués d'une phase amorphe dans laquelle sont réparties des particules cristallisées appelées cristallites*. Au début de leur découverte, seuls les matériaux dont plus de 50% du volume était cristallisé étaient appelés "vitrocéramiques" [43]. Mais aujourd'hui, tout matériau amorphe contenant des particules cristallisées est appelé vitrocéramique. La taille de ces cristallites varie entre 5 nm et 200 µm selon la composition et la préparation des vitrocéramiques. Il faut bien noter qu'il n'y a pas de porosité dans ces matériaux, contrairement aux céramiques issues du frittage.

III.2. Méthode de formation des vitrocéramiques

Il existe deux méthodes de synthèse des vitrocéramiques : la dévitrification des verres et la synthèse par chimie douce.

* Le mot cristallite est employé au masculin ou au féminin dans la littérature. Nous prendrons, dans la suite du manuscrit, le genre féminin pour ce nom.

III.2.a. Synthèse par dévitrification des verres

La synthèse de vitrocéramiques par dévitrification d'un verre stable*, illustrée Figure I.6, est la méthode la plus répandue. La première étape consiste à synthétiser un verre par fusion de poudres polycristallines et trempe rapide. Ce verre est ensuite partiellement dévitrifié, c'est-à-dire que certains de ses composés cristallisent et que le reste du matériau reste à l'état amorphe. Cette dévitrification conduit à la formation d'une vitrocéramique.

Le verre peut être partiellement dévitrifié, soit par traitement thermique, soit par irradiation avec un laser pulsé femtoseconde [44,45], soit par l'utilisation conjointe d'un laser UV et d'un traitement thermique [46]. La méthode la plus courante, qui est aussi celle que nous utiliserons, est la dévitrification par traitement thermique, mais la dévitrification par irradiation, apparue très récemment, est de plus en plus étudiée car elle permet de dévitrifier localement un verre pour créer, par exemple, des guides d'onde canaux dans un verre massif.

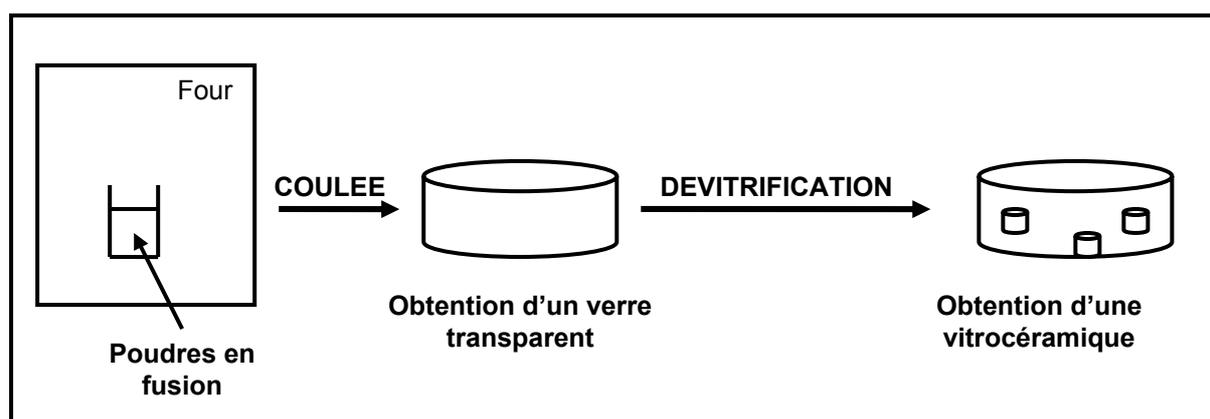


Figure I.6 : Schéma du procédé de synthèse d'une vitrocéramique.

Deux processus conduisent à la cristallisation dans un verre :

❖ le processus de nucléation / croissance

❖ le processus de décomposition spinodale

Pour présenter ces deux processus, nous allons faire une analogie avec la démixtion de deux phases liquides [47], en examinant un diagramme de phase liquide-liquide d'un système binaire A-B (Figure I.7). Porté à haute température, le système A-B forme un liquide homogène sur toute la plage de composition. En abaissant la température, les composés A et B ne sont plus miscibles (domaine délimité par la courbe rouge) : le système est alors formé de deux phases bien distinctes.

* Si le verre est instable, il aura tendance à dévitrifier pendant la coulée du verre. Cette dévitrification n'est alors pas maîtrisée et ne permet pas de contrôler les propriétés de la vitrocéramique ainsi formée.

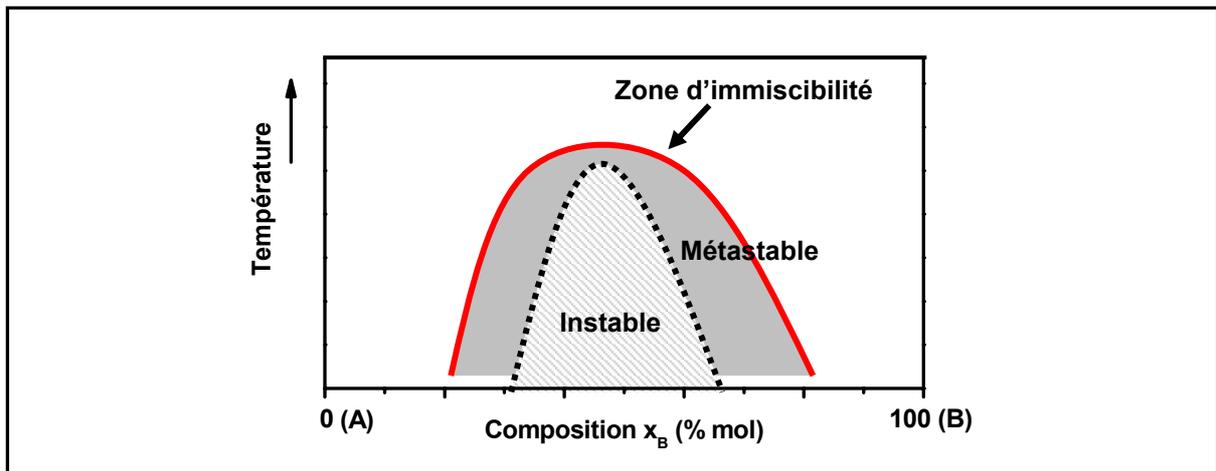


Figure I.7 : Diagramme de phase d'un système binaire. La courbe en trait plein délimite la région d'immiscibilité entre A et B.

Si le système se trouve dans la région grisée, il est métastable. Sa séparation de phases se fera par mécanisme de nucléation/croissance. Par contre, si le système est dans la zone centrale hachurée, son état est instable : deux phases distinctes apparaîtront par décomposition spinodale [48].

III.2.a.a. Le processus de nucléation / croissance

Ce processus en deux étapes (la nucléation, puis la croissance) est le plus fréquemment rencontré dans les verres.

❖ **La nucléation** correspond à la formation de germes, également appelés nuclei, dont la composition est différente de celle du verre, formant une nouvelle phase. La composition de cette nouvelle phase est constante au cours du processus (Figure I.9a). La nucléation peut se produire de manière aléatoire dans tout le matériau, elle est alors dite **homogène**. Mais elle peut aussi être **hétérogène**, c'est-à-dire avoir lieu à partir de la surface ou autour de centres nucléants, généralement des impuretés.

Un germe, sphérique de rayon r , va évoluer et grossir, si sa taille est suffisamment importante. En effet, pendant la nucléation homogène, l'évolution de l'énergie libre ΔG du germe est soumise à deux contributions [49] :

- **un abaissement de l'énergie libre**, dû à la mise en ordre. Ce terme volumique s'exprime par la relation : $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{crist}$, où ΔG_{crist} est l'énergie libre de cristallisation par unité de volume et $\Delta G_{crist} < 0$.
- **une augmentation de l'énergie libre de surface**, due à la présence d'une interface entre les deux phases distinctes du système : $4\pi r^2 \sigma$, où σ est

l'énergie de surface à l'interface, par unité d'aire. En effet, la création d'une surface nécessite de l'énergie.

Ainsi, l'énergie libre du système s'exprime par la relation : $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{crist} + 4\pi r^2 \sigma$.

Son évolution en fonction du rayon du germe r est représentée Figure I.8. Pour de faibles valeurs de r , le terme de surface domine, ce qui conduit à $\Delta G > 0$. Le germe est donc instable et disparaît par dissolution dans le verre. Pour de grandes valeurs de r , le terme volumique domine, donnant $\Delta G < 0$: le germe est thermodynamiquement stable et subsiste dans le temps. Les germes doivent dépasser une taille critique r^* pour ne pas disparaître. D'après la Figure I.8, il est nécessaire de fournir au système une quantité d'énergie minimale, ΔG^*_{homo} , pour passer la barrière thermodynamique et donc permettre la formation de germes stables [50].

Dans le cas d'une nucléation hétérogène, des études thermodynamiques [51] montrent que l'énergie minimale à fournir au système pour passer la barrière thermodynamique $\Delta G^*_{hétéro}$ est abaissée. Ceci indique que la présence d'un défaut abaisse la barrière thermodynamique de nucléation : $\Delta G^*_{hétéro} < \Delta G^*_{homo}$.

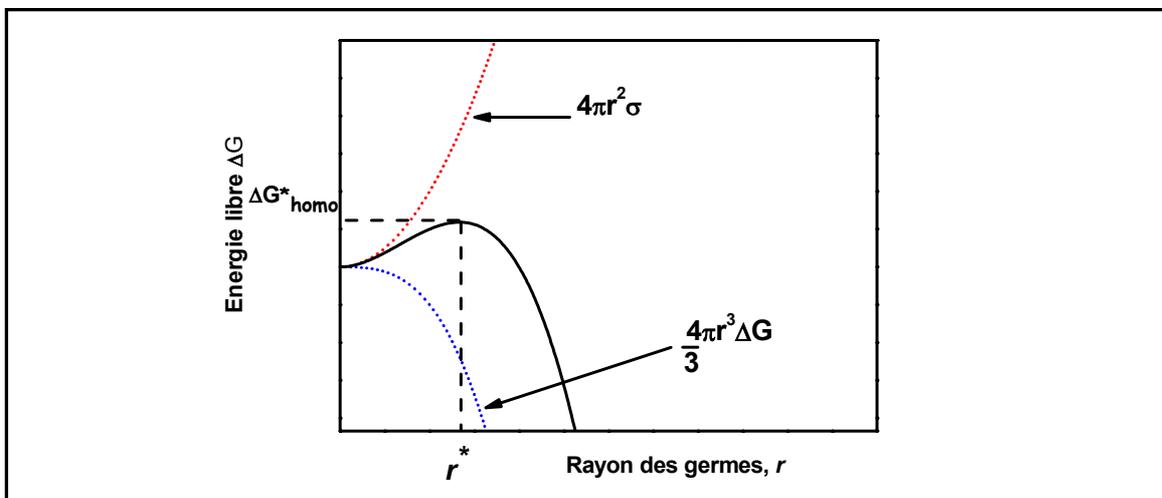


Figure I.8 : En trait plein : évolution de l'énergie libre d'un germe sphérique, en fonction de son rayon r . Les deux contributions de surface et de volume sont représentées en pointillés.

- ❖ **La seconde étape du processus est la phase de croissance** (ou coalescence), où les germes stables grossissent au détriment des petits, instables. On parle de mûrissement d'Ostwald [52]. La croissance des germes dépend de la vitesse de diffusion des atomes dans le verre et de la manière dont ils traversent l'interface verre / cristallite [26].

Il est possible de contrôler les phénomènes de nucléation et croissance, en maîtrisant la composition du verre, ainsi que sa température et sa durée de recuit [26].

III.2.a.β. Le processus de dévitrification spinodale

La dévitrification des verres peut également se faire par décomposition spinodale [53, 54]. Pour minimiser son énergie, le verre modifie légèrement et continûment sa composition, jusqu'à se séparer en deux phases distinctes (Figure I.9b). Puis, après la séparation de phase, il y a cristallisation spontanée de l'une des deux phases. La partie cristallisée représente généralement plus de 70% du volume total du matériau, elle a généralement une forme dendritique et les cristallites sont interconnectées [47].

Les deux processus de dévitrification d'un verre sont bien distincts et conduisent à des vitrocéramiques de morphologie différente, ce qui est illustré Figure I.9.

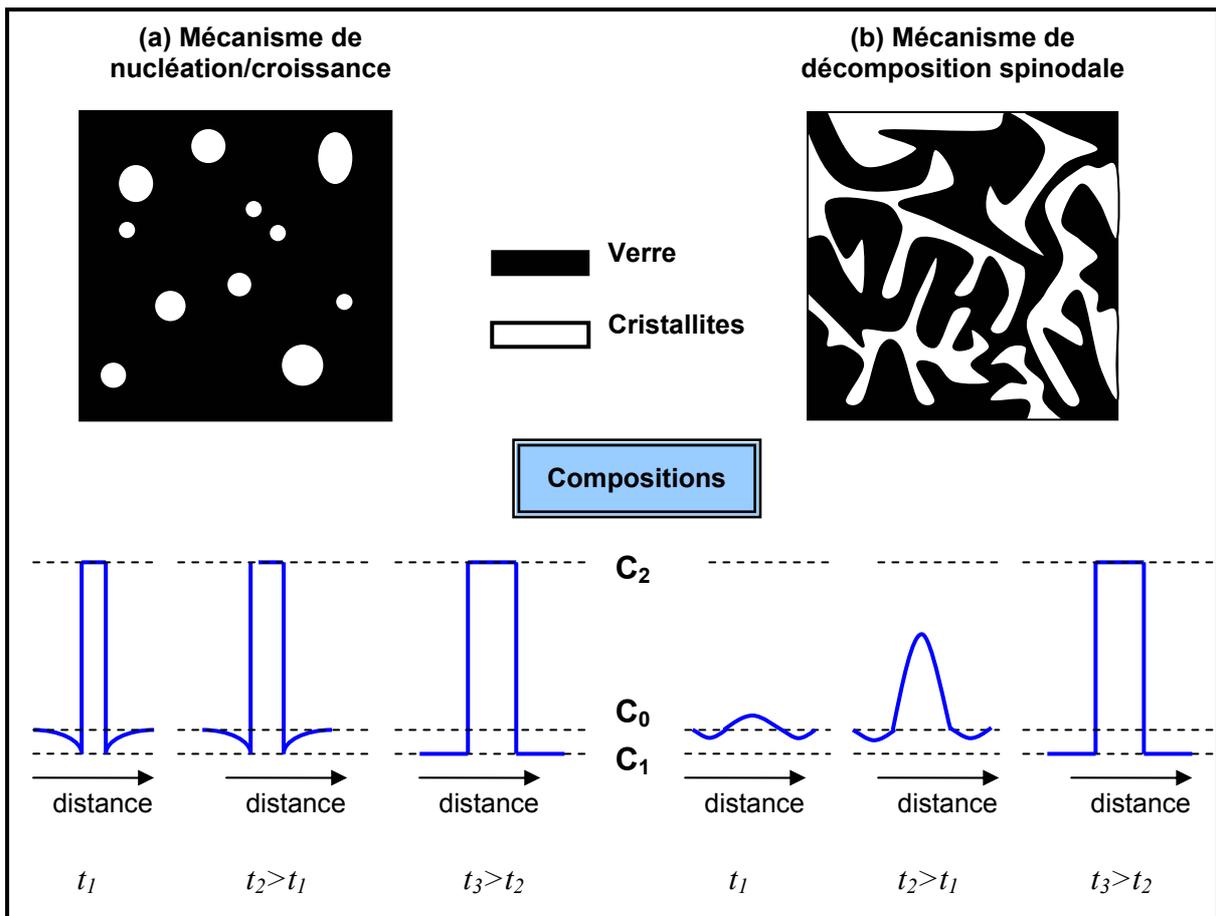


Figure I.9 : Représentation de la morphologie d'une vitrocéramique résultant : (a) d'un processus de nucléation/croissance, (b) d'une décomposition spinodale. C_0 correspond à la composition du verre initial, C_1 à celle de la phase vitreuse après dévitrification et C_2 à celle des cristallites.

III.2.b. Synthèse par chimie douce

La synthèse de vitrocéramiques par chimie douce est une méthode récente, qui consiste à préparer des gels, puis à les recuire pour en cristalliser une partie [55,56,57].

Prenons l'exemple de la synthèse d'une vitrocéramique $\text{SiO}_2:\text{LaF}_3$ [58]. Une solution de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ et $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ (DMF^*) est préparée dans le méthanol. Une seconde solution d'acétate de lanthane et d'acide trifluoro-acétique est également préparée dans le même solvant. Le mélange progressif de ces deux solutions conduit à la formation d'un gel qui est ensuite séché vers $70\text{-}150^\circ\text{C}$, puis chauffé entre 500°C et 800°C pour cristalliser la phase LaF_3 , sans modifier le réseau vitreux de silice.

Cette méthode de synthèse de vitrocéramiques présente quelques avantages par rapport à la méthode de dévitrification des verres :

- ❖ **la température de synthèse** est plus faible que celle du verre ($500\text{-}800^\circ\text{C}$ contre 1000 à 1700°C)**.
- ❖ **la mise en forme des vitrocéramiques** peut être plus variée. En particulier, il est possible de faire des films minces [59] pouvant être utilisés comme guides d'ondes.

En revanche, comme cette méthode de synthèse nécessite l'utilisation de précurseurs et de solvants organiques, les gels formés contiennent des groupements organiques qui peuvent s'avérer néfastes pour certaines applications. Par exemple, pour des applications optiques, la présence de liaisons de type O-H, C-H ... est à proscrire, car ces dernières induisent des pertes de luminescence par désexcitations non radiatives [60].

III.3. Propriétés des vitrocéramiques et domaines d'application

Sur la Figure I.10, les bâtonnets grisés montrent l'évolution du nombre de publications concernant les vitrocéramiques depuis 1995. En dix ans, le nombre de publications sur le sujet a plus que triplé, prouvant l'intérêt grandissant pour ces matériaux.

* DMF = diméthylformamide

** Cependant, ces synthèses sol-gel ne sont pas des "synthèses basses températures" puisqu'un chauffage vers $500\text{-}800^\circ\text{C}$ est nécessaire pour obtenir la cristallisation d'une phase dans le gel

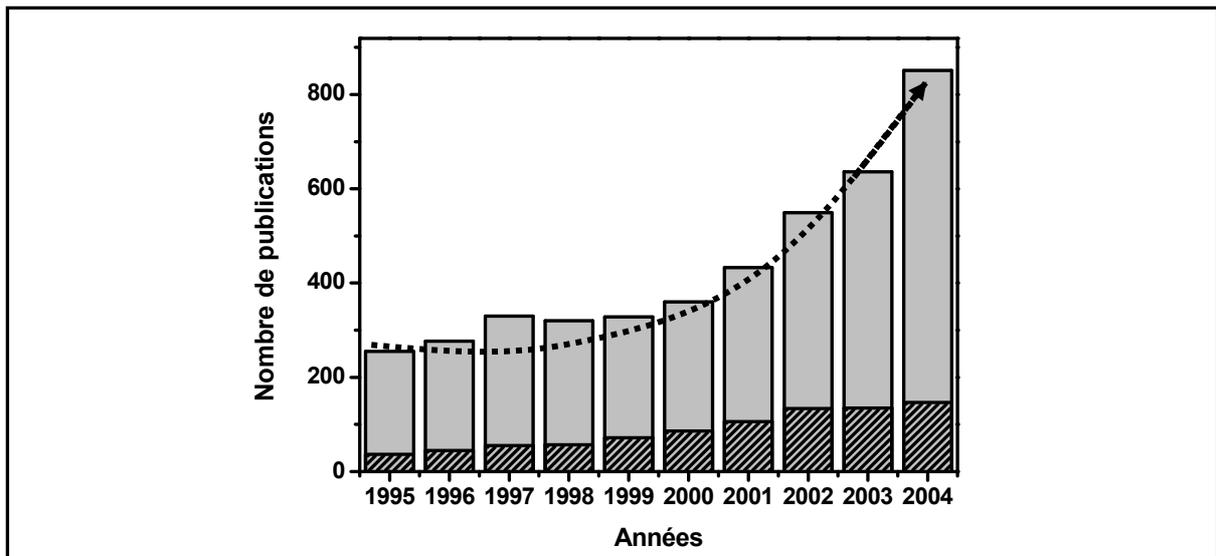


Figure I.10 : Evolution du nombre de publications entre 1995 et 2004, en utilisant la base de données INSPEC. En gris, le mot-clé utilisé est "glass-ceramics". En hachuré, les mot-clés sont "glass-ceramics" et "optical".

Les applications des vitrocéramiques, illustrées Figure I.11, sont variées grâce à leurs propriétés très particulières [61], que nous allons détailler.



Figure I.11 : Illustration des applications des vitrocéramiques. (a) Prothèse dentaire, (b) moule permettant une cuisson au four, (c) plaques de cuisson

III.3.a. Propriétés mécaniques des vitrocéramiques

Les verres sont des matériaux fragiles, dans lesquels les fissures se propagent rapidement. La présence de cristallites dans une matrice vitreuse augmente la résistance mécanique de cette matrice et diminue sa fragilité en stoppant le front de fissure ou en le déviant [62]. Les vitrocéramiques ont donc de meilleures propriétés mécaniques que les verres. Donnons quelques exemples de leurs applications :

❖ Les verres à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CaF}_2$ donnent après dévitrification des vitrocéramiques dont la phase cristallisée est de type fluoro-apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, composant les

dents et les os des mammifères. Par conséquent, ces vitrocéramiques, biocompatibles, peuvent être utilisées dans le domaine médical soit pour des prothèses osseuses [26], soit pour des reconstructions dentaires [63,64]. Ce sont des matériaux de choix grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques et à leur porosité nulle.

❖ Des vitrocéramiques à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ sont étudiées pour le stockage de déchets radioactifs, grâce à leur bonne résistance mécanique [65]. Ces vitrocéramiques ont une phase cristallisée de composition $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (zirconolite), qui incorpore très bien certains ions radioactifs tels que les actinides mineurs (Np, Am, Cm). Outre l'amélioration des propriétés mécaniques des vitrocéramiques par rapport aux verres, le second avantage de ce type de vitrocéramiques est qu'elles offrent une double barrière de confinement aux radionucléides. En effet, ces radionucléides, incorporés dans les cristallites, sont confinés par la phase cristalline d'accueil et par le verre résiduel.

III.3.b. Propriétés thermomécaniques des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques ont un très faible coefficient de dilatation thermique α , compris entre $0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ jusqu'à 800°C pour les systèmes les plus performants [20,61]. A titre de comparaison, les verres ont un coefficient de dilatation thermique compris entre 1 et $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dans les cristaux, α varie beaucoup selon les directions cristallographiques et est généralement compris entre 3 et $40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [20].

Si un matériau à forte dilatation thermique n'est pas chauffé de manière homogène, sa partie chaude se dilate et exerce une pression sur les parties restées à plus basse température. Si la pression est trop élevée, le matériau se rompt. Dans le cas d'une vitrocéramique à faible dilatation thermique, aucune contrainte ne s'exerce sur le matériau : les vitrocéramiques ont de meilleures propriétés thermomécaniques que les verres.

❖ Des vitrocéramiques à base d'oxyde de silice et d'alumine sont utilisées pour la fabrication de pièces amenées à subir des chocs thermiques (plats de cuisson, protection contre l'incendie ...).

❖ Les vitrocéramiques à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2\text{:Li}_2\text{O:MgO}$ sont des matériaux adéquats pour le chauffage puisque, en plus de leur bonne résistance thermique, elles transmettent jusqu'à 90% du rayonnement infra-rouge. Elles entrent dans la fabrication de plaques de cuisson et de fours.

❖ Des vitrocéramiques sont également utilisées comme miroir dans des télescopes. Leur coefficient de dilatation thermique étant quasiment nul, les aberrations optiques dues à la déformation du miroir lors des changements de température sont éliminées.

III.3.c. Propriétés optiques des vitrocéramiques

Bien que les verres soient transparents, les conditions de dévitrification de ces verres (temps et température) peuvent conduire à la formation de vitrocéramiques soit opaques, soit transparentes [66]. Ces dernières trouvent bon nombre d'applications dans le domaine de l'optique. Mais avant de citer quelques exemples, voyons dans quelles conditions des vitrocéramiques transparentes sont obtenues.

III.3.c.a. La transparence

La lumière est diffusée par tout défaut, quelle que soit sa taille. Quand il s'agit de diffusion par de petites particules, le phénomène est appelé diffusion de Rayleigh. Quand les particules sont plus grosses, c'est la diffusion de Mie. Rayleigh a démontré que les particules diffusaient la lumière selon la loi suivante : $I \propto I_0 \frac{r^6}{\lambda^4} \left| \frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right|^2$, avec I l'intensité du faisceau de lumière diffusée, I_0 l'intensité du faisceau de lumière incidente, r le rayon des cristallites et M , le rapport entre l'indice de réfraction de la particule et celui du milieu environnant. Ainsi, la théorie de la diffusion Rayleigh indique que, pour garder la transparence du matériau, il est nécessaire que l'une des deux conditions suivantes soient vérifiées [53,67] :

- $\frac{r^6}{\lambda^4} \ll 1$, c'est-à-dire **la taille des cristallites doit être beaucoup plus petite que la**

longueur d'onde λ de la lumière envoyée sur l'échantillon.

- $M \sim 1$, c'est-à-dire que **le rapport d'indice de réfraction entre le verre et les cristallites doit être faible.** L'absence de fluctuation d'indice du matériau et son isotropie optique doivent être respectées.

En s'appuyant sur cette théorie, on considère généralement que, dans les vitrocéramiques, le diamètre des cristallites doit être inférieur à un dixième de la longueur d'onde minimale du spectre λ_{min} , c'est-à-dire $2r < \frac{\lambda_{min}}{10} \sim 40 \text{ nm}$, si la différence des indices de réfraction entre les deux milieux (verres et cristallites) est inférieure à 0.3. Dans les vitrocéramiques, les particules cristallisées de taille nanométrique seront appelées nanocristallites ou nanocristaux.

Comme la taille des cristallites se contrôle par le traitement thermique et par la composition, il est nécessaire d'ajuster la durée et la température du recuit afin d'éviter l'opacification des vitrocéramiques.

III.3.c.β. La ségrégation des ions dopants dans les nanocristaux

Dans certaines vitrocéramiques, les ions dopants (ions de transition ou lanthanides) semblent s'incorporer au moins partiellement dans la phase cristallisée des vitrocéramiques [42, 68, 69]. Ainsi, ces ions passent d'un environnement amorphe dans le verre à un environnement cristallin dans les vitrocéramiques, conférant ainsi aux vitrocéramiques des propriétés optiques se rapprochant de celles des monocristaux. En particulier, la largeur inhomogène des raies d'absorption et d'émission est réduite et les sections efficaces d'absorption et d'émission sont augmentées.

III.3.c.γ. Les applications des vitrocéramiques transparentes

Lorsque les conditions de transparence et de ségrégation des ions dopants sont vérifiées, les vitrocéramiques trouvent bon nombre d'applications optiques et les recherches dans le domaine sont de plus en plus nombreuses depuis une dizaine d'années. Le nombre annuel de publications dans le domaine des vitrocéramiques pour l'optique ne cesse d'augmenter depuis 1995, comme le montre la Figure I.10 (bâtonnets hachurés).

C'est en 1975 que paraît le premier article traitant de vitrocéramiques pour l'optique [42]. A l'époque, les cristallites sont grosses (10 μm de diamètre environ) et les vitrocéramiques opaques. Les recherches sur ces matériaux ne sont alors pas poursuivies. En 1993, Wang et Ohwaki [68] publient pour la première fois un article sur des vitrocéramiques transparentes dopées par les ions Er^{3+} et Yb^{3+} . Ces travaux ouvrent des perspectives sur l'utilisation des vitrocéramiques en optique (doublage de fréquence [70], réalisation d'absorbants saturables [71] etc. ...) et, en particulier, sur la réalisation de dispositifs pour l'amplification optique (lasers, fibres actives) [72,73,74].

Des vitrocéramiques dopées par des ions de transition (Cr^{3+} [75]) ou des ions lanthanides trivalents (Er^{3+} , Tm^{3+} [76,77]) font l'objet de recherche dans ce sens. C'est ce domaine de recherche qui nous intéresse particulièrement et que nous allons développer dans la partie suivante.

IV. Vitrocéramiques transparentes oxyfluorées dopées

Notre but est d'étudier des vitrocéramiques transparentes offrant une alternative intéressante aux matériaux actuellement utilisés (et présentés dans les parties I et II de ce chapitre) dans le domaine de l'amplification optique dans le proche infra-rouge (1.5 μm). Deux applications sont visées : le développement en fibres optiques actives compactes et leur synthèse sous forme massive pour les lasers solides.

Nous ne nous intéresserons qu'aux vitrocéramiques pouvant être élaborées par dévitrification de verre, puisque, comme nous l'avons vu précédemment, les vitrocéramiques obtenues par des procédés de chimie douce ne sont pas adaptées à une utilisation dans le domaine de l'amplification optique à cause de la présence de centres piègeurs organiques qui réduisent le rendement de fluorescence du matériau.

Dans cette partie, nous allons faire un état des lieux des vitrocéramiques transparentes potentiellement utilisables pour l'amplification optique.

IV.1. Choix du type de vitrocéramiques transparentes

IV.1.a. Etat de l'art des vitrocéramiques transparentes

Il existe différents types de vitrocéramiques transparentes pour l'amplification optique :

- ❖ **les vitrocéramiques d'oxydes**, dont le réseau vitreux et les cristallites sont composées d'oxydes. Citons, par exemple, le système $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2$ dopé Nd^{3+} [78] qui, après traitement thermique, conduit à la formation d'une vitrocéramique transparente dans laquelle l'effet laser à 1.06 μm , bien que de faible efficacité, a déjà été observé.
- ❖ **les vitrocéramiques fluorées**, dont le réseau vitreux et les cristallites sont constituées de fluorures. Des verres fluorozirconates de composition $\text{ZrF}_4:\text{LaF}_3:\text{AlF}_3:\text{GaF}_3$ dopés Er^{3+} [79] ou des verres de type $\text{CdF}_2:\text{LiF}:\text{AlF}_3:\text{PbF}_2:\text{ZrF}_4$ [80] peuvent conduire à des vitrocéramiques transparentes complètement fluorées.
- ❖ **les vitrocéramiques oxyfluorées**, composées d'un réseau vitreux oxyde et de cristallites fluorées (Figure I.12). Les systèmes les plus étudiés sont les verres à base de SiO_2 , Al_2O_3 et de fluorures de structure fluorine MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}$, Pb , Cd), tels que le système $30\text{SiO}_2:15\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{CdF}_2:24\text{PbF}_2:10\text{YbF}_3:1\text{ErF}_3$ [81]. Le traitement thermique de ce verre permet la cristallisation de nanoparticules de $\text{CdF}_2/\text{PbF}_2$ dopées Yb^{3+} et Er^{3+} . L'effet laser a été observé très récemment dans des matériaux de ce type [82].

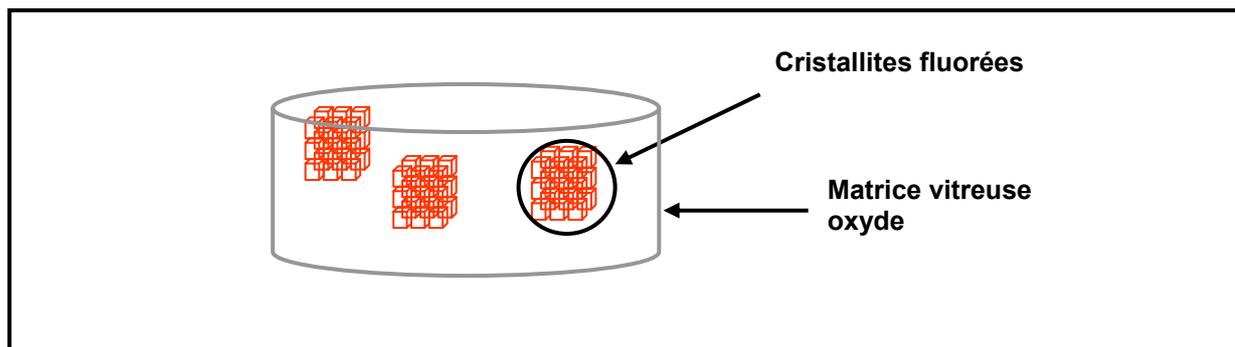


Figure I.12 : Schéma d'une vitrocéramique oxyfluorée

Des vitrocéramiques à base de chalcogénures ont également été synthétisés par dévitrification. Citons par exemple le système $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [83,84] ou le système chlorosulphuré $\text{GeS}_2:\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Sb}_2\text{S}_3:\text{CsCl}$ dopé Nd^{3+} [85]. Nous ne parlerons cependant pas ici de ces vitrocéramiques, encore peu développées et dont le domaine de transparence (dans l'infrarouge moyen et lointain) n'est pas réellement adapté aux applications d'amplification dans le domaine du proche IR que nous nous sommes fixées.

IV.1.b. Choix des vitrocéramiques transparentes

Le choix d'un système vitrocéramique a été fait en fonction de 2 critères : la facilité de synthèse du système et les propriétés optiques attendues.

IV.1.b.a. La synthèse des vitrocéramiques

La synthèse et le recuit de verres d'oxydes peut être réalisée à l'air car ces derniers ne craignent pas le dioxygène de l'air. Par contre, la synthèse des verres fluorés nécessite une atmosphère contrôlée [86], ce qui la rend donc plus délicate et plus coûteuse.

Néanmoins, l'ajout de fluorures dans un verre d'oxydes est très intéressant car il permet d'augmenter le nombre d'atomes non pontants et donc d'abaisser la température de fusion du verre [87,88].

IV.1.b.β. Les propriétés optiques des vitrocéramiques

Les oxydes ont des modes de vibration (ou phonons) d'énergie plus élevée que les fluorures. Typiquement, les fréquences de coupure de phonons sont de l'ordre de $1100\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ dans les oxydes [89] et généralement inférieure à 600 cm^{-1} dans les fluorures [90,91]. Des phonons de haute énergie induisent des désexcitations non-radiatives (relaxations

multiphonons) entre les niveaux d'énergie des ions terres rares et diminuent ainsi le rendement de luminescence [92]. Dans les fluorures, les désexcitations non-radiatives sont moins importantes, induisant des durées de vie des niveaux excités plus longues et favorisant l'inversion de population. Ceci est propice à l'émission stimulée.

Ainsi, les vitrocéramiques oxyfluorées réunissent deux avantages :

- **la synthèse des verres et vitrocéramiques peut se faire à l'air (moyennant quelques précautions)**
- **et les ions terres rares, s'ils sont incorporés aux cristallites fluorées, se trouvent dans un environnement adéquat pour l'amplification optique.**

IV.2. Avantages des vitrocéramiques transparentes

Comme nous l'avons présenté dans les parties I et II de ce chapitre, les verres et monocristaux actuellement utilisés pour l'amplification optique présentent des inconvénients (Tableaux I.2 et I.3). En comparaison, les vitrocéramiques ont les propriétés suivantes :

- ❖ **une synthèse relativement aisée**, qui s'appuie essentiellement sur la technologie verrière et permet la réalisation de vitrocéramiques de grandes dimensions, à un coût peu élevé.
- ❖ **des propriétés thermomécaniques** supérieures à celles des verres grâce à la présence de cristallites uniformément réparties dans le matériau.
- ❖ **des propriétés optiques** améliorées par rapport à celles des verres, si les ions dopants sont incorporés dans les cristallites fluorées.

Dans les vitrocéramiques, le paramètre déterminant est **le taux de ségrégation** des ions Ln^{3+} dans les cristallites* car c'est le gage de propriétés optiques supérieures à celles des verres pour les applications visées.

L'effet laser a été récemment observé dans des vitrocéramiques transparentes de composition $30\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-29\text{CdF}_2-22\text{PbF}_2-3\text{YF}_3+1\text{NdF}_3$ (% molaire) par Lahoz *et al.* [77,82]. Dans cette vitrocéramique, les cristallites sont composées, selon les auteurs, d'une solution solide $\text{PbF}_2-\text{NdF}_3$ puisque les ions Nd^{3+} sont ségrégués dans cette phase cristalline. Cette équipe a

* Il est important de bien garder à l'esprit que la ségrégation dont nous parlerons dans la suite concerne l'incorporation des ions dopants dans les cristallites des vitrocéramiques plutôt que dans la matrice vitreuse, c'est-à-dire la capacité des ions dopants à entrer préférentiellement dans les cristallites plutôt que de rester dans la phase amorphe.

obtenu l'effet laser à 1056.5 nm avec un seuil laser autour de 10 mJ, plus bas que celui du verre parent (17mJ).

Des fibres de vitrocéramiques, de composition $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CdF}_2:\text{PbF}_2:\text{YF}_3$ dopé Nd^{3+} , ont été synthétisées par une équipe américaine en 2001 [93]. Des fibres de 5 μm de diamètre et de 5 m de long ont été tirées, puis dévitrifiées par traitement thermique. Au cours de la dévitrification, des nanocristaux fluorés précipitent, incorporant les ions Nd^{3+} et formant une fibre vitrocéramique aussi transparente que le verre initial. L'effet laser à 1.3 μm (pente=30%, seuil=150 mW) a été obtenu dans des fibres de 1.2 m de long, démontrant ainsi la possibilité de fabriquer des fibres actives en vitrocéramiques.

IV.3. Les différentes familles de vitrocéramiques oxyfluorées

Les verres oxyfluorés couramment étudiés pour la formation de vitrocéramiques sont à base de silice et d'alumine (verres alumino-silicatés) et les verres à base d'oxyde germanium (verres germanates) auxquels on ajoute des composés de type fluorine MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Cd}, \text{Pb}$) ou LaF_3 . Nous allons développer les caractéristiques de ces deux grandes familles de verres dopés par LnF_3 , en s'intéressant en particulier à :

- ❖ **la facilité de synthèse** de la vitrocéramique (température de fusion et de recuit du verre)
- ❖ **la transparence** de la vitrocéramique (dans le domaine du proche infra-rouge)
- ❖ **l'incorporation ou ségrégation** des ions Ln^{3+} dans les cristallites fluorées, et plus particulièrement des ions Er^{3+} dans les cristallites. Cette ségrégation est, en général, évaluée en comparant les verres précurseurs et les vitrocéramiques sur le plan de :
 - **leurs spectres d'absorption ou d'émission.** Une modification de la forme de raie témoigne d'un changement d'environnement, au moins partiel, des ions Ln^{3+} .
 - **la durée de vie des niveaux excités des ions Ln^{3+} .** Comme nous l'avons dit précédemment, l'environnement fluoré, avec ses phonons de faible énergie, permet un allongement de la durée de vie de ces niveaux.
 - **l'évolution des processus d' "up-conversion" * au cours de la dévitrification.** En s'incorporant dans les cristallites qui représentent un volume de 10-20% selon les matériaux utilisés, les ions Ln^{3+} se concentrent, ce qui implique une diminution des distances $\text{Ln}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$. En outre, l'environnement de ces ions devient fluoré (à

* le processus d'up-conversion consiste à convertir de l'énergie vers le haut (voir Chapitre II, §IV.1.d).

basse fréquence de phonons). Ces deux facteurs favorisent les processus d'up-conversion [94].

IV.3.a. les systèmes alumino-silicates

On peut distinguer divers types de vitrocéramiques, selon la nature de la phase MF₂ qui cristallise.

IV.3.a.a. Phase fluorée : CdF₂-PbF₂

Les vitrocéramiques, de composition molaire **33SiO₂:17Al₂O₃:22CdF₂:28PbF₂** dopées par ErF₃ et YbF₃, ont été les premières à être étudiées pour leurs propriétés optiques par Wang *et al.* [68], puis ont été étudiées par plusieurs équipes [81,95,96].

La synthèse des verres précurseurs se fait par fusion (1000°C, 20 à 30 minutes) des poudres polycristallines commerciales de silice, alumine et des divers fluorures, suivie d'une trempe rapide. Le verre obtenu est ensuite traité thermiquement pour permettre la cristallisation d'une phase fluorée, décrite par certains auteurs [81,97] comme étant une solution solide β-PbF₂-CdF₂, et par d'autres [98] comme une phase pure de β-PbF₂. Ce traitement de 450°C pour des durées comprises entre 30 minutes [81] et 36h [95], selon la composition exacte du verre, conduit à des vitrocéramiques transparentes avec des tailles de cristallites comprises entre 9 et 20 nm.

Ces vitrocéramiques ont été dopées par divers ions terres rares, parmi lesquels Er³⁺ [99], Eu³⁺ [95], Pr³⁺ [100] et Ho³⁺ [101]. Wang *et al.* [68] ont rapporté un codopage par deux ions terres rares différents Er³⁺ et Yb³⁺. Les études de spectroscopie optique et structurales ont montré que les ions terres rares, quels qu'ils soient, étaient très bien incorporés dans les cristallites au cours de la dévitrification. Abril *et al.* [102] ont déterminé que, dans une vitrocéramique dopée Nd³⁺, le pourcentage d'ions Nd³⁺ incorporés aux cristallites étaient de 86%.

Des variantes de ce système alumino-silicaté ont été étudiées, comme par exemple le verre silicaté 40SiO₂:30PbF₂:30CdF₂ dopé Er³⁺ [103] ou encore 50SiO₂:50PbF₂ dopé Er³⁺ [104].

IV.3.a.β. Phase fluorée : CaF₂

Les verres de composition **45SiO₂:20Al₂O₃:10CaO:25CaF₂** dopés, dont la température de fusion se situe vers 1400°C, constituent un second champ d'investigation [105,106]. Une fois le verre formé, il est recuit vers 650°C pendant 2h à 4h, conduisant à des vitrocéramiques transparentes contenant des cristallites de CaF₂ de taille moyenne 10-20 nm.

Ces vitrocéramiques ont été dopées par des ions Eu^{2+} [105], Nd^{3+} [107] et Er^{3+} [108]. Dans le cas d'un dopage par les ions Eu^{2+} , les études de spectres de fluorescence et de fluorescence résolue dans le temps [109] ont montré que ces ions étaient incorporés, au moins en partie, dans les cristallites de CaF_2 . De même, les ions Er^{3+} sont incorporés, au moins partiellement, dans les cristallites au cours de la dévitrification, formant une solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ [108,110,111]. Par contre, l'incorporation des ions Nd^{3+} paraît faible puisqu'il y a peu de différences entre les spectres d'absorption et d'émission des ions Nd^{3+} des verres et des vitrocéramiques [107].

IV.3.a.γ. Phase fluorée : LaF_3

La troisième grande famille de vitrocéramiques silicatées est celle dont la phase cristallisée est le fluorure de lanthane, découvertes en 1995 par Dejneka [112]. La composition de base du verre est : SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O et LaF_3 dopé LnF_3 [113], mais il est courant d'ajouter d'autres composés tels que AlF_3 [114,115]. Le verre est synthétisé à 1450°C , puis dévitrifié vers 650°C pendant 4h à 8h selon les compositions. Ceci conduit à la cristallisation de la phase LaF_3 hexagonale et l'obtention de vitrocéramiques transparentes dont la taille des cristallites est voisine de 15-20 nm.

Une incorporation aisée des ions dopants Ln^{3+} dans les cristallites de LaF_3 est attendue. En effet, il semble plus facile de substituer La^{3+} par Ln^{3+} que de substituer un cation divalent de type Pb^{2+} ou Ca^{2+} par un ion trivalent [112], ce qui nécessite une compensation de charge (sur laquelle nous reviendrons dans la suite de ce mémoire). Un taux élevé de ségrégation des ions Ln^{3+} dans les nanoparticules de LaF_3 des vitrocéramiques est donc prévu.

Goutaland *et al.* [114] ont montré que 70% des ions Pr^{3+} étaient incorporés aux cristallites mais que 2% seulement des ions Er^{3+} s'incorporaient dans le réseau LaF_3 , probablement à cause des différences de rayons ioniques entre les cations*.

D'autres équipes [116,117,118] ont également mis en évidence la mauvaise incorporation des ions Er^{3+} dans les nanocristallites de LaF_3 , par l'étude des processus d'up-conversion ou de la dynamique de fluorescence. G.C. Jones *et al.* avancent le chiffre de 20% d'ions Er^{3+} incorporés dans les cristallites [116].

IV.3.b. les systèmes germanates

Ces vitrocéramiques, basées sur les travaux de Auzel *et al.* [42], ont la composition molaire suivantes $50\text{GeO}_2:40\text{PbO}:10\text{PbF}_2$. Elle ont été dopées par Er^{3+} [76], Tm^{3+} ou Pr^{3+}

* $r(\text{La}^{3+})=1.32 \text{ \AA}$, $r(\text{Pr}^{3+})=1.28 \text{ \AA}$, $r(\text{Er}^{3+})=1.14 \text{ \AA}$

[119,120]. Les poudres de GeO_2 , PbO et PbF_2 sont portées à fusion à 800°C ou 1000°C pendant 20 à 45 minutes, puis le mélange est coulé rapidement pour obtenir un verre. Un recuit vers 360°C pendant 10h induit la cristallisation de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ en nanoparticules de taille comprise entre 10 et 20 nm et donc l'obtention d'une vitrocéramique transparente. L'étude des propriétés optiques (largeur de raie inhomogène, up-conversion) a mis en évidence la ségrégation des ions Er^{3+} dans les cristallites [121].

IV.3.c. Choix du système verre/vitrocéramique de l'étude

L'étude bibliographique des vitrocéramiques transparentes met en évidence plusieurs systèmes intéressants. En nous appuyant sur ces résultats, nous avons choisi notre système d'étude : matrice oxyde et phase fluorée.

Les verres germanates ont des température de fusion (et de transition vitreuse) plus faibles que les verres silicatés ou alumino-silicatés (Tableau I.4) puisque l'énergie de liaisons Ge-O est plus faible que l'énergie de liaisons Si-O [24]. Nous avons choisi de travailler avec des verres germanates, plus simples à élaborer.

Les phases fluorées décrites par la littérature comme cristallisant dans des verres d'oxydes sont : la solution solide $\beta\text{-PbF}_2/\text{CdF}_2$, CaF_2 , LaF_3 et $\beta\text{-PbF}_2$.

- ❖ Comme nous venons de le voir, plusieurs publications [116,118] rapportent une mauvaise incorporation des ions Er^{3+} (qui nous intéressent pour une amplification à $1.5 \mu\text{m}$) dans le fluorure de lanthane. Ceci limite donc l'intérêt des vitrocéramiques par rapport aux verres.
- ❖ Au commencement de la thèse, peu d'études avaient été publiées sur la capacité de CaF_2 à incorporer les ions Er^{3+} .
- ❖ Quant à la solution solide $\beta\text{-PbF}_2/\text{CdF}_2$, nous avons souligné qu'elle incorporait bien les ions Er^{3+} , mais le rôle du fluorure de cadmium sur la cristallisation n'a pas été très bien défini. En outre, CdF_2 est très toxique.

Il nous semble plus judicieux de travailler avec le fluorure de plomb $\beta\text{-PbF}_2$ seul, qui incorpore également très bien les ions Er^{3+} . De plus, la matrice $\beta\text{-PbF}_2$ a une fréquence de coupure de phonons relativement faible (Tableau I.5), ce qui limite les désexcitations multiphonons [60].

Composé	Température de fusion [122]
SiO ₂	1710°C
Al ₂ O ₃	2050°C
GeO ₂	1115°C
PbF ₂	855°C
CdF ₂	1100°C
CaF ₂	1423°C
LaF ₃	~1500°C

Tableau I.4 : Température de fusion de différents oxydes et fluorures entrant dans la composition de vitrocéramiques.

	CdF ₂	β -PbF ₂	CaF ₂	LaF ₃
$\hbar\omega_{\max}$ (cm ⁻¹)	384	337	474	350

Tableau I.5 : Fréquence de coupure $\hbar\omega_{\max}$ des phonons dans différents cristaux de type fluorine [91] et pour LaF₃ [123].

La maille de β -PbF₂ est cubique, de type fluorine, c'est-à-dire que, si on la divise en 8 cubes identiques, le sommet de chacun de ces petits cubes sera occupé par un atome de fluor (en coordinence 4), et le centre d'un petit cube sur deux sera occupé par un atome de plomb (Pb²⁺ en coordinence 8). Une maille de β -PbF₂, dont seuls les ions Pb²⁺ ont été indiqués, est schématisée sur la Figure I.13.

Lors d'un dopage par des ions Ln³⁺, ces derniers substituent les ions Pb²⁺ [124,125]. Pour compenser les différences de charges, plusieurs mécanismes peuvent être envisagés, le principal étant la présence d'un fluor F⁻ interstitiel dans la maille où a lieu la substitution ou dans une maille voisine [126].

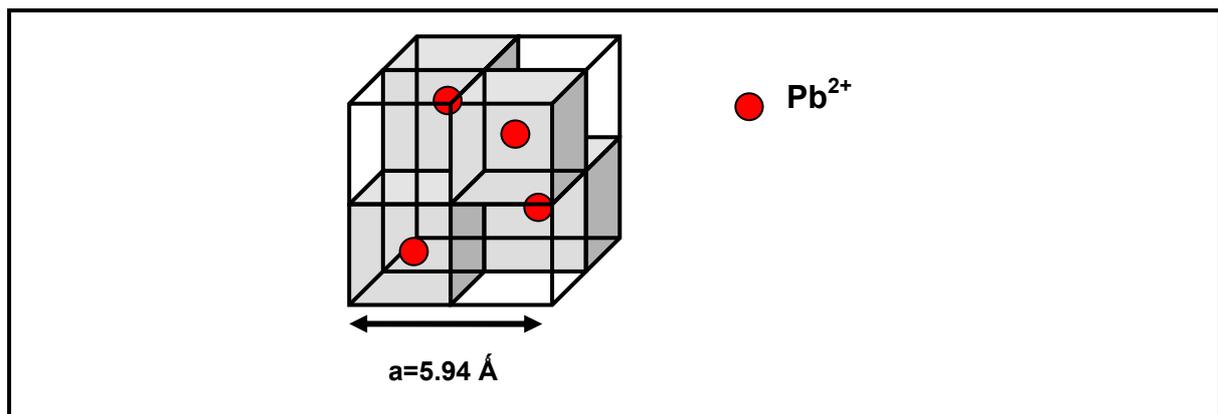


Figure I.13 : Représentation d'une maille de β -PbF₂.

IV.4. Etat de l'art sur les vitrocéramiques $\text{GeO}_2\text{:PbO:PbF}_2$ dopées Er^{3+}

Au laboratoire, les vitrocéramiques germanates dopées Er^{3+} ont été étudiées par M. Mortier *et al.* [121].

IV.4.a. Synthèse des vitrocéramiques

La composition molaire des verres étudiés est la suivante : $50\text{GeO}_2\text{:}[50-u]\text{PbO:}u\text{PbF}_2+x\text{ErF}_3$, avec :

- $u=10$ et $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 2.5, 3$ et 4 [76]
- et $u=15$ et $x=0, 1, 2$ [127]

Les verres ainsi synthétisés sont stables et transparents. Ils sont systématiquement analysés par Analyse Thermique Différentielle (ATD), afin de déterminer leurs caractéristiques thermiques : leur température de transition vitreuse T_g , les températures de cristallisation T_c des différentes phases composant les verres (PbF_2 , PbGeO_3 et PbGe_4O_9 [128]).

IV.4.a.a. Nucléation hétérogène

M. Mortier a montré que la composition $50\text{GeO}_2\text{:}40\text{PbO:}10\text{PbF}_2$ ($u=10, x=0$) était très stable et que les phases fluorée et oxydes cristallisaient dans le même domaine de températures $480\text{-}550^\circ\text{C}$ (Figure I.14a). Il est donc impossible de faire cristalliser la phase $\beta\text{-PbF}_2$ sans faire cristalliser en même temps les phases oxydes.

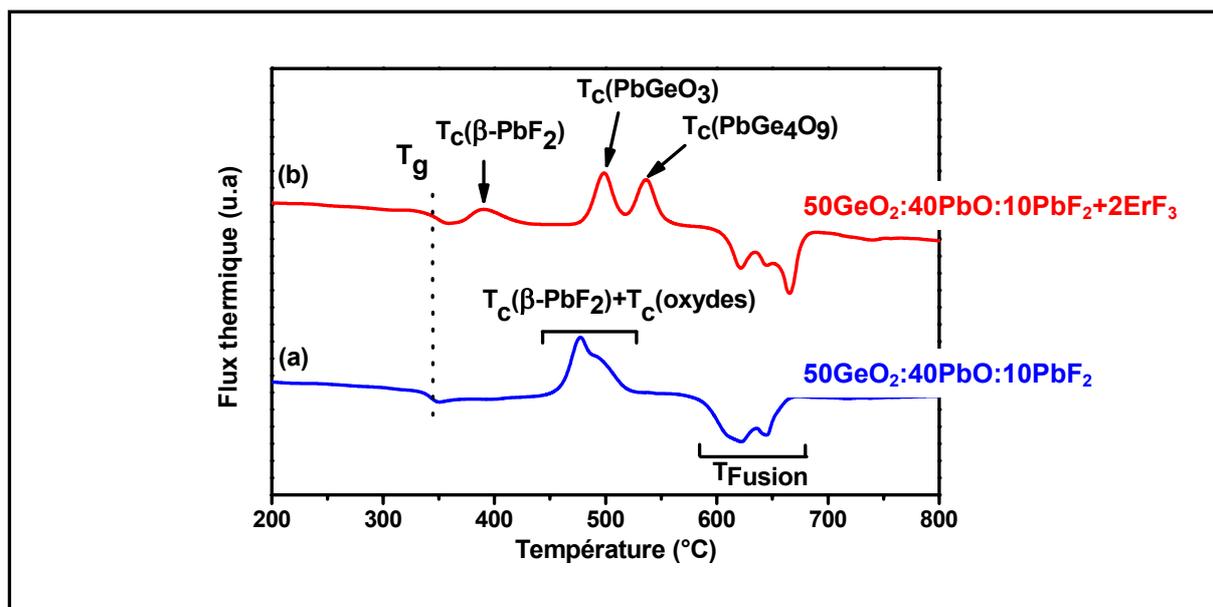


Figure I.14 : ATD (a) d'un verre de composition $50\text{GeO}_2\text{:}40\text{PbO:PbF}_2$ et (b) d'un verre de composition $50\text{GeO}_2\text{:}40\text{PbO:}10\text{PbF}_2\text{+}2\text{ErF}_3$.

Alors que l'ajout d'1% d'ErF₃ ne modifie pas ce résultat, l'ajout de 2% d'ErF₃ ($u=10, x=2$) déstabilise suffisamment le verre pour permettre d'abaisser la température de cristallisation de la phase β -PbF₂, notée $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$, sans que la température de cristallisation des phases oxydes ne change significativement (Figure I.14b). Ainsi, un traitement thermique vers 360°C induit la cristallisation de la phase β -PbF₂ seule et conduit à la formation d'une vitrocéramique oxyfluorée transparente. Plus la quantité d'ErF₃ ajoutée est importante, plus $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ est basse. **Ainsi, ErF₃ agit comme agent nucléant pour la nucléation hétérogène de β -PbF₂.**

Si la quantité d'ErF₃ ajoutée est trop importante, le verre est trop instable et cristallise de manière aléatoire pendant la coulée. Par conséquent, la vitrocéramique résultante est opaque et inutilisable pour des applications optiques. La quantité maximale d'ErF₃ incorporée jusqu'à présent est de 4 %, pour 10 % de PbF₂.

IV.4.a.β. Nucléation homogène

En absence d'ErF₃, si la quantité de PbF₂ ajoutée dans le verre oxyde est de 15 % ($u=15$) au lieu de 10%, la température de cristallisation de β -PbF₂ est plus basse que celle des oxydes ($T_c(\beta\text{-PbF}_2)=470^\circ\text{C}$ et $T_c(\text{oxydes})\sim 500^\circ\text{C}$). Il est donc possible de former une vitrocéramique oxyfluorée, même sans ajout d'ErF₃ [127]. Ainsi, plus la quantité de PbF₂ est grande, plus $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ est basse.

Sous l'effet d'un traitement thermique, β -PbF₂ cristallise de manière homogène.

IV.4.a.γ. Proportion ErF₃/PbF₂

Les deux conclusions précédentes montrent que les proportions de ErF₃ et PbF₂ sont déterminantes et qu'il faut bien maîtriser le rapport ErF₃/PbF₂ initialement introduit dans le verre si on veut obtenir une vitrocéramique oxyfluorée. Si $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ est distincte de $T_c(\text{oxydes})$, un traitement thermique autour de $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ permettra la dévitrification partielle du verre et l'obtention d'une vitrocéramique oxyfluorée (Figure I.14b). Par contre, si $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ et $T_c(\text{oxydes})$ ne sont pas distinctes (Figure I.14a), il est impossible de dévitrifier seulement la phase β -PbF₂. Les compositions verrières molaires couramment étudiées sont 50GeO₂:40PbO:10PbF₂+ x ErF₃, $x=2$ ou 3.

IV.4.b. Morphologie et composition des cristallites

L'étude de la cinétique de la dévitrification par le modèle d'Avrami a mis en évidence que le processus de nucléation/croissance de la phase β -PbF₂ était tridimensionnel [127],

c'est-à-dire que les cristallites formées avaient une forme sphérique. Les observations par microscopie électronique à transmission ont confirmé ce résultat.

Pour un dopage par 2% d'ErF₃ (x=2), M. Mortier *et al.* ont montré qu'un traitement thermique de 10h à 360°C était approprié et donnait des cristallites de β-PbF₂ de 20 nm de diamètre (taille moyenne déterminée par diffraction des rayons X). La microanalyse des cristallites, ainsi que l'étude de leur paramètre de maille [121], ont permis de montrer une bonne ségrégation des ions Er³⁺ dans les cristallites.

IV.4.c. Propriétés optiques

Cette ségrégation induit :

- ❖ **une réduction de la largeur inhomogène des raies d'absorption et d'émission** dans les vitrocéramiques - jusqu'à 50% pour la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ à 77K [74] et donc une augmentation des sections efficaces d'absorption et d'émission des vitrocéramiques par rapport aux verres (de 200% pour cette même transition).
- ❖ **une augmentation de la durée de vie de niveaux d'énergie dans les vitrocéramiques**, grâce à l'environnement fluoré. Le niveau $^4I_{11/2}$ de Er³⁺, très sensible aux relaxations non radiatives car proche du niveau $^4I_{13/2}$, voit sa durée de vie multipliée par 10 [121] après la dévitrification.
- ❖ Enfin, les ions Er³⁺, distribués de manière aléatoire dans le verre, se retrouvent confinés dans les cristallites de β-PbF₂. Localement, la concentration en ions Er³⁺ est multipliée par 10 par rapport à celle du verre parent. Les distances Er³⁺-Er³⁺ sont réduites, favorisant des transferts d'énergie entre ions et augmentant ainsi les processus d'up-conversion [94].

V. Conclusion

Ce chapitre montre que le choix d'un matériau pour la réalisation d'amplificateurs optiques dépend de l'application visée. Pour un développement en fibres actives courtes, une synthèse et une mise en forme aisées, des propriétés thermomécaniques adaptées et des sections efficaces d'absorption et d'émission élevées dans le proche infra-rouge sont à privilégier.

Dans ce but, nous nous sommes intéressés, dans ce travail de thèse, à des vitrocéramiques oxyfluorées transparentes à base GeO₂:PbO:PbF₂, dopées par Er³⁺.

-
- [1] Th. Maiman, *Nature* 187 (1960) 493
- [2] E. Snitzer, *Phys. Rev. Letters* 7(12) (1961) 444
- [3] D. Vivien, *Ann Chim. Fr.* 20 (1995) 211
- [4] R.C. Hilborn, *Am. J. Phys.* 50(11) (1982) 982
- [5] D. Vivien, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 28(6) (2003) 1
- [6] C. Borel, B. Viana, *Ann. Chim.* 20 (1995) 227
- [7] G. Boulon, "Matériaux pour laser à solide", Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, SFO Société Française d'Optique - Paris (1996)
- [8] J. Phalippou, "Verres : Propriétés et applications", Technique de l'ingénieur AF 3601 (2002)
- [9] M. Monerie, "Fibres optiques dopées et applications", Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, SFO Société Française d'Optique - Paris (1996)
- [10] L. Fornasiero, K. Petermann, E. Heumann, G. Huber, *Opt. Mater.* 10 (1998) 9
- [11] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, A.M. Lejus, J.M. Benitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon, *IEEE J. Quant. Electron.* 32(11) (1996) 2004
- [12] P. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper, H. Zhang, J. Wang, *Photonics Tech. Letters*, 14(12) (2002) 1677
- [13] B. Denker, B. Galagan, L. Ivleva, V. Osiko, S. Sverchikov, I. Voronina, J. Hellström, G. Karlsson, F. Laurell, *Appl. Phys. B* 79 (2004) 577
- [14] B. Schmaul, G. Huber, R. Clausen, B. Chai, P. LiKamWa, M. Bass, *Appl. Phys. Letter*, 62 (1993) 541
- [15] P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi, O. Svelto, C. Svelto, *Opt. Mater.* 11 (1999) 269
- [16] J. Zarzycki, "Materials Science and Technology", Volume 9, Ed. VCH - New York (1991) 644
- [17] Thèse d'état de J.Y. Gesland, Université du Maine - Le Mans, Mars 1984
- [18] A.R. West, "Solid State Chemistry and its applications", J. Wiley & Sons - New York (1985)
- [19] Thèse de L. Pidol, Université P. et M. Curie, Septembre 2004
- [20] M.J. Weber, Handbook of optical materials, CRC Press (2003)
- [21] www.cea.fr : les défis du CEA – Juin-Août 2006 – n°96
- [22] www-lmj.cea.fr/html/cea.htm
- [23] Thèse de B. Schaudel, Université Paris VI, Mars 2000
- [24] H. Schloze, "Le verre", Ed. Institut du verre - Paris (1974)
- [25] J. Zarzycki, "Materials Science and Technology", Volume 9, Ed. VCH - New York (1991) p644
- [26] J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", Ed. Masson - Paris (1982)
- [27] E. Desurvire, "Erbium-doped fiber amplifiers : Principles and Applications", Ed. John Wiley & Sons -New York (1994) p207
- [28] M. Monerie, Fiber Laser Sources and Amplifiers III, Proc. SPIE - 1581 (1991) 2
- [29] C. Fouassier, "Optical properties of fluorides", Inorganic Solid Fluorides, Academic Press - New York (1985) p477
- [30] J.M.F. van Dijk, M.F.H. Schuurmans, *J. Chem. Phys.* 78(9) (1983) 5317

-
- [31] X. H. Zhang, H. Ma, J. Lucas, *Opt. Mater.* 25 (2004) 85
- [32] J. Zarzycki, "Materials Science and Technology: a comprehensive treatment", Vol 9 Glasses and amorphous materials, Ed. Wiley-VCH - Weinheim (1991) p642
- [33] B. Pommellec, *Lettre des Sciences Chimiques* n°66 (1998) p35
- [34] J. Stone, C.A. Burrus, *J. Appl. Phys.* 49(4) (1978) 2281
- [35] M.M. Fejer, J.L. Nightingale, G.A. Magel, R.L. Byer, *SPIE Processing of Guided Wave Optoelectronic Materials*, 460 (184) 26
- [36] A.E. Hassouni, K. Lebbou, C. Goutaudier, G. Boulon, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Opt. Mater.* 24 (2003) 419
- [37] Y. Terada, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Alloys Comp.* 275-277 (1998) 697
- [38] K. Lebbou, A. Yoshikawa, T. Fukuda, M.T Cohen Adad, G. Boulon, A. Brenier, M. Ferriol, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1277
- [39] A. Yoshikawa, T. Satonaga, K. Kamada, H. Sato, M. Nikl, N. Solovieva, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 270 (2004) 427
- [40] A.M.E. Santo, I. M. Ranieri, G.E.S. Brito, B.M. Epelbaum, S.P. Morato, N.D. Vieira, S.L. Baldochi, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 528
- [41] M. Mortier, D. Vivien, *Ann. Ch. Sc. Mat.* 28(6) (2003) 21
- [42] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, *J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology* 122(1) (1975) 101
- [43] P.W. McMillan, "Glass-ceramics", Academic Press - Londres (1964)
- [44] J. Qiu, A. Makishima, *J. Nanosci. Nanotech.* 5(9) (2005) 1541
- [45] M. Nogami, A. Ohno, *J. Non-Cryst. Solids* 330 (2003) 264
- [46] F. Goutaland, M. Mortier, B. Capoen, S. Turrell, M. Bouazaoui, A. Boukenter, Y. Ouerdane, *Opt. Mater.* (2006) disponible en ligne
- [47] D.R. Uhlmann, A.G. Kolbeck, *Phys. Chem. Glasses* 17(5) (1976) 146
- [48] J.W. Cahn, R.J. Charles, *Phys. Chem. Glasses* 6(5) (1965) 181
- [49] I. Gutzow, J. Schmelzer, "The vitreous State", Springer - Berlin (1995)
- [50] A. Paul, "Chemistry of Glasses", Chapman and Hall - New York (1990) Chapitre 2
- [51] A.K. Varshneya, "Fundamentals of Inorganic Glasses", Academic Press - Londres (1994) p43
- [52] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* 34 (1900) 495
- [53] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Mazé, F. Auzel, *Opt. Mater.* 16 (2001) 255
- [54] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, *J. Non Cryst. Solids* 284 (2001) 85
- [55] A. Biswas, G.S. Maciel, C.S. Friend, P.N. Prasad, *J. Non Cryst. Solids*, 316 (2003) 393
- [56] S.J.L. Ribeiro, C.C. Araujo, L.A. Bueno, R.R. Gonçalves, Y. Messaddeq, *J. Non Cryst. Solids*, 348 (2004) 180
- [57] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, L. Zhou, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 532
- [58] S. Fujihara, C. Mochizuki, T. Kimura, *J. Non Cryst. Solids* 244 (1999) 267
- [59] S. Fujihara, S. Koji, T. Kimura, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1331
- [60] B. Henderson, G.F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Clarendon Press - Oxford (1989)

-
- [61] G.H. Beall, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 22 (1992) 91
- [62] E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich, *J. Euro. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1541
- [63] W. Höland, V. Rheinberger, M. Schweiger, *Adv. Eng. Mater.* 3(10) (2001) 768
- [64] G.H. Beall, L.R. Pinckney, *J. Am. Ceram. Soc.* 82(1) (1999) 5
- [65] Thèse de P. Loiseau, Université P. et M. Curie, Novembre (2001)
- [66] S. Hendy, *Appl. Phys. Letters* 81(7) (2002) 1171
- [67] G.H. Beall, D.A. Duke, *J. Mater. Sc.* 4 (1969) 340
- [68] Y. Wang, J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* 63(24) (1993) 3268.
- [69] J. Mendez-Ramos, V. Lavin, I.R. Martin, U.R. Rodriguez-Mendoza, J.A. Gonzalez-Almeida, V.D. Rodriguez, A.D. Lozano-Gorrin, P. Nunez, *J. Alloys Comp.* 323-324 (2001) 753.
- [70] V.N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, O.V. Akimova, S.Y. Stefanovich, A. Scaglione, *J. Non Cryst. Solids* 292 (2001) 59
- [71] A.M. Malyarevich, I.A. Denisov, Y.V. Volk, K.V. Yumashev, O.S. Dymshits, A.A. Zhilin, *J. Alloys Comp.* 341 (2002) 247
- [72] M.C. Gonçalves, L.F. Santos, R. M. Almeida, *C.R. Chimie* 5 (2002) 845
- [73] G. Müller and N. Neuroth, *J. Appl. Phys.* 44(5) (1973) 2315
- [74] M. Mortier, *Philosophical Magazine B*, 82(6) (2002) 745
- [75] C. Koepke, K. Wisniewski, M. Grinberg, D.L. Russell, K. Holliday, G.H. Beall, *J. Lumin.* 78 (1998) 135
- [76] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non Cryst. Solids* 256&257 (1999) 361
- [77] F. Lahoz, I.R. Martin, U.R. Rodriguez-Mendoza, I. Iparraguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, R. Balda, J. Fernandez, V. Lavin, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1762
- [78] U. Kang, T.I. Chuvaeva, A.A. Onushchenko, A.V. Shashkin, A.A. Zhilin, H.J. Kim, Y.G. Chang, *J. Non Cryst. Solids* 278 (2000) 75
- [79] M. Mortier, *Opt. Mater.* 16 (2001) 255
- [80] J. M. Jewell, E.J. Friebele, I.D. Aggarwal, *J. Non Cryst. Solids* 188 (1995) 285
- [81] P.A. Tick, N.F. Borrelli, L.K. Cornelius, M.A. Newhouse, *J. Appl. Phys.* 78(11) (1995) 6367
- [82] V. Lavin, I. Iparraguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, J. Gonzalez-Platas, R. Balda, J. Fernandez, *Opt. Mater.* 25 (2004) 201
- [83] H. Ma, X. Zhang, J. Lucas, *J. Non Cryst. Solids* 317 (2003) 270
- [84] X. Zhang, H. Ma, J. Lucas, Y. Guimond, S. Kodjikian, *J. Non Cryst. Solids* 336 (2004) 49
- [85] V. Seznec, H. Ma, X. Zhang, V. Nazabal, J.L. Adam, X.S. Qiao, X.P. Fan, *Opt. Mater.* disponible en ligne, 19 Décembre (2005)
- [86] Thèse d'A. Montéville, Université de Rennes I, Janvier 2000
- [87] R. Higginbottom, J.E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* 39(5) (1998) 281
- [88] M.A.P. Silva, Y. Messaddeq, V. Briois, M. Poulain, F. Villain, S.J.L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 605
- [89] J.M.F. van Dijk, M.F.H. Schuurmans, *J. Chem. Phys.* 78(9) (1983) 5317
- [90] S. Salaün, M. Mortier, J.Y. Gesland, M. Rousseau, B. Hennion, *J. Phys. : Cond. Matter* 5 (1993) 7615

-
- [91] Y.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, I.N. Vorobiev, A.G. Papashvili, F. Pelle, V.V. Osiko, *J. Lumin.* 94-95 (2001) 791
- [92] G. Blasse, B.C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [93] B.N. Samson, P.A. Tick, N.F. Borrelli, *Optics letters* 26(3) (2001) 145
- [94] F. Auzel, "Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids", Ed. Di Bartolo, Plenum Press - New York (1997) 537
- [95] J. Mendez-Ramos, V. Lavin, I.R. Martin, U.R. Rodriguez-Mendoza, V.D. Rodriguez, A.D. Lozano-Gorrin, P. Nunez, *J. Appl. Phys.* 89(10) (2001) 5307
- [96] J. Qiu, A. Makishima, *Sc. Tech. Adv. Mater.* 5 (2004) 313
- [97] J. Qui, A. Mukai, A. Makishima, Y. Kawamoto, *J. Phys: Cond. Matter* 41 (2002) 13827
- [98] L.L. Kukkonen, I.M. Reaney, D. Furniss, M.G. Pellatt, A.B. Seddon, *J. Non Cryst Solids* 290 (2001) 25
- [99] V.K. Tikhomirov, D. Furniss, A.B. Seddon, I.M. Reaney, M. Beggiora, M. Ferrari, M. Montagna, R. Rolli, *Appl. Phys. Letters* 81(11) (2001) 1937
- [100] R.S. Quimby, P.A. Tick, N.F. Borrelli, L.K. Cornelius, *J. Appl. Phys.* 83(3) (1998) 1649
- [101] K. Driesen, V.K. Tikhomirov, C. Görrler-Warland, V.D. Rodriguez, A.B. Seddon, *Appl. Phys. Letters* 88 (2006) 073111
- [102] M. Abril, J. Mendez-Ramos, I.R. martin, U.R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, A. Delgado-Torres, V. D. Rodriguez, *J. Appl. Phys.* 95(10) (2004) 5271
- [103] M.P.A. Silva, V. Briois, M. Poulain, Y. Messaddeq, S.L.J. Ribeiro, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 95
- [104] Y. Kawanoto, R. Kanno, J. Qiu, *J. Mater. Science* 33 (1998) 63
- [105] J. Eu, J.M. Parker, P.S. Flower, R.M. Brown, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1843
- [106] Y. Kishi, S. Tanabe, *J. Alloys Comp.* 408 & 412 (2006) 842
- [107] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, Z. Hu, *Mater. Sc. Eng. B.* 123 (2005) 1
- [108] X. Qiao, X. Fan, J. Wang, M. Wang, *J. Non Cryst. Solids* 351(5) (2005) 357
- [109] M. Itoh, T. Sakurai, T. Yamakami, J. Fu, *J. Lumin.* 112 (2005) 161
- [110] Z. Hu, Y. Wang, E. Ma, F. Bao, Y. Yu, D. Chen, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 217
- [111] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, Z. Hu, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 6545
- [112] M.J. Dejneka, *MRS Bulletin* 23(11) (1998) 57
- [113] M.J. Dejneka, *J. Non Cryst. Solids* 239 (1998) 149
- [114] F. Goutaland, P. Jander, W.S. Brocklesby, G. Dai, *Opt. Mater.* 22 (2003) 383
- [115] M. Sroda, L. Stoch, *Optica Applicata* 1 (2003) 161
- [116] G. C. Jones, S.N. Houde-Walter, *Optics Letters* 30(16) (2005) 2122
- [117] G. C. Jones, S.N. Houde-Walter, *J. Opt. Soc. Am. B* 22(4) (2005) 825
- [118] Z. Hu, Y. Wang, F. Bao, W. Luo, *J. Non Cryst. Solids* 351 (2005) 722
- [119] K. Hirao, K. Tanaka, M. Makita, N. Soga, *J. Appl. Phys.* 78(5) (1995) 3445.
- [120] B. Klimescz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Zelechower, W. Ryba-Romanowski, *J. Alloys Comp.* 382 (2004) 292

-
- [121] M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle, *J. Alloys Comp.* 323-324 **(2001)** 245.
- [122] R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics - 56th edition", CRC Press - Cleveland **(1975)**
- [123] L.A. Riseberg, H.W. Moos, *Phys. Rev. Lett.* 19(25) **(1967)** 1423
- [124] A.K. Tyagi, S.J. Patwe, S.N. Achary, M.B. Mallia, *J. Solid State Chem.* 177 **(2004)** 1746
- [125] A. Dib, S. Aléonard, M.T. Roux, *J. Solid State Chem.* 52 **(1984)** 292
- [126] M.J. Weber, R.W. Bierig, *Phys. Rev.* 134 **(1964)** A1492
- [127] M. Mortier, G. Patriarche, *J. Mater. Sci.* 35 **(2000)** 4849
- [128] M. Mortier, *J. Non Cryst. Solids* 318 **(2003)** 56

Chapitre II

Synthèses et techniques expérimentales

Nous allons présenter, dans ce chapitre, la méthode de synthèse des systèmes verres/vitrocéramiques de composition $\text{GeO}_2\text{:PbO:PbF}_2$ monodopées ou multi-dopées que nous avons étudiés au cours de cette thèse, ainsi que celle des monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés. Ces différents types de matériaux ont été dopés par des ions Er^{3+} et/ou Yb^{3+} et/ou Ce^{3+} , introduits sous forme de fluorures LnF_3 .

Les techniques utilisées pour l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques de ces matériaux seront également exposées.

I. Synthèse de verres et vitrocéramiques transparentes

I.1. Mode opératoire

I.1.a. Synthèse des verres de composition $\text{GeO}_2\text{:PbO:PbF}_2$ dopés LnF_3

Les poudres de dioxyde de germanium (pureté 99.999%, Preussag), d'oxyde de plomb (99%, Alfa Aesar), de fluorure de plomb (99.997%, Alfa Aesar) et de fluorures de terres rares (ErF_3 : 99.99%, REacton / YbF_3 : 99.99% REacton / CeF_3 : 99.99%, Rhône-Poulenc) sont pesées et mélangées dans un mortier en agate. Pour chaque composition, 7g de verre sont synthétisés.

De plus, 0.1g de bifluorure d'ammonium (NH_4HF_2 , 99.999%, Aldrich), qui est un agent fluorant, est ajouté pour limiter les pertes de fluor pendant la fusion. En effet, NH_4HF_2 fond à 126°C et se décompose vers 200°C pour donner NH_4F et HF [1]. Les vapeurs de HF formées permettent de limiter l'oxydation de PbF_2 , qui aurait tendance à céder facilement ses atomes de fluor [2]. Certaines équipes [3, 4] utilisent comme précurseurs l'oxyde mixte PbGeO_3 et PbF_2 au lieu de $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$, PbGeO_3 étant obtenu par mélange et fusion préalables de GeO_2 et PbO . L'intérêt serait de limiter les pertes de fluor pendant la fusion [5] en chauffant à plus basse température (800°C au lieu de 1050°C habituellement).

Le mélange des poudres commerciales est placé dans un creuset en platine et est porté à 1050°C pendant 20 minutes dans un four à moufle (ETR, type 15M), à l'air. Il est ensuite coulé sur une plaque de cuivre, puis une seconde plaque de cuivre est immédiatement posée sur le verre pour que le matériau soit trempé de manière homogène. Ces plaques ont été préalablement chauffées à $150\text{-}200^\circ\text{C}$ pour limiter les chocs thermiques et éviter l'éclatement du verre. Les verres sont ensuite recuits à 300°C pendant 2 h dans un four à convection forcée (ETR, type CF 150/350), sans gradient thermique, pour relâcher les contraintes mécaniques internes dues à la trempe.

I.1.b. Obtention des vitrocéramiques transparentes

Les verres obtenus sont recuits à l'air dans un four tubulaire (ERALY, précis au degré près dans la gamme de température $300\text{-}600^\circ\text{C}$) pour induire, quand leur composition le permet, la cristallisation de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ et donc la formation d'une vitrocéramique oxyfluorée. C'est l'étape de devitrification, aussi appelée le recuit. Une photo d'un verre et d'une vitrocéramique dopée Er^{3+} est présentée Figure II.1. A l'œil nu, aucune différence de transparence n'est observée.

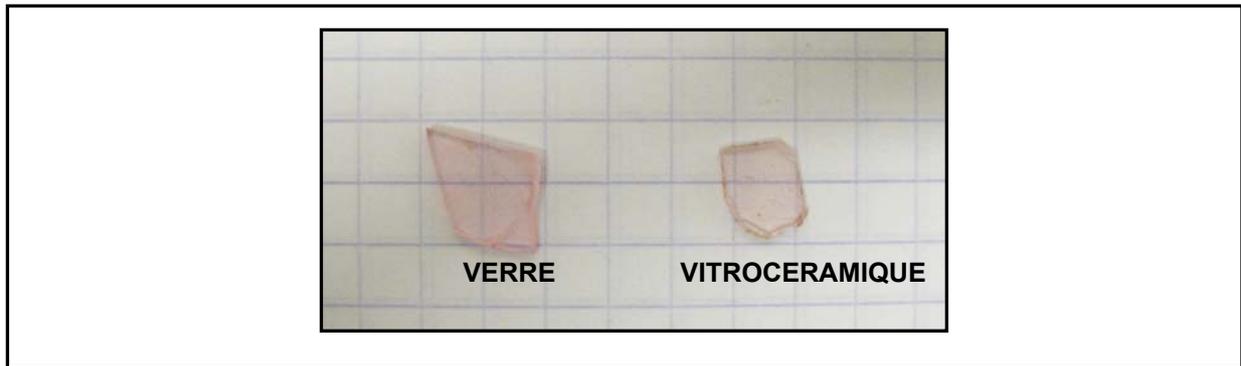


Figure II.1 : Photo d'un verre de composition $GPF+3Er$ et de la vitrocéramique correspondante résultant d'un recuit à $360^{\circ}C$ pendant 10h.

Les conditions de recuit (durée et température) dépendent de la composition verrière de chaque échantillon et doivent être adaptées pour obtenir des vitrocéramiques transparentes (avec des cristallites de taille inférieure à 30 nm) et dans lesquelles tout le fluorure de plomb initialement introduit est cristallisé (pour obtenir des propriétés optiques optimales) :

- ❖ si la température de recuit est trop élevée et/ou la durée du recuit trop longue, tout le PbF_2 initialement introduit a cristallisé, mais la vitrocéramique obtenue est opaque car les cristallites sont trop grosses.
- ❖ si la température de recuit est trop basse et/ou la durée du recuit trop courte, la vitrocéramique obtenue est transparente, mais tout le PbF_2 initialement introduit n'a pas cristallisé, ce qui limite l'intérêt des vitrocéramiques par rapport aux verres.

Une des difficultés est de pouvoir quantifier le taux de PbF_2 cristallisé dans la vitrocéramique. Pour cela, nous avons utilisé différentes méthodes développées par la suite et une étude détaillée sur un verre monodopé par ErF_3 sera présentée dans ce travail de thèse, au Chapitre III.

I.2. Compositions étudiées

Des verres/vitrocéramiques monodopés par ErF_3 et monodopés par YbF_3 ont été synthétisés. Des verres/vitrocéramiques codopés par ErF_3 et YbF_3 ont été également préparés, ainsi que des verres/vitrocéramiques tri-dopés par ErF_3 , YbF_3 et CeF_3 .

La composition de ces matériaux, en pourcentage molaire, est la suivante : $50GeO_2:(50-\xi)PbO:\xi PbF_2+xErF_3+yYbF_3+zCeF_3$, où x est le pourcentage molaire d' ErF_3 , y le pourcentage molaire d' YbF_3 et z le pourcentage molaire de CeF_3 . x , y et z sont ajoutés en supplément par rapport à la composition molaire du verre. Les verres seront, par la suite, notés $GP\xi F+xEr+yYb+zCe$. Quand $\xi=10$, on notera simplement $GPF+xEr+yYb+zCe$. Quant aux

vitrocéramiques correspondantes, elles seront notées $GP\xi FV+xEr+yYb+zCe$ et $GPFV+xEr+yYb+zCe$.

Les compositions des principaux systèmes étudiés sont regroupées dans le Tableau II.1.

Nom	GeO ₂	PbO	PbF ₂	ErF ₃	YbF ₃	CeF ₃
GPF	50	40	10	-	-	-
GPF+2Er	50	40	10	2	-	-
GPF+3Er	50	40	10	3	-	-
GPF+1Yb	50	40	10		1	-
GPF+1.5Yb	50	40	10		1.5	-
GPF+2Yb	50	40	10		2	-
GPF+3Yb	50	40	10		3	-
GPF+0.5Er+1Yb	50	40	10	0.5	1	-
GPF+0.5Er+1.5Yb	50	40	10	0.5	1.5	-
GPF+0.5Er+2Yb	50	40	10	0.5	2	-
GPF+0.5Er+2.5Yb	50	40	10	0.5	2.5	-
GPF+0.5Er+3Yb	50	40	10	0.5	3	-
GPF+0.5Er+3.5Yb	50	40	10	0.5	3.5	-
GPF+0.2Er+2Yb	50	40	10	0.2	2	-
GPF+1Er+2Yb	50	40	10	1	2	-
GPF+1.5Er+2Yb	50	40	10	1.5	2	-
GPF+0.5Er+1Yb+0.2Ce	50	40	10	0.5	1	0.2
GPF+0.5Er+1Yb+0.4Ce	50	40	10	0.5	1	0.4
GPF+0.5Er+1Yb+0.5Ce	50	40	10	0.5	1	0.5
GPF+0.5Er+1Yb+0.6Ce	50	40	10	0.5	1	0.6
GP7F+0.5Er+2.5Yb	50	43	7	0.5	2.5	-
GP8F+0.5Er+2.5Yb	50	42	8	0.5	2.5	-
GP12F+0.5Er+2.5Yb	50	38	12	0.5	2.5	-
GP13F+0.5Er+2.5Yb	50	37	13	0.5	2.5	-
GP8F+3Er	50	42	8	3	-	-
GP8F+1Er+2Yb	50	42	8	1	2	
GP8F+3Yb	50	42	8	0	3	-
GP12F+0.25Er+1Yb+0.25Ce	50	38	12	0.25	1	0.25
GP15F+0.1Er+1Yb+0.1Ce	50	35	15	0.1	1	0.1
GP22F+0.05Yb	50	28	22	-	0.05	-
GP20F+0.1Er	50	30	20	0.1	-	-

Tableau II.1 : Récapitulatif des compositions molaires des principaux verres/vitrocéramiques étudiés.

I.3. Extraction des cristallites du réseau vitreux

I.3.1 Intérêt

Les vitrocéramiques transparentes contiennent des cristallites de β -PbF₂ dopées de taille nanométrique (~ 10 nm, Figure II.2a) qu'il peut être intéressant d'extraire du réseau vitreux :

- ❖ **pour les utiliser dans diverses applications.** Ces nanoparticules cristallisées pourraient, par exemple, servir de charges actives dans des plastiques ou être utilisées comme nano-objet individuel.
- ❖ **pour analyser avec précision leur composition par une microanalyse EDX** (Spectrométrie à Dispersion d'Énergie), dans un microscope électronique à transmission. C'est pour cette raison que nous avons été amenés à extraire les cristallites de la matrice oxyde. Il est effectivement délicat d'analyser exclusivement les cristallites lorsqu'elles sont réparties dans le réseau vitreux car la sonde EDX utilisée a un diamètre ($\varnothing=15-20$ nm) supérieur à celui des cristallites et analyse simultanément les cristallites et le verre environnant. Le diamètre de la sonde ne peut être réduit sous peine de faire fondre les cristallites sous le faisceau. De plus, le domaine analysé est un cylindre d'environ 20-30 nm de haut, comprenant a priori des cristallites et de la phase amorphe.

I.3.2. Mode opératoire

Un morceau de vitrocéramique (~60 mg), finement broyé, est placé dans un bécher en téflon avec 70 mL d'acide fluorhydrique (HF aqueux, 40%). La solution est agitée pendant 7 h à température ambiante, permettant la dissolution de la matrice oxyde [6]. Elle se décante ensuite pendant 12 heures, permettant à une fine poudre blanche de se déposer au fond du bécher. L'acide fluorhydrique est éliminé et la poudre est rincée par 100 mL d'eau distillée. Le mélange est centrifugé à 13000 tours/min pendant 10 minutes grâce à une centrifugeuse (Jouan, Modèle MR23i). Ce processus de rinçage est répété à deux reprises, puis la poudre est séchée à l'air et analysée. Une image de Microscopie Electronique à Transmission est reportée en Figure II.2b, montrant des nanoparticules de β -PbF₂ dopées extraites.

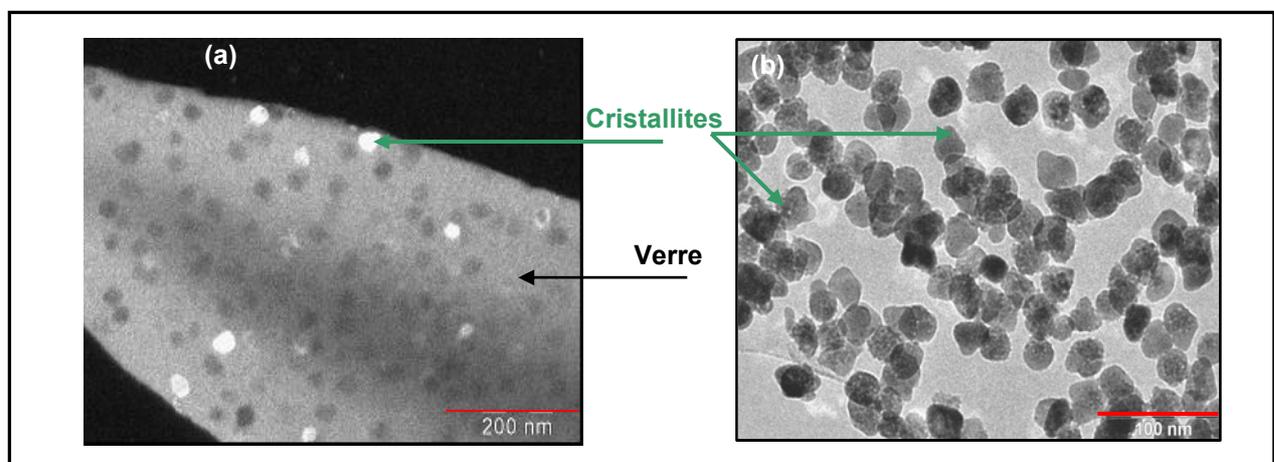


Figure II.2 : Image de microscopie électronique à transmission (a) de la vitrocéramique GPFV+2Er et (b) des nanoparticules extraites de cette vitrocéramique.

Le Tableau II.2 récapitule les vitrocéramiques qui ont fait l'objet d'une attaque dans HF.

Nom	GeO ₂	PbO	PbF ₂	ErF ₃	YbF ₃	CeF ₃
GPFV+2Er	50	40	10	2	-	-
GP8FV+3Yb	50	40	8	-	3	-
GPFV+1Er+2Yb	50	40	10	1	2	-
GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce	50	40	10	0.5	1	0.5

Tableau II.2. : Récapitulatif des vitrocéramiques dissoutes dans HF.

I.3.3. Croissance de bâtonnets de phase α -PbF₂

Pour une masse de vitrocéramique constante, lorsque nous diminuons le volume de HF introduit, nous observons, outre les nanoparticules de β -PbF₂ dopées, la formation d'une nouvelle phase, sous forme de bâtonnets. Par diffraction des rayons X, nous avons déterminé qu'il s'agissait de fluorure de plomb de phase α pure [7].

En effet, le fluorure de plomb existe sous deux formes cristallines différentes, selon la voie de synthèse utilisée :

- ❖ **la forme alpha**, orthorhombique, dont les paramètres de maille sont : $a=6.44 \text{ \AA}$, $b=3.899 \text{ \AA}$ et $c=7.651 \text{ \AA}$ [7]. Cette phase est obtenue par chimie douce (température de synthèse inférieure à 300°C). Une des voies de synthèse consiste à dissoudre un sel de plomb de type Pb(CH₃CO₂)₂ ou Pb(NO₃)₂ dans du méthanol et d'y ajouter rapidement KF ou NH₄F [8,9].
- ❖ **la forme bêta**, cubique de type fluorine (groupe d'espace Fm3m) dont le paramètre de maille a vaut 5.946 Å [10]. Il s'agit de la forme "haute température". Elle est obtenue par méthode Bridgman, c'est-à-dire par fusion de poudres polycristallines commerciales de α -PbF₂ vers 900°C sous atmosphère contrôlée, puis par refroidissement lent dans un gradient thermique.

Le domaine d'existence de ces deux formes est donné par le diagramme Pression-Température [11] (Figure II.3).

La transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ endothermique survient à 344°C [12] et s'accompagne d'une augmentation de volume de 10%. Quant à la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$, elle nécessite l'application de pressions élevées, de l'ordre de 0.4 GPa [13] et n'est donc pas observée à pression atmosphérique.

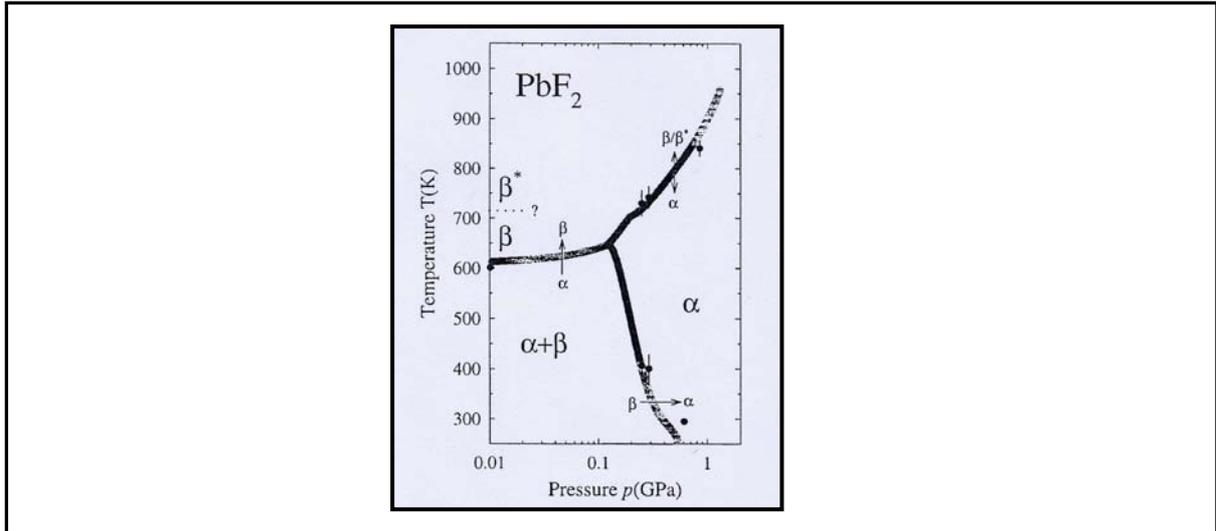


Figure II.3 : Diagramme de phase pression-température de PbF_2 [11].

Une image MET en champ clair, présentée Figure II.4, montre les nanoparticules de phase β - PbF_2 accrochées à un bâtonnet de phase α - PbF_2 . La microscopie électronique en champ sombre a permis de montrer qu'il s'agissait d'un bâtonnet monocristallin. Ces bâtonnets mesurent de 500 nm à 1 μm de long pour un diamètre de environ 100 nm.

La phase vitreuse des vitrocéramiques est composée d'oxyde de germanium et d'oxyde de plomb qui, pendant la dissolution, passent en solution dans l'acide fluorhydrique. Si la concentration de Pb^{2+} dans HF est grande, l'acide fluorhydrique devient saturé en plomb, qui précipite sous forme de fluorure de plomb de phase α , forme "basse température" :

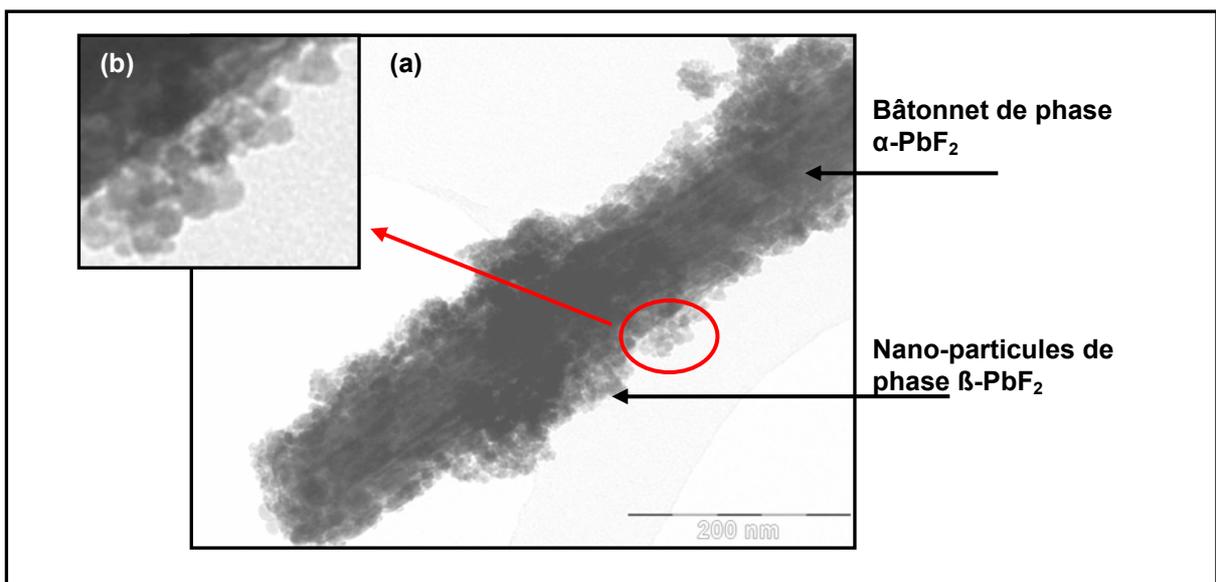
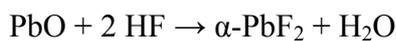


Figure II.4 : (a) Image TEM des nanoparticules de β - PbF_2 et d'un bâtonnet de α - PbF_2 et (b) agrandissement des nanoparticules.

II. Synthèse de monocristaux de β -PbF₂ et orientation

II.1. Méthode de synthèse

Des monocristaux de β -PbF₂ dopés LnF₃ ont été synthétisés par une méthode Bridgman modifiée.

Dans une méthode Bridgman classique [14], le creuset contenant le mélange de poudres à cristalliser est introduit dans un four vertical et est placé dans le gradient thermique du four. Une fois le mélange porté à fusion, le creuset est lentement déplacé du haut vers le bas du four, zone la plus froide. Le mélange cristallise donc progressivement du bas du creuset vers le haut.

Ne disposant pas d'un four permettant de déplacer verticalement le creuset, nous avons gardé fixe le creuset, mais utilisé le gradient thermique du four pour obtenir la cristallisation progressive du mélange dans le creuset. Notre méthode de synthèse des monocristaux est détaillée ci-après.

Les poudres commerciales de PbF₂ et LnF₃ sont mélangées dans un mortier et introduites dans un creuset en carbone vitreux de 0.9 cm de diamètre intérieur et 6 cm de hauteur. Les poudres sont tassées dans le creuset, occupant 3 cm de hauteur. Le creuset est placé dans un four vertical (PYROX) se trouvant dans une boîte à gants fonctionnant sous argon, pour éviter toute oxydation par l'air ou hydrolyse pendant la croissance cristalline. La hauteur du four est notée h , avec $h=0$ correspondant au fond du four. Le profil de gradient thermique dans le four vertical a été déterminé à l'aide d'un thermocouple pour une température de consigne du four de 900°C et est donné Figure II.5a.

Nous notons, tout d'abord, que la température au fond du four (pour $h=0$) est inférieure de 20°C à la température de consigne. De plus, il existe dans le four une zone, située entre $h=8$ et $h=12$ cm, où le gradient thermique est maximal (20°C/cm). Le creuset est donc placé sur une brique de réfractaire de 8 cm de haut (Figure II.5b), de telle manière qu'il se trouve dans la zone de gradient thermique maximale.

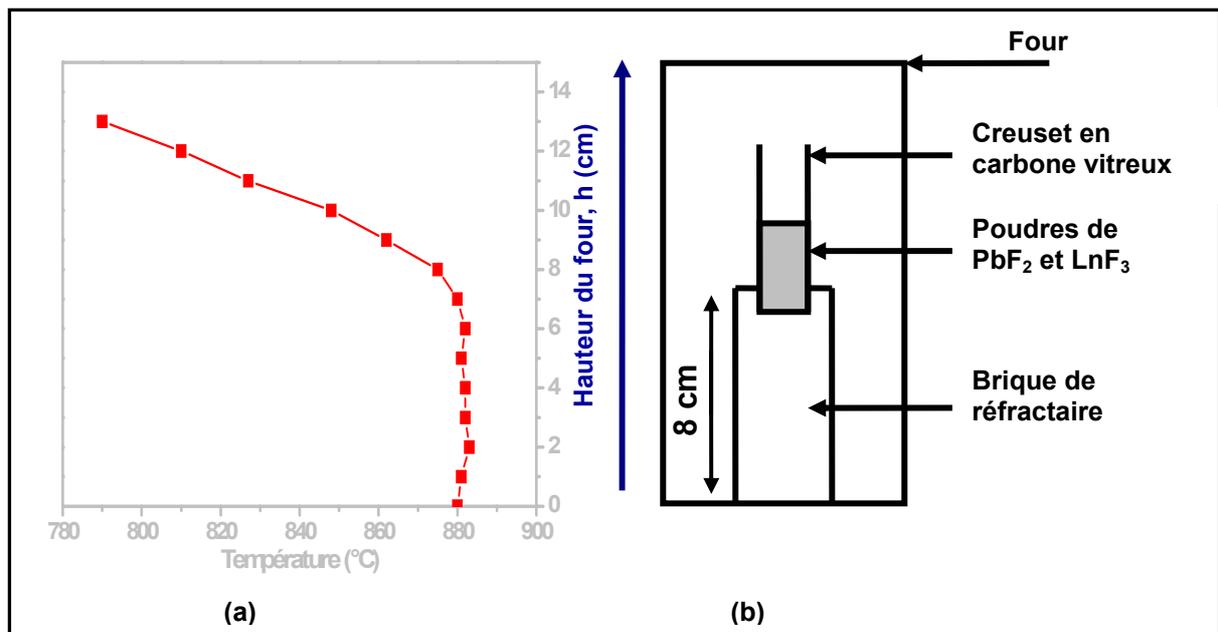


Figure II.5 : (a) Profil de gradient du four vertical. (b) Schéma du montage pour la synthèse de monocristaux de β -PbF₂ dopés par méthode de Bridgman modifiée.

Au début de la synthèse, la température du four est fixée à 1020°C, ce qui signifie, si on considère que le profil de gradient thermique est similaire à celui déterminé à 900°C (Figure II.5a), que le mélange des poudres dans le creuset sont à une température comprise entre 900°C (pour $h=12$) et 1000°C (pour $h=8$) : elles sont donc en fusion (Figure II.6a). La température de consigne du four est ensuite abaissée lentement à la vitesse de 10°C/h. Le mélange commence à cristalliser à partir du haut, qui est la zone la plus froide (Figure II.6b). A mesure que la température du four diminue, le front de cristallisation se déplace vers le bas (Figure II.6c). Une fois la cristallisation terminée, le cristal est refroidi jusqu'à la température ambiante à 100°C/h.

Les monocristaux obtenus, d'une longueur de 2-3 cm, sont bien constitués de β -PbF₂, comme le révèle les diagrammes de DRX (Figure II.7a). Leur aspect extérieur est assez rugueux (Figure II.7b), mais l'intérieur des monocristaux est de bonne qualité, comme le montre la Figure II.7c représentant une tranche du cristal.

La rugosité extérieure est probablement due à la méthode de synthèse et au fait que le front de cristallisation se déplace vers le bas. En effet, il est possible qu'au cours de la cristallisation, des bulles de gaz se trouvent emprisonnées dans le creuset, produisant des aspérités en surface.

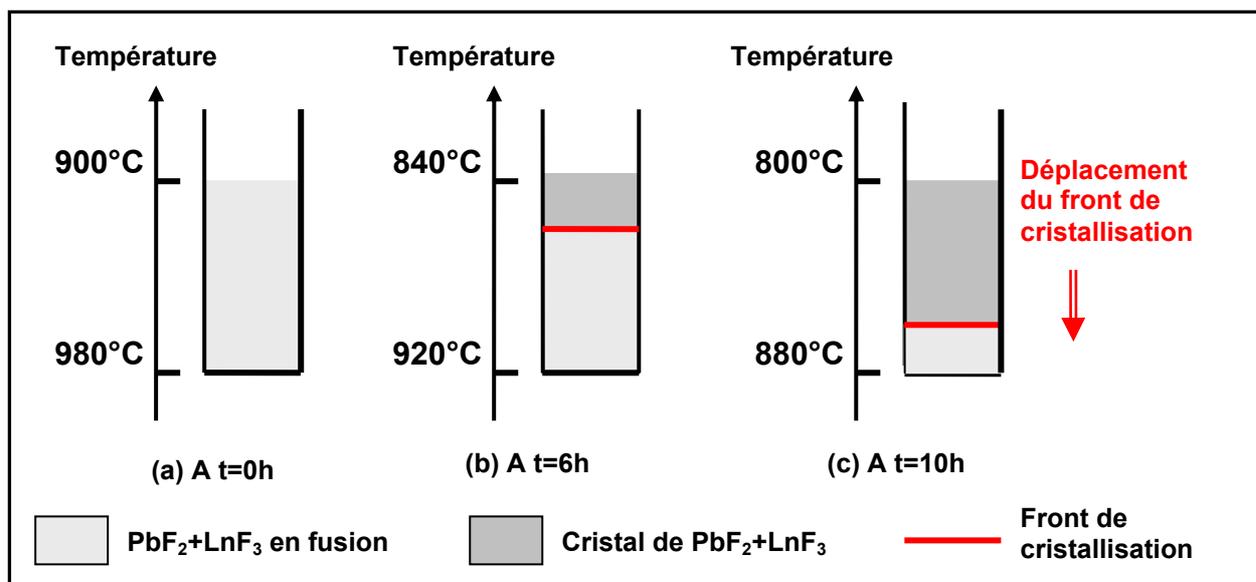


Figure II.6 : Schéma de principe de la cristallisation des monocristaux de β -PbF₂ dopés. Les températures indiquées sont celles à l'intérieur du four.

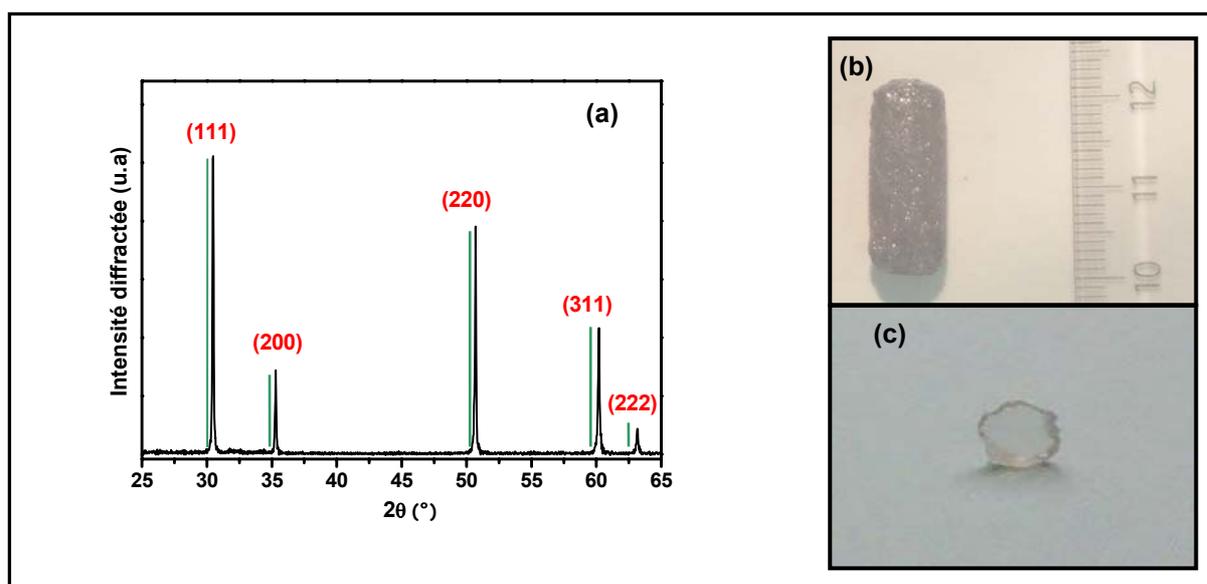


Figure II.7 : (a) Diagramme de DRX d'un monocristal de β -PbF₂ dopé par 2% YbF₃. En vert sont représentés les pics de Bragg de β -PbF₂ pur pour λ_{Co} (b) Photo de ce monocristal (c) Tranche du monocristal découpée et polie.

II.2. Compositions des monocristaux synthétisés

La composition des monocristaux de β -PbF₂ synthétisés, indiquée en pourcentage molaire, est donnée dans le Tableau II.3. Ces monocristaux sont dopés par ErF₃ et/ou YbF₃ et/ou CeF₃. Les dopants sont ajoutés en substitution du plomb. Ainsi, le monocristal de

composition $\text{PbF}_2+0.02\%\text{ErF}_3$, également noté $\text{PbF}_2:0.02\text{Er}$, peut être écrit comme la solution solide $\text{Pb}_{0.9998}\text{Er}_{0.0002}\text{F}_{2.0002}$, ce qui correspond à $3.8 \cdot 10^{18}$ ions Er^{3+} par cm^3 .

Nom	Composition
PbF₂	PbF ₂ pur
PbF₂:0.02Er	PbF ₂ + 0.02%ErF ₃
PbF₂:0.2Er	PbF ₂ + 0.2%ErF ₃
PbF₂:2Er	PbF ₂ + 2%ErF ₃
PbF₂:9Er	PbF ₂ + 9%ErF ₃
PbF₂:20Er	PbF ₂ + 20%ErF ₃
PbF₂:0.2Yb	PbF ₂ + 0.2%YbF ₃
PbF₂:2Yb	PbF ₂ + 2%YbF ₃
PbF₂:0.02Ce	PbF ₂ + 0.02%CeF ₃
PbF₂:0.2Ce	PbF ₂ + 0.2%CeF ₃
PbF₂:2Ce	PbF ₂ + 2%CeF ₃
PbF₂:2Er:10Yb	PbF ₂ + 2%ErF ₃ + 10%YbF ₃
PbF₂:2Er:10Yb:1Ce	PbF ₂ + 2%ErF ₃ + 10%YbF ₃ + 1%CeF ₃

Tableau II.3 : Composition des monocristaux β -PbF₂ monodopés et multi-dopés élaborés.

II.3. Orientation des monocristaux

Comme il n'existe pas de plans de clivage nets dans β -PbF₂ et qu'il est impossible d'orienter un cristal cubique (donc isotrope) par méthodes optiques, nous avons effectué l'orientation des monocristaux de β -PbF₂, lorsque cela était nécessaire, par la méthode de Laue à l'atelier d'optique avec l'aide de Michelle Jacquet*.

La méthode de Laue [15] consiste à envoyer un faisceau polychromatique de rayons X de longueur d'ondes λ_i sur un échantillon placé sur une tête goniométrique et à enregistrer la figure de diffraction sur un film plan perpendiculaire au faisceau incident. Expérimentalement, les clichés ont été enregistrés "en retour", comme le montre le montage présenté Figure II.8.

* Je tiens à remercier Mme Michelle Jacquet pour son aide lors de l'orientation des cristaux à l'Atelier d'Optique Cristalline du Laboratoire d'Optique des Solides (Institut des NanoScience de Paris – Université P. et M. Curie).

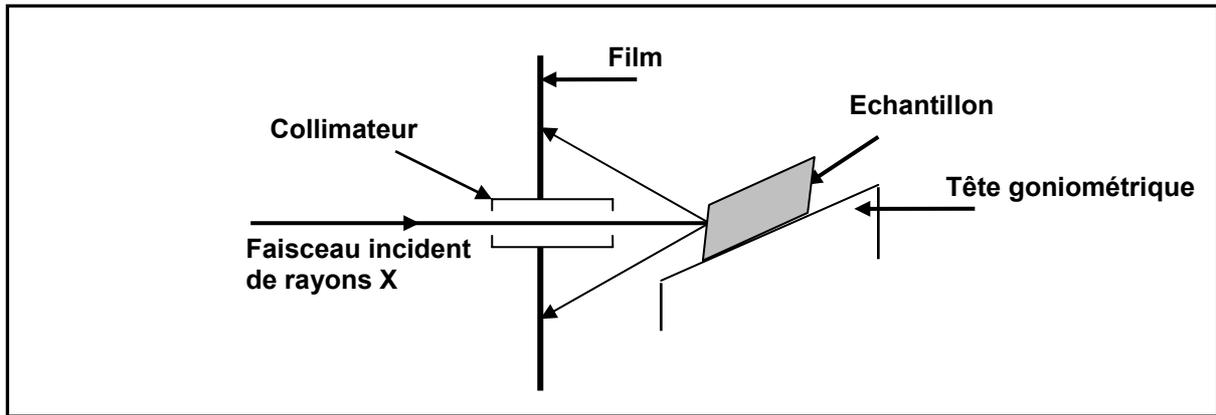


Figure II.8 : Schéma de principe de la méthode de Laïe dite en "retour".

L'échantillon reste fixe par rapport au faisceau incident, ainsi l'angle θ_i entre le faisceau incident et une famille de plans réticulaires d'indice (hkl) est constant. Une famille de plans réticulaires d'indices de Miller (hkl) diffracte la longueur d'onde λ_i si la loi de Bragg (Eq.II.1) est vérifiée, d_{hkl} étant la distance entre les plans inter-réticulaires.

$$2d_{hkl} \sin\theta_i = n \lambda_i \text{ (Eq. II.1)}$$

Comme le faisceau incident est composé de plusieurs longueurs d'ondes λ_i , la loi de Bragg est vérifiée pour plusieurs familles de plans. Par conséquent, le film est marqué par plusieurs taches de diffraction, chacune correspondant à une famille de plans réticulaires. L'étude des taches de diffraction permet de trouver les éléments de symétrie et donc de déterminer l'orientation du monocristal tel qu'il se présente. Grâce à la tête goniométrique, on peut alors effectuer les corrections angulaires nécessaires pour amener un plan réticulaire donné en position de découpe sur la scie à fil. Il n'y a plus qu'à vérifier l'orientation après découpe.

III. Caractérisations thermiques et structurales

III.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ou ATD) permet de déterminer les températures de changement de phase ainsi que de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de fusion T_F des matériaux.

III.1.a. Principe

Le principe de l'ATD [16] est d'enregistrer les variations de température entre un échantillon étudié (noté X) et un matériau de référence (noté REF), placés dans un four. Les températures T_{REF} et T_x des deux matériaux sont mesurées en continu par des thermocouples

(Figure II.9a) pendant une montée (ou descente) en température du four. L'échantillon de référence est choisi de sorte qu'il ne soit pas modifié par le traitement thermique et donc que sa température varie linéairement avec la température du four. Quant à l'échantillon étudié, ses changements de phase ou d'état seront repérés par des écarts à la loi de chauffe. La Figure II.9b met en évidence un phénomène endothermique qui a lieu dans l'échantillon X, typiquement sa fusion. La Figure II.9c donne la courbe d'ATD correspondante.

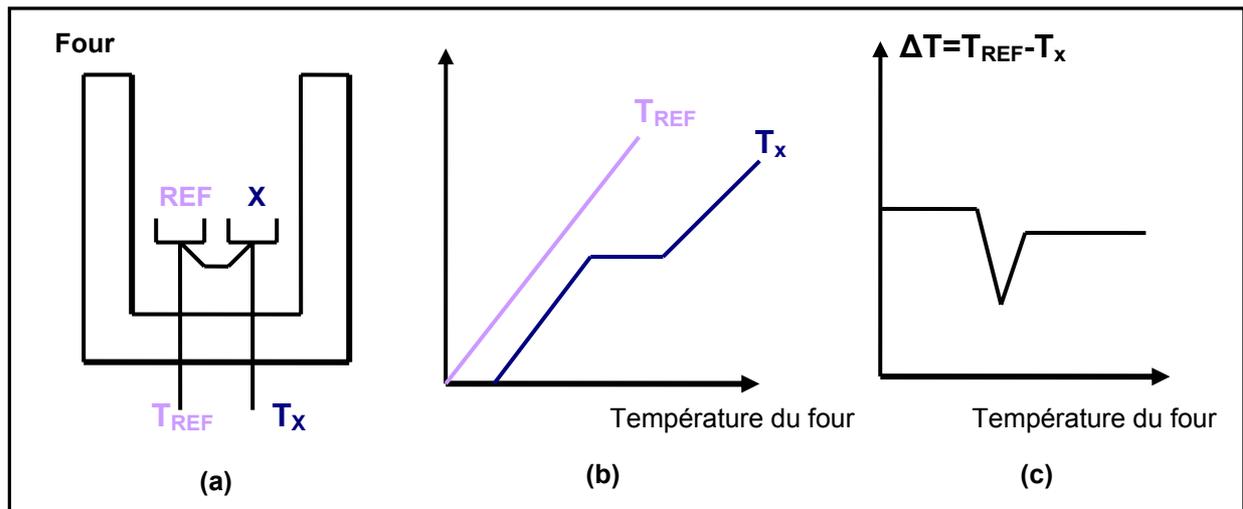


Figure II.9 : (a) Schéma de principe de l'ATD. (b) Ecart à la loi de chauffe. (c) Courbe d'ATD.

L'ATD ne permet pas de déterminer de manière quantitative les capacités calorifiques C_p et les enthalpies de fusion ou de cristallisation. Par contre, la DSC (Differential Scanning Calorimetry), qui mesure non plus une différence de température entre une référence et un échantillon, mais une différence de flux de chaleur entre les deux matériaux, le permet. Cependant, la DSC ne fonctionne qu'à des températures pour lesquelles le rayonnement thermique est négligeable (typiquement $< 800^\circ\text{C}$) contrairement à l'ATD.

III.1.b. Appareillage

L'étude thermique des verres et vitrocéramiques par ATD a été effectuée à l'aide d'un analyseur symétrique Setaram (TAG 24), autorisant la thermogravimétrie simultanée. Les matériaux sont préalablement broyés et tamisés entre 45 et 71 μm . Il est important de travailler avec des particules de taille constante car les caractéristiques thermiques de l'échantillon peuvent varier en fonction de la taille des grains. En effet, des petits grains peuvent favoriser une nucléation qui se fait à partir de la surface [17] et donc induire un déplacement thermique des pics de cristallisation.

L'échantillon de référence utilisé est de l'alumine calcinée, qui ne subit pas de transformation dans la gamme de température étudiée (30-850°C). 60 mg d'alumine et 60 mg du matériau étudié sont placés dans des nacelles en alumine, introduites dans le four. Les échantillons sont chauffés jusqu'à 850°C avec une vitesse de 10°C/min, sous balayage d'argon.

Une courbe d'ATD caractéristique des verres étudiés est présentée sur la Figure II.10. Le point d'inflexion correspond à la température de transition vitreuse T_g , température à partir de laquelle les atomes commencent à bouger dans le verre. Les pics exothermiques sont représentatifs de la cristallisation des composants du verre car, en cristallisant le système se stabilise, libérant de l'énergie. Enfin, les pics endothermiques caractérisent la fusion des différentes phases qui ont cristallisé.

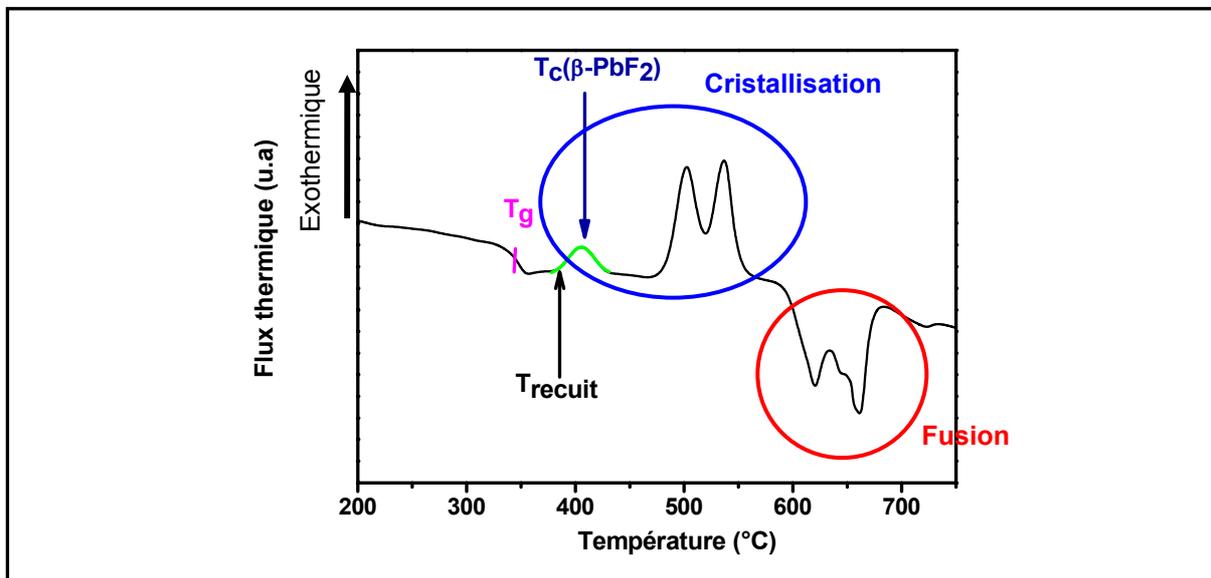


Figure II.10 : ATD d'un verre GPF+2Er pouvant conduire à une vitrocéramique oxyfluorée. En rouge est représentée une fonction gaussienne simulant le pic de cristallisation de β -PbF₂.

Pour certaines compositions du verre, les courbes d'ATD présentent des pics de cristallisation distincts (comme c'est le cas sur la Figure II.10) : le premier pic correspond à la cristallisation de la phase β -PbF₂, tandis que les deux suivants correspondent à la cristallisation des oxydes du verre en deux phases : PbGeO₄ et PbGe₃O₉. La température de cristallisation de β -PbF₂, prise au sommet du pic, est notée $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$. Le verre est généralement recuit à une température proche de $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ pour former une vitrocéramique oxyfluorée transparente.

III.1.c. Introduction du paramètre R_{ATD}

En utilisant les courbes d'ATD du verre et des vitrocéramiques correspondantes, nous avons proposé une méthode pour déterminer le taux de cristallisation de β -PbF₂ (noté R_{ATD})

dans les vitrocéramiques. Il s'agit de définir la fraction de $\beta\text{-PbF}_2$ cristallisée dans les vitrocéramiques par rapport à la quantité totale de PbF_2 initialement introduite dans le verre. Le pic de cristallisation de $\beta\text{-PbF}_2$ est simulé par une fonction gaussienne (représentée en vert, Figure II.10), permettant la détermination de l'aire de ce pic, notée A . D'après l'ATD du verre et des vitrocéramiques, on calcule respectivement A_{verre} et A_{vitro} où A_{verre} représente la quantité de PbF_2 initialement présente dans le verre et A_{vitro} la quantité de PbF_2 restant dans la phase amorphe après le recuit. Le taux de cristallisation de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ dans les vitrocéramiques R_{ATD} est défini par : $R_{ATD} = \frac{A_{\text{verre}} - A_{\text{vitro}}}{A_{\text{verre}}} \times 100$. Il est compris entre 0% dans les verres et 100% dans des vitrocéramiques où la totalité du fluorure de plomb initialement introduit a cristallisé.

III.2. Diagramme de Diffraction des Rayons X

III.2.a. Appareillage

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre ont été réalisés sur un diffractomètre à deux cercles Siemens D5000 en configuration de réflexion Bragg-Brentano. La source de rayons X est une anti-cathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha 1}(\text{Co})=1.789 \text{ \AA}$) qui reste fixe. Les échantillons, finement broyés et placés sur un support en aluminium, subissent une rotation de θ , tandis que le détecteur tourne de 2θ pour collecter l'intensité diffractée en position de Bragg.

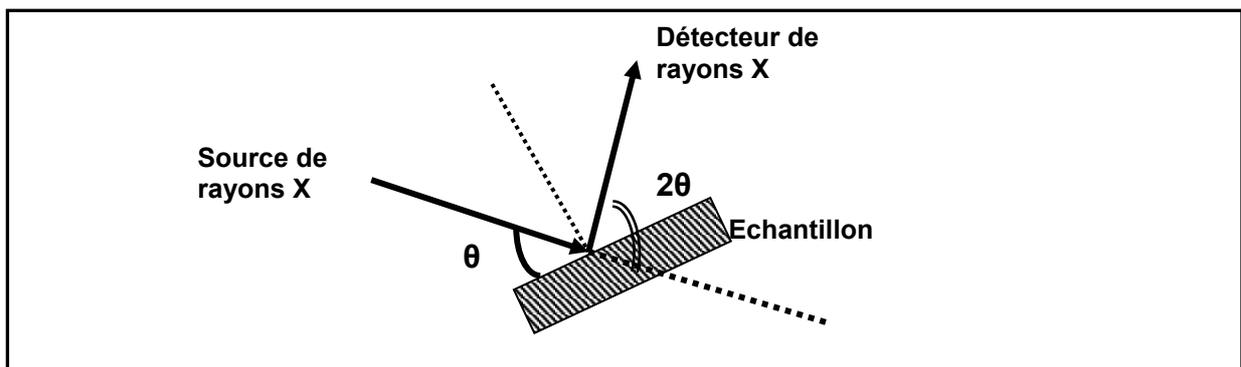


Figure II.11 : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X.

Les conditions d'enregistrement des diagrammes sont les suivantes : un balayage de 25° à 65° en 2θ par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 3s (spectre rapide, pour les monocristaux) ou un temps de comptage de 25s (spectre lent, pour les vitrocéramiques).

III.2.b. Introduction des paramètres a , L et R_{DRX}

III.2.b.a. La taille des particules

La largeur des pics de diffraction nous informe sur la taille des particules cristallisées

L par la formule de Scherrer : $L = \frac{K \lambda_{K\alpha 1}(Co)}{\Delta(2\theta) \cos \theta}$, où $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur des pics

de Bragg et K est une constante empirique, que nous avons prise égale à 1. La résolution de l'appareil permet de mesurer des particules dont la taille est comprise entre 2.5 et 80 nm. La Figure II.12 montre un diagramme de DRX caractéristique d'une vitrocéramique. Nous pouvons observer :

- ❖ quatre pics de diffraction de la phase β -PbF₂, d'indice de Miller (111), (200), (220) et (311)
- ❖ superposés à une bande large centrée sur $2\theta=33.1^\circ$, due à la diffusion de la matrice amorphe.

Les pics de diffraction et la bande de diffusion sont déconvolués par des fonctions gaussiennes, représentées en vert. La largeur à mi-hauteur et la position exacte en 2θ de chaque pic sont alors obtenues. La taille des cristallites peut être évaluée par chaque pic de diffraction. La taille moyenne des cristallites L est alors déterminée en moyennant les résultats obtenus d'après les 4 pics de Bragg observés entre 25° et 65° .

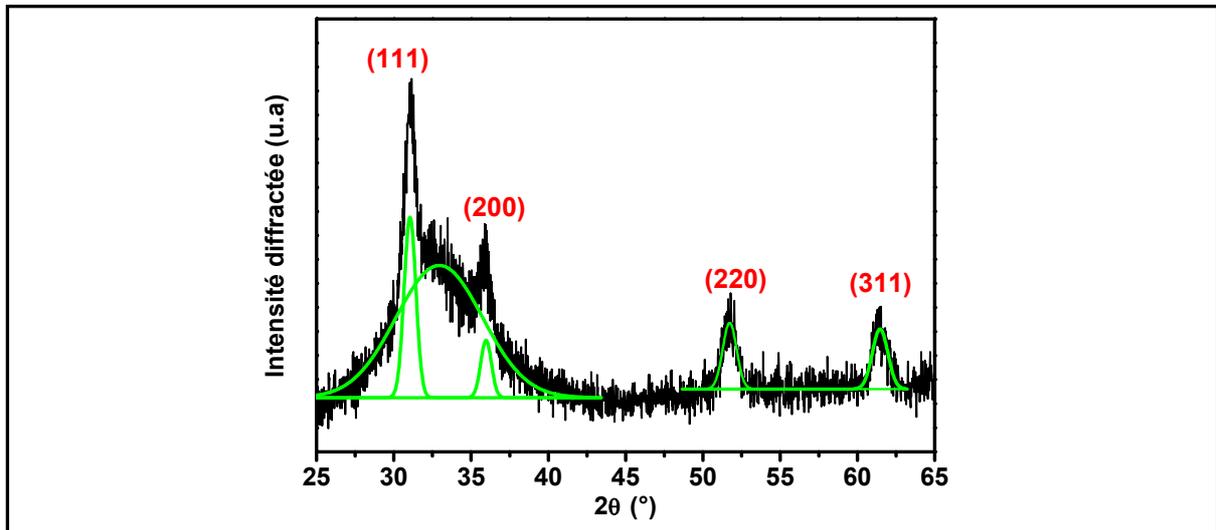


Figure II.12 : Diagramme de DRX d'une vitrocéramique GPFV+1Er+2Yb.

Les pics de diffraction peuvent être élargis par d'autres causes que la taille des cristallites : défauts dans les cristallites, distribution de paramètres de maille due à des variations de composition ... Par contre, la matrice vitreuse (amorphe) des vitrocéramiques n'induit pas

d'élargissement des pics puisqu'elle ne participe pas à la diffraction des rayons X. Elle peut cependant exercer des contraintes sur les cristallites et modifier leur paramètre de maille ou la solubilité des ions dopants dans ces cristallites.

On peut remarquer que, dans les systèmes MF₂ (M=Pb, Cd, Ca ...) de type fluorine, le facteur de structure $F(200)$ est proportionnel à $(f_M - 2f_F)$ où f_M et f_F sont respectivement les facteurs de diffusion atomique du cation M et du fluor, proportionnels au nombre d'électrons Z des atomes M et F. L'intensité diffractée par les plans (200) diminue à mesure que l'écart entre $Z(M)$ et $Z(F)$ diminue. Dans le cas de β -PbF₂, comme $Z(Pb)=82$ et $Z(F)=9$, le pic de diffraction (200) est visible contrairement à CaF₂ où $Z(Ca)=20$ [18].

III.2.b.β. Le paramètre de maille

Les plans inter-réticulaires d'indices (hkl) diffractent les rayons X si la loi de Bragg (Eq. II.1) est vérifiée. Dans le système cristallin cubique, l'expression des distances entre les plans atomiques s'exprime de la manière suivante : $d_{hkl} = \frac{1}{\|N\|} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ (Eq. II.2),

où a est le paramètre de maille. Ainsi, le paramètre de maille a des monocristaux de β -PbF₂ et celui des cristallites des vitrocéramiques sont déduits de la position de chaque pic de Bragg compris entre $2\theta=[25^\circ ; 65^\circ]$: $a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$. La valeur moyenne du paramètre de maille est ensuite calculée sur ces quatre pics.

III.2.b.γ. Le taux de cristallisation R_{DRX}

Il est relativement courant [19,20,21] d'utiliser les diagrammes de DRX pour évaluer le taux de cristallisation de la phase cristallisée dans le verre R_{DRX} , qui s'exprime de la manière suivante : $R_{DRX} = \frac{\text{Aire des pics de diffraction}}{\text{Aire totale du diagramme de DRX}} \times 100$, les pics de diffraction considérés étant situés entre $2\theta=25-65^\circ$ et l'aire totale étant calculée dans la même gamme d'angles. Ce taux de cristallisation est qualitatif et n'a pas de réalité physique. Il ne permet en aucun cas de remonter au volume exact de PbF₂ cristallisé car :

- ✓ On ne peut pas comparer le facteur de structure de la phase cristallisée et celui de la phase amorphe pour laquelle il est indéfini en raison de l'absence de réseau périodique.

- ✓ Les facteurs de diffusion atomique dépendent des atomes et il n'y a pas les mêmes atomes dans la phase cristallisée et dans la phase amorphe. On ne peut donc pas déconvoluer les intensités pour remonter aux fractions volumiques.

Par contre, R_{DRX} permet de comparer les échantillons entre eux et de suivre la cristallisation d'une vitrocéramique en fonction du temps ou de la température de recuit.

III.3. Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie Electronique à Transmission (MET) permet d'accéder à la structure d'un matériau à l'échelle nanométrique. Elle nous renseigne sur la cristallinité de l'échantillon grâce aux propriétés de diffraction des électrons, ainsi que sur sa composition locale grâce à une sonde de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX).

Les expériences de microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées avec un microscope Philips CM20 fonctionnant à 200kV, en collaboration avec Gilles Patriarche*.

III.3.a. Principe du MET

Un faisceau d'électrons est accéléré sous vide (10^{-6} torr) à 200 kV et entre en interaction avec l'échantillon étudié placé dans le microscope. La longueur d'onde de ces électrons λ_e est de l'ordre de 0.0026 nm, soit environ 100 fois plus petite que les distances inter-atomiques dans un cristal. Ceci permet aux électrons d'être diffractés par un matériau cristallin ou diffusés par un amorphe. Ainsi, les électrons sont soit transmis directement, soit diffractés, soit diffusés, avant d'être analysés.

Il existe deux modes de fonctionnement d'un microscope :

❖ **le mode diffraction**, qui permet l'obtention du cliché de diffraction de l'échantillon étudié.

❖ **le mode image**, qui permet l'observation de la morphologie de cet échantillon

III.3.a.a. Le mode diffraction (présenté Figure II.13)

En faisant converger les rayons diffractés ou diffusés grâce à une lentille objectif, une figure de diffraction est obtenue, constituée d'une tache centrale très intense résultant du faisceau directement transmis, d'un cercle diffus dû à la diffusion de la matrice amorphe et de taches de diffraction correspondant aux différentes directions de diffraction.

* Je remercie Gilles pour sa disponibilité et son aide concernant les expériences par microscopie électronique. Ce travail a été effectué au Laboratoire de Photonique et Nanostructures (UPR 20 CNRS) à Marcoussis.

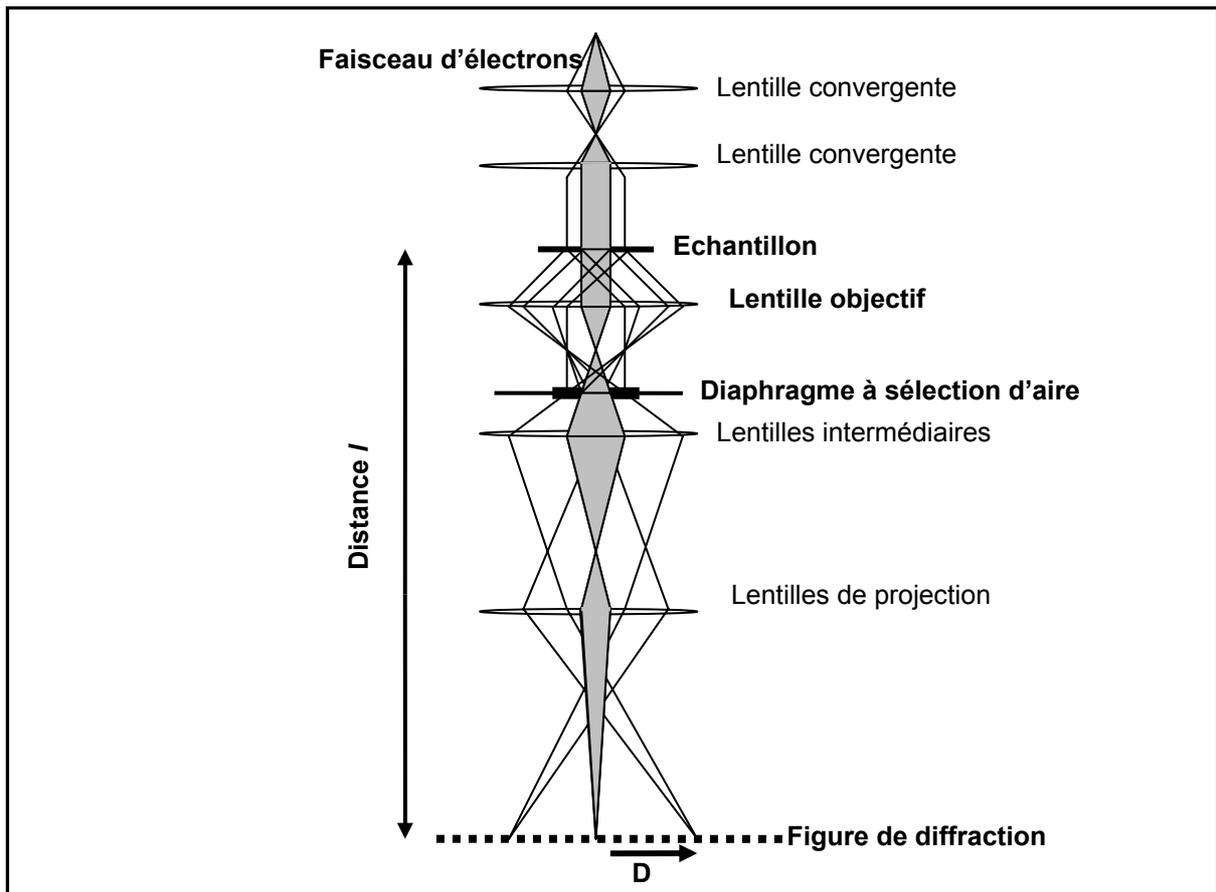


Figure II.13 : Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission, en mode diffraction.

La nature des atomes et la symétrie du matériau cristallin peuvent être déduites de l'étude du cliché de diffraction. Si le matériau étudié est :

- ❖ **monocristallin**, le cliché de diffraction est constitué de taches de diffraction bien définies.
- ❖ **polycristallin**, il est composé d'anneaux concentriques. Ces anneaux sont continus dans le cas d'un vrai "diagramme de poudres".
- ❖ **amorphe**, il présente des anneaux diffus.

En appliquant la loi de Bragg (Eq. II.1), en connaissant la distance l entre l'échantillon et la figure de diffraction et en mesurant la distance D des taches de diffraction au centre du diagramme, il est possible de déterminer les distances inter-réticulaires d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{l\lambda}{D}$$

Le paramètre de maille a de la phase β -PbF₂ est alors déduit (d'après Eq. II.2) et peut être comparé à celui calculé par diffraction des rayons X.

III.3.a.β. Le mode imagerie

L'imagerie repose sur la sélection des faisceaux d'électrons diffractés et transmis pour former des contrastes entre les différentes structures du matériau. L'image est créée par :

- ❖ **le faisceau transmis.** On parle alors de **microscopie en champ clair**. L'échantillon apparaît alors d'autant plus sombre qu'il diffracte les électrons.
- ❖ **un faisceau diffracté sélectionné par le diaphragme :** c'est la **microscopie en champ sombre**. Seules les zones de l'échantillon qui contribuent à la tache de diffraction sélectionnée apparaissent en blanc sur l'image MET, alors que les cristallites qui ne sont pas en condition de diffraction sont en noir (Figure II.14). La phase amorphe apparaît en gris.

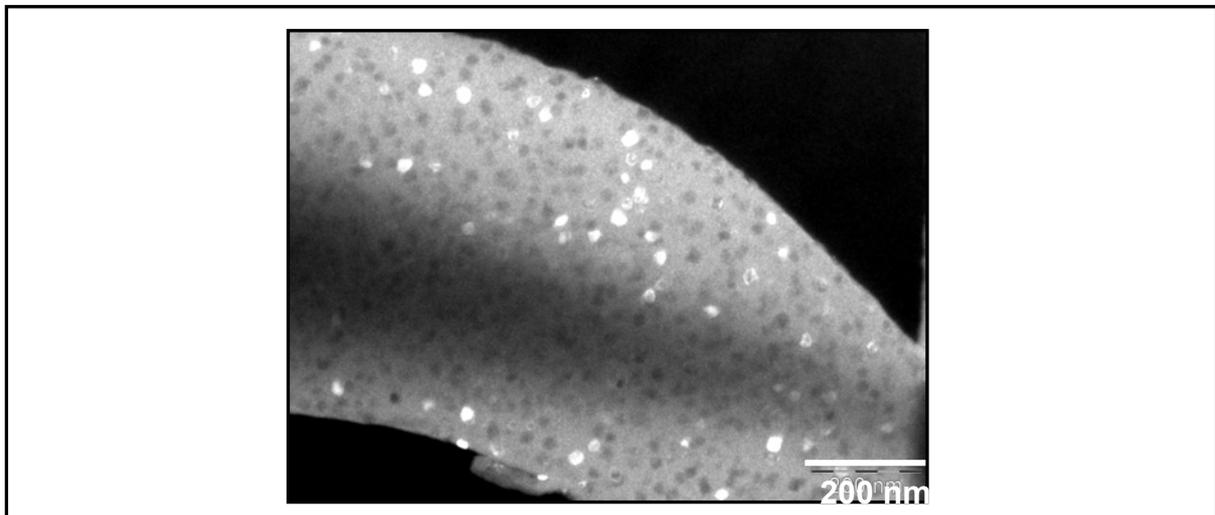


Figure II.14 : Image en champ sombre d'une vitrocéramique GP8FV+3Er.

D'après l'étude de nombreuses images MET réalisées à divers endroits d'un échantillon de vitrocéramique, la statistique de distribution de taille des cristallites est déterminée, indiquant leur taille moyenne et l'écart-type.

Il existe également un mode imagerie "haute-résolution", qui permet de grossir l'échantillon d'un facteur maximal de 580 000. Il est alors possible de voir les plans inter-réticulaires dans les cristaux et de mesurer directement la distance entre ces plans d_{hkl} et donc le paramètre de maille a .

III.3.b Principe de la microanalyse par EDX

Les atomes qui interagissent avec le faisceau d'électrons passent dans des états excités. En se désexcitant, ils émettent des photons X qui sont analysés par une sonde. L'analyse de

leur énergie, caractéristique de chaque élément, permet une identification des éléments présents dans le matériau. Pour avoir une évaluation quantitative, il est nécessaire de prendre en compte le facteur de sensibilité de l'élément ainsi que son facteur d'absorption dans l'échantillon. C'est la technique de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX).

La composition d'un échantillon est généralement déterminée en pourcentage atomique, avec une incertitude de 0.1% sur les éléments lourds (tels que Pb, Ge, Ln) et de 0.25% sur l'oxygène et le fluor.

En pratique, on analyse un "cône" d'épaisseur e de 20-30 nm, dont le diamètre est défini par la taille du faisceau d'électrons (Figure II.15).

Si le faisceau d'électrons est trop intense et trop focalisé sur les échantillons (faisceau de diamètre inférieur à 15 nm), les échantillons fondent car les vitrocéramiques étudiées, isolants thermiques à cause de la phase vitreuse, évacuent mal la chaleur. Nous observons également que, dans ces matériaux, des défauts se forment sous l'action d'un faisceau trop intense. Il est donc indispensable de ne pas travailler avec un faisceau trop puissant pour ne pas endommager l'échantillon. En pratique, la taille du faisceau d'électrons est généralement de l'ordre de 15-20 nm.

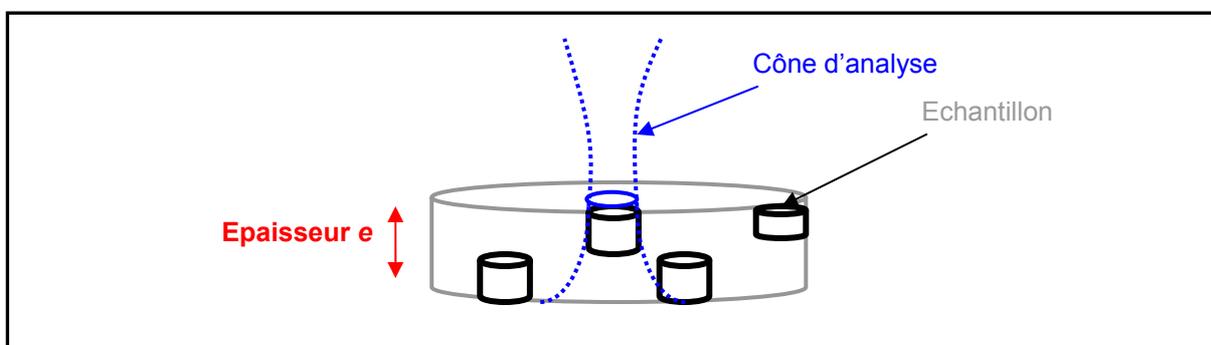


Figure II.15: Schéma de la microanalyse EDX.

III.3.c. Préparation des échantillons

Avant d'être introduit dans le microscope, les échantillons sont broyés dans de l'éthanol de manière à obtenir une poudre fine. En effet, l'échantillon doit être très mince (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) pour ne pas absorber tous les électrons, mais permettre leur transmission. La poudre en suspension dans l'éthanol est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte par une couche de carbone amorphe. On laisse l'éthanol s'évaporer à l'air puis la grille est introduite dans le microscope.

III.4. Analyses élémentaires et mesures de densité

Pour estimer la composition moyenne des monocristaux synthétisés, nous avons employé deux méthodes : le dosage des éléments, réalisé par émission atomique ICP (Induced Coupled Plasma) et la mesure de la densité des matériaux.

II.4.a.. Absorption atomique ICP

Ces analyses ont été effectuées par le service d'analyse du CNRS à Vernaison*. Les échantillons sont broyés et dissous dans une solution acide. Cette solution est transformée en un aérosol composé de microgouttelettes, qui est injecté dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier et ioniser la plupart des éléments. Les caractéristiques spectroscopiques du plasma dépendent de la nature des éléments présents dans l'échantillon, qui est déterminée par comparaison avec des étalons. Cette technique permet de doser les principaux éléments présents dans les composés, avec une incertitude sur les teneurs massiques de 0.05 à 0.2 %. L'oxygène n'est pas dosé car il est présent dans l'aérosol.

II.4.b. Mesures de densité

La densité expérimentale d_{exp} de certains échantillons de verres, vitrocéramiques et monocristaux a été mesurée en utilisant une balance Mettler, utilisant le principe de la poussée d'Archimède. Chaque mesure a été effectuée 4 fois, puis est moyennée afin d'obtenir des résultats plus fiables.

En outre, la densité "théorique" ** d_{th} de certains monocristaux est calculée par l'expression :

$$d_{th} = \frac{Z M}{N_A a^3}, \text{ où } Z \text{ est le nombre d'unités formulaires par maille (soit 4 pour } \beta\text{-PbF}_2\text{), } M \text{ est}$$

la masse molaire (théorique) du cristal étudié, N_A est le nombre d'Avogadro et a , le paramètre de maille du cristal déterminé par DRX. La comparaison entre d_{exp} et d_{th} nous renseigne sur la composition du monocristal.

* Service d'Analyse du CNRS - BP 22 – 69390 Vernaison.

** Nous avons écrit le mot "théorique" entre guillemets car son calcul utilise une valeur expérimentale, le paramètre de maille a .

IV. Caractéristiques optiques des matériaux

IV.1. Rappels

IV.1.a Diagramme de niveaux d'énergie

La configuration électronique des ions libres Ce^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} est la suivante :

❖ Ce^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1$, note également : **[Xe] 4f¹**

❖ Er^{3+} : **[Xe] 4f¹¹**

❖ Yb^{3+} : **[Xe] 4f¹³**

L'hamiltonien \mathbf{H}_0 d'un ion libre de charge Z et constitué de N électrons s'exprime par :

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{\mathbf{S}}_i \cdot \vec{\mathbf{L}}_i$$

La répulsion coulombienne entre les électrons ($\mathbf{H}_c = \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$) et le couplage spin-orbite

($\mathbf{H}_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{\mathbf{S}}_i \cdot \vec{\mathbf{L}}_i$, avec ξ la constante de couplage spin-orbite) lèvent partiellement la

dégénérescence des niveaux d'énergie des ions Ln^{3+} qui sont décrits alors par des termes spectroscopiques $^{2S+1}L_J$, appelés multiplets où :

❖ **L est la valeur du moment orbital total $\vec{\mathbf{L}}$** défini par $\vec{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \vec{\mathbf{L}}_i$, avec l_i le nombre quantique orbital de l'électron i . L prend les valeurs 0, 1, 2, 3 ..., correspondant respectivement aux états spectroscopiques S, P, D, F ...

❖ **S est la valeur du moment de spin total $\vec{\mathbf{S}}$** défini par $\vec{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \vec{\mathbf{s}}_i$, avec s_i le spin de l'électron i .

❖ **J est la valeur du moment cinétique total $\vec{\mathbf{J}}$** défini par $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$. J prend les valeurs comprises entre $|L - S|$ et $L + S$.

Les termes spectroscopiques $^{2S+1}L_J$ sont dégénérés $2J+1$ fois. Le diagramme des niveaux d'énergie des ions libres Er^{3+} , Yb^{3+} et Ce^{3+} est reporté ci-après (Figure II.16).

Le champ cristallin agit comme une perturbation pour les ions Ln^{3+} et lève plus ou moins la dégénérescence des multiplets selon la symétrie de l'environnement des ions Ln^{3+} . Les multiplets se décomposent alors en niveaux Stark, qui, si J est demi-entier, sont encore au minimum doublement dégénérés et sont appelés doublets de Kramers. Pour lever complètement la dégénérescence, il faut appliquer un champ magnétique (effet Zeeman).

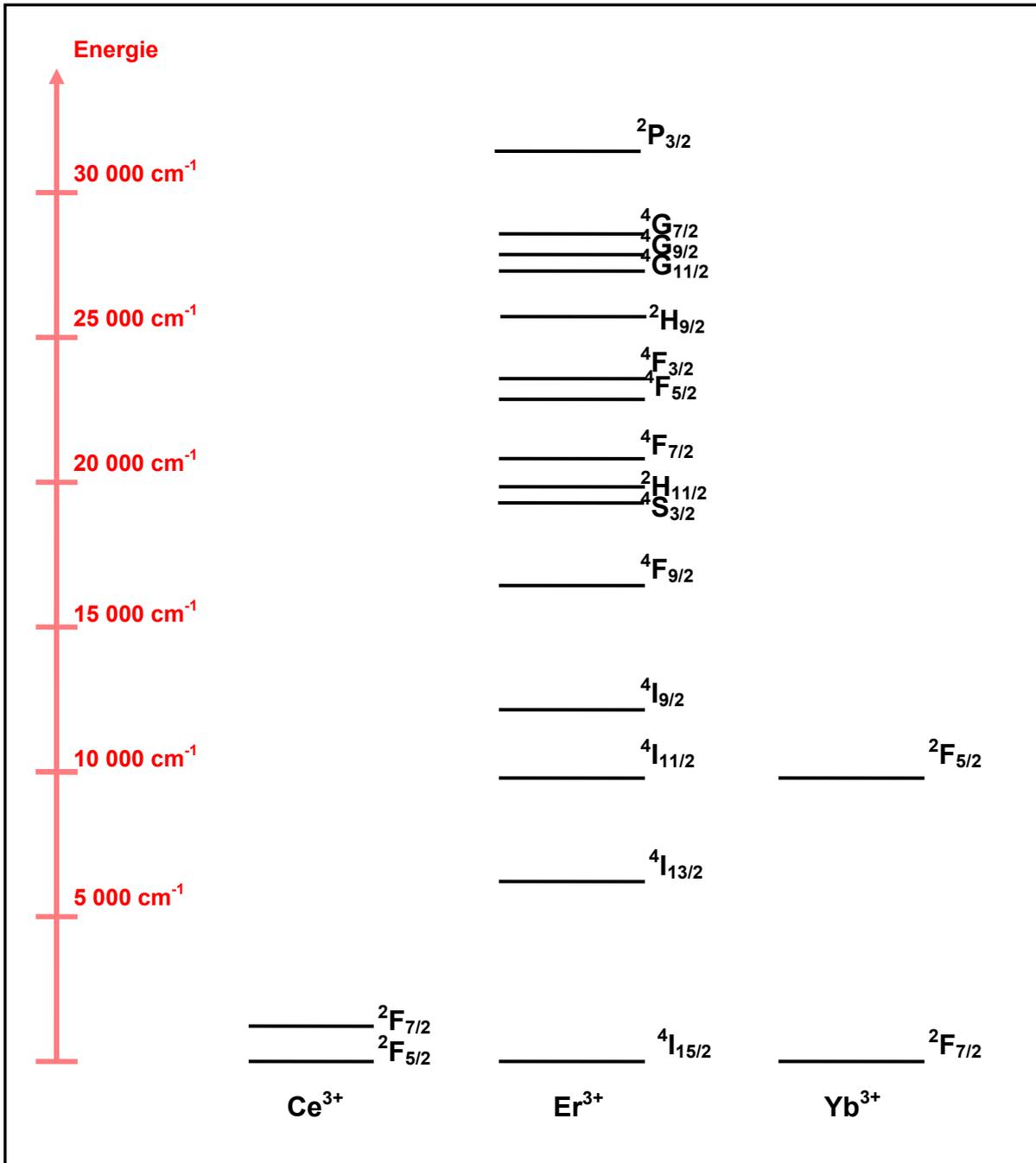


Figure II.16 : Diagrammes de niveaux d'énergie des ions Ce^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} .

IV.1.b. Transitions radiatives

IV.1.b.a. Transitions électroniques

Les rayonnements électromagnétiques interagissent avec les moments dipolaires électrique et magnétique de la matière, induisant des transitions [22,23] :

- ❖ **dipolaires électriques (DE)**
- ❖ **dipolaires magnétiques (DM)**, de probabilité plus faible d'un facteur ~ 100 que les transitions dipolaires électriques.

Les règles de sélection de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) ne s'appliquent plus exactement dans le cas des lanthanides puisque le fort couplage spin-orbite mélange les états. Mais, de manière générale, les transitions 4f-4f intra-configurationnelles sont moins intenses (d'un facteur ~ 1000) que des transitions inter-configurationnelles 4f-5d.

Les règles de sélection sont les suivantes :

- **Pour les transitions DE** : $\Delta S=0$ et $\Delta J \leq 2l$ et la transition d'un état $J=0$ à un état $J=0$ est interdite.
- **Pour les transitions DM** : $\Delta J=0$ et ± 1 et la transition $0 \rightarrow 0$ est interdite.

L'action du champ cristallin permet cependant d'assouplir ces règles de sélection. Mais quand le champ cristallin est centro-symétrique, les transitions dipolaires électriques sont interdites et ne sont, en principe, plus observées.

- ❖ **Pour l'ion Ce^{3+}** : nous étudierons la transition ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ ainsi que la transition inter-configurationnelle $4f^1 - 4f^0 5d^1$.
- ❖ **Pour l'ion Er^{3+}** : nous nous intéresserons particulièrement aux transitions :
 - ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{13/2}$ pour son émission à 1.54 μm , puisque l'on souhaite obtenir une amplification autour de cette longueur d'onde.
 - ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$ pour son absorption vers 980 nm, propice au pompage optique des matériaux lasers dopés par Er^{3+} .
 - ${}^4I_{15/2} - {}^4S_{3/2}$ car le niveau ${}^4S_{3/2}$, à faible J, permet d'obtenir des spectres optiques simples, utiles pour l'étude des sites d'accueil de l'ion Er^{3+} .
 - ${}^4I_{15/2} - {}^2H_{11/2}$ car le niveau ${}^2H_{11/2}$ est en équilibre de population avec le niveau ${}^4S_{3/2}$. De plus, la transition à partir du niveau fondamental est hypersensible ($\Delta J = 2$), c'est-à-dire que sa probabilité de transition varie avec le champ cristallin [24]. Cette transition est donc très sensible à l'environnement des ions Er^{3+} .
- ❖ **Pour l'ion Yb^{3+}** : nous étudierons la transition ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ responsable de l'absorption à 980 nm.

IV.1.b.β. Transitions vibroniques

Les vibrations des atomes dans le réseau (appelées phonons pour un réseau cristallin) peuvent se coupler avec les électrons de la couche 4f des ions Ln^{3+} : il s'agit du couplage électron-phonon ou vibronique. Les transitions purement électroniques peuvent alors être

accompagnées par des transitions vibroniques (Figure II.17). Le couplage électron-phonon, qui n'est pas équivalent pour tous les ions Ln^{3+} [25], est particulièrement important pour les ions Yb^{3+} [26]. L'énergie des phonons d'une matrice peut être déterminée par spectroscopie Raman, spectroscopie infra-rouge ou diffusion de neutrons.

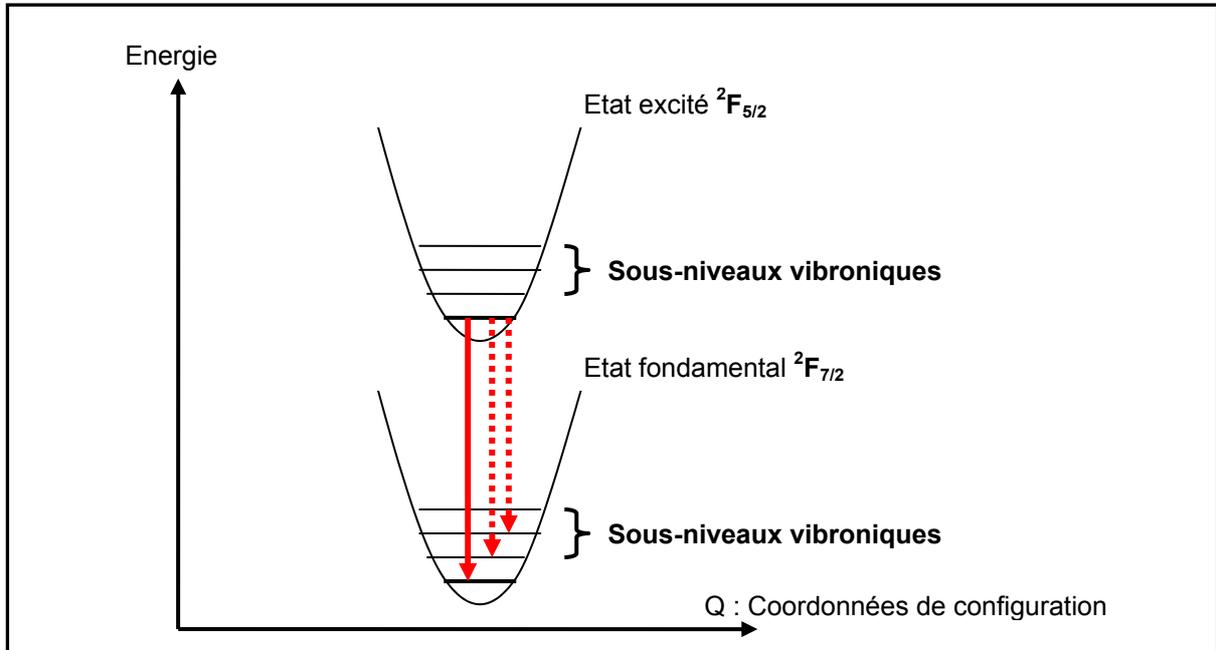


Figure II.17 : Schéma des paraboles de configuration représentant la transition zéro phonon (—) et les transitions vibroniques (- - -) pour l'émission entre deux sous-niveaux ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} .

IV.1.c. Transitions non-radiatives

Au lieu de se désexciter de manière radiative, en émettant un photon, un ion Ln^{3+} se trouvant dans un état excité d'énergie ΔE peut se relaxer en transférant son énergie au réseau. Celui-ci dissipe cette énergie en émettant des phonons (d'énergie égale à $\hbar\omega$). Il s'agit du phénomène de relaxation multiphonon.

Plus il faut émettre de phonons, moins ce processus est probable. La probabilité de relaxation multiphonon W est donnée par la loi du gap [27] : $W = A \exp\left(-\frac{\alpha \Delta E}{\hbar\omega}\right) = A \exp(-\alpha p)$, où α

est une constante caractéristique du réseau et $p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$, le nombre de phonons émis.

Dans un matériau oxyde, les phonons ont une fréquence de coupure $\hbar\omega$ d'environ 1100 - 1400 cm^{-1} . Par conséquent, les transitions non-radiatives entre les niveaux ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} (dont la différence d'énergie est de $\Delta E \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$) sont beaucoup plus probables que dans la matrice $\beta\text{-PbF}_2$ où la fréquence de coupure de phonons est de 337 cm^{-1} [28].

IV.1.d. Transferts d'énergie

Quand la concentration en ions actifs est élevée, les distances entre ces ions diminuent, permettant des interactions entre eux et donnant naissance à des phénomènes de transferts d'énergie :

- ❖ **Les processus radiatifs**, qui varient en $1/r^2$ où r est la distance entre deux ions. Un ion, dans un état excité, émet un photon d'énergie $h\nu$, qui est absorbé par un second ion. Ce dernier passe de l'état fondamental à un état excité d'énergie $h\nu$. Il y a émission / réabsorption de photons.
- ❖ **Les processus non radiatifs**, qui se font, par exemple, par interactions dipôle - dipôle (en $1/r^6$). Dans ce cas, un ion absorbe un photon, puis transfère son énergie à un second ion voisin, sans qu'il y ait émission / réabsorption de photons.

Bien que nécessitant deux ions très proches, les processus non radiatifs sont les plus efficaces, car ils se produisent quelle que soit la position des deux ions l'un par rapport à l'autre. Au contraire, les processus radiatifs ne surviennent que lorsque le photon résultant de la désexcitation du premier ion est émis dans la direction du second ion.

Ces transferts d'énergie se manifestent par les processus suivants :

- ❖ **La migration d'énergie entre un ion sensibilisateur S et un ion accepteur A**, illustré par la Figure II.18a. Ce processus permet de porter dans un état excité un ion A par l'intermédiaire d'un sensibilisateur S.
- ❖ **La migration d'énergie entre des ions A** (Figure II.18b). Ce processus est d'autant plus efficace que la concentration en ions A est grande, c'est-à-dire que les distances entre ions A sont courtes. L'énergie peut, en migrant, rencontrer des pièges : il y a alors extinction de fluorescence par piégeage non radiatif. Ceci survient lorsque les échantillons sont trop concentrés ou contiennent des impuretés.
- ❖ **Les processus de relaxation croisée** (Figure II.18c). Un ion dans un état excité perd une partie de son énergie et la transfère à un autre ion. Il s'agit de relaxation entre couples d'états.
- ❖ **Les processus d'up-conversion** [27]. Dans les composés dopés Er^{3+} ou codopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, ces processus d'up-conversion sont nombreux. Ils résultent :
 - soit d'une addition de photons par transfert d'énergie, appelée APTE (Figure II.18d). Deux ions se trouvent dans un état excité d'énergie $h\nu$. L'un d'eux se désexcite et donne son énergie au deuxième ion qui passe dans un état excité d'énergie $2h\nu$.

- soit d'une absorption dans l'état excité (Figure II.18e). Un ion dans l'état excité d'énergie $h\nu$ absorbe un second photon et est porté dans un état excité d'énergie $2h\nu$. Ce second processus ne met pas en jeu de migration d'énergie. Il est en compétition avec l'ATPE et n'est pas toujours facile de distinguer de ce dernier.

Nous étudierons la fluorescence d'up-conversion (entre 350 et 800 nm) des matériaux monodopés Er^{3+} et codopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sous excitation infra-rouge vers 980 nm.

En convertissant l'énergie vers le haut, les phénomènes d'up-conversion ne sont pas favorables à l'émission de photons de basse énergie. Pour une amplification à 1.5 μm par les ions Er^{3+} , il convient d'éviter ces processus d'up-conversion.

- ❖ **Les effets coopératifs** (Figure II.18f). Deux ions excités dans un état d'énergie $h\nu$ se désexcitent en même temps pour donner un photon d'énergie $2h\nu$. Bien que son efficacité soit très faible, la luminescence coopérative peut être observée dans des matériaux dopés Yb^{3+} vers 500 nm. Nous l'étudierons dans les monocristaux et les vitrocéramiques monodopés par Yb^{3+} .

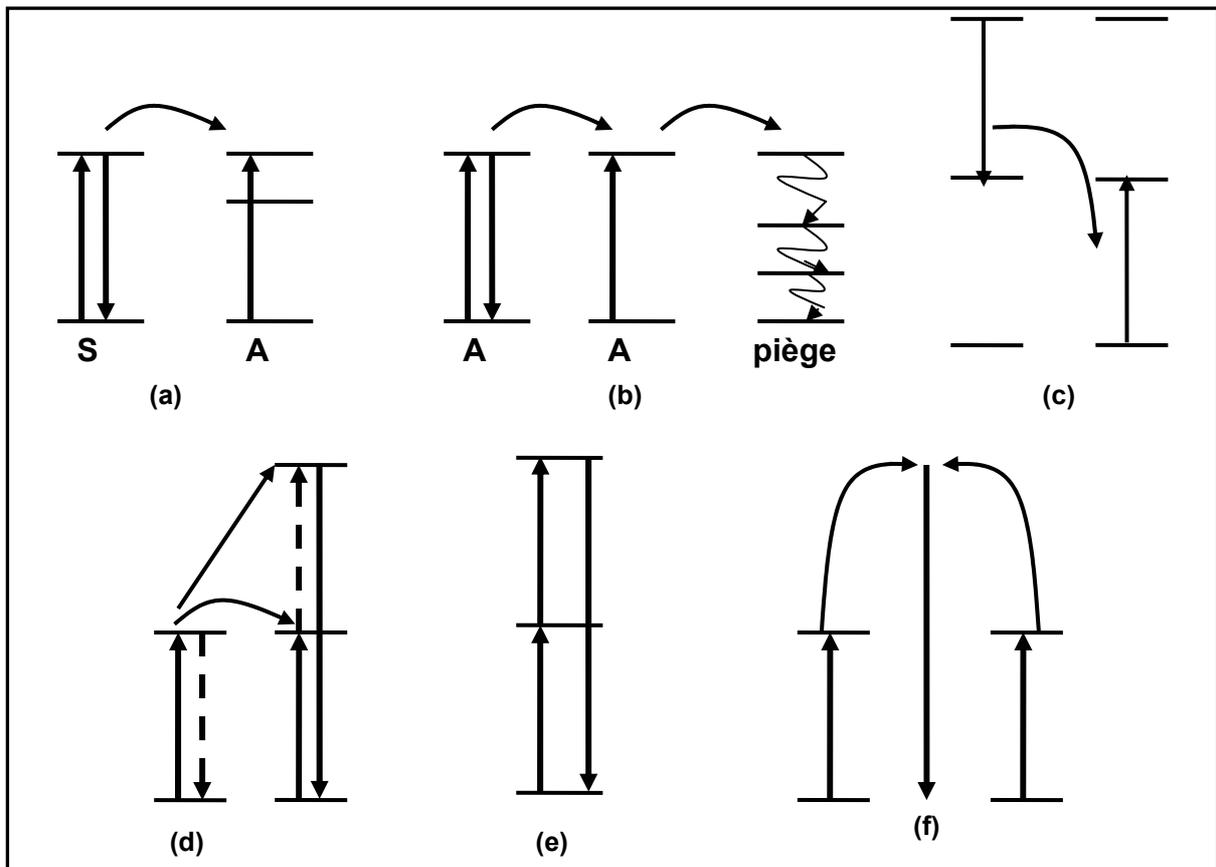


Figure II.18 : (a) Migration d'énergie de S vers A, (b) Migration d'énergie entre A, (c) Relaxation croisée, (d) APTE, (e) Absorption dans l'état excité, (f) Effet coopératif.

IV.2. Techniques expérimentales

IV.2.a. Absorption

IV.2.a.a. dans le domaine UV-Visible-IR

Les transitions intra-configurationnelles des ions Er^{3+} et Yb^{3+} ont été étudiées par absorption visible et infra-rouge au moyen d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible-IR CARY 5E (Varian) opérant dans la gamme de longueur d'onde 175-3200 nm. Le système fonctionne en double faisceau, permettant de mesurer $\log \frac{I_0}{I}$, avec I_0 l'intensité du faisceau incident et I celle du faisceau transmis.

Les échantillons massifs, préalablement polis avec des faces parallèles, sont introduits dans le spectrophotomètre. Leur densité optique $D.O$, définie par : $D.O = \log \frac{I_0}{I}$, est mesurée en fonction de la longueur d'onde incidente. Les spectres sont ensuite convertis en section efficace d'absorption $\sigma_{absorption}$, en appliquant la relation suivante : $\sigma_{abs}(\lambda) = 2.3 \times \frac{D.O}{N_0 e}$ où N_0 est le nombre d'ions optiquement actifs (Er^{3+} ou Yb^{3+}) en cm^{-3} et e est l'épaisseur de l'échantillon en cm. La résolution maximale des spectres est de 0.01 nm dans la gamme UV-visible et de 0.04 nm dans le proche infra-rouge.

Les spectres d'absorption sont enregistrés de la température ambiante et à 10 K en plaçant les échantillons dans un cryostat CTI-Cryogenics HELIX à circulation d'hélium. L'intérêt de travailler à 10K est de dépeupler les multiplets excités des ions Ln^{3+} au profit du multiplet fondamental. Les transitions n'ont alors lieu qu'à partir du niveau Stark le plus bas en énergie et les spectres se trouvent simplifiés. On note également un certain affinement des raies à basse température, en raison de la réduction de leur largeur homogène.

Le spectrophotomètre CARY 5E est également équipé d'un accessoire de réflexion diffuse dont nous nous sommes servis pour étudier la transition inter-configurationnelle de l'ion Ce^{3+} . Dans cette géométrie, les spectres peuvent être faits entre 250 nm et 2500 nm. Les échantillons, préalablement broyés et placés dans le faisceau incident, diffusent la lumière. Une sphère intégrante recueille les rayons réfléchis et les renvoie sur un détecteur. On enregistre le spectre.

IV.2.a.β. dans le domaine du moyen IR

La transition ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ de l'ion Ce^{3+} se trouve vers 2000 cm^{-1} . Elle a été enregistrée à température ambiante, au moyen d'un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR). La sensibilité de cet appareil est faible et ne permet généralement pas d'observer des transitions f-f peu intenses. Pour permettre l'observation de la transition, des échantillons (des monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés par CeF_3) très épais (jusqu'à 15 mm d'épaisseur) ont dû être utilisés.

IV.2.b Fluorescence

La fluorescence des ions Er^{3+} et Yb^{3+} a été enregistrée dans le domaine infra-rouge et visible, à température ambiante et à basse température (10 K, en général) en utilisant le cryostat à circulation d'hélium.

❖ Dans le domaine infra-rouge (900-1700 nm) :

Les échantillons sont excités avec un laser saphir-titane continu (Coherent 890) accordable entre 700 et 1050 nm, pompé par un laser à argon ionisé (Coherent Innova). Le faisceau laser est focalisé sur les échantillons par une lentille.

La luminescence de l'échantillon est focalisée par un jeu de lentilles sur la fente d'entrée d'un monochromateur ARC* (Acton Research Corporation – Spectra Pro 750) équipé d'un réseau 600 traits/mm blasé à 1500 nm. La fluorescence est détectée par une cellule PbS refroidie à l'azote liquide, sensible dans le domaine 800-3000 nm, ou par une cellule germanium, également refroidie à l'azote liquide, opérant dans le domaine 800-1800 nm. Le signal est ensuite traité par un amplificateur à détection synchrone afin d'augmenter le rapport signal/bruit. Un balayage en longueur d'onde permet d'enregistrer le spectre de fluorescence $I_{\text{fluorescence}}(\lambda)$, avec une résolution supérieure à 1.5 nm.

❖ Dans le domaine visible (500-800 nm)

Les échantillons sont excités :

- Soit dans le domaine infra-rouge grâce au laser saphir-titane continu précédemment décrit.
- Soit dans le domaine visible grâce au laser à argon ionisé fonctionnant en mono-raie ($\lambda=488 \text{ nm}$) ou par un oscillateur paramétrique optique (OPO)

* La résolution du monochromateur est de 0.023 nm pour une largeur de fente de 10 μm à 435.8 nm, en utilisant un réseau à 1200 traits/mm

accordable entre 420 et 2500 nm pompé par un laser pulsé YAG :Nd triplé en fréquence (355 nm)

Lors d'une excitation par le laser saphir-titane ou par le laser à argon, la fluorescence est analysée par le monochromateur ARC équipé d'un réseau 1200 traits/mm et blasé à 500 nm ou équipé d'un réseau 1200 traits/mm blasé à 750 nm. Cette fluorescence est ensuite collectée par un photomultiplicateur. La résolution des spectres obtenus est supérieure à 1.5 nm.

Lors d'une excitation par l'OPO, la fluorescence est analysée par un monochromateur HR250 (300 traits /mm, blasé à 750 nm) et analysée par une caméra ICCD (Roper). La résolution des spectres obtenus est supérieure à 1 nm.

IV.2.c. Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation de la fluorescence ont été réalisés à $T=10K$ dans le domaine infra-rouge. La fluorescence des échantillons est détectée par une cellule Ge maintenue à 77K, après sélection de la longueur d'onde par un monochromateur (Jobin-Yvon HRD). L'excitation se fait par un laser saphir-titane continu (Coherent 890) pompé par un laser argon ionisé (Coherent Sabre). Le laser saphir-titane est équipé d'un filtre biréfringent dont l'orientation peut être modifiée en continu au moyen d'un moteur. La longueur d'onde d'excitation est balayée entre 900 et 1100 nm, permettant d'obtenir des spectres $I_{excitation}=f(\lambda)$ avec une résolution supérieure à 1 nm.

IV.2.d. Déclins de fluorescence

La dynamique de fluorescence des solides dopés a été étudiée à température ambiante. Les échantillons sont finement broyés et placés sur une plaque de verre. L'enregistrement sur poudre permet d'éviter les phénomènes de réabsorption de l'émission qui peuvent apparaître dans des échantillons massifs et qui allongent artificiellement les durées de vie des niveaux d'énergie. Les courbes de déclin de fluorescence ont été obtenues par excitation des échantillons avec l'OPO pulsé (durée de l'impulsion laser = 8 ns).

- ❖ **Dans l'infra-rouge**, la fluorescence est analysée par le monochromateur HR250 (300 traits/mm, blasé à 1500 nm) et est détectée par une cellule InGaAs refroidie à 77K et connectée à un oscilloscope échantillonneur. La cellule InGaAs est sensible entre 800 et 1800 nm. Afin d'éviter les raies parasites (harmoniques de longueur d'onde d'excitation), des filtres appropriés sont placés à l'entrée du monochromateur.
- ❖ **Dans le visible**, la fluorescence est analysée par le monochromateur HR250 (300 traits /mm, blasé à 750 nm) et est détectée par la caméra ICCD. Dans ce cas, il n'y a pas

de fentes : la fluorescence est collectée entre λ_1 et λ_2 , typiquement entre 350 et 700 nm. On impose un délai entre l'impulsion du laser d'excitation et l'enregistrement de la fluorescence. Ce délai est incrémenté d'un spectre à l'autre. On obtient ainsi une série de spectres de fluorescence résolus dans le temps. Le déclin de fluorescence peut ensuite être tracé pour toute longueur d'onde comprise entre λ_1 et λ_2 .

Nous étudierons en particulier les courbes de déclin de la fluorescence des niveaux $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ de l'ion Er^{3+} , ainsi que les courbes de déclin de la fluorescence du niveau excité de l'ion Yb^{3+} .

❖ **Si le milieu est dilué en ions actifs**, il n'y a pas d'interactions entre les ions luminescents [23]. Si tous les ions sont dans un seul et même environnement, la courbe de déclin de fluorescence ($I_f=f(t)$) d'un certain niveau peut être déconvoluée par une somme d'exponentielles : $I_f(t) = A_m \exp(-\frac{t}{\tau_m}) + A \exp(-\frac{t}{\tau})$, où τ_m est le temps de montée, caractérisant la cinétique de peuplement du niveau émetteur, τ_i est la durée de vie de ce niveau émetteur, A_m est une constante (<0), et A_i est une constante (>0).

❖ **Si le milieu est trop concentré en ions actifs**, le déclin n'a plus de caractère exponentiel mais présente une décroissance rapide à temps court, caractéristique de fortes interactions entre les ions. Dans ce cas, on peut calculer une durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$:

$$\int_{t=0}^{t=\infty} I_f(t) dt = \langle \tau \rangle I_{f,t=0}.$$

V. Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

V.1. Théorie de la RPE [29,30,31]

La RPE est une technique très sensible qui permet de détecter des ions paramagnétiques en faible quantité (environ quelques ppm) et d'étudier les sites dans lesquels se trouvent ces ions puisque chaque site de symétrie différente donne des raies RPE distinctes.

V.1.a Facteur g et symétrie du site

Le principe de cette technique consiste à placer un échantillon dans un champ magnétique \vec{B}_0 , conduisant à une levée de la dégénérescence des doublets de Kramers. Il s'agit de l'effet Zeeman, caractérisé par l'hamiltonien Zeeman défini par : $H_{Zeeman} = \mu_B \mathbf{g} \vec{B}_0 \cdot \vec{S}$, où μ_B est le magnéton de Bohr (égal à $9.2740 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$) et le "facteur g" est un tenseur de dimension 3×3 , caractéristique d'un centre paramagnétique et de sa symétrie dans le matériau étudié.

Si on considère un système avec un seul électron non apparié de spin électronique $S=1/2$, l'interaction magnétique conduit à l'éclatement des doublets de Kramers en deux états caractérisés par : $|M_S= +1/2\rangle$ et $|M_S= -1/2\rangle$. La différence d'énergie ΔE entre les deux états est égale à $\Delta E = g\mu_B B_0$. Si on soumet le système à une radiation micro-onde d'énergie $h\nu$ telle $h\nu = \mu_B g B_0$, une transition entre les deux états se produit. Une raie d'absorption est alors observée.

La position de la raie RPE dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes x, y et z du tenseur g. L'hamiltonien Zeeman s'écrit également : $H_{Zeeman} = \mu_B (g_x B_{0x} S_x + g_y B_{0y} S_y + g_z B_{0z} S_z)$. Pour déterminer les valeurs de g_x , g_y et g_z , l'échantillon est placé dans la cavité RPE et une variation angulaire de son spectre dans un plan cristallographique connu peut être réalisée. La raie RPE passe par un extremum lorsque le champ magnétique est parallèle à un des axes du tenseur g. Connaissant le nombre de composantes du facteur g, la symétrie du site peut être déterminée :

- ❖ Dans le cas d'un système isotrope (de symétrie cubique), $g_x=g_y=g_z=g$.
- ❖ Dans le cas d'un système anisotrope de symétrie axiale, $g_x=g_y=g_{//}$ et $g_z=g_{\perp}$. La symétrie du site est quadratique ou trigonale.
- ❖ Dans un système de symétrie orthorhombique, $g_x \neq g_y \neq g_z$.

Les valeurs du facteur g, en relation avec l'hamiltonien de champ cristallin, donnent les fonctions d'onde de l'état fondamental.

Dans le cas d'un système polyélectronique dont le niveau de base est un doublet de Kramers (ce qui est le cas pour les ions Er^{3+} , Yb^{3+}), on utilise les mêmes concepts en introduisant la notion de pseudo-spin $S=1/2$.

V.1.b. Structure hyperfine

Lorsque les ions paramagnétiques ont un spin nucléaire I non nul, ce dernier peut interagir avec le spin électronique, donnant une interaction hyperfine caractérisée par A , le tenseur de couplage hyperfin. $2I+1$ transitions résultent de cette interaction hyperfine. La Figure II.19 illustre les transitions RPE possibles (règles de sélection : $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$) pour des systèmes $S=1/2$, $I=0$ et $S=1/2$, $I=1/2$. L'abondance naturelle des ions de spin nucléaire non nul étudiés est répertoriée dans le Tableau II.4.

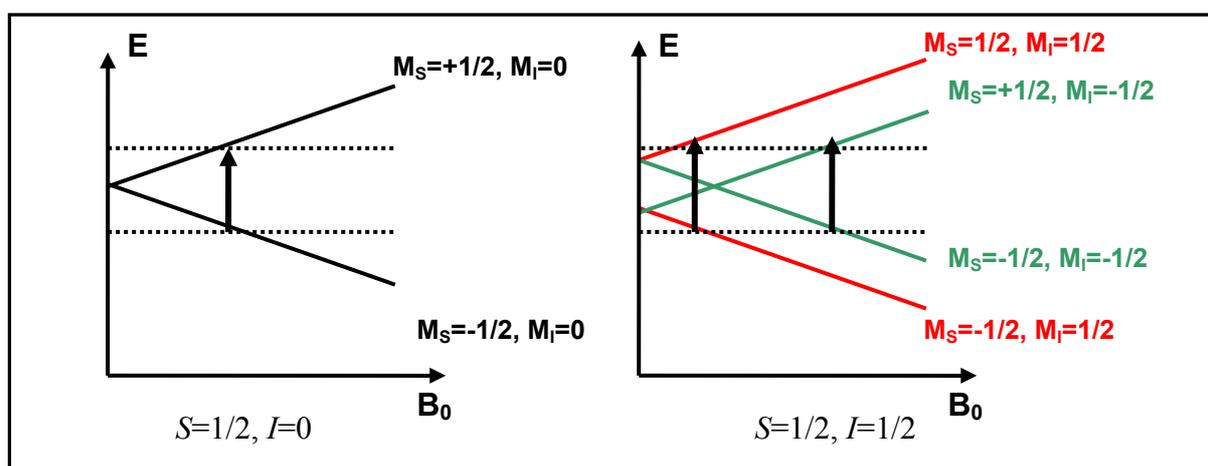


Figure II.19 : Energie des états de spin en fonction du champ magnétique B_0 appliqué.

Atomes	Spin nucléaire I	Abondance naturelle (%)
^{167}Er	$7/2$	23.0
^{171}Yb	$1/2$	14.3
^{173}Yb	$5/2$	16.1

Tableau II. 4 : Propriétés des isotopes de spin nucléaire non nul.

V.1.c. Structure superhyperfine

Le phénomène de couplage superhyperfine est identique au couplage hyperfin, mais transféré aux fluors. Il s'agit de l'interaction entre le spin électronique de l'ion Ln^{3+} avec le spin nucléaire des ions F^- voisins. Il est très faible, puisque il met en jeu deux espèces différentes et vient s'ajouter comme une perturbation de la structure hyperfine.

V.2. RPE des ions Er^{3+} , Yb^{3+} et Ce^{3+} dans les composés MF_2

La substitution des ions Pb^{2+} par les ions Ln^{3+} dans la maille de PbF_2 nécessite une compensation de charge par un ion F^- interstitiel, en général, ou par des groupement OH^- ou O^{2-} * [32].

La position du compensateur de charge conduit à différents types de symétrie pour les ions Ln^{3+} . Sur la Figure II.20, nous avons représenté les principaux sites occupés par des ions Ln^{3+} , dans le cas d'un F^- compensateur de charge :

- ❖ Si la compensation de charge se fait à longue distance, i.e. en dehors de la maille où a lieu la substitution, le site d'accueil de l'ion Ln^{3+} est de **symétrie cubique** (O_h) (Figure II.20a).
- ❖ Si la compensation de charge se fait à courte distance (dans la maille) selon la direction $\langle 100 \rangle$, la symétrie du site d'accueil de l'ion Ln^{3+} est **quadratique** (C_{4v}) (Figure II.20b).
- ❖ Si la compensation de charge se fait dans la maille, selon la direction $\langle 111 \rangle$, l'ion Ln^{3+} est dans un site de **symétrie trigonale** (C_{3v}) (Figure II.20c).

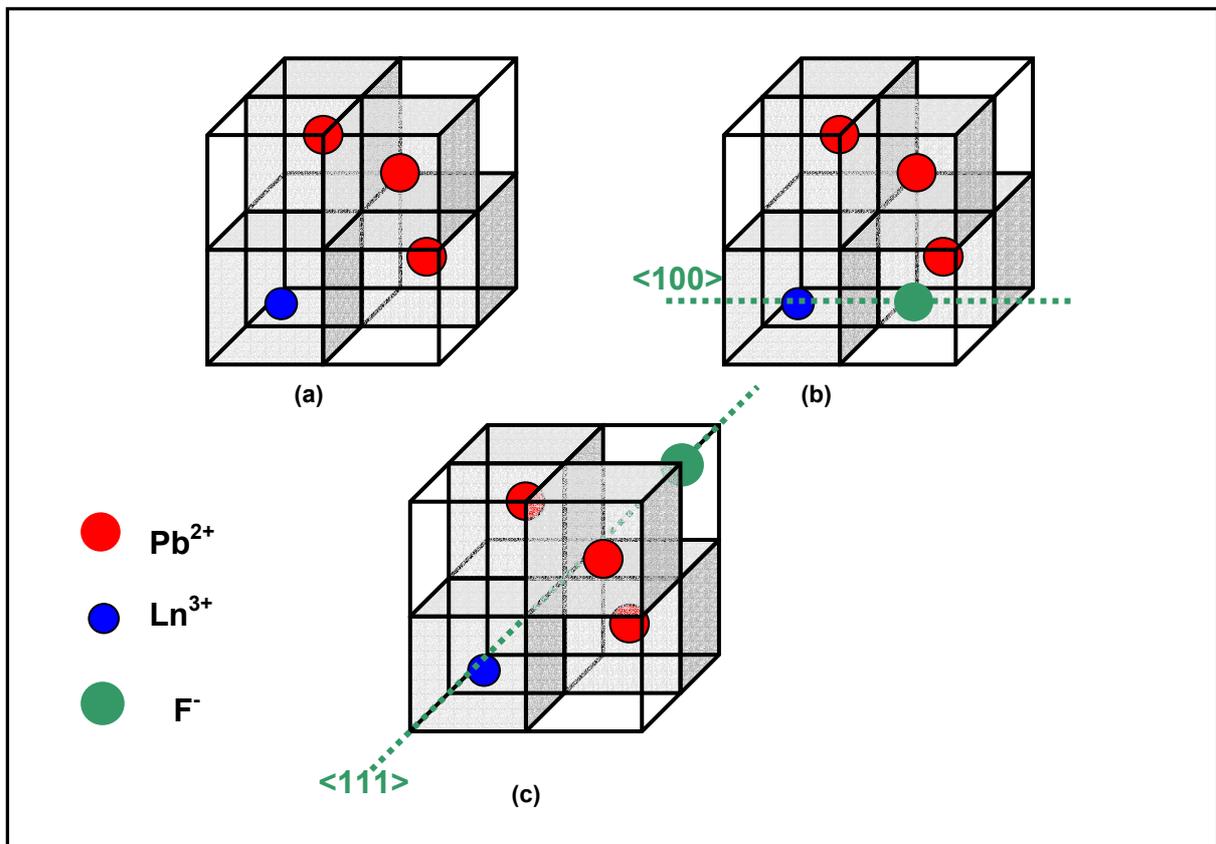


Figure II.20: Représentation des différents types d'ions Ln^{3+} dans une maille de $\beta\text{-PbF}_2$, en sites de symétrie (a) cubique, (b) quadratique et (c) trigonale.

* La compensation de charge par O^{2-} ou OH^- se rencontre dans des composés ayant été recuits sous O_2 ou dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau.

La symétrie des sites d'accueil des ions terres rares peut être déterminée par RPE.

V.2.a. RPE de l'ion Er³⁺

Les spectres RPE de Er³⁺ dans des composés MF₂, pour des taux de dopage compris entre 0.01%-1%, mettent en évidence la présence de plusieurs sites de symétrie différente, dans le cas d'un fluor interstitiel comme compensateur de charge. Les valeurs des facteurs g et les constantes de couplage hyperfin correspondant à ces sites sont résumées dans le Tableau II.5.

V.2.b. RPE de l'ion Yb³⁺

Le Tableau II.6 répertorie également les différentes symétries des sites d'accueil de l'ion Yb³⁺ dans des matrices MF₂, le taux de dopage étant compris entre 0.05 et 1%. Dans les composés CdF₂ et β-PbF₂, seuls des sites de symétrie cubique ont été observés par RPE alors que dans les composés CaF₂, SrF₂ et BaF₂, les ions Yb³⁺ occupent des sites de symétrie plus basse (quadratique ou trigonale).

V.2.c. RPE de l'ion Ce³⁺

L'ion Ce³⁺ a été étudié comme dopant dans les composés CaF₂ [32] et SrF₂ [33]. La RPE ne met pas en valeur des sites de symétrie cubique, mais des sites de symétrie axiale quadratique et trigonale (Tableau II.7).

Composés	Symétrie du site	Valeurs de g et de A (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	Références
CaF ₂	Cubique	$g_{\text{cub}}=6.78 \pm 0.01$ $ A(^{167}\text{Er}) =225.4 \pm 5$	[34], [35]
	Quadratique	$g_{//}=1.746 \pm 0.002$ $g_{\perp}=9.16 \pm 0.01$	[34]
SrF ₂	Cubique	$g_{\text{cub}}=6.775 \pm 0.005$	[36]
	Quadratique	$g_{//}=10.04 \pm 0.05$ $g_{\perp}=4.632 \pm 0.005$	[36]
	Trigonale	$g_{//}=6.163 \pm 0.005$ $g_{\perp}=7.038 \pm 0.007$	[36]

Tableau II.5 : Paramètres RPE de l'ion Er³⁺ déterminés dans des composés iso-structuraux de β-PbF₂.

Composés	Symétrie du site	Valeurs de g et de $ A $ (10^{-4} cm^{-1})	Références
CdF₂	Cubique	$g_{\text{cub}}=3.45$	[37]
CaF₂	Cubique	$g_{\text{cub}}=3.443 \pm 0.002$	[38][39]
	Quadratique	$g_{//}=2.412 \pm 0.003$ $g_{\perp}=3.802 \pm 0.005$	[39]
	Trigonale	$g_{//}=1.421 \pm 0.001$ $g_{\perp}=4.389 \pm 0.004$	[40]
SrF₂	Cubique	$g_{\text{cub}}=3.441$	[41]
	Trigonale	$g_{//}=2.811$ $g_{\perp}=3.743$	[41]
β-PbF₂	Cubique	$g_{\text{cub}}=3.434$ $g_{\text{cub}}=3.42 \pm 0.01$ $ A(^{171}\text{Yb}) = 905 \pm 1$	[42]
		et $ A(^{173}\text{Yb}) = 246 \pm 2$	[43]
BaF₂	Cubique	$g_{\text{cub}}=3.422$	[41]
	Trigonale	$g_{//}=2.763$ $g_{\perp}=3.768$	[41]

Tableau II.6 : Paramètres RPE de l'ion Yb^{3+} déterminés dans des composés de type MF_2 .

Composés	Symétrie du site	Valeurs de g	Références
CaF₂	Tétraogonale	$g_{//}=3.038 \pm 0.003$ $g_{\perp}=1.396 \pm 0.002$	[32]
	Trigonale	$g_{//}=2.38 \pm 0.03$ $g_{\perp} < 0.1$	[32]
SrF₂	Tétraogonale	$g_{//}=2.868 \pm 0.002$ $g_{\perp}=1.466 \pm 0.001$	[33]

Tableau II.7 : Valeurs du facteur g de l'ion Ce^{3+} dans des sites de symétrie quadratique et trigonale.

V.3. Enregistrement des spectres RPE

V.3.a. Appareillage

Les spectres RPE ont été enregistrés au laboratoire sur un spectromètre RPE Bruker (ELEXSYS E500), fonctionnant à fréquence constante ($\nu \sim 9.4$ GHz, c'est-à-dire en bande X). La puissance absorbée par l'échantillon est mesurée en faisant varier le champ B_0 entre 100 et 12 000G. L'échantillon est placé dans un tube en quartz, introduit dans une cavité placée dans

l'entrefer d'un électroaimant qui produit le champ magnétique B_0 . Le rayonnement électromagnétique de fréquence fixe ν est produit par une diode à effet Gunn et est véhiculé par un guide d'onde jusqu'à la cavité résonante. Une transition RPE dans l'échantillon produit une variation de la quantité d'énergie électromagnétique réfléchiée par la cavité. Cette énergie est détectée par une diode qui transforme le rayonnement en tension électrique.

V.3.b. Allure des spectres RPE dans un monocristal

En fait, le champ magnétique B_0 est modulé afin de détecter plus facilement la résonance. Le signal RPE enregistré correspond non pas l'absorption, mais à sa dérivée.

Le spectre RPE d'un monocristal ne contenant qu'une seule espèce paramagnétique est représenté Figure II.21. Si l'espèce paramagnétique occupe un site de symétrie cubique, le spectre RPE est inchangé, quelle que soit l'orientation du champ B_0 (une seule valeur de g). Par contre, si l'espèce paramagnétique est dans des sites de plus basse symétrie, la raie se déplace en champ. Sa position dépend de l'angle que fait le champ magnétique B_0 avec les axes des tenseurs g .

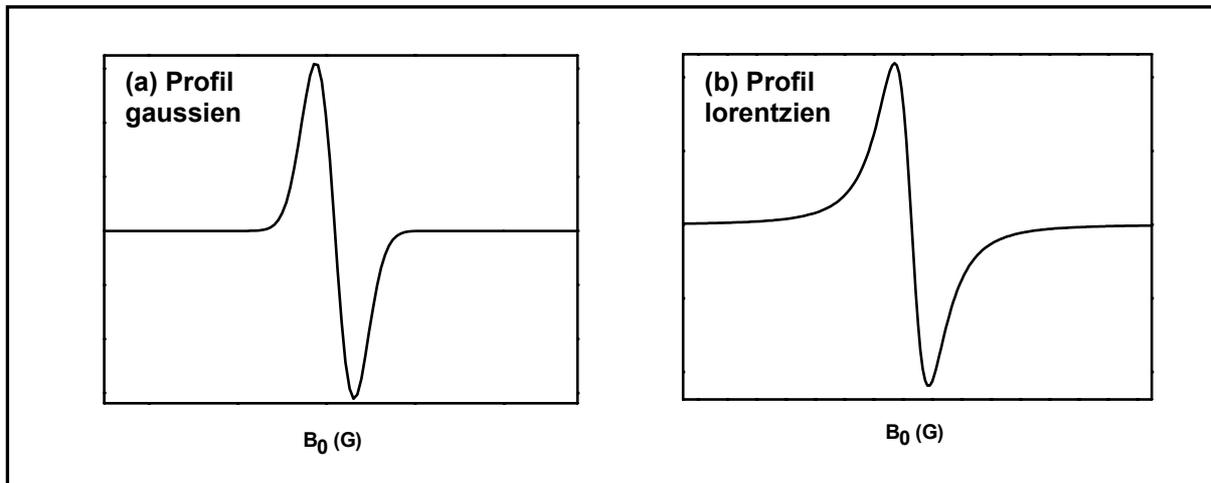


Figure II.21 : Spectre RPE d'une espèce paramagnétique. (a) Profil gaussien (b) Profil lorentzien

V.3.c. Quantification du signal RPE

En intégrant doublement le signal RPE, il est possible de quantifier le nombre de spins qui correspondent à la raie observée. Pour déterminer la quantité exacte de spins résonants, il

faut disposer un matériau étalon et corriger le signal par les conditions d'enregistrement (gain, modulation, (puissance)^{1/2}), si nécessaire.

Les raies RPE peuvent être déconvoluées par des dérivées de fonctions gaussiennes ou lorentziennes.

- ❖ **Si la concentration en ions paramagnétiques dans le matériau est faible**, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'interaction d'échange magnétique, le profil de raie est gaussien (Figure II.21a).
- ❖ **Si la concentration en ions paramagnétiques augmente**, le profil de raie devient lorentzien (Figure II.21b).

V.3.d. Mécanisme de relaxation

Le spectromètre est équipé d'un cryostat hélium, permettant de travailler entre 4 et 300K. Il est nécessaire de travailler à basse température pour l'étude des ions Ln³⁺ car ces ions (excepté Gd³⁺) relaxent très rapidement à température ambiante parce qu'ils ont des niveaux excités proches du niveau fondamental. En raison du principe d'incertitude d'Heisenberg, la largeur des raies d'absorption w dépend du temps de relaxation spin-réseau T_1 selon la relation suivante : $wT_1 \gg \frac{h}{2\pi}$. Par conséquent, pour T_1 court, les raies d'absorption des ions Ln³⁺ sont trop larges à température ambiante pour être détectées par RPE. A basse température, T_1 augmente, permettant l'observation de transitions RPE.

A basse température, le principal mécanisme de relaxation est de type Orbach [⁴⁴]. Il s'agit d'une relaxation via des états excités réels, comme représenté sur la Figure II.22. Plus l'écart d'énergie ΔE entre le niveau fondamental et le premier niveau excité est grand, plus la relaxation est difficile, donc plus T_1 est grand. Prenons l'exemple de deux espèces A et B, de temps de relaxation T_A et T_B très courts tels que $T_A < T_B$. Les spectres de A et B sont observés à basse température. Lors de la remontée en température, le spectre de l'espèce A disparaîtra avant celui de l'espèce B.

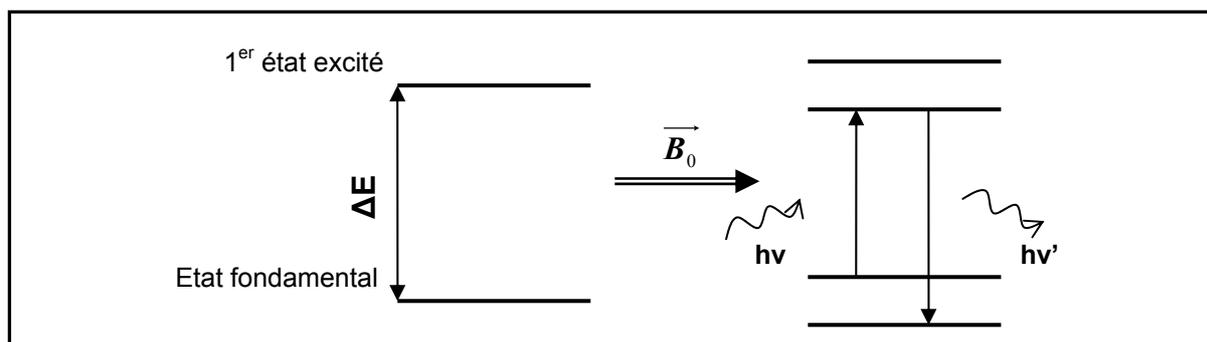


Figure II.22 : Processus de relaxation d'Orbach.

V.3.e. Conditions de manipulation

Les conditions d'enregistrement des spectres sont les suivantes :

- amplitude de modulation = 0.5 G (pour les spectres des monocristaux et des vitrocéramiques) et jusqu'à 5 G (pour les spectres des verres)
- fréquence de modulation = 100 kHz
- puissance = entre 0.2 et 2 mW
- température comprise entre 4 K et 70 K

-
- [1] B.N. Wani, L.L. Miller, B.J. Suh, F. Borsa, *Phys. C* 272 (1996) 187
 [2] L. Su, W. Yang, J. Xu, Y. Dong, G. Zhou, *J. Cryst. Growth* 270 (2004) 150
 [3] A.S. Gouveia-Neito, E.B. Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, *J. Lumin.* 110 (2004) 79
 [4] A.S. Gouveia-Neito, E.B. Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, *J. Alloys Comp.* 375 (2004) 224
 [5] L.A. Bueno, Y. Messaddeq, F.A. Dias Filho, S.J.L. Ribeiro, *J. Non Cryst. Solids* 351 (2005) 3804
 [6] M. Mortier, G. Patriarche, *Opt. Mater.* disponible en ligne, 21 Septembre (2005)
 [7] Fiche JCPDS 71-2133
 [8] J. H. Kennedy, R. Miles, J. Hunter, *J. Electrochem. Soc.* 120(11) (1973) 1441
 [9] B. Huang, J.M. Hong, Z.L. Xue, X.Z. You, *Solid State Comm.* 133 (2005) 393
 [10] Fiche JCPDS 89-5516
 [11] S. Hull, D.A. Keen, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14837.

-
- [12] K.F. Portella, K.R. Rattmann, G.P. Souza, C.M. Garcia, M.P. Cantao, R. Muccillo, *J. Mater. Sc* 35 (2000) 3263
- [13] G.A. Samara, *Phys. Rev. B* 13(10) (1976) 4529
- [14] Thèse d'état de J.Y. Gesland, Université du Maine - Le Mans, Mars 1984
- [15] J. Barraud, "Principes de radiocristallographie", Masson - Paris (1960)
- [16] M.E. Brown, "Introduction to Thermal analysis – Techniques and applications", Chapman and Hall - Londres (1988)
- [17] M. Mortier, *J. Non Cryst. Solids* 318 (2003) 56
- [18] A. Bensalah, M. Mortier, G. Patriarche, P. Gredin, D. Vivien, *J. Solid State Chem.*, disponible en ligne, 20 Mai (2006)
- [19] M. Mortier, G. Patriarche, *J. Mater. Sc.* 35 (2000) 4849
- [20] P.A. Tick, N.F. Borrelli, L.K. Cornelius, M.A. Newhouse, *J. Appl. Phys.* 78(11) (1995) 6367
- [21] X. Qiao, X. Fan, J. Wang, M. Wang, *J. Non Cryst. Solids* 351(5) (2005) 357
- [22] B. Henderson, G.H. Imbush, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Clarendon press - Oxford (1989)
- [23] G. Blasse, B.C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [24] F. Auzel, "Materials for ionic solid state lasers", Ed. Di Bartolo, Plenum - New York (1985)
- [25] A. Ellens, H. Anders, A. Meijerink, G. Blasse, *Phys. Rev B* 55(1) (1997) 173
- [26] P.C. Becker, G.M. Williams, N.M. Edelstein, J.A. Koningstein, L.A. Boatner, M.M. Abraham, *Phys. Rev. B* 45(9) (1992) 5027
- [27] F. Auzel, "Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids", Ed. Di Bartolo, Plenum Press - New York (1997) p537
- [28] Y.V. Orloskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, I.N. Vorobiev, A.G. Papashvili, F. Pelle, V.V. Osiko, *J. Lumin.* 94-95 (2001) 791
- [29] A. Abragam et B. Bleaney, "Résonance Paramagnétique Electronique des ions de transition", Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires – Paris (1971)
- [30] J. Livage, D. Vivien, D. Gourier, J. Darriet, Séminaire RMN-RPE en Chimie du Solide (1978) Galerne
- [31] F. E. Mabbs, D. Collison, "Electron Paramagnetic Resonance of d transitions metal compounds", Elsevier - Amsterdam (1982)
- [32] M.J. Weber, R.W. Bierig, *Phys. Rev.* 134 (1964) A1492
- [33] J.M. Baker, D.M. Chaplin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979) L129
- [34] U. Ranon, W. Low, *Phys. Rev.* 132(4) (1963) 1609
- [35] R.C. Newman, R.J. Woodward, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974) L432
- [36] M.R. Brown, K.G. Roots, J.M. Williams, W.A. Shand, C. Groter, H.F. Kay, *J. Chem. Phys.* 50(2) (1969) 891
- [37] V.J. Abbruscato, E. Banks, B.R. McGarvey, *J. Chem. Phys.* 49(2) (1968) 903
- [38] U. Ranon, J.S. Hyde, *Phys. Rev.* 141(1) (1966) 259
- [39] J. Kirton, S.D. Mc Laughlan, *Phys. Rev.* 155(2) (1967) 279

-
- [40] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin, H. Bill, D. Lovy, *J. Lumin.* 102-102 (2003) 239
- [41] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin, *J. Phys.: Cond. Matter* 15 (2003) 2833
- [42] K.I. Gerasimov, A.M. Leushin, M.L. Falin, *Phys. Solid State* 43(9) (2001) 1675
- [43] Y.A. Sherstkov, V.V. Azarov, V.A. Rybakov, A.D. Gorlov, *Sov. Phys. Solid State* 17(2) (1975) 384
- [44] B. Henderson, G.F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Clarendon Press - Oxford (1989) p233

Chapitre III

Etude de la dévitrification et caractérisation structurale des vitrocéramiques et monocristaux dopés par LnF_3

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à décrire et comprendre les mécanismes de formation des nanocristallites de β -PbF₂ dans les verres conduisant à la formation de vitrocéramiques. Nous détaillerons également les propriétés structurales de ces vitrocéramiques monodopées ou multi-dopées. Pour cela, nous étudierons les monocristaux de β -PbF₂, qui nous serviront de référence.

- ❖ Tout d'abord, nous commencerons par **l'étude des monocristaux de β -PbF₂ dopés**.
- ❖ Nous étudierons ensuite **les vitrocéramiques monodopées par ErF₃**. Nous verrons quelle est l'influence de la température de recuit sur leurs propriétés structurales. Nous nous intéresserons également à l'incorporation des ions Er³⁺ dans les cristallites des vitrocéramiques et évaluerons leur taux de ségrégation par une étude cristallographique et une étude spectroscopique.
- ❖ Puis, nous verrons quelle est **l'influence de l'ajout de YbF₃ sur la dévitrification et sur la morphologie des cristallites**. Des vitrocéramiques dopées par ErF₃ et YbF₃ seront étudiées, ainsi que la ségrégation simultanée des ions dopants dans les nanocristallites.
- ❖ Et enfin, nous nous intéresserons à **des vitrocéramiques dopées par ErF₃, YbF₃ et CeF₃**.

I. Etude structurale des monocristaux de β -PbF₂ dopés par Ln³⁺

Nous allons présenter, dans cette partie, la structure des monocristaux de β -PbF₂ dopés qui nous serviront de points de comparaison dans la suite de ce mémoire.

I.1. Incorporation des ions Ln³⁺ dans les monocristaux de β -PbF₂

L'incorporation des ions Ln³⁺ dans les monocristaux de β -PbF₂ synthétisés a été évaluée par des mesures de densité et des analyses élémentaires réalisées par spectroscopie atomique ICP.

Le Tableau III.1 rassemble les valeurs des densités "théoriques" d_{th} et expérimentales d_{exp} de quelques monocristaux dopés que nous avons élaborés. Dans le même tableau, sont indiquées les quantités d'ions terres rares initialement introduites et celles déterminées par spectroscopie d'émission atomique ICP (données en pourcentages atomiques).

Compte tenu des incertitudes de mesure, les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec ceux attendus. Ceci reflète une bonne incorporation des ions Er³⁺ et Yb³⁺ dans le réseau β -PbF₂, corroborant ainsi les résultats d'autres chercheurs [1,2].

Composés	Mesures de densité		% atomique des ions Ln ³⁺	
	$d_{th} (\pm 0.02)$	$d_{exp} (\pm 0.05)$	attendu	exp.
Pb_{0.998}Er_{0.002}F_{2.002}	7.77	7.71	0.2	0.15 ± 0.05
Pb_{0.98}Er_{0.02}F_{2.02}	7.86	7.78	2	1.87 ± 0.05
Pb_{0.91}Er_{0.09}F_{2.09}	7.95	7.85	9	9.03 ± 0.05
Pb_{0.8}Er_{0.2}F_{2.2}	8.14	8.09	20	20.40 ± 0.05
Pb_{0.998}Yb_{0.002}F_{2.002}	7.81	7.75	0.2	0.22 ± 0.05
Pb_{0.98}Yb_{0.02}F_{2.02}	7.90	7.79	2	1.98 ± 0.05

Tableau III.1 : Comparaison, pour différents monocristaux dopés, des :

- ✓ densités expérimentales et "théoriques"
- ✓ teneurs en ions terres rares expérimentales et attendues

I.2. Evolution du paramètre de maille pour un dopage par LnF₃

L'évolution du paramètre de maille a des monocristaux de β -PbF₂ en fonction du taux de dopage et de la nature des dopants a été étudiée par diffraction des rayons X.

I.2.a. Dopage par ErF₃

Le paramètre de maille a des monocristaux de β -PbF₂ dopés par x ErF₃ ($x=0.002, 0.02, 0.09, 0.20$), déterminé par la position des pics de Bragg sur les diagrammes de DRX, varie linéairement en fonction du pourcentage d'ErF₃ x introduit (Figure III.1). Cette évolution peut être modélisée par l'expression :

$$a(\text{\AA})=5.940-0.645x \text{ (Eq.III.1)}$$

Elle témoigne de l'incorporation de l'ion Er³⁺ dans la matrice cristalline β -PbF₂, en accord avec les résultats du paragraphe précédent (§ I.1), et de la formation d'une solution solide Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}.

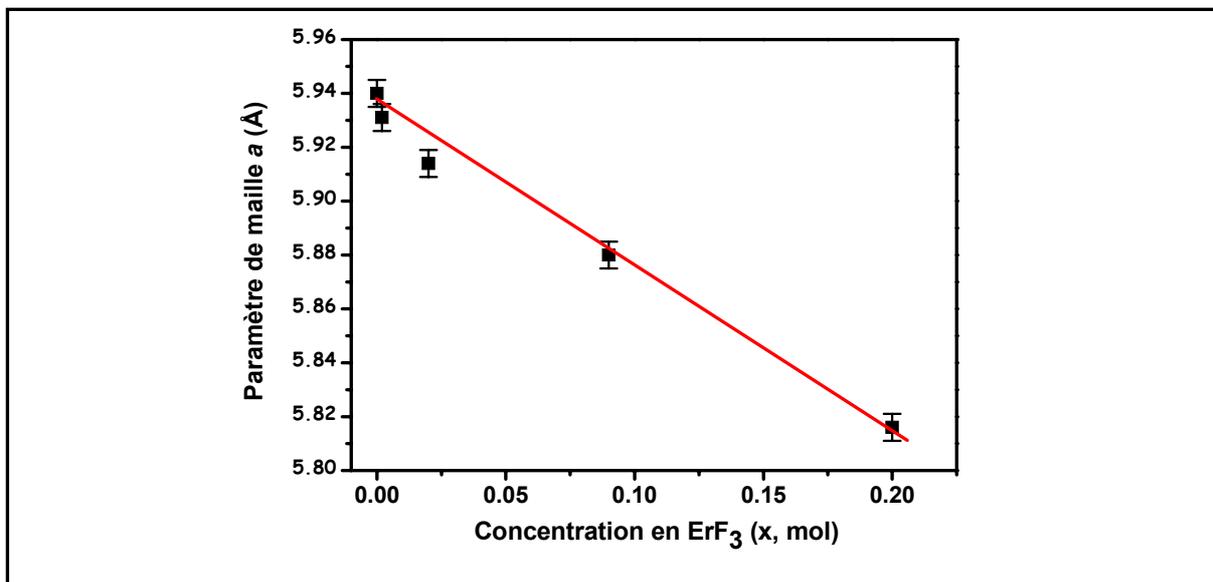


Figure III.1 : Evolution du paramètre de maille de $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$ en fonction de la concentration en ErF₃.

La décroissance de a lors de l'incorporation d'ions Ln³⁺ dans la maille cubique β -PbF₂ n'était cependant pas forcément prévisible. En effet, dans la solution solide Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}, l'ion Er³⁺ occupe la position des cations Pb²⁺ et un ion F⁻ interstitiel est localisé au voisinage pour compenser les charges [3]. Ainsi, deux facteurs opposés gouvernent la valeur du paramètre de maille :

- ❖ **le rayon ionique du cation.** Comme l'ion Er³⁺ a un rayon ionique plus faible que celui du plomb Pb²⁺ (Tableau III.2), le paramètre de maille devrait diminuer quand le taux de substitution augmente.
- ❖ **l'excès de fluor.** Pour équilibrer les charges, la maille contient un excès d'ions situés en position interstitielle (en première approximation, au centre d'un cube d'ions F⁻ du réseau). Ceci tend à augmenter le volume de cette maille à cause de la répulsion entre les atomes F⁻.

Dans le cas de la solution solide $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$, la réduction du paramètre de maille implique que la différence de rayons cationiques domine l'expansion causée par la répulsion électrostatique due aux fluors interstitiels.

Une décroissance linéaire du paramètre de maille a également été mise en évidence dans des poudres de β - PbF_2 dopées YbF_3 [2], dopées ErF_3 [4], dopées YF_3 [5] et dans des poudres de BaF_2 dopées EuF_3 [6]. Par contre, dans CaF_2 dopé Yb^{3+} , le paramètre de maille augmente quand la concentration en YbF_3 augmente [7], en raison de la plus faible différence de taille entre les cations Ca^{2+} et Yb^{3+} .

La variation linéaire du paramètre de maille dans les composés $MF_2:Ln^{3+}$ n'est observée que jusqu'à un certain taux de dopage en LnF_3 , qui correspond à la limite de solubilité de la terre rare dans le réseau MF_2 . Pour un dopage en LnF_3 supérieur à la limite de solubilité, d'autres phases se forment [8,9,10] :

- ❖ **une phase riche en LnF_3** , similaire à la phase LaF_3 (rhomboédrique) ou similaire à la phase YF_3 (orthorhombique) selon le système cristallin du fluorure de terre rare initial [11]. En effet, les fluorures de terres rares légers (de LaF_3 à PmF_3) cristallisent dans le système rhomboédrique, tandis que les fluorures de terres rares plus lourds (de GdF_3 à LuF_3) ainsi que YF_3 cristallisent dans le système orthorhombique.
- ❖ **une phase intermédiaire rhomboédrique**, proche du composé défini $M_4Ln_3F_{17}$.

Ions	Coordinance	Rayon ionique (Å)
Pb^{2+}	8	1.45
Ca^{2+}	8	1.26
Ce^{3+}	8	1.28
Er^{3+}	8	1.14
Yb^{3+}	8	1.12
F^-	4	1.17

Tableau III.2 : Rayons ioniques de quelques atomes en fonction de leur coordinnence, dans un environnement fluoré [12].

I.2.b. Evolution du paramètre de maille en fonction de la nature du dopant LnF_3

Des monocristaux de β - PbF_2 dopés par 2% LnF_3 ($Ln=Er, Yb$ ou Ce) ont également été comparés. Leur paramètre de maille a varie en fonction de la nature du dopant, comme le montre le Tableau III.3.

Plus le rayon ionique du cation Ln^{3+} est petit, plus le paramètre de maille de la solution solide $\text{Pb}_{0.98}\text{Ln}_{0.02}\text{F}_{2.02}$ diminue. Cette évolution confirme de l'incorporation des ions Ln^{3+} (Ce^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) dans la maille de $\beta\text{-PbF}_2$.

Monocristal	Rayon ionique de Ln^{3+} (Å)	a (Å)
PbF_2 pur	-	5.94 [13]
$\text{PbF}_2:2\text{Ce}$	1.28	5.920 ± 0.005
$\text{PbF}_2:2\text{Er}$	1.14	5.915 ± 0.005
$\text{PbF}_2:2\text{Yb}$	1.12	5.905 ± 0.005

Tableau III.3 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la nature du dopant Ln^{3+} .

Ainsi, les monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés que nous avons élaborés sont constitués d'une solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$.

L'incorporation des ions Ln^{3+} dans le réseau $\beta\text{-PbF}_2$ se fait dans les proportions attendues. Une conséquence de cette incorporation est la réduction du paramètre de maille de $\beta\text{-PbF}_2$ lors de la substitution des ions Pb^{2+} par les ions Ln^{3+} .

II. Etude des verres/vitrocéramiques monodopés par Er³⁺

Comme nous l'avons résumé dans le Chapitre I (§ IV.4), les vitrocéramiques GeO₂:PbO:PbF₂ (GPFV) dopées par ErF₃ ont été étudiées par M. Mortier [14]. Rappelons qu'il a démontré que ErF₃ agissait comme un agent nucléant pour la phase fluorée β-PbF₂ et que l'ajout d'ErF₃ dans les verres GPF permettait d'abaisser la température de cristallisation de β-PbF₂ et de faire cristalliser cette phase avant les phases oxydes mixtes formées par les autres composants du verre, formant ainsi des vitrocéramiques oxyfluorées (avec des cristallites fluorées et une phase amorphe oxyde) [15]. Il a également prouvé l'incorporation des ions Er³⁺ dans les cristallites, formant une solution solide Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}.

Afin d'améliorer notre connaissance des vitrocéramiques monodopées Er³⁺, nous avons approfondi ce travail. Nous avons, en particulier, étudié :

- ❖ **l'influence de la température de recuit** sur les propriétés des vitrocéramiques. Cette étude a été réalisée sur des vitrocéramiques de composition GPFV+2Er. Au cours de celle-ci, nous avons mis au point une méthode d'évaluation du taux de cristallisation de PbF₂ dans les vitrocéramiques.
- ❖ **le taux de ségrégation des ions Er³⁺ dans les cristallites de β-PbF₂** des vitrocéramiques.

II.1. Influence de la température de recuit

Jusqu'à présent, un verre GPF+2Er était recuit pendant 10h à 360°C pour former des vitrocéramiques GPFV+2Er. Si le temps de recuit a été optimisé sur ce système [16], l'influence de la température de recuit sur la structure (taille des particules, paramètre de maille des cristallites) n'a, quant à elle, pas été étudiée. Elle est présentée dans cette partie.

II.1.a. Caractéristiques thermiques du verre GPF+2Er

La courbe d'ATD du verre GPF+2Er, déjà présentée au Chapitre I (Figure I.14), est brièvement rappelée ici (Figure III.2). Le premier pic exothermique, centré à 405°C, correspond à la cristallisation de la phase β-PbF₂ et est noté $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$. Les deux autres pics exothermiques correspondent à la cristallisation des phases oxydes PbGeO₃ et PbGe₄O₉. Finalement, les pics endothermiques, dans la gamme 600 – 700°C, correspondent à la fusion de PbF₂ et des oxydes mixtes.

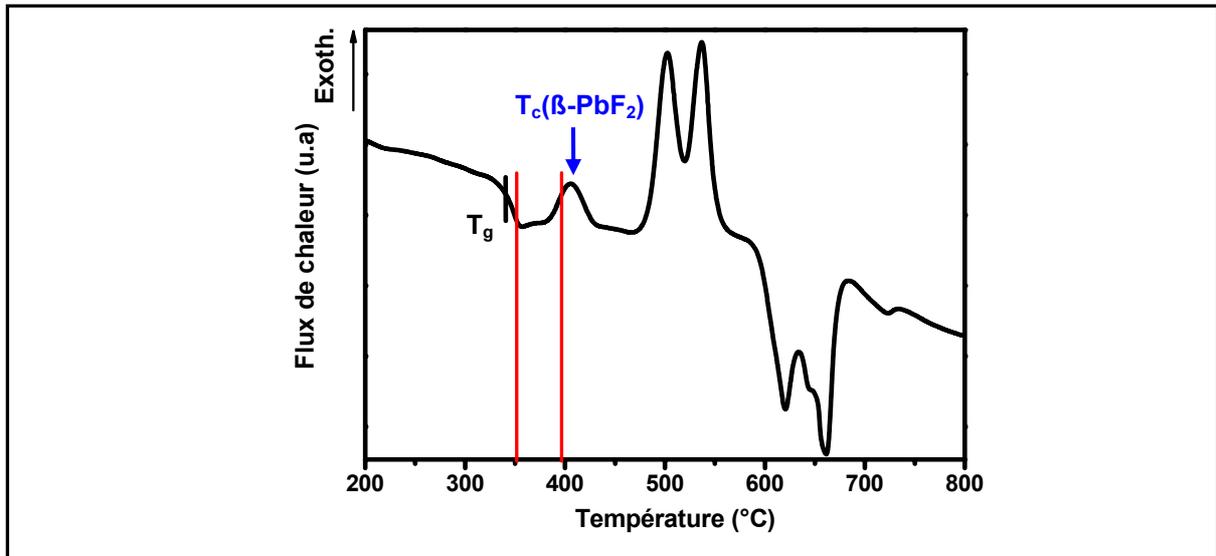


Figure III.2 : ATD du verre GPF+2Er. La gamme de températures où ont lieu les traitements thermiques est indiquée en rouge.

Huit échantillons de verre GPF+2Er ont été découpés et chacun d'eux a été recuit pendant 10h à une température différente : 350°C, 355°C, 360°C, 365°C, 370°C, 380°C, 385°C et 395°C. Les huit vitrocéramiques qui résultent de ces traitements thermiques ont ensuite été analysées pour déterminer l'impact de la température de recuit sur leurs propriétés.

II.1.b. Etude du taux de cristallisation de PbF₂

La première étape de ce travail a été d'étudier le taux de cristallisation de β-PbF₂ dans chaque vitrocéramique, afin d'évaluer l'avancement du processus de dévitrification. Pour cela, deux méthodes indépendantes ont été employées, utilisant d'une part, les courbes d'analyse thermique différentielle des vitrocéramiques et d'autre part, leurs diagrammes de diffraction des rayons X.

II.1.b.a. Etude par ATD

Les courbes d'ATD, dans la gamme de températures 300-500°C, des vitrocéramiques sont présentées Figure III.3a. L'aire du pic de cristallisation de β-PbF₂ (hachurée sur la Figure III.3a) diminue quand la température de recuit augmente. Ceci indique que le traitement thermique préalable à l'ATD induit la cristallisation d'une proportion variable de phase β-PbF₂. Pour des températures de recuit supérieures à 360°C, le pic de cristallisation de PbF₂ a complètement disparu, reflétant la cristallisation totale de PbF₂ dans les vitrocéramiques.

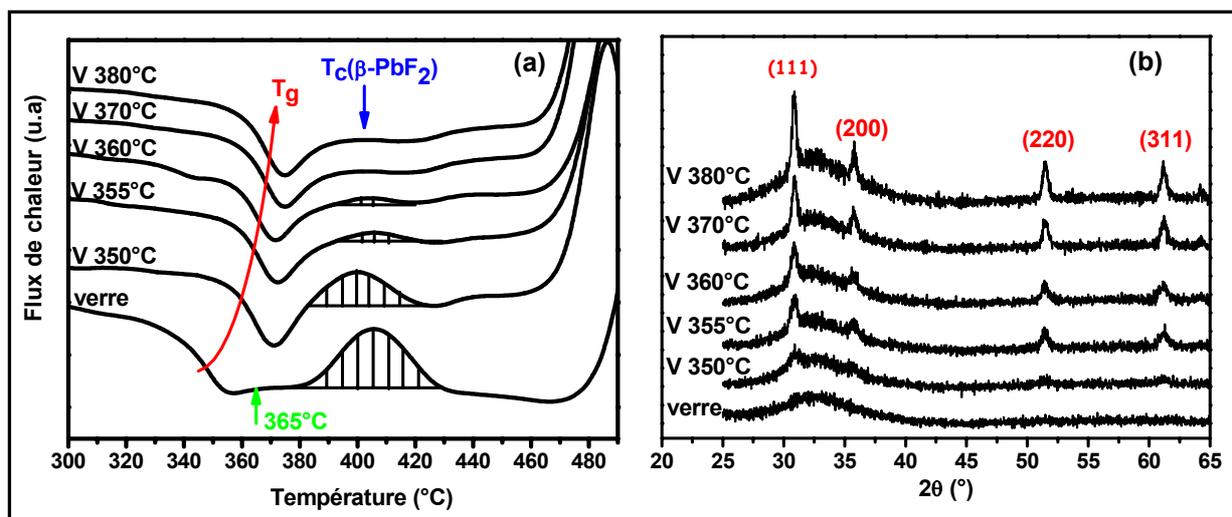


Figure III.3 : (a) Courbes d'ATD et (b) diagrammes de DRX du verre et des vitrocéramiques résultant des différents traitements thermiques. L'aire hachurée sur les courbes d'ATD représente la quantité de PbF_2 présente initialement dans le verre (A_{verre}) ou restant dans celui-ci après le recuit aux différentes températures (A_{vitro}).

L'évolution de l'aire du pic $T_c(\beta-PbF_2)$ en fonction de la température permet de suivre la cristallisation de la phase fluorée et de calculer le paramètre R_{ATD} (défini au Chapitre II, § III.1.c). Les valeurs de R_{ATD} de toutes les vitrocéramiques sont regroupées dans le Tableau III.4. R_{ATD} passe de 0% à 100% pour des températures de recuit supérieures à 360°C.

De plus, d'après la Figure III.3a, nous pouvons noter que l'augmentation de la température de recuit induit un léger déplacement de la température de transition vitreuse T_g des vitrocéramiques, vers les plus hautes températures. Ceci révèle que la phase amorphe des vitrocéramiques devient de plus en plus stable. En fait, comme la quantité de PbF_2 restant dans cette phase amorphe diminue quand la température de recuit augmente, il y a de moins en moins d'ions fluor non pontants dans la phase amorphe. Ceci conduit à une augmentation de la stabilité du verre [17].

Température de recuit	R_{ATD} (%)	R_{DRX} (%)	a (Å)	L (nm)
Verre	0	0	-	-
350°C	41 ± 4	9 ± 3	5.828 ± 0.005	11.0 ± 1.0
355°C	76 ± 4	21 ± 2	5.827 ± 0.005	15.8 ± 1.0
360°C	81 ± 4	22 ± 2	5.827 ± 0.005	16.2 ± 1.0
365°C	100	26 ± 2	5.830 ± 0.005	19.8 ± 1.0
370°C	100	26 ± 2	5.823 ± 0.005	20.0 ± 1.0
380°C	100	25 ± 2	5.826 ± 0.005	22.0 ± 1.5
385°C	100	25 ± 2	5.822 ± 0.005	23.5 ± 1.5
395°C	100	26 ± 2	5.824 ± 0.005	26.3 ± 1.5

Tableau III.4 : Paramètres cristallographiques des différentes vitrocéramiques, selon leur température de recuit.

II.1.b.β. Etude par DRX

Les diagrammes de DRX des vitrocéramiques résultant des différents traitements thermiques ont été enregistrés et certains d'entre eux sont donnés en Figure III.3b. Nous pouvons observer les pics de diffraction de la phase cubique β -PbF₂, superposés à la bande de diffusion de la phase amorphe. L'intensité des pics de diffraction augmente avec l'augmentation de la température de recuit, tandis que la bande de diffusion devient de moins en moins intense. Ces évolutions mettent en évidence la cristallisation progressive de la phase β -PbF₂.

Le taux de cristallisation R_{DRX} (défini au Chapitre II, § III.2.b.γ) est calculé d'après ces diagrammes de DRX et sa valeur, pour chaque vitrocéramique, est reportée dans le Tableau III.4. R_{DRX} augmente quand la température de recuit augmente jusqu'à 365°C. Puis, pour des températures de recuit plus élevées, R_{DRX} reste constant, autour de 26%, prouvant que la fraction de PbF₂ cristallisée ne varie plus à partir de 365°C.

II.1.b.γ. Corrélation entre les résultats d'ATD et de DRX

L'évolution du taux de cristallisation étudiée par ATD ou par DRX est identique (Tableau III.4). Quand la température de recuit augmente, le taux de cristallisation de β -PbF₂ augmente jusqu'à une certaine valeur, soit 26% pour R_{DRX} ou 100% pour R_{ATD} . Ainsi, $R_{DRX}=26\%$ correspond à la cristallisation complète de la phase PbF₂, dans les verres de composition GPF, c'est-à-dire contenant initialement 10% de PbF₂. Pour des températures de recuit inférieures à 365°C, la cristallisation de PbF₂ n'est pas complète, alors que pour des températures de recuit supérieures, tout le PbF₂ présent dans le verre initial a cristallisé.

Ces deux méthodes de calcul du taux de cristallisation de PbF₂ sont complémentaires. En effet, pour de forts taux de cristallisation, la méthode utilisant les diagrammes de DRX est bien adaptée car les pics de diffraction de PbF₂ sont bien définis, ce qui n'est pas le cas de l'aire du pic de cristallisation de PbF₂ sur les courbes d'ATD. En revanche, pour de faibles taux de cristallisation, il est plus aisé d'utiliser les courbes d'ATD. La corrélation entre ces deux mesures est présentée sur la Figure III.4.

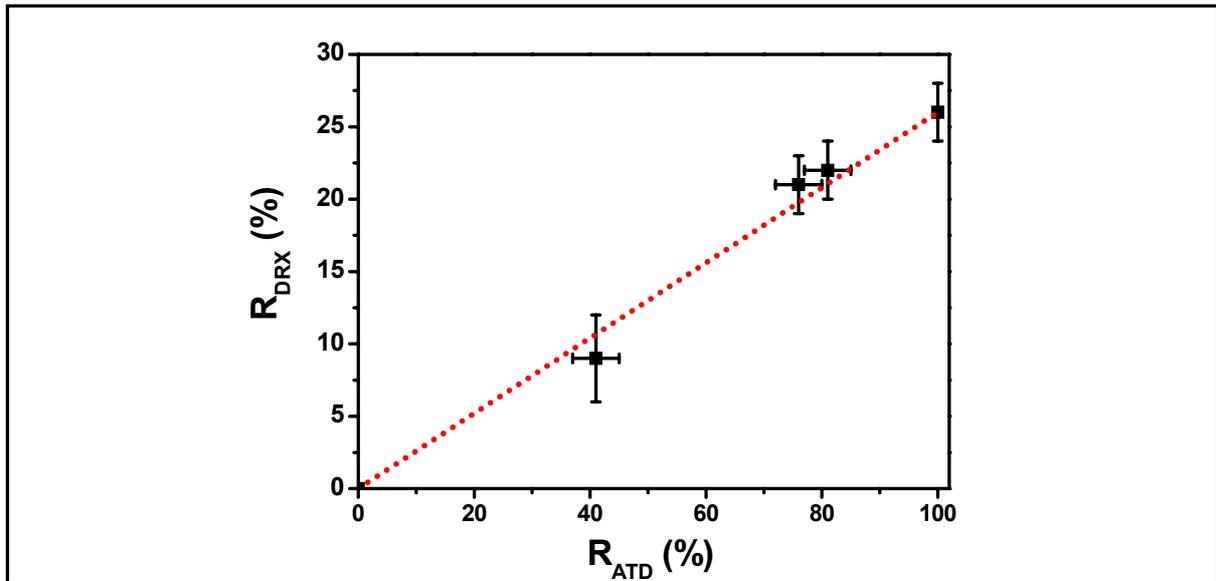


Figure III.4 : Corrélation entre le taux de cristallisation R_{DRX} calculé par DRX et le taux de cristallisation R_{ATD} calculé d'après les courbes d'analyse thermique différentielle.

Ainsi, dans le système GPF+2Er, pour permettre la cristallisation totale de la phase β -PbF₂, la température de recuit doit être de 365°C au minimum si le traitement dure 10h.

L'étude complète menée ci-dessus permet d'optimiser la température de recuit, mais est assez longue et demande la préparation de nombreux échantillons. Elle n'a donc pas été faite systématiquement sur tous les échantillons. Cependant, en s'appuyant sur cette étude, nous avons généralement recuit les verres à une température T proche du pied du pic de cristallisation de β -PbF₂, défini par la courbe ATD de chaque composition verrière étudiée.

II.1.c. Evolution des paramètres cristallographiques des vitrocéramiques en fonction de la température de recuit

II.1.c.a. Evolution du paramètre de maille

Quelle que soit la température de recuit, le paramètre de maille a des cristallites dans les vitrocéramiques est constant (Tableau III.4), avec une valeur moyenne de $a=5.826 \pm 0.005$ Å. Il est inférieur à celui de la phase β -PbF₂ pure, indiquant la ségrégation des ions Er³⁺ dans les cristallites, que nous étudierons précisément dans le paragraphe II.2 de ce chapitre.

La valeur constante de a montre que la composition des cristallites, et plus particulièrement leur concentration en Er³⁺, est la même dans chaque vitrocéramique, quel que soit le taux de cristallisation de β -PbF₂.

La phase β -PbF₂ cristallise en incorporant progressivement les ions Er³⁺, à un taux constant. Ceci reflète un processus de nucléation/croissance, au cours duquel la

composition chimique des deux phases reste invariante, contrairement au mécanisme de décomposition spinodale [18,19] (Figure I.9).

II.1.c.β. Evolution de la taille des cristallites et de leur morphologie

Les diagrammes de DRX nous ont également permis de calculer la taille moyenne des cristallites, par la formule de Scherrer (Tableau III.4). Plus la température de recuit est haute, plus les cristallites sont grosses. Le recuit à haute température favorise la dissolution des petites particules, au profit des plus grosses. Il s'agit d'un processus analogue au mûrissement d'Ostwald [20].

Les images de trois vitrocéramiques ayant subi des recuits à 355°C, 365°C et 395°C ont été obtenues par MET. Deux d'entre elles sont présentées Figure III.5. Dans les trois cas, les cristallites ont une morphologie identique : elles sont sphériques, relativement homogènes en taille et distribuées statistiquement dans le matériau. Leur taille est évaluée par l'analyse d'une dizaine d'images.

- ❖ **La taille moyenne de l'échantillon recuit à 355°C** est évaluée à 16.0 ± 0.5 nm, ce qui correspond à la taille moyenne trouvée par les mesures de DRX (15.8 ± 1.0 nm, Tableau III.4).
- ❖ **Pour l'échantillon résultant d'un traitement thermique à 365°C**, la taille des cristallites est de 21.0 ± 0.5 nm, ce qui est également en bon accord avec la taille calculée d'après le diagramme de DRX (19.8 ± 1.0 nm).
- ❖ **Concernant l'échantillon recuit à 395°C**, la taille moyenne déterminée par MET est 32.0 ± 0.5 nm, tandis que la valeur trouvée par DRX est de 26.5 ± 1.5 nm. Cette différence peut être due à un léger élargissement supplémentaire des pics de diffraction, induisant une petite sous-estimation de la taille des particules déterminée par DRX. Cet élargissement supplémentaire pourrait indiquer la présence d'un désordre dans les cristallites pour un recuit à 395°C [21].

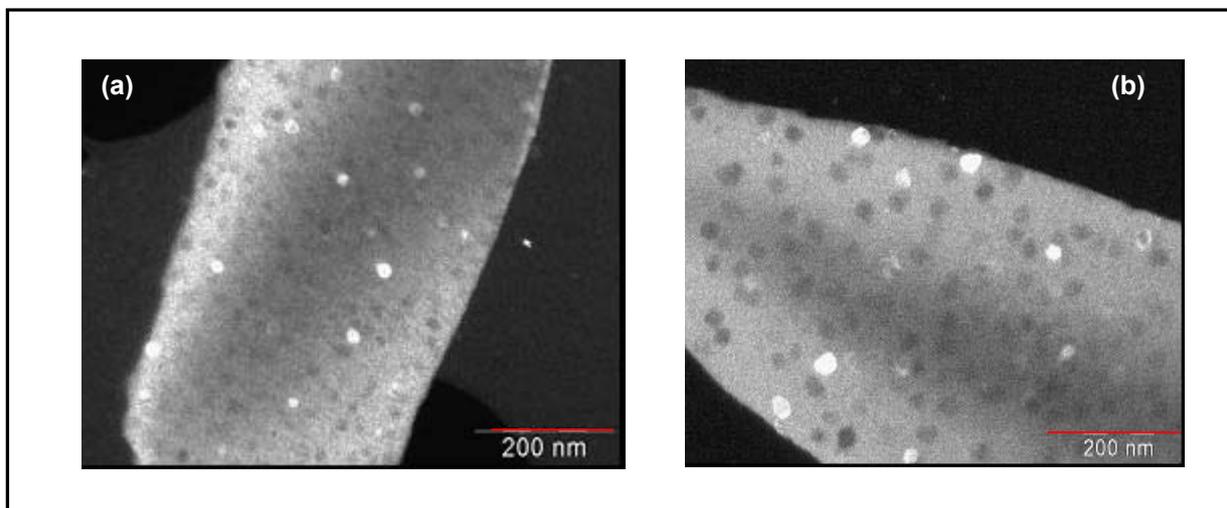


Figure III.5 : Image MET de la vitrocéramique GPFV+2Er résultant d'un recuit à (a) 355°C et (b) 395°C.

L'étude de l'influence de la température de recuit confirme que la phase β -PbF₂ cristallise selon un processus de nucléation/croissance en incorporant les ions Er³⁺, en accord avec la valeur du paramètre d'Avrami [22,23] préalablement calculée par M. Mortier [16].

II.2. Etude de la ségrégation de Er³⁺ dans les cristallites

La ségrégation des ions Er³⁺ dans les cristallites de β -PbF₂ a été démontrée [4], mais le taux de ségrégation, c'est-à-dire la proportion d'ions Er³⁺ réellement incorporés dans les cristallites, n'a pas été calculé dans les vitrocéramiques GPFV. Nous avons donc quantifié cette ségrégation en utilisant deux méthodes :

❖ **une étude cristallographique**

❖ **une étude optique**

Ces études ont été réalisées en utilisant le même verre GPF+2Er et les mêmes vitrocéramiques que précédemment (§ II.1).

II.2.a. Etude cristallographique

Nous venons de montrer que la formation des cristallites se fait par un mécanisme de nucléation/croissance et que, quelle que soit la température de recuit (et donc le taux de cristallisation de PbF₂), le paramètre de maille des cristallites est constant : $a=5.826 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

Pour déduire la composition exacte de ces cristallites, l'idée est de comparer le paramètre de maille des nanocristallites des vitrocéramiques GPFV+2Er avec celui des monocristaux massifs de $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$ (déterminé au § I.2.a de ce chapitre)

II.1.a.α. Influence de la matrice vitreuse sur le paramètre de maille a

Toutefois, cette méthode ne peut s'appliquer que si la matrice vitreuse n'affecte pas le paramètre de maille des cristallites en exerçant des contraintes sur ces cristallites [24,25]. Dans le cas contraire, ceci empêcherait la comparaison entre les nanocristallites de vitrocéramiques et les monocristaux. Pour assurer la validité de l'étude, nous avons vérifié que la matrice vitreuse n'avait pas d'influence sur le paramètre de maille des cristallites.

La matrice amorphe d'une des vitrocéramiques étudiées a été dissoute dans une solution d'acide fluorhydrique afin de récupérer les nanocristallites. Par DRX, nous avons déterminé que le paramètre de maille de ces cristallites "libres" était identique à celui des cristallites incorporées à la matrice amorphe. Nous avons également noté que la taille des cristallites demeurait inchangée après extraction de la matrice vitreuse. Cette dernière n'induit donc pas de modifications du paramètre de maille des cristallites de $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$, ni de leur taille. Nous avons enfin vérifié que, dans les conditions de dissolution utilisées, les cristallites de β - PbF_2 n'étaient pas attaquées.

II.1.a.β. Composition des cristallites

D'après l'évolution du paramètre de maille dans les monocristaux massifs (présentée Figure III.1), la valeur du paramètre de maille des nanocristallites des vitrocéramiques ($a=5.826 \pm 0.005 \text{ \AA}$) correspond à la composition $Pb_{0.82}Er_{0.18}F_{2.18}$. Cela signifie que, dans les vitrocéramiques, les cristallites contiennent les ions Pb^{2+} et Er^{3+} dans les proportions $Er/Pb=0.21$, c'est-à-dire $ErF_3/PbF_2=0.21$, à tout moment du processus de nucléation/croissance. Dans le verre de départ, le rapport ErF_3/PbF_2 était de 0.2, ce qui est identique (aux incertitudes de mesure près) au rapport trouvé dans les cristallites. Ainsi, pour une température de recuit supérieure à 365°C , c'est-à-dire pour une cristallisation totale de la phase PbF_2 , cela prouve que tous les ions Er^{3+} sont ségrégués dans les cristallites et que la phase vitreuse restante en est complètement dépourvue.

Cette étude structurale démontre que la composition des cristallites est $Pb_{0.82}Er_{0.18}F_{2.18}$ quel que soit le taux de cristallisation de β - PbF_2 .

Cela correspond à une ségrégation totale des ions Er^{3+} dans les cristallites lorsque la cristallisation de PbF_2 est complète, c'est-à-dire pour des températures de recuit supérieures à 365°C .

II.2.b. Etude en spectroscopie optique

Une étude optique, s'appuyant sur la mesure des durées de vie du niveau excité $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} , a également été réalisée pour étudier la ségrégation des ions Er^{3+} .

La durée de vie du niveau d'énergie $^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans le verre, les différentes vitrocéramiques et le monocristal $\text{Pb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ a été étudiée, en excitant les échantillons à 980 nm, c'est-à-dire dans le niveau d'énergie $^4\text{I}_{11/2}$ de Er^{3+} . Les courbes de déclin de fluorescence du verre et de deux vitrocéramiques, résultant des traitements thermiques à 355°C et à 385°C , sont représentées sur la Figure III.6.

Aux temps courts, on peut observer un temps de montée de l'émission dû à l'excitation via le dépeuplement du niveau d'énergie $^4\text{I}_{11/2}$, suivi du déclin du niveau d'énergie $^4\text{I}_{13/2}$ lui-même. Dans la suite de ce paragraphe, nous discuterons exclusivement des parties aux temps longs des courbes, relative au déclin du niveau d'énergie $^4\text{I}_{13/2}$. Les durées de vie pour les différents échantillons étudiés sont reportées dans le Tableau III.5.

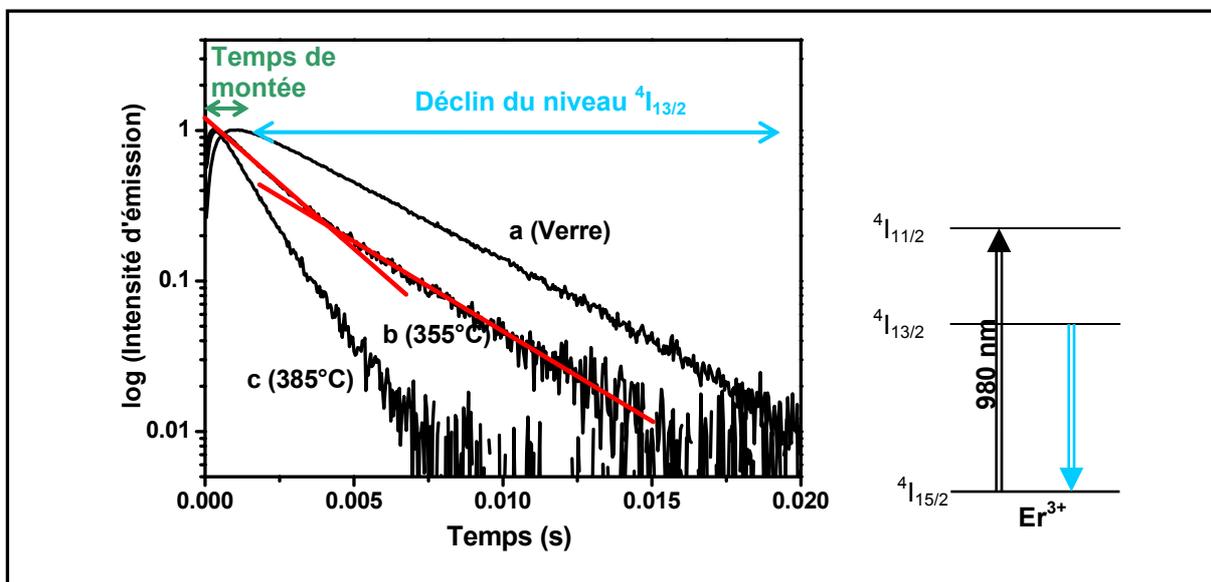


Figure III.6 : Courbes de déclin de fluorescence du niveau d'énergie $^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans (a) le verre GPF+2Er (b) la vitrocéramique correspondante résultant d'un recuit à 355°C , (c) celle résultant d'un recuit à 385°C . L'excitation, à 980 nm, est faite dans le niveau d'énergie $^4\text{I}_{11/2}$, comme le montre le diagramme de niveaux d'énergie simplifié de Er^{3+} .

- ❖ **Pour le verre (dopé à 2% Er³⁺)**, on peut noter que la courbe de déclin de fluorescence $I_f(t)$ est purement linéaire, en échelle logarithmique. Cela signifie que cette courbe peut être modélisée par une seule exponentielle $I_f(t) = A_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1})$, avec τ_1 , durée de niveau d'énergie ⁴I_{13/2} des ions Er³⁺ dans un environnement vitreux oxyfluoré, égale à 4.5 ms.
- ❖ **Dans un monocristal Pb_{0,8}Er_{0,2}F_{2,2}**, dont la concentration en Er³⁺ est la même que dans les cristallites des vitrocéramiques (voir § II.1.a.β de ce chapitre), la courbe de déclin de fluorescence de ⁴I_{13/2} de Er³⁺ est également mono-exponentielle et peut être modélisée par l'expression $I_f(t) = A_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2})$. La durée de vie de ⁴I_{13/2}, τ_2 , caractéristique des ions Er³⁺ dans un environnement cristallin PbF₂, est égale à 2.5 ms pour cette teneur en Er³⁺.
- ❖ **Pour des vitrocéramiques résultant d'un recuit à 365°C ou à plus haute température**, les courbes de déclin, en échelle logarithmique sont également linéaires. Elles sont modélisées au moyen de l'expression de $I_f(t)$ précédente. Les durées de vie du niveau ⁴I_{13/2} de Er³⁺, caractérisées par τ_2 , sont compris entre 2.1 et 1.7 ms. La durée de vie est plus courte que dans le verre malgré l'environnement fluoré à cause de la concentration en Er³⁺ localement élevée dans les cristallites (~20% contre 2% dans le verre).
On peut également remarquer que les durées de vie de Er³⁺ dans les nanocristallites de PbF₂ sont similaires, mais légèrement plus courtes, que les durées de vie dans le monocristal contenant la même concentration d'ions Er³⁺ ($\tau_2=2.5$ ms). Nous reviendrons sur l'analyse de ces durées de vie dans le chapitre suivant (Chapitre IV, § II.2.d)
- ❖ **Pour les vitrocéramiques résultant d'un recuit à une température comprise entre 350 et 360°C**, les courbes de déclin, en échelle logarithmique, présentent deux pentes (Figure III.6). Les déclins de fluorescence doivent donc être ajustés par l'expression $I_f(t) = A_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2})$, avec $\tau_1=4.5$ ms et $\tau_2=2.0$ ou 2.1 ms.
Dans ces vitrocéramiques, une partie des ions Er³⁺ avec une durée de vie τ_1 se trouvent dans le verre, tandis que la fraction complémentaire, avec une durée de vie τ_2 , se trouve dans les nanocristallites de β-PbF₂.

Pour les vitrocéramiques, outre les temps de vie caractéristiques τ_1 et τ_2 , deux autres paramètres A'_1 et A'_2 , définis par: $A'_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \times 100$ et $A'_2 = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \times 100$, sont rassemblés dans le Tableau III.5. Ces paramètres A'_1 et A'_2 ne représentent pas de manière

quantitative les proportions d'ions Er^{3+} dans l'un ou l'autre des environnements car ils intègrent des contributions telles que les probabilités de transition et les sections efficaces d'absorption des ions Er^{3+} qui dépendent de l'environnement vitreux ou cristallin. Cependant, l'évolution de A'_1 et A'_2 selon la température de recuit reflète qualitativement l'évolution des ions Er^{3+} dans les deux phases vitreuse et nanocristalline. Cela démontre la ségrégation totale des ions Er^{3+} dans les cristallites des vitrocéramiques ayant été recuites à des températures supérieures à $360^\circ C$.

Températures de recuit	A'_1	τ_1	A'_2	τ_2
Verre	100 %	4.5 ± 0.1 ms	0 %	-
Vitrocéramique $350^\circ C$	90 %	4.5 ± 0.1 ms	10 %	2.0 ± 0.1 ms
Vitrocéramique $355^\circ C$	50 %	4.5 ± 0.1 ms	50 %	2.0 ± 0.1 ms
Vitrocéramique $360^\circ C$	40 %	4.5 ± 0.1 ms	60 %	2.1 ± 0.1 ms
Vitrocéramique $365^\circ C$	0 %	-	100 %	2.1 ± 0.1 ms
Vitrocéramique $370^\circ C$	0 %	-	100 %	1.9 ± 0.1 ms
Vitrocéramique $380^\circ C$	0 %	-	100 %	1.7 ± 0.1 ms
Vitrocéramique $385^\circ C$	0 %	-	100 %	1.6 ± 0.1 ms
Vitrocéramique $395^\circ C$	0 %	-	100 %	1.7 ± 0.1 ms
Monocristal $Pb_{0.8}Er_{0.2}F_{2.2}$	0 %	-	100 %	2.5 ± 0.1 ms

Tableau III.5 : Durées de vie du niveau d'énergie $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans le verre et les vitrocéramiques, résultant de la modélisation des déclins aux temps longs par une somme d'exponentielles.

Par deux méthodes indépendantes : étude des paramètres cristallographiques et mesure des durées de vie du niveau d'énergie $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} , une ségrégation totale des ions Er^{3+} dans les cristallites a été mise en évidence dans les vitrocéramiques GPFV+2Er résultant d'un recuit à une température supérieure à $360^\circ C$.

III. Etude des vitrocéramiques monodopées par YbF₃

Les ions Yb³⁺ ont été ajoutés sous forme de fluorures aux vitrocéramiques dopées par ErF₃ pour améliorer leurs propriétés optiques. Avant d'étudier des vitrocéramiques codopées par ErF₃/YbF₃, il nous a paru nécessaire de faire une étude préalable de ces vitrocéramiques monodopées par YbF₃ (Figure III.7).

L'influence du fluorure d'ytterbium sur la formation des verres a été évaluée, ainsi que le taux de ségrégation des ions ytterbium dans les nanocristallites de β-PbF₂ des vitrocéramiques.

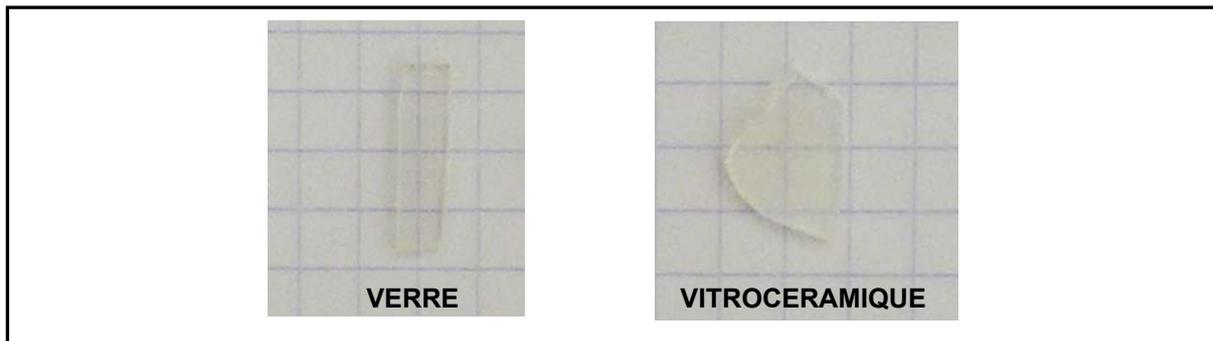


Figure III.7 : Photo d'un verre et d'une vitrocéramique monodopée de composition GPFV+1.5Yb

III.1. Etude de la dévitrification des verres monodopés par YbF₃

III.1.a. Etude par ATD

Des verres de composition 50GeO₂:40PbO:10PbF₂+yYbF₃, avec y=[1 ; 1.5 ; 2 ; 3], ont été synthétisés et étudiés par ATD. Leurs courbes sont présentées Figure III.8. La température de transition vitreuse T_g est indiquée sur ces courbes, ainsi que la température de cristallisation de β-PbF₂, $T_c(\beta-PbF_2)$.

- ❖ **Avec un dopage de 1% d'YbF₃**, il est impossible de faire cristalliser seulement la phase β-PbF₂ puisque le pic de cristallisation de PbF₂ est superposé à celui des oxydes. La valeur de $T_c(\beta-PbF_2)$ est extrapolée sur la Figure III.8.
- ❖ **Avec un dopage de 1.5% (ou supérieur)**, la dévitrification partielle du verre est possible puisqu'on constate que le pic de cristallisation de β-PbF₂ est séparé de ceux des phases oxydes. Ainsi, des vitrocéramiques oxyfluorées peuvent être obtenues.

De plus, on note qu'un déplacement du pic de cristallisation de β-PbF₂ vers les basses températures est observé quand la quantité d'YbF₃ ajoutée augmente.

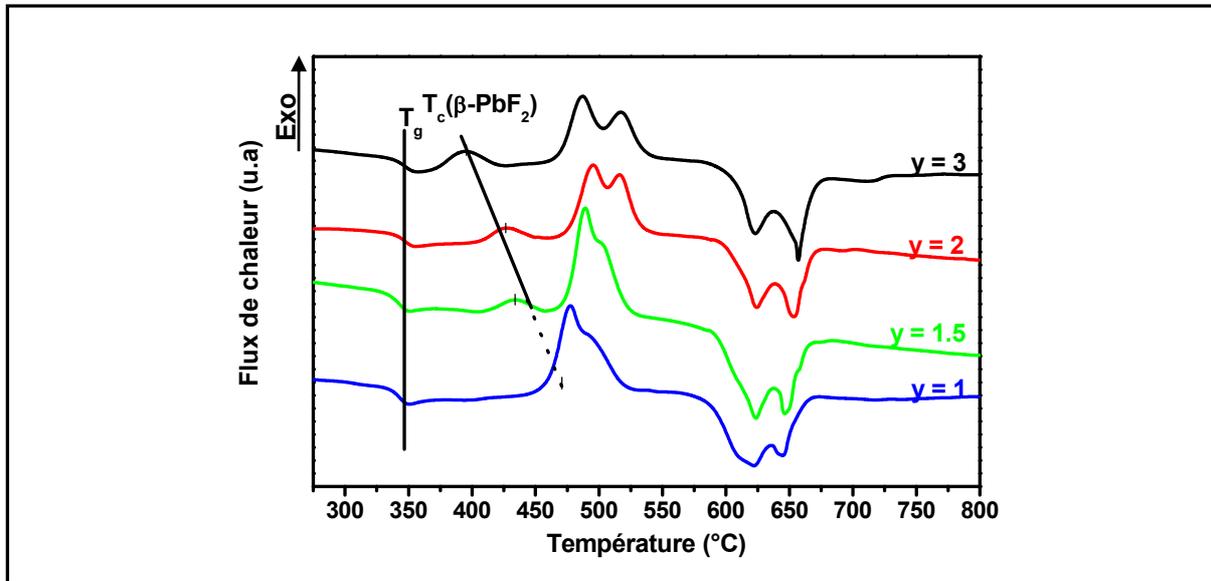


Figure III.8 : Evolution des courbes d'ATD des verres GPF+yYb en fonction de la concentration en YbF₃.

La différence de température ΔT , définie par $\Delta T = T_c(\beta\text{-PbF}_2) - T_g$, est une mesure de la stabilité thermique du verre [26]. Plus ΔT est petite, plus le verre est instable. D'après la Figure III.8, l'augmentation de la concentration en YbF₃ déstabilise le verre. Si le taux de dopage est trop élevé (>3-4 % d'YbF₃), le mélange devient trop instable pour pouvoir être coulé dans nos conditions expérimentales et cristallise pendant la trempe, conduisant à une vitrocéramique opaque.

III.1.b. Etude par DRX des vitrocéramiques monodopées par YbF₃

Les verres GPF+1.5Yb, GPF+2Yb et GPF+3Yb, qui peuvent être partiellement dévitrifiés d'après les résultats précédents, ont été recuits pendant 10h à respectivement 400°C, 390°C ou 360°C, c'est-à-dire à $T = T_c(\beta\text{-PbF}_2) - 30^\circ\text{C}$. Les vitrocéramiques GPFV+1.5Yb, GPFV+2Yb ainsi formées deviennent légèrement translucides (Figure III.7).

D'après les diagrammes de DRX, qui mettent en évidence la formation de cristallites de $\beta\text{-PbF}_2$ dopées dans les vitrocéramiques, la taille moyenne et le paramètre de maille de ces cristallites ont été déterminés. Leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau III.6. La taille des cristallites (supérieure à 30 nm) dans GPFV+1.5Yb et GPFV+2Yb explique l'opalescence de ces vitrocéramiques.

Le taux de cristallisation R_{DRX} est de $26 \pm 2\%$, comme pour les vitrocéramiques GPFV monodopées par ErF₃ (étudiées dans la partie II de ce chapitre). Ce résultat est normal puisque, dans les deux cas, les verres initiaux ont la même teneur en fluorure de plomb et que

l'erbium et l'ytterbium, ayant quasiment le même nombre d'électrons, donnent des facteurs de structure similaire.

On constate que, plus la quantité de YbF_3 ajoutée est grande, plus les cristallites formées sont de petite taille. Comme le taux de cristallisation de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ est constant ($R_{DRX} = 26 \pm 2\%$), cela signifie que le nombre de cristallites (et donc de germes) augmente avec la teneur en YbF_3 .

On peut noter que le paramètre de maille des cristallites est différent de celui de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ pure ($a_{\beta\text{-PbF}_2} = 5.94 \text{ \AA}$ [13]) et qu'il est d'autant plus faible que la teneur en YbF_3 est grande. Ceci montre, comme dans le cas d'un dopage par Er^{3+} , que les ions Yb^{3+} sont incorporés aux cristallites. Comme pour Er^{3+} , c'est la différence de taille entre les rayons ioniques de Yb^{3+} et Pb^{2+} (Tableau III.2) qui conditionne la valeur du paramètre de maille.

Vitrocéramiques	Taille des cristallites (nm)	Paramètre de maille (Å)
GPFV+1.5Yb	$32.5 \pm 0.5 \text{ nm}$	5.822 ± 0.005
GPFV+2Yb	$31.7 \pm 0.5 \text{ nm}$	5.825 ± 0.005
GPFV+3Yb	$12.8 \pm 0.5 \text{ nm}$	5.782 ± 0.005

Tableau III.6 : Taille et paramètre de maille des cristallites dans les vitrocéramiques monodopées $\text{GPF}+y\text{Yb}$, $y=[1.5 ; 2 ; 3]$

Ainsi, les études par ATD et DRX prouvent que :

- ❖ YbF_3 joue le rôle d'agent nucléant pour la nucléation hétérogène de la phase $\beta\text{-PbF}_2$.
- ❖ Le rapport $\text{YbF}_3/\text{PbF}_2$ doit être contrôlé : il convient d'ajouter une quantité minimale d' YbF_3 pour abaisser suffisamment la température de cristallisation de $\beta\text{-PbF}_2$, mais il existe également une quantité maximale d' YbF_3 (~ 3-4% d' YbF_3 pour 10% de PbF_2). Au-delà de cette quantité, le verre cristallise pendant la coulée et il est impossible d'obtenir une vitrocéramique transparente.
- ❖ Les ions Yb^{3+} s'incorporent aux cristallites, formant une solution solide $\text{Pb}_{1-y}\text{Yb}_y\text{F}_{2+y}$.

Ainsi, YbF_3 semble avoir la même influence sur la dévitrification des verres GPF que ErF_3 . Nous allons, à présent, étudier la morphologie des vitrocéramiques monodopées par YbF_3 par microscopie électronique. Pour cela, nous avons utilisé la vitrocéramique GP8FV+3Yb.

III.2. Morphologie d'une vitrocéramique monodopée par YbF₃

La vitrocéramique GP8FV+3Yb, issue d'un recuit de 10h à 420°C, est opaque. Une image MET et son cliché de diffraction associé sont présentés Figures III.9a et 9b.

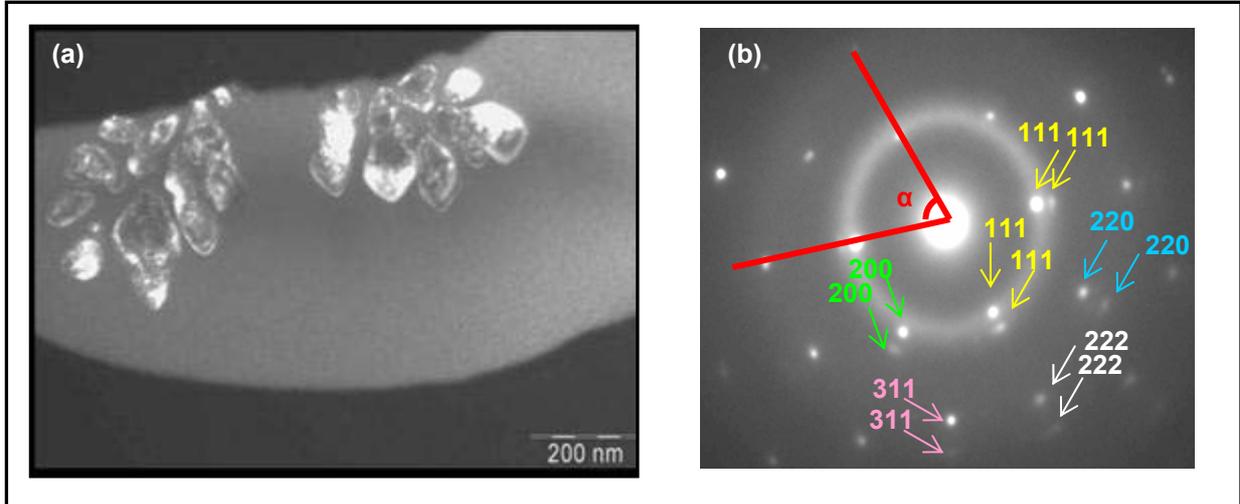


Figure III.9 : (a) Image TEM en champ sombre de la vitrocéramique GP8FV+3Yb, (b) son cliché de diffraction associé

Les cristallites sont ovales et regroupées en amas. Leur taille est relativement grosse (~ 100 nm de longueur), expliquant l'opacité de la vitrocéramique. La morphologie de cette vitrocéramique est complètement différente de celle d'une vitrocéramique monodopée par ErF₃ (Figure III.5).

Toutes les cristallites semblent avoir la même orientation malgré les différences de luminosité que l'on peut observer sur l'image MET, qui sont dues à la différence d'épaisseur de l'échantillon. Ceci est confirmé par le cliché de diffraction (Figure III.9b), qui correspond à celui d'un monocristal. Les taches sont indexées sur le cliché. L'angle entre les normales aux plans atomiques (111) est noté α . On mesure : $\alpha=68^\circ$.

La Figure III.10 représente un cristal de structure cubique. En se plaçant dans le plan (110), on peut calculer l'angle que font les diagonales entre elles, qui sont normales aux plans (111) : $\alpha'=70.5^\circ$. Comme $\alpha'\sim\alpha$, on peut en déduire que les cristallites sont donc observées selon la direction cristallographique $\langle 110 \rangle$.

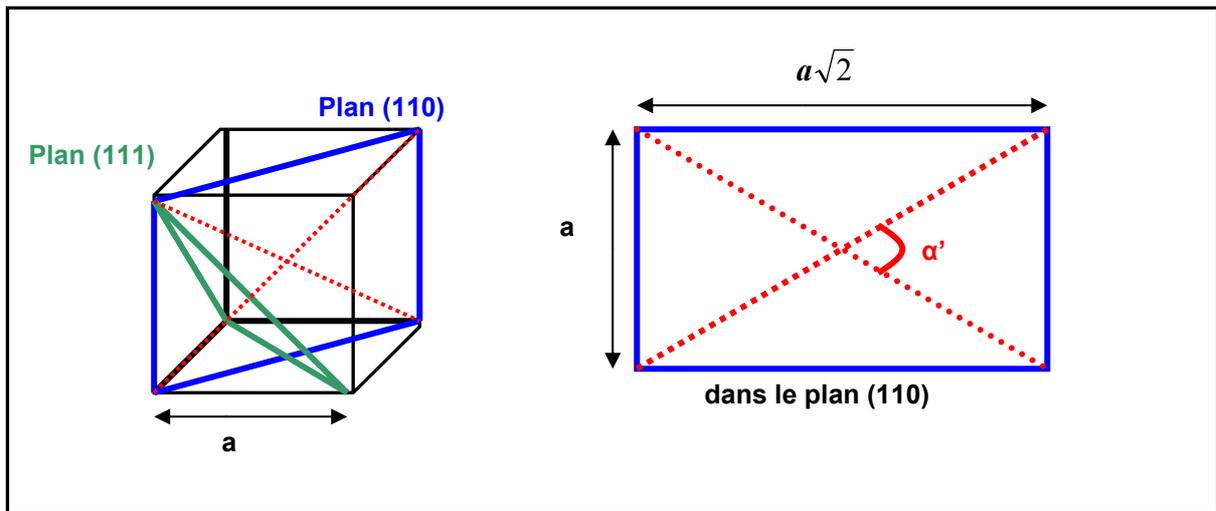


Figure III.10 : (a) Maille de structure cubique, (b) Projection dans le plan (110). En pointillés sont représentées les normales aux plans (111).

La morphologie des cristallites d'une vitrocéramique monodopée par YbF_3 est différente de celle d'une vitrocéramique monodopée par ErF_3 . Alors que la première vitrocéramique contient de grosses cristallites ovales (Figure III.9a), la seconde est formée de petites cristallites sphériques réparties de manière homogène (Figure III.5). Bien que ErF_3 et YbF_3 soient tous deux des agents nucléants pour $\beta\text{-PbF}_2$, ils ne conduisent pas à des vitrocéramiques GPFV semblables.

III.3.Composition de la vitrocéramique GP8FV+3Yb

Afin de déterminer le taux de ségrégation de Yb^{3+} dans les cristallites, la composition de la vitrocéramique GP8FV+3Yb a été déterminée.

III.3.a. Etude par DRX

Le diagramme de diffraction de la vitrocéramique GP8FV+3Yb (Figure III.11) est constitué :

- ❖ **d'une bande large**, centrée sur $2\theta=33.07^\circ$, soit $d=3.14 \text{ \AA}^{-1}$, qui correspond à la bande de diffusion de la matrice.
- ❖ **des pics de Bragg** relativement fins, correspondant une phase de type fluorine, de paramètre de maille $a=5.75 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Ainsi, les cristallites sont formées d'une solution solide $\text{PbF}_2\text{-YbF}_3$. La taille de ces cristallites a été évaluée à $27.4 \pm 0.5 \text{ nm}$ par DRX, ce qui est vraiment sous estimé par rapport à la

mesure réalisée d'après les images MET. Ceci peut s'expliquer par la forme des particules. Celles-ci n'étant pas sphériques, leur taille n'est pas bien évaluée par la formule de Scherrer. En outre, on peut penser que les pics de diffraction sont élargis par d'autres facteurs que la taille des particules. Cela indique un désordre dans les cristallites (dispersion de concentration en Yb^{3+} , défauts etc.).

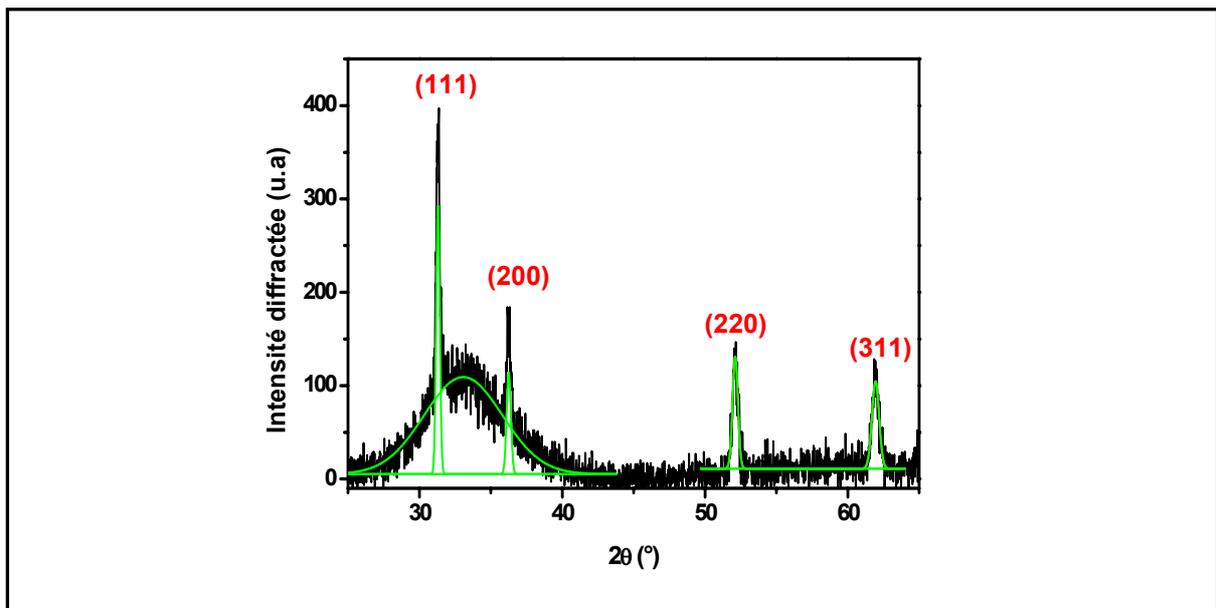


Figure III.11 : Diagramme de DRX de GP8FV+3Yb

III.3.b. Etude au MET

Sur le cliché de diffraction de la vitrocéramique GP8FV+3Yb (Figure III.9b), nous observons :

- ❖ **un cercle diffus.** Celui-ci correspond à la diffusion de la matrice amorphe. Le rayon de ce cercle est de $d=3.10 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$, corroborant la mesure par DRX (§ III.3.a de ce chapitre).
- ❖ **des taches de diffraction** systématiquement dédoublées, indiquant la présence de deux phases de structure et d'orientation identique. L'étude du cliché de diffraction donne les paramètres de maille de chacune de ces phases : $a_1=5.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$ et $a_2= 4.94 \pm 0.05 \text{ \AA}$. L'intensité des taches permet d'estimer la quantité des deux phases à 90/10. La première et principale phase correspond à la phase observée par DRX et est la phase $\text{Pb}_{1-y}\text{Yb}_y\text{F}_{2+y}$. La seconde phase n'est pas observée par DRX, pour deux raisons :
 - Il s'agit de la **phase minoritaire**.
 - La **distance inter-réticulaire de la seconde phase $d_{111}^{(2)}$ est quasiment égale à la distance inter-réticulaire de la première phase $d_{200}^{(1)}$** , empêchant l'observation du pic le plus intense de la seconde

phase. La correspondance entre ces plans ($d_{111}^{(2)} \sim d_{200}^{(1)}$) montre qu'une croissance par épitaxie de la seconde phase sur la première est possible. La seconde phase croît probablement par épitaxie sur la première et adopte son système de cristallisation.

Dans le système $\text{PbF}_2\text{-YbF}_3$, il a été démontré que la phase $\text{Pb}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ apparaissait une fois la limite de solubilité de l'ion Yb^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ atteinte (21% pour YbF_3 dans $\beta\text{-PbF}_2$ [2]). Cette seconde phase cristallise dans le système rhomboédrique avec les paramètres de maille suivants : $a=10.7459(4) \text{ \AA}$, $c=19.854(3) \text{ \AA}$ et $V=330.9 \text{ \AA}^3$ (donnés dans le système hexagonal [2]), c'est-à-dire que le volume de la maille rhomboédrique est $V'=110.3 \text{ \AA}^3$. Dans la vitrocéramique présentée Figure III.9, la seconde phase cristallise dans le système cubique avec un volume de $120 \pm 2 \text{ \AA}^3$. Ce volume est proche du volume de la maille de $\text{Pb}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$, ce qui nous conduit à penser que cette seconde phase est une variété allotropique de $\text{Pb}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$. **Ainsi, dans cette vitrocéramique, les cristallites de $\beta\text{-PbF}_2$ sont formées de deux phases en épitaxie.**

III.3.c. Etude par EDX

L'analyse EDX de l'échantillon GP8FV+3Yb a pu être réalisée car les cristallites sont suffisamment grosses pour permettre la focalisation de la sonde sur les cristallites elles-mêmes. Elle est effectuée en plusieurs endroits de l'échantillon et les résultats sont moyennés (Tableau III.7). Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

Elément	Analyse des cristallites		Analyse de la phase amorphe	
	% at. (exp.)	% at. (th.)	% at. (exp.)	% at. (th.)
Yb	12.0 (± 0.3)	8.3	0.3 (± 0.1)	0
F	55.9 (± 0.2)	69.4	4.8 (± 0.3)	0
Pb	19.1 (± 0.2)	22.3	16.9 (± 0.1)	18.1
Ge	3.0 (± 0.1)	0	20.4 (± 0.2)	21.5
O	10.0 (± 0.2)	0	57.6 (± 0.3)	60.4

Tableau III.7 : Microanalyse de la vitrocéramique GP8F+3Yb. Les valeurs sont données en pourcentage atomique, avec les écarts-types entre parenthèses. Les valeurs théoriques indiquées ont été calculées en considérant que la totalité de YbF_3 était ségréguée dans les cristallites de PbF_2 .

Les cristallites sont principalement constituées de plomb, fluor et ytterbium, tandis que la phase amorphe contient seulement quelques traces de fluor et quasiment pas d'ytterbium. Cependant, il est possible qu'une partie de la phase amorphe soit tout de même analysée avec

les cristallites. Pour compléter ces résultats, nous avons extrait les cristallites, puis nous les avons analysées sélectivement.

III.3.d. Etude par EDX après dissolution de la matrice amorphe

L'image MET en champ clair, présentée Figure III.12, reflète la même morphologie que la Figure III.9a. Nous observons les mêmes cristallites, ovales, amassées en chapelets.

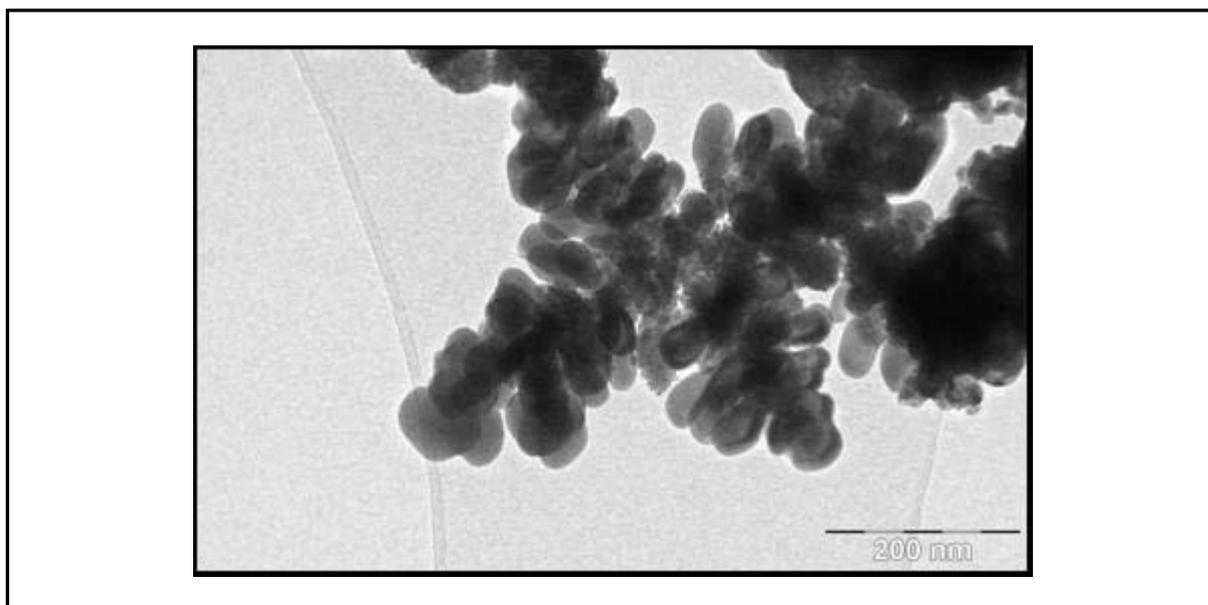


Figure III.12 : Image MET en champ clair des cristallites extraites de la vitrocéramique GP8FV+3Yb.

Les analyses par EDX ont été effectuées sur une dizaine de zones. Les résultats moyennés sont les suivants (Tableau III.8) :

	Pb	Yb	F
% atomique expérimental	20.8 (± 0.2)	9.4 (± 0.2)	69.8 (± 0.1)
% atomique attendu	22.3	8.3	69.4

Tableau III.8 : Composition des nanocristallites de la vitrocéramique GP8F+3Yb. Les pourcentages attendus sont donnés dans le cas d'une ségrégation totale des ions Yb³⁺ dans les cristallites. Nous avons indiqué les écarts-types entre parenthèses.

La composition des cristallites est Pb_{0.69}Yb_{0.31}F_{2.31}, tandis que pour une ségrégation totale on s'attendait à la composition suivante : Pb_{0.73}Yb_{0.27}F_{2.27}*. Le rapport Yb/Pb expérimental est proche de celui attendu dans le cas d'une ségrégation totale des ions Yb³⁺ dans les nanocristallites. La ségrégation des ions Yb³⁺ dans ces nanocristallites est de l'ordre de 85%.

* On néglige les pertes de fluor qui auraient pu survenir lors de la fusion du verre précurseur

Les cristallites contiennent plus de 30% d'ions Yb^{3+} , ce qui est supérieur à la limite de solubilité de ces ions dans $\beta\text{-PbF}_2$, soit 21% ($\text{Pb}_{0.79}\text{Yb}_{0.21}\text{F}_{2.21}$) [2]. Le dépassement de la limite de solubilité explique la formation de la seconde phase observée sur le cliché de diffraction (Figure III.9b).

Pour les études optiques, on utilisera des vitrocéramiques dont le taux de dopage est moins élevé, pour se placer en deçà de la limite de solubilité de Ln^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ et éviter la formation de cette deuxième phase.

L'étude de cette vitrocéramique, bien qu'un peu délicate puisque le verre précurseur contient une forte concentration d' Yb^{3+} par rapport à la quantité de PbF_2 , met en évidence un taux de ségrégation des ions Yb^{3+} dans les nanocristallites de $\beta\text{-PbF}_2$ de 85%. Tout comme Er^{3+} , Yb^{3+} est bien incorporé dans les cristallites des vitrocéramiques. Puisque la limite de solubilité des ions Yb^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ est dépassée, une seconde phase, poussant en épitaxie sur la première ($\text{Pb}_{1-y}\text{Yb}_y\text{F}_{2+y}$), apparaît.

IV. Etude des vitrocéramiques codopées par ErF_3 et YbF_3

Après avoir étudié les vitrocéramiques monodopées par ErF_3 ou YbF_3 , nous allons nous intéresser aux vitrocéramiques contenant ces deux fluorures de terres rares puisqu'il est bien connu que ce codopage est utile pour les propriétés optiques de ces matériaux. Dans cette partie, nous étudierons comment se comportent les deux fluorures incorporés ensemble dans les verres GPF.

IV.1. Etude de l'influence du taux de PbF_2

La première étape de cette étude a été de varier la proportion de PbF_2 dans les verres afin de choisir des compositions propices à l'étude des matériaux codopés.

Des verres de composition $\text{GP}\xi\text{F}+0.5\text{Er}+2.5\text{Yb}$, avec $\xi=[7 ; 8 ; 10 ; 12 ; 13]$ ont été synthétisés et analysés par ATD. La Figure III.13 indique la valeur de $\Delta T = T_c(\beta\text{-PbF}_2) - T_g$ en fonction de la quantité de PbF_2 , ξ , contenue dans le verre.

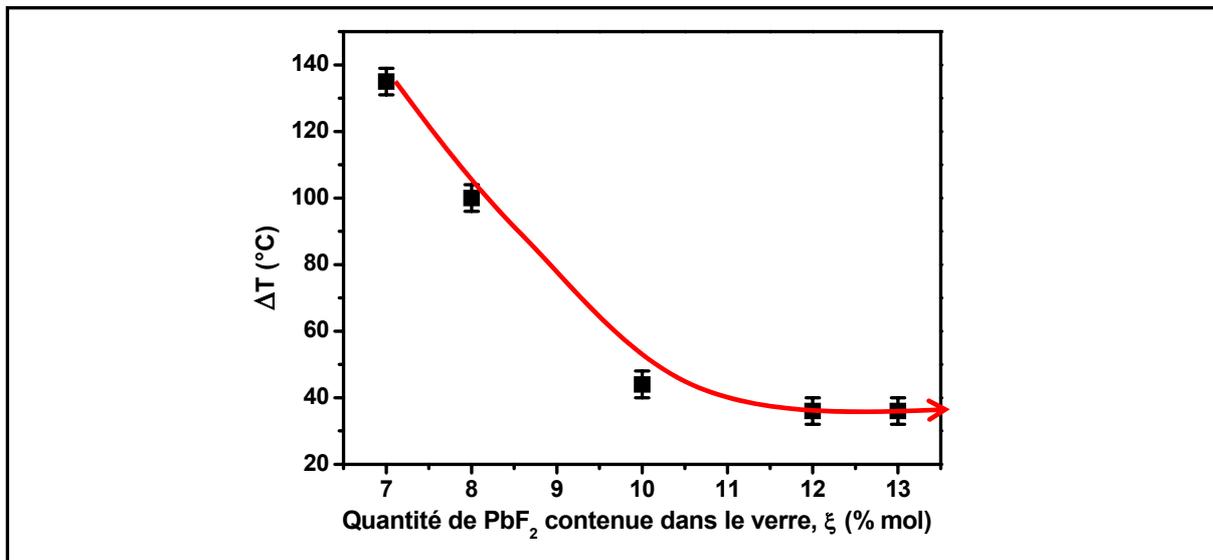


Figure III.13 : Evolution de ΔT en fonction de la concentration en PbF_2 dans le verre.

- ❖ **La température de transition vitreuse T_g** varie légèrement dans cette série de verres : $T_g=352\pm 1^\circ\text{C}$ pour le verre $\text{GP7F}+0.5\text{Er}+2.5\text{Yb}$, tandis que $T_g=347 \pm 2^\circ\text{C}$ pour le verre $\text{GP13F}+0.5\text{Er}+2.5\text{Yb}$. Plus la teneur en PbF_2 est élevée, plus le verre contient d'atomes de fluors non pontants. Ceci a pour effet de diminuer T_g du verre et de le rendre de plus en plus fondant [17].

- ❖ **La température de cristallisation de β -PbF₂** évolue fortement en fonction du pourcentage de PbF₂ contenu dans le verre. Plus la teneur du verre en PbF₂ est élevée, plus la nucléation homogène est importante [27], déstabilisant le verre. La différence $\Delta T = T_c(\beta\text{-PbF}_2) - T_g$ est donc de plus en plus petite, à mesure que le pourcentage en PbF₂ augmente, traduisant une diminution de la stabilité du verre. Les verres contenant 13% de PbF₂ sont moins stables que les verres n'en contenant que 8%.

Nous avons choisi d'étudier deux compositions de verres codopés :

- ❖ d'une part, **des verres contenant 8% de PbF₂** car ce sont des verres stables, qui permettent une synthèse aisée.
- ❖ d'autre part, **des verres contenant 10% de PbF₂** car les vitrocéramiques correspondantes sont plus appropriées pour des applications optiques que celles contenant 8% de PbF₂. En effet, considérons un verre dopé par une concentration k d'ions Ln³⁺. Des vitrocéramiques de composition GPFV ($\zeta=10$) sont composées des cristallites dont la concentration en Ln³⁺ est $k/10$, tandis que des vitrocéramiques GP8FV ($\zeta=8$) donnent des cristallites de concentration en Ln³⁺ égale à $k/8$. Dans ces dernières, la concentration plus forte en Ln³⁺ entraîne une réduction des distances Ln³⁺-Ln³⁺ et une augmentation des interactions entre ions Ln³⁺ (relaxation croisée, migration d'énergie vers des pièges) qui fournissent aux ions Er³⁺ de nouveaux chemins de désexcitations non radiatives, responsables d'une réduction de l'intensité de fluorescence [28].

IV.2. Etude de vitrocéramiques contenant 8% de PbF₂

Nous avons démontré que ErF₃ et YbF₃ étaient tous deux des agents nucléants, qui abaissent la température de cristallisation de β -PbF₂. Nous avons voulu comparer, dans des verres intrinsèquement stables (8% de PbF₂), les pouvoirs nucléants respectifs de ces deux fluorures, par l'étude des courbes d'ATD et des diagrammes de DRX.

Des verres de composition GP8F+xEr+yYb, avec (x;y) = [(3;0) ; (1;2) ; (0.5;2.5) ; (0;3)], ont été synthétisés avec un dopage total (x+y) constant. Ces verres ont été étudiés par ATD, puis recuits pendant 10h à une température telle que $T = T_c(\beta\text{-PbF}_2) - 20^\circ\text{C}$ pour former des vitrocéramiques, analysées par DRX. Certaines d'entre elles (GPFV+0.5Er+2.5Yb et GPFV+3Yb) sont opalescentes. La température de cristallisation de β -PbF₂ et la taille des cristallites sont reportées sur la Figure III.14.

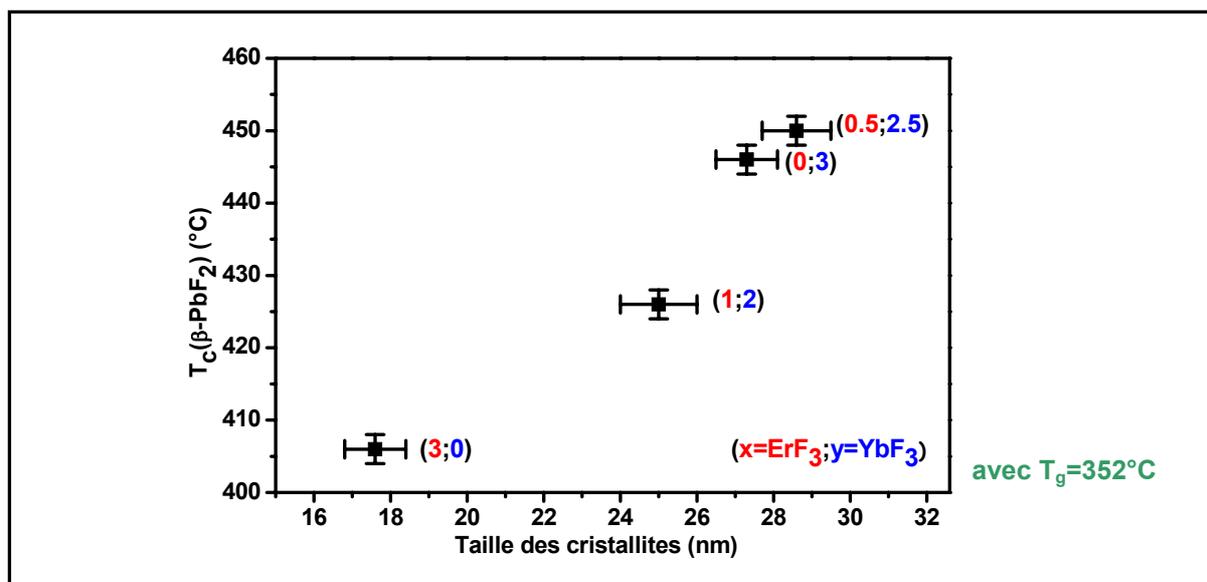


Figure III.14 : Evolution de $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ en fonction de la taille des cristallites, selon la nature des ions dopants. Le premier chiffre correspond à la quantité d' ErF_3 ajouté et le second à celle d' YbF_3 .

Teneur en fluorures de terres rares	Taille des cristallites	R_{DRX}
$x=3 ; y=0$	17.6 ± 0.5 nm	26 ± 2 %
$x=1 ; y=2$	25.0 ± 0.5 nm	24 ± 2 %
$x=0.5 ; y=2.5$	28.6 ± 0.5 nm	24 ± 2 %
$x=0 ; y=3$	27.4 ± 0.5 nm	26 ± 2 %

Tableau III.9 : Variation des paramètres cristallographiques des vitrocéramiques de composition $\text{GP8FV}+x\text{Er}+y\text{Yb}$.

- ❖ **Un déplacement de la température de cristallisation de $\beta\text{-PbF}_2$ vers les basses températures est clairement observé** quand la quantité d' ErF_3 augmente au détriment de celle d' YbF_3 . Ceci reflète clairement les différences entre le pouvoir nucléant du fluorure d'erbium et celui du fluorure d'ytterbium. La nucléation hétérogène de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ est plus fortement facilitée avec ErF_3 qu'avec YbF_3 .
- ❖ **La taille des cristallites diminue à mesure que la concentration en ErF_3 augmente au détriment de la concentration en YbF_3 .** Le taux de cristallisation de $\beta\text{-PbF}_2$ dans ces vitrocéramiques, présenté dans le Tableau III.9, reste constant quel que soit le dopage, indiquant que la même quantité de PbF_2 a cristallisé dans chaque échantillon. Par conséquent, une réduction de la taille des cristallites prouve que les cristallites sont plus nombreuses, reflétant l'augmentation du nombre des germes. Le fluorure d'erbium produit plus de germes que le fluorure d'ytterbium, ce qui confirme son pouvoir nucléant plus élevé.

IV.3. Etude des vitrocéramiques contenant 10% de PbF₂

Nous allons, à présent, étudier le pouvoir nucléant de ErF₃ et YbF₃ dans des vitrocéramiques contenant 10% de PbF₂.

Des verres codopés par ErF₃ et YbF₃ de composition GPF+xErF₃+yYbF₃ avec (x,y)= [(0.2;2) ; (0.5;2) ; (1;2) ; (0.5;1) ; (0.5;1.5) ; (0.5;2) ; (0.5;2.5) ; (0.5;3) ; (0.5;3.5) ; (1;1) ; (1;2)], ont été étudiés par ATD. Pour chacun d'eux, la température de transition vitreuse et la température de cristallisation de β-PbF₂ sont relevées. Alors que T_g reste quasiment invariante (T_g~349 ±2°C), T_c(β-PbF₂) varie. Ses variations sont décrites sur la Figure III.15, en fonction du pourcentage total en fluorures de terres rares ErF₃+YbF₃ soit x+y. Les valeurs de x et de y sont indiquées entre parenthèses sur le graphique. Sur cette figure, les valeurs de T_c(β-PbF₂) pour les composés monodopés par ErF₃ ou YbF₃ ont été également ajoutées.

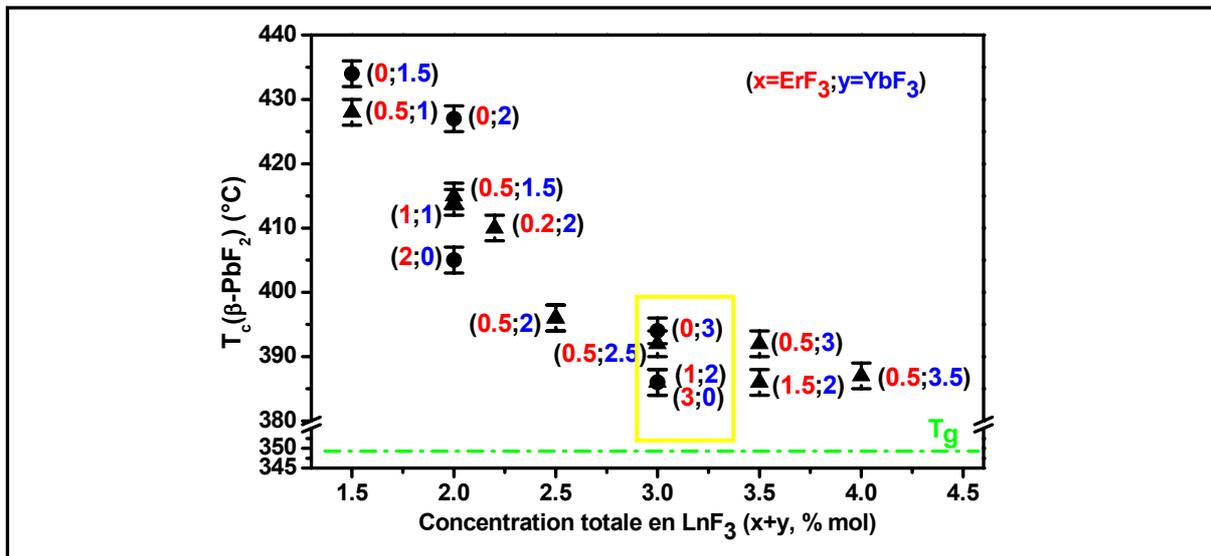


Figure III.15 : Evolution de la température de cristallisation de β-PbF₂ en fonction de la concentration totale en dopants (ErF₃+YbF₃). Le premier chiffre indiqué correspond à la concentration en ErF₃ (x), tandis que le second correspond à la concentration en YbF₃ (y).

- ❖ Plus la concentration totale en dopants est élevée, plus la température de cristallisation de β-PbF₂ est basse. Ceci est cohérent avec les études précédentes sur les échantillons monodopés par ErF₃ ou par YbF₃, puisque les fluorures d'erbium et d'ytterbium agissent tous deux comme agents nucléants pour la nucléation de β-PbF₂.
- ❖ La Figure III.15 montre clairement qu'une limite dans le dopage en LnF₃ survient dans ces verres, en raison de l'instabilité du verre, évaluée par la différence de température $\Delta T = T_c(\beta\text{-PbF}_2) - T_g$. En effet, quand la quantité de dopants augmente, ΔT diminue, conduisant à des verres de moins en moins stables qui tendent à cristalliser

pendant la coulée. Si la quantité de dopants est trop importante, il est impossible d'obtenir des verres transparents, la synthèse donnant des vitrocéramiques laiteuses.

❖ **Pour une concentration totale en dopants identique, nous pouvons remarquer que $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ varie selon la nature des dopants.** Par exemple, pour une concentration totale en dopants de 3%, $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ est plus élevée pour un dopage par 3% d'YbF₃ que pour un dopage par 3% d'ErF₃. Ceci est en accord avec les résultats obtenus avec les verres contenant 8% de PbF₂ : ErF₃ et YbF₃, bien que tous deux agents nucléants de la phase $\beta\text{-PbF}_2$, n'ont pas le même pouvoir nucléant.

Ainsi, l'étude des vitrocéramiques contenant 8% ou 10% de PbF₂ met en évidence le plus fort pouvoir nucléant de ErF₃ par rapport YbF₃ vis-à-vis de la nucléation hétérogène de $\beta\text{-PbF}_2$.

Ceci peut être corrélé aux morphologies différentes des deux échantillons monodopés par ErF₃ ou YbF₃, observées au MET (Figures III.5 et III.9a): ErF₃, qui est le plus nucléant, produit plus de germes que YbF₃ et conduit aux cristallites les plus petites.

IV.4. Morphologie et composition des vitrocéramiques codopées

Ayant mis en lumière une différence de pouvoirs nucléants entre ErF₃ et YbF₃, nous avons voulu savoir si cette différence avait une influence sur la morphologie (taille, forme) des cristallites des vitrocéramiques codopées et si les deux types d'ions Ln³⁺ étaient incorporés dans les mêmes cristallites. En effet, dans le cas de composés multi-dopés, il est légitime de se demander si les cristallites sont homogènes en taille et en concentration, ou si certaines sont dopées par Er³⁺ et d'autres par Yb³⁺.

IV.4.a. Morphologie des cristallites

IV.4.a.a. Etude par DRX

Les diagrammes de DRX des vitrocéramiques de composition GPFV+xEr+2Yb où $x=[0 ; 0.5 ; 1]$ et des vitrocéramiques de composition GPFV+0.5Er+yYb, où $y=[1.5 ; 2 ; 2.5 ; 3.5]$ ont été enregistrés. Les tailles des cristallites L et le taux de cristallisation R_{DRX} , déduits de ces diagrammes, sont rassemblés dans le Tableau III.10.

Concentration en LnF_3	L (nm)	R_{DRX} (%)	a (Å)
Série à $x\text{Er}+2\text{Yb}$			
$x=0 ; y=2$	27.1 ± 0.5 nm	26 ± 2	5.822 ± 0.005
$x=0.5 ; y=2$	16.3 ± 0.5 nm	29 ± 2	5.809 ± 0.005
$x=1 ; y=2$	11.2 ± 0.5 nm	29 ± 2	5.797 ± 0.005
Série à $0.5\text{Er}+y\text{Yb}$			
$x=0.5 ; y=1.5$	19.6 ± 0.5 nm	24 ± 2	5.839 ± 0.005
$x=0.5 ; y=2$	16.3 ± 0.5 nm	29 ± 2	5.809 ± 0.005
$x=0.5 ; y=2.5$	12.0 ± 0.5 nm	29 ± 2	5.778 ± 0.005
$x=0.5 ; y=3.5$	8.7 ± 0.5 nm	29 ± 2	5.779 ± 0.005

Tableau III.10 : Evolution des paramètres cristallographiques de la phase cristalline dans les vitrocéramiques de composition $\text{GPFV}+x\text{Er}+2\text{Yb}$ et $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+y\text{Yb}$.

Les vitrocéramiques codopées contiennent des cristallites dont la taille varie, selon la composition, entre 10 et 30 nm. La taille des cristallites, dans la série des vitrocéramiques $\text{GPFV}+x\text{Er}+2\text{Yb}$, diminue à mesure que la concentration en ErF_3 augmente, le taux de cristallisation R_{DRX} restant constant par ailleurs. De même, dans la série $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+y\text{Yb}$, la taille des cristallites diminue quand la teneur en YbF_3 augmente, R_{DRX} restant constant également.

Dans une série, l'ajout d'un fluorure de terres rares (ErF_3 ou YbF_3) conduit à la diminution de la taille des cristallites résultant de l'augmentation du nombre de germes. Ceci est une preuve supplémentaire du caractère nucléant de ErF_3 et YbF_3 pour la phase $\beta\text{-PbF}_2$.

IV.4.a.β. Etude par MET de la vitrocéramique $\text{GPFV}+1\text{Er}+2\text{Yb}$

Deux images MET en champ sombre de la vitrocéramique $\text{GPFV}+1\text{Er}+2\text{Yb}$, issue d'un recuit de 10h à 360°C , sont présentées sur la Figure III.16.

Des cristallites sphériques, distribuées de manière homogène dans le matériau sont observées. La morphologie de cet échantillon codopé ressemble plus à celle d'un échantillon monodopé par ErF_3 (Figure III.5) qu'à celle d'un échantillon monodopé par YbF_3 (Figure III.9a).

La taille moyenne des cristallites est évaluée par l'analyse de plusieurs images MET à 12.5 ± 0.5 nm avec un écart-type de 3 nm, ce qui est cohérent avec l'analyse du diagramme de DRX qui donne une taille moyenne de 11.2 ± 0.5 nm.

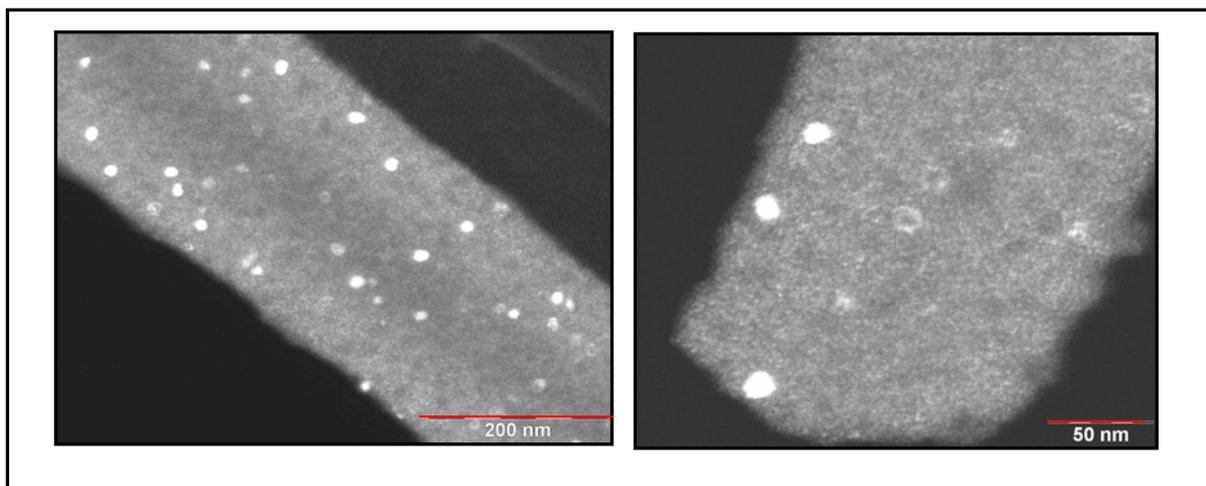


Figure III.16 : Images MET de la vitrocéramique GPFV+1Er+2Yb à différents grossissements.

Dans les vitrocéramiques codopées, les nanocristallites (de 10-30 nm) ont une forme sphérique et sont réparties dans tout le matériau, gardant une morphologie plus proche de celle des composés monodopés par ErF_3 que de celle des vitrocéramiques monodopées par YbF_3 . ErF_3 , qui a le plus fort pouvoir nucléant, gouverne le processus de nucléation/croissance de la phase $\beta\text{-PbF}_2$.

L'homogénéité de taille et de morphologie des nanocristallites laisse penser qu'elles ont toutes des compositions similaires et qu'il n'y a pas une partie des cristallites dopée par des ions Er^{3+} , et l'autre partie dopée par Yb^{3+} . Afin de déterminer la composition exacte de ces cristallites, nous avons analysé leur paramètre de maille et avons effectué une microanalyse par EDX.

IV.4.b. Composition des cristallites

IV.4.b.a. Analyse du paramètre de maille a

Nous allons, tout d'abord, analyser le paramètre de maille a des cristallites de différentes vitrocéramiques codopées. Les valeurs de a sont reportées dans le Tableau III.10.

Pour une teneur fixe en l'un des fluorures de terres rares, l'ajout de l'autre diminue le paramètre de maille. Cette diminution est d'autant plus grande que la quantité de dopants ajoutée est importante. L'évolution des paramètres de maille dans chaque série prouve que les cristallites de $\beta\text{-PbF}_2$ incorporent les ions Er^{3+} et les ions Yb^{3+} .

Pour compléter cette étude et conclure à la ségrégation, ou non, des deux types d'ions dans une même cristallite, la vitrocéramique de composition GPFV+1Er+2Yb est analysée par microscopie électronique.

IV.4.b.β. Microanalyse des cristallites

Pour connaître la composition exacte des cristallites, et, en particulier, la concentration des cristallites en ions terres rares, nous avons dissous la phase amorphe de cette vitrocéramique dans une solution de HF aqueux. Les cristallites extraites ont été analysées par EDX (Figure III.17). On peut observer, sur cette image, une zone moirée, probablement due la superposition de deux cristallites d'orientation différente.

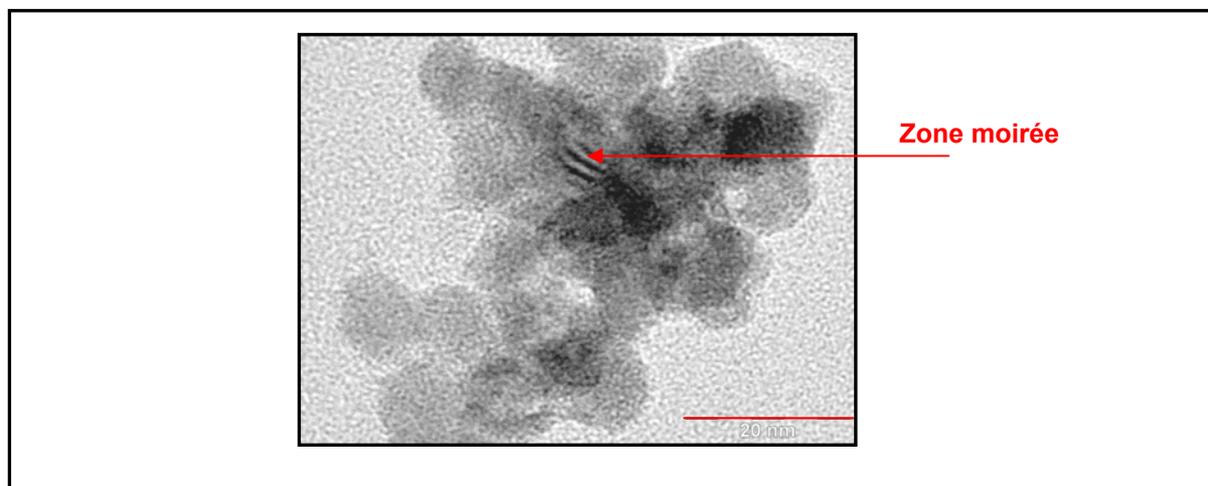


Figure III.17 : Cristallites extraites de la vitrocéramique GPFV+1Er+2Yb

L'analyse d'un grand nombre de cristallites donne des résultats homogènes sur la composition des cristallites (Tableau III.11).

	Pb	Er	Yb	F
% atomique expérimental	24.5 (± 0.5)	1.2 (± 0.1)	5.5 (± 0.4)	68.9 (± 0.3)
% atomique attendu	23.9	2.5	4.6	69.0

Tableau III.11 : Composition des nanocristallites de la vitrocéramique GPF+1Er+2Yb. Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses

A chaque mesure, les deux ions sont détectés, toujours dans les mêmes proportions. Ceci révèle que ces deux ions Er^{3+} et Yb^{3+} entrent bien ensemble dans les mêmes cristallites de $\beta\text{-PbF}_2$, formant des cristallites composées d'une solution solide mixte $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{F}_{2+x+y}$.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire si certaines cristallites étaient très riches en Er^{3+} et d'autres très riches en Yb^{3+} , on aurait eu des écarts importants de composition d'une mesure à l'autre. La composition des cristallites mesurée est $\text{Pb}_{0.78}\text{Er}_{0.04}\text{Yb}_{0.18}\text{F}_{2.22}$, alors que, pour une ségrégation totale, on s'attendait à $\text{Pb}_{0.77}\text{Er}_{0.08}\text{Yb}_{0.15}\text{F}_{2.23}$. Les cristallites ne sont donc pas aussi riches en Ln^{3+} que prévu. Mais il faut noter que ce taux de dopage attendu est très élevé et dépasse la limite de solubilité des ions Er^{3+} et Yb^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ [2].

Le rapport expérimental Yb/Pb est quasiment identique à celui attendu, reflétant une incorporation totale des ions ytterbium dans les nanocristallites. La teneur en Er^{3+} des cristallites est, quant à elle, inférieure à celle attendue d'un facteur 2. Les ions Er^{3+} semblent être moins bien incorporés aux cristallites que les ions Yb^{3+} . Ceci est plutôt inattendu car les ions Er^{3+} sont plus solubles que les ions Yb^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ et ont un pouvoir nucléant plus élevé.

L'explication de la mauvaise incorporation des ions Er^{3+} dans les cristallites peut venir du taux de dopage élevé attendu. Il est probable qu'une fois la limite de solubilité de Ln^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ atteinte, les ions restant ne soient plus incorporés dans les cristallites. On peut penser que les ions Yb^{3+} , plus nombreux, entrent en premier dans les cristallites, puis ce sont les ions Er^{3+} minoritaires, jusqu'à atteindre la limite de solubilité maximale des lanthanides dans $\beta\text{-PbF}_2$. Ici, comme le taux de dopage est élevé, tous les ions Er^{3+} ne peuvent pas être incorporés.

Ainsi, dans l'échantillon GPFV+1Er+2Yb, le taux de ségrégation pour les ions Yb^{3+} est proche de 100%, tandis que les ions Er^{3+} entrent moins facilement dans les cristallites (taux de ségrégation de 40% environ), probablement à cause du dépassement de la limite de solubilité.

Les analyses de DRX et EDX nous ont permis de souligner la double ségrégation des ions Er^{3+} et Yb^{3+} dans les cristallites formant une solution solide $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{F}_{2+x+y}$.

V. Etude des vitrocéramiques multi-dopées par ErF_3 , YbF_3 et CeF_3

Afin d'optimiser les propriétés optiques des vitrocéramiques, qui seront détaillées dans le Chapitre IV de ce mémoire, nous avons ajouté un troisième fluorure dopant : CeF_3 . Cela nous a conduit à la synthèse de systèmes tri-dopés par ErF_3 , YbF_3 et CeF_3 (Figure III.18).

Nous avons étudié l'impact de l'ajout de CeF_3 sur le processus de dévitrification de ces verres, ainsi que sur la morphologie et la composition des cristallites.

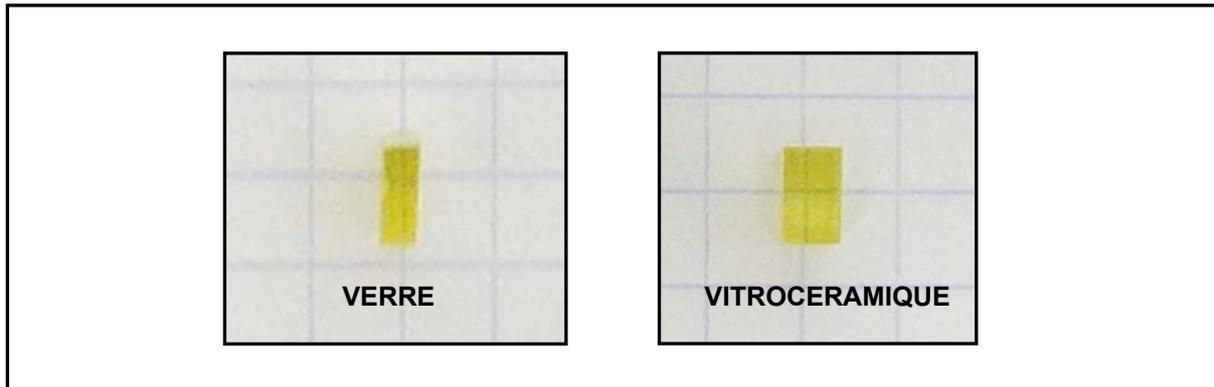


Figure III.18 : Photo d'un verre et d'une vitrocéramique tri-dopée de composition $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}+0.5\text{Ce}$

V.1. Influence de l'ajout de CeF_3 sur la dévitrification des verres

V.1.a. Influence de CeF_3 sur les courbes d'ATD

Des verres de composition $\text{GPF}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}+z\text{Ce}$, avec $z = [0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6]$, ont été analysés par ATD, certaines courbes étant présentées sur la Figure III.19a. L'évolution de la température de cristallisation de $\beta\text{-PbF}_2$, $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$, est également représentée sur la Figure III.19b.

La température de transition vitreuse ($\sim 345^\circ\text{C}$), les températures de cristallisation des oxydes mixtes, ainsi que le pic correspondant à la fusion des différents composants du verre, ne sont que légèrement modifiées par l'addition de CeF_3 . Par contre, $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ diminue notablement quand la concentration en CeF_3 augmente, les concentrations en ErF_3 et en YbF_3 restant par ailleurs constantes. Ainsi, $\Delta T = T_c(\beta\text{-PbF}_2) - T_g$ diminue, indiquant une déstabilisation du verre. CeF_3 joue donc le rôle d'agent nucléant pour la nucléation hétérogène de la phase $\beta\text{-PbF}_2$, comme ErF_3 et YbF_3 .

On peut remarquer que pour un dopage en CeF_3 égal à 0.5% ou à 0.6%, $T_c(\beta-PbF_2)=380^\circ C$. ΔT est faible ($35^\circ C$), indiquant la forte instabilité du verre. Il est donc difficile de maintenir ces verres dans un état métastable lors de la coulée. Au-delà d'un dopage par 0.6% de CeF_3 , les verres deviennent opaques lors de la coulée, montrant qu'une devitrification partielle spontanée survient.

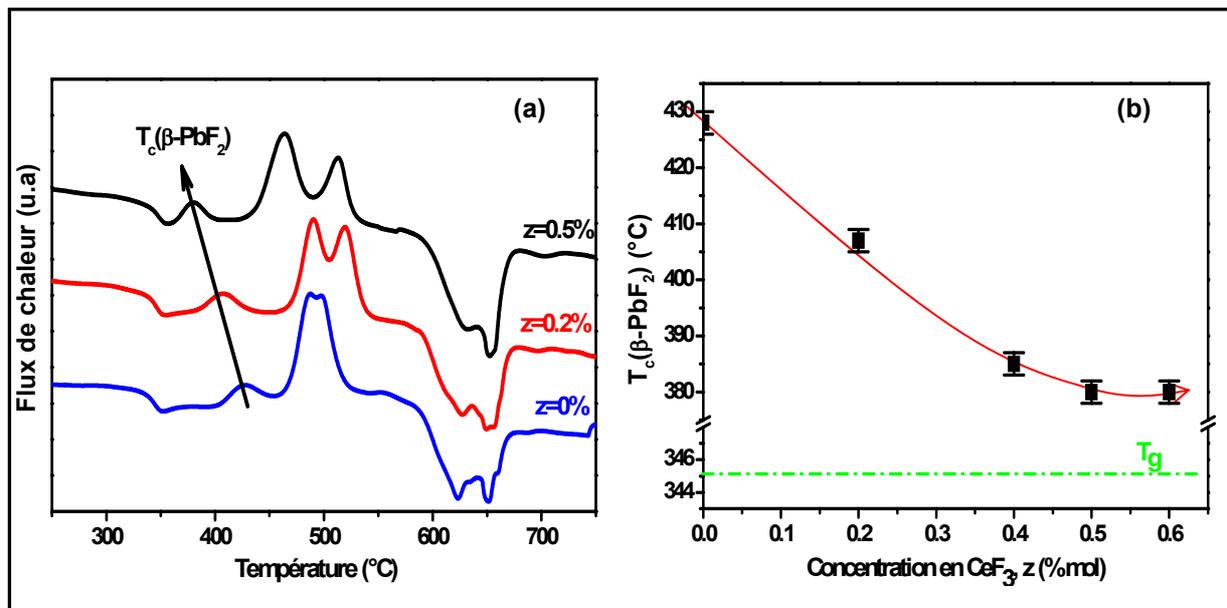


Figure III.19 : Influence d'un dopage par CeF_3 sur (a) les courbes ATD des verres et (b) sur $T_c(\beta-PbF_2)$.

Ainsi, CeF_3 est un agent nucléant pour la phase $\beta-PbF_2$, au même titre que ErF_3 et YbF_3 .

V.1.b. Pouvoir nucléant de CeF_3 : comparaison avec ErF_3 et YbF_3

Afin de comparer le pouvoir nucléant de CeF_3 à ceux de ErF_3 et YbF_3 , les systèmes suivants ont été étudiés : $GPF+0.5Er+1Yb+0.5Ln$ (où $Ln= Er, Yb$ ou Ce). Le dopage additionnel ($0.5LnF_3$) est ajouté en même temps que les autres dopants, c'est-à-dire lors du mélange des poudres, avant la fusion.

Les verres obtenus ont été analysés par ATD et, après dévitrification (10h à $360^\circ C$), les vitrocéramiques étudiées par DRX. La Figure III.20 montre la température de cristallisation de $\beta-PbF_2$ ainsi que la taille des cristallites, en fonction du dopant additionnel.

Nous observons que l'ajout de CeF_3 induit:

- ❖ **une diminution de la température de cristallisation de β -PbF₂.** En effet, quand LnF₃=CeF₃, $T_c(\beta\text{-PbF}_2)=380^\circ\text{C}$, tandis que lorsque le dopant additionnel est ErF₃ ou YbF₃, β -PbF₂ cristallise à plus haute température (respectivement 414°C et 415°C). L'addition de CeF₃ favorise fortement la cristallisation de β -PbF₂ comparé à l'addition de ErF₃ ou de YbF₃.
- ❖ **une diminution de la taille des cristallites.** L'ajout de CeF₃ conduit à des cristallites de 8 nm tandis que l'ajout de ErF₃ ou YbF₃ donne des cristallites environ deux fois plus grosses. Le taux de cristallisation R_{DRX} est similaire dans ces trois échantillons ($R_{DRX}=23\%$ pour Ln=Er, $R_{DRX}=22\%$ pour Ln=Yb et pour Ln=Ce), ce qui signifie que dans les trois cas, la quantité de PbF₂ qui a cristallisé est quasiment identique. Par conséquent, une diminution de la taille des cristallites correspond, comme nous l'avons vu précédemment, à une augmentation du nombre de germes. CeF₃ génère le plus grand nombre de germes, ce qui reflète son pouvoir nucléant plus grand que celui de ErF₃ (et donc que celui de YbF₃) pour la nucléation de β -PbF₂.

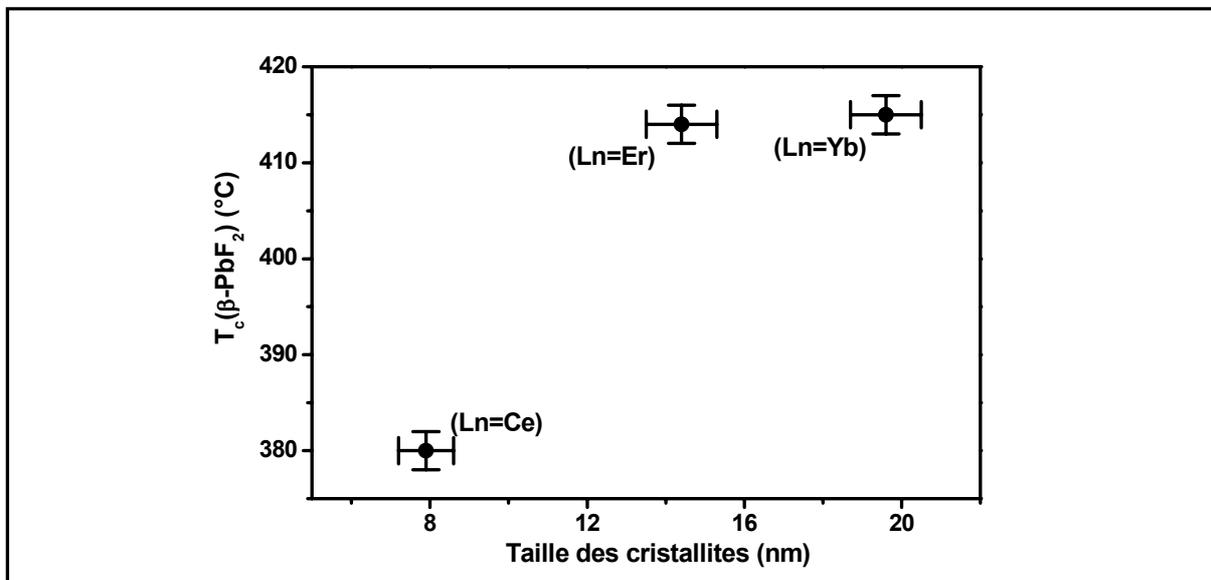


Figure III.20 : Evolution de la température de cristallisation de β -PbF₂ et de la taille des cristallites en fonction de la nature des ions dopants, pour la composition suivante : $GPF+0.5Er+1Yb+0.5Ln$ (Ln=Ce, Er, Yb)

La classification des fluorures de lanthanides en fonction de leur pouvoir nucléant est donc la suivante : $CeF_3 > ErF_3 > YbF_3$. Celle-ci suit la solubilité des ions terres rares dans β -PbF₂ : $CeF_3 > ErF_3 > YbF_3$ [2].

Le fluorure de terre rare le plus soluble dans β -PbF₂ semble être le plus efficace pour la nucléation. En fait, l'enthalpie libre de formation de la phase PbF₂:Ln³⁺ est d'autant plus basse que l'ion Ln³⁺ est soluble dans β -PbF₂ [29]. La barrière thermodynamique, notée $\Delta G^*_{\text{hétéro}}$ dans le Chapitre I (§ III.2.a.α), qu'il faut franchir pour former des germes stables, est donc plus basse pour la phase Ce:PbF₂ que pour les phases Er:PbF₂ ou Yb:PbF₂.

Le fort pouvoir nucléant de CeF₃ explique les problèmes rencontrés lors de la coulée de ces verres : la quantité de CeF₃ ajoutée dans les verres doit être très limitée pour ne pas entraîner de dévitrification spontanée pendant la trempe du verre. Dans le cas de la vitrocéramique GPF+0.5Er+1Yb, nous avons vu que la quantité maximale de CeF₃ qu'il est possible d'ajouter est de 0.6%.

Ainsi, les études par ATD et DRX mettent en évidence le fort pouvoir nucléant de CeF₃. En comparaison à ErF₃ et YbF₃, CeF₃ est un meilleur agent nucléant. De plus, nous confirmons ici que ErF₃ a un pouvoir nucléant plus fort qu'YbF₃.

Lors de la synthèse de vitrocéramiques multi-dopées, il est nécessaire de contrôler les quantités de chaque dopant ajouté afin d'éviter une cristallisation spontanée de PbF₂ lors de la coulée. Ceci rend la synthèse de ces vitrocéramiques assez délicate, surtout si l'on veut, par ailleurs, doper dans des proportions adaptées aux propriétés optiques recherchées.

V.2. Morphologie des vitrocéramiques tri-dopées et composition des cristallites

Les vitrocéramiques tri-dopées ont été également étudiées par DRX et MET, afin de répondre aux questions suivantes : quelle est la morphologie des cristallites des vitrocéramiques tri-dopées ? Quelle est leur composition ? En particulier, quelle est la concentration en Ln³⁺ dans ses cristallites ?

V.2.a Morphologie des vitrocéramiques tri-dopées

V.2.a.a. Etude par DRX

Les vitrocéramiques GPFV+0.5Er+1Yb+zCe, avec $z=[0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6]$, résultent d'un recuit de 10h à $T=T_c(\beta\text{-PbF}_2)-20^\circ\text{C}$. Leur taille L et le taux de cristallisation de β -PbF₂, déterminés par DRX, sont résumés dans le Tableau III.12.

Composition	Dopage total en Ln ³⁺	L (nm)	R _{DRX}
GPFV+0.5Er+1Yb+0Ce	1.5	34.5 ± 0.5	19 ± 2%
GPFV+0.5Er+1Yb+0.2Ce	1.7	25.7 ± 0.5	22 ± 2%
GPFV+0.5Er+1Yb+0.4Ce	1.9	9.6 ± 0.5	22 ± 2%
GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce	2	7.9 ± 0.5	22 ± 2%
GPFV+0.5Er+1Yb+0.6Ce	2.1	7.9 ± 0.5	21 ± 2%

Tableau III.12 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du dopage en CeF₃.

On peut remarquer que pour $z=0.4, 0.5$ ou 0.6 , la taille des cristallites est très petite (inférieure à 10 nm) par rapport à celle des cristallites habituellement formées dans des vitrocéramiques monodopées par ErF₃ (autour de 15-20 nm). Des vitrocéramiques contenant des particules très petites sont particulièrement intéressantes puisqu'elles diffusent peu la lumière [30]. La transparence de ces matériaux est alors très élevée.

On constate que $R_{DRX} < 26\%$. Les vitrocéramiques ne sont probablement pas complètement cristallisées. Nous les avons recuites à plus haute température (400°C), mais ce traitement thermique a engendré des vitrocéramiques laiteuses. Afin de garder une bonne transparence, nous avons conservé les matériaux présentés dans le Tableau III.12. Comme R_{DRX} est constant, la comparaison entre ces vitrocéramiques reste valable.

Alors que R_{DRX} reste constant, la taille des cristallites diminue à mesure que la concentration en CeF₃ augmente, témoignant d'une augmentation du nombre de cristallites. Cette évolution confirme le fort caractère nucléant de CeF₃.

V.2.a.β. Etude par MET de GPFV+0.5Er+1Yb+0.5 Ce

Une étude par microscopie électronique à transmission a été réalisée sur la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce pour compléter les résultats de DRX. Une des images de microscopie en champ sombre est présentée Figure III.21a.

❖ **Les images MET** montrent des cristallites sphériques, de taille nanométrique, et distribuées dans tout le matériau. Leur distribution de taille, présentée Figure III.21c, donne une taille moyenne de cristallites de 8 nm, avec un faible écart-type de 1 nm. En comparaison, des vitrocéramiques dopées par 2% d'ErF₃ donnaient des tailles moyennes de cristallites de 20 nm environ avec un écart-type de 3 nm. La vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce contient des cristallites d'une grande homogénéité de taille. Par

ailleurs, la taille évaluée par MET est en bon accord avec celle calculée d'après le diagramme de DRX (7.9 ± 0.5 nm, Tableau III.12).

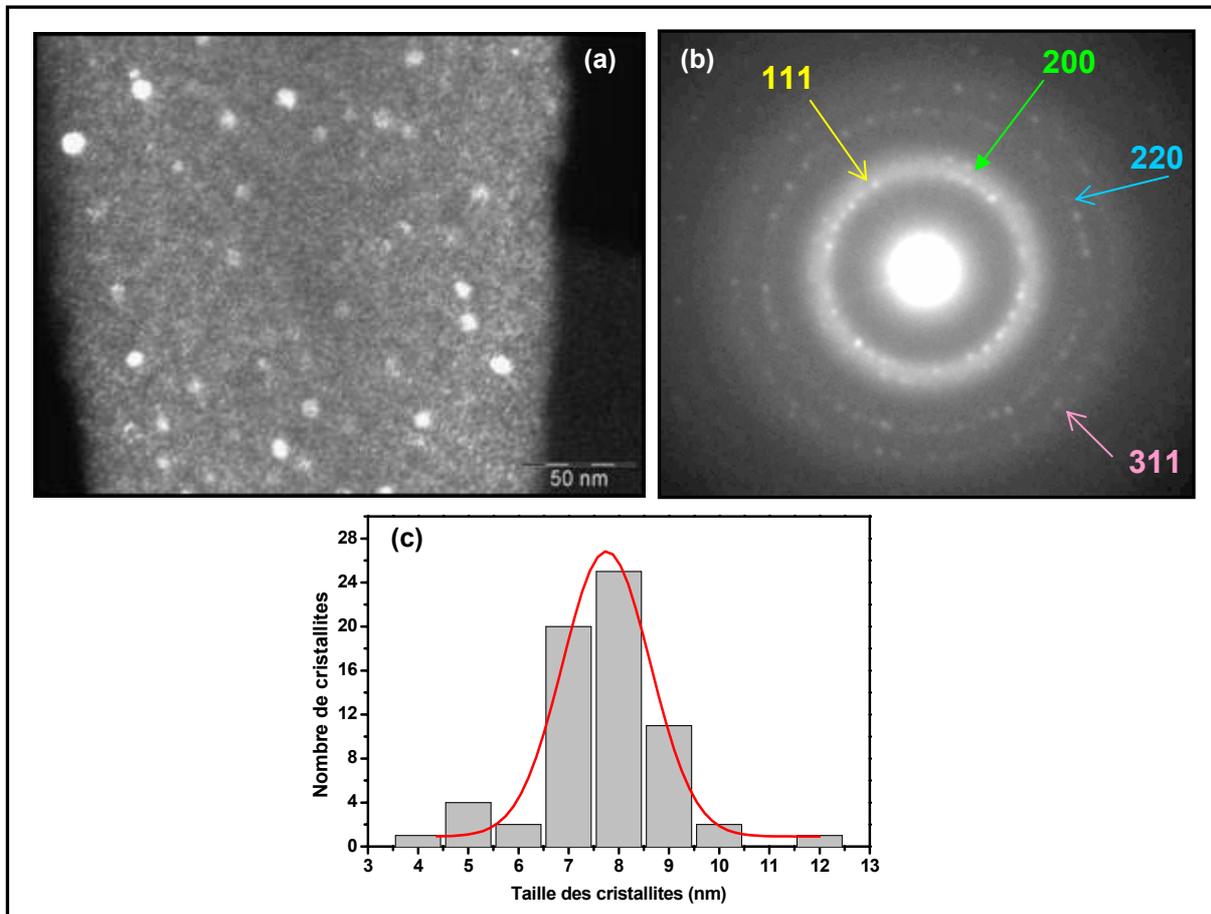


Figure III.21 : (a) image MET de la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce, (b) son cliché de diffraction associé et (c) la distribution de la taille des cristallites dans cette vitrocéramique.

❖ **Sur le cliché de diffraction** (Figure III.21b), outre un large halo correspondant à la diffusion de la matrice, on peut observer de nombreuses taches de diffraction, situées sur des cercles virtuels correspondant aux différentes familles de plans réticulaires. Ce cliché est similaire à celui d'un matériau polycristallin, mettant en évidence l'orientation indépendante des cristallites dans la vitrocéramique. De nombreuses cristallites sont en condition de diffraction, mais avec des orientations cristallographiques différentes. L'indexation des taches de diffraction est faite en calculant les distances inter-réticulaires, directement sur le cliché de diffraction. Elle est précisée sur le cliché (Figure III.21b) : le premier cercle correspond à la diffraction des plans (111), le second à celle des plans (200), les troisième et quatrième à celle des plans (220) et (311) respectivement.

En faisant le parallèle avec les vitrocéramiques codopées par ErF_3 et YbF_3 , nous pouvons en déduire que le fluorure le plus nucléant (CeF_3) gouverne la nucléation de la phase $\beta\text{-PbF}_2$, formant des cristallites sphériques au sein de la matrice vitreuse. Grâce à son fort pouvoir nucléant, de nombreux germes se forment, induisant la formation de cristallites de très petite taille. Ceci est un atout pour l'obtention de matériaux d'une bonne transparence. Nous verrons au chapitre IV que Ce^{3+} joue, en outre, un rôle important pour l'optimisation de l'émission de Er^{3+} à $1.5 \mu\text{m}$.

V.2.b Composition des cristallites dans les vitrocéramiques tri-dopées

L'incorporation des ions Ce^{3+} dans les cristallites a été étudiée par DRX et par microanalyse EDX.

V.2.b.a. Etude du paramètre de maille a

Le paramètre de maille a des vitrocéramiques $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}+z\text{Ce}$, avec $z=[0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6]$, calculé d'après les diagrammes de DRX, est présenté dans le Tableau III.13.

Composition	a (Å)
GPFV+0.5Er+1Yb+0Ce	5.863 ± 0.005
GPFV+0.5Er+1Yb+0.2Ce	5.834 ± 0.005
GPFV+0.5Er+1Yb+0.4Ce	5.827 ± 0.005
GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce	5.812 ± 0.005
GPFV+0.5Er+1Yb+0.6Ce	5.812 ± 0.005

Tableau III.13 : Evolution du paramètre de maille des cristallites de vitrocéramiques en fonction du taux de dopage en CeF_3 .

On constate que le paramètre de maille diminue à mesure que la concentration en CeF_3 augmente, indiquant l'incorporation des ions Ce^{3+} dans les cristallites de $\beta\text{-PbF}_2$. Bien que Ce^{3+} soit nettement plus gros que Er^{3+} ou Yb^{3+} *, la différence de rayon ionique avec Pb^{2+} est encore suffisante pour que son incorporation dans le réseau de $\beta\text{-PbF}_2$ entraîne une diminution du paramètre de maille a .

En mesurant l'espacement des plans réticulaires observées sur les images de MET en haute résolution (Figure III.22), nous avons déterminé le paramètre de maille des cristallites dans $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}+0.5\text{Ce}$: $a = 5.77 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Cette valeur est en accord avec le

* $r(\text{Ce}^{3+})=1.28 \text{ \AA}$, $r(\text{Er}^{3+})=1.14 \text{ \AA}$, $r(\text{Yb}^{3+})=1.12 \text{ \AA}$, $r(\text{Pb}^{2+})=1.45 \text{ \AA}$

paramètre de maille déduit du cliché de diffraction ($a = 5.78 \pm 0.05 \text{ \AA}$) et celui déduit du diagramme de DRX ($a = 5.812 \pm 0.005 \text{ \AA}$).

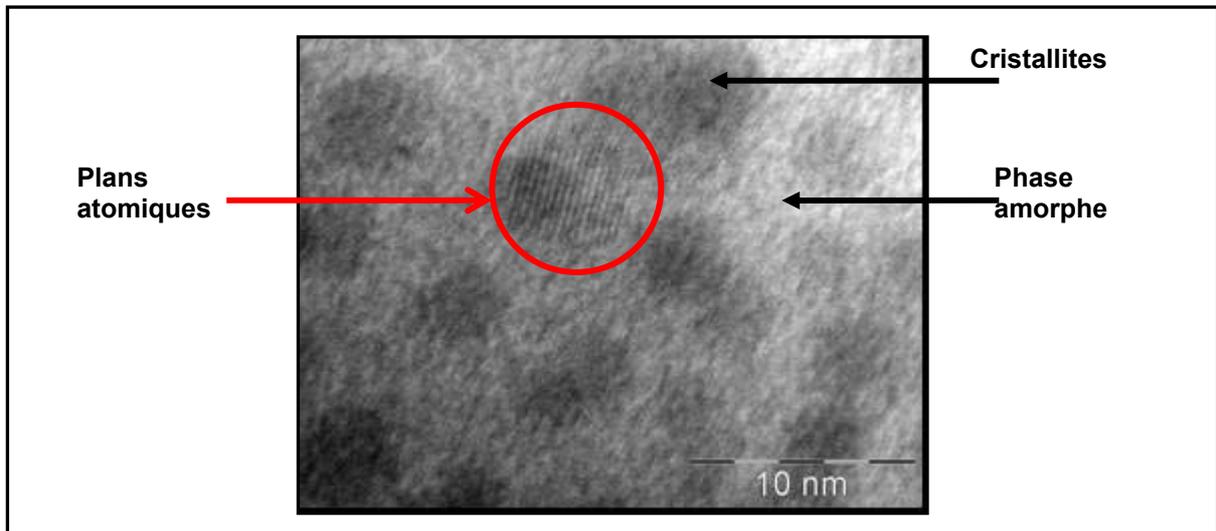


Figure III.22 : Image de MET en haute résolution. On peut voir les plans atomiques $\{111\}$ d'une cristallite.

Les résultats de MET et de DRX sont cohérents entre eux et soulignent l'incorporation des ions Ce^{3+} dans les cristallites.

Cependant, à ce stade de l'étude, il est impossible de connaître la composition exacte des cristallites, et en particulier, leur concentration en Er^{3+} , Yb^{3+} et Ce^{3+} . La microanalyse des cristallites, extraites de la matrice (Figure III.23), a donc été effectuée.

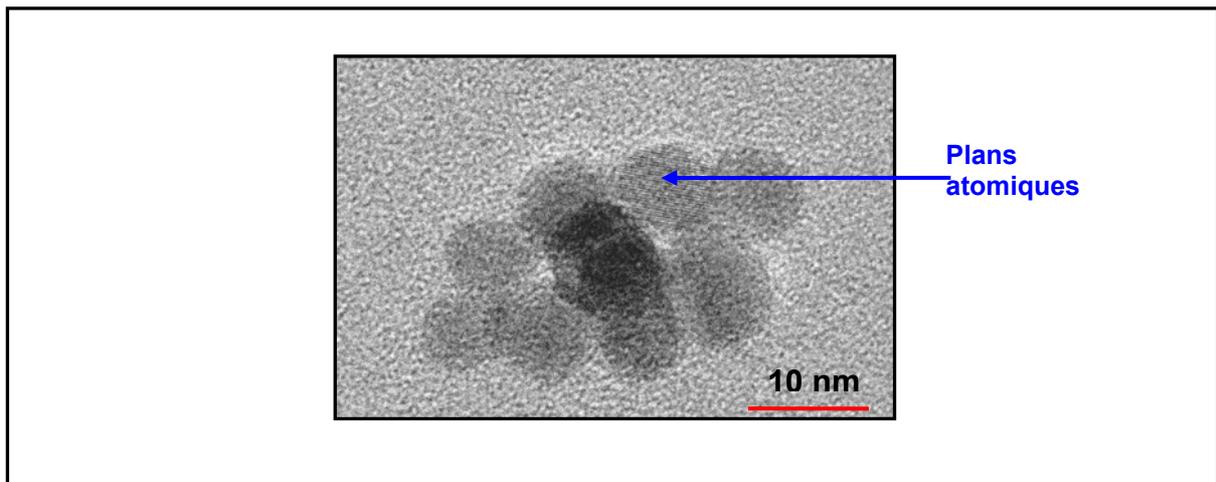


Figure III.23 : Nanocristallites dopées, extraites de la matrice $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}+0.5\text{Ce}$.

V.2.b.β. Microanalyse des cristallites

Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Tableau III.14. Il s'agit d'une composition moyenne, issue de l'analyse d'une dizaine de zones, chaque zone contenant 3 à 4 cristallites.

	Pb	Er	Yb	Ce	F
% at. expérimental	24.8 (± 0.3)	1.0 (± 0.2)	3.9 (± 0.4)	1.70 (± 0.2)	68.9 (± 0.1)
% at. attendu	26.2	1.3	2.7	1.3	68.4

Tableau III. 14 : Composition des cristallites extraites de la vitrocéramique $GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce$. Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

Pour chaque mesure, les trois terres rares sont détectées. Les écart-types sont relativement faibles, témoignant d'une bonne homogénéité dans la composition des cristallites. Ceci indique que les trois ions terres rares sont présents, en même temps, dans les cristallites. Les cristallites sont formées d'une solution solide mixte $Pb_{1-x-y-z}Er_xYb_yCe_zF_{2+x+y+z}$.

La composition des cristallites est $Pb_{0.79}Er_{0.032}Yb_{0.12}Ce_{0.05}F_{2.02}$ tandis que, pour une ségrégation totale dans les cristallites, la composition attendue est $Pb_{0.83}Er_{0.042}Yb_{0.084}Ce_{0.042}F_{2.168}$. On note une bonne ségrégation des ions Ln^{3+} en général, et particulièrement des ions Yb^{3+} et Ce^{3+} .

La bonne incorporation des ions Yb^{3+} s'explique probablement par le fait que Yb^{3+} est l'ion dopant majoritairement introduit dans le verre. Quant aux ions Ce^{3+} , étant les plus solubles, ils sont facilement incorporés aux cristallites.

Ces analyses démontrent que, dans des vitrocéramiques tri-dopées, les cristallites sont composées d'une solution solide $Pb_{1-x-y-z}Er_xYb_yCe_zF_{2+x+y+z}$. La présence des trois ions dans la même cristallite implique que les distances entre les ions sont relativement courtes et, par conséquent, que des transferts d'énergie entre ces ions peuvent avoir lieu [31].

VI. Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence le caractère nucléant de ErF_3 , YbF_3 et CeF_3 pour la nucléation hétérogène de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ et a souligné les différences de pouvoir nucléant entre ces trois fluorures. Il est nécessaire d'ajouter une quantité minimale de LnF_3 dans les verres $\text{GP}\xi\text{F}$ pour permettre la nucléation hétérogène de $\beta\text{-PbF}_2$. Mais il faut également limiter cette quantité pour réussir à couler le verre sans provoquer la dévitrification spontanée de PbF_2 pendant la trempe. La synthèse des vitrocéramiques tri-dopées s'avère donc relativement délicate, d'autant qu'il faut également respecter des rapports de concentrations entre chaque terre rare pour optimiser les propriétés optiques de ces vitrocéramiques. Nous ne disposons donc que de peu de degrés de libertés pour la synthèse de ces vitrocéramiques.

Ce chapitre permet également de mieux comprendre le mécanisme de formation des cristallites au sein d'un verre, par un processus de nucléation/croissance. La dévitrification des verres conduit à la formation de cristallites nanométriques (8-30 nm) sphériques et statistiquement réparties dans le matériau. Ces matériaux présentent l'avantage d'une grande transparence et d'une bonne homogénéité. Les vitrocéramiques monodopées par YbF_3 font figure d'exception, puisqu'elles contiennent des cristallites beaucoup plus grosses (~ 100 nm) et regroupées en amas.

La dissolution de la matrice oxyde dans une solution de HF est une méthode très efficace pour déterminer la composition exacte des cristallites. Ainsi, nous avons démontré que les ions Ln^{3+} étaient largement incorporés dans les nanocristallites de $\beta\text{-PbF}_2$ des vitrocéramiques. De forts taux de ségrégation de Ln^{3+} sont atteints pour peu que la limite de solubilité de Ln^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ ne soit pas dépassée. Lors d'un multi-dopage, nous avons démontré que plusieurs ions terres rares différents se trouvaient à l'intérieur d'une même cristallite, formant une solution solide mixte de type $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Ln}'_y\text{F}_{2+x+y}$. L'environnement cristallin des terres rares est de bon augure pour les propriétés optiques recherchées (sections efficaces d'absorption et d'émission élevées), que nous allons développer dans le chapitre suivant.

-
- [1] A.K. Tyagi, S.J. Patwe, S.N. Achary, M.B. Mallia, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1746
- [2] A. Dib, S. Aléonard, M.T. Roux, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 292
- [3] J.P. Stott, B.A. Bellamy, L.W. Hobbs, W. Hayes, A.E. Hughes, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 9 (1976) L223
- [4] M. Mortier, P. Goldner, C. Château, M. Genotelle, *J. Alloys Comp.* 323-324 (2001) 245
- [5] S.J. Patwe, S.N. Achary, A.K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 597
- [6] S.N. Achary, S.J. Patwe, A.K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 2227
- [7] Thèse M. Ito, Université Claude Bernard-Lyon I (2002) p59
- [8] S.J. Patwe, S.N. Achary, A.K. Tyagi, P.N. Moorthy, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 761
- [9] S.N. Achary, S. Mahapatra, S.J. Patwe, A.K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 1535
- [10] S.N. Achary, S.J. Patwe, A.K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 2093
- [11] A. Zalkin, D.H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 2453
- [12] A. Kaminskii, *Laser crystals*, Springer Verlag - Berlin (1990)
- [13] Fiche JCPDS 89-5516
- [14] M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle, *J. Alloys Comp.* 323-324 (2001) 245.
- [15] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non Cryst. Solids* 256&257 (1999) 361
- [16] M. Mortier, G. Patriarche, *J. Mater. Sc.* 35 (2000) 4849
- [17] R. Higginbottom, J.E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* 39(5) (1998) 281
- [18] D.R. Uhlmann, A.G. Kolbeck, *Phys. Chem. Glasses* 17(5) (1976) 146
- [19] J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", Masson - Paris (1982)
- [20] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* 34 (1900) 495.
- [21] A. Guinier, "Théorie et technique de la radiocristallographie", Dunod – Paris (1964)
- [22] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212
- [23] I. Gutzow, J. Schmelzer, "The vitreous state", Springer – Paris (1995) p391
- [24] J.M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte, S. Hull, *Phys. Rev. B* 52(18) (2005) 13247-13256
- [25] A.R. West, "Solid State Chemistry and its applications", J. Wiley & Sons - Londres (1985)
- [26] A. Hruby, *Czech. J. Phys., Sect B.* 72, 1187 (1972)
- [27] P.W. McMillan, "Glass-ceramics", Academic Press - Londres (1964)
- [28] B. Henderson, G.F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Clarendon Press - Oxford (1989) p495
- [29] I. Gutzow, J. Schmelzer, "The vitreous state", Springer - Paris (1995)
- [30] P.A. Tick, N.F. Borrelli, I.M. Reaney, *Opt. Mater.* 15 (2000) 81
- [31] G. Blasse, B.C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag - Berlin (1994)

Chapitre IV

Caractérisations spectroscopiques des monocristaux, verres et vitrocéramiques mono- et multi-dopés par ErF_3 , YbF_3 et CeF_3

Notre but est de mettre au point des vitrocéramiques transparentes luminescentes dans le domaine de transparence maximum des fibres optiques, soit 1.5 μm . L'activateur de choix est Er^{3+} , mais, comme nous le verrons, il est nécessaire de sensibiliser l'émission de Er^{3+} par Yb^{3+} . En effet, la section efficace d'absorption de Yb^{3+} vers 980 nm, domaine de longueur d'ondes des diodes de pompe des fibres amplificatrices est beaucoup plus forte que celle des ions Er^{3+} .

- ❖ Comme la structure électronique de Yb^{3+} est beaucoup plus simple que celle de Er^{3+} , nous étudierons en premier **les monocristaux, verres et vitrocéramiques dopées par Yb^{3+}** .
- ❖ Nous pourrons alors, dans un deuxième temps, nous consacrer à l'étude de **ces mêmes matériaux dopés par Er^{3+}** . Durant l'étude de cette deuxième famille de matériaux, il nous est apparu que l'introduction du codopant Ce^{3+} dans les vitrocéramiques dopées Er^{3+} avait un effet bénéfique sur leurs propriétés optiques.
- ❖ Afin de comprendre le rôle de Ce^{3+} , nous étudierons dans une troisième partie les **monocristaux de PbF_2 dopés par Ce^{3+}** .
- ❖ Dans la dernière partie de ce chapitre, nous considérerons **les verres et vitrocéramiques multi-dopées** par ErF_3 et YbF_3 ou par ErF_3 , YbF_3 et CeF_3 . Nous soulignerons en particulier les transferts d'énergie survenant dans ces matériaux.

I. Caractéristiques spectroscopiques des matériaux monodopés par YbF₃.

Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus avec des monocristaux de β -PbF₂, puis nous comparerons les propriétés de ces monocristaux à celles de verres et des vitrocéramiques dopées par YbF₃.

I.1. Monocristaux monodopés par YbF₃

Les monocristaux de β -PbF₂ de compositions PbF₂:0.2Yb et PbF₂:2Yb ont été étudiés dans ce travail, par RPE, puis par spectroscopie optique.

I.1.a. Spectroscopie RPE

I.1.a.a. Signal RPE de Yb³⁺

Pour observer les signaux RPE des ions Yb³⁺ dans les deux monocristaux PbF₂:0.2Yb et PbF₂:2Yb, la température a été abaissée en dessous de 50K. En effet, au-delà de cette température, les ions Yb³⁺ ont un temps de relaxation spin-réseau T_1 très court [1], ce qui entraîne un élargissement du signal RPE et rend impossible son observation.

Le spectre RPE du monocristal PbF₂:0.2Yb est présenté Figure IV.1a. Il est composé d'une raie centrale intense situé à un champ magnétique $B_0=1954\text{G}$ (pour $\nu = 9.40\text{ GHz}$) ainsi que de plusieurs satellites hyperfins. La raie centrale correspond aux isotopes à nombre de masse pair de Yb³⁺, dont le spin nucléaire I est nul, tandis que les satellites hyperfins correspondent aux isotopes ¹⁷¹Yb et ¹⁷³Yb. Deux jeux de satellites hyperfins peuvent être identifiés, selon le spin nucléaire des isotopes impairs de Yb³⁺, comme cela est indiqué sur le spectre RPE (Figure IV.1a)

D'après ce spectre, on peut déduire les valeurs des constantes de couplage hyperfin : $|A(^{171}\text{Yb})| = 901 (\pm 1) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $|A(^{173}\text{Yb})| = 245 (\pm 1) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Le rapport de ces constantes

de couplage $\left| \frac{A(^{171}\text{Yb})}{A(^{173}\text{Yb})} \right|$ vaut 3.68 ± 0.02 , valeur proche du rapport entre les facteurs g

nucléaires $\frac{g_n(^{171}\text{Yb})}{g_n(^{173}\text{Yb})} = -3.63$. Par ailleurs, les intensités des satellites hyperfins des isotopes

¹⁷¹Yb et ¹⁷³Yb, notées respectivement $H(^{171}\text{Yb})$ et $H(^{173}\text{Yb})$, sont mesurées et leur

rapport $\frac{H(^{171}\text{Yb})}{H(^{173}\text{Yb})}$ est égal à 2.6. Cette valeur est en accord avec la valeur théorique calculée à

partir des abondances isotopiques relatives de ^{171}Yb et ^{173}Yb (2.625). Ces observations confirment l'attribution des raies proposée Figure IV.1a.

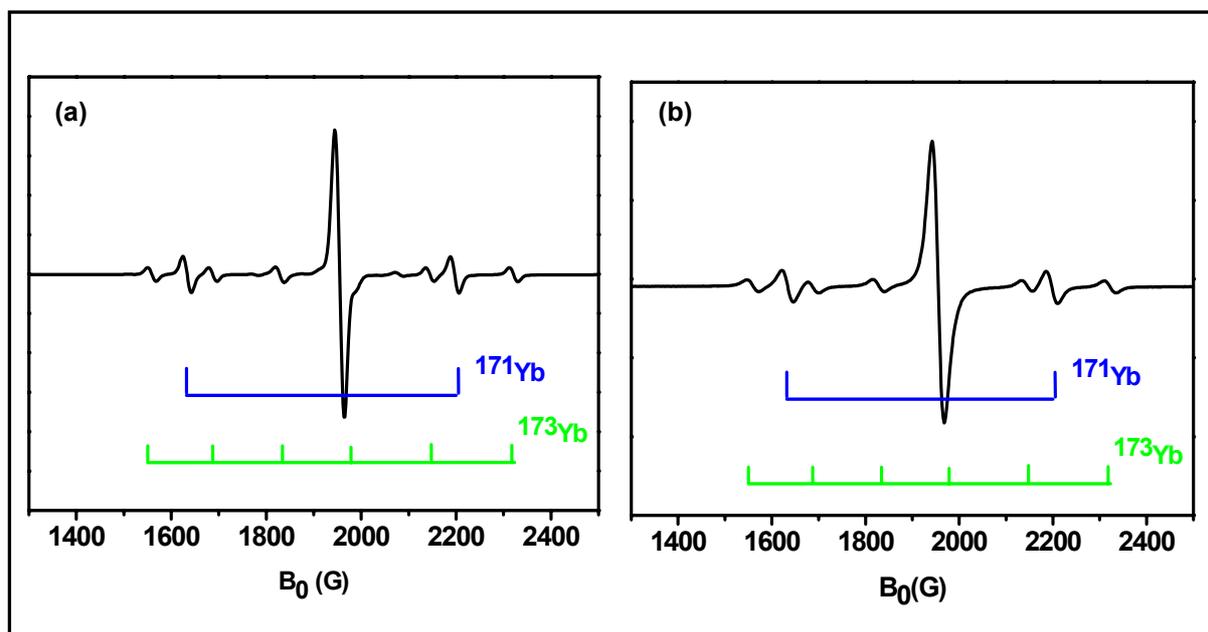


Figure IV.1 : Spectres RPE (a) du monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ et (b) du monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$. $T=10\text{K}$, $\nu=9.40\text{ GHz}$.

La rotation du cristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$, introduit dans la cavité RPE, a été effectuée dans le plan (110). Or, le spectre RPE ne dépend pas de l'orientation de ce monocristal par rapport au champ magnétique B_0 . L'isotropie du spectre met en évidence le fait que les ions Yb^{3+} occupent des sites cubiques de symétrie O_h , c'est-à-dire que la compensation de charge par un fluor interstitiel se fait à longue distance (Chapitre II, § V.2). La valeur du facteur g isotrope est : $g_{\text{cub}} = 3.435 \pm 0.005$. Les valeurs du facteur g et de A que nous avons déterminées sont en accord avec celles de la littérature, pour le même matériau (Tableau IV.1).

Références	Facteur g	$A(^{171}\text{Yb})$ en cm^{-1}	$A(^{173}\text{Yb})$ en cm^{-1}
[2]	3.434	-	-
[3]	3.42 ± 0.01	$905 (\pm 1) 10^{-4}$	$246 (\pm 1) 10^{-4}$
Notre travail	3.435 ± 0.005	$901 (\pm 1) 10^{-4}$	$245 (\pm 1) 10^{-4}$

Tableau IV.1 : Valeurs du facteur g et des constantes hyperfines A .

Sur le spectre RPE, il n'y a pas de raies additionnelles significatives, qui pourraient refléter l'existence d'ions Yb^{3+} dans des sites de symétrie plus basse. Ainsi, seuls des ions Yb^{3+} en symétrie cubique sont détectés par RPE. Les travaux précédemment publiés sur ce sujet font état du même résultat [2,3].

Le spectre RPE du monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$, présenté Figure IV.1b, a été enregistré dans les mêmes conditions que celui de $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$. Il est constitué des mêmes raies RPE, plus larges (largeur pic-à-pic de 34G au lieu de 22G). L'élargissement des raies souligne la présence d'interactions dipôle-dipôle entre ions paramagnétiques dans l'échantillon plus concentré [1]. De plus, alors que le spectre de $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ peut être modélisé par des fonctions gaussiennes, le spectre de $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$ nécessite l'utilisation de fonctions lorentziennes. Ceci indique que des interactions d'échange magnétique surviennent dans le cristal le plus concentré [4].

I.1.a.β. Proportion relative

La double intégration des signaux RPE nous a permis de comparer le nombre d'ions Yb^{3+} détectés par RPE dans les deux monocristaux. Selon la formule des monocristaux, confirmée par leur analyse chimique (Chapitre III, § I.1), le rapport R des concentrations dans les deux monocristaux, défini par $R = \frac{[\text{Yb}^{3+}] \text{ dans } (\text{PbF}_2 : 2\text{Yb})}{[\text{Yb}^{3+}] \text{ dans } (\text{PbF}_2 : 0.2\text{Yb})}$, est $R \sim 10$.

Expérimentalement, le rapport des doubles intégrations des signaux RPE conduit à $R = 3 \pm 1$. Cette différence indique que, au moins dans le monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$, tous les ions Yb^{3+} ne sont pas détectés par RPE.

Pour résumer, dans les deux monocristaux, la spectroscopie RPE montre exclusivement la présence d'ions Yb^{3+} occupant des sites de symétrie cubique, mais l'analyse quantitative des signaux révèle que certains ions Yb^{3+} ne sont pas détectés par RPE, au moins dans le monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$.

I.1.a.γ. Structure superhyperfine de Yb^{3+}

Le signal d'ions Yb^{3+} en site de symétrie cubique a également été observé lors de l'étude par RPE du monocristal $\text{PbF}_2:0.02\text{Er}$, qui sera présenté ultérieurement. En comparant le spectre RPE de Yb^{3+} dans ce monocristal avec celui de la Figure IV.1a, la concentration en ions Yb^{3+} dans ce monocristal a été évaluée à environ 2 ppm, ce qui indique que les ions Yb^{3+} sont présents en très faible quantité dans le monocristal $\text{PbF}_2:0.02\text{Er}$. Ils sont sans doute introduits comme impureté de Er^{3+} , puisque ces deux éléments se trouvent dans les mêmes minerais.

Le signal RPE de ces ions Yb^{3+} met en évidence une structure superhyperfine (Figure IV.2). Celle-ci résulte de l'interaction entre le spin électronique des ions Yb^{3+} et le spin nucléaire des ions F⁻ voisins ($I^F=1/2$). Elle est très faible puisqu'elle met en jeu des noyaux éloignés et non

plus, comme l'interaction hyperfine, le propre noyau de l'ion Yb^{3+} . Elle est donc généralement masquée par la présence d'autres interactions (dipolaire magnétique, interactions d'échange ...) qui conduisent à des largeurs de raies supérieures à celles de l'interaction superhyperfine. Les ions Yb^{3+} étant présents en faible concentration dans ce monocristal, les raies sont très fines (8G) et cette interaction est observable.

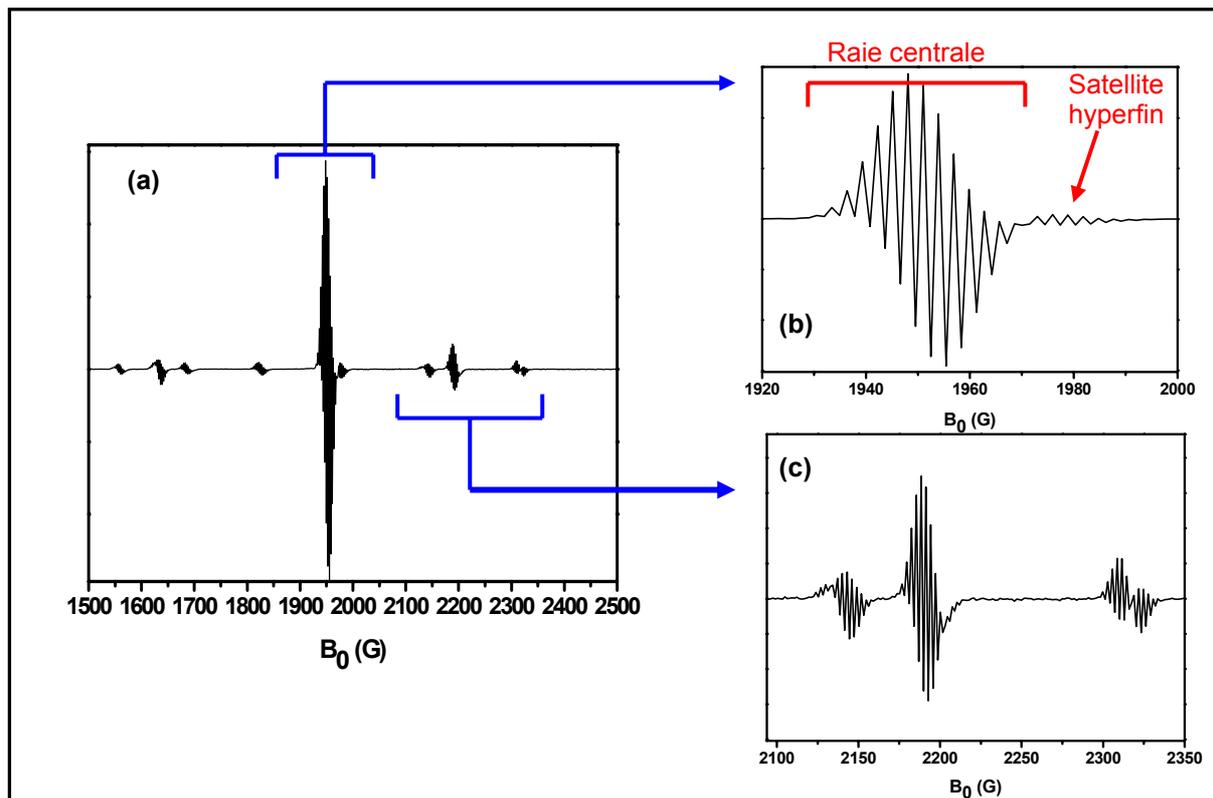


Figure IV.2 : (a) Spectre RPE des ions Yb^{3+} en impureté dans le monocristal $\text{PbF}_2:0.02\text{Er}$. Agrandissement de la structure superhyperfine des ions Yb^{3+} sur (b) la raie centrale et (c) sur les satellites hyperfins.

S'il y a n atomes équivalents entourant l'ion paramagnétique Yb^{3+} , il y a $(2nI^F+1)$ raies de structure superhyperfine [5,6]. L'ion Yb^{3+} étant en coordinence 8, on s'attend donc à voir 9 raies de structure superhyperfine si tous les fluors sont équivalents.

Le monocristal, introduit dans la cavité, a subi une rotation dans le plan (110). Le spectre évolue et on observe plus de 9 raies de structure superhyperfine. Pour la direction $\langle 111 \rangle$, le spectre est particulièrement simple, avec 13 raies de structure superhyperfine, bien résolues avec un espacement moyen de 3.3 G (Figure IV.2). Un résultat analogue a été obtenu sur le site cubique de CaF_2 dopé par Yb^{3+} [7]. La simulation du spectre, effectuée dans ce cas, impose de tenir compte de la non équivalence des ions F^- et de l'effet Zeeman nucléaire, qui

ne peut plus être négligé ici devant l'interaction superhyperfine compte tenu de la faiblesse de cette dernière.

Ce résultat est une nouvelle preuve que, dans nos monocristaux de PbF_2 , Yb^{3+} occupe bien un site cubique.

I.1.b. Spectroscopie optique

Après avoir caractérisé par RPE les monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopé par Yb^{3+} , nous avons étudié ces matériaux par spectroscopie optique et nous avons corrélé les résultats obtenus par ces deux techniques.

I.1.b.a. Identification de deux types d'ions Yb^{3+}

Les spectres d'absorption des monocristaux $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ et $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$ ont été enregistrés à $T=10\text{K}$ et sont reportés Figure IV.3. Pour faciliter la comparaison des deux spectres, les coefficients d'absorption du monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ ont été multipliés par 10. Chaque raie est repérée par un nom, répertorié dans le Tableau IV.2.

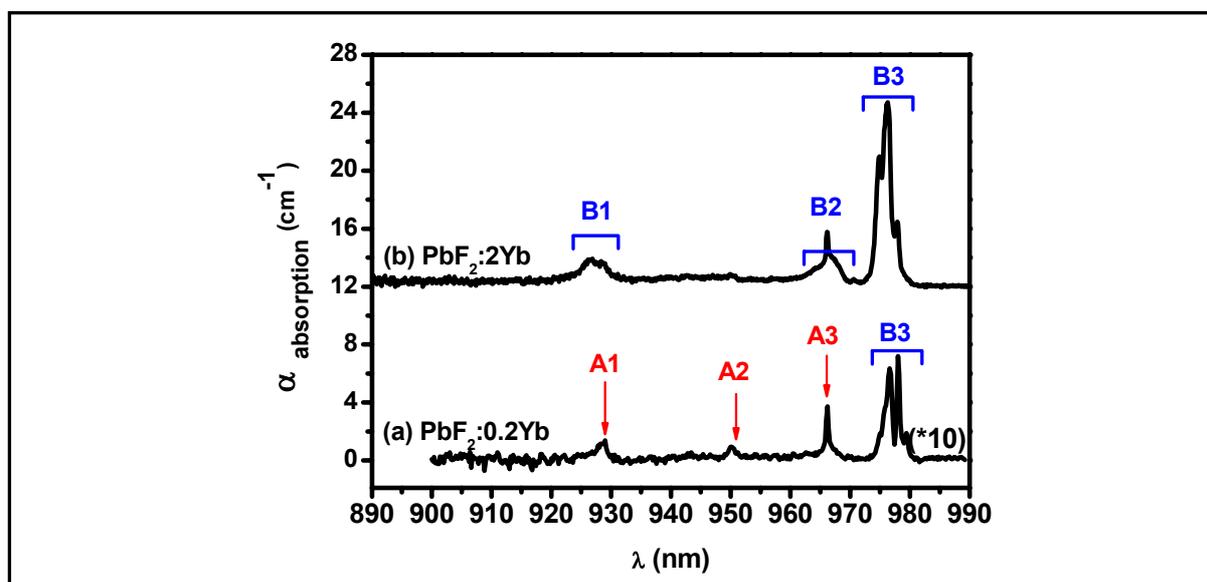


Figure IV.3 : Spectres d'absorption des monocristaux (a) $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ et (b) $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$, $T=10\text{K}$. Le spectre d'absorption de $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ a été multiplié par 10. Le spectre (b) a été décalé en ordonnée pour rendre la figure plus lisible.

Raie d'absorption	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃
Longueur d'onde (nm)	929	950.6	966.6	927	967	978*

Tableau IV.2 : Longueur d'onde des maxima des raies d'absorption observées sur le spectre des monocristaux $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ et $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$. * La bande B₃ est une bande composite. La valeur indiquée (978 nm) a été prise au sommet de la raie la plus intense.

D'après la comparaison des deux spectres donnés en Figure IV.3, il est évident qu'il y a deux types de pics d'absorption :

- ❖ **Les pics fins**, labellisés par A_1 , A_2 , A_3 , qui sont particulièrement bien observés dans le cristal le moins concentré (spectre (a))
- ❖ **Les bandes larges** B_1 et B_2 (quasiment superposés respectivement aux pics fins A_1 et A_3) et B_3 (composées de plusieurs pics) qui sont particulièrement intenses dans le monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$ (spectre (b)).

Il y aurait donc deux types d'ions Yb^{3+} : ceux de type A et ceux de type B.

Afin de mieux visualiser les raies d'absorption, la Figure IV.4 présente un agrandissement des spectres d'absorption entre 955 et 980 nm. Les bandes se trouvant dans cette gamme de longueurs d'onde ont été déconvoluées par des fonctions gaussiennes. Nous appellerons M et N les aires de la bande d'absorption A_3 respectivement du monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ et du monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$. De la même manière, nous appellerons P et Q les aires de la bande B_3 (prise dans son ensemble) de ces monocristaux.

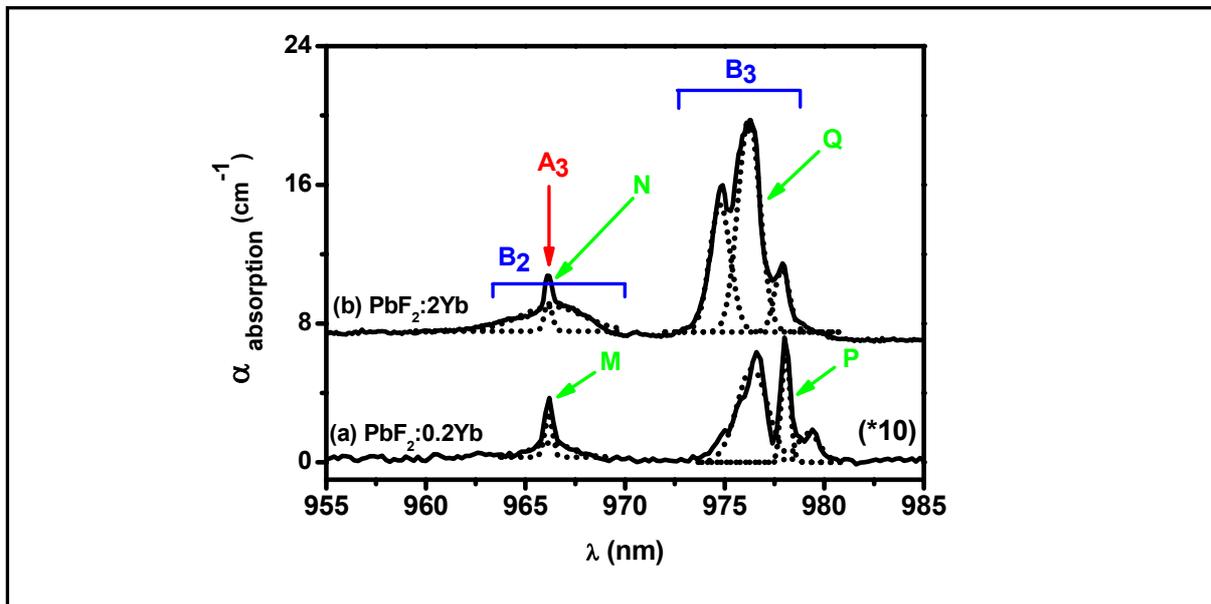


Figure IV.4 : Spectres d'absorption des monocristaux (a) $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ et (b) $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$, $T=10$ K. Les pointillés représentent les fonctions gaussiennes permettant de déconvoluer les raies.

Nous avons supposé que l'aire des pics d'absorption était proportionnelle à la concentration des espèces qui absorbent, notée de manière analogue aux aires n , m , p et q . Le rapport $\frac{N}{M} =$

$\frac{n}{m}$ représente donc l'évolution de la population des ions Yb^{3+} de type A quand on passe du

monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$ au monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$. De même, le rapport $\frac{Q}{P} = \frac{q}{p}$ représente l'évolution de la population des ions Yb^{3+} de type B entre ces deux échantillons. Théoriquement, ces rapports devraient être égaux à 10. Mais expérimentalement, $\frac{N}{M} = 5 \pm 0.4$ et $\frac{Q}{P} = 18 \pm 1$. Des comparaisons effectuées sur d'autres raies des groupes A et B conduisent à des résultats similaires. Cela indique clairement que les bandes d'absorption A et B appartiennent à deux types d'ions Yb^{3+} différents et que leur formation est plus ou moins favorisée selon la concentration en Yb^{3+} .

Les résultats de RPE ont montré que le rapport des populations d'ions Yb^{3+} occupant un site de symétrie cubique dans les deux monocristaux était de 3 ± 1 . Ceci peut être corrélé à la valeur trouvée pour l'évolution de la population des ions Yb^{3+} de type A (5 ± 0.4) et suggère d'attribuer les bandes d'absorption A à des ions Yb^{3+} en site de symétrie cubique du réseau $\beta\text{-PbF}_2$.

La proportion de chacun des types d'ions Yb^{3+} peut être évaluée dans les deux monocristaux en résolvant le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{m} = 5 \\ \frac{q}{p} = 18 \\ n + q = 2.0 \% \\ m + p = 0.2 \% \end{array} \right.$$

Elle est indiquée dans le Tableau IV.3. On constate que les ions de type B sont favorisés à forte concentration.

	Type A	Type B
PbF₂:0.2Yb	61 %	39 %
PbF₂:2Yb	31 %	69 %

Tableau IV.3. : Proportions des ions Yb^{3+} de type A ou de type B.

Afin de confirmer la présence de ces deux types d'ions Yb^{3+} , une étude de la luminescence sous excitation sélective a été réalisée.

Les spectres d'émission du monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$, enregistrés sous excitation sélective, sont présentés en Figure IV.5. Les spectres résultant d'une excitation dans les bandes d'absorption

A_1 , A_2 et A_3 présentent des bandes d'émission identiques, avec en particulier trois pics fins à 966.6 nm, 1020.3 nm et 1029 nm indiqués par des flèches sur la Figure IV.5. Par contre, les spectres d'émission, résultant d'une excitation dans les bandes B_2 et B_3 sont différents des trois précédents, mais similaires entre eux. Le spectre issu d'une excitation dans B_3 ne débute qu'à 980 nm, en raison du faisceau laser d'excitation à 976.5 nm.

Ceci confirme l'attribution des bandes d'absorption aux deux types d'ions Yb^{3+} et met en évidence les bandes d'émission qui correspondent à chacun d'eux.

Cependant, on peut remarquer que, sur le spectre d'émission des ions de type A, la bande d'émission large, située vers 978 nm et appartenant aux ions Yb^{3+} de type B, est présente (encadrée en jaune sur la figure). Cette bande est particulièrement intense dans le cas d'une excitation à 966.6 nm. Deux hypothèses peuvent être avancées :

- ❖ **La superposition des bandes d'absorption A_3 et B_2 .** En effet, en excitant l'échantillon à 966.6 nm, les deux types d'ions Yb^{3+} sont portés dans l'état excité en même temps. Par conséquent, le spectre d'émission résulte de la superposition des contributions des deux types d'ions Yb^{3+} .
- ❖ **Un transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+} de type A et les ions Yb^{3+} de type B.** Un tel transfert d'énergie serait possible, même à 10K car il y a une bonne concordance entre les niveaux d'énergie des deux types d'ions Yb^{3+} , comme nous le verrons ultérieurement.

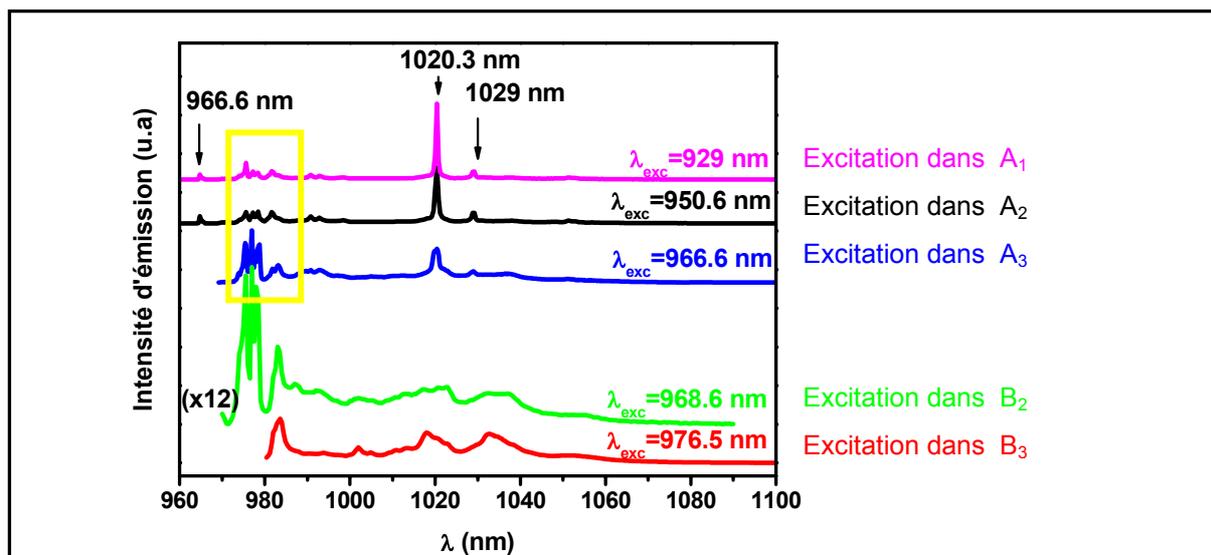


Figure IV.5 : Spectres de fluorescence du monocristal $PbF_2:0.2Yb$, enregistrés à $T=10K$ sous excitation sélective. Les raies pointées correspondent aux raies de fluorescence des ions Yb^{3+} de type A.

Pour conclure, l'excitation sélective des échantillons confirme la présence de deux types d'ions Yb^{3+} dans les monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$:

- ❖ **Les ions Yb^{3+} de type A occupent des sites de symétrie cubique (O_h). Ils sont observés en RPE et présentent des pics fins en absorption et en émission. Leur étude est développée dans le paragraphe suivant.**
- ❖ **Les ions Yb^{3+} de type B ne sont pas détectés par RPE et présentent des bandes larges en optique. Leur origine sera étudiée dans le paragraphe I.1.b.γ.**

I.1.b.β. Etude des ions de type A, en site de symétrie cubique

Nous nous sommes donc, dans un premier temps, intéressés aux ions de type A qui sont des ions Yb^{3+} en site de symétrie cubique.

❖ **Diagramme des niveaux d'énergies des ions de type A**

Selon la théorie des groupes, les ions Yb^{3+} en site de symétrie cubique dans des cristaux de structure fluorine voient leur multiplet fondamental $^2\text{F}_{7/2}$ éclater en trois niveaux Stark, noté Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 et leur premier niveau excité $^2\text{F}_{5/2}$ éclater en deux niveaux Stark Γ'_7 et Γ'_8 . Γ_6 et Γ_7 sont des doublets de Kramers et Γ_8 est un quadruplet.

Il est possible de calculer le facteur g en utilisant la fonction d'onde du niveau Stark fondamental [8]. La valeur du facteur g déterminé par RPE (3.435) indique que le niveau fondamental est le doublet Γ_7 , comme c'est le cas dans CaF_2 [9].

A $T=10\text{K}$, seul le doublet Γ_7 du multiplet fondamental est peuplé. Par conséquent, seules deux bandes d'absorption (du fondamental vers Γ'_7 et Γ'_8) sont attendues pour cette espèce. Or, nous avons attribué trois pics d'absorption A_1 , A_2 et A_3 à des ions Yb^{3+} en symétrie cubique. Comme l'éclatement entre les deux niveaux Stark de l'état excité $^2\text{F}_{5/2}$ est habituellement d'environ 400 cm^{-1} [10], on peut en déduire que les transitions purement électroniques correspondent au pic A_1 (10764 cm^{-1} , 929.2 nm) et au pic A_3 (10346 cm^{-1} , 966.6 nm), tandis que le pic A_2 est une transition vibronique. Le diagramme des niveaux d'énergie correspondant aux ions Yb^{3+} en symétrie cubique est représenté Figure IV.6a. La symétrie et l'ordre des autres niveaux ont été déterminés par Gerasimov *et al.* [2] grâce à des calculs de champ cristallin et se trouvent confirmés expérimentalement ici.

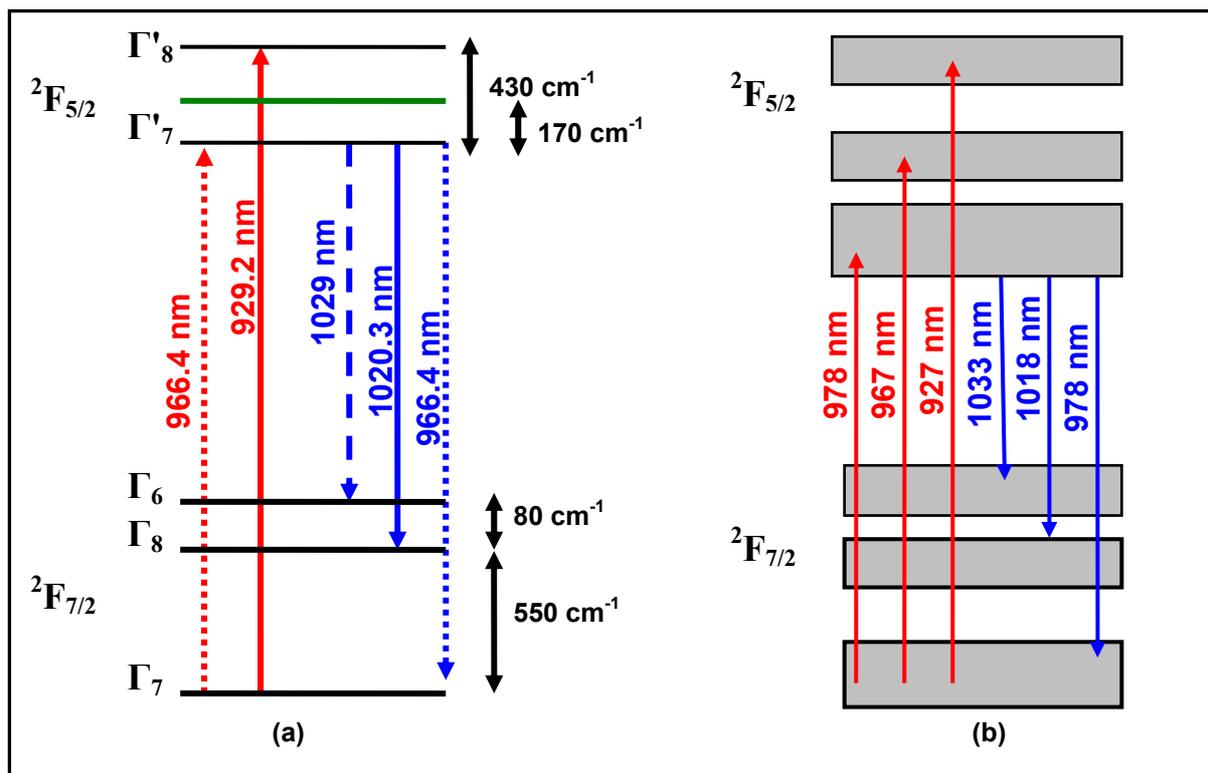


Figure IV.6 : Diagramme de niveaux d'énergie des ions Yb^{3+} (a) de type A (en site de symétrie cubique) (b) de type B. Sur le diagramme des ions de type A, les traits pleins correspondent aux transitions DE-DM, les pointillés aux transitions DM et les tirets aux transitions dipolaires électriques DE. Sur ce diagramme, le niveau représenté en vert est un niveau vibronique.

Sur la figure, le caractère dipolaire électrique (DE) ou/et magnétiques (DM) des transitions optiques est indiqué. Les transitions dipolaires électriques sont interdites en symétrie cubique (centro-symétrique), ce qui explique la très faible intensité d'émission du pic à 1029 nm. Les transitions dipolaires magnétiques sont, quant à elles, permises puisque la règle de sélection ($\Delta J = \pm 1$) est vérifiée ici. Mais, leur intensité est faible car cette interaction est beaucoup moins forte (au moins 100 fois [11]) que l'interaction électrostatique.

❖ Etude des transitions vibroniques

Puisque la raie d'émission à 1020.3 nm est la plus intense, le spectre d'excitation de cette fluorescence, pour le monocristal $\text{PbF}_2 : 0.2\text{Yb}$, a été enregistré à $T=10\text{K}$. Ce spectre, présenté Figure IV.7a, est composé des bandes d'absorption A_1 et A_3 , correspondant aux transitions électroniques observées sur le spectre d'absorption (Figure IV.3a). Il est également constitué de plusieurs autres bandes, correspondant à des répliques vibroniques, associées aux

transitions électroniques. Parmi ces bandes, on retrouve la bande A_2 , très intense, précédemment identifiée sur le spectre d'absorption.

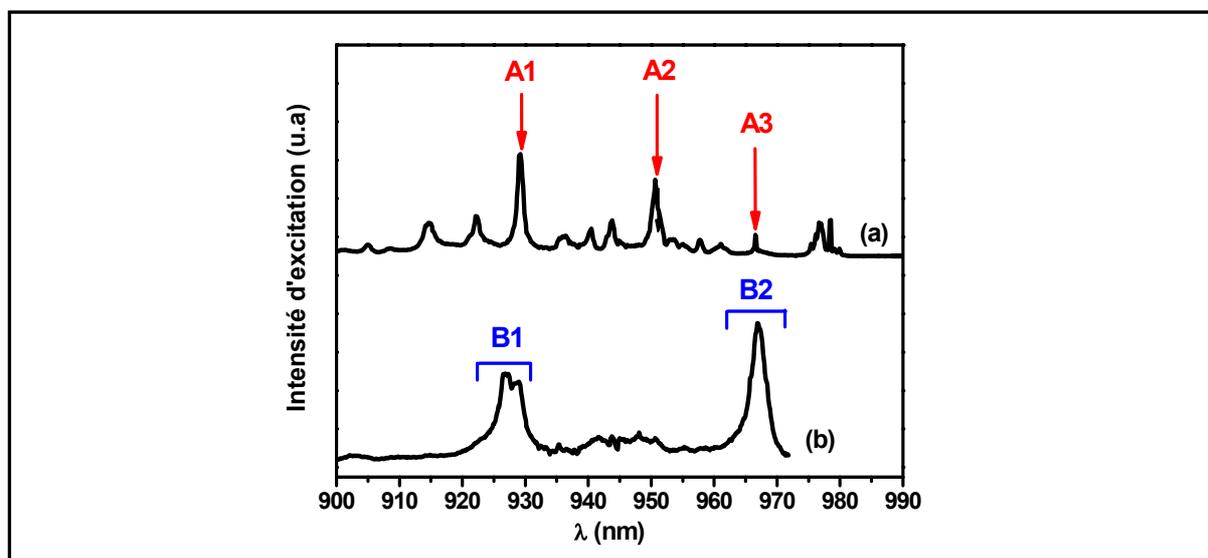


Figure IV.7 : Spectres d'excitation de la fluorescence à (a) 1020.3 nm et à (b) 975.0 nm du monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$, $T=10\text{K}$.

Les fréquences de phonons associées aux ions Yb^{3+} en symétrie cubique sont déterminées d'après la Figure IV.7a et sont reportées dans le Tableau IV.4. D'après le spectre de phonons de $\beta\text{-PbF}_2$ donné dans la littérature [12,13], certaines vibrations, à 105, 250 et 337 cm^{-1} , correspondent aux modes propres de $\beta\text{-PbF}_2$. Seul le phonon de 250 cm^{-1} est un mode actif Raman (T_{2g}) [14]. Les déplacements des atomes correspondant à ces vibrations, décrits par Castiglione *et al.* [15], sont représentés sur la Figure IV.8.

Les autres fréquences de phonons à 54, 78, 170 et 284 cm^{-1} correspondent probablement aux modes propres de vibration d'unités polyédriques contenant un atome d'ytterbium. Ces énergies de phonons sont en assez bon accord avec celles observées par Gerasimov : 55, 77, 175 et 267 cm^{-1} [2]. On peut noter que le couplage électron-phonon associé au phonon d'énergie 170 cm^{-1} est très efficace puisqu'il permet d'observer, sur les spectres d'absorption de $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$, la transition vibronique associée à la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma'_7$ et notée A_2 (Figure IV.3).

Position (nm)	Transition purement électronique	Fréquence de phonons expérimentale (cm ⁻¹)	Fréquence de phonons dans β-PbF ₂ (cm ⁻¹) [12,13]
961.1	Γ ₇ → Γ' ₇ (966.6 nm)	54	-
957.7		92	105
950.6		170	-
943.9		244	250
940.9		284	-
936.1		333	337
922.3	Γ ₇ → Γ' ₈ (929 nm)	78	-
914.6		170	-
908.7		242	250
905.0		285	-
901.1		334	337

Tableau IV.4 : Fréquences de phonons associés aux ions Yb³⁺ de type A dans le monocristal PbF₂:0.2Yb.

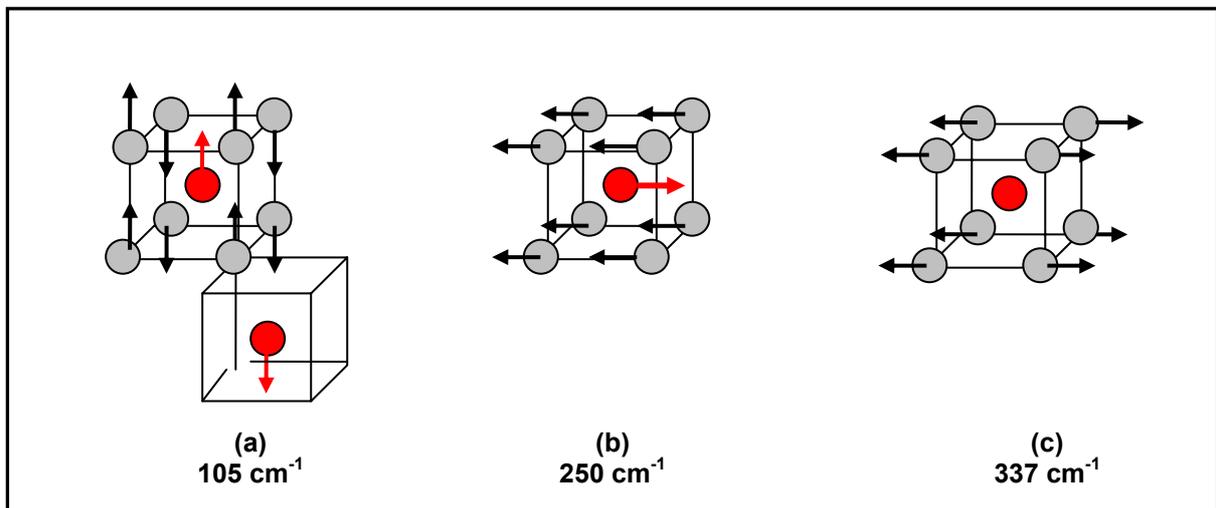


Figure IV.8 : Déplacements des atomes de fluor en gris et de plomb en rouge pour les modes propres de vibration de β-PbF₂, correspondant aux fréquences de phonons (a) 105 cm⁻¹, (b) 250 cm⁻¹ et (c) 337 cm⁻¹.

❖ Spectre de fluorescence coopérative

L'émission coopérative des ions Yb³⁺ qui se situe autour de 500 nm a été étudiée dans le monocristal PbF₂:0.2Yb. Nous nous sommes intéressés à la fluorescence coopérative des ions de type A. Le monocristal PbF₂:2Yb n'a pas pu être utilisé pour cette étude car effectuer une excitation sélective des ions Yb³⁺ en symétrie cubique s'est avéré difficile à cause de la grande proportion d'ions Yb³⁺ de type B. Les spectres d'émission coopérative théoriques $F(E)$, résultant de la convolution d'un spectre d'émission infra-rouge de Yb³⁺ $f(E)$ par lui-même, ont été calculés par l'expression suivante : $F(E) = \int f(E')f(E - E')dE'$ [16].

Le spectre théorique est obtenu par convolution du spectre infra-rouge enregistré sous une excitation à 950.6 nm (dans la raie A_2) avec lui-même. A 950.6 nm, l'absorption des ions Yb^{3+} de type B est négligeable. On peut donc considérer que ce spectre calculé correspond bien au spectre de luminescence coopérative des ions Yb^{3+} de type A. Il est représenté en noir sur la Figure IV.9a. La convolution prédit, en particulier, un pic intense à 510.2 nm, raie correspondant à la somme énergétique de deux photons de 1020.3 nm. Cette raie d'émission étant la plus intense, il est logique que le pic à 510.2 nm soit particulièrement intense.

La fluorescence expérimentale autour de 500 nm, enregistrée sous une excitation de 950.6 nm, est reportée sur la Figure IV.9a en rouge. On n'observe aucune fluorescence coopérative dans ce cas, bien que les conditions expérimentales choisies (puissance du laser Ti:saphir = 2W, détecteur approprié) soient propices à son observation. Deux facteurs peuvent expliquer cette absence de fluorescence :

- ❖ **La distance entre les ions Yb^{3+} .** Rappelons que, en supposant des interactions multipolaires entre les ions Yb^{3+} (tels que dipolaire-dipolaire ou quadrupolaire-dipolaire), la probabilité d'émission coopérative dépend principalement de la distance d entre les ions en interaction et qu'elle décroît quand d croît [17]. Pour garder une symétrie O_h , deux ions Yb^{3+} doivent être distants d'au moins une maille, soit 5.94 Å, ce qui empêche une émission coopérative efficace.
- ❖ **Les règles de sélection.** Puisqu'il s'agit d'ions Yb^{3+} identiques en site de symétrie cubique, l'ensemble est centro-symétrique. Par conséquent, on peut penser que les interactions multipolaires sont nulles, hypothèse proposée par Ovsyankin *et al.* [18].

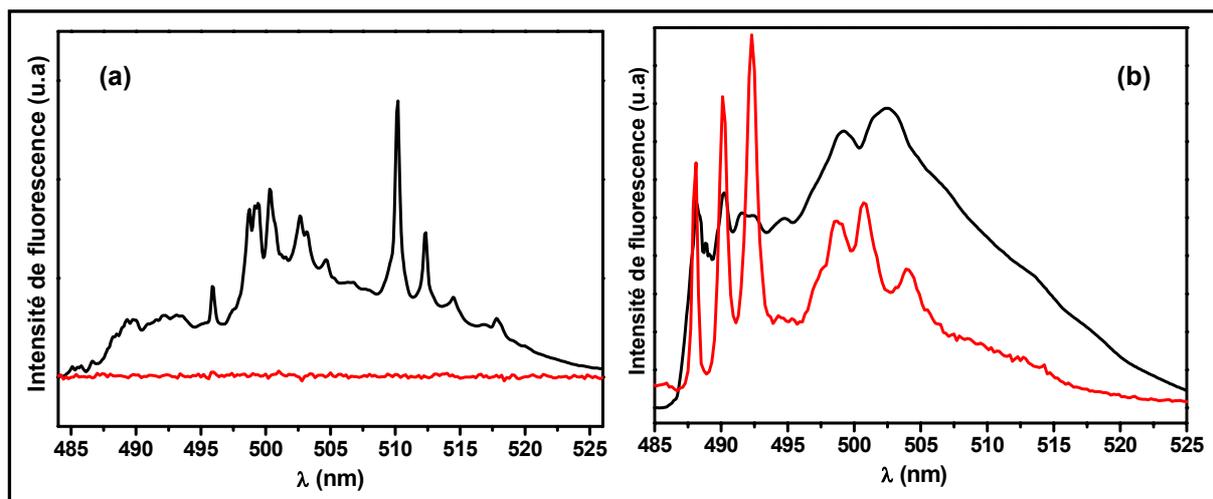


Figure IV.9 : Spectres théoriques et expérimentaux de fluorescence coopérative (a) des ions Yb^{3+} de type A et (b) des ions Yb^{3+} de type B. Les spectres théoriques et expérimentaux sont respectivement tracés en noir et en rouge.

I.1.b.γ. Etude du deuxième type d'ion Yb³⁺

Ayant caractérisé avec précision les ions Yb³⁺ de type A, nous allons à présent nous intéresser aux ions de type B.

La bande d'absorption B₃ attribuée aux ions Yb³⁺ de type B est très intense et domine le spectre d'absorption de β-PbF₂ dopés par 0.2%YbF₃ et par 2%YbF₃. Cette bande a déjà été signalée dans la littérature, dans ce même composé [2], mais aucune interprétation n'en a été donnée. Dans le composé CdF₂ dopé par 0.15% YbF₃, une bande intense et large, similaire à B₃, a également été observée [19]. Les auteurs ont proposé plusieurs hypothèses quant à son origine, dont l'une est l'existence de paires d'ions Yb³⁺.

❖ Diagramme de niveaux d'énergie des ions Yb³⁺ de type B

En utilisant les spectres d'absorption (Figure IV.3) et d'émission (Figure IV.5) précédemment décrits, le diagramme des niveaux d'énergie des ions Yb³⁺ de type B a pu être déterminé. Il est représenté en Figure IV.6b. On voit que le niveau excité ²F_{5/2} éclate en trois niveaux Stark. La levée de dégénérescence est donc maximale, et les niveaux Stark sont des doublets de Kramers. Ceci montre que la symétrie des ions de type B est abaissée par rapport à celle des ions de type A. Pour le multiplet fondamental ²F_{7/2}, seuls trois des quatre doublets de Kramers attendus sont observés expérimentalement. Il est probable que deux niveaux, très proches, ne puissent pas être séparés sur le spectre de fluorescence.

On remarque que les bandes d'absorption et d'émission sont beaucoup plus larges que celles des ions Yb³⁺ de type A, ce qui est matérialisé sur le diagramme des niveaux d'énergie des ions de type B par la largeur des niveaux d'énergie (Figure IV.6b). On note également que, dans les deux monocristaux, la bande B₃ contient trois ou quatre composantes. L'intensité relative de ces composantes varie en fonction de la concentration en Yb³⁺ et les spectres d'émission résultant d'excitation à différentes longueurs d'onde dans la bande B₃ sont légèrement différents. On peut conclure que les ions Yb³⁺ de type B occupent des sites, qui ne sont pas tous équivalents, mais cependant assez voisins. Il existe au moins trois sites de type B différents, expliquant la sous structure de la bande B₃ et l'élargissement des raies, de nature inhomogène.

Le spectre d'excitation de la fluorescence à 975 nm de PbF₂:0.2Yb est reporté sur la figure IV.7b. Les bandes B₁ et B₂, correspondant aux transitions électroniques, apparaissent intenses. Mises à part B₁ et B₂, différentes contributions larges et peu intenses apparaissent entre ces

bandes, indiquant la présence d'un grand nombre de transitions vibroniques. Cependant, il est impossible de déterminer les fréquences individuelles des phonons responsables de ces répliques vibroniques.

❖ Emission coopérative

L'émission coopérative de $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ a été enregistré à $T=10\text{K}$, sous une excitation de 968.6 nm, c'est-à-dire en excitant les ions Yb^{3+} de type B dans la bande B_2 . Le spectre de fluorescence coopérative théorique a été calculé en utilisant le spectre de fluorescence infra-rouge, sous cette même excitation (Figure IV.5). Les spectres théorique et expérimental de la fluorescence coopérative sont représentés sur la Figure IV.9b, respectivement en noir et en rouge.

On peut constater un bon accord entre les deux spectres. Les ions de type B donnent une émission coopérative intense, alors que l'excitation des ions Yb^{3+} dans des sites de symétrie cubique n'en donnait aucune.

❖ Attribution des ions Yb^{3+} de type B

Il a été démontré à de multiples reprises et par différentes techniques [20,21,22] la présence de dimères ou clusters de terres rares dans les composés de type fluorure MF_2 ($M=\text{Pb}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) dopés, même pour des dopages très faibles, de l'ordre de 0.01% [23]. Plusieurs modèles de clusters, basés sur des études EXAFS et de diffusion de neutrons, ont été proposées [24]. Le modèle qui semble le plus proche de la réalité est un cluster de type Ln_6F_{37} [25], constitué d'ions Ln^{3+} , d'ions fluor réguliers et interstitiels, et de lacunes. Ce cluster est représenté en Figure IV.10.

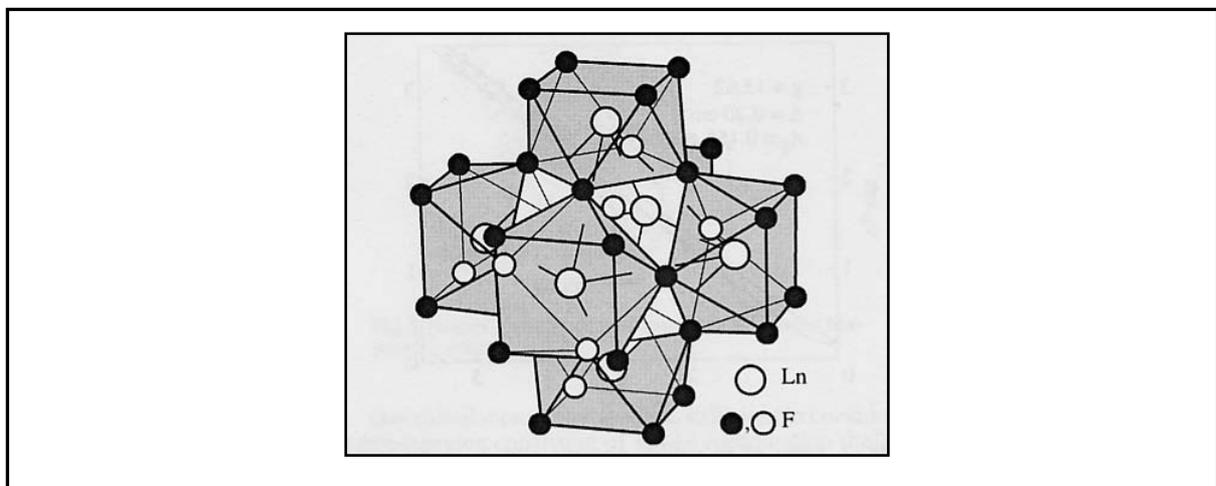


Figure IV.10 : Représentation du cluster Ln_6F_{37} [26].

Ceci nous conduit à proposer d'attribuer les spectres de B à des clusters tels que l'hexamère Yb_6F_{37} . En effet, nous avons démontré que les ions Yb^{3+} de type B étaient fortement favorisés pour de forts taux de dopage, comme on peut s'y attendre pour des clusters. D'après les informations structurales disponibles sur les clusters [24], la symétrie des ions Yb^{3+} serait approximativement tétragonale [25], ce qui est en accord avec le diagramme de niveaux d'énergie présenté précédemment. De plus, au vu de la complexité du cluster, les ions Yb^{3+} n'ont pas exactement le même environnement et il est probable que de légères distorsions par rapport à la symétrie tétragonale entraînent un léger décalage de niveaux d'énergie, ce qui expliquerait la structure complexe de la bande B_3 et plus généralement la largeur élevée des raies. Enfin, l'émission coopérative observée pour les ions de type B implique que ces ions sont suffisamment proches pour donner une émission coopérative. Dans ces clusters, la distance entre ions Yb est d'environ 3 Å [27]. Cette valeur est suffisamment faible pour que l'émission coopérative soit observée. Rappelons que pour des ions Yb^{3+} isolés en symétrie cubique, la distance Yb-Yb est de l'ordre de 6 Å et que dans ce cas aucune émission coopérative n'est observée.

❖ **Corrélation avec l'étude RPE**

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude par RPE standard des monocristaux $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ et $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$ n'a mis en évidence que des ions Yb^{3+} isolés de symétrie cubique. Dans une étude de CaF_2 dopé par Yb^{3+} , les clusters d' Yb^{3+} n'ont pas, non plus, été observés par RPE standard. Par contre, ils ont été mis en évidence grâce à la détection optique de la RPE [28,29]. En effet, dans ces clusters, il a été démontré par des calculs de champ cristallin, que le fort champ tétragonal que subit chaque ion conduisait à un doublet de Kramers fondamental caractérisé quasiment purement par $|\pm M_J\rangle = |\pm 7/2\rangle$. Le champ magnétique B_0 lève la dégénérescence entre les deux composantes du doublet de Kramers, mais, comme $|\Delta M_J| = 7$, la transition RPE ne peut avoir lieu (il faudrait $|\Delta M_J| = 1$ pour respecter la règle de sélection des transitions dipolaires magnétiques). Par conséquent, les transitions RPE des ions Yb^{3+} formant des clusters sont quasiment interdites et donc indétectables par RPE standard. Par contre, dans le cas d'une détection optique de la RPE, il est possible de les détecter en utilisant le dichroïsme circulaire magnétique [28].

1.1.b.δ. Comparaison des propriétés optiques de ces deux types d' Yb^{3+}

Comme nous l'avons montré au §1.1.b.α de ce chapitre, le monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ contient 61% d' Yb^{3+} de type A et 39 % d' Yb^{3+} de type B. Sur le spectre d'absorption de ce

composé (Figure IV.3), on constate que la raie qui domine est la bande B₃, attribuée aux ions de type B. Ce sont donc les ions de type B, minoritaires, qui dominent le spectre.

Connaissant la proportion d'ions Yb³⁺ de type A et B, il est alors possible de calculer la section efficace d'absorption σ de chaque espèce, d'après le spectre d'absorption (Figure IV.4). On obtient : $\sigma_{A3} = 1.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pour la raie d'absorption A₃ et $\sigma_{B3} = 10.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pour la composante dominante de la bande B₃. Lors du calcul de σ_{B3} , nous avons supposé que la proportion d'ions Yb³⁺ absorbant dans chacune des composantes de B₃ était proportionnelle à l'aire de cette composante.

La différence entre les sections efficaces d'absorption σ_{A3} et σ_{B3} vient du caractère centro-symétrique des ions Yb³⁺ en symétrie cubique. Cette centro-symétrie interdit les transitions optiques dipolaires électriques. La transition est donc purement dipolaire magnétique, ce qui implique une section efficace d'absorption σ_{A3} faible. Au contraire, la section efficace d'absorption des clusters est plus élevée car la symétrie est plus basse (tétraгонаle) et permet les transitions dipolaires électriques.

Ainsi, dans β -PbF₂, la contribution des clusters à l'émission et à l'absorption est très majoritaire. On peut penser que ce sont les clusters d'ytterbium qui sont responsables des propriétés optiques intéressantes démontrées dans des matériaux de structure fluorine activés par les ions Yb³⁺, tels que les monocristaux de CaF₂ dopés Yb³⁺ [30,31].

I.2. Verres monodopés par YbF₃

Connaissant les propriétés des monocristaux de PbF₂:Yb, nous avons pu procéder à l'étude des vitrocéramiques monodopées par Yb³⁺, et tout d'abord des verres parents. Deux verres ont été étudiés : l'un (GP22F+0.05Yb) est très peu concentré en Yb³⁺, et le second (GPF+3Yb) l'est 60 fois plus. Nous allons présenter ci-après l'étude par RPE, puis spectroscopie optique de ces deux verres.

I.2.a. Spectroscopie RPE

Les spectres RPE des verres GP22F+0.05Yb (Figure IV.11a) et GPF+3Yb ont été enregistrés à $T=10\text{K}$, température convenable pour permettre l'observation du signal de Yb³⁺.

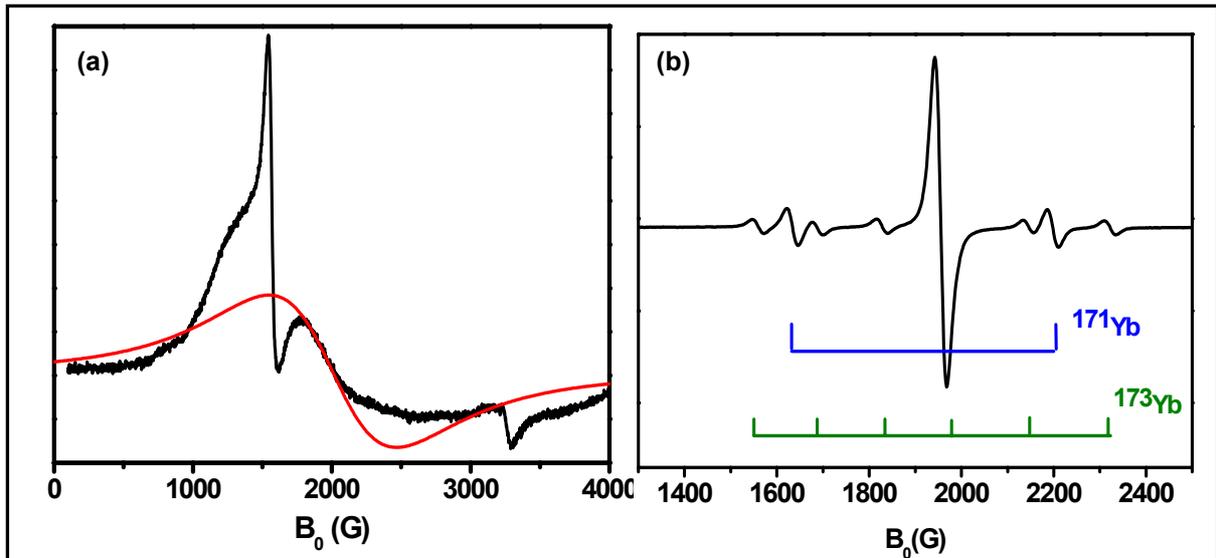


Figure IV.11 : Spectres RPE (a) du verre GP22F+0.05Yb, (b) de la vitrocéramique GP22FV+0.05Yb. $T=10K$, $\nu=9.40$ GHz.

Ce spectre est composé d'une bande large située entre 0 et 4000G, sur laquelle sont superposés des pics plus fins. Lors d'une remontée en température, la bande large disparaît au-dessus de 50K tandis que ces pics fins restent visibles, ce qui signifie qu'ils ne sont pas caractéristiques des ions Yb^{3+} . D'après la littérature [32], ces pics sont attribuables aux composantes parallèle et perpendiculaire de l'ion paramagnétique Fe^{3+} ($g_{\parallel}=2.03$ et $g_{\perp}=4.28$). Des ions Fe^{3+} ont été introduits involontairement au cours de la synthèse du verre (probablement en impureté dans GeO_2).

La raie large observée à $T=10K$ sur le spectre du verre GP22F+0.05Yb (Figure IV.11a) diminue en intensité et s'élargit à mesure que la température remonte. Cette raie disparaît complètement à $T=50K$. Ce comportement est caractéristique d'une espèce paramagnétique avec un temps de relaxation T_1 très court [5], il s'agit donc du signal RPE de Yb^{3+} dans le verre. L'absence de déformation de la raie au cours de la remontée en température prouve qu'il n'y a qu'un seul type d'ions Yb^{3+} détectable dans le verre. En effet, si différents types d'ions Yb^{3+} étaient présents, il est probable qu'ils auraient eu des temps de relaxation différents, et par conséquent, des comportements différents à la remontée en température.

Le signal des ions Yb^{3+} est obtenu par soustraction du signal du fer et est représenté en rouge sur la Figure IV.11a. Le signal est centré à $g=3.34 \pm 0.05$, avec une largeur de raie de 920 G. Ce signal correspond à un type d'ions Yb^{3+} dans des environnements variés, d'où l'élargissement inhomogène important. L'absence de composantes parallèle et perpendiculaire

indique l'existence d'un site de haute symétrie pour les ions Yb^{3+} dans le verre. On peut remarquer que le facteur g est proche du facteur g des ions Yb^{3+} en site cubique dans des monocristaux $\beta\text{-PbF}_2$. D'après la symétrie de la raie et cette valeur de g , on peut penser que, même dans le verre, les ions Yb^{3+} sont dans un environnement proche de celui des ions Yb^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ et proche d'une symétrie moyenne cubique, avec une forte distribution au vu de la largeur de raie [33].

Le spectre RPE du verre GPF+3Yb est similaire à celui du verre GP22F+0.05Yb, mais plus large (largeur pic à pic de 1150G au lieu de 920G) et beaucoup plus intense de sorte que le signal parasite du Fe^{3+} n'est plus visible à 10K.

I.2.b. Spectroscopie optique

Le spectre d'absorption du verre GPF+3Yb, enregistré à $T=10\text{K}$, est présenté sur Figure IV.12. Malgré un élargissement inhomogène habituel dans les verres, on peut observer des pics d'absorption similaires aux bandes B trouvées dans les monocristaux $\beta\text{-PbF}_2$ (Figure IV.3). Ceci indique la présence, dans le verre, d'ions Yb^{3+} dans un environnement proche de celui des ions Yb^{3+} de type B décrits dans les monocristaux, c'est-à-dire des ions formant des clusters.

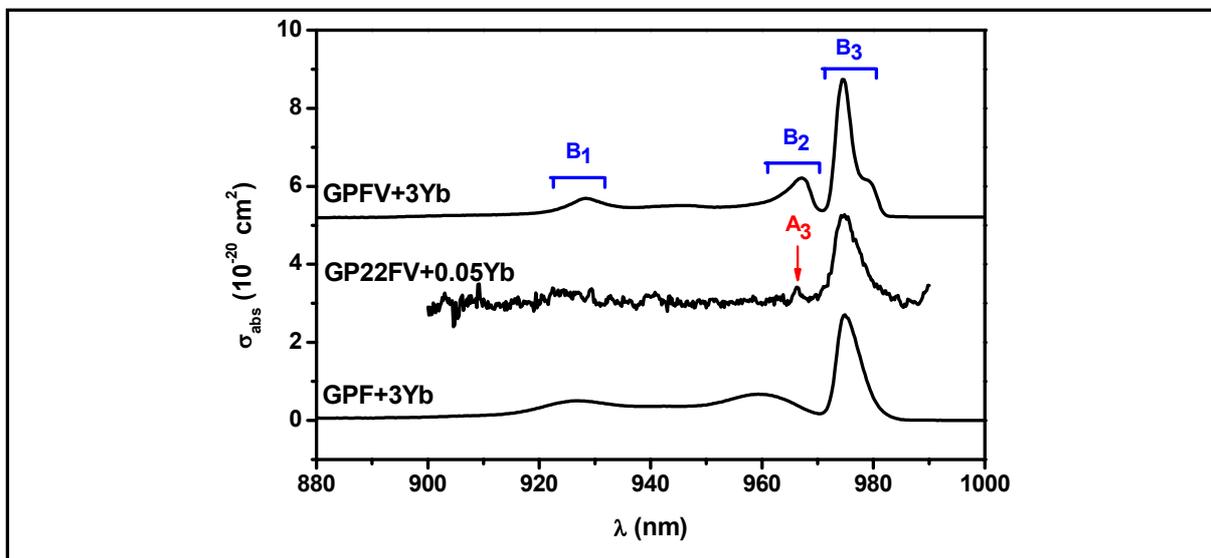


Figure IV.12 : Spectres d'absorption à $T=10\text{K}$ du verre GPF+3Yb, de la vitrocéramique GPFV+3Yb et de la vitrocéramique GP22F+0.05Yb.

Les ions Yb^{3+} détectés par RPE et qui sont dans un environnement de symétrie quasi-cubique ne sont pas visibles sur le spectre d'absorption du verre. Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer ceci :

- ❖ leur section efficace d'absorption est plus faible que celles des ions de type B
- ❖ la concentration en Yb^{3+} de type A est faible. En effet, nous avons vu précédemment que dans un monocristal dopé à 2% le type B était déjà fortement favorisé, dans le verre dopé à 3%, les ions Yb^{3+} de type B doivent être largement majoritaires.

La RPE et les observations optiques mettent en évidence la présence de deux types d'ions Yb^{3+} dans le verre :

- **des ions Yb^{3+} détectables par RPE, mais non par absorption optique, situés dans un environnement proche de la symétrie cubique trouvée dans les monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$.**
- **des ions Yb^{3+} proches des ions Yb^{3+} de type B trouvés dans les monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ responsables de l'absorption optique et non détectables en RPE.**

Ceci révèle que, dans le verre, les ions Yb^{3+} sont déjà dans des environnements fluorés proches de ceux trouvés dans les monocristaux, et comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant (§ I.3), proches de ceux qu'ils auront dans les vitrocéramiques.

Cette conclusion peut être corrélée à des résultats obtenus précédemment par M. Mortier. Il a étudié des verres GPF dopés par différents composés contenant de l'erbium (ErF_3 , ErOF et Er_2O_3) et a montré que le pouvoir nucléant des différents précurseurs à base d' Er^{3+} était différent. Seul ErF_3 est un agent nucléant pour la phase $\beta\text{-PbF}_2$ [34]. De plus, il a démontré que la durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} dans le verre variait selon le précurseur [35] : elle est plus grande quand le précurseur est ErF_3 que lorsqu'il s'agit de Er_2O_3 . M. Mortier avait donc postulé qu'il y avait un effet de mémoire de l'environnement Er^{3+} et que, dans le verre dopé ErF_3 , les ions Er^{3+} gardaient leur environnement fluoré initial. Cette hypothèse se trouve vérifiée ici.

I.3. Vitrocéramiques monodopées par YbF₃

Les verres GP22F+0.05Yb et GPF+3Yb ont été recuits pour former des vitrocéramiques. Ces deux vitrocéramiques ont été également étudiées par RPE et spectroscopie optique après avoir été caractérisées du point de vue structural.

Les caractéristiques de la vitrocéramique GPFV+3Yb ont déjà été présentées dans le chapitre III. Nous avons montré que cette vitrocéramique contenait des cristallites de 13 ± 1 nm, formées d'une solution solide $Pb_{1-y}Yb_yF_{2+y}$, avec un paramètre de maille $a=5.780 \pm 0.005$ Å. Comme seuls deux monocristaux peu dopés par YbF₃ (0.2% et 2%) ont été élaborés, il était impossible de déterminer une loi de variation du paramètre de maille en fonction du dopage en Yb³⁺, comme nous l'avons fait pour Er³⁺ au Chapitre III, § I.2. Cependant, comme Yb³⁺ a une taille quasiment identique à Er³⁺*, nous avons utilisé la loi déterminée pour les ions Er³⁺ ($a(\text{Å})= 5.940-0.645x$ (Eq.III.1)). Nous en avons déduit que les cristallites de la vitrocéramique GPFV+3Yb contenaient 25 ± 1 % d'ions Yb³⁺, ce qui reflète un fort taux de ségrégation des ions Yb³⁺ dans les cristallites (de l'ordre de 85%). D'après ce calcul, il resterait 15% des ions Yb³⁺ dans le verre.

Le verre GP22F+0.05Yb, recuit pendant 10h à 360°C, conduit également à la formation d'une vitrocéramique dont la taille des cristallites de $Pb_{1-y}Yb_yF_{2+y}$ est de 26 ± 1 nm. Le paramètre de maille a des cristallites de cette vitrocéramique est de $a_{cristallites}=5.920 \pm 0.005$ Å. A titre de comparaison, celui-ci est de 5.930 ± 0.005 Å dans le monocristal PbF₂:0.2Yb. D'après l'équation Eq.III.1, la teneur en Yb³⁺ dans les cristallites est de $0.30 \pm 0.08\%$, indiquant une ségrégation totale des ions Yb³⁺.

Forts de ces connaissances structurales, nous avons étudié les propriétés spectroscopiques de ces deux vitrocéramiques.

I.3.a. Spectroscopie RPE

Le spectre RPE de la vitrocéramique GP22FV+0.05Yb a été enregistré à $T=10K$ et est présenté Figure IV.11b. On peut noter que la bande large qui caractérisait les ions Yb³⁺ dans le verre a disparu, prouvant le changement d'environnement des ions Yb³⁺ après la dévitrification. La largeur de raie du signal de la vitrocéramique est de 26G, ce qui est

* $r(Yb^{3+})=1.12\text{Å}$ et $r(Er^{3+})=1.14\text{Å}$

beaucoup plus faible que dans le verre (920G). Cette réduction de la largeur inhomogène des raies témoigne de l'incorporation des ions Yb^{3+} dans un environnement cristallin bien défini. L'étude RPE met donc en évidence la ségrégation totale des ions Yb^{3+} dans les cristallites des vitrocéramiques, corroborant les résultats de DRX.

Comme la vitrocéramique est constituée de nombreuses cristallites orientées aléatoirement dans la matrice vitreuse, une symétrie axiale aurait donné un spectre de poudre, avec des composantes parallèle et perpendiculaire [5]. Or, le spectre RPE, composé d'une raie centrale intense et de satellites hyperfins, reflète une symétrie cubique. Le facteur g et les constantes hyperfines sont identiques à celles trouvées pour les ions Yb^{3+} dans les monocristaux. Ceci indique que les ions Yb^{3+} sont en symétrie cubique (O_h) dans les cristallites de PbF_2 dans les vitrocéramiques, comme dans les monocristaux.

Le spectre RPE de la vitrocéramique GPFV+3Yb a également été enregistré dans les mêmes conditions. Il est constitué d'une large bande (largeur de raie de 900G) centrée sur $g=3.38$ et aucun satellite hyperfin n'est visible. Cette bande large reflète la présence de fortes interactions dipolaires entre les ions Yb^{3+} [4], indiquant une forte concentration locale d'ions Yb^{3+} .

I.3.b. Spectroscopie optique

Les propriétés optiques de ces deux vitrocéramiques (GP22FV+0.05Yb et GPFV+3Yb) ont été étudiées. Leurs spectres d'absorption sont présentés Figure IV.12.

Le spectre d'absorption de GP22FV+0.05Yb présente un mauvais rapport signal/bruit, mais la faible concentration d'ions Yb^{3+} dans le matériau (0.05%) ne nous a pas permis d'obtenir un spectre de meilleure qualité. A 966.6 nm, un pic fin et peu intense est détecté. Il est similaire à la bande A_3 mise en évidence dans les monocristaux, ce qui montre la présence d'ions Yb^{3+} en site de symétrie cubique, en accord avec les résultats RPE. Ce spectre est également composé d'une bande large à 978 nm, similaire à la bande B_3 trouvée dans les monocristaux, indiquant la présence de clusters d'ions Yb^{3+} dans les cristallites des vitrocéramiques. Ceci est confirmé par l'enregistrement du spectre d'émission coopérative de la vitrocéramique GP22FV+0.05Yb (Figure IV.13) en excitant à 968.6 nm. Le spectre d'émission coopérative de GP22FV+0.05Yb est similaire à celui obtenu en excitant le monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Yb}$ à 968.6 nm (déjà présenté Figure IV.9b et reporté ici pour comparaison). Nous avons montré que les clusters d'ytterbium, probablement des unités hexamériques, étaient responsables de cette émission coopérative.

Ainsi, dans la vitrocéramique GP22FV+0.05Yb, comme dans les monocristaux Yb:PbF₂, il y a deux types d'ions Yb³⁺ : des ions Yb³⁺ dans des sites de symétrie cubique, et des ions Yb³⁺ formant des clusters.

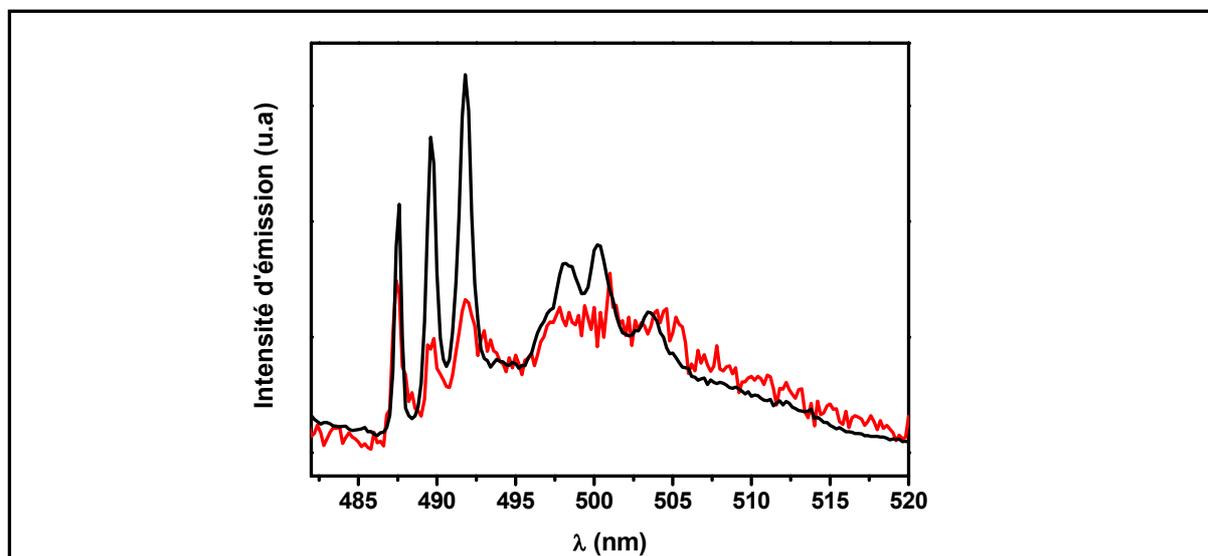


Figure IV.13 : Spectres de fluorescence coopérative de Yb³⁺ dans la vitrocéramique GP22FV+0.05Yb (en rouge) et du monocristal PbF₂:0.2Yb (en noir), $\lambda_{excitation}=968.6$ nm.

Le spectre d'absorption de la vitrocéramique GPFV+3Yb (Figure IV.12) est constitué d'une bande large et intense centrée à 978 nm, suivi de deux bandes larges mais moins intenses à 967 et 927 nm. Ces bandes d'absorption sont identiques respectivement aux bandes B₁, B₂ et B₃ trouvées dans les monocristaux Yb:PbF₂. Comme aucune autre bande n'est observée, on peut penser que dans la vitrocéramique GPFV+3Yb les ions Yb³⁺ forment exclusivement des clusters, ce qui est logique vu la très forte concentration locale des ions Yb³⁺.

La RPE des vitrocéramiques permet de mettre en évidence la ségrégation des ions Yb³⁺ dans les cristallites après dévitrification, comme l'a montré la diffraction des rayons X. Dans les vitrocéramiques, comme dans les monocristaux, il y a deux types d'ions Yb³⁺ :

- ceux qui occupent un site de symétrie cubique,
- ceux qui forment des clusters.

La proportion de clusters croît à mesure que la concentration en Yb³⁺ augmente.

Les propriétés optiques des vitrocéramiques sont similaires à celles des monocristaux. Par conséquent, les vitrocéramiques sont potentiellement intéressantes pour des applications lasers, au même titre que les monocristaux, tout en présentant une synthèse beaucoup plus simple.

II. Caractéristiques spectroscopiques des matériaux mono-dopés par ErF₃.

Les propriétés spectroscopiques des matériaux dopés ErF₃ sont présentées dans cette deuxième partie. De la même manière que pour les matériaux dopés YbF₃, une étude par RPE et par spectroscopie optique des monocristaux a été réalisée, suivie de l'étude des verres et vitrocéramiques.

II.1. Etude des monocristaux de β-PbF₂ dopés ErF₃

Les monocristaux β-PbF₂:xEr avec x= [0.02, 0.2, 2, 9, 20] ont été étudiés.

II.1.a. Etude par spectroscopie RPE

En RPE, les monocristaux les plus dilués, soit PbF₂:0.02Er, PbF₂:0.2Er et PbF₂:2Er, ont été étudiés car les autres monocristaux sont trop concentrés en Er³⁺ pour que le signal de ces ions puisse être exploité en RPE.

II.1.a.a. Signal RPE de Er³⁺ dans β-PbF₂

Le signal RPE des ions Er³⁺ dans les monocristaux de β-PbF₂ a été observé de 4K jusqu'à 30K, puisque, comme les ions Yb³⁺, les ions Er³⁺ ont un temps de relaxation spin-réseau T_1 très court [5]. Le signal de Er³⁺ disparaît même à plus basse température que le signal de Yb³⁺, ce qui signifie que $T_1(\text{Er}^{3+})$ est plus court que $T_1(\text{Yb}^{3+})$. Si on considère que la relaxation se fait exclusivement par un mécanisme d'Orbach, cela signifie que, dans les monocristaux, l'écart d'énergie entre le doublet de Kramers fondamental et le premier doublet excité (noté ΔE dans le Chapitre II, § V.3.d) est plus faible dans Er³⁺ que dans Yb³⁺. Ceci est vérifié par optique puisque, d'après la Figure IV.6, $\Delta E(\text{Yb}^{3+})=550 \text{ cm}^{-1}$ et d'après Mho *et al.* [36], $\Delta E(\text{Er}^{3+})=60 \text{ cm}^{-1}$, pour des ions en symétrie cubique.

Le monocristal PbF₂:0.02Er, placé dans la cavité RPE, a subi une rotation dans le plan (110). Quelle que soit l'orientation du champ magnétique par rapport au cristal, les spectres RPE sont identiques, reflétant l'occupation de sites de symétrie cubique par les ions Er³⁺.

Le spectre RPE du monocristal PbF₂:0.02Er est présenté sur la Figure IV.14a. Il est caractérisé par une raie centrale, correspondant aux isotopes de spin nucléaires nuls de Er³⁺ et située à $g_{\text{cub}}= 6.829 \pm 0.005$, et par des satellites hyperfins, correspondant à l'isotope ¹⁶⁷Er de spin nucléaire $I=7/2$ et d'abondance naturelle 23 %. Sept satellites sont observés et un huitième est compris dans la raie centrale intense, ce qui donne les $2I+1$ raies hyperfines attendues, comme indiqué sur la Figure IV.14a. L'espacement entre deux raies hyperfines

consécutives croit des champs faibles vers les champs forts en raison des effets dus à la contribution du second ordre (en M_I^2) [5]. La constante hyperfine A est calculée : $|A(^{167}\text{Er})| = 234 (\pm 1) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs de g_{cub} et A sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature dans des composés iso-structuraux de $\beta\text{-PbF}_2$ [37,38] et rappelées au Chapitre II, § V.2.a (Tableau II.5).

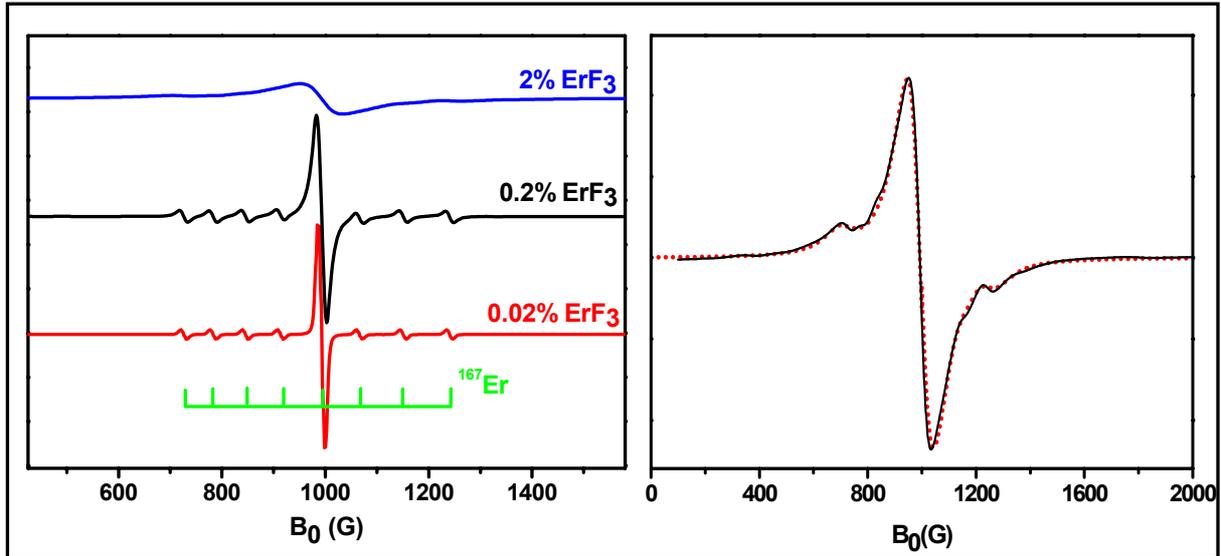


Figure IV.14 : (a) Spectres RPE des monocristaux $\beta\text{-PbF}_2:x\text{ErF}_3$, $x=0.02$, 0.2 et 2 , $T=10\text{K}$. (b) Spectre RPE de $\text{PbF}_2:2\text{Er}$. La déconvolution de ce signal par une somme de fonctions lorentziennes est représenté en pointillés.

Les spectres RPE des monocristaux $\text{PbF}_2:0.2\text{Er}$ et $\text{PbF}_2:2\text{Er}$ sont également présentés Figure IV.14a. Quelle que soit l'orientation de B_0 par rapport aux cristaux, les spectres RPE sont isotropes, ce qui indique que les ions Er^{3+} occupent également des sites de symétrie cubique (O_h). Comme aucune raie supplémentaire n'est observée, il semble que les ions Er^{3+} soient exclusivement en site de symétrie cubique.

On peut constater que, lorsque la concentration en ErF_3 augmente, les raies s'élargissent. Ceci témoigne de la présence d'interactions dipolaires magnétiques entre ions Er^{3+} . Pour étudier cet élargissement, nous avons déconvolué les raies par des dérivées de fonctions gaussiennes ou lorentziennes. En effet, les raies RPE, d'intensité H , peuvent être modélisées par des sommes de dérivées de fonctions gaussiennes ou lorentziennes, respectivement

$$H = \sum_i \frac{H_i (x - x_{ci})}{\sigma_i^3} \exp\left(\frac{-2(x - x_{ci})^2}{\sigma_i^2}\right) \quad \text{et} \quad H = \sum_i H_i w_i \frac{(x - x_{ci})}{((x - x_{ci})^2 + w_i^2)^2}, \quad \text{où } H_i \text{ est}$$

l'intensité de la raie i , x_{ci} est sa position, σ_i vaut deux fois sa largeur pic-à-pic et w_i est sa

largeur à mi-hauteur. La relation entre σ_i et w_i est $w_i = \sigma_i \sqrt{2 \ln(2)}$. Les caractéristiques des signaux RPE sont répertoriées dans le Tableau IV.5.

Monocristal	Fonctions de déconvolution	Largeur de raie w	$\frac{(H \times w^2)_{raie\ centrale}}{(H \times w^2)_{satellite}}$
PbF₂:0.02Er	Gaussienne	$w(\text{raie centrale}) = 15\text{ G}$ $w(\text{satellite}) = 15\text{ G}$	26
PbF₂:0.2Er	Lorentzienne	$w(\text{raie centrale}) = 14\text{ G}$ $w(\text{satellite}) = 15\text{ G}$	27
PbF₂:2Er	Lorentzienne	$w(\text{raie centrale}) = 80\text{ G}$ $w(\text{satellite}) = 82\text{ G}$	21

Tableau IV.5: Caractéristiques des raies RPE selon la concentration en ErF_3 dans les monocristaux.

- ❖ Le signal du monocristal $PbF_2:0.02Er$, le plus dilué, est modélisée par une somme de dérivées de fonction gaussienne. Ceci traduit un élargissement inhomogène des raies, mais l'absence d'interactions d'échange entre les ions Er^{3+} .

Les signaux des monocristaux $PbF_2:0.2Er$ et $PbF_2:2Er$ nécessitent l'utilisation de dérivées de lorentziennes, reflétant la présence d'interactions d'échange magnétique dans ces matériaux. L'augmentation de la concentration dans ces deux monocristaux conduit à un élargissement des pics de 14 G à 80 G pour la raie centrale, en raison d'interactions entre Er^{3+} (dipôle-dipôle ou d'échange magnétiques) plus fortes.

- ❖ Dans le monocristal $PbF_2:2Er$, l'élargissement est tel qu'il devient impossible d'observer les satellites hyperfins. La déconvolution par des dérivées de fonctions lorentziennes permet de calculer la constante de couplage hyperfin $|A(^{167}Er)| = 234 (\pm 1) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, ce qui est bien cohérent avec les calculs précédemment réalisés sur les monocristaux moins concentrés.

Dans ce dernier cas, on peut remarquer que l'élargissement des raies est plus grand que dans le monocristal $PbF_2:2Yb$ de même teneur en lanthanides pour lequel la structure hyperfine était encore visible (Figure IV.1). En fait, la largeur des raies w dépend du nombre quantique J [1]. Ainsi, on peut écrire que, pour une concentration donnée en Ln^{3+} ,

$$\frac{w(Er^{3+})}{w(Yb^{3+})} = \sqrt{\frac{J(J+1)}{J'(J'+1)}}, \text{ avec } J=15/2 \text{ pour } Er^{3+} \text{ et } J'=7/2 \text{ pour } Yb^{3+}. \text{ Ainsi, } \frac{w(Er^{3+})}{w(Yb^{3+})} \sim 2.$$

Pour une concentration en Ln^{3+} donnée, les raies RPE de Yb^{3+} doivent être deux fois plus

finies que celles de Er^{3+} . Expérimentalement, on trouve un rapport 2.4. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le nombre d'ions Ln^{3+} responsables de ce signal RPE n'est pas forcément totalement identique dans $\text{PbF}_2:2\text{Er}$ et dans $\text{PbF}_2:2\text{Yb}$. En effet, au moins pour Yb^{3+} , on sait que l'on ne détecte qu'une fraction des ions par RPE.

- ❖ Le rapport $\frac{(H \times w^2)_{\text{raie centrale}}}{(H \times w^2)_{\text{satellite}}}$ est de 26 environ pour les monocristaux $\text{PbF}_2:0.02\text{Er}$ et $\text{PbF}_2:0.2\text{Er}$. On attend un rapport de 26.8, ce qui correspond aux rapports des abondances relatives des différents isotopes puisque l'isotope ^{167}Er de spin nucléaire non nul a une abondance naturelle de 23%, répartie sur huit satellites. Il y a donc un bon accord entre les valeurs attendue et expérimentale, ce qui confirme l'attribution du spectre à Er^{3+} . Ce rapport est un peu plus faible pour le monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Er}$, probablement à cause d'une saturation du signal.

II.1.a.β. Proportion relative d'ions Er^{3+}

La proportion relative des ions Er^{3+} détectés par RPE a été réalisée en intégrant deux fois le signal RPE dans les monocristaux $\text{PbF}_2:x\text{Er}$ ($x=0.02, 0.2, 2$). Les résultats de cette quantification sont reportés en noir sur la Figure IV.15, l'échelle des ordonnées étant arbitraire. Nous avons également représenté en rouge les valeurs attendues. Pour cela, nous avons supposé que tous les ions Er^{3+} dans le cristal $\text{PbF}_2:0.02$ étaient détectés. Dans ces conditions, la quantité d'ions Er^{3+} dans $\text{PbF}_2:0.2\text{Er}$ est 10 fois élevée et celle dans $\text{PbF}_2:2\text{Er}$ est 100 fois.

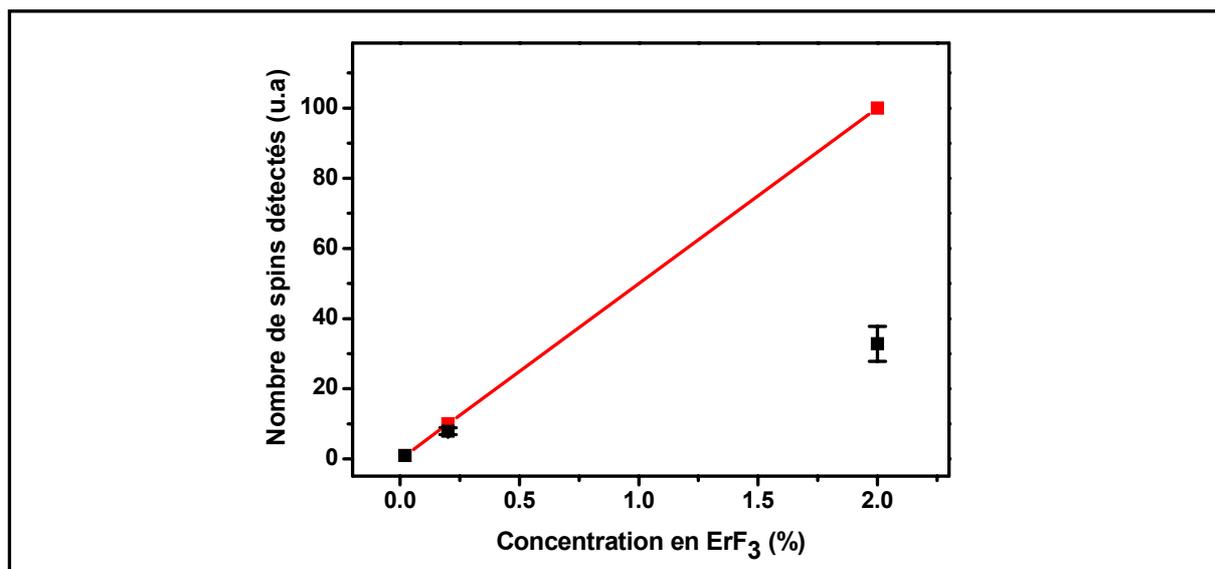


Figure IV.15 : En noir, évolution du nombre de spins détectés par RPE en fonction de la concentration en ErF_3 théorique. En rouge est représentée l'évolution théorique.

Le rapport R_1 , défini par $R_1 = \frac{[Er^{3+}] \text{ dans } (PbF_2 : 0.2ErF_3)}{[Er^{3+}] \text{ dans } (PbF_2 : 0.02ErF_3)}$, est expérimentalement de 8 ± 1 ,

tandis que la valeur attendue est $R_1=10$. Il y a un assez bon accord avec la valeur attendue, ce qui conduit à penser que, dans ces deux monocristaux, la plupart des ions Er^{3+} sont détectés par RPE.

Le rapport R_2 , défini par $R_2 = \frac{[Er^{3+}] \text{ dans } (PbF_2 : 2ErF_3)}{[Er^{3+}] \text{ dans } (PbF_2 : 0.2ErF_3)}$, est de 4 ± 1 expérimentalement,

contre 10 attendu théoriquement. Cela signifie que, dans le composé $PbF_2:2Er$, tous les ions Er^{3+} ne sont pas détectés. En faisant le parallèle avec l'étude relative à Yb^{3+} présentée dans le § I de ce chapitre, il est probable que dans le composé $PbF_2:2Er$, les ions Er^{3+} forment des clusters de type Er_6F_{37} , donnant un doublet de Kramers fondamental caractérisé par $| \pm M_J \rangle = | \pm 15/2 \rangle$ [25]. Ceci les rend indétectables par RPE classique.

Ainsi, à faible dopage, les ions Er^{3+} sont isolés et occupent essentiellement des sites de symétrie cubique, tandis qu'à plus forte concentration, il est probable que des clusters d'ions Er^{3+} se forment, comme dans les matériaux dopés par YbF_3 .

Afin de compléter ces résultats et de mettre en évidence la présence d'ions Er^{3+} en clusters, nous avons effectué une étude optique de ces matériaux.

II.1.b. Etude optique

Parallèlement à l'étude RPE, une étude optique des monocristaux $PbF_2:xEr$, avec $x=[0.02, 0.2, 2, 20]$, a été menée.

II.1.b.a. Spectres d'absorption de Er^{3+}

Les spectres d'absorption des monocristaux $PbF_2:xEr$ ont été enregistrés à $T=10K$. Le spectre de $PbF_2:2Er$, présenté Figure IV.16a, montre diverses raies de Er^{3+} correspondant aux transitions entre le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ et les niveaux excités. La séquence des niveaux d'énergie de Er^{3+} est donnée dans le Chapitre II, §IV.1.a. Nous avons agrandi la bande d'absorption correspondant à la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (Figure IV.16b). Cette bande est constituée de quatre raies, situées à 538.8, 540.1, 541.8 et 543.2 nm et respectivement notées A, B, C et D, comme indiqué dans le Tableau IV.6.

Or, à $T=10K$, seul le multiplet fondamental est peuplé. Si tous les ions Er^{3+} étaient en site de symétrie cubique, comme on pouvait le penser au regard du spectre RPE de $PbF_2:2Er$, le

niveau d'énergie $^4S_{3/2}$ serait un quadruplet et une seule transition serait observée en absorption [36]. Il semble donc qu'il y ait plusieurs types d'ions Er^{3+} dans des sites de symétrie plus basse que cubique.

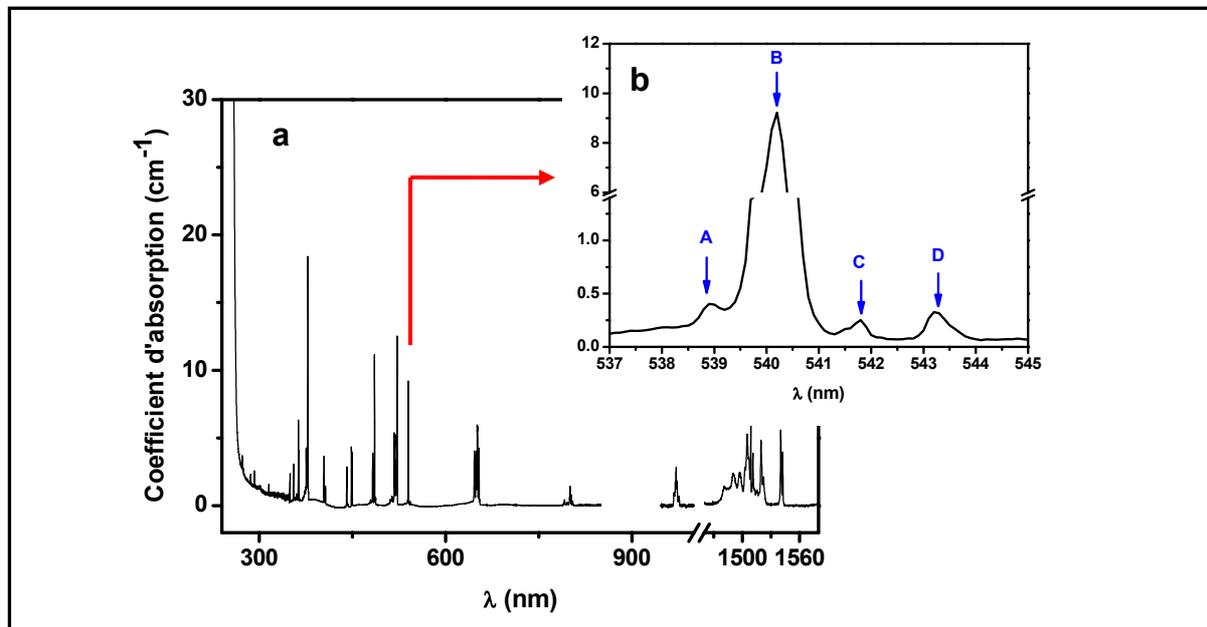


Figure IV.16 : (a) Spectre d'absorption à basse température du monocristal $PbF_2:2Er$. (b) Agrandissement de la raie à 540 nm, correspondant à la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$. $T=10K$.

Raie d'absorption	A	B	C	D
Longueur d'onde (nm)	538.8	540.1	541.8	543.2

Tableau IV.6 : Longueur d'onde des raies d'absorption observées sur le spectre des monocristaux $PbF_2:2Er$.

Afin d'attribuer ces raies, nous nous sommes intéressés à l'influence de la teneur en Er^{3+} sur la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ dans les différents monocristaux synthétisés. Les spectres correspondant à cette transition dans les monocristaux $PbF_2:0.02Er$, $PbF_2:0.2Er$, $PbF_2:2Er$ sont reportés sur la Figure IV.17. Pour le monocristal $PbF_2:20Er$, les raies étant très élargies par les interactions $Er^{3+}-Er^{3+}$, on n'observe qu'une enveloppe de la raie d'absorption. Ce spectre n'est donc pas analysé ici. Les spectres de monocristaux $PbF_2:0.2Er$ et $PbF_2:0.02Er$ ont été respectivement multiplié par 10 et 100 afin de visualiser toutes les raies.

Les raies A et B sont présentes sur le spectre de chaque monocristal tandis que les raies C et D ne sont visibles que dans le monocristal $PbF_2:2Er$.

Nous constatons que le rapport d'intensités de deux raies A et B varie en fonction de la concentration en ErF_3 . A faible concentration, la raie A domine, tandis que pour une

concentration en ErF_3 de 2 %, c'est la raie B qui est la plus intense. Ceci témoigne de la présence de deux types d'ions Er^{3+} dans les monocristaux $\text{PbF}_2:x\text{Er}$.

L'aire de chaque pic A et B, déterminée après déconvolution à l'aide d'une fonction gaussienne, est indiquée dans le Tableau IV.7. Les aires des pics C et D ne sont pas calculées puisqu'ils ne sont visibles que pour le monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Er}$. Nous avons considéré, comme nous l'avons fait pour l'étude des monocristaux dopés par YbF_3 , que l'aire des raies d'absorption était proportionnelle à la quantité d'ions Er^{3+} qui absorbent.

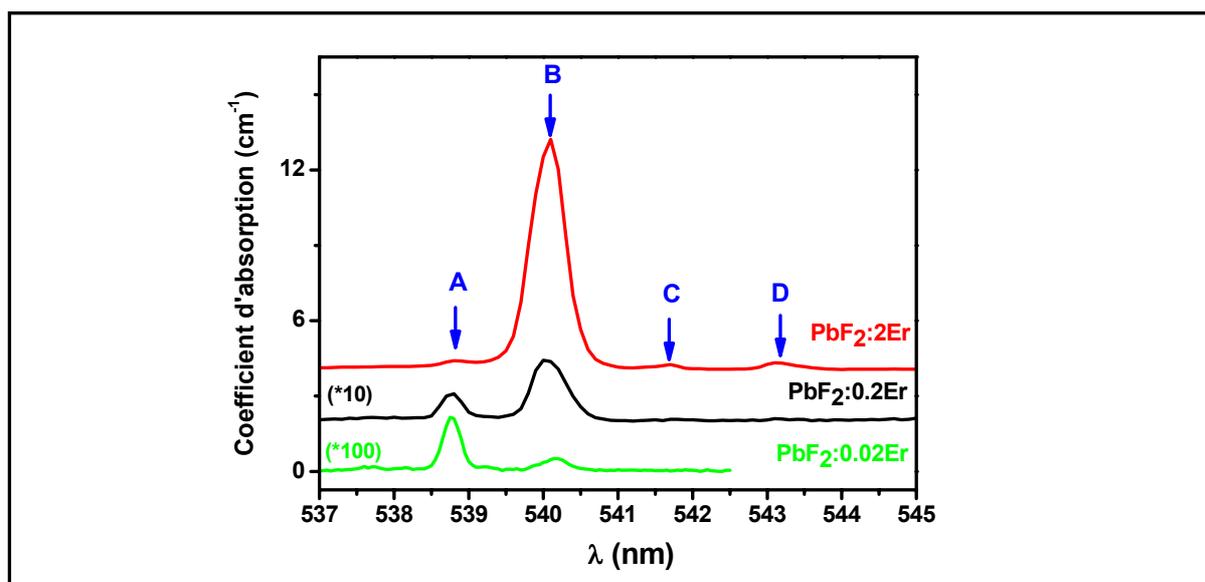


Figure IV.17 : Evolution de la bande d'absorption correspondant à la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ dans les monocristaux $\text{PbF}_2:x\text{Er}$. $T=10\text{K}$. Les coefficients d'absorption de $\text{PbF}_2:0.2$ et de $\text{PbF}_2:0.02$ ont été respectivement multipliés par 10 et 100.

Monocristaux	Aire de la raie A	Aire de la raie B
$\text{PbF}_2:0.02\text{Er}$	0.007	0.0031
$\text{PbF}_2:0.2\text{Er}$	0.044	0.145
$\text{PbF}_2:2\text{Er}$	0.17	3.48

Tableau IV.7 : Aire des raies A et B en fonction de la concentration en Er^{3+} dans le monocristal.

En passant du monocristal $\text{PbF}_2:0.02\text{Er}$ au monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Er}$, l'aire de la raie A est multipliée par 6.3 ± 0.2 , tandis que celle de la raie B est multipliée par un facteur 45 environ. De même, en passant du monocristal $\text{PbF}_2:0.2\text{Er}$ au monocristal $\text{PbF}_2:2\text{Er}$, l'aire de la raie A est multipliée par 3.8 ± 0.2 , celle de la raie B étant multipliée par 24. L'évolution des deux raies A et B en fonction de la concentration confirme que ces deux raies sont caractéristiques de deux types d'ions Er^{3+} différents : les ions de type A et ceux de type B.

L'évolution du signal RPE (facteurs 8 et 4) est similaire à celle des raies A détectées par absorption optique (facteurs 6.3 et 3.8), mais complètement différente de celle des raies B (facteurs 45 et 24). La raie A peut donc être attribuée aux ions Er^{3+} en sites de symétrie cubique, tandis que la raie B est probablement due aux ions Er^{3+} en clusters. Les raies C et D correspondent probablement également à ces ions Er^{3+} en clusters, puisqu'elles semblent évoluer de la même manière que la raie B.

Comme nous l'avons fait pour les cristaux dopés par Yb^{3+} (Tableau IV.3), les proportions d'ions Er^{3+} de chaque type ont été calculées dans chaque monocristal (Tableau IV.8). Plus les monocristaux sont concentrés en erbium, plus la proportion de clusters est favorisée, comme on pouvait s'y attendre.

	Er^{3+} en site de symétrie cubique	Er^{3+} en clusters
PbF₂:0.02Er	88 ± 5 %	12 ± 5 %
PbF₂:0.2Er	70 ± 5 %	30 ± 5 %
PbF₂:2Er	35 ± 5 %	65 ± 5 %

Tableau IV.8 : Proportion des deux types d'ions Er^{3+} en fonction de la quantité d'Er initialement introduite.

Ces résultats peuvent être corrélés à ceux obtenus par S. Mho *et al.* [36], qui, par excitation sélective, ont déterminé que la raie A était la raie caractéristique des ions Er^{3+} en site de symétrie cubique, tandis que les raies B, C et D ont été attribuées à des ions Er^{3+} formant des clusters.

Ainsi, dans les monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés par ErF_3 , comme dans les monocristaux dopés par YbF_3 , nous avons mis en évidence deux types d'ions Er^{3+} :

- des ions Er^{3+} dans des sites de symétrie cubique
- des ions Er^{3+} formant probablement des clusters, favorisés à forte teneur en ErF_3 .

Avant de comparer ces résultats avec ceux trouvés dans les verres et vitrocéramiques, nous allons nous intéresser à la fluorescence des monocristaux monodopés par ErF_3 dans le domaine visible et proche infra-rouge en fonction de la concentration en ErF_3 , ainsi qu'à la durée de vie du niveau d'énergie $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} .

II.1.b.β. Emission visible/proche infra-rouge de Er^{3+}

Les spectres de fluorescence des monocristaux $PbF_2:xErF_3$ ($x=0.2, 2, 9, 20$) ont été enregistrés à $T=10K$, sous une excitation continue à 488 nm, peuplant le niveau d'énergie $^4F_{7/2}$ de Er^{3+} . Ces spectres sont présentés sur la Figure IV.18. Un diagramme des niveaux d'énergie représentant les niveaux concernés a été ajouté sur cette figure afin de mieux situer les transitions mises en jeu.

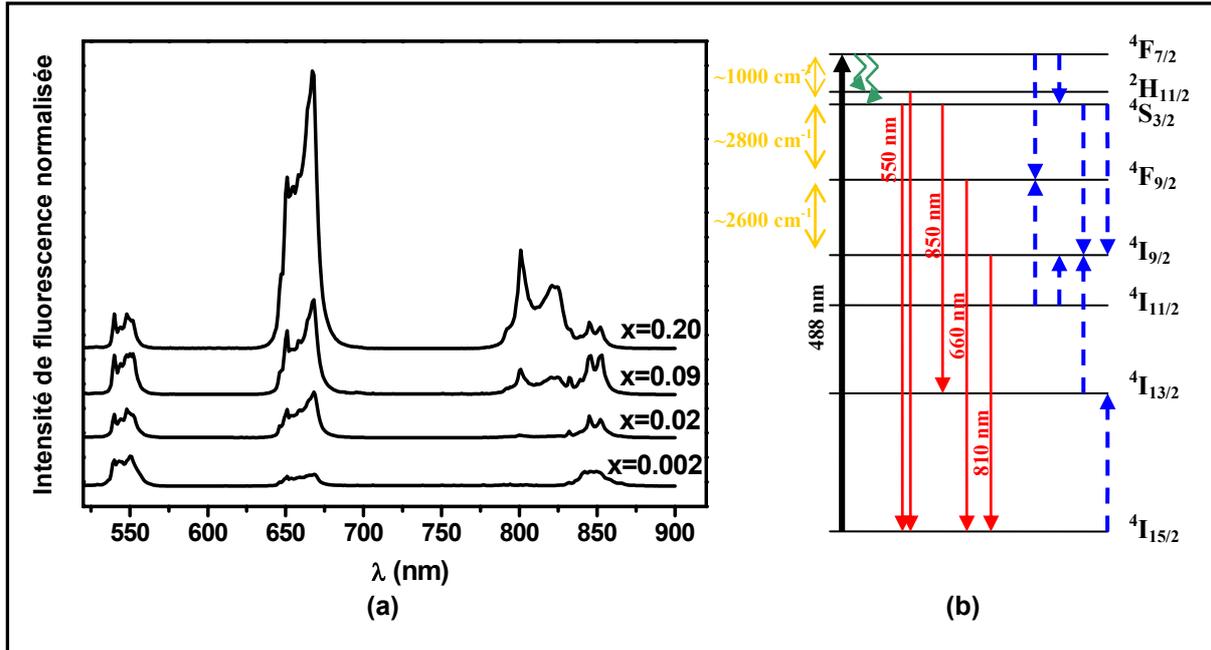


Figure IV.18 : (a) Spectres de fluorescence des monocristaux $PbF_2:xEr$, dans le domaine visible/proche infra-rouge, normalisés à 550 nm. $T=10K$. (b) Diagramme des niveaux d'énergie de Er^{3+} avec les transitions mises en jeu : en trait plein, il s'agit des transitions radiatives, en pointillés des relaxations croisées et en zig-zag, les désexcitations non radiatives.

L'intensité d'émission de tous les échantillons a été normalisée sur la bande d'émission située à 550 nm, résultant de la désexcitation radiative des niveaux d'énergie $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ (en équilibre thermique, donc tous deux peuplés) sur le niveau fondamental $^4I_{15/2}$. La Figure IV.18 montre que la bande située à 850 nm a une intensité d'émission quasiment identique pour tous les monocristaux, ce qui signifie que cette émission provient des mêmes niveaux d'énergie que l'émission à 550 nm, c'est-à-dire les niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$. Ainsi, l'émission à 850 nm correspond à la transition $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{13/2}$. Au contraire, les intensités relatives des bandes d'émission à 660 et 810 nm, correspondant respectivement à l'émission radiative depuis le niveau $^4F_{9/2}$ et le niveau $^4I_{9/2}$ vers le fondamental, varient en fonction du taux de dopage x en ions Er^{3+} .

Plus le taux de dopage en Er^{3+} est élevé, plus les bandes d'émission à 660 et à 810 nm sont intenses, indiquant que la population des niveaux émetteurs $^4\text{F}_{9/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$ croît avec la quantité d'ions Er^{3+} . Les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ sont peuplés par des désexcitations non radiatives, à partir du niveau $^4\text{F}_{7/2}$, très probables car la différence d'énergie entre ces niveaux n'est que de 1000 cm^{-1} [39], ce qui ne représente que trois phonons dans cette matrice. Les niveaux $^4\text{F}_{9/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$ sont, quant à eux, peuplés soit par des processus radiatifs à partir des niveaux $^4\text{F}_{7/2}$ ou $^4\text{S}_{3/2}$ soit, plus probablement, par des relaxations croisées entre ions Er^{3+} voisins [40]. Quelques exemples de processus de relaxation croisée impliquant ces niveaux d'énergie sont donnés sur la Figure IV.18b. Par exemple, le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ peut être peuplé par le processus de relaxation croisée suivant : $(^4\text{F}_{7/2} - ^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow (^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{F}_{9/2})$.

Les processus de relaxation croisée sont favorisés quand les distances $\text{Er}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ diminuent, c'est-à-dire quand la concentration en Er^{3+} augmente [40]. De plus, nous avons montré précédemment que, à forte concentration en Er^{3+} , des clusters de Er^{3+} se forment, réduisant les distances $\text{Er}^{3+}\text{-Er}^{3+}$. Par conséquent, quand la concentration en Er^{3+} augmente, les niveaux $^4\text{F}_{9/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$ sont plus peuplés, ce qui conduit à des bandes d'émission à 660 nm et 810 nm plus intenses au détriment de l'émission verte à 550 nm.

Ainsi, dans les monocristaux $\beta\text{-PbF}_2$ les plus dopés en Er^{3+} , les transitions responsables de la luminescence à 660 et 810 nm sont exaltées au détriment de l'émission verte à 550 nm et rouge à 850 nm.

II.1.b.γ. Durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+}

Nous allons, à présent, étudier la durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} , niveau émetteur de la fluorescence à $1.5 \mu\text{m}$, toujours dans les monocristaux $\text{PbF}_2:x\text{Er}$ ($x=2, 9$ et 20). La mesure a été réalisée en excitant les matériaux à 980 nm, c'est-à-dire dans le niveau $^4\text{I}_{11/2}$.

Quelle que soit la teneur en Er^{3+} , le profil des déclins de fluorescence est mono-exponentiel. Nous notons τ_2 la durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} dans un environnement cristallin PbF_2 , comme nous l'avons vu dans le Chapitre III, § II.2.b. Les valeurs de τ_2 sont reportées dans le Tableau IV.9.

Monocristal	Durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ en ms
PbF₂:2Er	11.1 ± 0.1
PbF₂:9Er	6.0 ± 0.1
PbF₂:20Er	2.5 ± 0.1

Tableau IV.9 : Durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} dans les monocristaux $\beta\text{-PbF}_2$ dopés par Er^{3+} .

Nous pouvons constater que τ_2 diminue quand la concentration en Er^{3+} augmente. Dans $\text{PbF}_2:2\text{Er}$, $\tau_2=11.1 \pm 0.1$ ms tandis que pour une concentration en fluorure d'erbium dix fois plus élevée ($\text{PbF}_2:20\text{Er}$), $\tau_2=2.5 \pm 0.1$ ms. Cette diminution de la durée de vie des niveaux excités pour une augmentation de la concentration en Ln^{3+} est très courante dans les matériaux dopés Ln^{3+} . En effet, dans les échantillons concentrés, des interactions de type relaxation croisée, up-conversion et migration d'énergie jusqu'à des pièges, fournissent aux ions Ln^{3+} de nouveaux chemins de désexcitation qui impliquent une diminution de la durée de vie des niveaux excités [41]. Ce phénomène est l'extinction de la fluorescence par la concentration.

Plus les monocristaux sont concentrés en Er^{3+} , plus la durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} diminue à cause des interactions entre ions Er^{3+} .

L'étude des propriétés spectroscopiques des monocristaux dopés par ErF_3 nous a permis de mettre en évidence la présence d'ions Er^{3+} en site de symétrie cubique et la formation de clusters d'erbium, dont la proportion est d'autant plus importante que la concentration en Er^{3+} dans les monocristaux est élevée.

L'étude des spectres d'émission dans le visible et le proche infra-rouge, ainsi que l'étude de la durée de vie de $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} a démontré la présence d'interactions (relaxation croisée, migration d'énergie ...), en particulier dans les monocristaux les plus dopés ($\text{PbF}_2:9\text{Er}$ et $\text{PbF}_2:20\text{Er}$), dans lesquels les clusters sont fortement majoritaires.

Ces études réalisées sur les monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ vont nous permettre d'interpréter les résultats obtenus sur les verres et vitrocéramiques dopés, présentés ci-après.

II.2. Etude des verres et vitrocéramiques dopées ErF_3

Nous allons désormais présenter les études réalisées sur les verres et vitrocéramiques dopées par ErF_3 , en commençant par la spectroscopie RPE de ces deux matériaux.

II.2.a. Etude des spectres RPE

II.2.a.a. Etude des spectres RPE des verres

Deux verres de composition $\text{GP}20\text{F}+0.1\text{Er}$ et $\text{GP}18\text{F}+0.25\text{Er}$ ont été étudiés par RPE, à $T=10\text{K}$. Leurs spectres sont présentés Figure IV.19.

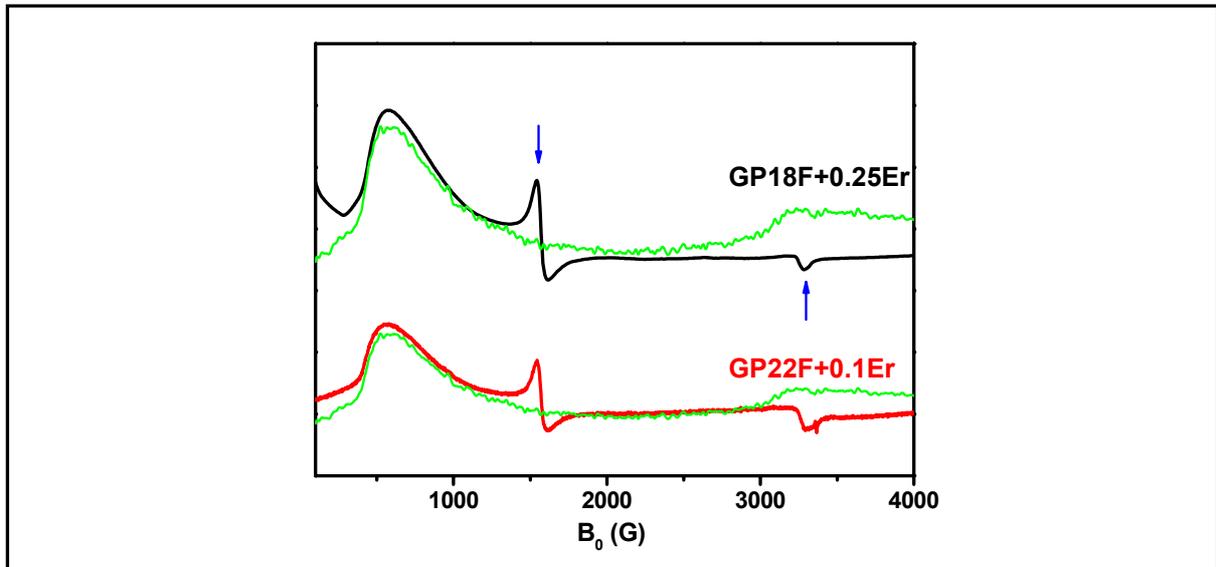


Figure IV.19 : Spectres RPE des verres GP20F+0.1Er et GP18F+0.25Er, enregistrés à $T=10K$, $\nu=9.39$ GHz. En vert, est représenté le signal correspondant aux ions Er^{3+} seulement.

Sur les spectres des verres GP20F+0.1Er et GP18F+0.25Er, on observe les composantes parallèle et perpendiculaire (repérées par des flèches vertes) du facteur g caractéristique de l'ion paramagnétique Fe^{3+} ($g_{//}=2.03$ et $g_{\perp}=4.28$), comme dans le verre GP22F+0.05Yb étudié au § I.2.a.

La bande large observée en champ faible sur les spectres de ces deux verres n'est visible qu'à très basse température et est donc caractéristique des ions Er^{3+} [5]. La forme du signal de Er^{3+} (représentée en vert sur la Figure IV.19) ne permet pas de déterminer le facteur g moyen des ions Er^{3+} dans ces verres. La largeur inhomogène de la bande, très grande (environ 900 G), met en évidence une distribution d'environnements variés des ions Er^{3+} dans le verre.

II.2.a.β Etude des spectres RPE des vitrocéramiques

Les verres GP22F+0.1Er et GP18F+0.25Er ont été analysés par ATD et la température de cristallisation de β -PbF₂ dans chacun d'eux est respectivement de 400°C et 385°C. Afin de former des vitrocéramiques, ces verres sont recuits pendant 10h à respectivement 380°C et 360°C.

Le paramètre de maille de ces deux vitrocéramiques résultantes a été calculé par DRX. En utilisant la loi décrivant l'évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration ($a(\text{Å})=5.940-0.645x$ Eq.III.1), nous en avons déduit que la concentration locale dans les cristallites de vitrocéramiques GP22FV+0.1Er et GP18FV+0.25Er était respectivement de 0.4 ± 0.1 % et 1.25 ± 0.10 %. Ceci reflète un taux de ségrégation de Er^{3+} élevé dans les cristallites.

Ces deux vitrocéramiques GP22FV+0.1Er et GP18FV+0.25Er ont été étudiées par RPE. Leurs spectres sont présentés Figure IV.20.

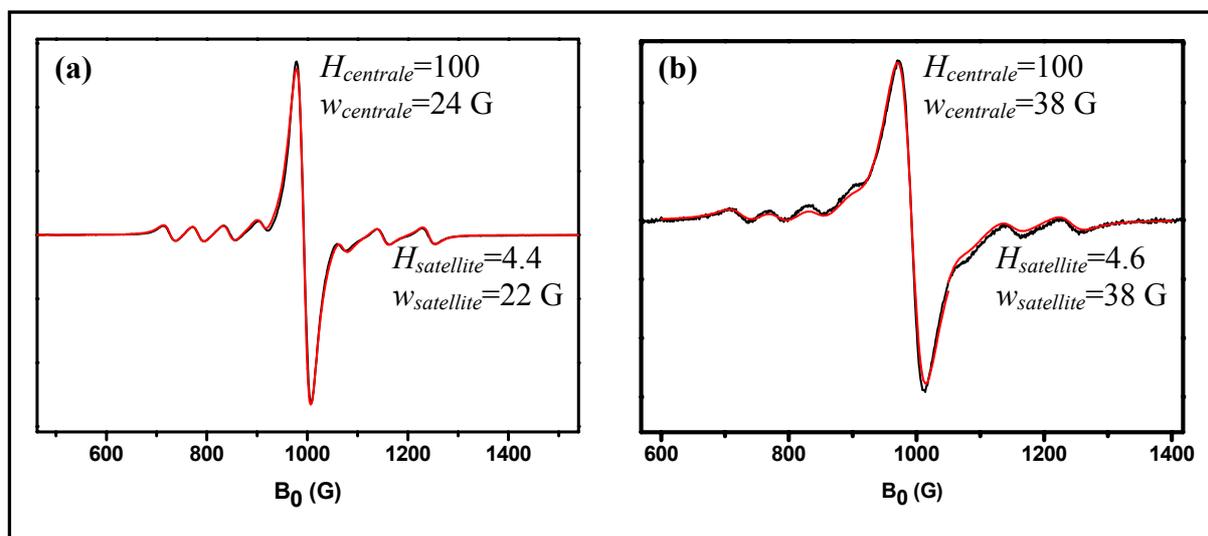


Figure IV.20 : En noir, spectres RPE des vitrocéramiques (a) GP20FV+0.1Er et (b) GP18FV+0.25Er, enregistrés à $T=10K$. En rouge sont tracées les déconvolutions des spectres par des dérivées de fonction lorentzienne.

Les spectres des vitrocéramiques sont très différents des spectres des verres précurseurs. En effet, la bande large caractéristique des ions erbium dans le verre a disparu pour faire place à une raie centrale fine et intense, entourée de satellites hyperfins, analogues aux spectres des ions Er^{3+} dans les monocristaux β -PbF₂ dopés par Er^{3+} . Ceci reflète le changement d'environnement des ions Er^{3+} pendant la dévitrification, en accord avec les résultats de DRX. Comme on ne voit pas le signal d' Er^{3+} dans le verre, les spectres RPE indiquent que 100% des ions Er^{3+} sont incorporés dans les nanocristallites.

Les spectres de ces deux vitrocéramiques sont isotropes et les valeurs de g et de A sont identiques à celles trouvées dans les monocristaux de fluorure de plomb. Ceci indique la présence d'ions Er^{3+} en site de symétrie cubique dans les cristallites de β -PbF₂ de ces vitrocéramiques.

Ces spectres ont été déconvolués par une somme de dérivées de fonction lorentzienne. Les intensités H et les largeurs w des raies centrale et satellites sont données sur les spectres. A mesure que la concentration en erbium augmente dans les cristallites, les raies deviennent de plus en plus larges, témoignant de l'augmentation des interactions (dipolaire / d'échange) entre les ions Er^{3+} .

Ainsi, dans les nanocristallites des vitrocéramiques comme dans les monocristaux, les ions Er^{3+} occupent des sites de symétrie cubique. Il est également probable que, par analogie avec les résultats obtenus sur les vitrocéramiques dopées par Yb^{3+} , des ions Er^{3+} forment des clusters hexamériques, indétectables en RPE.

Nous allons, à présent, exposer les propriétés optiques des vitrocéramiques et les comparer à celles des verres et des monocristaux. Pour cela, nous avons étudié sur le système GPF+2Er dont nous avons déjà exposé les propriétés structurales dans le Chapitre III. Rappelons que le verre GPF+2Er a été recuit pendant 10h à différentes températures de recuit et que nous avons démontré que, pour une température de recuit supérieure à 360°C , toute la phase PbF_2 était cristallisée et incorporait la totalité des ions Er^{3+} .

II.2.b. Spectres d'absorption

Nous avons enregistré les spectres d'absorption du verre GPF+2Er, de la vitrocéramique résultant d'un recuit de 10h à 365°C et du monocristal $\text{PbF}_2:20\text{Er}$, à $T=10\text{K}$. La forme et l'intensité des raies d'absorption correspondant à la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ sont discutées dans ces trois matériaux (Figure IV.21).

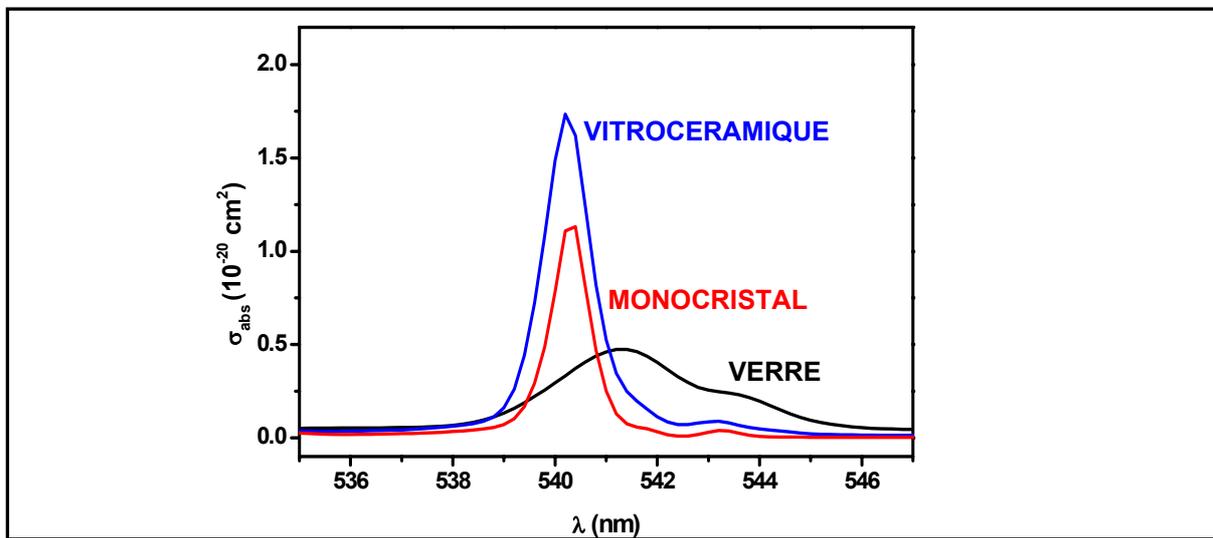


Figure IV.21 : Bandes d'absorption correspondant (a) à la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ de Er^{3+} dans le verre GPF+2Er (en noir), dans la vitrocéramique correspondante (en bleu) et dans le monocristal $\text{PbF}_2:20\text{Er}$ (en rouge). $T=10\text{K}$.

II.2.b.a. Comparaison des spectres d'un verre et d'une vitrocéramique

Dans un premier temps, nous allons comparer les spectres du verre (en noir) et celui de la vitrocéramique correspondante (en bleu) (Figure IV.21a).

Dans la vitrocéramique, la raie d'absorption de Er^{3+} à 540 nm est beaucoup plus étroite que dans le verre : la largeur à mi-hauteur est divisée par un facteur trois après la dévitrification. Ceci indique une diminution de la largeur de raie inhomogène dans la vitrocéramique et témoigne du changement d'environnement des ions Er^{3+} . Ils passent d'un environnement amorphe dans lequel les ions Er^{3+} occupent des sites variés à un environnement cristallin, où le nombre de sites d'accueil est moindre. La conséquence de cette réduction de largeur de raie dans les vitrocéramique est l'augmentation de la section efficace d'absorption maximale σ_{abs} , qui passe $0.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ dans le verre à $1.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ dans la vitrocéramique. On note également un déplacement du maximum de la bande vers les courtes longueurs d'onde après la cristallisation.

II.2.b.β. Comparaison des spectres du monocristal et des vitrocéramiques

Nous allons à présent comparer les spectres du monocristal $\text{PbF}_2:20\text{Er}$ (en rouge) et de la vitrocéramique (en bleu). Nous avons montré (Chapitre III, § II.1.a.β) que, dans la vitrocéramique étudiée, la composition des cristallites était $\text{Pb}_{0.82}\text{Er}_{0.18}\text{F}_{2.18}$, ce qui est quasiment identique à la composition du monocristal $\text{PbF}_2:20\text{Er}$ (également noté $\text{Pb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{F}_{2.2}$).

On peut constater que le spectre d'absorption de la vitrocéramique est similaire à celui du monocristal, ce qui prouve que les ions Er^{3+} sont dans les mêmes environnements. Les spectres sont principalement constitués d'une raie intense à 540.2 nm. D'après l'étude spectroscopique réalisée précédemment sur $\text{PbF}_2:x\text{Er}$ (§ II.1.b de ce chapitre), les ions Er^{3+} formeraient principalement des clusters dans les cristallites de $\beta\text{-PbF}_2$ de la vitrocéramique. Ce résultat est normal puisque la concentration locale en Er^{3+} dans les cristallites est très élevée (de l'ordre de 20%).

Cependant, on peut constater qu'il existe quelques différences quant à la largeur et à l'intensité de la raie.

En effet, la raie d'absorption dans la vitrocéramique est légèrement plus large (d'environ 10%) que celle du monocristal. Dans les vitrocéramiques, la matrice environnante peut interagir avec les cristallites et affecter leurs propriétés spectroscopiques [42,43]. Il existe

probablement des ions Er^{3+} perturbés à cause de l'interface nanocristallites/verre. Ceci explique l'élargissement inhomogène des raies dans les vitrocéramiques.

De plus, on peut noter que la section efficace de Er^{3+} dans les vitrocéramiques est plus intense que celle dans le monocristal (1.5 fois plus intense). Deux contributions peuvent expliquer la différence d'intensité de la raie d'absorption :

- ❖ Les cristallites des vitrocéramiques contiennent une plus grande proportion d'ions Er^{3+} formant des clusters, responsables de la bande d'absorption intense à 540 nm.
- ❖ Les ions Ln^{3+} proches de l'interface avec le verre dans les vitrocéramiques sont dans des sites distordus [44], donc de symétrie plus basse que au cœur des cristallites ou dans le monocristal. Cette réduction de la symétrie des sites occupés par ces ions Ln^{3+} peut permettre un assouplissement des règles de sélection et une augmentation des probabilités de transition [41]. De plus, les ions Ln^{3+} qui se trouvent à l'interface ont probablement des forces d'oscillateur plus élevées à cause d'un environnement partiellement constitué d'oxygènes et donc plus covalent que les sites de $\beta\text{-PbF}_2$ [45].

II.2.c. Spectres d'émission visible/proche infra-rouge

Comme nous l'avons fait pour les monocristaux, nous avons étudié les spectres d'émission, dans le visible et le proche infra-rouge, des vitrocéramiques GPFV+2Er résultant de différents recuits.

Les spectres de fluorescence de deux vitrocéramiques GPF+2Er issues d'un recuit à 370 et 395°C, ainsi que le spectre de fluorescence du monocristal $\text{PbF}_2:20\text{Er}$, sont présentés sur la Figure IV.22. L'enregistrement s'est effectué sous une excitation continue à 488 nm au moyen d'un laser Ar^+ (Puissance =1W). L'émission a été normalisée sur la bande d'émission à 550 nm. Les spectres des nanocristallites des vitrocéramiques et du monocristal sont directement comparables puisque leur concentration en Er^{3+} est quasiment identique ($x=0.20$). On peut constater que les intensités des bandes d'émission à 660 et 810 nm augmentent par rapport à la bande d'émission à 550 nm selon l'ordre suivant : vitrocéramique recuite à 370°C < vitrocéramique recuite à 395°C < monocristal.

Ceci peut être expliqué par les processus de désexcitation non radiative survenant depuis le niveau $^4\text{F}_{7/2}$ et qui visent à peupler les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ responsables de l'émission verte à 550 nm (Figure IV.22). Ces processus sont favorisés pour les ions Er^{3+} proches de la surface des nanoparticules des vitrocéramiques puisque ces ions Er^{3+} ont dans leur sphère de coordination des atomes d'oxygène qui fournissent des phonons de haute énergie. Ces processus sont donc plus forts pour les petites particules. Puisque la taille des nanoparticules

augmente quand la température de recuit augmente (comme nous l'avons vu au Chapitre III. Tableau III.4), les processus non radiatifs sont de moins en moins forts selon l'ordre : vitrocéramique recuite à 370°C > vitrocéramique recuite à 395°C > monocristal.

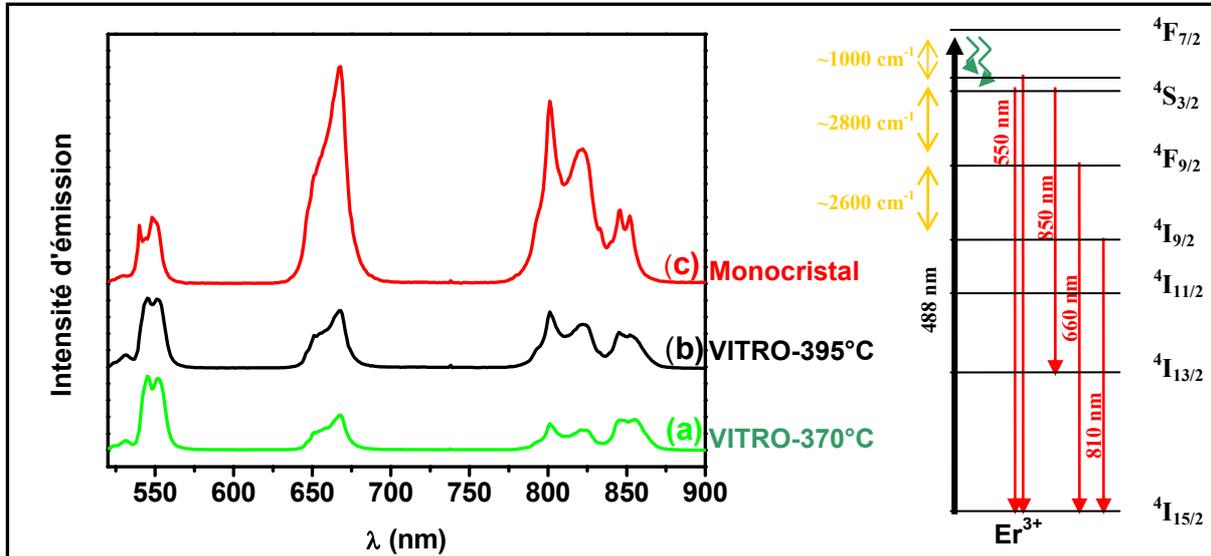


Figure IV.22 : Spectres de fluorescence, normalisés à 550 nm, des vitrocéramiques résultant d'un recuit à (a) 370°C, (b) 395°C et (c) du monocristal massif $Pb_{0.8}Er_{0.2}F_{2.2}$ (c), sous excitation à 488 nm. $T=300$ K. Les processus de désexcitations non radiatifs sont représentés en vert sur le diagramme de niveau d'énergie de Er^{3+} simplifié

II.2.d. Durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans les verres et vitrocéramiques

Nous allons à présent nous intéresser à la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} , niveau émetteur de la fluorescence à 1.54 μm dans les verres et les vitrocéramiques. Nous avons également comparé ces verres et vitrocéramiques aux monocristaux de β - PbF_2 .

Le Tableau IV.10 résume les différentes valeurs de durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$, bien que certaines d'entre elles déjà été données dans les Tableaux III.6 et IV.9.

Composés	Durée de vie (± 0.1 ms)
Verre GPF+2Er	4.5
Monocristal $PbF_2:2Er$	11.1
Monocristal $PbF_2:20Er$	2.5
Vitrocéramique GPFV+2Er issue d'un recuit à 365°C	2.1
Vitrocéramique GPFV+2Er issue d'un recuit à 395°C	1.7

Tableau IV.10 : Récapitulatif des durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans les différents composés étudiés.

II.2.d.α. Comparaison des durées de vie de Er^{3+} dans le monocristal PbF_2+2Er et dans le verre $GPF+2Er$

La durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ dans le verre $GPF+2Er$ est caractérisée par $\tau_l=4.5$ ms. Dans le monocristal $PbF_2:2Er$, qui contient quasiment la même concentration en Er^{3+} que le verre, la durée de vie τ_2 est beaucoup plus longue (11.1 ms). Cette différence s'explique en considérant les valeurs des énergies de coupures de phonons dans les deux matériaux.

Dans un environnement oxyde, l'énergie de coupure $\hbar\omega$ est comprise entre 900 et 1100 cm^{-1} [46], tandis que dans l'environnement fluoré β - PbF_2 , elle est de 337 cm^{-1} [15]. Nous avons vu que, dans le verre, les ions Yb^{3+} (et les ions Er^{3+} [34,35]) gardaient certainement des premiers voisins fluorés, mais ils ont, tout de même, dès leurs seconds voisins, des atomes d'oxygène qui génèrent des phonons d'énergie plus élevée. Par conséquent, dans le verre, les désexcitations non radiatives sont plus efficaces et contribuent à diminuer la durée de vie du niveau excité $^4I_{13/2}$. Au contraire, dans un environnement fluoré, la durée de vie des ions Er^{3+} est plus longue, égale à la durée de vie radiative si on considère que le cristal $Pb_{0.98}Er_{0.02}F_{2.02}$ est suffisamment dilué pour pouvoir négliger les interaction Er-Er.

Il faut également prendre en compte la symétrie des sites occupés par Er^{3+} (et donc les règles de sélection) pour interpréter les différences de durées de vie entre le cristal et le verre. Dans un cristal, il est possible de trouver des sites de très haute symétrie (cubique par exemple, comme c'est le cas pour une partie des ions dans PbF_2). Or, une symétrie élevée implique une faible probabilité de transition dipolaire électrique P [41]. La durée de vie radiative, inversement proportionnelle à P , est donc très élevée. Dans un verre, la symétrie ponctuelle peut être considérée comme très élevée, mais avec des contributions de symétrie plus basse [47], conduisant à des probabilités de transition dipolaire électrique plus grandes, et donc à des durées de vie radiatives plus petites.

II.2.d.β. Comparaison des durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans les monocristaux et dans les vitrocéramiques

Il est intéressant de comparer également la durée de vie de ce niveau d'énergie de Er^{3+} dans une vitrocéramique complètement cristallisée (c'est-à-dire résultant d'un recuit supérieur ou égal à 365°C) à celle dans un monocristal de composition équivalente. Comme la concentration en Er^{3+} dans les cristallites est de environ 20% (Chapitre III, § II.1.a.β), la comparaison a été effectuée avec le monocristal $PbF_2:20Er$.

Pour un recuit à 365°C, la durée de vie de ${}^4I_{13/2}$ est de $\tau_2=2.1 \pm 0.1$ ms. En comparaison, la durée de vie de ${}^4I_{13/2}$ dans le monocristal $\text{PbF}_2:20\text{Er}$ est de $\tau_2=2.5 \pm 0.1$ ms, ce qui est proche, mais tout de même différent de la valeur trouvée dans les nanocristallites de PbF_2 .

La différence entre ces deux valeurs de τ_2 résulte probablement d'un effet de la matrice qui entoure les nanocristallites dans la vitrocéramique. Les ions Er^{3+} situés à l'interface du verre et des nanocristallites sont dans des sites distordus par rapport aux ions Er^{3+} du cœur de la cristallite ou aux ions Er^{3+} qui se trouvent dans le monocristal massif. En outre, ils sont sensibles à la présence d'atomes d'oxygène dans leur polyèdre de coordination. L'abaissement de la symétrie des sites et l'environnement partiellement oxyde pourraient expliquer les différences, relativement faibles, entre les nanocristallites et le monocristal, observées sur les durées de vie de ${}^4I_{13/2}$ de Er^{3+} .

II.2.d. γ . Durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans les vitrocéramiques

Nous comparons ici la durée de vie du niveau d'énergie ${}^4I_{13/2}$ dans deux vitrocéramiques totalement cristallisées (Chapitre III, II.2) On peut constater que la durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ dans la vitrocéramique ayant été recuite à 365°C pendant 10h est de $\tau_2=2.1 \pm 0.1$ ms, tandis que pour une vitrocéramique recuite à 395°C, $\tau_2=1.7 \pm 0.1$ ms. On peut penser que les clusters d' Er^{3+} sont favorisés lors de synthèse à haute température [48]. Ces clusters induisent une extinction de la fluorescence par effet de concentration (migration vers des pièges), ce qui diminue la durée de vie de ${}^4I_{13/2}$. La vitrocéramique recuite à 395°C, contenant plus de clusters, voit ainsi sa durée de vie de ${}^4I_{13/2}$ abaissée.

Une autre hypothèse serait de dire que la structure obtenue à plus haute température contiendrait plus de défauts d'empilement, responsables de la diminution de la durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$.

Ainsi, les propriétés optiques des vitrocéramiques dopées par Er^{3+} sont très proches de celle des monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés par Er^{3+} (durées de vie comparables, spectres d'absorption similaires). Ceci est en accord avec les résultats précédents sur les sites occupés par les ions Ln^{3+} dans le réseau $\beta\text{-PbF}_2$. En effet, nous avons démontré que les ions Er^{3+} occupaient les mêmes types de sites dans les vitrocéramiques que dans les monocristaux (ions Ln^{3+} en sites de symétrie cubique et formation de clusters).

III. Caractéristiques spectroscopiques des monocristaux mono-dopés par CeF₃.

Nous allons désormais décrire les propriétés de l'ion Ce³⁺ dans les monocristaux de PbF₂:zCe (z=0.02, 0.2 et 2).

Nous avons mené, tout d'abord, une étude RPE du monocristal PbF₂:0.2Ce. Puis, nous avons étudié la transition inter-configurationnelle de l'ion Ce³⁺ (4f¹ → 4f⁰5d¹), ce qui nous a permis de situer les premiers niveaux 5d du cérium par rapport au niveau fondamental de la configuration 4f¹. Enfin, la spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR) nous a permis d'observer la transition intra-configurationnelle ²F_{5/2} → ²F_{7/2} de l'ion Ce³⁺.

III.1. Spectroscopie RPE

Le spectre RPE du monocristal PbF₂:0.2Ce a été enregistré à très basse température (4-8 K) puisque, dès que la température remonte au dessus de 15K, le signal disparaît. Ceci témoigne d'un processus de relaxation spin-réseau d'Orbach très efficace pour l'ion Ce³⁺, avec un premier niveau de Kramers excité très proche du fondamental.

Un spectre RPE typique est présenté sur la Figure IV.23. Il est complexe avec des raies situées sur une plage de champ importante, ici : 2000-8000 G. Un spectre d'une telle complexité, dans CaF₂:Ce³⁺, a également été publié par M.J. Weber *et al.* [9], mais sans être clarifié.

Le spectre RPE se modifie notablement lorsque l'orientation du cristal dans la cavité varie. Contrairement aux monocristaux dopés par Yb³⁺ ou Er³⁺, il ne semble pas y avoir un seul type d'ions Ce³⁺ détectable en RPE dans β-PbF₂. Il existe probablement plusieurs mécanismes de compensation de charge liés à la substitution Pb²⁺ ↔ Ce³⁺.

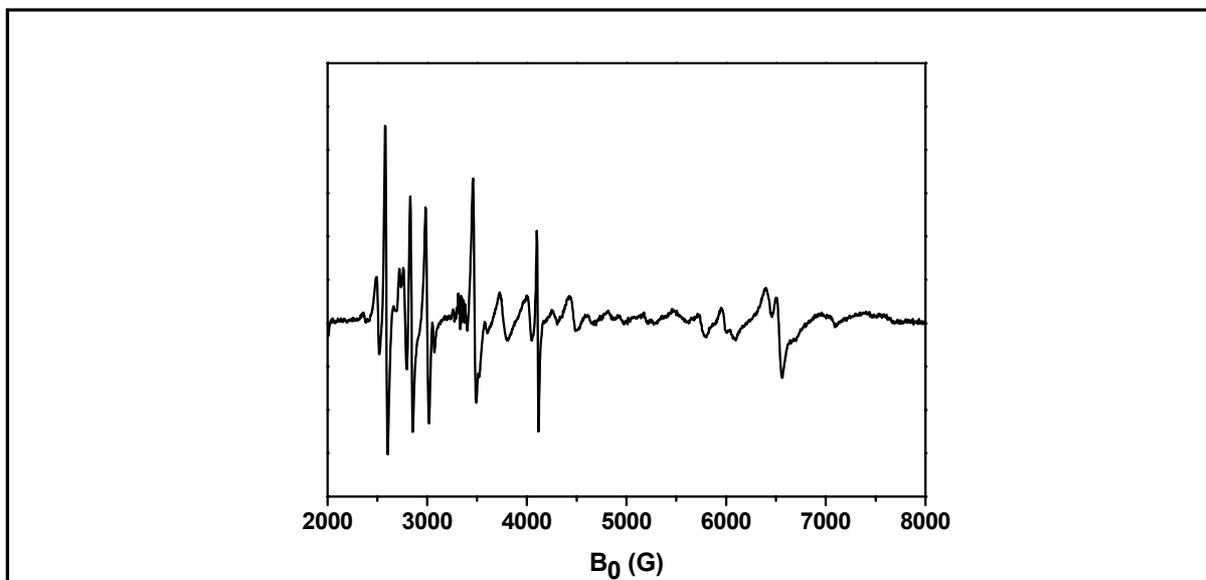


Figure IV.23 : Spectre RPE de $PbF_2:0.2Ce$, $T=4.5K$

Afin de tenter d'attribuer les différentes raies du spectre, un monocristal de $PbF_2:0.2Ce$ orienté a été introduit dans la cavité RPE. Des variations angulaires ont été réalisées dans les plans (100) et (110). Les spectres, enregistrés tous les 4° d'angle, sont respectivement reportés sur la Figure IV.24a et 24c.

De plus, les spectres RPE d'ions Ce^{3+} en site de symétrie cubique dans $\beta-PbF_2$ ont été déterminés par B. Malkin* à l'aide des calculs de champ cristallin. Leur variation angulaire entre 0 et 90° , dans les plans (100) et (110), ont été ajoutées sur cette figure (Figure IV.24b et 24d).

On note que le spectre RPE de Ce^{3+} cubique dans $\beta-PbF_2$ est complexe et qu'il dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du cristal. Ce paradoxe apparent relève du fait que, contrairement aux ions Er^{3+} et Yb^{3+} , dont les états fondamentaux en symétrie cubique sont des doublets de Kramers, l'ion Ce^{3+} adopte l'état fondamental Γ_8 quadruplet en symétrie cubique [9], qui se comporte comme un pseudo-spin $\frac{3}{2}$ et non plus $\frac{1}{2}$. La théorie de la RPE d'un tel ion est exposée dans le livre d'Abraham et Bleaney [49].

* Je tiens à remercier le Professeur Boris Malkin, de l'Université de Kazan (Russie) pour les calculs théoriques du spectre de Ce^{3+} en symétrie cubique dans $\beta-PbF_2$.

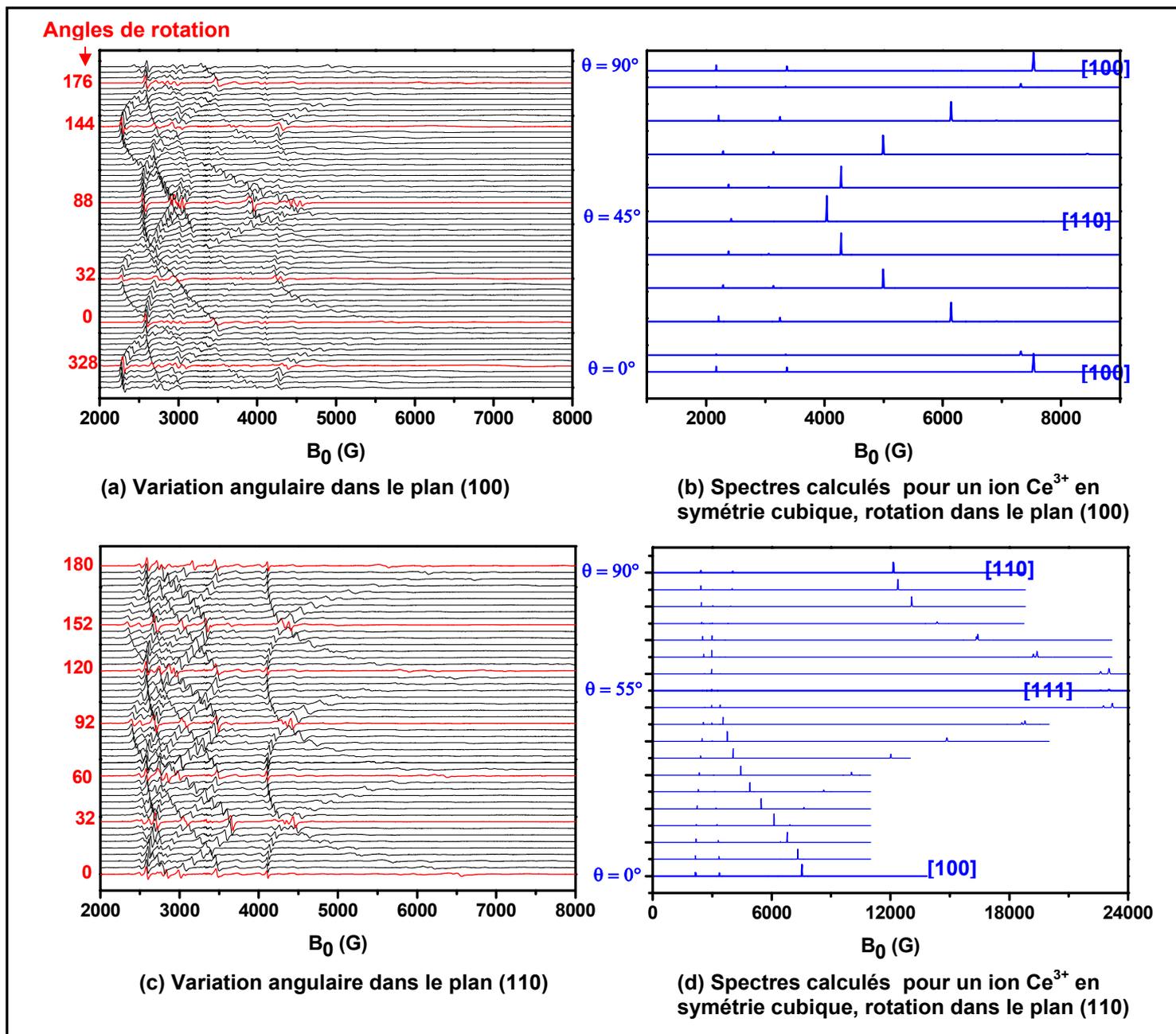


Figure IV.24 : Spectres RPE de Ce^{3+} dans un monocristal de $\beta-PbF_2$ dans le plan (100) (a) expérimentaux et (b) calculés. Spectres RPE dans le plan (110) (c) expérimentaux et (d) calculés.

Les évolutions angulaires des spectres RPE expérimentaux, réalisées dans les plans (100) et (110), mettent en évidence des extrema (spectres en rouge sur les Figures IV.24a et IV.24c). Cependant, ceux-ci ne correspondent pas à ceux calculés pour des ions Ce^{3+} en site de symétrie cubique. Ainsi, par exemple, les spectres RPE calculés montrent des raies intenses à haut champ (vers 8000 G), notamment dans le plan (100), qui ne sont pas présentes dans les spectres expérimentaux. Il ne semble donc pas y avoir d'ions Ce^{3+} en site de symétrie cubique dans les monocristaux de $\beta-PbF_2$, comme c'était le cas pour les ions Yb^{3+} et Er^{3+} .

Cette différence peut s'expliquer par la taille des ions. En effet, Ce^{3+} est nettement plus gros que Yb^{3+} ou Er^{3+} *. Or, plus un ion est gros, plus il a tendance à adopter une coordinence élevée [50,51]. Ceci se vérifie dans les composés de départ. Dans CeF_3 , de structure rhomboédrique, Ce^{3+} est en coordinence 11 [52], tandis que, dans ErF_3 et YbF_3 , de structure orthorhombique, les terres rares ont une coordinence 9 [53].

Ainsi, dans la maille de $\beta\text{-PbF}_2$, l'ion Ce^{3+} doit chercher à s'entourer du maximum possible d'ions F^- . La compensation de charge par F^- est donc probablement locale, impliquant des symétries plus basses que cubique pour l'ion Ce^{3+} . On ne peut pas exclure également la présence de clusters de Ce^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$, comme pour Er^{3+} et Yb^{3+} .

La détermination précise de la symétrie des sites de Ce^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ nécessiterait des études supplémentaires (influence de la concentration en CeF_3 , de la température), qui n'ont pas été réalisées ici.

III.2. Etude optique

Nous allons à présent étudier les transitions inter-configurationnelles et intra-configurationnelle de Ce^{3+} .

III.2.a. Etude de la transition $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ de Ce^{3+}

Les spectres d'absorption, en réflexion diffuse, des monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ pur et de $\text{PbF}_2:2\text{Ce}$, réduits en poudre, puis tamisés (taille des grains $< 45 \mu\text{m}$) ont été enregistrés à température ambiante (Figure IV.25 a et b) afin de mettre en évidence la transition $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ de Ce^{3+} . Le front d'absorption de $\beta\text{-PbF}_2$ pur débute à 320 nm (3.8 eV), correspondant à la transition $6s^2 \rightarrow 6s 6p$ du cation Pb^{2+} .

La différence entre le spectre de PbF_2 pur et celui de PbF_2 dopé par Ce^{3+} , tracée sur la Figure IV.25c, permet d'observer deux bandes d'absorption, respectivement centrées à 304 et 256 nm. Le Tableau IV.11 répertorie la position du niveau d le plus bas en énergie des ions Ce^{3+} dans différents composés iso-structuraux de $\beta\text{-PbF}_2$ [54]. Dans tous les composés, la première bande d'absorption correspondant à la transition $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ se situe vers 300 nm. Ceci est en bon accord avec celle observée à 304 nm dans $\beta\text{-PbF}_2$.

La seconde bande à 256 nm correspond probablement également aux ions Ce^{3+} . La configuration $5d^1$ de Ce^{3+} éclate sous l'effet du champ cristallin, expliquant l'existence de plusieurs bandes d'absorption. Si les ions Ce^{3+} se trouvaient dans un environnement cubique,

* $r(\text{Ce}^{3+})=1.28\text{\AA}$, $r(\text{Er}^{3+})=1.14\text{\AA}$, $r(\text{Yb}^{3+})=1.12\text{\AA}$, $r(\text{Pb}^{2+})=1.45\text{\AA}$

on aurait deux niveaux E_g et T_{2g} , dans cet ordre. Or, d'après la RPE, les ions Ce^{3+} ne sont pas en site de symétrie cubique. On s'attend donc à voir plus de deux transitions.

Il est probable que les autres bandes d'absorption soient situées à plus haute énergie et ne soient pas détectables par cette expérience, qui ne permet d'enregistrer les spectres que jusqu'à 250 nm.

Il est également possible que l'abaissement de symétrie par rapport au cubique soit faible et que la levée de dégénérescence des niveaux E_g et T_{2g} ne soit pas détectable, compte tenu des largeurs de bandes élevées. Si c'est le cas, on obtiendrait un paramètre d'éclatement cubique Δ_0 d'environ 6200 cm^{-1} , ce qui semble néanmoins très faible, compte-tenu qu'il s'agit d'un ion trivalent et d'orbitales 5d. Dans SrF_2 par exemple, l'éclatement $E_g - T_{2g}$ de Ce^{3+} serait d'environ 2 eV, soit $16\,000\text{ cm}^{-1}$ [55].

Finalement, il semble plutôt que les bandes observées correspondent aux transitions de la configuration $4f^1$ vers les niveaux d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ issus de l'éclatement du niveau cubique E_g de Ce^{3+} .

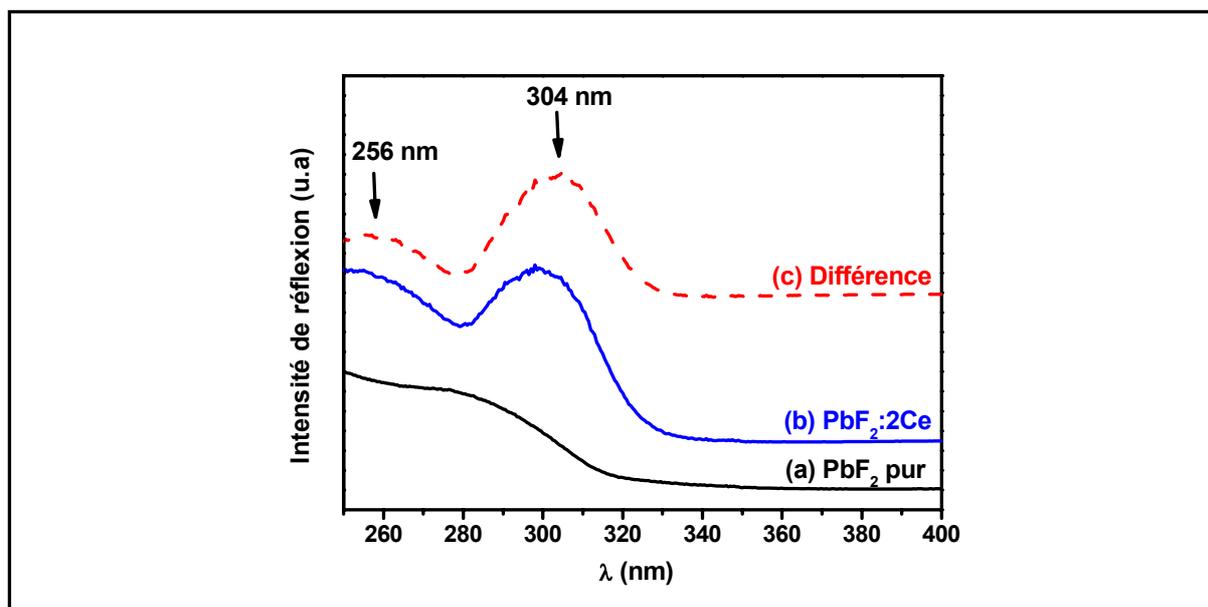


Figure IV.25 : Spectres d'absorption de (a) PbF_2 pur, de (b) $PbF_2:2Ce$ et (c) différence entre les spectres d'absorption de PbF_2 pur et $PbF_2:2Ce$. Les spectres (b) et (c) ont été décalés en ordonnées afin de rendre la figure plus lisible.

Composés dopés par Ce^{3+}	$\lambda_{\text{absorption}} \text{ (nm)}$
CaF_2	307
SrF_2	297
BaF_2	292

Tableau IV.11 : Bande d'absorption de Ce^{3+} du niveau $4f$ vers le plus bas des niveaux $5d$ dans quelques composés de structure fluorine [54].

III.2.b. Etude de la transition intra-configurationnelle

Trois monocristaux dopés par Ce^{3+} de composition $PbF_2:0.02Ce$, $PbF_2:0.2Ce$ et $PbF_2:2Ce$, ont été étudiés par FTIR dans le but d'observer la transition intra-configurationnelle ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de Ce^{3+} . Cette transition correspond à une absorption vers 2000 cm^{-1} , dans le moyen infra-rouge. Cependant, elle est peu intense puisqu'elle se fait entre niveaux de même parité. Afin de l'observer, il a été nécessaire de placer directement les cristaux massifs dans le faisceau (et non de fabriquer des pastilles des composés dilués dans du KBr, généralement réalisées pour ce type d'expérience). Les spectres de transmission sont présentés Figure IV.26.

Outre deux pics situés vers 2800 et 2900 cm^{-1} et correspondant aux vibrations C=O de dioxyde de carbone de l'air, on peut observer une bande centrée sur 2300 cm^{-1} . Cette bande est d'autant plus intense que la concentration en cérium augmente. Elle est attribuée à la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de Ce^{3+} . Par conséquent, l'écart entre les niveaux ${}^2F_{5/2}$ et $F_{7/2}$ de Ce^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ est de 2300 cm^{-1} . Cette différence d'énergie est quasiment identique de celle trouvée dans SrF_2 [56] ou dans LaF_3 [57].

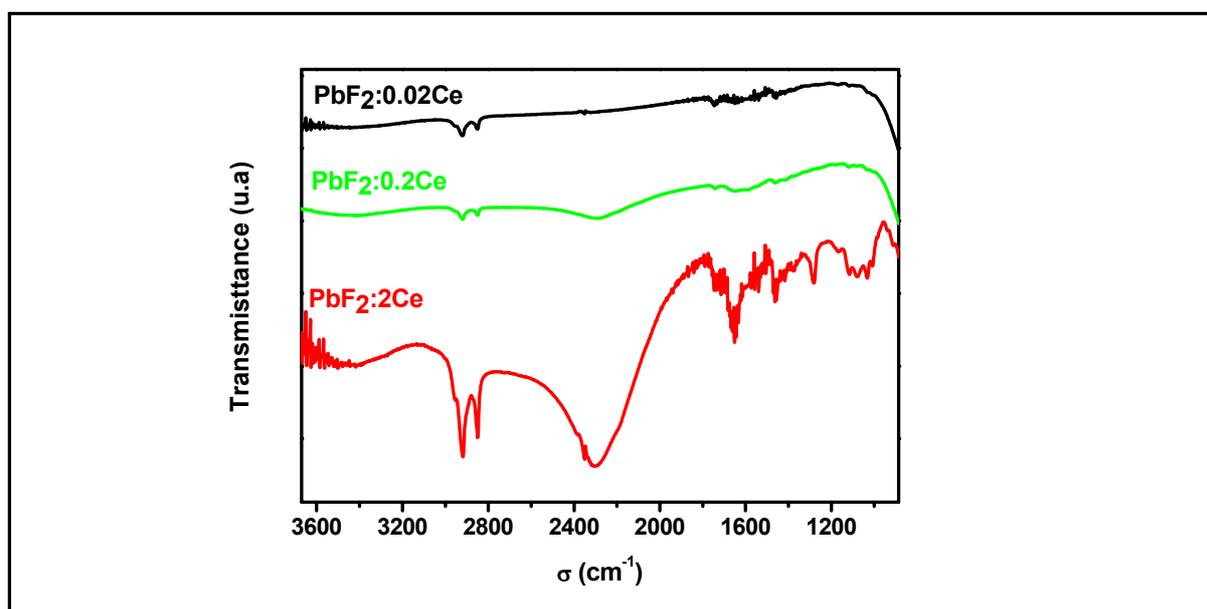


Figure IV.26 : Spectres FTIR des monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés Ce^{3+} , enregistrés à température ambiante, à l'air.

On peut constater une absence de résolution de la raie d'absorption à 2300 cm^{-1} , qui peut être expliquée par deux raisons :

- ❖ **la présence d'un niveau excité proche du fondamental** (puisque en RPE, nous avons vu que les processus de relaxation d'Orbach étaient très efficaces), qui doit être peuplé à

température ambiante. Ceci multiplie les transitions optiques et concourt à la non résolution de la raie d'absorption.

❖ **la distribution des ions Ce^{3+} dans divers types de sites**, vu la complexité des spectres RPE.

Dans $\beta\text{-PbF}_2$, les ions Ce^{3+} se distinguent des ions Er^{3+} et Yb^{3+} étudiés précédemment. En effet, nous n'avons pas mis en évidence de Ce^{3+} cubique. Ce^{3+} se trouve probablement dans des sites de plus basse symétrie résultant d'une compensation de charge locale par F^- .

Le premier niveau excité de la configuration $4f^05d^1$ se trouve à $32\,900\text{ cm}^{-1}$ du niveau fondamental de la configuration $4f^1$ et l'écart entre les deux niveaux $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ de la configuration $4f^1$ est de 2300 cm^{-1} .

IV. Etude des transferts d'énergie dans les composés multi-dopés

Après avoir étudié avec précision les monocristaux, verres et vitrocéramiques monodopés, nous allons présenter les propriétés spectroscopiques des vitrocéramiques contenant plusieurs dopants.

IV.1. Transferts d'énergie Yb-Er

Pour les matériaux lasers activés par Er^{3+} , il est souvent intéressant d'ajouter des ions Yb^{3+} , qui agissent comme sensibilisateur des ions Er^{3+} à 980 nm, longueur d'onde des diodes lasers utilisées pour le pompage optique. Le spectre d'absorption des ions Er^{3+} et des ions Yb^{3+} autour de 980 nm dans les verres GPF et dans les vitrocéramiques GPFV est donné Figure IV.27.

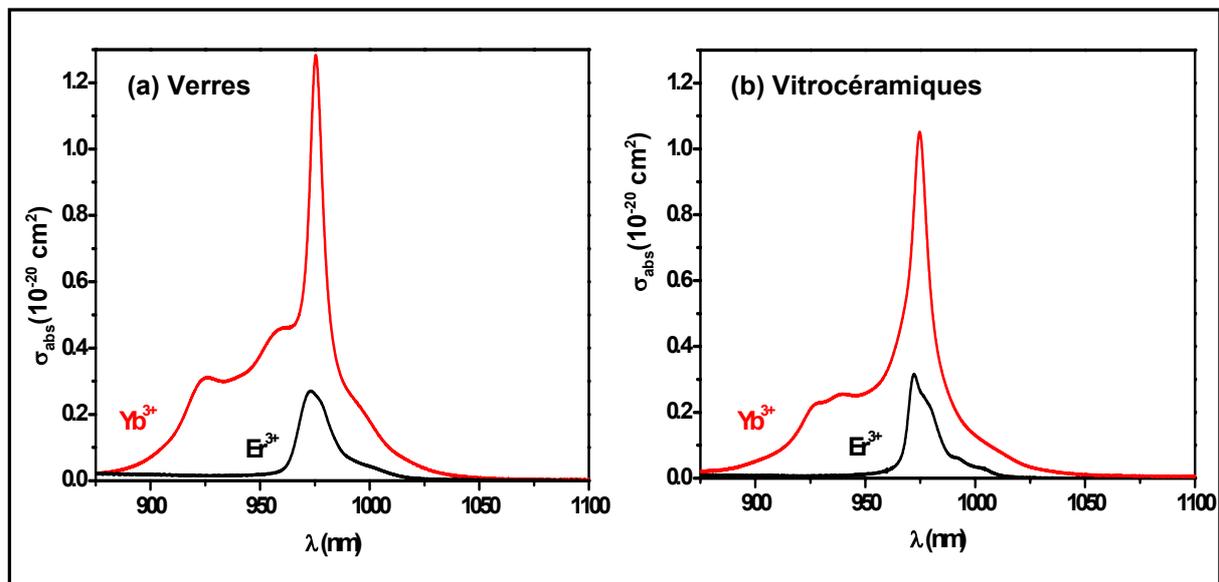


Figure IV.27 : Spectres d'absorption à température ambiante de Er^{3+} (en noir) et Yb^{3+} (en rouge) dans (a) les verres et (b) les vitrocéramiques.

La section efficace des ions Yb^{3+} à cette longueur d'onde est entre 3 et 5 fois plus importante que celle des ions Er^{3+} . Ainsi, en présence d'ions Yb^{3+} , l'absorption à 980 nm sera 3 à 5 fois plus efficace.

On peut également constater que la section efficace d'absorption des ions Yb^{3+} est légèrement plus faible dans les vitrocéramiques que dans les verres, malgré une légère réduction de la largeur inhomogène. Ceci s'explique par les forces d'oscillateur plus faibles dans les fluorures que dans les oxydes [45].

Nous avons, tout d'abord, étudié la possibilité et l'efficacité du transfert d'énergie $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ dans les verres et dans les vitrocéramiques. Nous présenterons ensuite les autres transferts qui peuvent survenir dans les verres et vitrocéramiques, et en particulier les phénomènes d'up-conversion.

IV.1.a. Possibilité d'un transfert d'énergie Yb-Er

Le spectre d'émission d'un verre dopé par Yb^{3+} (GPF+3Yb) et le spectre d'absorption de l'ion Er^{3+} (GPF+3Er) autour de 980 nm ont été enregistrés à température ambiante. La Figure IV.28a présente ces deux spectres. Ces mêmes spectres, enregistrés sur les vitrocéramiques correspondantes, sont reportés sur la Figure IV.28b.

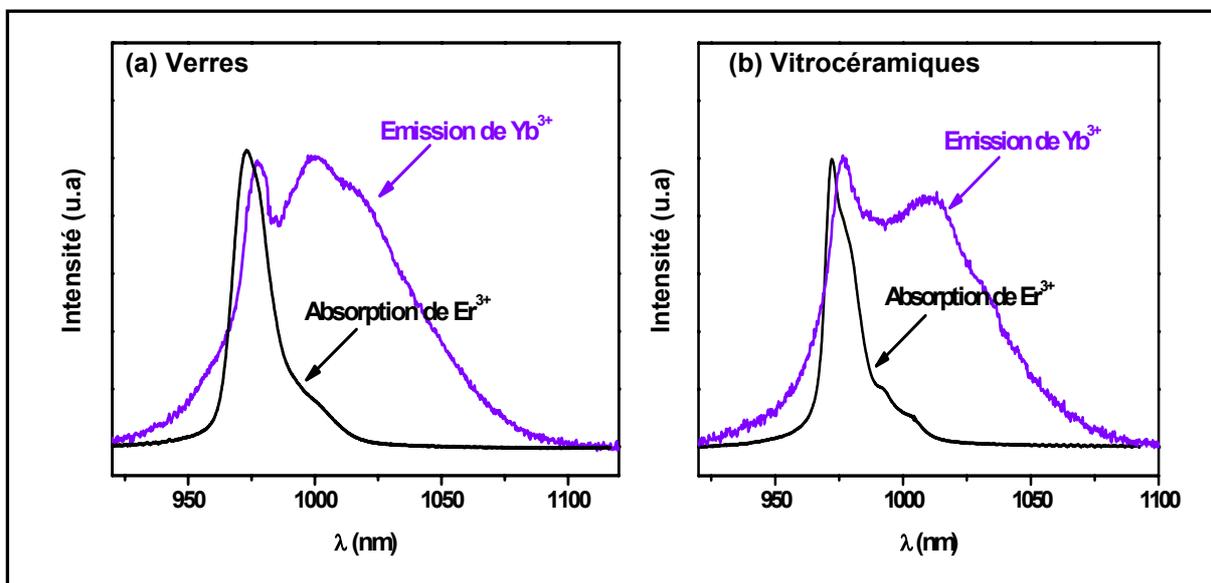


Figure IV.28 : Spectres d'émission de Yb^{3+} (en violet) et d'absorption de Er^{3+} (en noir) dans (a) les verres et (b) les vitrocéramiques. $T=300\text{K}$.

Le recouvrement spectral de l'émission de Yb^{3+} et de l'absorption de Er^{3+} indique que le transfert d'énergie entre ces deux ions ($\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$) est possible dans les verres comme dans les vitrocéramiques.

Cependant, ce transfert d'énergie peut également s'accompagner d'un transfert en retour, c'est-à-dire des ions Er^{3+} vers les ions Yb^{3+} . Nous avons donc étudié l'efficacité du transfert $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$.

IV.1.b. Efficacité du transfert d'énergie Yb→Er

IV.1.b.a. Dans les verres

La durée de vie du niveau d'énergie $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} a été mesurée dans des verres monodopés par YbF_3 de composition $GPF+yYb$ avec $y=[1 ; 1.5 ; 2 ; 3]$ ainsi que dans une série de verres codopés de composition $GPF+0.5Er+yYb$ avec $y=[1 ; 1.5 ; 2.5 ; 3 ; 3.5]$. Les verres ont été excités à 920 nm et la fluorescence enregistrée à 1050 nm. Ces durées de vie sont indiquées par des cercles ou des triangles sur la Figure IV.29, en fonction de la concentration en Yb^{3+} .

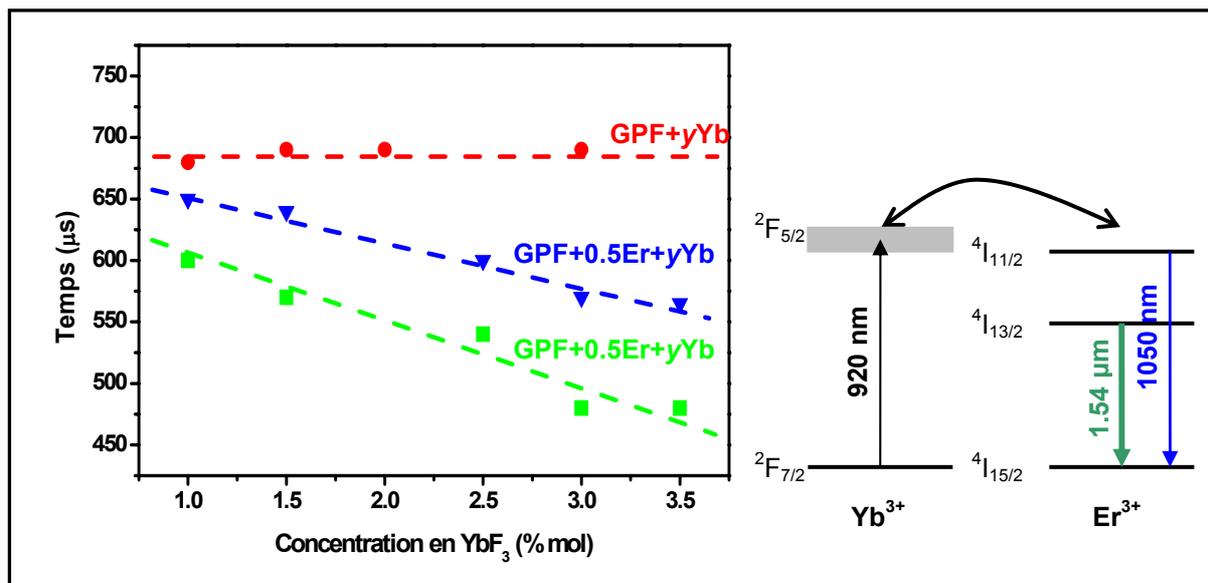


Figure IV.29 : Durée de vie du niveau d'énergie $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} dans les verres $GPF+yYb$ (cercles) et $GPF+0.5Er+yYb$ (triangles). Temps de montée du profil de déclin du niveau de $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans les verres $GPF+0.5Er+yYb$ (carrés).

Dans les verres monodopés par YbF_3 , la durée de vie du niveau excité est constante et vaut $680 \pm 20 \mu s$ quelle que soit la quantité d'ions Yb^{3+} présente dans le verre. Ceci montre que le verre est suffisamment dilué pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre les ions Yb^{3+} et extinction de la fluorescence par la concentration.

Dans les verres codopés par YbF_3 , la durée de vie du niveau $^2F_{5/2}$ diminue à mesure que la concentration en Yb^{3+} augmente. A mesure que la teneur en Yb^{3+} augmente, il y a de plus en plus d'ions Yb^{3+} voisins d'ions Er^{3+} . La diminution de la durée de vie du niveau excité de l'ion Yb^{3+} reflète la présence de phénomènes de transfert d'énergie rapides, comme le transfert d'énergie entre ions Yb^{3+} , jusqu'à des ions Er^{3+} .

De plus, le temps de montée du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans les verres de la série $GPF+0.5Er+yYb$ a été mesuré en excitant à 920 nm et en regardant la fluorescence à 1.54 μm . Ce temps de montée résulte du peuplement indirect du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} , via les ions Yb^{3+} , puis la désexcitation du niveau $^4I_{11/2}$ de Er^{3+} . Il est représenté sur la Figure IV.29 par des

carrés. On observe une diminution du temps de montée du niveau $^4I_{13/2}$ quand la concentration en Yb^{3+} augmente. Cette évolution confirme le transfert d'énergie efficace des ions Yb^{3+} vers les ions Er^{3+} .

La durée de vie du niveau d'énergie $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} n'est quant à elle pas affectée par l'ajout d'ions Yb^{3+} dans le verre et reste égale à 4.3 ± 0.1 ms.

On peut constater que la durée de vie du niveau $^2F_{5/2}$ et le temps de montée du profil de déclin du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans les verres de la série GPF+0.5Er+yYb évoluent de la même manière avec la concentration. Ceci prouve bien que ces deux mesures sont corrélées. La différence entre ces deux valeurs pourrait venir d'un transfert en retour de Er^{3+} vers Yb^{3+} , qui allongerait la durée de vie du niveau de $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} .

IV.1.b.β. Dans les vitrocéramiques

Des mesures de durées de vie ont également été réalisées dans les vitrocéramiques. Mais la concentration élevée en ions Yb^{3+} dans les cristallites rend les déclin non exponentiels, avec une décroissance rapide aux temps courts, à cause des interactions fortes entre Yb^{3+} . Nous avons néanmoins calculé les durées de vie moyenne du niveau $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} dans les composés monodopés et codopés de composition GPFV+0.5Er+yYb avec $y=[1 ; 1.5 ; 2.5 ; 3 ; 3.5]$, ainsi le temps de montée du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} (Figure IV.30). Nous avons mis en évidence la même évolution que dans les verres, bien qu'elle soit un peu moins nette. Ceci indique la présence de transfert efficace de Yb^{3+} vers Er^{3+} .

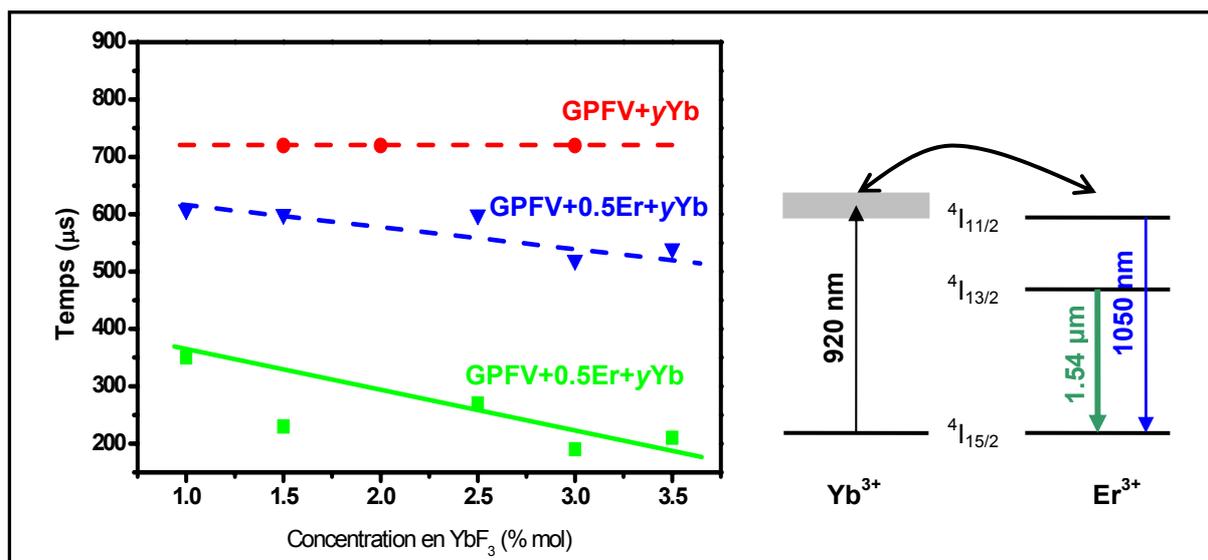


Figure IV.30 : Durée de vie du niveau d'énergie $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} dans les vitrocéramiques GPFV+yYb (cercles) et GPFV+0.5Er+yYb (triangles). Temps de montée du profil de déclin du niveau de $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans les vitrocéramiques GPFV+0.5Er+yYb (carrés).

De plus, le transfert $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ est efficace car, lors de l'excitation d'une vitrocéramique codopée à 915 nm (longueur d'onde à laquelle l'absorption de Er^{3+} est nulle), la fluorescence de l'erbium est obtenue, en plus de la fluorescence de l'ytterbium.

Il existe donc bien un transfert d'énergie efficace des ions Yb^{3+} vers les ions Er^{3+} dans les verres GPF et dans les vitrocéramiques GPFV.

IV.1.c. Phénomènes d'up-conversion

Nous avons étudié les phénomènes d'up-conversion, autres transferts d'énergie survenant dans les verres et vitrocéramiques codopés par Er^{3+} et Yb^{3+} .

En excitant un verre GPF+0.5Er+1Yb et la vitrocéramique correspondante (résultant d'un recuit de 10h à 360°C) dans le proche infra-rouge, une fluorescence verte, très intense dans la vitrocéramique, beaucoup moins dans le verre, est observée à l'œil. Les spectres de fluorescence, dans le domaine visible de ces deux matériaux, ont été enregistrés à température ambiante sous excitation infra-rouge ($\lambda_{\text{excitation}}=920 \text{ nm}$), c'est-à-dire en peuplant le niveau $^2\text{F}_{5/2}$ de Yb^{3+} . Ils sont présentés Figure IV.31.

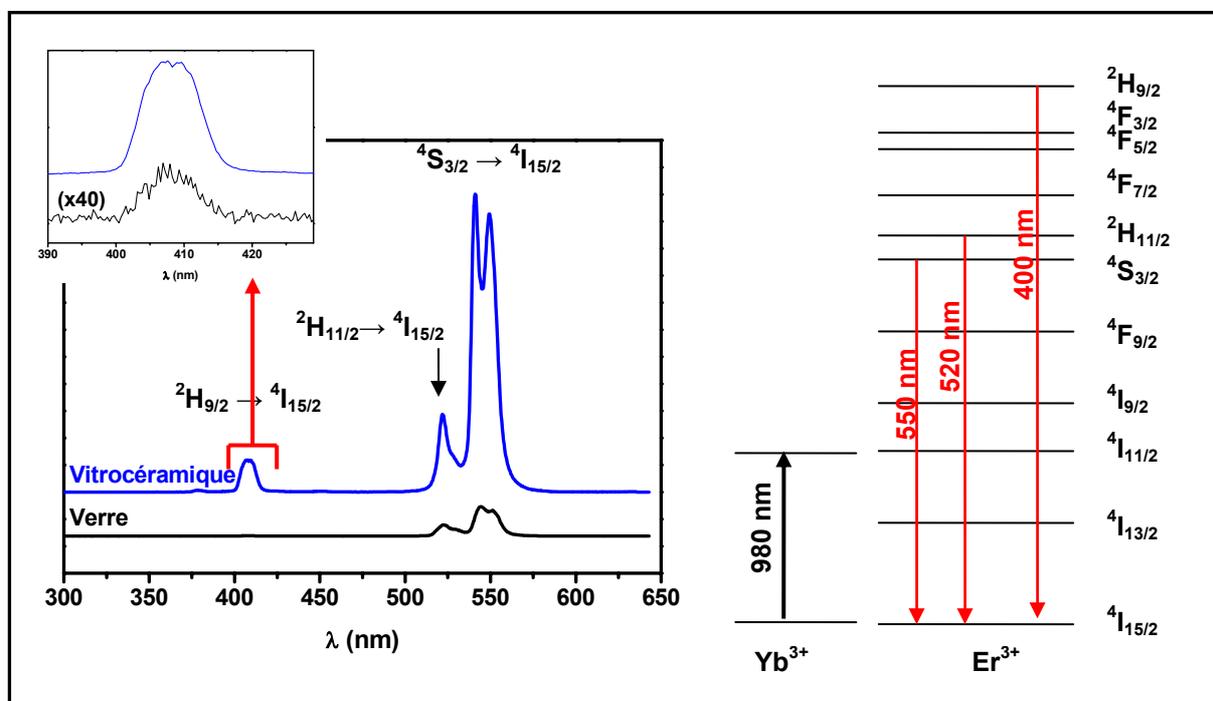


Figure IV.31 : Spectres d'up-conversion du verre GPF+0.5Er+1Yb (en noir) et de la vitrocéramique correspondante (en bleu).

La vitrocéramique présente une forte fluorescence verte, constituée d'une bande peu intense à 520 nm, résultant de l'émission radiative ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et d'une bande plus intense centrée sur 550 nm, correspondant à la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Le spectre du verre, enregistré dans les mêmes conditions, est également constitué de ces deux bandes, mais leur intensité est beaucoup plus faible (divisée par un facteur 10). En outre, on peut noter que le spectre d'émission de la vitrocéramique possède également une bande d'émission peu intense autour de 405 nm, qui n'apparaît que très faible dans le verre (intensité 100 fois plus faible dans le verre). Cette bande correspond à l'émission à partir du niveau d'énergie ${}^2H_{9/2}$ de Er^{3+} vers le niveau fondamental.

Les bandes d'émission vers 520-550 nm et 400 nm résultent de processus d'up-conversion de Er^{3+} . En effet, l'excitation à 920 nm porte les ions Yb^{3+} à l'état excité ${}^2F_{5/2}$. Grâce au recouvrement spectral autour de 1 μm entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+} , les ions Yb^{3+} transfèrent leur énergie aux ions Er^{3+} qui sont portés dans le niveau d'énergie ${}^4I_{11/2}$. Des processus d'up-conversion (APTE* ou absorption dans l'état excité) à deux photons peuvent avoir lieu [58], peuplant des niveaux excités de haute énergie de Er^{3+} , tels que les niveaux ${}^4S_{3/2}$ et ${}^2H_{11/2}$. Des processus à trois photons permettent de peupler le niveau ${}^2H_{9/2}$ [58].

Dans les matériaux codopés par ErF_3 et YbF_3 , trois mécanismes d'up-conversion peuvent survenir, peuplant les niveaux de haute énergie des ions Er^{3+} : les processus d'up-conversion par transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+} et les ions Er^{3+} , l'absorption dans l'état excité à partir du niveau ${}^4I_{11/2}$ de Er^{3+} et le mécanisme de relaxation croisée entre ions Er^{3+} tels que $({}^4I_{11/2}, {}^4I_{11/2}) \rightarrow ({}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2})$. La distinction entre ces mécanismes nécessiterait des expériences supplémentaires, en faisant varier les concentrations des ions par exemple.

Dans les vitrocéramiques, les processus d'up-conversion sont favorisés par rapport aux verres pour deux raisons :

- ❖ **La concentration locale** dans les cristallites est environ 10 fois plus importante que dans les verres puisque, comme nous l'avons montré dans le Chapitre III, les ions Ln^{3+} sont majoritairement incorporés dans les cristallites de PbF_2 . Les distances entre les ions Ln^{3+} sont plus courtes, favorisant les interactions et donc le transfert d'énergie entre ions.
- ❖ **L'environnement fluoré** des cristallites, avec ses phonons de faible énergie (la fréquence de coupure dans β - PbF_2 est de 337 cm^{-1}), diminue les relaxations non radiatives du niveau

* Addition de Photons par Transfert d'Énergie

$^4I_{11/2}$ vers le niveau $^4I_{13/2}$ et donc augmente la durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ ce qui facilite également les processus d'up-conversion.

Ces deux raisons expliquent pourquoi l'émission d'up-conversion est forte dans les vitrocéramiques.

Au contraire, dans le verre, les ions Er^{3+} sont distribués statistiquement dans tout le volume du matériau, donc relativement éloignés les uns des autres. De plus, ils sont dans un environnement, au moins partiellement oxyde, avec des phonons de plus forte énergie (fréquence de coupure de phonons $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$). Par conséquent, les processus d'up-conversion sont moins probables que dans les vitrocéramiques, expliquant la faible émission d'up-conversion observée Figure IV.31.

Les processus d'up-conversion peuvent être intéressants si on veut utiliser la fluorescence visible de l'erbium tout en excitant par des diodes dans le proche infra-rouge, par exemple, pour réaliser des lasers verts émettant vers 550 nm [59, 60]. Mais pour obtenir un effet laser à 1.54 μm , ils sont néfastes car les photons impliqués dans les processus d'up-conversion sont perdus pour la fluorescence infra-rouge. Afin d'augmenter la fluorescence à 1.54 μm , nous avons introduit des ions Ce^{3+} dans les vitrocéramiques. En effet, il a été démontré que l'ajout d'ions Ce^{3+} permettait d'améliorer les propriétés lasers à 1.54 μm dans des monocristaux tels que $Yb:Er:Ca_2Al_2SiO_7$ [61] et d'augmenter le gain de fibres de verres de tellure dopés par Er^{3+} [62].

Pour mettre en évidence l'influence du cérium sur les propriétés optiques des vitrocéramiques, nous avons synthétisé la série de verres/vitrocéramiques tri-dopées suivantes : $GPFV+0.5Er+1Yb+zCe$ avec $z=[0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6]$. L'étude de la luminescence d'up-conversion et directe, ainsi que l'étude des durées de vie des niveaux $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de Er^{3+} , a été réalisée. Nous allons, tout d'abord, exposer les résultats obtenus sur les verres GPF, puis ceux concernant les vitrocéramiques GPFV.

IV.2. Influence de l'ajout d'ions Ce^{3+} dans les verres GPF

L'influence du cérium sur les spectres d'up-conversion de verres précurseurs, puis sur les déclins de fluorescence de Er^{3+} à 1.54 μm est présentée ci-après.

IV.2.a. Effet de Ce^{3+} sur les spectres d'up-conversion des verres.

Les verres $GPF+0.5Er+1Yb$ et $GPF+0.5Er+1Yb+0.5Ce$, étudiés dans les mêmes conditions expérimentales pour permettre la comparaison des intensités de fluorescence, ont été excités à 920 nm, peuplant indirectement le niveau d'énergie $^4I_{11/2}$ de Er^{3+} par transfert d'énergie à travers le niveau d'énergie $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} . Leurs spectres de fluorescence d'up-conversion sont présentés Figure IV.32.

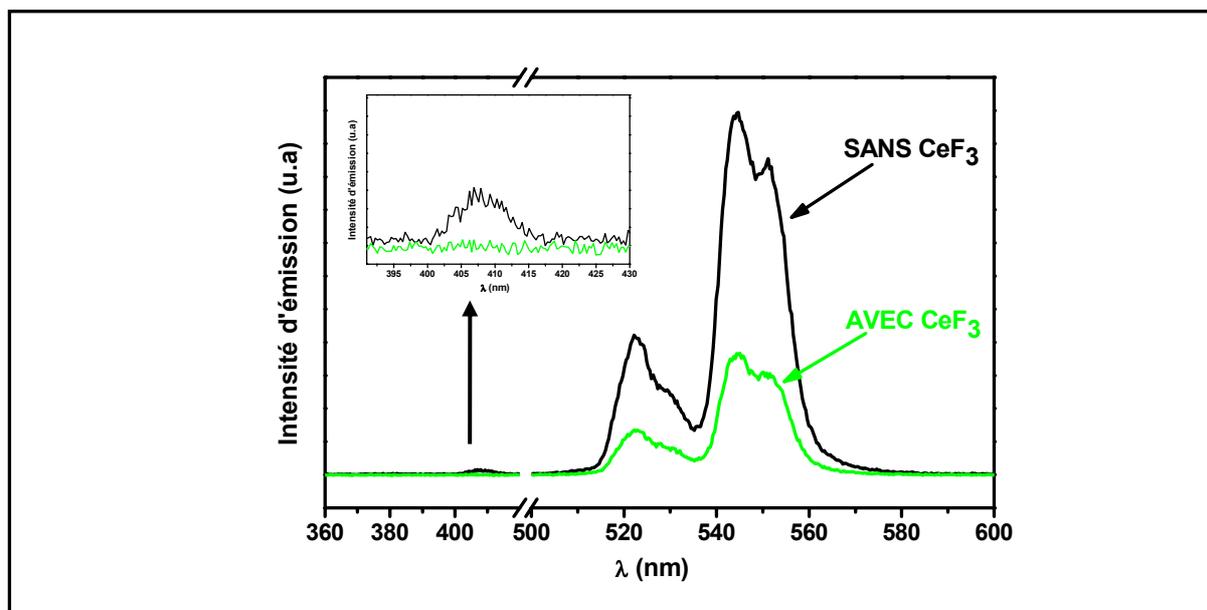


Figure IV.32 : Spectres de fluorescence d'up-conversion des verres $GPF+0.5ErF_3+1YbF_3$ (en noir) et de $GPF+0.5ErF_3+1YbF_3+0.5CeF_3$ (en vert). $\lambda_{excitation}=920$ nm.

La fluorescence d'up-conversion vers 520-550 nm du verre contenant des ions Ce^{3+} (en vert) est réduite d'un facteur 3 par rapport au verre sans Ce^{3+} (en noir). De plus, on peut noter que, dans le verre sans cérium, une faible émission est observée vers 400 nm, résultant comme nous l'avons vu précédemment d'un processus d'up-conversion à trois photons. Cette émission n'existe plus dans le verre contenant des ions Ce^{3+} .

L'ajout d'ions Ce^{3+} permet de diminuer les processus d'up-conversion à deux photons responsables de l'émission verte et de faire disparaître complètement l'émission due à des processus à trois photons.

IV.2.b. Effet de Ce^{3+} sur les déclin de fluorescence dans les verres.

Les courbes de déclin de fluorescence du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} ont été enregistrés à 1.54 μm , en excitant les verres $GPF+0.5Er+1Yb+zCe$ à 980 nm, c'est-à-dire dans le niveau d'énergie $^4I_{11/2}$ de Er^{3+} . Les courbes de déclin de fluorescence de deux de ces verres sont présentées Figure IV.33.

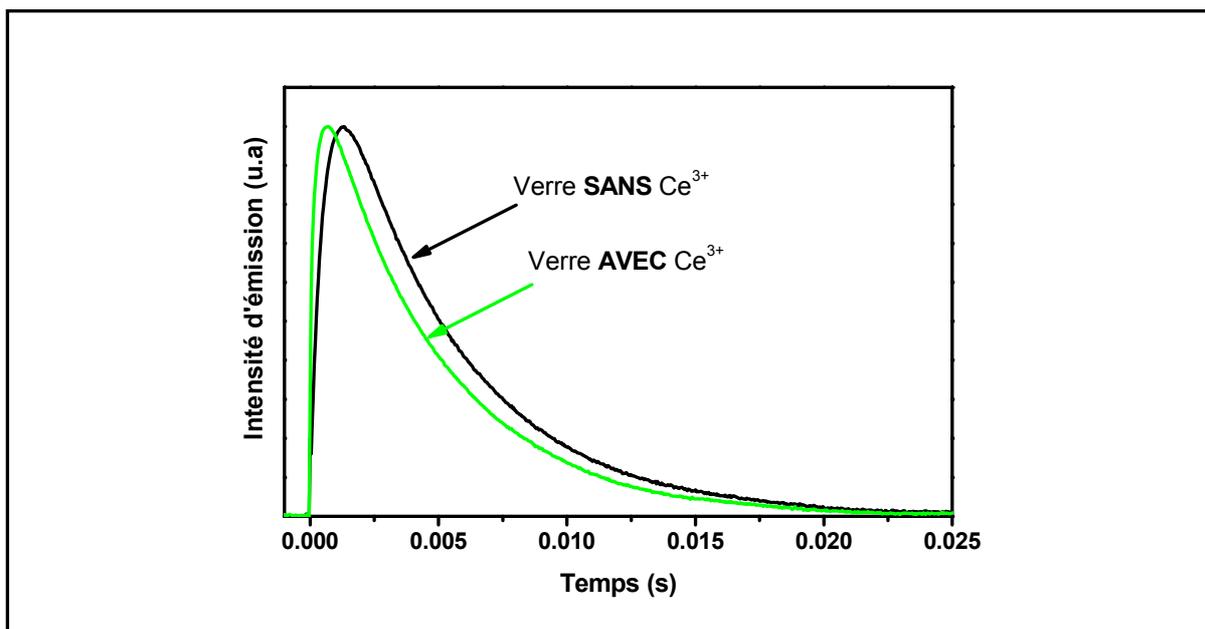


Figure IV.33 : Déclins de fluorescence à $1.54 \mu\text{m}$ des verres $\text{GPF}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}$ (en noir) et $\text{GPF}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}+0.6\text{Ce}$ (en vert), $\lambda_{\text{excitation}}=920 \text{ nm}$.

Dans les deux verres, on peut observer la présence d'un temps de montée dû au dépeuplement lent du niveau $^4\text{I}_{11/2}$. Ce temps de montée est cependant plus court dans le verre dopé par CeF_3 que dans le verre ne contenant pas de Ce^{3+} .

Par déconvolution des courbes de déclin de fluorescence, les temps de montée t_m et les durées de vie τ_l du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ sont obtenus. Cette déconvolution a été faite sur toute la série de verres et les valeurs de t_m et τ_l sont reportées sur la Figure IV.34 respectivement par des cercles pleins et par des cercles vides. Quelle que soit la concentration en CeF_3 , la durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ reste constante ($\tau_l=4.5 \pm 0.1 \text{ ms}$), alors que le temps de montée décroît à mesure que la concentration en CeF_3 augmente : $t_m(\text{GPF}+0.5\text{Er}+1\text{Yb})= 550 \pm 10 \mu\text{s}$ et $t_m(\text{GPF}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}+0.6\text{Ce})= 230 \pm 10 \mu\text{s}$. Le temps de montée ne disparaît pas complètement, mais il est considérablement réduit par l'ajout de CeF_3 . Ceci reflète la décroissance de la durée de vie du niveau $^4\text{I}_{11/2}$.

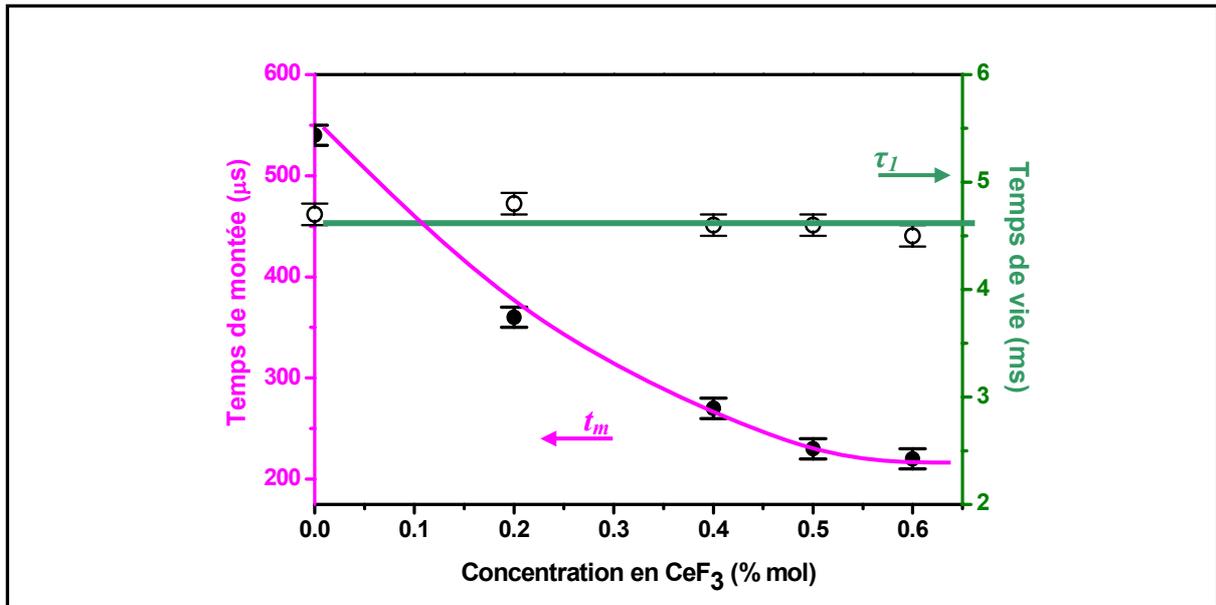


Figure IV.34 : Evolution de la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ et de son temps de montée en fonction de la concentration en cérium (z) ajoutée dans les verres GPF+0.5Er+1Yb+zCe.

CeF₃ permet de réduire l'intensité de fluorescence d'up-conversion d'un facteur 3 dans les verres GPF, grâce à son rôle sur la réduction de la durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ de Er³⁺.

IV.3. Influence de l'ajout d'ions Ce³⁺ dans les vitrocéramiques GPFV

Nous allons à présent étudier l'influence de Ce³⁺ dans les vitrocéramiques issues des verres précédents GPFV+0.5Er+1Yb+zCe. Nous avons plus particulièrement comparé les vitrocéramiques GPFV+0.5Er+1Yb et GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce.

IV.3.a. Effet de l'ajout d'ions Ce³⁺ sur l'émission d'up-conversion

Les vitrocéramiques GPFV+0.5Er+1Yb et GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce ont été étudiées dans les mêmes conditions que les verres présentés au paragraphe précédent. Outre la fluorescence à 1.54 µm, une fluorescence verte d'up-conversion, forte dans la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb, et beaucoup plus faible dans la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce, est détectée. Pour comparer plus précisément ces deux vitrocéramiques, les spectres de fluorescence dans le domaine visible (entre 350 et 650 nm) ont été enregistrés (Figure IV.35).

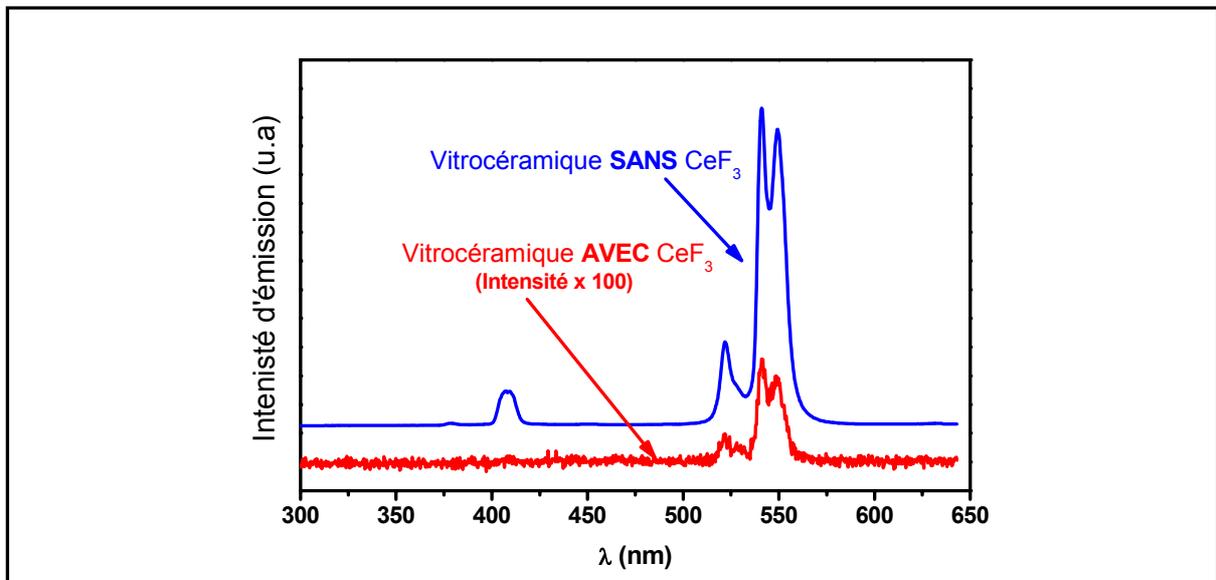


Figure IV.35 : Spectres d'up-conversion de la vitrocéramique GPFV+0.5ErF₃+1YbF₃ (en bleu) et de la vitrocéramique GPFV+0.5ErF₃+1YbF₃+0.5CeF₃ (en rouge). Pour permettre de bien visualiser les spectres, l'intensité de la vitrocéramique contenant du cérium a été multipliée par 100. $\lambda_{excitation}=920\text{ nm}$.

Le spectre de la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb est tracé en bleu. On peut observer trois bandes d'émission vers 400, 520 et 550 nm, venant de processus d'up-conversion à deux ou trois photons, comme nous l'avons décrit précédemment (§ IV.1. de ce chapitre). Le spectre d'up-conversion de la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce est représenté en rouge sur la Figure IV.35 et a été multiplié par 100. En comparant ces deux spectres, on voit que l'addition de CeF₃ dans les vitrocéramiques dopées ErF₃ et YbF₃ réduit considérablement les processus d'up-conversion : l'intensité des bandes d'émission à 520 et 540 nm est diminuée par 300, tandis que la bande résultant d'un processus d'up-conversion à 3 photons a complètement disparu avec l'ajout de CeF₃.

L'ajout de CeF₃ réduit fortement les processus d'up-conversion dans les vitrocéramiques.

IV.3.b. Effet de l'ajout d'ions Ce³⁺ sur les courbes de déclin de fluorescence des niveaux d'énergie ⁴I_{11/2} et ⁴I_{13/2} de Er³⁺

Afin de comprendre les mécanismes qui permettent de réduire aussi efficacement la fluorescence d'up-conversion dans les vitrocéramiques, nous avons étudié la dynamique de fluorescence des niveaux ⁴I_{11/2} et ⁴I_{13/2} de Er³⁺.

IV.3.b.a. Durée de vie du niveau d'énergie ⁴I_{11/2}

Dans les deux vitrocéramiques présentées GPFV+0.5Er+1Yb et GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce, les courbes de déclin de fluorescence du niveau ${}^4I_{11/2}$ ont été enregistrées à 2.7 μm , ce qui correspond à l'émission du niveau ${}^4I_{11/2}$ vers le niveau ${}^4I_{13/2}$, sous excitation à 980 nm, peuplant le niveau ${}^4I_{11/2}$. Dans la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb, la durée de vie est de $590 \pm 30 \mu\text{s}$. L'observation de la fluorescence à 2.7 μm est le meilleur moyen de mesurer la durée de vie du niveau d'énergie ${}^4I_{11/2}$ à cause du recouvrement spectral entre l'émission des ions Yb^{3+} et celle des ions Er^{3+} vers 1 μm (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$). Dans la vitrocéramique contenant CeF_3 , aucune fluorescence n'a pu être détectée à 2.7 μm . Ceci indique que la transition ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ est principalement non radiative en présence de CeF_3 . Le fluorure de cérium induit donc de nouveaux chemins de désexcitations non radiatives entre les niveaux d'énergie ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{13/2}$ de Er^{3+} .

IV.3.b. β . Durée de vie du niveau d'énergie ${}^4I_{13/2}$

❖ **Excitation directe dans le niveau ${}^4I_{13/2}$**

Les courbes de déclin de fluorescence de ces deux vitrocéramiques ont été enregistrées à 1.54 μm (correspondant à la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) en excitant les échantillons à 1.5 μm , c'est-à-dire directement dans le niveau d'énergie ${}^4I_{13/2}$ de Er^{3+} . Dans les deux vitrocéramiques, la durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ a été mesurée : $\tau({}^4I_{13/2}) = 4.3 \pm 0.2 \text{ ms}$ dans GPFV+0.5Er+1Yb et $\tau({}^4I_{13/2}) = 4.1 \pm 0.2 \text{ ms}$ dans GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce. Ces mesures indiquent que l'ajout de CeF_3 ne modifie pas de manière significative la durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ de Er^{3+} .

❖ **Excitation via le niveau ${}^4I_{11/2}$**

Les courbes de déclin de fluorescence du niveau ${}^4I_{13/2}$ de Er^{3+} ont été enregistrés à 1.54 μm , en excitant les échantillons à 980 nm, c'est-à-dire dans le niveau d'énergie ${}^4I_{11/2}$ de Er^{3+} . Les profils des déclin de fluorescence de deux vitrocéramiques GPFV+0.5Er+1Yb et GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce sont tracés sur la Figure IV.36a.

Dans la vitrocéramique sans CeF_3 , un temps de montée de $360 \pm 20 \mu\text{s}$ est observé (Figure IV.36b), ce qui signifie que le niveau émetteur (c'est-à-dire le niveau ${}^4I_{13/2}$) est peuplé par le dépeuplement lent du niveau ${}^4I_{11/2}$. Le temps de montée peut être corrélé à la durée de vie du niveau ${}^4I_{11/2}$ mesurée sous excitation directe et précédemment mentionnée. On peut remarquer que la durée de vie du niveau ${}^4I_{11/2}$ est environ 1.6 fois plus élevée que le temps de montée du niveau ${}^4I_{13/2}$. Ceci peut être dû à un transfert en retour $\text{Er} \rightarrow \text{Yb}$.

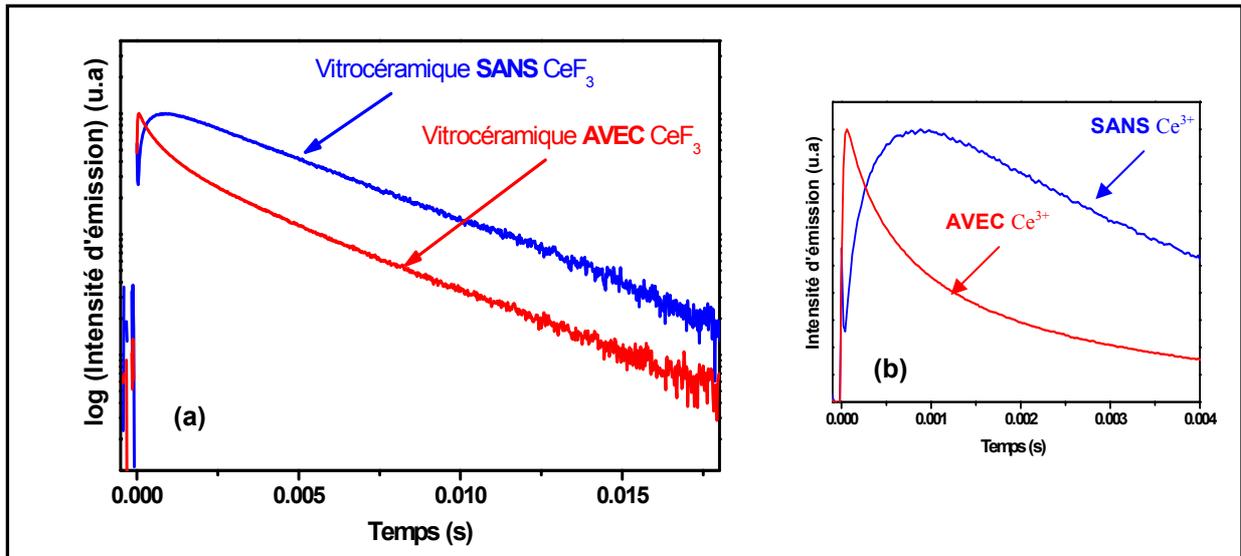


Figure IV.36 : Courbes de déclin de fluorescence du niveau ${}^4I_{13/2}$ de Er^{3+} , peuplé par la désexcitation du niveau ${}^4I_{11/2}$ ($\lambda_{excitation} = 980 \text{ nm}$), pour une vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb (en bleu) et GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce (en rouge)
 (a) En ordonnées : l'échelle est en "log(intensité d'émission)".
 (b) Agrandissement de la partie "temps courts". En ordonnées : l'échelle est en "intensité d'émission".

Dans la vitrocéramique contenant du CeF_3 , aucun temps de montée n'est observé (Figure IV.36b). Le niveau ${}^4I_{13/2}$ est peuplé instantanément après l'excitation, ce qui confirme la très courte durée de vie du niveau ${}^4I_{11/2}$ dans cette vitrocéramique. Ceci reflète que, en présence de CeF_3 , la désexcitation du niveau ${}^4I_{11/2}$ survient principalement via des processus de relaxation non radiative et explique l'impossibilité de mesurer directement la durée de vie du niveau ${}^4I_{11/2}$, comme mentionné précédemment.

Aux temps longs, les deux courbes de déclin de fluorescence (Figure IV.36a) sont pratiquement parallèles et les durées de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ sont identiques à celles mesurées précédemment par excitation directe dans le niveau ${}^4I_{13/2}$. On peut noter que, à temps courts, la courbe du déclin de la fluorescence de la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce a un caractère non exponentiel (Figure IV.36a). Ce comportement peut être relié à la présence d'interactions entre ions Er^{3+} excités dans le niveau ${}^4I_{13/2}$. Ce phénomène n'est pas observé dans la vitrocéramique sans CeF_3 probablement à cause du peuplement lent du niveau ${}^4I_{13/2}$ qui limite la concentration d'ions Er^{3+} excités simultanément dans le niveau ${}^4I_{13/2}$ et qui empêche des transferts d'énergie entre ces ions Er^{3+} .

Dans la série de vitrocéramiques GPFV+0.5Er+1Yb+zCe, les temps de montée et les durées de vie de chaque vitrocéramique ont été mesurés et sont reportés sur la Figure IV.37. On note une forte décroissance du temps de montée du niveau ${}^4I_{13/2}$ dès que le fluorure de cérium est

ajouté, tandis que la durée de vie de ce niveau reste constante. Cette évolution montre la grande efficacité du fluorure de cérium à réduire la durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$.

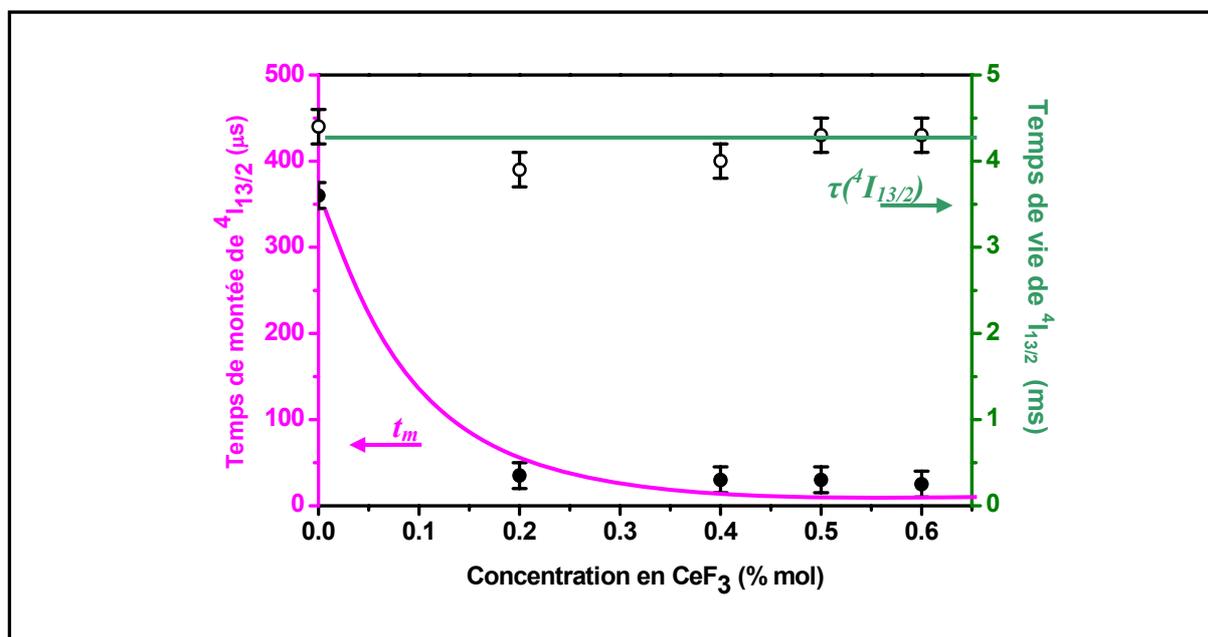


Figure IV.37 : Evolution du temps de montée et de la durée du niveau d'énergie $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans les vitrocéramiques, en fonction de la quantité de CeF_3 introduite.

Ainsi, l'addition de CeF_3 dans les vitrocéramiques diminue la durée de vie du niveau d'énergie $^4I_{11/2}$ de Er^{3+} jusqu'à zéro, sans affecter la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} . La diminution de la durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ de Er^{3+} en présence de CeF_3 explique la forte réduction des phénomènes d'up-conversion (présentés § IV.3.a, Figure IV.35).

Cependant, si l'intensité des bandes d'émission à 520 et 550 nm est diminuée par un facteur 300, la bande à 400 nm disparaît complètement (Figure IV.35). Pour comprendre la disparition totale de cette bande, la durée de vie du niveau $^4S_{3/2}$ de Er^{3+} a été mesurée dans les vitrocéramiques avec et sans CeF_3 . Ces résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.3.c. Effet de l'ajout d'ions Ce^{3+} sur les courbes de déclin de fluorescence des niveaux d'énergie $^4S_{3/2}$ de Er^{3+}

Les courbes de déclin de fluorescence du niveau $^4S_{3/2}$ de Er^{3+} dans la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb et dans la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce ont été enregistrées sous une excitation à 519 nm (Figure IV.38). La durée de vie de $^4S_{3/2}$ est mesurée dans les deux cas à 540 nm. A cause du caractère non exponentiel des courbes de déclin, une durée de

vie moyenne est calculée par la relation $\int_{t=0}^{t=\infty} I_f(t) dt = \langle \tau \rangle I_{f,t=0}$: dans GPFV+0.5Er+1Yb, $\langle \tau \rangle = 45 \pm 5 \mu\text{s}$ et dans GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce, $\langle \tau \rangle = 24 \pm 5 \mu\text{s}$. L'introduction d'ions Ce^{3+} réduit également la durée de vie du niveau d'énergie $^4\text{S}_{3/2}$ de Er^{3+} . Ceci indique que les ions Ce^{3+} induisent de nouveaux chemins de désexcitations non radiatives entre les niveaux $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ de Er^{3+} .

Comme pour le niveau $^4\text{I}_{11/2}$, la durée de vie du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ est réduite en présence de CeF_3 . Comme le processus d'up-conversion à trois photons met en jeu les niveaux d'énergie $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$, la réduction simultanée de la durée de vie de ces deux niveaux diminue très fortement le processus d'up-conversion à trois photons. Ceci est à relier avec la disparition de la bande d'émission à 400 nm (Figure IV.35).

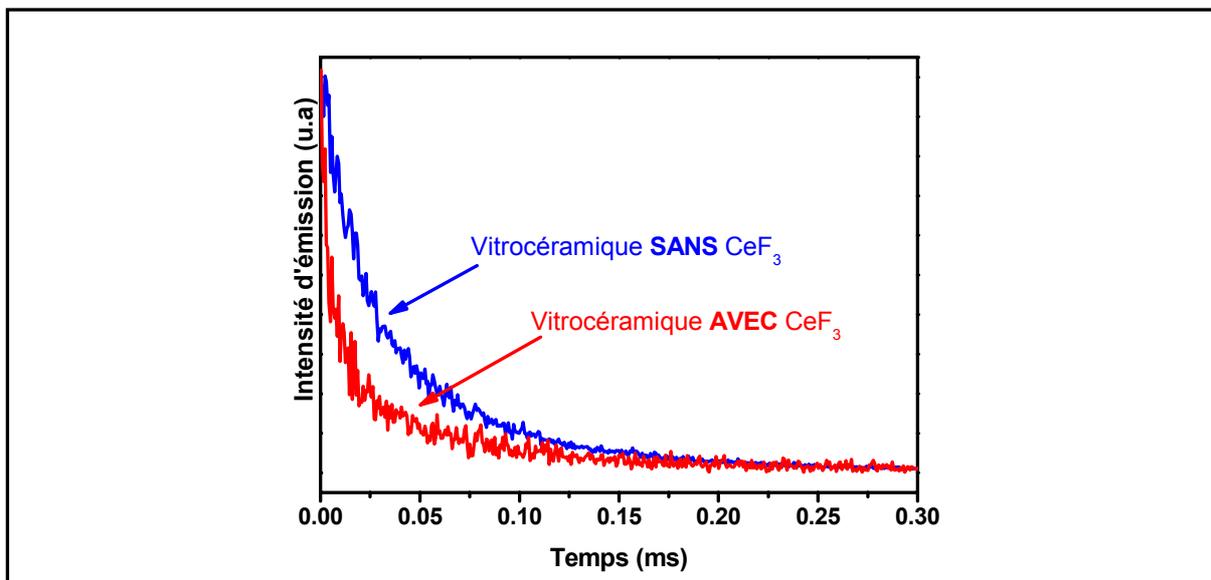


Figure IV.38 : Courbes de déclin de fluorescence du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ de Er^{3+} à 540 nm, excité via le niveau $^2\text{H}_{11/2}$ ($\lambda_{\text{excitation}} = 519 \text{ nm}$) pour la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb (en bleu) et la vitrocéramique GPFV+0.5Er+1Yb+0.5Ce (en rouge).

IV.3.d. Transfert d'énergie entre les ions Ln^{3+} dans les verres/vitrocéramiques

Dans les verres/vitrocéramiques contenant du CeF_3 , nous avons prouvé que l'introduction de Ce^{3+} induisait de nouveaux chemins de désexcitations non radiatives à partir des niveaux $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$. Ceci met en évidence des interactions entre les ions Er^{3+} et Ce^{3+} . L'écart d'énergie entre les niveaux $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ de Ce^{3+} est d'environ 2300 cm^{-1} (voir § III.2.b de ce chapitre). Il peut permettre un processus de relaxation croisée avec les niveaux $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} (3200 cm^{-1} au minimum) et avec les niveaux $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ de Er^{3+} (2900 cm^{-1} au

minimum). Ces interactions sont représentées en pointillés rouges sur la Figure IV.39. Le processus de relaxation croisée assisté par phonons peut donc avoir lieu entre un ion Er^{3+} et un ion Ce^{3+} . De telles interactions ont été mise en évidence dans le monocristal $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Yb}:\text{Er}:\text{Ce}$ [63].

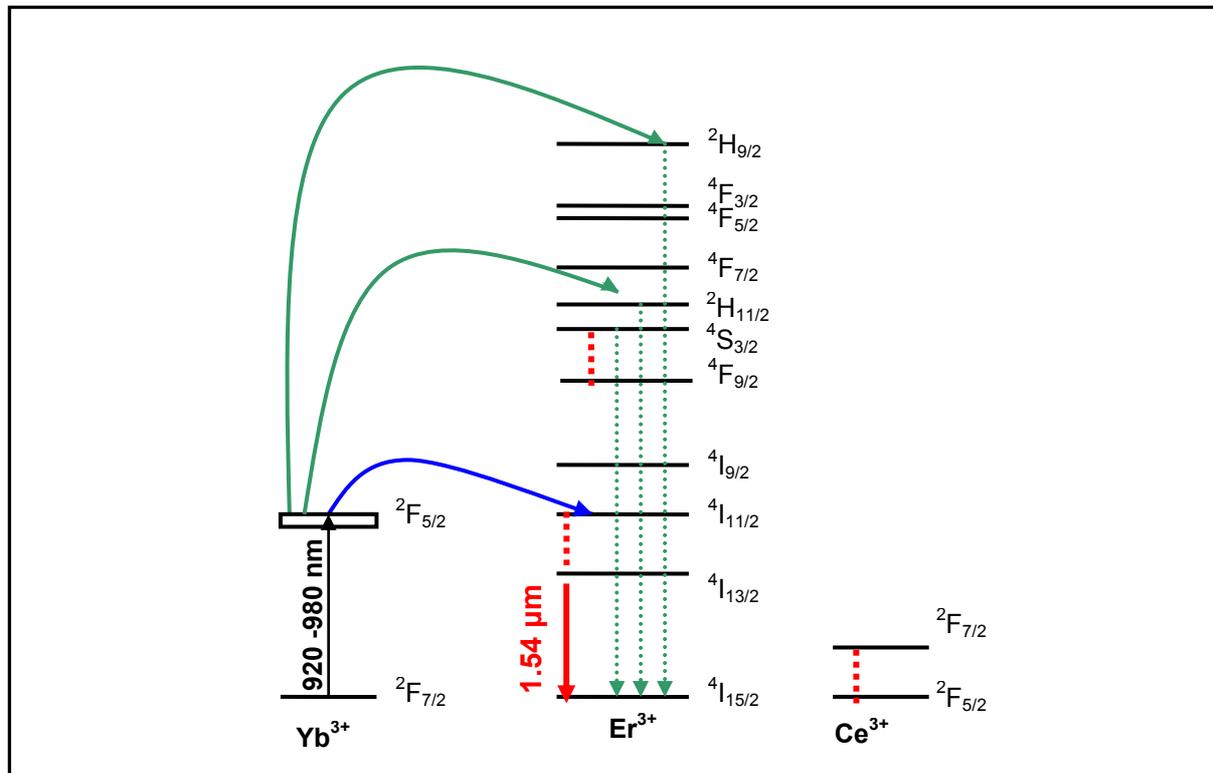


Figure IV.39 : Diagramme de niveaux d'énergie des ions Er^{3+} , Yb^{3+} et Ce^{3+} , montrant les transferts d'énergie survenant entre les différents ions :

- ✓ transfert de l'ion sensibilisateur Yb^{3+} à l'ion activateur Er^{3+} (en bleu)
- ✓ processus d'up-conversion (en vert)
- ✓ relaxation croisée entre les ions Er^{3+} et Ce^{3+} (en rouge)

La relaxation croisée est particulièrement efficace dans ces vitrocéramiques pour deux raisons :

- ❖ L'écart d'énergie entre les niveaux f du cérium n'est pas tellement différent de l'écart entre les niveaux $^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{F}_{9/2}$ de Er^{3+} .
- ❖ Les trois ions Er^{3+} , Ce^{3+} et Yb^{3+} sont ségrégués dans les mêmes cristallites (démonstré au Chapitre III, §V.4.b). Ainsi, ils peuvent interagir facilement entre eux. Dans les verres, les distances entre les ions Er^{3+} et Ce^{3+} étant plus grandes, les processus de relaxation croisée sont moins efficaces (Figure IV.32).

Par contre, entre les niveaux $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}$ de Er^{3+} , la différence d'énergie est de environ 5600 cm^{-1} , ce qui est trop élevé pour permettre des relaxations croisées avec Ce^{3+} . Ceci explique pourquoi l'ajout de Ce^{3+} n'affecte pas la durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$.

IV.3.e. Effet de l'ajout de CeF_3 sur l'intensité de fluorescence à $1.54 \mu\text{m}$

Enfin, nous avons étudié l'impact de ces relaxations croisées sur la fluorescence de l'erbium à $1.54 \mu\text{m}$ qui nous intéresse.

Les spectres de fluorescence autour de $1.5 \mu\text{m}$ des vitrocéramiques $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}$ et $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}+0.5\text{Ce}$ ont été enregistrés sous une excitation à 975 nm . Ces deux vitrocéramiques ont été étudiées dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui permet de comparer les intensités d'émission. Les spectres de fluorescence sont reportés Figure IV.40.

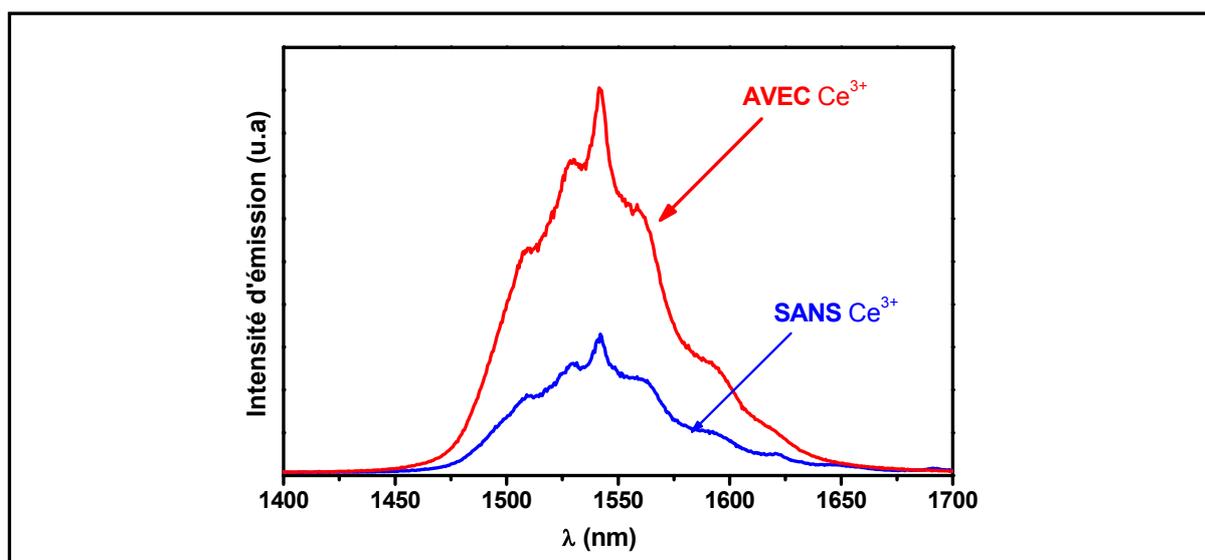


Figure IV.40 : Spectre d'émission de la vitrocéramique $\text{GPFV}+0.5\text{ErF}_3+1\text{YbF}_3$ (en bleu) et de la vitrocéramique $\text{GPFV}+0.5\text{ErF}_3+1\text{YbF}_3+0.6\text{CeF}_3$ (en rouge) ($\lambda_{\text{excitation}} = 975 \text{ nm}$).

Ces spectres ont une allure similaire. Cependant, la vitrocéramique contenant CeF_3 présente une émission à $1.54 \mu\text{m}$ trois fois plus intense que la vitrocéramique sans CeF_3 . Ceci est une conséquence des relaxations croisées survenant entre les ions Er^{3+} et Ce^{3+} . En effet, ces relaxations croisées, en réduisant la fluorescence d'up-conversion, diminuent les pertes au profit de la fluorescence infra-rouge.

L'ajout de CeF_3 dans les vitrocéramiques permet de diminuer les durées de vie des niveaux d'énergie $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ de Er^{3+} et ainsi de diminuer fortement les processus d'up-conversion, grâce à des interactions entre les ions Er^{3+} et Ce^{3+} . Par conséquent, l'émission radiative à partir du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ vers le fondamental (à $1.54 \mu\text{m}$) est renforcée.

Les vitrocéramiques tri-dopées par ErF_3 , YbF_3 et CeF_3 sont très prometteuses pour une utilisation dans des dispositifs d'amplification optique à $1.54 \mu\text{m}$.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié des monocristaux de β -PbF₂ dopés par Er³⁺ ou Yb³⁺ par RPE et par spectroscopie optique. La corrélation de ces deux études a permis de mettre en évidence la présence de deux types d'ions Ln³⁺, dans ces matériaux :

- ❖ des ions isolés, dans des sites de symétrie cubique, indiquant que la compensation de charge ne se fait pas dans la maille où a lieu la substitution de Pb²⁺ par Ln³⁺.
- ❖ des ions formant des clusters, probablement de type Ln₆F₃₇.

Les résultats obtenus sur les monocristaux ont facilité l'étude des nanocristallites dopées des vitrocéramiques. Nous avons montré, par RPE et par spectroscopie optique, que les deux types d'ions Ln³⁺ précédemment définis, soit des ions en site cubique et des ions en clusters, étaient également présents dans ces nanocristallites.

Les propriétés optiques des vitrocéramiques sont très similaires de celles de monocristaux. Par conséquent, les vitrocéramiques sont potentiellement intéressantes pour des applications lasers, au même titre que les monocristaux, tout en présentant une synthèse beaucoup plus simple.

L'étude des monocristaux β -PbF₂ dopés par Ce³⁺ par RPE a montré que la symétrie de ces ions était plus basse que cubique, avec une compensation de charge locale. Ceci est probablement dû à la taille de l'ion Ce³⁺. Ce dernier est relativement gros et cherche à s'entourer du maximum de fluors pour adopter une coordinence élevée. Les spectres de Ce³⁺ sont très complexes en raison de la dégénérescence 4 du niveau fondamental. Des études complémentaires seraient nécessaires pour aller plus loin dans l'attribution des sites.

Dans les vitrocéramiques codopées par ErF₃ et YbF₃, des transferts d'énergie entre ions Ln³⁺ surviennent :

- Migration d'énergie des ions Yb³⁺ (sensibilisateurs) vers les ions Er³⁺ (activateurs). Ce transfert est avantageux puisqu'il permet de porter plus facilement les ions Er³⁺ dans un état excité, grâce à la meilleure absorption des ions Yb³⁺ à 980 nm.
- Processus d'up-conversion, qui portent dans des états de haute énergie les ions Er³⁺. Ces processus, néfastes pour l'émission à 1.5 μ m, sont particulièrement intenses dans les vitrocéramiques à cause de la forte concentration en ions Er³⁺ et Yb³⁺ (due à la ségrégation de ces ions dans les nanocristallites) et à l'environnement fluoré qui

implique des durées de vie des niveaux excités relativement longues, propices à des processus d'up-conversion.

Nous avons démontré que l'ajout d'ions Ce^{3+} permettait de réduire efficacement cette émission d'up-conversion qui concurrence directement l'émission à $1.5 \mu\text{m}$. Cette réduction est due à des processus de relaxation croisée particulièrement efficaces entre Er^{3+} et Ce^{3+} , qui dépeuplent rapidement les niveaux $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$, niveaux relais de l'émission d'up-conversion. Par conséquent, l'intensité d'émission à $1.5 \mu\text{m}$ des vitrocéramiques est multipliée par un facteur 3 dans les vitrocéramiques tri-dopées de composition $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}+0.5\text{Ce}$, par rapport aux vitrocéramiques $\text{GPFV}+0.5\text{Er}+1\text{Yb}$, ne contenant pas de Ce^{3+} .

-
- [1] A. Abragam et B. Bleaney, "Résonance Paramagnétique Electronique des ions de transition", Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires, Paris, **1971**
- [2] K.I. Gerasimov, A.M. Leushin, M.L. Falin, *Phys. Solid State* 43(9) (**2001**) 1675-1679
- [3] Y.A. Sherstkov, V.V. Azarov, V.A. Rybakov, A.D. Gorlov, *Sov. Phys. Solid State*, 17(2) (**1975**) 384-385.
- [4] Pake G.E., Estle T.L. "The Physical principles of electron paramagnetic resonance", Benjamin, Reading 1973, 2nd edition.
- [5] J. Livage, D. Vivien, D. Gourier, J. Darriet, Séminaire RMN-RPE en Chimie du Solide, Galerne (**1978**)
- [6] F. E. Mabbs, D. Collison, "Electron Paramagnetic Resonance of d transitions metal compounds", Elsevier - Amsterdam (**1982**)
- [7] U. Ranon, J.S. Hyde, *Phys. Rev.* 141(1) (**1966**) 259
- [8] A. Abragam, B. Bleaney, "Résonance paramagnétique électronique des ions de transition", Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaire, Paris – **1971**, Chapitre 5, p281
- [9] M.J. Weber, R.W. Bierig, *Phys. Rev.* 134(6A) (**1964**) A1492
- [10] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin, *J. Phys.: Cond. Matter* 15 (**2003**) 2833
- [11] Ph. Goldner, F. Pelle, F. Auzel *J. Lumin.* 72-74 (**1997**) 901-03
- [12] M.H. Dickens, M.T. Hutchings, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 11 (**1978**) 461
- [13] V.C. Sahni, P.W.M. Jacobs, *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 16 (**1983**) L241
- [14] J.R. Kessler, E. Monberg, M. Nicol, *J. Chem. Phys.* 60(12) (**1974**) 5057
- [15] M. Castiglione, M. Wilson, P.A. Madden, *J. Phys. Cond. Matter* 11 (**1999**) 9009
- [16] T. Kushida, *J. Phys. Soc. Jap.* 34(5) (**1973**) 1318-1326
- [17] Ph. Goldner, B. Schaudel, M. Prassas *Phys. Rev. B* 65 (**2002**) 054103
- [18] V.V. Ovsyankin, I.G. Podkolzina, A.A. Fedorov *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya Fizicheskaya*, 43(6) **1979** 1194-1202
- [19] V. J. Abbruscato, E. Banks, B.R. McGarvey, *J. Chem. Phys.* 49(2) (**1968**) 903-911.
- [20] J.P. Laval, A. Abaouz, B. Frit, *J. Solid State Chem.* 81 (**1989**) 271
- [21] M.D. Kurz, J.C. Wright, *J. Lumin.* 15 (**1977**) 169
- [22] P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, J. Corish, P.W.M. Jacobs, *J. Solid State Chem.* 51 (**1984**) 159.
- [23] K.B. Fenn, J.C. Wright, F.K. Fong, *J. Chem. Phys.* 59(10) (**1973**) 5591
- [24] J.P. Laval, A. Abaouz, B. Frit, A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* 85 (**1990**) 133.
- [25] A.E. Nikiforov, A.Y. Zakharov, M.Y. Ugryumov, S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, G.S. Shakurov, *Phys. Solid State*, 47(8) (**2005**) 1431-1435.
- [26] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.E. Nikiforov, A.Y. Zaharov, M.Y. Ougrumov, G.S. Shakurov, *Phys. Rev B* 72 (**2005**) 0141271-01412711.
- [27] A.K. Tyagi, J. Köhler, *Sol. State Sc.* 3 (**2001**) 689
- [28] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, *Phys. Solid State* 44(8) (**2002**) 1415-1425
- [29] S.A. Kazanskii, *Sov. Phys. JETP*, 62(4) (**1985**) 727

-
- [30] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda, G. Boulon, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 1501
- [31] V. Petit, J.L. Doualan, P. Camy, V. Ménard, R. Moncorgé, *Appl. Phys. B* 78 (2004) 681
- [32] G. Tsiskarishvili, T. Lundstrom, *Phys. Chem. Glasses*, 30(4) (1989) 160
- [33] M. Mortier, Y.D. Huang, F. Auzel, *J. Alloys Comp.* 300-301 (2000) 407
- [34] M. Mortier, *J. Non Cryst. Solids* 318 (2003) 56-62
- [35] M. Mortier, C. Château, M. Genotelle, N. Gardant, *J. Non Cryst. Solids* 326&327 (2003) 287
- [36] S.I Mho, J.C. Wright, *J. Chem. Phys.* 79(8) (1983) 3962-75
- [37] U. Ranon, W. Low, *Phys. Rev.* 132(4) (1963) 1609
- [38] M.R. Brown, K.G. Roots, J.M. Williams, W.A. Shand, C. Groter, H.F. Kay, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 891
- [39] Y.D. Huang, M. Mortier, F. Auzel, *Opt. Mater.* 15 (2001) 234
- [40] A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3650-3655
- [41] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon press, Oxford, 1989.
- [42] X. Wang, S.H. Huang, R. Reeves, W. Wells, M.J. Dejneka, R.S. Meltzer, W.M. Yen, *J. Lumin.* 94-95 (2001) 229-233.
- [43] M.A. Flores-Gonzales, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Pierriat, O. Tillement, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 989-997.
- [44] R.S. Meltzer, W.M. Yen, H. Zheng, S.P. Feofilov, M.J. Dejneka, B. Tissue, H.B. Yuan, *J. Lumin.* 94-95 (2001) 217-220
- [45] J. McDougall, D.B. Hollis, M.J.P. Payne, *Phys. Chem. Glasses*, 37(2) (1996) 73
- [46] H. Sun, L. Zhang, M. Liao, G. Zhou, C. Yu, J. Zhang, L. Hu, Z. Jiang, *J. Lumin.* 117 (2006) 179-186.
- [47] M. Mortier, Y.D. Huang, F. Auzel, *J. Alloys and Comp.* 300-3001 (2000) 407-413
- [48] C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, J. Corish, L.M. Moroney, A.N. O'Reilly, *Phys. Rev. B*, 39(3) (1989) 1897
- [49] A. Abragham, B. Bleaney, "Résonance paramagnétique électronique des ions de transition", Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaire, Paris – 1971, p715.
- [50] Thèse de Yoann Jestin, Université de Maine, Le Mans, Novembre 2002
- [51] A.R. West, "Solid State Chemistry and its applications", J. Wiley & Sons, 1985
- [52] Thèse de K. Rotereau, Université du Maine, Le Mans, Juillet (1996)
- [53] K. Rotereau, Ph. Daniel, J.Y. Jesland, *J. Phys. Chem. Solids*, 59(6-7) (1998) 969
- [54] P. Dorenbos, *J. Lumin.* 91 (2000) 155
- [55] E. Radzhabov, T. Kurobori, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 1871
- [56] E. Radzhabov, T. Kurobori, *Radiation Meas.* 38 (2004) 523
- [57] L.R. Elias, W.S. Heaps, W.M. Yen, *Phys. Rev. B* 8(11) (1973) 4989
- [58] M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel, M.P. Hehlen, *Phys. Rev. B* 61(5) (2001) 3337
- [59] M. Malinowski, M.F. Joubert, B. Jacquier, *J. Lumin.*, 60-61 (1994) 179

-
- [60] J. L. Adam, J. Lucas, *Ann. Chim. Fr.* 20 **(1995)** 261
- [61] B. Simondi-Tesseire, B. Viana, D. Vivien, A.M. Lejus, *Opt. Mater.* 6 **(1996)** 267
- [62] S. Shen, L. Huang, P. Joshi and A. Jha, *Electronics letters* 39 **(2003)** 1797-1799
- [63] B. Simondi-Tesseire, B. Viana, A.M. Lejus, J.M. Benitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon, *IEEE Journal of quantum electronics* 32 **(1996)** 2004-2009.

Chapitre V
Prospectives

Dans ce chapitre de prospective, nous allons présenter deux travaux qui visent, d'une part, à mieux comprendre les mécanismes de formation des vitrocéramiques et, d'autre part, à développer ces matériaux en fibres optiques.

La première partie consiste à présenter des calculs de dynamique moléculaire effectués sur le fluorure de plomb dopé par Er^{3+} afin d'étudier l'influence des ions Er^{3+} sur la cristallisation de PbF_2 .

La seconde partie de ce chapitre fait état des premiers essais de fabrication de préformes, constituées d'un verre de cœur et d'un verre de gaine. Il s'agit de la première étape dans la fabrication des fibres optiques.

I. Simulation de la dévitrification de PbF₂ par dynamique moléculaire

Nous avons démontré expérimentalement, dans le Chapitre III de ce manuscrit, que ErF₃ favorisait la cristallisation de la phase β-PbF₂ dans des verres oxyfluorés. Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous avons utilisé la dynamique moléculaire pour simuler la cristallisation du fluorure de plomb dopé. Pour simplifier les calculs, nous avons étudié le processus de dévitrification d'un verre de PbF₂ dopé par ErF₃, sans introduire de phase oxyde environnante.

I.1. Procédure de simulation

La dynamique moléculaire est souvent employée pour modéliser la structure des verres, principalement des silicates et des fluorozirconates [1,2,3,4]. Les résultats obtenus par simulation sont ensuite comparés aux données d'EXAFS et/ou de DRX pour valider la modélisation. Certaines études, peu nombreuses, reproduisent également la cristallisation des verres, du point de vue structural et cinétique [5]. La dévitrification d'un verre fictif de PbF₂ a d'ailleurs été récemment étudié [6,7]. En nous appuyant sur ces résultats, nous avons étudié l'influence de l'ajout d'ions Er³⁺ sur la dévitrification de PbF₂.

Nous avons utilisé la dynamique moléculaire classique pour modéliser le système PbF₂:Er. Les forces qui s'exercent sur les atomes du système dérivent d'un potentiel d'interaction fixé empiriquement.

Ce potentiel d'interaction $U(r)$ entre deux ions i et j de charge Z_i et Z_j est décrit par

l'expression : $U(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$ avec r_{ij} , la distance entre les ions i et j , A_{ij}

le coefficient de répulsion à courte distance, C_{ij} un paramètre d'interaction et ρ_{ij} une constante ajustable. Ce potentiel est appelé potentiel de Buckingham. Dans l'expression de $U(r)$, le premier terme correspond à l'interaction coulombienne, le second prend en compte la répulsion à courte distance et le troisième correspond à une interaction de Van der Waals. On considère qu'un ion est en interaction avec un autre si la distance qui les sépare est de 8 Å au maximum (rayon de coupure=8 Å).

Les paramètres A_{ij} , C_{ij} et ρ_{ij} sont ajustés en comparant les résultats de dynamique moléculaire avec ceux obtenus expérimentalement par diffusion de rayons X ou de neutrons. Dans le cas de PbF₂, ces paramètres sont donnés dans la littérature [8,9]. Pour les interactions Pb-F et F-F,

nous avons choisi les paramètres publiés par Walker *et al.* car ils permettent une bonne modélisation des propriétés thermodynamiques et cinétiques de PbF₂ au cours de sa dévitrification [7] *. Quant aux interactions Er-F, elles ont été décrites par ME.G. Valerio *et al.* dans ErF₃ [10]. Le Tableau V.1 récapitule ces paramètres pour les interactions Pb-F, F-F, Er-F. Nous avons considéré que les interactions Pb-Pb, Er-Er et Er-Pb étaient négligeables [7].

Interactions	A_{ij} (eV)	C_{ij} (eV. Å⁶)	ρ_{ij} (Å)
Pb-F [8]	122.7	0	0.516
F-F [8]	10 225	107.3	0.225
Er-F [10]	1880.44	0	0.292

Tableau V.1 : Valeurs des constantes A_{ij} , C_{ij} , ρ_{ij} utilisées dans le calcul du potentiel d'interaction entre les ions [7,10].

Les simulations numériques ont été faites en utilisant le code de calcul DL_POLY, développé au laboratoire CCLRC de Daresbury par W. Smith et T.R. Forester [11]. Grâce à l'expression de $U(r)$, l'énergie du système et la force F qui s'exerce sur chaque ion (Pb²⁺, F⁻, Er³⁺) sont déterminées. En appliquant la relation fondamentale de la dynamique ($F = m\gamma$), l'accélération γ que subit chaque ion est alors calculée, ainsi que sa position et sa vitesse à chaque pas de calcul.

Afin de simuler des variations de température de la boîte, on donne plus ou moins d'énergie cinétique aux ions en appliquant la relation $3kT = mv^2$. Ainsi, les atomes bougent dans la boîte avec une vitesse v telle que leur énergie cinétique corresponde à la température T voulue. Les calculs ont été faits en conservant constante la pression dans la boîte P .

Initialement, on génère une boîte de PbF₂ cristallin de 35.65 Å de côté, de structure fluorine, avec un paramètre de maille de 5.93 Å. Le nombre d'atomes introduits dans la boîte est de 2592 atomes (dans le système PbF₂ sans défaut) et reste constant tout au long d'une simulation. Les conditions aux limites de la boîte sont périodiques, ce qui permet d'éviter les effets de bords.

Le système, initialement à 300K, subit les étapes suivantes (Figure V.1) :

* En dynamique moléculaire, il faut bien garder à l'esprit que les potentiels utilisés dans les modèles sont souvent spécifiques pour chaque matériau et que un potentiel peut décrire correctement la structure d'un matériau, mais pas ses propriétés thermodynamiques, et vice et versa.

Etape 1 : Chauffage. Le système est chauffé à 3000 K*, par palier de 10 ps tous les 200 K (20 K/ps). La montée en température se fait par palier, pour éviter que certains ions ne prennent trop d'énergie brutalement et que leur vitesse ne devient pas trop grande, ce qui ferait diverger le programme de calcul.

Etape 2 : Palier à 3000 K de 50 ps. A ce stade du processus, le système doit avoir oublié sa structure d'origine

Etape 3 : Trempe. Le système est refroidi de 3000 K à 300 K à une vitesse de -20 K/ps pour figer le système dans un état haute température. La trempe se fait également par palier de 10ps tous les 200 K. A la fin de la trempe, le système est a priori amorphe, ce qui sera vérifié par la suite.

Etape 4 : Palier. Le système est maintenu à 300 K pendant 50 ps. Ce palier permet de diminuer les tensions internes du verre.

Etape 5 : Recuit. Le système est finalement recuit jusqu'à 490 K, par palier de 50 ps tous les 10 K (vitesse de chauffe = 0.2 K/ps). La position et les vitesses des ions ont été enregistrées au cours de cette étape de recuit, à raison d'un enregistrement tous les 5 ps, afin d'étudier le processus de dévitrification.

L'influence des vitesses de trempe et de recuit sur les propriétés de PbF_2 pendant la formation du verre et pendant l'étape de dévitrification ayant déjà été étudiée [6], nous ne les ferons donc pas varier ici.

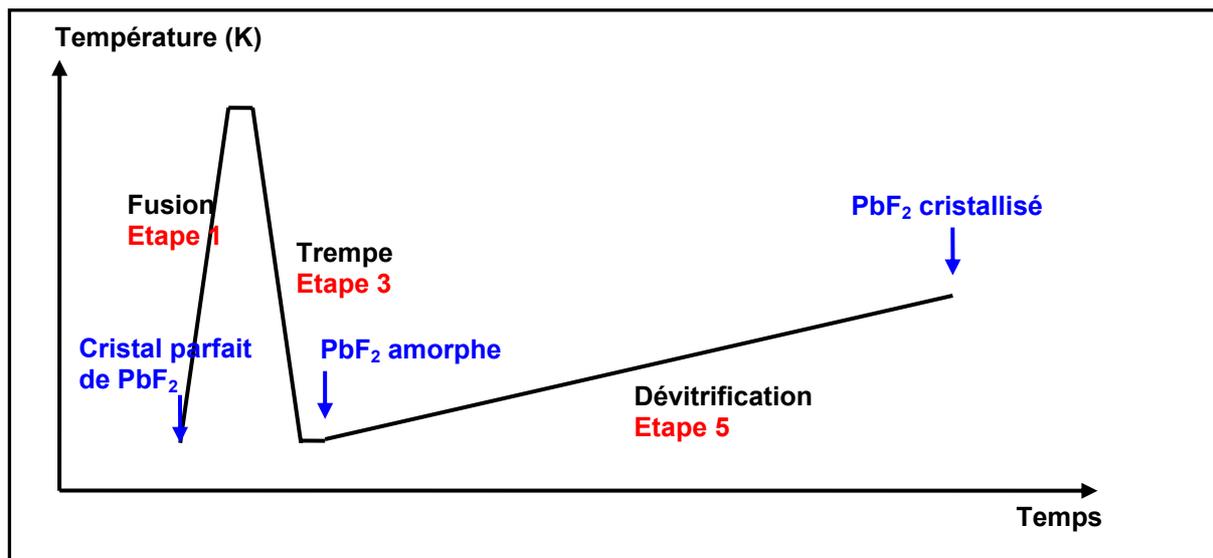
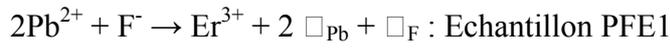


Figure V.1 : Illustration du traitement thermique imposé au système.

* en dynamique moléculaire, les températures sont généralement largement supérieures aux températures réelles, pour s'assurer que le système a bien fondu et qu'il est bien mélangé.

Les simulations ont été effectuées sur une boîte de PbF₂ pur (PF), puis sur des boîtes contenant 1 ou 2 atomes d'erbium (respectivement PFE1 et PFE2), afin d'étudier l'influence du dopage. La composition des différentes boîtes est donnée dans le Tableau V.2. Pour respecter l'équilibre des charges lors de l'ajout de Er³⁺, des ions Pb²⁺ et parfois des ions fluor F⁻ ont été retirés. La boîte est donc électriquement neutre, mais contient quelques lacunes.

Les relations suivantes ont été appliquées :



Nom	Nombre d'atomes de Pb	Nombre d'atomes de F	Nombre d'atomes d'Er
PF	864	1728	0
PFE1	862	1727	1
PFE2	861	1728	2

Tableau V.2 : Composition des différentes boîtes.

Les fichiers générés par la simulation par dynamique moléculaire ont permis d'obtenir :

- ❖ **l'enthalpie totale du système au cours du recuit.**
- ❖ **la position des ions (x_i, y_i, z_i) dans la boîte.** Un logiciel de représentation graphique (VMD 1.8.3) permet de visualiser la position de chaque atome dans la boîte pendant le processus de cristallisation. Il est également possible d'extraire seulement les positions des atomes premiers et deuxièmes voisins d'un atome choisi.
- ❖ **les fonctions de distribution radiale $g_{ij}(r)$** pour les paires (i,j) suivantes : Pb-F, F-F et Er-F. Les fonctions de distribution radiale sont des fonctions qui représentent l'organisation des atomes les uns par rapport aux autres et donnent des indications sur la structure locale d'un système.
- ❖ **l'intensité diffractée $I(\theta)$.** Ces spectres sont calculés d'après la formule de Debye :

$$I(\theta) = \sum_{i,j} f_i f_j \frac{\sin 2\pi b r_{ij}}{2\pi b r_{ij}}, \text{ avec } f_i \text{ et } f_j \text{ les facteurs de diffusion des atomes } i \text{ et } j, 2\theta \text{ l'angle}$$

de diffraction, $b = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ et r_{ij} la distance entre les deux atomes i et j [12]. La longueur

d'onde utilisée est 1.54 Å correspondant à la raie K_{α1} du cuivre. Connaissant les positions (x_i, y_i, z_i) et (x_j, y_j, z_j) des atomes i et j, la distance r_{ij} est égale à

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}.$$

I.2. Validation du processus de dévitrification

Avant d'étudier l'effet des ions Er^{3+} sur la dévitrification du verre de PbF_2 , nous avons voulu nous assurer du caractère amorphe de PbF_2 avant le recuit (au début de l'étape 5, Figure V.1) et du caractère cristallisé de PbF_2 après le recuit (à la fin de l'étape 5, Figure V.1). Pour cela, nous avons étudié, pour l'échantillon PbF_2 pur (PF) :

- ❖ **les fonctions de distribution radiale** au début et à la fin de l'étape 5.
- ❖ **les diagrammes de DRX** au début et à la fin de l'étape 5.

I.2.a. Etude des fonctions de distribution radiale

Les fonctions de distribution radiale du système PF au début (en rouge) et à la fin (en bleu) de l'étape 5 sont représentées sur la Figure V.2. De plus, nous avons également tracé sur cette figure les fonctions de distribution radiale (en vert) du cristal de PbF_2 parfait, constituant la boîte initiale (début de l'étape 1, Figure V.1), à titre de comparaison.

- ❖ **Pour le cristal parfait**, les fonctions de distribution radiale présentent des pics relativement fins, qui caractérisent un système bien organisé. La largeur des pics montre une petite dispersion des distances Pb-Pb, Pb-F et F-F, due aux vibrations des atomes à cette température (300K).
- ❖ **Au début du processus de l'étape 5** (en rouge), les fonctions de distribution radiale sont constituées de pics larges, caractérisant une structure amorphe dans laquelle les distances Pb-Pb, Pb-F et F-F sont variables.
- ❖ **A la fin de l'étape 5** (en bleu), le système présente des fonctions de distribution radiale avec des pics affinés, reflétant une structure ordonnée. Les pics sont légèrement plus larges que ceux obtenus pour le cristal parfait initial (en vert). Deux facteurs peuvent expliquer ces différences : tout d'abord, la température du cristal à la fin de l'étape 5 (490K) est plus élevée que celle du cristal parfait initial (300K), ce qui implique que les vibrations des atomes sont plus importantes et une distribution des distances Pb-F, Pb-Pb et F-F plus grandes. De plus, le cristal formé par dévitrification contient certainement des défauts qui contribuent à l'élargissement des pics.

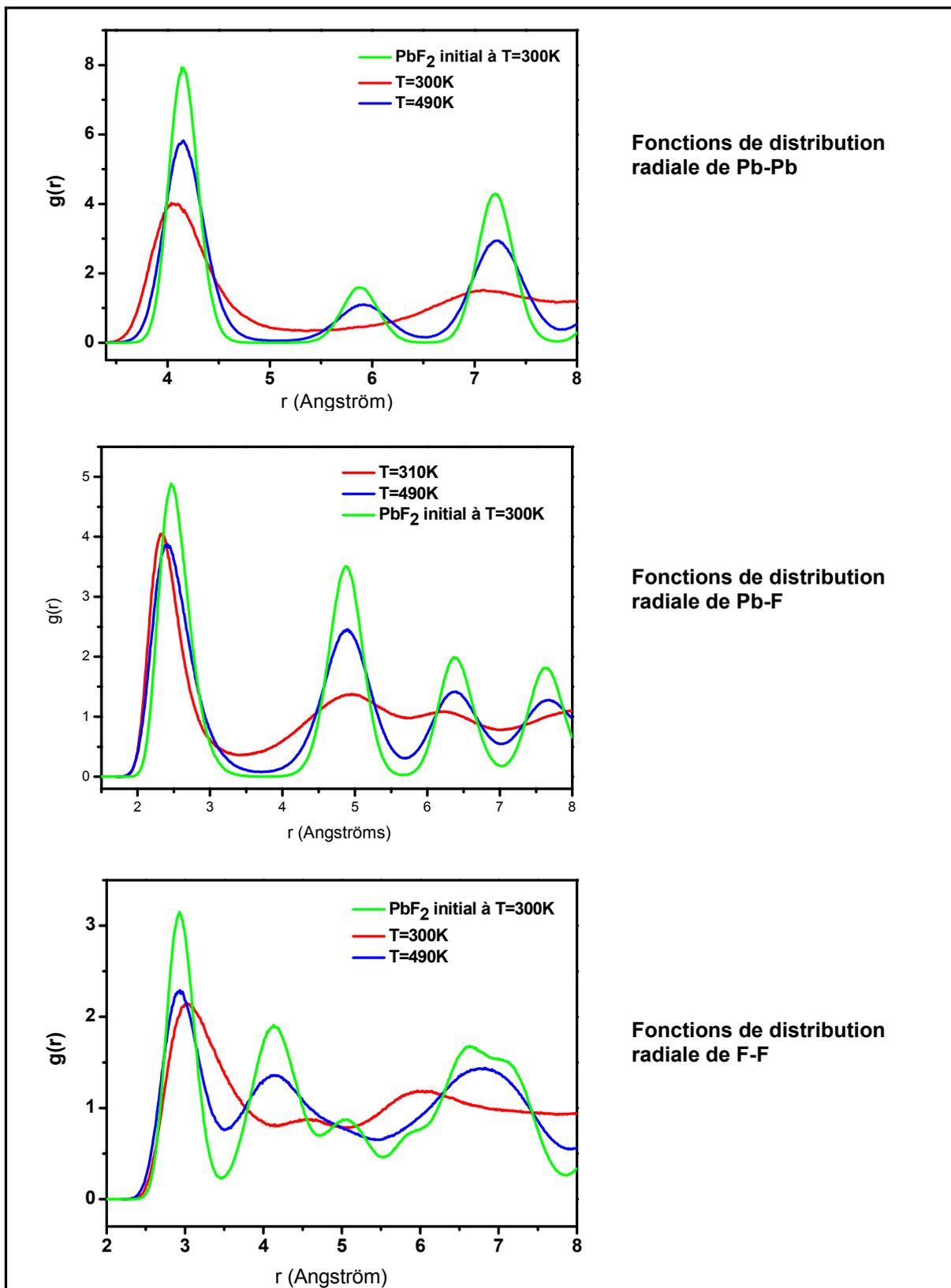


Figure V.2 : Fonctions de distribution radiale avant (en rouge), après (en bleu) l'étape de recuit (étape 5). En vert sont ajoutées celles dans PbF₂ parfait avant la simulation au début de l'étape 1.

I.2.b. Etude des diagrammes de DRX

Les diagrammes de diffraction du système avant et après l'étape 5 ont été également tracés pour l'échantillon PF (Figure V.3).

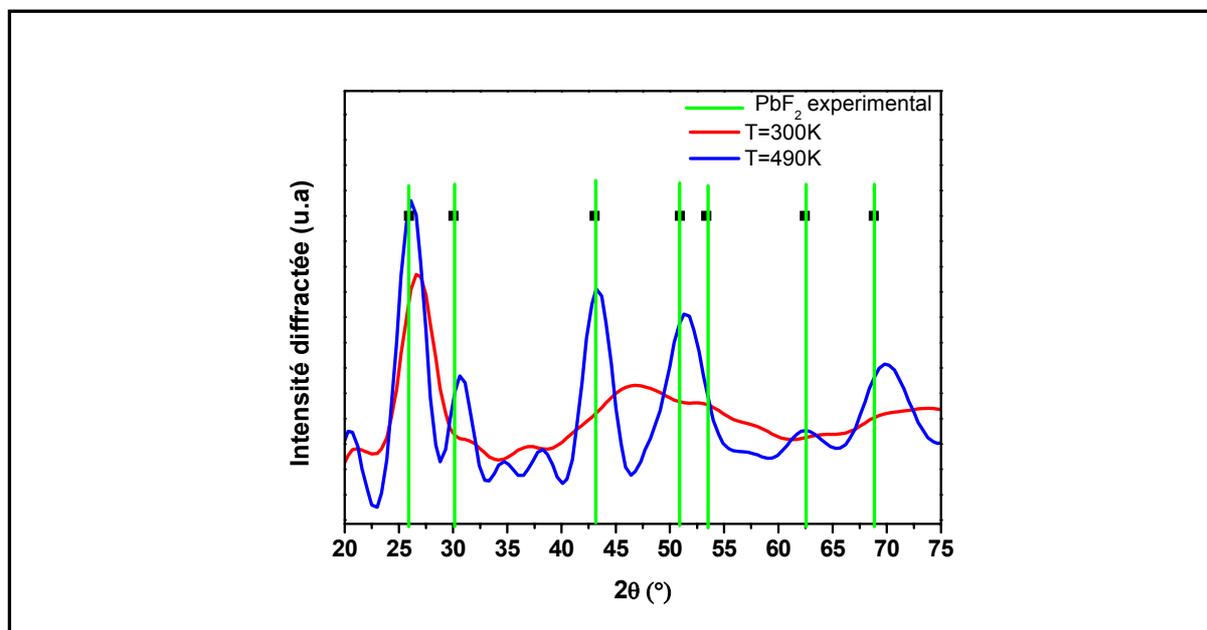


Figure V.3 : Diagramme de DRX du système simulé avant l'étape de recuit (en rouge) et après l'étape de recuit (en bleu). En vert est indiquée la position des pics de Bragg de β -PbF₂ pure déterminée expérimentalement. $\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$.

Le diagramme de diffraction du système PF au début de l'étape 5 (en rouge) présente plusieurs bandes larges, caractéristiques de la matière amorphe. Celui du système à la fin de l'étape 5 (en bleu) est constitué de plusieurs pics plus fins, qui reflètent le caractère cristallisé de la boîte.

La position des pics de Bragg expérimentaux de la phase β -PbF₂ pure est indiquée en vert sur la figure. Il existe une bonne concordance entre les pics de Bragg expérimentaux et ceux de la boîte PF après l'étape de dévitrification simulée.

Les fonctions de distribution radiale et des diagrammes de diffraction de rayons X simulés mettent en évidence le caractère amorphe du système au début de l'étape 5 (avant le recuit) et cristallisé à la fin de l'étape 5 (après le recuit). Le traitement thermique simulé est donc approprié à l'étude de la dévitrification de PbF₂, ainsi qu'à celle de PbF₂ dopé.

Comme le processus thermique adopté est validé, nous avons étudié les phénomènes liés à la dévitrification (étape 5, Figure V.1) des systèmes contenant ou non des atomes d'erbium.

I.3. Evolution de la température de cristallisation de PbF_2 en fonction du dopage en ErF_3

La Figure V.4 montre la variation de l'enthalpie simulée du système en fonction de la température, pendant le recuit. On observe un décrochement, reflétant une transformation exothermique. Celle-ci correspond à la cristallisation du système. Plus la quantité d'ions Er^{3+} ajoutée est grande, plus la cristallisation a lieu à basse température. Cette évolution est identique à celle mise en évidence expérimentalement dans les verres GPF [13] : plus la quantité d' ErF_3 ajoutée est grande, plus la température de cristallisation de PbF_2 , $T_c(\beta-PbF_2)$, est basse.

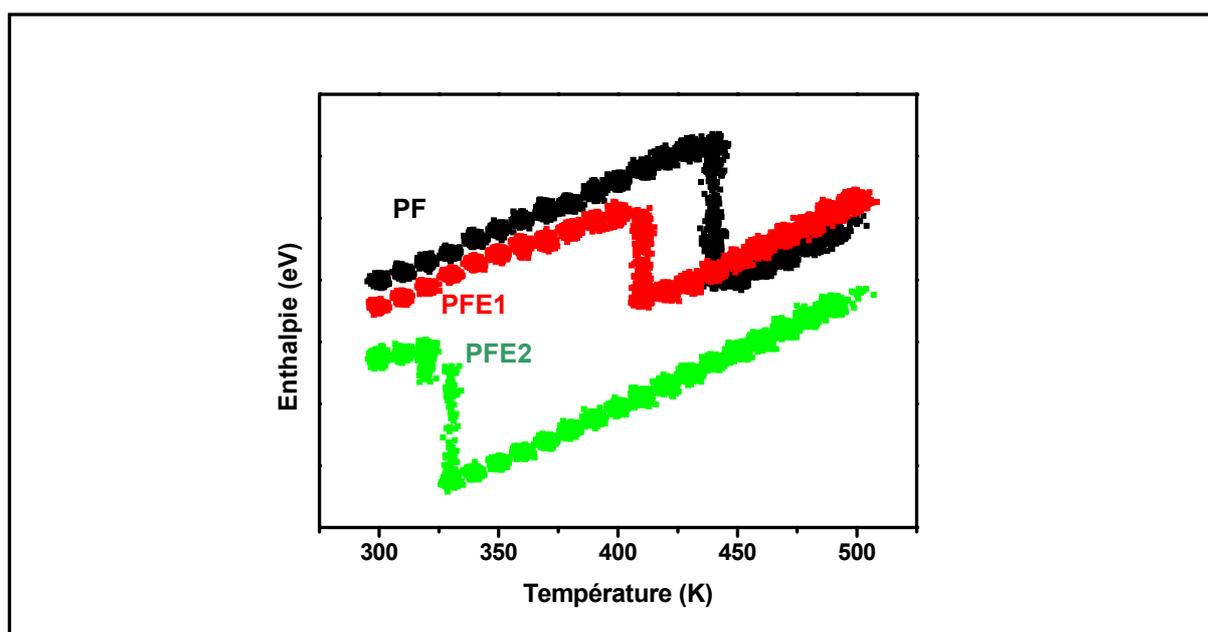


Figure V.4 : Evolution de l'énergie totale du système pendant l'étape 5, en fonction du nombre d'ions Er^{3+} incorporés.

Composés	Nombre d'atomes d'Er	$T_c(\beta-PbF_2)$
PF	0	440 K
PFE1	1	410 K
PFE2	2	330 K

Tableau V.3 : Résumé des températures de cristallisation $T_c(\beta-PbF_2)$ déterminées par les simulations

On peut constater que les valeurs de $T_c(\beta\text{-PbF}_2)$ calculées (Tableau V.3) sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales, qui se situent autour de 400°C [13]. Ceci est inhérent au modèle utilisé et en particulier au potentiel d'interaction et à la taille de la boîte.

I.4. Suivi de la cristallisation

Les simulations montrent que les ions Er^{3+} ont un rôle sur la température de cristallisation de PbF_2 . Nous avons cherché à comprendre l'influence de Er^{3+} en étudiant progressivement la cristallisation de PbF_2 au cours de la dévitrification.

Pour cela, nous avons, d'une part, étudié les fonctions de distribution radiale et, d'autre part, nous avons représenté pour chaque boîte la structure à différentes étapes du processus de cristallisation.

I.4.a. Etude des fonctions de distribution radiale

Pour les échantillons PF et PFE1, la fonction de distribution radiale de Pb-F est tracée (Figure V.5), à différents instants du processus de dévitrification.

On constate que les pics des fonctions de distribution radiale s'affinent progressivement à mesure le recuit avance. Cet affinement traduit la cristallisation progressive des boîtes PF et PFE1 au cours du recuit.

Pour l'échantillon PF, la cristallisation débute à $T= 440$ K, $t= 10$ ps puisque la fonction de distribution radiale commence à évoluer à partir de ce moment. Elle s'achève à $T= 450$ K, $t= 10$ ps.

Pour l'échantillon PFE1, la cristallisation a lieu à plus basse température (entre 400 et 410K), comme l'a mis en évidence l'étude de l'enthalpie du système (Figure V.4).

L'évolution des fonctions de distribution radiale indique que la cristallisation de PbF_2 est progressive. L'ajout d'ions Er^{3+} dans la boîte induit un abaissement de la température de cristallisation, en accord avec la Figure V.4.

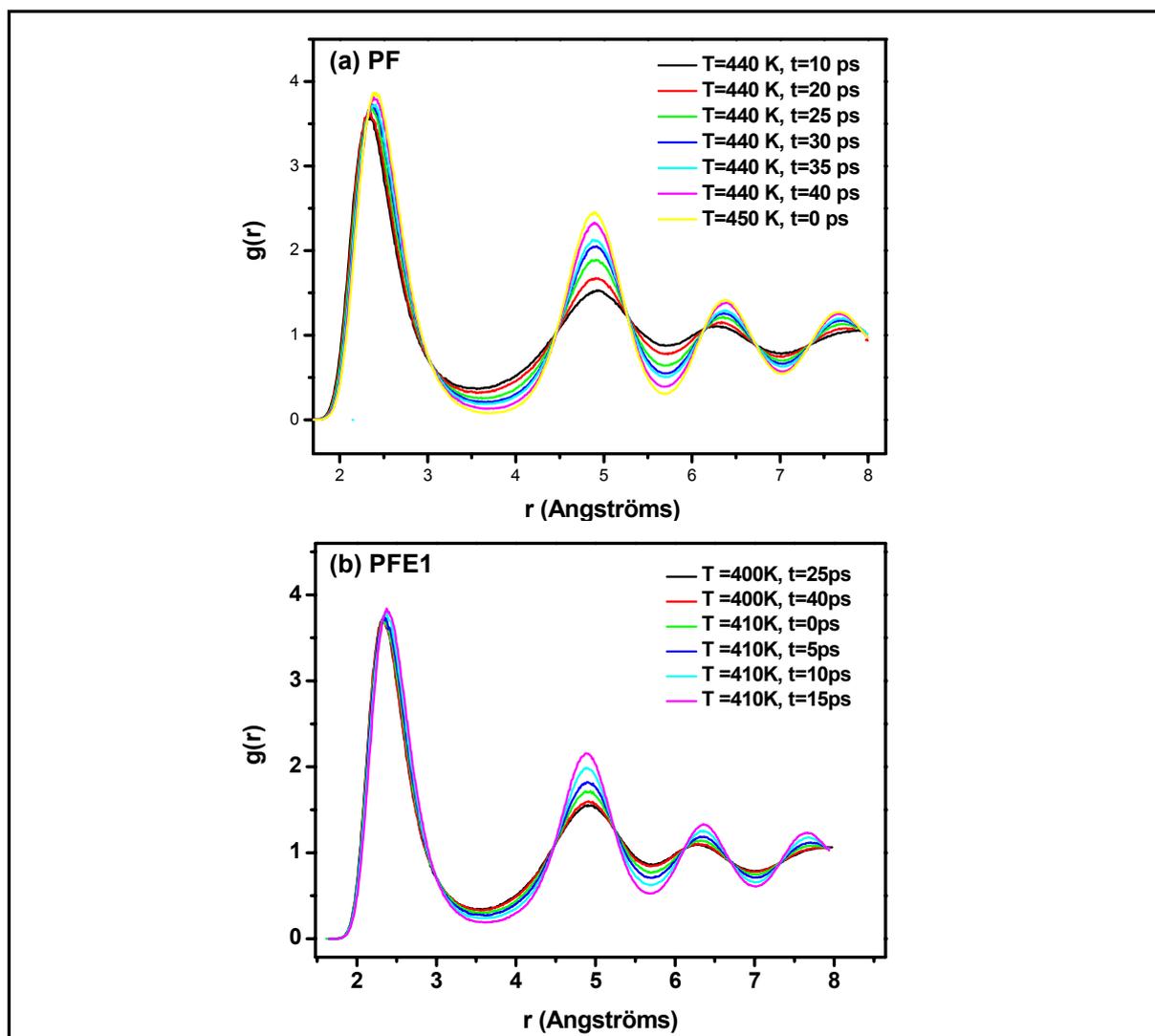


Figure V.5 : Fonctions de distribution radiale de Pb-F en fonction du recuit, pour (a) PF et pour (b) PFE1

I.4.b. Visualisation des ions dans le cristal

Afin d'obtenir plus de précision sur le processus de cristallisation, nous avons représenté les boîtes PF, PFE1 et PFE2 au cours du processus de dévitrification (respectivement Figures V.6, V.7 et V.8). Par souci de clarté, seuls les cations (Pb^{2+} en vert et Er^{3+} en rouge) ont été représentés.

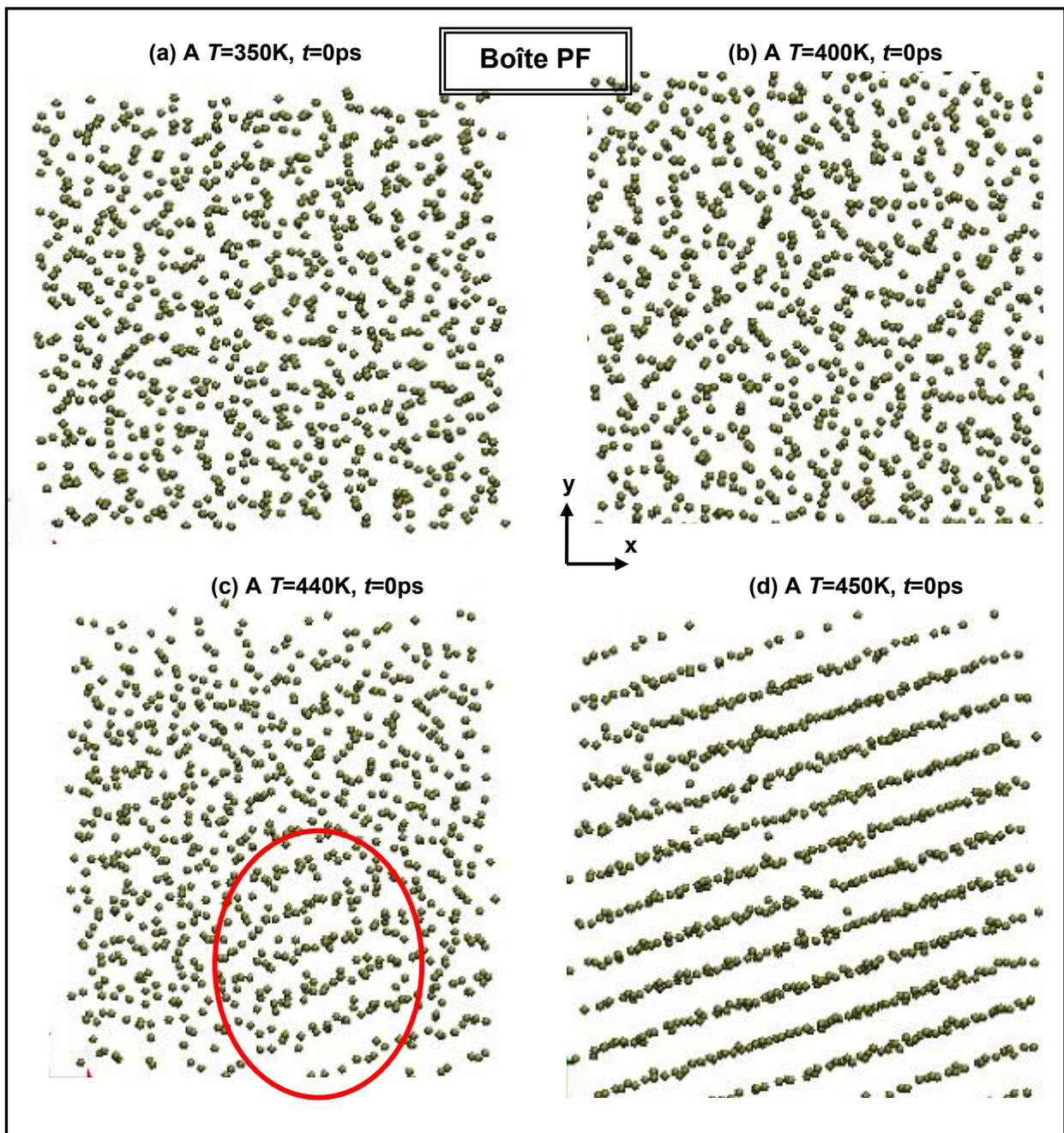


Figure V.6 : Représentations graphiques de la boîte PF au cours du processus de cristallisation.

A mesure que la température de recuit croît, on constate qu'un ordre à grande distance se met en place dans l'échantillon PF. Dans l'échantillon (c), certaines zones de la boîte, telles que celle entourée en rouge sur la figure, sont en voie de cristallisation, tandis que d'autres sont toujours amorphes. Ceci est cohérent avec l'étude des fonctions de distribution radiale : à mesure que la température monte, la cristallisation progresse. A $T=T_c(\beta\text{-PbF}_2)=450\text{K}$, l'échantillon est complètement ordonné et on peut observer sur la Figure V.6d la trace des plans (110).

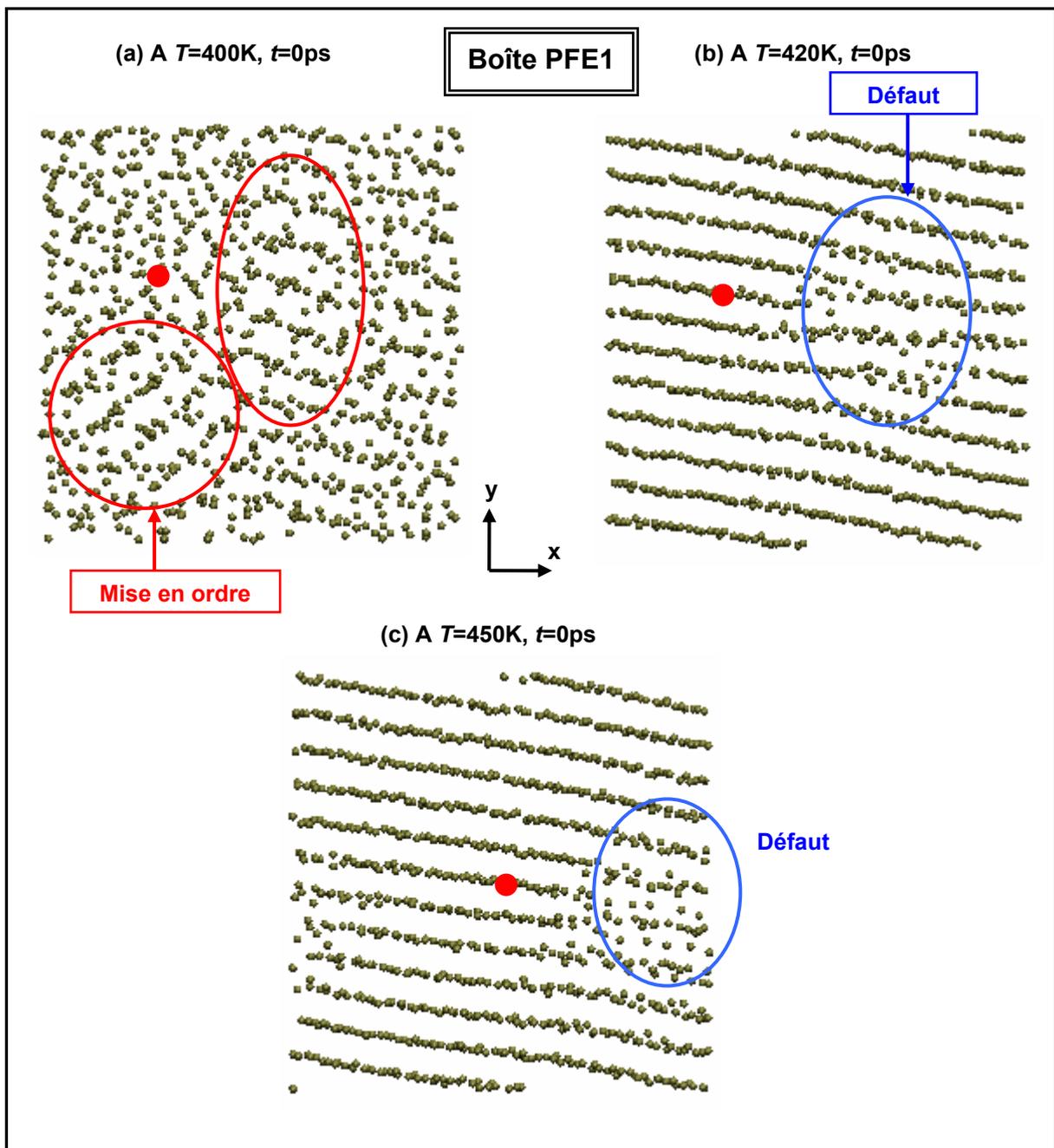


Figure V.7: Représentations graphiques de la boîte PFE1 au cours du processus de cristallisation.

Pour l'échantillon PFE1, nous notons également une mise en ordre progressive. A $T=400\text{K}$, certaines zones (entourées en rouge) ont amorcées leur cristallisation tandis que d'autres restent désordonnées. A $T=420\text{K}$ la cristallisation est finie, mais on peut observer la présence d'un défaut de réseau (entouré en bleu). Il s'agit apparemment une dislocation, qui subsiste même à plus haute température ($T=450\text{K}$).

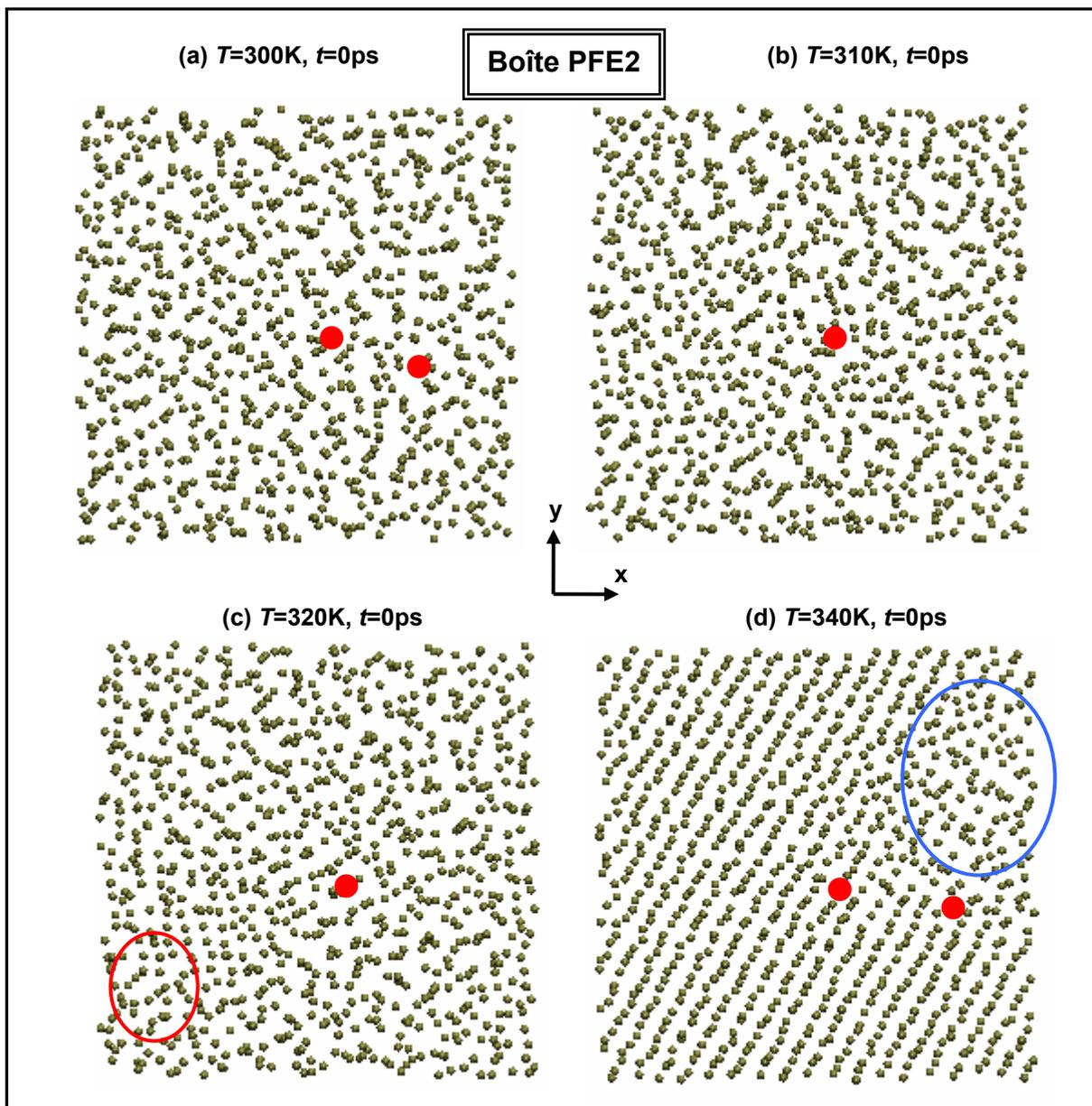


Figure V.8 : Représentations graphiques de la boîte PFE2 au cours du processus de cristallisation. Pour les représentations (b) et (c), un seul atome d'erbium est visible dans le plan (xy).

La boîte PFE2 montre également une cristallisation progressive entre 320 et 340 K. Nous constatons une zone comportant un défaut à $T=340\text{K}$, reflétant une cristallisation imparfaite.

En analysant ces représentations graphiques en deux dimensions, on constate que la mise en ordre se fait progressivement, en accord avec l'évolution des fonctions de distribution radiale.

Il est difficile de savoir, par la simple observation en deux dimensions des boîtes ou par l'étude des fonctions de distribution radiale, si la cristallisation est amorcée par les ions Er^{3+} .

Nous avons donc étudié les diagrammes de diffraction en localisant précisément l'atome d' Er^{3+} , pendant la dévitrification.

I.5. Etude des diagrammes de DRX

La boîte initiale (PF ou PFE1) a été découpée en huit petits cubes de 17.8 Å (Figure V.9).

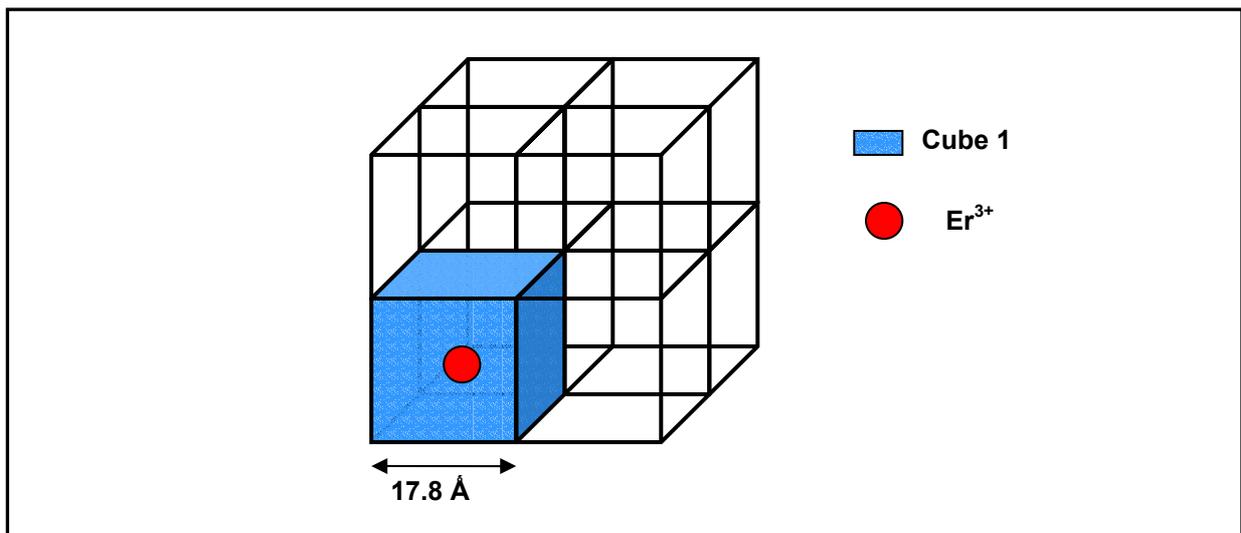


Figure V.9 : Découpage de la boîte PFE1 en huit petits cubes et positionnement de l'ion Er^{3+} au centre du cube 1.

L'idée est d'étudier le diagramme de DRX dans les huit petits cubes qui composent la boîte PF ou PFE1. Les intensités diffractées par les huit petits cubes, notées I1, I2 ... I8, respectivement pour les petits cubes 1,2 ...8, de la boîte PF ou PFE1. Dans la boîte PFE1, l'atome d'erbium a été au préalable centré du petit cube 1 (Figure V.9) afin de déterminer si ce cube contenant l'ion Er^{3+} cristallise avant les autres petits cubes.

Les intensités diffractées par les huit petits cubes des boîtes PF ou PFE1 (Figure V.10) ne sont pas identiques à tout moment du processus de dévitrification. Ceci reflète la cristallisation progressive des boîtes, précédemment décrite (§ I.4)

Sur la Figure V.10, l'intensité diffractée par le petit cube 1, notée I1, est tracée en bleu, tandis que les intensités diffractées par les autres cubes I2, I3 ... I8, sont tracées avec des couleurs différentes.

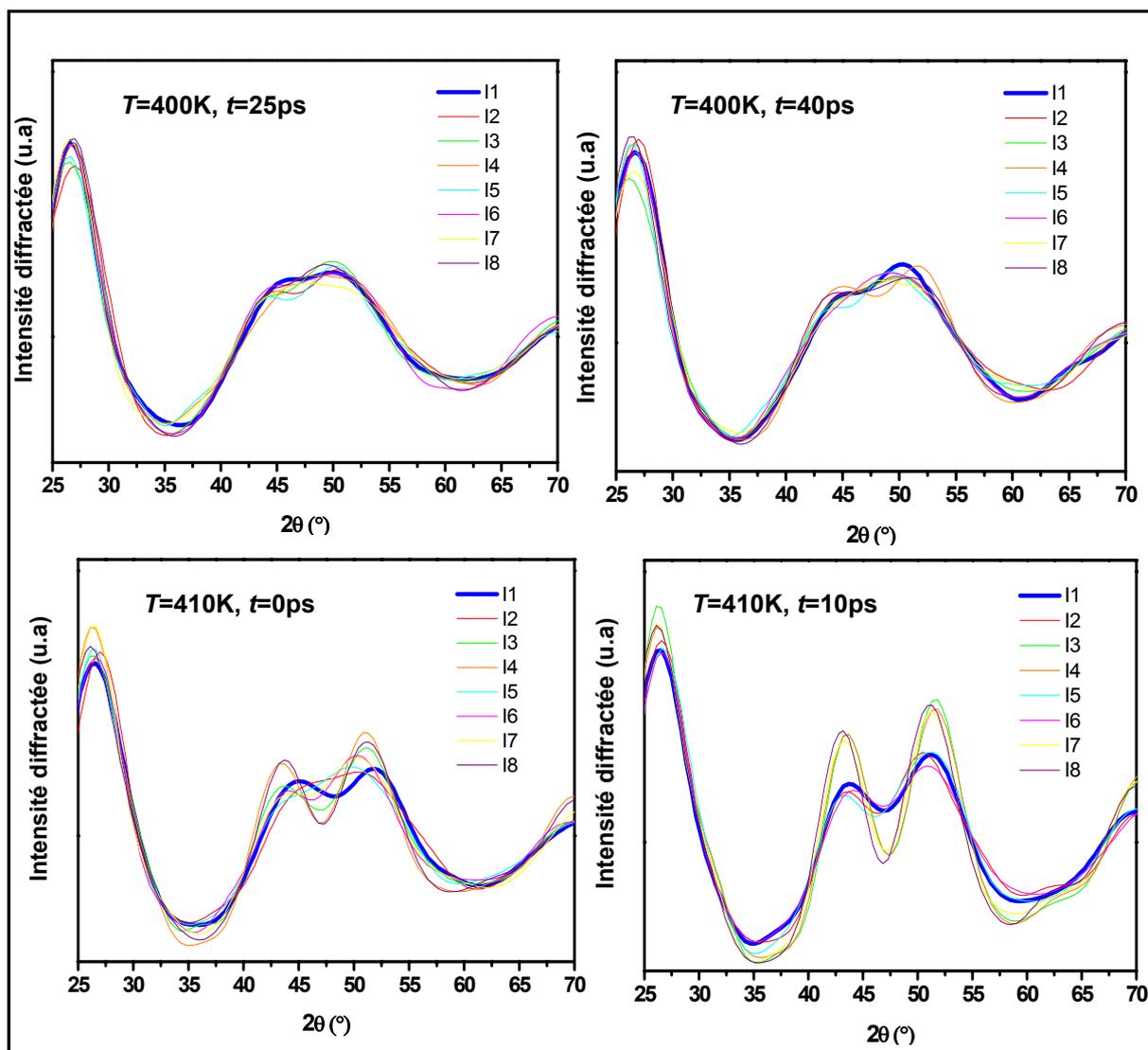


Figure V.10 : Comparaison de l'intensité diffractée dans chacun des huit petits cubes de la boîte PFE1.

L'intensité diffractée par la boîte 1 (I1) n'est pas plus importante que celle diffractée par les autres boîtes. Au contraire, à mesure que la cristallisation se poursuit, la boîte contenant Er^{3+} apparaît moins ordonnée que les autres.

La cristallisation ne semble pas commencer par la boîte 1 contenant l'atome d'erbium, comme on pouvait le penser. Le processus de cristallisation est probablement plus complexe. Par contre, la présence de l'ion Er^{3+} dans cette boîte semble induire des défauts qui pourraient amorcer plus facilement la cristallisation globale.

I.6. Conclusion

Ces simulations par dynamique moléculaire mettent en évidence que l'ajout d'ErF₃ abaisse la température de cristallisation du verre de PbF₂. Cela corrobore les résultats expérimentaux obtenus sur les verres GPF [13].

Par diverses méthodes (simulation des fonctions de distribution radiale et des intensités diffractées, représentations des boîtes ...), nous avons essayé de montrer le rôle des atomes d'erbium sur la dévitrification du verre de PbF₂. Cependant, il ne semble pas évident que la cristallisation débute autour de ces atomes d'erbium, comme on pouvait le penser. Le processus est probablement plus complexe, avec la génération de défauts d'empilements.

Afin d'améliorer ces simulations, d'autres boîtes pourraient être utilisées. D'après les études spectroscopiques que nous avons présentées au Chapitre IV sur la compensation de charge et la formation de clusters dans β-PbF₂, il pourrait être envisagé d'ajouter un atome d'erbium avec un fluor interstitiel à la place d'atome de plomb : $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Er}^{3+} + \text{F}^-_{\text{interstitiel}}$.

II. Fabrication de préformes pour la réalisation de fibres optiques

A travers ce travail de thèse, nous avons montré que les vitrocéramiques pouvaient atteindre des performances amplificatrices dignes de celles des monocristaux. Nous avons donc commencé à développer ces matériaux, comme cœur de fibres optiques actives.

II.1. Choix du verre de gaine

Rappelons qu'une fibre optique est constituée d'un cœur dopé qui amplifie le signal et d'une gaine optiquement inerte, qui a la propriété d'avoir un indice de réfraction plus faible que le cœur afin de confiner le signal dans le cœur de la fibre (Chapitre I, § II.2).

Notre but est d'utiliser, comme cœur de la fibre, un verre GPF dopé, qui sera dévitrifié pendant ou après le fibrage pour former une vitrocéramique GPFV. Pour ces premiers essais, nous avons choisi d'utiliser comme verre de cœur le verre GPF+0.5Er+1Yb, car c'est un verre très stable.

Comme verre de gaine, nous avons étudié deux compositions de verres : un verre d'oxydes $60\text{GeO}_2:40\text{PbO}$ et un verre oxyfluoré $56\text{GeO}_2:40\text{PbO}:4\text{PbF}_2$. La Figure V.11 montre les courbes d'ATD des deux verres de gaine et du verre de cœur.

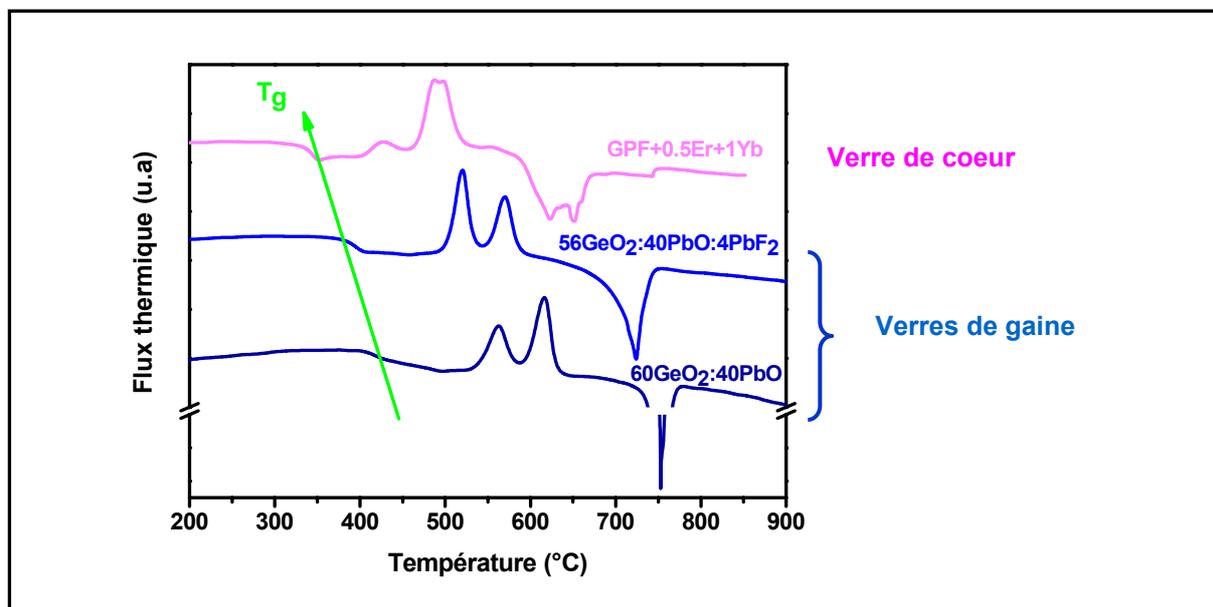


Figure V. 11 : Courbes d'ATD du verre de gaine et du verre de cœur.

Le Tableau V.4 répertorie les températures de transition vitreuse de ces trois verres.

Composition	T _g (°C)
60GeO ₂ :40PbO (gaine)	415°C
56GeO ₂ :40PbO:4PbF ₂ (gaine)	390°C
GPF+0.5Er+1Yb (cœur)	345°C

Tableau V.4 : Température de transition vitreuse de trois verres utilisés comme cœur ou gaine

Les deux verres de gaine sélectionnés ne peuvent pas se dévitrifier partiellement pour donner des vitrocéramiques oxyfluorées, puisque le pic de cristallisation de PbF₂ n'est pas séparé de ceux des oxydes.

D'après les courbes d'ATD, nous constatons que plus le verre contient de PbF₂, plus sa température de transition vitreuse diminue [14]. Nous avons choisi d'utiliser le verre 56GeO₂:40PbO:4PbF₂ car il a des propriétés thermiques plus proches de celle du verre de cœur. Ainsi, le tirage de la préforme pourra être effectuée à une température proche de 390°C, ce qui permet de rester dans des conditions favorables à la dévitrification du cœur, pour l'obtention d'une vitrocéramique **transparente**.

II.2. Fabrication de préformes

Dans le chapitre I (§ II.3.a.β), nous avons exposé la méthode MCVD la plus courante utilisée pour la synthèse de préformes. Une autre méthode peut être employée pour synthétiser des préformes de plus petite taille. Cette seconde méthode est appelée "built-in casting" [15].

II.2.a. Principe de la méthode de "built-in casting"

Son principe est illustré Figure V.12. Il s'agit de couler le verre de gaine dans un moule cylindrique de cuivre ou de laiton. Puis, alors que le verre n'est pas encore totalement figé, le moule est retourné, permettant au centre, encore liquide, de s'écouler, formant ainsi une gaine creuse. La dernière étape consiste à couler le verre de cœur dans la gaine.

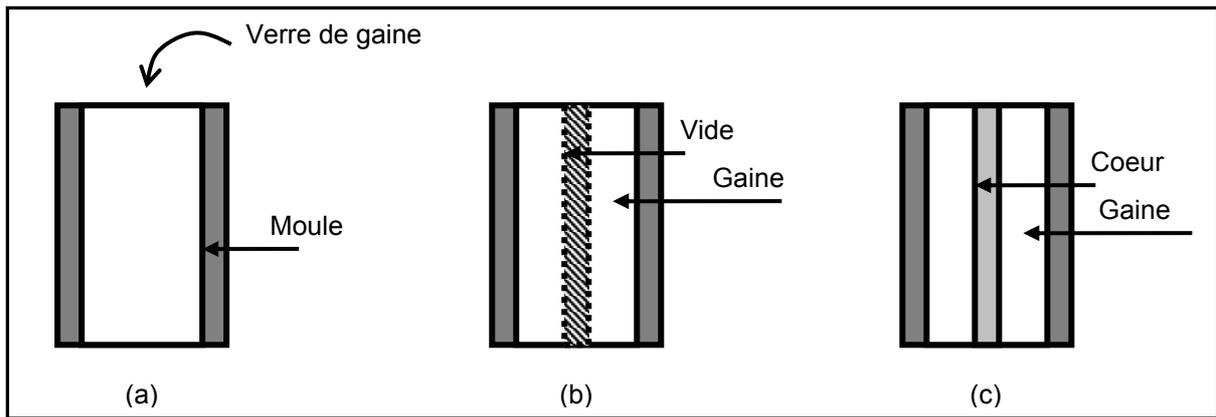


Figure V.12: Préparation de préforme par "built-in casting".

(a) Le verre de gaine est coulé dans un moule.

(b) Le moule est retourné, laissant alors un creux au centre de la gaine.

(c) Le verre de cœur est coulé dans le trou, formant une préforme.

II.2.b. Premiers essais de fabrication de préformes

II.2.b.a. Synthèse de la gaine

Les poudres de GeO_2 , PbO et PbF_2 , dans les proportions 56:40 :4, sont fondues à 850°C pendant 20 minutes. Le mélange est coulé dans un moule de cuivre de 15 cm de haut et de 11 mm de diamètre, chauffé pendant 1h à $\sim 120^\circ\text{C}$. Le moule ne doit être chauffé au-delà cette température afin d'éviter une pollution de la gaine par le cuivre qui diffuse du moule.

Après la coulée, alors que la gaine est encore liquide en son centre, le moule est retourné afin de vider le centre. Selon le temps d'attente t pour retourner le moule, la gaine de 10 cm de haut a une épaisseur variable, de 1 mm pour $t = 3\text{s}$ à 3 mm pour $t = 7\text{s}$ (Figure IV.13)

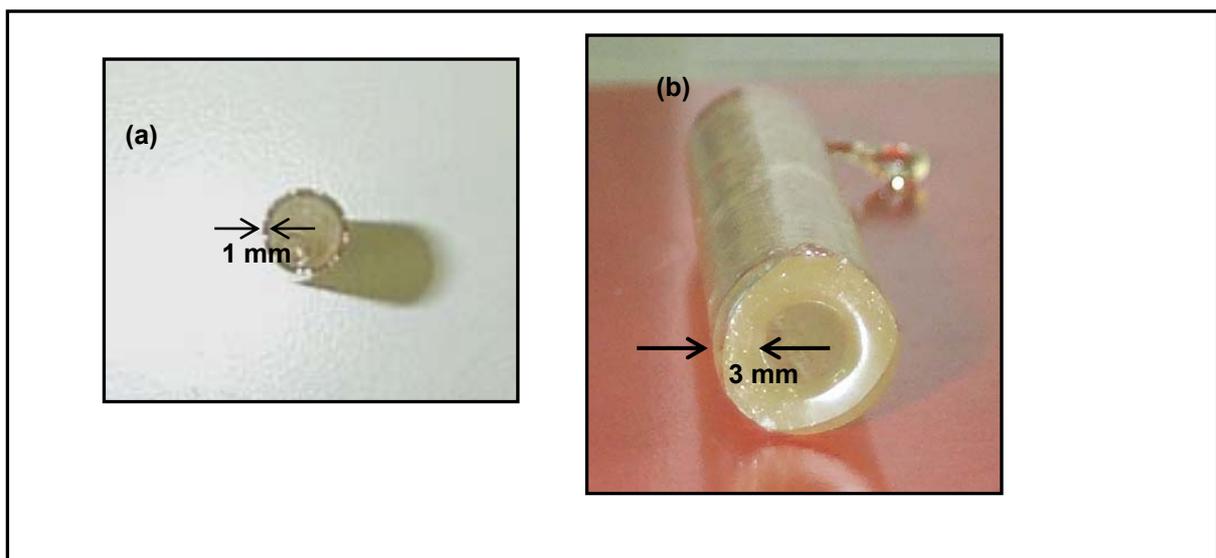


Figure V.13 : Gaines d'épaisseur variable (a) 1mm (b) 3mm.

II.2.b.β. Coulée du verre de cœur dans la gaine

L'étape suivante est la coulée du verre de cœur dans le verre de gaine. Afin de limiter les chocs thermiques et l'éclatement de la gaine lors de la coulée du cœur, l'écart de température entre la gaine et le verre de cœur en fusion doit être minimisé. Nous avons donc ajusté :

- ❖ **La température de fusion du cœur.** Le mélange des poudres formant le cœur est fondu à 1000°C pendant 10 min, puis la température est abaissée à 800°C, pendant 15 min. A cette température, le mélange est encore liquide, mais sa viscosité est grande.
- ❖ **La température de la gaine.** Il s'avère nécessaire de chauffer la gaine à une température T proche de la température de transition vitreuse T_g du verre de gaine et de maintenir la gaine à cette température pendant la coulée du cœur.

La gaine est placée verticalement dans le four tubulaire horizontal (ERALY). La hauteur du four ne permettant pas de placer la gaine entière à l'intérieur, celle-ci est découpée. Un morceau de 3 cm de haut est introduit dans le four à 410°C pendant 45 min. Il est laissé à cette température pour la coulée du cœur. Une fois le cœur coulé, la préforme obtenue est chauffée à 300°C pendant 2h pour relâcher les contraintes des deux verres (de cœur et de gaine)

La géométrie du four et la grande viscosité du verre de cœur ne rendent pas la coulée facile. Cependant, nous avons réussi à obtenir de petites préformes (de 0.5 à 2 cm de hauteur), suffisantes pour faire les premiers essais de fibrage (Figure V.14).

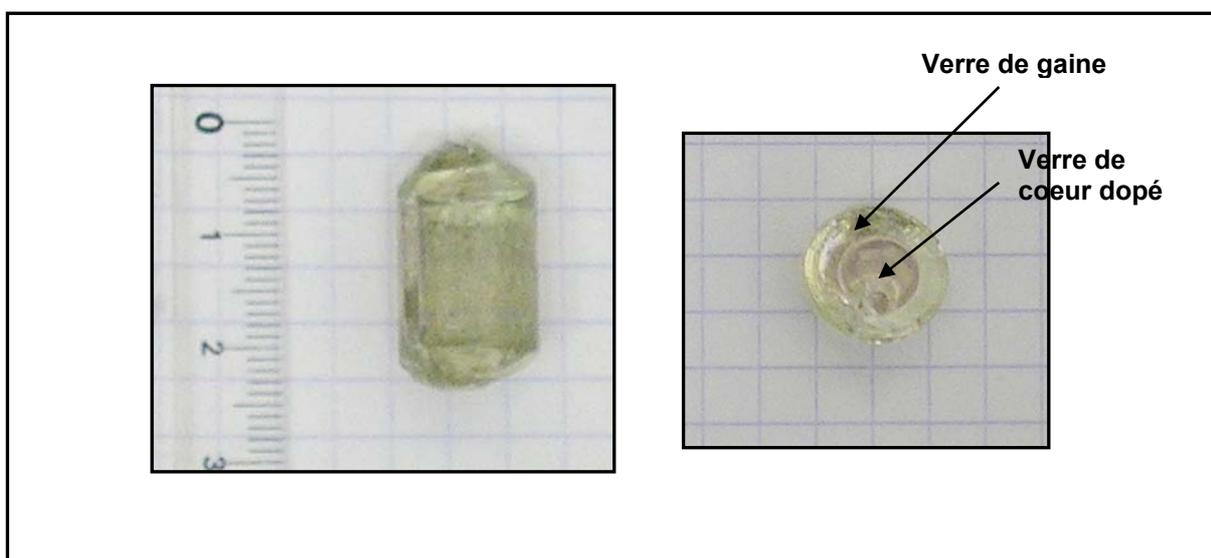


Figure V.14 : Préforme élaborée au laboratoire.

II.3. Conclusion

Les premiers essais d'élaboration de préformes se sont révélés encourageants. Nous avons réussi à surmonter les problèmes liés à la résistance mécanique des verres, rencontrés au départ, en ajustant les températures de fusion des poudres et de chauffe de la gaine. Les préformes obtenues pourront donner lieu à des essais de tirage, en vue d'obtenir des fibres.

-
- [1] A. Monteil, S. Chausseidant, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, M. Ferrari, *J. Non Cryst. Solids* 348 (2004) 44
- [2] T. Peres, D.A. Litton, J.A. Capobianco, S.H. Garofalini, *J. Non Cryst. Solids* 221 (1997) 34
- [3] Y. Kawamoto, T. Horisaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Chem. Phys.* 83(5) (1985) 2398
- [4] S.C. Hendy, A. Edgar, *J. Non Cryst. Solids* 352 (2006) 415
- [5] M. Shimono, H. Onodera, *Mater. Sci. Eng. A* 304-306 (2001) 515
- [6] M.P.A. Silva, J.R. Rino, A. Monteil, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Chem. Phys.* 121(15) (2004) 7413-7420
- [7] M.P.A. Silva, A. Monteil, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* 117(11) (2002) 5366-5372
- [8] A.B. Walker, M. Dixon, M.J. Gillan, *J. Phys. C* 15 (1982) 4061
- [9] S. Hayakawa, A. Osaka, H. Nishioka, S. Matsumoto, Y. Miura, *J. Non Cryst. Solids* 272 (2000) 103
- [10] M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, J.F. Lima, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 7727
- [11] DL_POLY_2 User Manual (2003)
- [12] A. Kazakov, E. S. Shpiro, T.V. Voskoboinikov, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 8323
- [13] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non Cryst. Solids* 256&257 (1999) 361
- [14] R. Higginbottom, J.E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* 39(5) (1998) 281
- [15] J.L. Adam, J. Lucas, *Ann. Chim. Fr.* 20 (1995) 261

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était d'étudier des vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par Er^{3+} , résultant de la dévitrification d'un verre $\text{GeO}_2:\text{PbO}:\text{PbF}_2$. Il s'agissait de caractériser ces matériaux et d'optimiser leurs propriétés optiques afin d'obtenir une absorption élevée à 920-980 nm, domaine d'émission des diodes lasers InGaAs, et une émission intense vers 1.5 μm , zone de transparence maximale des fibres optiques de silice utilisées dans le transport optique de l'information.

Par rapport aux matériaux existants pour ces applications, on espère, avec les vitrocéramiques :

- une plus grande facilité de mise en œuvre et des tailles plus importantes que pour les monocristaux dopés Er^{3+} , comme $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.
- de meilleures propriétés thermomécaniques et optiques que dans les verres.

Notre travail a débuté par l'étude de vitrocéramiques monodopées par ErF_3 , l'ion Er^{3+} étant source d'émission à 1.5 μm . Nous avons ensuite ajouté deux autres ions dopants : Yb^{3+} et Ce^{3+} afin d'améliorer les propriétés optiques de ces vitrocéramiques. Nous avons également élaboré, par une méthode de Bridgman modifiée, des monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés, qui nous ont servi de référence.

Ce travail de thèse comportait plusieurs aspects :

- 1) l'étude du mécanisme de dévitrification des verres conduisant aux vitrocéramiques
- 2) la caractérisation de la structure des vitrocéramiques (taille des cristallites, ségrégation des ions Ln^{3+} dans ces cristallites, influence du traitement thermique ...)
- 3) l'étude des propriétés optiques de ces vitrocéramiques et leur optimisation.

1) Mécanisme de dévitrification

Dans un verre de composition $50\text{GeO}_2:40\text{PbO}:10\text{PbF}_2$ (GPF), tous les composants du verre cristallisent dans la même gamme de températures en formant les phases PbF_2 , PbGeO_3 et PbGe_4O_9 , conduisant à une céramique blanche et opaque. Il est donc impossible, par traitement thermique, d'obtenir une vitrocéramique oxyfluorée transparente. Par contre, nous avons démontré que l'ajout d'un ou de plusieurs fluorures de terres rares (ErF_3 , YbF_3 , CeF_3) permettait d'abaisser la température de cristallisation de $\beta\text{-PbF}_2$, sans modifier notablement la température de cristallisation des autres composants du verre. Ainsi, il devient possible de

crystalliser uniquement la phase β -PbF₂ et de former des vitrocéramiques composées de nanoparticules de PbF₂ dopées et d'une phase amorphe oxyde.

Pour synthétiser des vitrocéramiques oxyfluorées, il est nécessaire :

- d'ajouter une **quantité minimale** de Ln³⁺ dans les verres GPF pour abaisser suffisamment la température de cristallisation de β -PbF₂
- mais également de ne pas dépasser une **quantité maximale** de Ln³⁺ pour que le verre puisse être coulé sans se dévitrifier spontanément pendant la trempe, ce qui le rendrait opaque et donc inutilisable pour des applications optiques.

Cette quantité d'ions dopants à ajouter dépend de la teneur du verre en PbF₂ et de la nature du ou des ions Ln³⁺. En effet, nous avons démontré que les fluorures de lanthanides n'avaient pas tous le même pouvoir nucléant. L'élaboration de vitrocéramiques multi-dopées s'avère donc délicate, puisqu'il faut rester dans la fourchette définie précédemment, dont les limites varient selon la terre rare ou le mélange de terres rares considéré, et respecter des proportions entre chaque Ln³⁺ en fonction des propriétés optiques recherchées.

A travers de nombreuses études expérimentales menées sur des vitrocéramiques monodopées ou multi-dopées et des calculs de dynamique moléculaire, nous avons mis en évidence le caractère nucléant de ErF₃, YbF₃ et CeF₃ pour la phase β -PbF₂. De plus, ces fluorures de lanthanides présentent un pouvoir nucléant plus ou moins élevé, probablement lié à leur solubilité dans β -PbF₂. La classification par pouvoir nucléant décroissant, que nous avons obtenue, est la suivante : CeF₃ > ErF₃ > YbF₃.

2) Caractérisation structurale des vitrocéramiques

La taille des nanocristallites des vitrocéramiques dépend de la nature de l'ion dopant et plus précisément de son pouvoir nucléant. Ainsi, le dopage par ErF₃ conduit à la formation de petites cristallites (de 15-20 nm de diamètre en moyenne) tandis que le dopage par YbF₃ entraîne la formation de cristallites beaucoup plus grosses (de l'ordre de 100 nm).

Les vitrocéramiques tri-dopées par ErF₃, YbF₃ et CeF₃ s'avèrent très intéressantes pour des applications optiques puisque la présence de ces trois fluorures de terres rares, et en particulier de CeF₃, conduit à la formation des cristallites très petites (de l'ordre de 8-10 nm) et donc à un matériau possédant une très bonne transparence.

L'incorporation des ions Ln^{3+} dans les cristallites, plutôt que dans la phase vitreuse, est l'un des facteurs qui déterminent la performance des vitrocéramiques en optique. Nous avons donc évalué précisément le taux de ségrégation des ions Ln^{3+} dans les nanocristallites des vitrocéramiques.

En cristallisant, la phase $\beta\text{-PbF}_2$ incorpore progressivement les ions Ln^{3+} dopants, formant des nanoparticules composées d'une solution solide $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3$. L'analyse de la composition des vitrocéramiques a montré, en général, un fort taux de ségrégation des ions Ln^{3+} (Er^{3+} , Yb^{3+} ou Ce^{3+}) dans les cristallites, pour peu que la limite de solubilité des ions Ln^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ ne soit pas dépassée. Dans les composés multi-dopés, nous avons mis en évidence la ségrégation multiple des ions dans une même cristallite. Ainsi, dans les vitrocéramiques dopées par $x\text{Er}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}$ et $z\text{Ce}^{3+}$, les cristallites ont la composition suivante : $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Ce}_z\text{F}_{2+x+y+z}$.

De plus, la composition des nanoparticules de $\beta\text{-PbF}_2\text{:Ln}^{3+}$ est indépendante du taux de cristallisation de la vitrocéramique, ce qui montre que la dévitrification s'effectue selon un mécanisme de nucléation et croissance, et non par décomposition spinodale.

3) Etude et optimisation des propriétés optiques

Afin de connaître la position des ions Ln^{3+} dans le réseau $\beta\text{-PbF}_2$, des études RPE et optiques ont été réalisées sur des monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$, élaborés dans ce travail à titre de composés de référence, et sur des verres et vitrocéramiques.

L'incorporation de Ln^{3+} dans $\beta\text{-PbF}_2$ se fait par substitution de Pb^{2+} par Ln^{3+} et nécessite une compensation de charge par un fluor interstitiel. La localisation de ce dernier entraîne des sites de symétrie différente pour l'ion Ln^{3+} . Dans les monocristaux et vitrocéramiques dopés par ErF_3 ou YbF_3 , les ions Er^{3+} et Yb^{3+} occupent, d'une part, des sites de symétrie cubique (la compensation de charge s'effectue loin de l'ion Ln^{3+}) et, d'autre part, forment des clusters, probablement de type Ln_6F_{37} . La quantité d'ions d'un type ou de l'autre évolue avec la teneur en ions Ln^{3+} , les clusters étant favorisés à forte concentration. Dans les monocristaux dopés par CeF_3 , nous n'avons pas mis en évidence de Ce^{3+} en sites cubiques. En réalité, cet ion se trouve dans plusieurs types de sites de plus basse symétrie, ce qui peut être relié à une recherche de coordinence élevée pour ce gros ion lanthanide.

La connaissance de la position des ions Ln^{3+} dans le réseau PbF_2 nous a permis de comprendre les propriétés optiques de ces matériaux et de montrer que la contribution des clusters à l'émission et à l'absorption était dominante.

La comparaison des propriétés optiques des monocristaux avec celles des vitrocéramiques révèle de grandes similitudes. Ceci prouve que les vitrocéramiques sont potentiellement tout aussi intéressantes que les monocristaux de structure fluorine, tel que CaF_2 dopé, pour des applications lasers.

La ségrégation des ions Ln^{3+} dans les cristallites, qui ne constituent que 10 % du verre, implique une augmentation de la concentration locale en Ln^{3+} et favorise la formation de clusters d'ions lanthanides dans les nanocristallites. Dans ces dernières, des transferts d'énergie très efficaces entre ions terres rares ont lieu. Ces transferts peuvent être intéressants pour l'application souhaitée, comme dans le cas du couple sensibilisateur-activateur $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$, qui permet d'exciter efficacement les ions Er^{3+} . En effet, Yb^{3+} absorbe beaucoup mieux que Er^{3+} le rayonnement des diodes à ~ 980 nm, utilisées pour le pompage des amplificateurs optiques activés à Er^{3+} .

Mais d'autres transferts d'énergie peuvent s'avérer néfastes pour l'émission à $1.5 \mu\text{m}$. C'est le cas des processus d'up-conversion qui peuplent des niveaux excités de Er^{3+} de haute énergie ($^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$), au détriment des niveaux $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$, ce dernier étant le niveau émetteur de la fluorescence à $1.5 \mu\text{m}$. Les processus d'up-conversion sont d'autant plus facilités que les ions Er^{3+} , dans un environnement fluoré, ont des durées de vie relativement longues.

Nous avons montré que l'ajout de Ce^{3+} dans les vitrocéramiques réduisait très efficacement ces processus d'up-conversion et renforçait fortement l'émission radiative à $1.5 \mu\text{m}$. En effet, des relaxations croisées entre Er^{3+} et Ce^{3+} permettent de diminuer drastiquement les durées de vie des niveaux $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ de Er^{3+} et donc de limiter les processus d'up-conversion à deux ou trois photons dans lesquels ils servent de niveaux relais.

Ainsi, les vitrocéramiques tri-dopées par ErF_3 , YbF_3 et CeF_3 apparaissent être de très bons candidats pour la réalisation de lasers émettant à $1.5 \mu\text{m}$, au même titre que

- **des monocristaux, mais avec une synthèse plus aisée**
- **des verres, mais avec de meilleures caractéristiques**

Elles ouvrent des perspectives très prometteuses pour la réalisation de dispositifs amplificateurs de grande taille et de formes variées, telles que plaques, fibres etc. ...

Certaines études de ce mémoire mériteraient d'être poursuivies. C'est, par exemple, le cas de la dynamique moléculaire, dont les premiers résultats sont particulièrement intéressants. Il devrait notamment être possible de rendre compte des différents pouvoirs nucléants des fluorures de terres rares étudiés ici.

De plus, d'autres développements sont en cours.

Les propriétés lasers des vitrocéramiques doivent être étudiées. De premiers tests lasers à 1 μm ont été réalisés sur des monocristaux de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés par Yb^{3+} , en collaboration avec Frédéric Druon de l'Institut d'Optique (Université de Paris-Sud, Orsay). Cependant, les monocristaux ayant été élaborés de manière simplifiée pour des études spectroscopiques, leur qualité cristalline est peu compatible avec les tests lasers, pour l'instant infructueux. Parallèlement, des vitrocéramiques monodopées par Yb^{3+} sont en cours d'évaluation. En outre, des tests lasers à 1.5 μm , sur des vitrocéramiques multi-dopées, seront réalisés au laboratoire, après une optimisation des concentrations et des proportions relatives des trois ions dopants.

De plus, rappelons que nous souhaitons développer les vitrocéramiques sous forme de fibres optiques actives. La première étape dans leur fabrication est l'élaboration de préformes qui, par tirage, donneront des fibres.

Après avoir défini une composition de gaine, nous avons préparé des préformes. Ces essais se sont révélés encourageants. Le tirage de ces préformes pourra être effectué afin d'aboutir, nous l'espérons, à une fibre optique dont le cœur sera une vitrocéramique et la gaine un verre non dopé, de composition proche mais ne cristallisant pas.

Dans le futur, en utilisant les connaissances acquises sur les vitrocéramiques germanates synthétisées ici, il serait intéressant d'étudier, d'autres systèmes, comme par exemple, des vitrocéramiques alumino-silicatées à base de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{CaF}_2$. Elles présenteraient l'avantage d'être parfaitement compatibles pour le raccordement avec les fibres actuelles de silice du réseau de télécommunication. Elles permettraient également de s'affranchir du fluorure de plomb, qui serait remplacé par CaF_2 dont la conductivité thermique est nettement plus élevée.

Annexe

Annexe : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

PUBLICATIONS

- **G. Dantelle**, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche
“Nucleation efficiency of erbium and ytterbium fluorides in transparent oxyfluoride glass-ceramics”
Journal of Materials Research, 20 (2) (2005) 472-481.
- **G. Dantelle**, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche
“Effect of CeF₃ addition on the nucleation and up-conversion luminescence in transparent oxyfluoride glass-ceramics”
Chemistry of Materials, 17 (2005) 2216-2222.
- **G. Dantelle**, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche
“Influence of Ce³⁺ doping on the structure and luminescence of Er³⁺-doped transparent glass-ceramics”
Optical Materials, 28 (2006) 638-642.
- **G. Dantelle**, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche
“Infra-red emission enhancement in Yb/Er/Ce-codoped glass-ceramics”
Physics and Chemistry of Glasses – European Journal of Glass Science and Technology, 47(2) (2006) 150
- **G. Dantelle**, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien,
“Er³⁺-doped PbF₂: comparison between nanocrystals in glass-ceramics and bulk single-crystals”
Journal of Solid State Chemistry, 179 (2006) 1995
- **G. Dantelle**, M. Mortier, Ph. Goldner, D. Vivien
“EPR and optical study of Yb³⁺-doped β-PbF₂ single-crystals and nanocrystals of glass-ceramics”
Journal of Physics: Condensed Matter, 18 (2006) 7905
- M. Mortier, A. Bensalah, **G. Dantelle**, D. Vivien, G. Patriarche
“Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics and fluoride ceramics: synthesis and optical properties”
Optical Materials (2006) accepté
- Ph. Goldner, O. Guillot-Noel, **G. Dantelle**, M. Mortier, F. Bretenaker
“Orange avalanche upconversion for high-resolution laser spectroscopy”.
Soumis à *European Physical Journal – Applied Physics*
- J. Labeguerie, **G. Dantelle**, P. Gredin, M. Mortier
“Luminescence properties of PbF₂:Yb-Er nanoparticles synthesized by two different original routes”.
Soumis à *Journal of Alloys and Compounds*

COMMUNICATIONS ORALES (dont 5 données moi-même)

- **G. Dantelle**, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche
“Caractérisation et propriétés optiques des vitrocéramiques dopées par ErF₃, YbF₃ et CeF₃”
Groupe d'Etude des Matériaux Inorganiques Luminescents, Paris, 2004.
- **G. Dantelle**, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche
“Codoped ytterbium/erbium glass-ceramics: structural and optical study”
Glass & Optical Materials Division Fall 2004 Meeting, Florida, USA
- **G. Dantelle**, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche
“Influence of Yb³⁺ and Ce³⁺ doping on the structure and luminescence of Er³⁺-doped transparent glass-ceramics”
European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, Strasbourg, France, 2005

- M. Mortier, A. Bensalah, G. Dantelle, G. Patriarche, D. Vivien.
 “Glass-ceramics and ceramics: new opportunities for laser materials”
European Materials Research Society (E-MRS) Autumn Meeting, Laser Ceramic Symposium, Varsovie, Pologne, 2005
- G. Dantelle, M. Mortier, Ph. Goldner, D. Vivien
 “Etude spectroscopique des nanocristaux luminescents $Pb_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ ”
Journées Nationales des Cristaux pour l’Optique, Lyon, 2005.
- G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien
 “Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics: nano-composite materials for optical amplification at 1.5 μm ”
IV Rencontre Franco-espagnole de Chimie du Solide, Bilbao, Espagne, 2006
- G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien
 “Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics: nanoscale materials for optical applications”
11th International Ceramics Congress, Acireale (Sicile), Italie, 2006

COMMUNICATIONS par AFFICHES

- G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien
 “Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics: nanoscale materials for optical applications”
6th International Conference on f-Elements, Wroclaw, Pologne, 2006
- J. Labeguerie, G. Dantelle, P. Gredin, M. Mortier,
 “Luminescence properties of $PbF_2:Yb-Er$ nanoparticles synthesized by two different original routes”
6th International Conference on f-Elements, Wroclaw, Pologne, 2006

Transparent oxyfluoride glass-ceramics doped with lanthanides

This work is devoted to the study of transparent oxyfluoride glass-ceramics for the development of devices using optical amplification. The idea is to obtain more interesting materials than those that are currently used, i.e. single-crystals (which are difficult to synthesize and to shape) and glasses (with low optical and thermo-mechanical properties).

Glass-ceramics, synthesized by the devitrification of a germanate glass ($\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$), are formed of an amorphous oxide phase with fluoride nanocrystallites embedded into it. The originality of this work consists in developing glass-ceramics doped with several lanthanides fluorides (ErF_3 , YbF_3 and CeF_3) to optimize the absorption of these materials at 980 nm and their 1.5- μm emission, which corresponds to the maximum transparency of silica optical fibers used in the telecommunication field.

The study of the structure and morphology of the glass-ceramics, according to the nature of the doping ions Ln^{3+} and the thermal treatment, enabled to obtain a really good comprehension of the devitrification mechanisms. It has also evidenced the segregation of Ln^{3+} inside the nanocrystallites and not in the glassy phase of the glass-ceramics.

Moreover, studies by optical spectroscopies as well as by electron paramagnetic resonance helped us to determine the localization of the doping ions in the $\beta\text{-PbF}_2$ network and to understand the optical properties of the glass-ceramics. Er^{3+} and Yb^{3+} ions are situated in cubic symmetry sites and also form clusters, probably hexameric. The proportion of the two types of Ln^{3+} depends on the Ln^{3+} concentration in these materials.

The optical properties of these materials are similar to those of bulk $\beta\text{-PbF}_2$ single-crystals doped with Ln^{3+} , synthesized as references in this work. As a result, glass-ceramics are probably as interesting as single-crystals for laser applications, with much easier synthesis. With glass-ceramics, it can be considered to develop optical amplifiers with big size and various shapes: plates, fibers etc ...

Key words: glass-ceramics, single-crystals, devitrification, lanthanides, structure, spectroscopy

Nous nous sommes intéressés, dans ce travail de thèse, à des vitrocéramiques transparentes oxyfluorées pour la réalisation de dispositifs d'amplification optique, afin de s'affranchir des inconvénients des monocristaux (difficulté de synthèse et de mise en forme) et des verres (propriétés thermomécaniques et optiques insuffisantes) habituellement utilisés.

Les vitrocéramiques, synthétisées par la dévitrification d'un verre à base de $\text{GeO}_2\text{:PbO:PbF}_2$, sont formées d'une phase amorphe oxyde dans laquelle sont réparties des nanocristallites fluorées. L'originalité de ce travail réside dans le développement de vitrocéramiques multi-dopées par ErF_3 , YbF_3 et CeF_3 pour optimiser les propriétés d'absorption de ces matériaux à 980 nm et leur intensité d'émission à 1.5 μm , qui correspond au maximum de transparence des fibres optiques de silice utilisées pour le transport de l'information.

L'étude de la structure et de la morphologie des vitrocéramiques, en fonction de la nature des ions Ln^{3+} dopants et des conditions de traitement thermique, a permis d'obtenir une bonne compréhension des mécanismes de dévitrification. Elle a également mis en évidence la ségrégation des ions dopants Ln^{3+} dans les nanocristallites au détriment de la phase vitreuse.

En parallèle, des études par spectroscopie optique et spectroscopie par résonance paramagnétique électronique nous ont renseignés sur la localisation des ions dopants dans le réseau de $\beta\text{-PbF}_2$ et nous ont permis de comprendre les propriétés optiques des vitrocéramiques. Les ions Er^{3+} et Yb^{3+} se répartissent, d'une part, sur des sites cubiques de $\beta\text{-PbF}_2$ et, d'autre part, forment des clusters, probablement des hexamères, dans une proportion qui dépend de la teneur en Ln^{3+} des matériaux.

Les propriétés optiques des vitrocéramiques sont similaires à celles des monocristaux massifs de $\beta\text{-PbF}_2$ dopés, élaborés en tant que référence dans ce travail. Il en résulte que les vitrocéramiques sont potentiellement intéressantes pour des applications lasers, au même titre que les monocristaux, tout en présentant une synthèse beaucoup plus simple. Elles ouvrent la voie à la réalisation de dispositifs amplificateurs optiques de grande taille et de formes variées : plaques, fibres etc ...

Mots-clés : vitrocéramiques, monocristaux, dévitrification, lanthanides, structure, spectroscopie