THESE

Présentée à

L'Université du Maine

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU MAINE
Mention Chimie de l'Etat Solide

Par

Olivier PERON

Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés : élaboration par PVD et spectroscopie d'ions de terres rares.

Soutenue publiquement le 16 octobre 2007 devant la commission d'examen :

Président	A. MONTEIL	Professeur, Université d'Angers
Rapporteur	J. L. ADAM	Directeur de recherche, Université de Rennes I
Rapporteur	M. MORTIER	Chargé de recherche, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
Examinateur	A. BULOU	Professeur, Université du Maine
Examinateur	P. FERON	Maître de Conférences, ENSSAT-FOTON Lannion
Examinateur	B. BOULARD	Maître de Conférences, Université du Maine

Je tiens à remercier Monsieur Marc Leblanc, directeur du Laboratoire des Oxydes et Fluorures, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Brigitte Boulard qui a suivi mon travail quotidien avec attention et bienveillance. Je me souviendrai de son aide avisée, de son soutien et du temps qu'elle m'a toujours consacré. Il m'a été très agréable de travailler à ses côtés pendant ces trois années.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Claire Arfuso-Duverger qui a suivi ce travail de près et qui m'a apporté toute son aide lors de la rédaction du chapitre consacré à la spectroscopie et lors des essais de soutenance.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à Messieurs J-L. Adam et M. Mortier, pour avoir eu l'obligeance de s'intéresser à mon travail et avoir accepté d'en être les rapporteurs.

A Messieurs A. Monteil, A. Bulou et P. Féron, pour avoir accepté de juger ce travail. Je tiens à remercier Monsieur A. Monteil pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse et Alain Bulou pour ses conseils avisés en spectroscopie Raman.

Tous mes remerciements à l'équipe italienne Institut de Photonique et Nanotechnologique de Trento et plus particulièrement à Maurizio Ferrari et Yoann Jestin qui ont toujours été disponibles pour des conseils et caractérisations en spectroscopie, ainsi que pour leur accueil chaleureux à chacune de mes missions.

Je remercie Christophe Legein, Youping Gao, Stéphanie Kodjikian et Jean-Yves Botquelen pour leur contribution active à ce projet ainsi qu'à Cyrille Galven et Anne-Marie Mercier.

Je tiens à assurer ma plus grande sympathie à tous les autres membres du laboratoire, stagiaires, thésards et permanents.

Enfin, je remercie la Région Pays de La Loire de m'avoir accordé une allocation de thèse, ce qui m'a permis de réaliser ces travaux de recherche dans de bonnes conditions.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : DU VERRE MASSIF A LA VITROCERAMIQUE 11

I.1) Généralités 11

1) Comportement phénoménologique du verre 11

2) Analyse thermique et températures caractéristiques d'un verre 11

3) Les verres fluorés et leur évolution 12

I.2) Synthèse des verres massifs à base de fluorozirconate 14

1) Verres ZELAG 14

1.1) Optimisation des conditions de synthèse 14

1.2) Optimisation de la quantité de AlF_3 15

1.3) Comparaison entre la composition nominale et celle du verre 17

1.4) Substitution YF_3/ErF_3 dans les verres ZELAG 17

2) Verres ZLAG, ZYLAG et ZELAG codopés YbF_3 ou CeF_3 18

2.1) Les verres ZLAG 18

2.2) Les verres ZYLAG et ZELAG codopés YbF_3 ou CeF_3 19

3) Analyse thermique sur verre broyés et éclats 20

I.3) Synthèse des fluorures cristallisés 21

1) Etat de l'art 21

2) Conditions de synthèse 22

I.4) Vitrocéramisation 24

1) Généralités 24

1.1) Vitrocéramisation par nucléation/croissance 25

1.2) Vitrocéramisation par décomposition spinodale 26

2) Analyse thermique et suivi par diffraction RX 27

3) Traitements thermiques 29

3.1) Premiers essais 29

3.2) Traitement de verres de compositions différentes 31

3.3) Analyse thermique après céramisation 34

3.4) Etude par Microscopie Electronique à Transmission (MET) 35

3.4.1) Etude d'une vitrocéramique cristallisant dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$ 35

3.4.2) Etude des vitrocéramique cristallisant dans la phase X 37

I.5) Conclusion 43

CHAPITRE II : DEPOT PHYSIQUE EN PHASE VAPEUR (PVD) 47

II.1) Evaporation – Etude thermodynamique 48

1) Loi de pression de vapeur 48

2) Evaporation du verre ZBNA.....49

3) Evaporation des mélanges ErF_3/LaF_3 et $ErF_3/YbF_3/LaF_3$ 52

3.1) Etude du mélange binaire ErF_3/LaF_3 52

3.2) Etude du mélange ternaire $ErF_3/YbF_3/LaF_3$ 59

4) Co-évaporation du verre ZBNA et du mélange de terre rare.....61

4.1) Principe..... 61

4.2) Calcul de la composition des dépôts 62

5) Stabilisation des films ZLE 64

II.2) Obtention d'un film vitreux ZLE ou ZLEYb 67

1) Evaporation : théorie géométrique 67

1.1) Géométrie de l'évaporation 67

1.2) Géométrie d'un système à deux creusets..... 69

2) Logistique de l'évaporation.....70

2.1) Enceinte d'évaporation et mesure de la température..... 70

2.2) Choix des creusets 72

3) Déroulement d'une évaporation 73

3.1) Préparation des produits de départ 73

3.2) Substrats utilisés 73

3.3) L'évaporation 74

4) Morphologie et stabilité des films vitreux vis à vis de l'atmosphère 75

4.1) Généralités..... 75

4.2) Morphologie du dépôt 75

4.3) Limitation de l'hydrolyse du dépôt 78

II.3) Vitrocéramisation des films vitreux 82

1) Films déposés à $T \leq Tg$ 82

1.1) Logistique du traitement thermique..... 82

1.2) Etude par diffraction RX des films traités thermiquement..... 83

1.3) Etude IR des films amorphes et traités thermiquement..... 86

2) Films déposés à $T \geq Tg$ 88

2.1) Logistique du traitement thermique..... 88

2.2) Etude par diffraction RX des films traités thermiquement..... 89

2.3) Etude IR des films amorphes et traités thermiquement..... 91

2.4) Etude par Microscopie Electronique à Transmission (MET) 91

II.4) Conclusion 94

CHAPITRE III : CARACTERISATIONS OPTIQUES ET SPECTROSCOPIQUES... 99

III.1) Généralités 99

1) Définitions 99

1.1) Les ions de Terres Rares 99

1.2) Les transitions électroniques 101

1.2.1) L'absorption – sections efficaces d'absorption 101

1.2.2) Les transitions radiatives 103

1.2.3) Les transitions non radiatives 104

1.2.4) Les transferts d'énergie 105

1.3) Les verres fluorés 109

1.4) Quelques rappels d'optique 110

1.4.1) Indice de réfraction 110

1.4.2) Phénomène de dispersion 110

1.4.3) Propagation de la lumière dans un guide d'onde 110

2) Dispositifs et conditions expérimentales 114

2.1) Indice de réfraction et m-line 114

2.2) Mesures de pertes par propagation 115

2.3) Mesures de luminescence et durée de vie 115

II.2) Massifs vitreux et vitrocéramisés 116

1) Les verres ZELAG 116

1.1) Mesures d'indices de réfraction 116

1.2) Mesures d'absorption – Sections efficaces 117

1.3) Mesures de luminescence et durée de vie 118

1.3.1) Mesure de luminescence dans le visible 118

1.3.2) Mesure de luminescence et durée de vie à 1,55µm 119

2) Les vitrocéramiques ZELAG et phases cristallisées 122

2.1) Mesure d'indice de réfraction 123

2.2) Mesure d'absorption – Sections efficaces 124

2.3) Mesures de luminescence et durée de vie 126

2.3.1) Mesure de luminescence dans le visible 126

2.3.2) Mesure de luminescence et durée de vie à 1,55µm 128

3) Les verres ZELAG co-dopés YbF_3 131
3.1) Mesure d'indice de réfraction 132
3.2) Mesure d'absorption – Sections efficaces 133
3.3) Mesures de luminescence et durée de vie 135
3.3.1) Mesure de luminescence dans le visible 135
3.3.2) Mesure de luminescence et durée de vie à 1,55µm 136
4) Les vitrocéramiques ZELAG co-dopés YbF_3 138
4.1) Mesure d'absorption – Sections efficaces 138
4.2) Mesures de luminescence et durée de vie 140
4.2.1) Mesure de luminescence dans le visible 140
4.2.2) Mesure de luminescence et durée de vie à 1,55µm 140
5) Les verres ZELAG co-dopés CeF_3 142
5.1) Mesures d'indices de réfraction 142
5.2) Mesures de luminescence et durée de vie 143
5.2.1) Mesure de luminescence dans le visible 143
5.2.2) Mesure de luminescence et durée de vie à 1,55µm et 972nm 143
6) Les vitrocéramiques ZELAG co-dopés CeF_3 145
6.1) Mesures de luminescence et durée de vie 145
6.1.1) Mesure de luminescence dans le visible 145
6.1.2) Mesure de luminescence et durée de vie 146

III.3) Guides d'onde planaires 147
1) Les guides planaires ZLE vitreux et vitrocéramisés 147
1.1) Présentation des guides d'onde étudiés 147
1.2) Mesures m-line 148
1.3) Mesures d'épaisseur optique par interférométrie 153
1.4) Mesure de luminescence dans le visible 156
1.5) Mesure de luminescence et durée de vie à 1,55µm 157
1.6) Les guides d'onde ZLE vitreux avec un *cladding* de $KAlF_4$ 161
2) Les guides d'onde planaires ZE vitreux avec un *cladding* de $KAlF_4$ 162
3) Les guides d'onde planaires ZLEYb vitreux et vitrocéramisés 165
3.1) Présentation des guides d'onde étudiés 165
3.2) Mesures m-line 166
3.3) Mesures de luminescence et durée de vie à 1,55µm 167

III.4) Conclusion 169

CHAPITRE IV : CARACTERISATION STRUCTURALE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU FLUOR (^{19}F).....175

IV.1) Préambule 175

1) Introduction.....175

2) Etat de l'art 176

IV.2) RMN de ^{19}F des constituants des verres et des vitrocéramiques et des composés cristallisés de composition voisine 177

1) RMN de ^{19}F de α-ZrF_4, LaF_3 et YF_3.....177

1.1) α-ZrF_4..... 177

1.2) LaF_3 181

1.3) YF_3..... 183

2) RMN de ^{19}F des composés cristallisés des binaires LaF_3-ZrF_4 et YF_3-ZrF_4 185

2.1) Structure de β-$LaZr_2F_{11}$ 185

2.2) RMN de ^{19}F de β-$LaZr_2F_{11}$..... 187

2.3) RMN de ^{19}F de α-$LaZr_3F_{15}$ 190

2.4) RMN de ^{19}F de α-YZr_3F_{15}..... 195

IV.3) RMN de ^{19}F des verres et vitrocéramiques ZYLAG et ZLAG.....198

1) Compositions des verres et vitrocéramiques étudiées 198

2) RMN de ^{19}F des verres ZYLAG et ZLAG.....199

3) RMN de ^{19}F des vitrocéramiques ZYLAG et ZLAG 201

3.1) RMN de ^{19}F de la vitrocéramique ZLAG..... 201

3.2) RMN de ^{19}F de la vitrocéramique ZYLAG..... 202

IV.4) Conclusion 203

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 209

ANNEXES 215

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit sont issus d'une étroite collaboration entre le Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF - Le Mans), le Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC - Le Mans) et l'Institut de Photonique et Nanotechnologie (IFN - Trente, Italie). Ce projet a été financé par la Région Pays de La Loire et s'insère dans le cadre d'un programme de recherche sur les matériaux à propriétés spécifiques (MAPS).

L'objectif majeur de ce travail de thèse a consisté en la fabrication par la méthode de Dépôt Physique en phase Vapeur *(PVD : Physical Vapor Deposition)* et la caractérisation de guides d'onde planaires à base de vitrocéramique fluorée dopée erbium, afin de réaliser des amplificateurs optiques intégrés à 1,5µm (bande C) dans les réseaux locaux. Dans de tels dispositifs, la fonction d'amplification optique sert à couvrir les pertes optiques qui apparaissent dans l'architecture de ces réseaux par l'introduction du multiplexage en longueur d'onde *(WDM : Wavelength Division Multiplexing)* lors du traitement optique des différents canaux.

Le développement actuel des liaisons à haut débit d'informations nécessite l'exploration de nouveaux composants optoélectroniques compacts et à faible coût de fabrication. Ainsi, l'utilisation en optique active de verres dopés par des ions de Terres Rares suscite un intérêt grandissant. Dans un large domaine de longueurs d'ondes (UV-IR), ces ions de Terres-Rares offrent plusieurs transitions énergétiques entre leurs différents niveaux d'énergie métastables. Notamment l'ion erbium dont les amplificateurs commerciaux utilisent aujourd'hui la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ émettant à 1,55µm, plage de longueurs d'onde pour laquelle l'atténuation du signal dans la fibre de ligne en silice est la plus faible (0,2dB.km^{-1} : signifie qu'un signal lumineux injecté dans une fibre perdra environ 5 % de son intensité après un trajet de un kilomètre).

Cet engouement pour l'optique intégrée donne donc naissance à différents types d'amplificateurs : les amplificateurs à semi-conducteurs *(SOA : Semiconductor Optical Amplifiers)*, les amplificateurs à fibre double cœur *(EDFA : Erbium Doped Fibre Amplifiers)*

et les amplificateurs à guide planaire en verre *(EDWA : Erbium Doped Waveguide Amplifiers)*. Par rapport aux semi-conducteurs et aux fibres optiques, les guides d'onde ont la possibilité de pouvoir intégrer à la fois la fonction d'amplification et de distribution à différentes longueurs d'onde sur très petites surfaces. Ainsi, à partir d'une idée développée en 1969 [1] de nombreuses recherches s'orientent vers la conception d'amplificateurs optiques intégrés ; le **Tableau 1** illustre le choix important de matrices pouvant accueillir des ions de terres rares et permettant la réalisation de guides d'onde pour l'amplification à 1,55µm.

L'une des différences technologiques majeure entre les fibres et les amplificateurs intégrés tient à la longueur de fibre - plusieurs mètres - permettant un faible dopage en ions erbium tandis que les amplificateurs optiques intégrés, de quelques centimètres, requièrent une forte concentration d'erbium. En général, la probabilité de transitions non-radiatives (par transfert d'énergie entre ions voisins) augmente dans le cas d'un fort dopage en erbium : le choix de la matrice hôte est donc un paramètre à prendre en compte afin de limiter ce *quenching* de concentration.

Bien que la silice soit l'un des meilleurs matériaux bas coût, les matrices à basse énergie de phonon telles que les verres fluorés restent attractives. Les verres fluorés sont des matrices caractérisées par une grande solubilité des ions terres rares et une faible énergie de phonon (580cm^{-1} pour la liaison Zr-F contre 1120cm^{-1} pour Si-O) conduisant à des probabilités d'émissions non-radiatives limitées par rapport à la silice et ainsi à une fenêtre de transmission qui s'étend jusqu'à 6-7µm. Afin d'augmenter les sections efficaces d'absorption et d'émission de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, on modifie l'environnement de l'ion erbium grâce à un traitement thermique spécifique conduisant à une vitrocéramique. L'intérêt principal du procédé de vitrocéramisation réside dans l'obtention d'un matériau composite gardant les propriétés macroscopiques d'un verre dans lequel la terre rare se retrouve majoritairement au sein de la phase cristallisée. Cet effet a tout d'abord été étudié par F. Auzel *et al.* en 1996 dans des verres fluorés ZELA (ZrF_4-ErF_3-LaF_3-AlF_3) pour lesquels la section efficace d'émission est multipliée par deux après céramisation [2]. Ces travaux ont été poursuivis par M. Mortier *et al*. sans toutefois reproduire ces résultats [3] ; les sections efficaces d'absorption de la vitrocéramique sont de 20% supérieures à celles des verres ZELAG (ZrF_4-ErF_3-LaF_3-AlF_3-GaF_3).

Plusieurs méthodes de synthèse ont été appliquées à la fabrication de guides d'onde en verre de fluorure comme les techniques sol gel [4], CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [5] ou d'échange ionique (F^-/Cl^-) à la surface d'un verre de fluorozirconate [6,7] permettant l'obtention de guides d'onde à gradient d'indices ou la technique PVD pour la préparation de guides d'onde PZG (PbF_2-ZnF_2-GaF_3) à saut d'indice (*step index*) [8,9]. A notre connaissance, seules les techniques PVD et d'échange ionique ont permis d'obtenir des guides confinés présentant des caractéristiques de guidage (pertes par propagation inférieures à 0,5 $dB.cm^{-1}$) et gain interne intéressants [10].

Compte tenu de la faible absorption des ions erbium à 980nm (domaine de pompage des diodes laser conventionnelles), les matériaux actuellement utilisés pour l'amplification optique dans la bande C des télécommunications sont donc le plus souvent co-dopés erbium-ytterbium ; l'ytterbium étant très absorbant à 980nm.

Ainsi, les objectifs du travail peuvent être précisés : il s'agit de réaliser des guides d'onde planaires en verre ZELA ou ZELAG dopés Er^{3+} ou co-dopés Er^{3+}-Yb^{3+} et de définir les traitements thermiques adéquates permettant d'obtenir une vitrocéramique sans altérer les propriétés de guidage, ce qui est l'un des verrous technologiques de cette étude. La technique PVD développée depuis de nombreuses années au LdOF sera utilisée.

Dans le **premier chapitre** de cette thèse nous présentons les conditions de synthèse et les propriétés thermiques des verres massifs à base de fluorozirconate. La vitrocéramisation de ces derniers est abordée ainsi que leur caractérisation par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et microscopie électronique à transmission (MET).

L'élaboration de guides d'onde planaires fabriqués par la technique de co-évaporation par dépôt en phase vapeur et la dévitrification des films vitreux obtenus sont mises en avant dans le **deuxième chapitre**.

Dans le **troisième chapitre** les généralités sur les ions de Terres-Rares, les transferts électroniques, les méthodes de caractérisation optiques et spectroscopiques des guides d'onde et massifs sont rappelées. L'intérêt des matrices co-dopées Er^{3+}/Yb^{3+} et Er^{3+}/Ce^{3+} dans les verres et vitrocéramiques est mis en avant. Les propriétés spectroscopiques de l'erbium dans les guides d'onde planaires vitreux et vitrocéramisés sont comparées à celles des matériaux massifs.

Le **quatrième chapitre** fait l'objet d'études structurales par Résonance Magnétique Nucléaire du fluor (RMN de ^{19}F) des verres et vitrocéramiques en nous appuyant sur les résultats obtenus sur leurs principaux constituants et des composés cristallisés de composition voisine.

référence	matrice	Er^{3+} $\times 10^{-20}$ (ion/cm^3)	Longeur du guide (cm)	Géométrie du guide	Indice du guide	Pertes (dB/cm)	Gain interne (dB)	Gain net (dB/cm)	Puissance incidente (mW)
Hatorie [11]	SiO_2 dopé P	0,4	47,7	ridge	1,46	0,15	27	0,6	264
Shmulovitz [12]	Verre sodo-silicate	0,7	6	ridge	1,49	0,1	6,5	1,1	80
Van den Hoven [13]	Al_2O_3	2,7	4	ridge	1,64	0,35	2,3	0,6	9
Barbier [14]	Verre de phosphate	16	9	canal	-	0,1	>16,5	>1,8	200
Van Weerden 15]	Y_2O_3	1,3	4,3	ridge	1,9	0,8	6	1,4	12
Yan [16]	Verre d'alumino-phosphate	5,3	1	canal	1,53	0,9	4,1	4,1	21
Navarro Urrios [17]	Si avec nanocluster de Si	5,4	2-3	canal	1,48	-	0,56	-	-
Adam [10]	Verre fluoré ZBLA [10]	16,4	1,9	canal	1,50	0,3	-	1,5	250

Tableau 1 : Comparaison des performances en terme de gain et pertes de guides d'onde dopés erbium.

[1] S. E Miller, Integrated Optics : An introduction, Bell Syst. Tech. J. 48(7) (1969) 2059-2069.

[2] F. Auzel, K. E. Lipinska-Kalita, P. Santa-Cruz, Opt. Mater. 5 (1996) 75-78.

[3] M. Mortier, A. Montéville, G. Patriarche, G. Mazé, F. Auzel, Opt. Mater. 16 (2001) 255-267.

[4] J. Ballato, R. E. Riman, E. Snitzer, J. Non-Cryst. Solids, 213-214 (1997) 126-136.

[5] C. H. Li, V. Fuflyigin, J. Zhao, H. H. Chen, S. Honkanen, N. Peyghambarian, Proc. of SPIE 2996 (1997) 68-73.

[6] H. Haquin, G. Fonteneau, J-L. Adam, J. of Non-Cryst. Solids 326-327 (2003) 460-463.

[7] H. Haquin, Thèse de doctorat, Université de Rennes, (2003).

[8] Y. Gao, O. Perrot, B. Boulard et al, J. of Non-Cryst. Solids, 213-214 **(**1997) 137-140.

[9] Y. Gao, B. Boulard, M. Couchaud, I. Vasilief, S. Guy, C. Duverger, B. Jacquier, Opt. Mat., 28-3 (2005) 195-199.

[10] I. Vasilief, S. Guy, B. Jacquier, B. Boulard, Y. Gao, C. Duverger, J-L. Adam, H. Haquin, et al., Appl. Optics 44(22) (2005) 4678-4683.

[11] K. Hattori, T. Kitagawa, M. Oguma, Y. Ohmori, and M. Horiguchi,. *Electron. Lett.*, 30 (1994) 856

[12] R. N. Ghosh, J. Shumulovich et al., *IEEE Photonics Technol. Lett*, **8** (1996) 518

[13] G. N. Van den Hoven et al. *J. App. Phys*, vol. 59 (1986) 3430

[14] D. Barbier and J. M. Delavaux, Proceeding OFC95, San Diego, 2(2) (1995) 2

[15]H. J. Van Weerden, T. H. Hoekstra, P. V. Lambeck, and Th. J. A. Popma. . Proceeding . 8th European conference on integrated optics, Stockholm, (1997) 169,

[16]Y. C. Yan, A. J. Faber, H. de Waal, P. G. Kik, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.*,71(20) (1997) 2922

[17]D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, N. Daldosso, L. Pavesi, C. Garcia, P. Pellegrino, B. Garrido, G. Pucker, F. Gourbilleau, and R. Rizk, . J. of Luminescence, 121 (2006) 249

Chapitre I :

DU VERRE MASSIF A LA VITROCERAMIQUE

CHAPITRE I : Du verre massif à la vitrocéramique

I.1) Généralités

1) Comportement phénoménologique du verre

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale. En partant d'un liquide aux températures élevées l'abaissement de température provoque d'abord une contraction. Lorsqu'on atteint le point de solidification (ou de fusion) T_f, deux phénomènes peuvent se produire suivant la vitesse de refroidissement : le liquide cristallise ou alors la cristallisation peut être évitée, le liquide passant à l'état surfondu. Dans le deuxième cas, l'abaissement de température provoque d'abord une contraction du liquide surfondu puis à partir d'une certaine température Tg, le liquide surfondu passe à l'état de verre : on observe alors une variation rapide du coefficient de dilatation (**Figure 1**). La température Tg est appelée température de transition ou de transformation vitreuse [1].

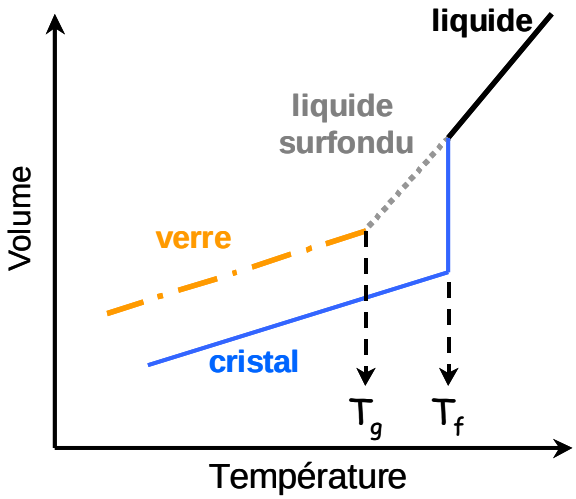


Figure 1 : Variation du volume spécifique (ou de l'enthalpie H) d'un verre en fonction de la température

2) Analyse thermique et températures caractéristiques d'un verre

Les transformations physiques et les possibles réactions chimiques dues à l'augmentation de température de l'échantillon s'accompagnent de phénomènes calorifiques, endothermiques et exothermiques.

Lorsque l'on étudie un verre, le passage de l'état solide à l'état visqueux (surfondu) se traduit par une variation de capacité calorifique sur la courbe à la température caractéristique

Tg. Le verre se comporte comme un matériau mou au-dessus de cette température et la mobilité des ions augmente fortement. La migration des différents constituants du verre peut donc avoir lieu dans cette phase liquide et ainsi donner naissance à une structure plus stable (les cristaux) en se réarrangeant. Le début de la cristallisation a lieu à la température Tx. Ce phénomène est exothermique ($\Delta H<0$) et la température Tc correspond au maximum du pic.

On peut évaluer simplement la stabilité d'un verre en faisant la différence entre la température de transition vitreuse et la température de début de cristallisation : $\Delta T = Tx - Tg$. Le facteur de Hruby (Hr) et le facteur de Saad et Poulain (S) [2,3] permettent également d'évaluer la stabilité. Ce dernier facteur est intéressant dans la mesure où il prend en compte l'allure du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large et donc (Tc- Tx) grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification.

$$S = \frac{(Tc - Tx) \times (Tx - Tg)}{Tg} \qquad (1.\ 1)$$

Toutes nos mesures ont été effectuées à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous balayage d'argon par analyse thermique différentielle (ATD) TA Instrument SDT Q600.

3) Les verres fluorés et leur évolution

En 1975, Michel Poulain fait chauffer à 950°C, dans un tube de nickel, des fluorures de métaux peu connus : zirconium, baryum, sodium et lanthanides. Au lieu d'obtenir un composé cristallisé, il découvre une masse transparente qui ressemble à un liquide figé et qui s'avère en fait être un verre [4]. Dans la plupart des verres au tétrafluorure de zirconium, le fluorure de baryum a toujours été présent : une composition typique étant ~60 ZrF_4, ~30BaF_2 et ~10 d'autres fluorures (en mol%). Dans un modèle d'empilement compact désordonné, le ZrF_4 est considéré comme le formateur du réseau vitrificateur apériodique tridimensionnel par association de polyèdres ZrF_n partageant des sommets et/ou des arêtes. BaF_2 quant à lui, assure le rôle de modificateur de réseau ayant la fonction de rompre les liaisons Zr-F-Zr du réseau générant des ions fluorures terminaux : la similitude entre les rayons ioniques de F^- et de Ba^{2+} (~ 1.5 Å) explique cette fonction [5]. Pour ce qui est des autres fluorures, ils sont utilisés dans la majeure partie des cas en tant que stabilisateur, pour améliorer la qualité du verre.

Le **Tableau 1** rassemble les caractéristiques de quelques verres fluorés à base du système binaire ZrF_4-BaF_2.

acronyme	Composition (mol%)	Tg (°C)	Tx (°C)	Tf (°C)	ΔT (°C)
ZBLAN	$53ZrF_4$ $20BaF_2$ $4LaF_3$ $3AlF_3$ 20NaF	270	386	472	116
ZBLA	$57ZrF_4$ $34BaF_2$ $5LaF_3$ $4AlF_3$	307	392	548	83
ZBNA	$52ZrF_4$ $24BaF_2$-20NaF $4AlF_3$	265	354	450	89

Tableau 1 : Composition et température caractéristique de verres stables à base de ZrF_4

Dans les années 90, plusieurs études ont été menées notamment par F. Auzel et P. Santa-Cruz [6] sur l'obtention de matériaux vitrocéramiques transparents avec les ions Er^{3+} localisés dans la phase cristalline et une phase vitreuse optiquement inactive. Il ressort de ces études que la substitution de BaF_2 par LaF_3 dans la composition de départ du verre est nécessaire afin de pouvoir à la fois développer une phase cristalline riche en fluorure de terre rare et avoir un matériau encore transparent. Les principales conséquences connues du passage d'un système ZrF_4-BaF_2 au système ZrF_4-LaF_3 sont les suivantes :

- difficulté d'obtention d'un verre massif sans dévitrification apparente lors de la synthèse.
- augmentation du point de fusion du mélange de départ : risque de sublimation du ZrF_4 (à 900°C à la pression atmosphérique)
- possibilité de croissance d'une phase cristalline, contenant une terre rare active optiquement, dans une matrice vitreuse transparente.
- augmentation de la résistance aux chocs thermiques en raison d'une température de transition vitreuse plus haute.

A titre indicatif le diagramme de la **Figure 2** montre la zone vitreuse du système binaire ZrF_4-LaF_3 [7].

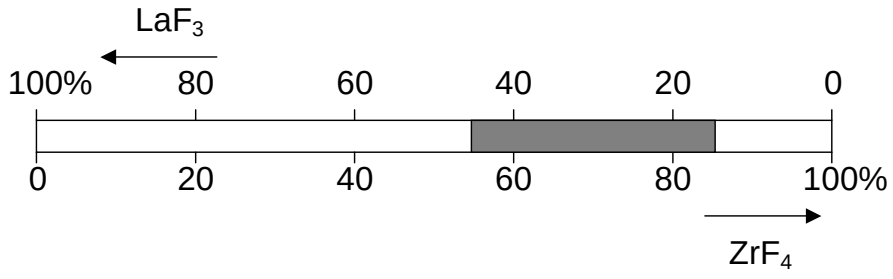


Figure 2 : Domaine vitreux pour le système binaire ZrF_4-LaF_3

I.2) Synthèse des verres massifs à base de fluorozirconate

Des travaux ont donc été menés par M. Mortier et son équipe sur des verres de composition (54-56) ZrF_4, (29) LaF_3, (4-6) AlF_3, (0-5) InF_3, (3-6) GaF_3, (6-8) ErF_3 (mol%) notés ZELAG. La dévitrification de ces verres a permis d'obtenir des vitrocéramiques transparentes dont les sections efficaces sont supérieures de 20% à celles du verre précurseur [8, 9]. Nous avons tenté de reproduire la synthèse de ces verres au laboratoire. Toutes les synthèses de verres décrites dans ce chapitre sont réalisées en boîte à gants sèche sous argon afin d'éviter l'hydrolyse des fluorures.

1) Verres ZELAG

1.1) Optimisation des conditions de synthèse

Lors de la synthèse des verres suivant le protocole défini par A. Montéville (fusion à 950°C pendant 10-15min), une forte différence de composition a été observée entre le mélange initial et le verre coulé due à la perte de ZrF_4 qui se sublime (**Tableau 2**).

Composition (mol%)	ZrF_4	ErF_3	LaF_3	AlF_3	InF_3	GaF_3
mélange initial	80	2,5	10	5	0,5	2,5
Verre (analyse ICP)	53	8,4	30,3	5,3	0,5	3

Tableau 2 : Différence de composition entre le mélange initial et le verre coulé [10]

Afin d'éviter la forte évaporation de ZrF_4, nous avons tenté d'abaisser la température de fusion du mélange en dessous de la température de sublimation du ZrF_4 ($T_{sublimation}$ = 900°C). Les différents constituants du verre sont broyés dans un mortier et sont mélangés soigneusement en proportions stoechiométriques de façon à avoir un mélange de 6 grammes. Ce dernier est mis à chauffer dans un four à 850°C pendant 10-15 min puis on augmente rapidement la température jusqu'à 925°C (quelques minutes) afin de diminuer la viscosité lors de la coulée ; cette température atteinte, on coule directement le mélange alors fondu dans un moule en laiton chauffé à 220°C. Les premiers résultats obtenus se sont avérés insatisfaisants : on observe un dépôt blanc sur le moule (condensation de la vapeur de ZrF_4) et une cristallisation en masse. Ici, le fait d'abaisser la température de fusion a pour conséquence

de diminuer l'évaporation en ZrF_4 ce qui donne un mélange coulé plus riche en ZrF_4 : on sort alors du domaine vitreux.

Nous avons donc diminué la quantité de ZrF_4 dans le mélange de départ. Ceci permet de limiter la quantité de ZrF_4 évaporé et ainsi d'éviter une condensation de la vapeur de ZrF_4 lors de la coulée, qui peut constituer une amorce de cristallisation à la surface du verre. Pour cela nous sommes partis de la composition initiale pour laquelle nous avons abaissé progressivement la quantité de ZrF_4 jusqu'à la proportion optimale. De cette façon, il a été possible de couler un verre de 2mm d'épaisseur sans cristallisation (**Tableau 3**).

	composition (mol%)					
verre	ZrF_4	ErF_3	LaF_3	AlF_3	GaF_3	InF_3
d'après [10]	80	2,5	10	5	2,5	0,5
ce travail ZELAG 0	26,25 (56,8)	2,5 (5,4)	10 (21,6)	5 (10)	2,5 (5,4)	0 (0)

Tableau 3 : Comparaison entre la composition initiale de A. Montéville et la notre (en parenthèse la composition ramenée à 100%)

1.2) Optimisation de la quantité de AlF_3

AlF_3 est dans la plupart des verres fluorés utilisé comme stabilisant [11]. Ici, il semble être une source de cristallisation. En effet, le spectre Raman réalisé sur un échantillon nous a permis de mettre en évidence la présence de petits cristaux α-AlF_3 [12] dans la masse vitreuse (**Figure 3**). Nous avons donc diminué la quantité de AlF_3 dans le mélange ; la composition ZELAG 4 à 0,6 mol% en AlF_3 (**Tableau 4**) permet la synthèse d'un verre transparent qui se coule facilement dans lequel il n'y a pas de cristaux résiduels de AlF_3.

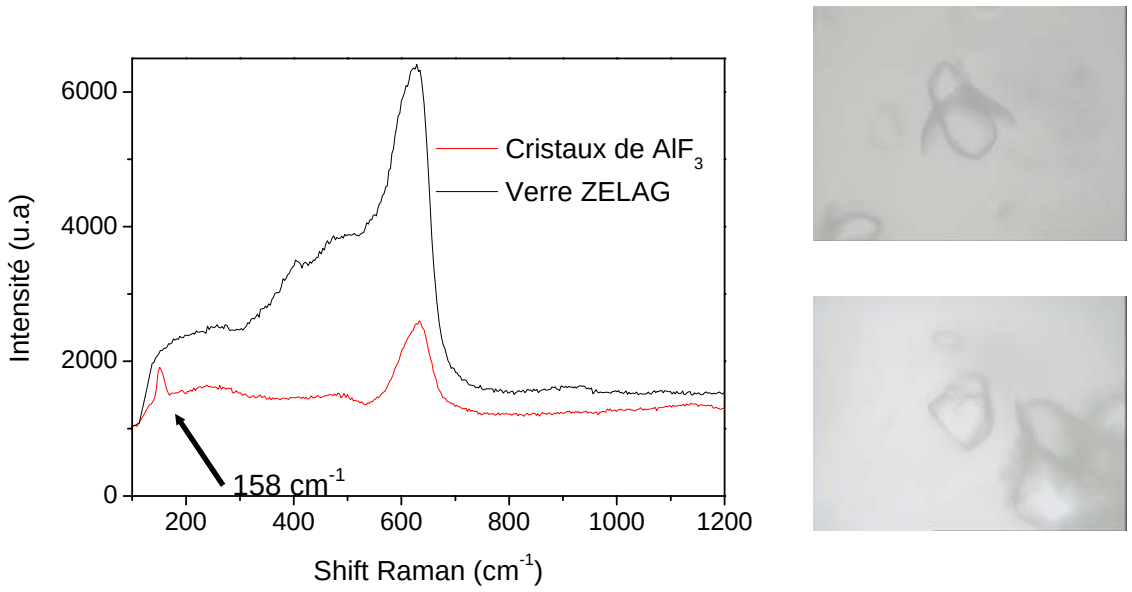


Figure 3 : Spectre micro-raman d'un cristal dans le verre ZELAG (AlF_3) et du verre : la raie à 158 cm^{-1} est caractéristique de α-AlF_3. A droite vue au microscope des cristaux

Le **Tableau 4** compare les données thermiques des verres en fonction du pourcentage de AlF_3. Nous ne remarquons pas de variation notable du critère de stabilité ΔT entre les différentes compositions étudiées, excepté pour le verre ZELAG 5 sans AlF_3 qui apparaît un peu moins stable. L'utilisation du AlF_3 dans notre système semble tout de même stabiliser le verre.

verre	AlF_3 %mol	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)	ΔT (°C)
Montéville [10]	5,3	392	461	476	500	69
ZELAG 0	10,0	407	483	-	-	76
ZELAG 1	5,7	395	448	476	528	53
ZELAG 2	2,9	390	446	462	521	56
ZELAG 3	1,8	396	450	460	549	54
ZELAG 4	0,6	393	445	457	533	52
ZELAG 5	0	388	430	451	512	42

Tableau 4 : Données thermiques des verres ZELAG en fonction du pourcentage de AlF_3

1.3) Comparaison entre la composition nominale et celle du verre

Dans le **Tableau 5**, nous présentons la composition finale du verre ZELAG 4 et de celle du mélange de départ. Le verre synthétisé conserve globalement les mêmes pourcentages molaires que la composition nominale, au contraire des verres de A. Montéville.

		composition (mol%)					condition de synthèse		données thermiques	
		ZrF_4	LaF_3	ErF_3	AlF_3	GaF_3	T_{four} (°C)	temps (min)	Tg °C	ΔT °C
Montéville	nominale	80	10	2,5	5	2,5	950°C	15	389	69
	(*analysée*)	(*54,0*)	(*29,2*)	(*8,4*)	(*5,5*)	(*3,0*)				
ZELAG 4	nominale	63	24	6	0,6	6	850°C 925°C	15 ~2	393	52
	(*analysée*)	(*60,7*)	(*25,6*)	(*6,3*)	(*0,8*)	(*6,6*)				

Tableau 5 : Composition, données thermiques et conditions de synthèse des verres ZELAG

On voit donc que l'optimisation des conditions de synthèse a permis de réduire les variations de composition, notamment pour ZrF_4 et donc d'avoir une meilleure reproductibilité des échantillons. De plus, nous remarquons que les compositions en ZrF_4 de A. Montéville et la nôtre ne sont pas totalement identiques, ce qui influe sur les pourcentages en LaF_3 et ErF_3. Concernant les stabilisants, nous avons très peu de AlF_3 que nous compensons par une plus grande quantité en GaF_3.

1.4) Substitution YF_3/ErF_3 dans les verres ZELAG

Les verres présentés dans le tableau ci-dessous ont été synthétisés pour l'étude spectroscopique en concentration en Er^{3+}. Le fluorure d'yttrium est substitué au fluorure d'erbium en raison du rayon ionique de Y^{3+} proche de celui de l'ion Er^{3+} ($r_{Y^{3+}} = 0,90$ Å et $r_{Er^{3+}} = 0,89$ Å) [13]. Ainsi, nous conservons les mêmes proportions en formateur, modificateur et stabilisateur du verre en faisant varier uniquement la concentration en fluorure d'erbium.

Composition (mol%)	ZrF_4	YF_3	LaF_3	AlF_3	GaF_3
Verre ZYLAG	63 (*59,8*)	6 (*6,3*)	24 (*26,0*)	0,6 (*0,8*)	6 (*6,9*)

Tableau 6 : Compositions nominale et analysée (*en italique*) du verre ZYLAG

Composition (mol%)	ErF_3	YF_3	Tg (°C)	ΔT (°C)
ZYLAG	0	6	394	53
ZELAG-0,1Er	0,1	5,9	393	67
ZELAG-0,5Er	0,5	5,5	392	67
ZELAG-3Er	3	3	394	74
ZELAG-6Er	6	0	393	52

Tableau 7 : Composition nominale des verres ZELAG avec substitution de ErF_3 par YF_3 $63ZrF_4$-$24LaF_3$-$0,6AlF_3$-$6GaF_3$-xErF_3(6-x)YF_3 avec x = 0, 0,1, 1, 3, 6 mol%

2) Verres ZLAG, ZYLAG et ZELAG co-dopés YbF_3 ou CeF_3

Les acronymes ZYLAG et ZLAG correspondent respectivement à ZrF_4-YF_3-LaF_3-AlF_3-GaF_3 et ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3. En vue de futures manipulations de RMN ^{19}F (Résonance Magnétique Nucléaire) les verres ZYLAG et ZLAG ont été synthétisés, l'erbium étant un élément paramagnétique. Les verres ZELAG dopés YbF_3 ou CeF_3 sont synthétisés pour optimiser l'efficacité de pompage et le rendement de luminescence de l'erbium à 1,5 μm. La synthèse de ces verres suit le même protocole opératoire que celui des verres ZELAG. Les résultats de RMN et de spectroscopie seront abordés dans les chapitres suivants.

2.1) Les verres ZLAG

La substitution totale de ErF_3 (6mol%) par LaF_3 provoque une cristallisation en masse du verre (ZLAG 2) (**Tableau 8**). Par contre, le verre ZLAG 1 pour lequel ErF_3 n'a pas été remplacé par LaF_3 a pu être synthétisé. Nous avons remarqué que le verre ZLAG 1 ne possède qu'un seul pic de cristallisation contrairement aux verres ZELAG et ZYLAG qui en ont deux ; le verre ZLAG cristallise donc sous la forme d'une seule phase **(**Figure 4**)**.

échantillons	ZrF_4 (mol%)	LaF_3 (mol%)	AlF_3 (mol%)	GaF_3 (mol%)	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc (°C)
ZLAG 1	67,3 (*66,6*)	25,6 (*27,4*)	0,7 (*1*)	6,4 (*5*)	395	468	477
ZLAG 2	63,2	30,2	0,6	6	cristallisation		

Tableau 8 : Compositions nominale et analysée (en italique) et données thermiques des deux verres ZLAG

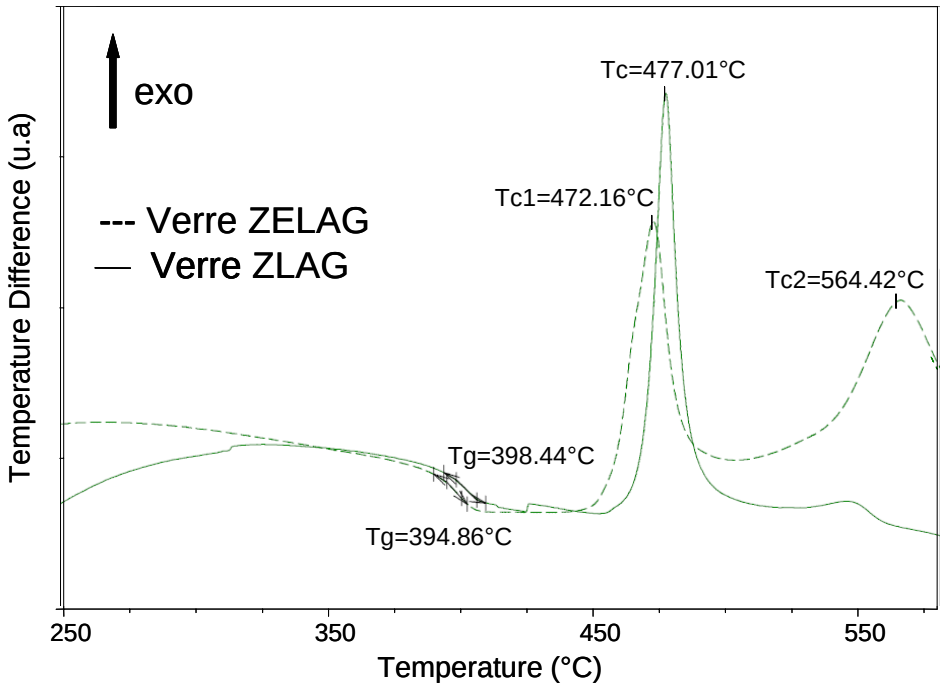


Figure 4 : Comparaison des courbes ATD des verres ZLAG et ZELAG

Pour le deuxième pic exothermique (Tc2), deux hypothèses peuvent être retenues :

- soit il représente une transition de phase ;

- soit il est dû à la recristallisation de verre résiduel ; ce dernier étant en faible quantité, la transition vitreuse ne peut être détectée.

2.2) Les verres ZYLAG et ZELAG co-dopés YbF_3 ou CeF_3

Le **Tableau 9** et le **Tableau 10** présentent les compositions des verres ZELAG co-dopés YbF_3 ou CeF_3. YF_3 est ajouté aux verres ZELAG co-dopés YbF_3 de façon à maintenir constant le pourcentage molaire de fluorures de terres rares : soit une composition de verre $63ZrF_4$-$24LaF_3$-$0,6AlF_3$-$6GaF_3$-6-$(x+y)YF_3$-$xErF_3$-$yYbF_3$.

Composition (mol%)	ErF_3	YF_3	YbF_3	Tg (°C)	ΔT (°C)
x = 1 ; y = 1	1	4	1	393	58
x = 1 ; y = 3	1	2	3	394	56
x = 1 ; y = 5	1	0	5	392	56
x = 3 ; y = 3	3	0	3	394	56

Tableau 9 : Composition des verres ZELAG co-dopés ErF_3-YbF_3

De la même façon, YF_3 est ajouté aux verres ZELAG co-dopés CeF_3 : soit une composition de verre $63ZrF_4$-(24-x)LaF_3-0,6AlF_3-6GaF_3-5YF_3-1ErF_3-(x)CeF_3 avec $0<x<4$ mol%. Le choix du faible pourcentage molaire en Er^{3+} des verres au Cérium sera détaillé dans le chapitre III dédié à la spectroscopie.

verre	Composition (mol%)			Tg (°C)	ΔT (°C)
	ErF_3	YF_3	CeF_3		
0,5Er/0Ce/5,5Y	0,5	5,5	0	392	68
1Er/0,5Ce/5Y	1	5	0,5	392	64
1Er/2Ce/5Y	1	5	2	394	62
1Er/4Ce/5Y	1	5	4	393	55

Tableau 10 : Composition des verres ZELAG co-dopés ErF_3-CeF_3

3) Analyse thermique sur verres broyés et éclats

Lors des mesures ATD, nous avons observé que les températures caractéristiques des verres évoluent selon que le verre est analysé sous forme de poudre ou d'éclats (**Tableau 11**).

échantillon	Tg (°C)	Tx1 (°C)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)	Tx-Tg (°C)
ZELAG (broyé)	390	438	455	533	48
ZELAG (éclat)	395	454	472	565	59
ZYLAG (broyé)	394	442	459	530	48
ZYLAG (éclat)	395	447	463	566	52

Tableau 11 : Températures caractéristiques de verres sous forme de poudre ou d'éclat

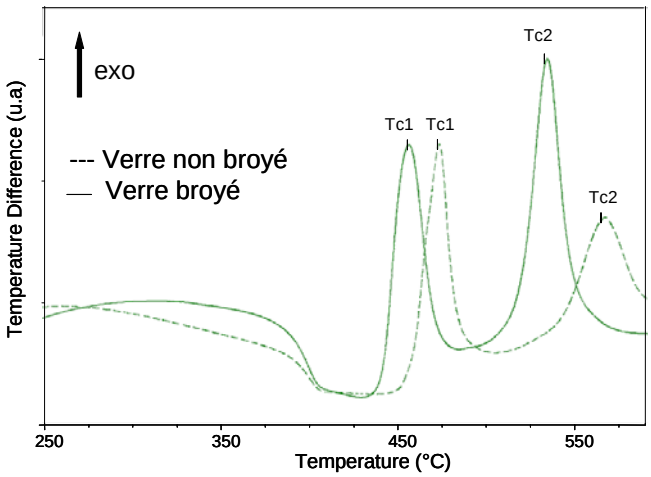


Figure 5 : Courbes ATD d'un verre broyé et d'un verre non broyé

La position de la Tg ne varie pas suivant la forme de l'échantillon ; par contre les températures de cristallisation augmentent dans le verre non broyé. Ces variations sont sans doute liées au gradient de température à l'intérieur de l'échantillon, plus faible dans une poudre que dans un éclat. Dans la suite, il sera préférable de faire l'enregistrement sur un éclat dans la mesure où la céramisation se fait sur un matériau massif.

Les températures caractéristiques présentées ultérieurement dans ce chapitre ont toutes été obtenues par analyse d'un éclat de verre de même dimension.

I.3) Synthèse des fluorures cristallisés

La synthèse de composés cristallisés est indispensable dans ce travail afin d'identifier les phases obtenues lors du processus de vitrocéramisation des verres. Les fluorures cristallisés sont obtenus par voie solide et caractérisés par diffraction des rayons X. En complément de cette technique de caractérisation, les phases présentant un élément actif optiquement, l'ion Er^{3+}, sont caractérisées par spectroscopie optique et celles non dopées sont étudiées par RMN de ^{19}F du solide.

1) Etat de l'art

Le **Tableau 12** rassemble les caractéristiques cristallographiques des phases connues dont nous avons tenté la synthèse.

phase	type de maille	paramètres (Å)
α-$LaZr_3F_{15}$ [14]	Orthorhombique	a = 15,721 b = 16,299 c = 8,438
$La_xEr_{(1-x)}Zr_3F_{15}$ x= 0,85-0,90 [15]	Rhomboédrique ; Isotype de $BiZr_3F_{15}$	a = 12,430 c = 11,320
β-$LaZr_2F_{11}$ [16] (haute température)	Orthorhombique ; Isotype de $PrZr_2F_{11}$	a = 7,716 b = 10,006 c = 10,897
$La_3Zr_4F_{24.08}$ [14]	Cubique	a = 12,384
α-YZr_3F_{15} [17]	Rhomboédrique	a = 12,384 c = 11,270

Tableau 12 : Caractéristiques cristallographiques des phases du système $(La,Er,Y)F_3$-ZrF_4

2) Conditions de synthèse

Les composés cristallisés sont synthétisés sous forme de poudre, par réaction à l'état solide, à partir des fluorures ZrF_4, LaF_3, ErF_3 et YF_3. Toutes les opérations de pesée, mélange et broyage sont effectuées en boîte à gants sèche sous atmosphère inerte (argon). Avant le chauffage, les mélanges stoechiométriques sont introduits dans des tubes de platine et dégazés pendant une nuit sous vide secondaire à 150°C. Les tubes sont ensuite soudés sous argon avant mise au four. La pureté et la cristallinité des poudres sont contrôlées par diffraction des rayons X. Le **Tableau 13** rassemble les conditions de synthèse issues de la littérature et celle utilisées pour chacun des composés étudiés.

Nous remarquons que :

- la synthèse de $La_{(1-x)}Er_xZr_3F_{15}$ avec x = 0,01 conduit à une phase dont le diagramme de diffraction RX se superpose à celui de α-$LaZr_3F_{15}$, et non à une phase isotype de $BiZr_3F_{15}$ comme indiqué dans [15]

- il n'est pas possible d'obtenir les phases $La_{(1-x)}Er_xZr_3F_{15}$ et $La_{(1-x)}Er_xZr_2F_{11}$ où le rapport La/Er est celui du verre ZELAG (soit x = 0,25) ; l'erbium ne rentre pas dans les phases au delà de x = 0,01.

- nous avons tenté sans succès d'obtenir la phase α-$LaZr_2F_{11}$ (basse température)

Composé		Ref.	T_{four}	temps	Observations
α-LaZr$_3$F$_{15}$		[14]	750°C	1j	-
		essai 1	750°C	16h	$LaZr_3F_{15}$ + produits de départ
		essai 2	750°C	7j	***Phase α-LaZr$_3$F$_{15}$***
α-YZr$_3$F$_{15}$		[17]	700°C	1j	A partir d'un mélange eutectique BaF_2-YF_3-ZrF_4 fondu à 550°C
		essai 1	850°C	1j	YZr_3F_{15} + produits de départ
		essai 2	850°C	7j	YZr_3F_{15} + produits de départ
		essai 3	850°C	1j + 7j	***Phase α-YZr$_3$F$_{15}$***
La$_3$Zr$_4$F$_{24,08}$		[14]	-	-	Obtenue à partir d'un fragment de verre recuit
		essai 1	750°C	7j	Phases β-$LaZr_2F_{11}$ + $LaZr_3F_{15}$
		essai 2	850°C	7j	Phases β-$LaZr_2F_{11}$ + $LaZr_3F_{15}$
β-LaZr$_2$F$_{11}$ (haute température)		[16]	800°C puis trempe eau	1j	-
		essai 1	500°C	18j	Produits de départ
		essai 2	600°C	6j	β-$LaZr_2F_{11}$ + produits de départ
		essai 3	600°C	18j	β-$LaZr_2F_{11}$ + phase inconnue
		essai 4	650°C	10j	β-$LaZr_2F_{11}$ + impuretés
		essai 5	850°C puis trempe eau	7j	Phase isotype type $SmZrF_7$
		essai 6	780°C puis trempe air	7j	***Phase β-LaZr$_2$F$_{11}$***
		essai 7	780°C puis 500°C	7j puis 12j	***Phase β-LaZr$_2$F$_{11}$***
La$_{(1-x)}$Er$_x$Zr$_2$F$_{11}$ (haute température)	x= 0,25	essai 1	500°C	18j	Produits de départ
		essai 2	600°C	6j	β-$LaZr_2F_{11}$ et produits de départ
		essai 3	600°C	18j	β-$LaZr_2F_{11}$ + LaF_3 + ErF_3
		essai 4	650°C	10j	β-$LaZr_2F_{11}$ + impuretés et ErF_3
		essai 5	850°C puis trempe eau	7j	Phase isotype de $SmZrF_7$ + ErF_3
		essai 6	780°C puis trempe air	7j	Phase isotype $SmZrF_7$ + ErF_3
		essai 7	780°C puis 500°C	7j puis 12j	β-$LaZr_2F_{11}$ + ErF_3 + impuretés
	x ≤ 0,03	[16]	780°C	2j	x = 0,03
		essai 1	780°C puis trempe air	7j	***Phase La$_{(1-x)}$Er$_x$Zr$_2$F$_{11}$ (x= 0,01)***
La$_{(1-x)}$Er$_x$Zr$_3$F$_{15}$	x = 0,25	essai 1	750°C	7j	produits de départ
		essai 2	750°C puis 850°C	7j puis 6j	β-$LaZr_2F_{11}$, ZrF_4 et ErF_3
	x = 0,01	essai 3	750°C	7j	***Phase La$_{(1-x)}$Er$_x$Zr$_3$F$_{15}$***

Tableau 13 : Récapitulatif des synthèses de phases réalisées et références bibliographiques

La **Figure 6** présente les diagrammes de diffraction RX obtenus pour quatre des phases synthétisées. Il n'y a pratiquement pas de différence entre les phases pures et celles dopées à l'erbium : les ions Er^{3+} ont bien été incorporés à la phase (constat confirmé par la spectroscopie, cf. Chapitre III).

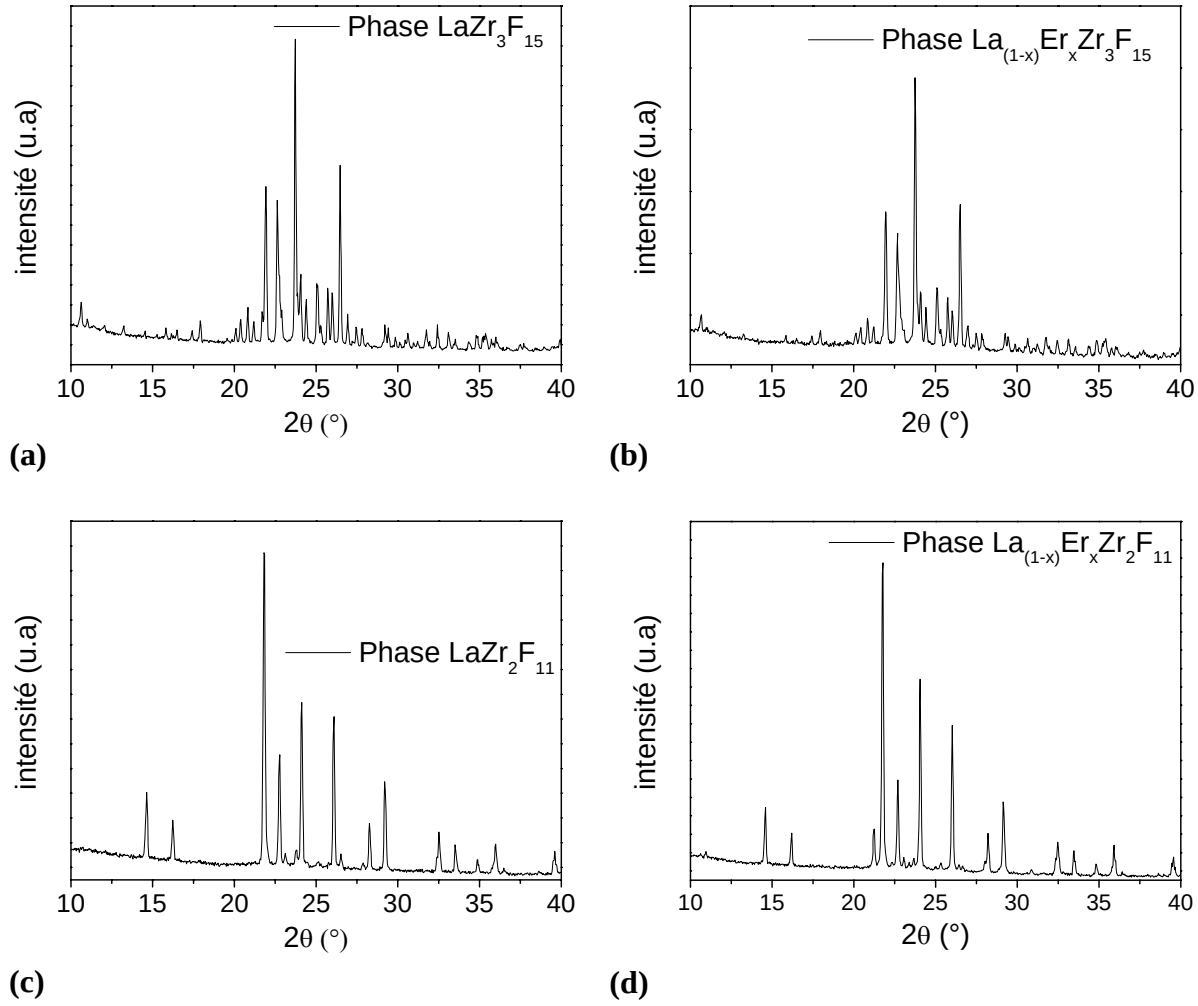


Figure 6 : Diagrammes RX des phases non dopées **(a)** α-$LaZr_3F_{15}$ et **(c)** β-$LaZr_2F_{11}$ ainsi que des phases dopées ErF_3 (x=0,01) **(b)** α-$La_{(1-x)}Er_xZr_3F_{15}$ et **(d)** β-$La_{(1-x)}Er_xZr_2F_{11}$.

I.4) Vitrocéramisation

1) Généralités

Les vitrocéramiques sont des matériaux solides préparés par cristallisation contrôlée d'un verre par le biais de traitements thermiques appropriés. Toutefois, une certaine proportion de verre subsiste généralement à la fin du traitement (phase vitreuse résiduelle) qui

peut influencer les propriétés du matériau. L'intérêt principal du procédé de céramisation pour les applications en photonique, réside dans l'obtention d'un matériau composite gardant les propriétés macroscopiques d'un verre et dans lequel la terre rare se retrouve majoritairement au sein de la phase cristallisée. Le passage du verre à la vitrocéramique implique donc la création de cristaux qui vont agir comme centres diffusants : la transparence du matériau en sera limitée. Cette diffusion de la lumière par le matériau est intrinsèquement fonction de la taille des cristaux. Lorsque la taille des cristaux est très inférieure à la longueur d'onde du faisceau incident, on parle de diffusion Rayleigh initiant des pertes variant en $1/\lambda^4$. Quand la taille des particules est égale ou supérieure à la longueur d'onde du faisceau incident, la diffusion est fonction de $1/\lambda^2$: on parle de la diffusion de Mie. Dans ce cas, la diffusion n'est pas uniquement liée à la taille des cristaux mais également à la différence d'indice de réfraction entre les phases cristallisée et amorphe.

En résumé, nous pouvons dire que pour avoir une vitrocéramique transparente, il faut :

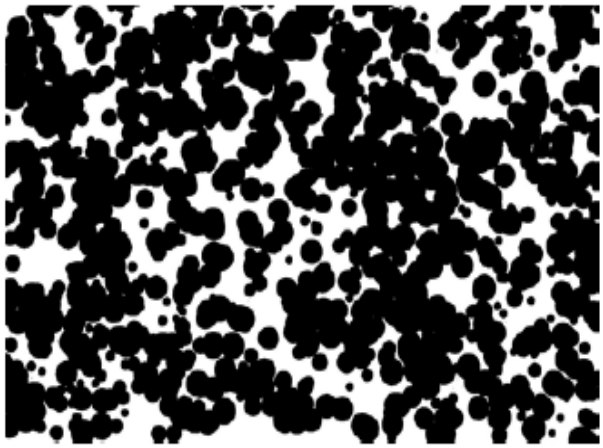
- soit des cristaux de petites tailles vis-à-vis de la lumière incidente (premier cas),
- soit des cristaux dont l'indice de réfraction moyen est proche de celui de la matrice vitreuse dans laquelle ils se trouvent (deuxième cas).

Le deuxième cas fait référence à la décomposition spinodale pour laquelle la morphologie de la phase cristalline est très différente de celle obtenue par nucléation/croissance (premier cas) : les particules formées ne sont pas sphériques et possèdent un 'aspect d'éponge'.

Les études de céramisation ont été menées dans un premier temps sur des échantillons massifs afin de pouvoir appliquer ultérieurement les résultats obtenus aux guides d'onde.

1.1) Vitrocéramisation par nucléation/croissance

La formation de germes de composition différente de celle du verre constitue l'étape de nucléation de ce processus ; la composition de la nouvelle phase reste constante tout au long du processus. Les germes sphériques vont croître progressivement jusqu'à atteindre un rayon critique minimum leur permettant d'être thermodynamiquement stables et de ne pas se dissoudre dans la masse vitreuse. Ceci initie la deuxième étape, dite de croissance pour laquelle les germes stables vont croître et former une phase cristalline. Ce procédé classique de germination est défini par de grandes variations de composition sur de petites distances (**Figure 7**).

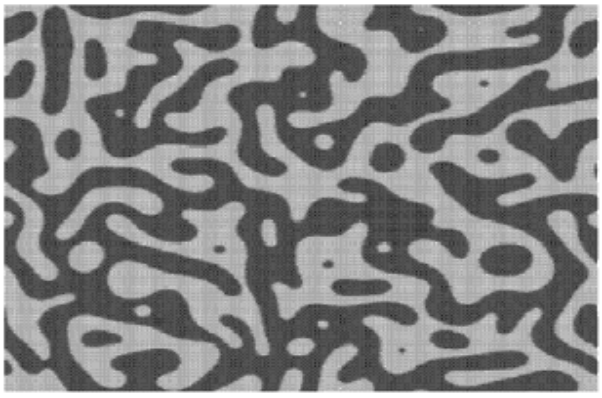


- l'interface entre les deux phases garde la même netteté pendant la croissance,
- tendance à une distribution aléatoire des phases en taille et position des particules,
- obtention de particules cristallisées sphériques avec une faible connectivité

Figure 7: Morphologie d'une vitrocéramique issue du processus de dévitrification nucléation/germination

1.2) Vitrocéramisation par décomposition spinodale

La décomposition spinodale est caractérisée par de petites fluctuations de composition sur de grandes distances donnant naissance à deux phases distinctes dont l'une d'entre elles cristallise spontanément. La microstructure résultante consiste en une dispersion uniforme de petites particules cohérentes interconnectées comme dans une éponge (**Figure 8**)



- l'interface entre les deux phases est très diffuse au départ,
- distribution régulière en taille et position des particules,
- et obtention de particules cristallisées non sphériques avec une forte connectivité.

Figure 8 : Morphologie d'une vitrocéramique issue du processus de dévitrification spinodale

Une comparaison de l'évolution de la composition du verre et des phases obtenues après vitrocéramisation dans le cas d'une dévitrification nucléation/croissance et d'une décomposition spinodale est présentée sur la **Figure 9**.

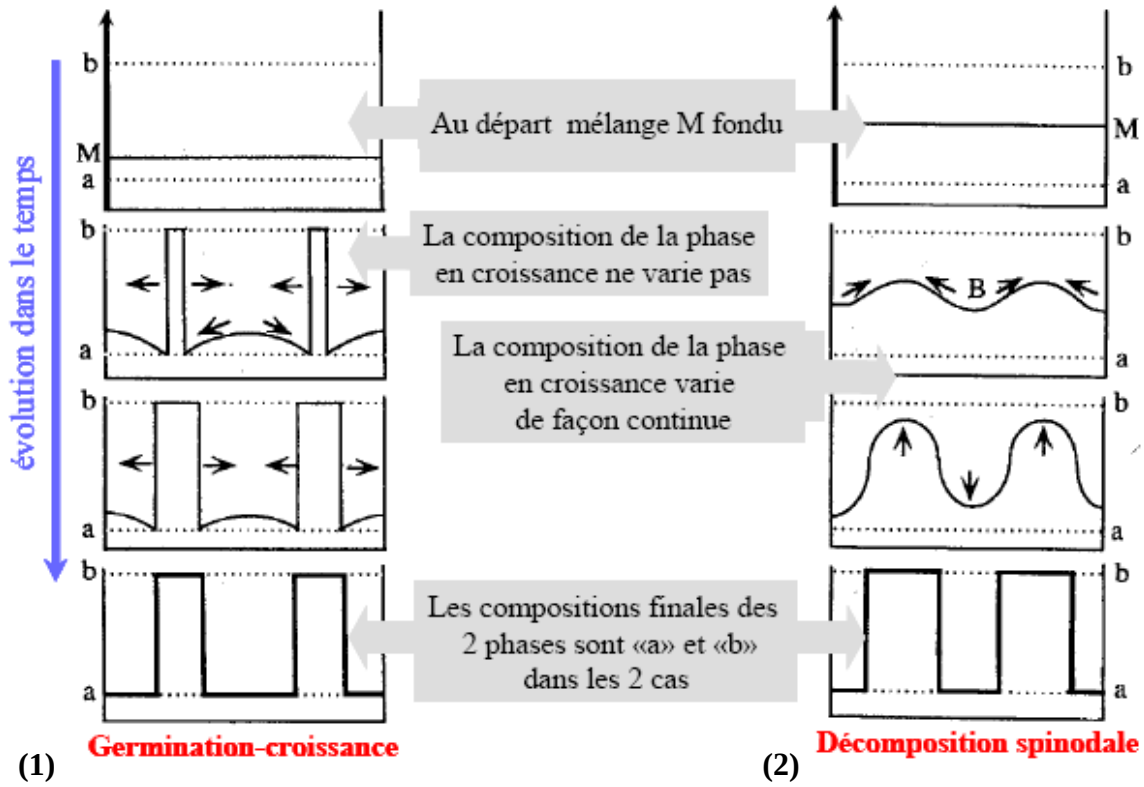


Figure 9 : Evolution de la composition M du verre précurseur dans le cas d'une dévitrification nucléation/croissance **(1)** et d'une décomposition spinodale **(2)**.
a : composition du verre après vitrocéramisation ; b : composition des phases cristallisées.

2) Analyse thermique et suivi par diffraction RX

Nous avons étudié par diffraction RX l'évolution d'un éclat de verre traité dans le four de l'ATD à différentes étapes de la cristallisation (voir **Figure 5**); après chaque pic de cristallisation pour le verre ZELAG (Tc1 = 472°C et Tc2 = 564°C), après le pic de cristallisation unique pour le verre ZLAG (Tc = 477°C). Le **Tableau 14** récapitule les résultats obtenus.

verre	T(°C)	observation RX
ZELAG	460	phase inconnue (phase X)
	500	phase X mieux cristallisée
	550	phase β-$LaZr_2F_{11}$ (haute température)
	600	phase β-$LaZr_2F_{11}$ (haute température)
ZLAG	600	phase α-$LaZr_3F_{15}$

Tableau 14 : Températures de l'analyse thermique et résultats de la diffraction RX

Les paramètres de maille de la phase inconnue (phase X) seront donnés § 3.4.2 de ce chapitre.

On constate que la présence de ErF_3 influe sur la phase qui cristallise. La composition initiale des verres peut justifier une telle différence de comportement vis-à-vis de la température de traitement (**Tableau 15**); le verre ZLAG contient plus de ZrF_4 ce qui favorise la cristallisation d'une phase plus riche en ZrF_4. Nous pouvons noter également ici que nous n'avons jamais obtenu des vitrocéramiques cristallisant dans la même phase que celles synthétisées par A. Montéville. La non reproductibilité de ces travaux trouve son origine dans la différence de composition des verres précurseurs.

	Composition (mol%)						
verre	ZrF_4	ErF_3	LaF_3	AlF_3	GaF_3	Zr/(Er+La)	Zr/La
d'après [10]	80	2,5	10	5	2,5	6,4	8
ZELAG	63	6	24	0,6	6	2,10	2,63
ZLAG	67,3	0	25,6	0,7	6,4	-	2,63

Tableau 15 : Composition nominale des verres ZELAG et ZLAG

Parallèlement, nous avons tenté d'obtenir ces informations par thermodiffraction RX sur un verre massif: méthode la mieux adaptée pour ce type de travaux. Malgré une étude sous balayage d'argon et sous vide, le suivi en température s'avère délicat dans la mesure où une fine pellicule de ZrO_2 se forme à la surface du verre issu de l'hydrolyse de ZrF_4. La **Figure 10** présente les diagrammes de thermodiffraction RX obtenus sous vide pour un verre ZELAG.

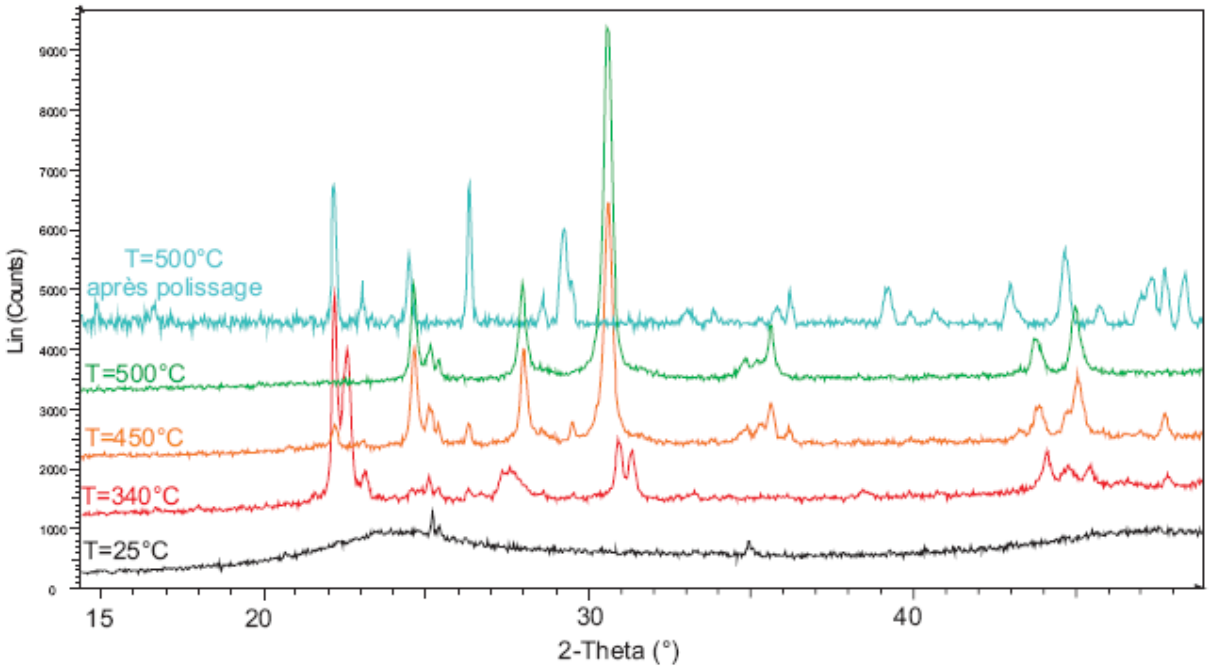


Figure 10 : Diagrammes de thermodiffraction RX sous vide d'un verre ZELAG

Le **Tableau 16** récapitule les résultats. Les enregistrements de thermodiffraction sont effectués tous les 10°C à partir de 300°C jusqu'à 500°C à 5°C/min avec un palier de 5 min à chaque température.

température	observations RX
de 25 à 340°C	- cristallisation progressive de la phase X
de 340 à 500°C	- disparition progressive en surface de la phase X au profit de ZrO_2 - à 500°C, il n'y a plus que du ZrO_2
à 500°C après polissage	- phase β-$LaZr_2F_{11}$

Tableau 16 : Résultats obtenus par thermodiffraction des rayons X sous vide

Remarque : Il existe un décalage en température entre les études ATD et de thermodiffraction, cette dernière se faisant sous vide, la température est sous estimée (~100°C).

3) Traitements thermiques

Les verres ZYLAG, ZLAG, ZELAG ainsi que les verres substitués, sont traités thermiquement dans un creuset de platine recouvert placé dans un four en boîte à gants sous

balayage d'argon. En parallèle, certains échantillons de verre ont été étudiés par thermodiffraction RX.

3.1) Premiers essais

Les premiers essais ont été effectués sur des verres ZELAG (épaisseur 2mm). Les échantillons, placés dans un creuset en platine couvert, sont introduits dans le four après qu'il ait atteint la température désirée. Une fois le traitement thermique réalisé, l'échantillon est poli mécaniquement pour éliminer la fine pellicule de ZrO_2 qui se forme à la surface du verre et son état de cristallisation est contrôlé par diffraction RX. Le **Tableau 17** rassemble l'aspect et l'état physique des échantillons pour différents traitements thermiques.

échantillon	température (°C)	temps (h)	état	aspect (après polissage dans le visible)
	430	1	amorphe	transparent
	430	2		transparent
	450	1		transparent
	460	1		transparent
Vitro 1	460	3	cristallisé	translucide
Vitro 2	465	1		translucide
Vitro 3	465	2		translucide
Vitro 4	470	1		translucide
Vitro 5	470	2		translucide
Vitro 6	730	0,5		opaque - laiteux

Tableau 17 : Etat physique et aspect du verre ZELAG après différents traitements thermiques
Remarque : les échantillons traités thermiquement et restant amorphes sont recouverts d'un voile blanc en surface et ceux cristallisant d'un voile blanc en masse.

Il ressort de cette première étude que nous sommes limités au niveau de la transparence des verres traités. En effet, lors du polissage des échantillons nous remarquons que plus la durée du traitement thermique est important et la température élevée, plus l'hydrolyse du matériau se fait en profondeur. Les diagrammes RX du verre traité à basse température (≤ 470°C) montre que nous obtenons toujours la même phase ; le profil du diagramme est similaire à celui de la phase X obtenue par traitement en ATD à 460 et 500°C. Pour de hautes

températures (730°C), le matériau est totalement cristallisé et n'est plus transparent : on obtient la phase β-$LaZr_2F_{11}$ (haute température).

D'autre part, nous avons tenté de suivre l'évolution de notre verre par thermodiffraction RX : de 370 à 450°C tous les 10°C (montée à 10°C/min) avec un palier de 10 min à chaque température suivi de l'enregistrement d'un diagramme de diffraction de 10 min – temps pendant lequel le verre est resté à 450°C. Après polissage de l'échantillon, nous obtenons un matériau transparent nommé Vitro A. L'analyse RX montre un diagramme de diffraction semblable à la phase α-$LaZr_3F_{15}$**.** Un autre essai effectué dans les mêmes conditions a confirmé le résultat.

La **Figure 11** compare les diagrammes de diffraction RX obtenus lors des premiers essais dans le four de la boîte à gant et dans le four du thermodiffractomètre. La vitrocéramique Vitro 2 cristallise dans la phase X et la vitrocéramique Vitro A cristallise dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$.

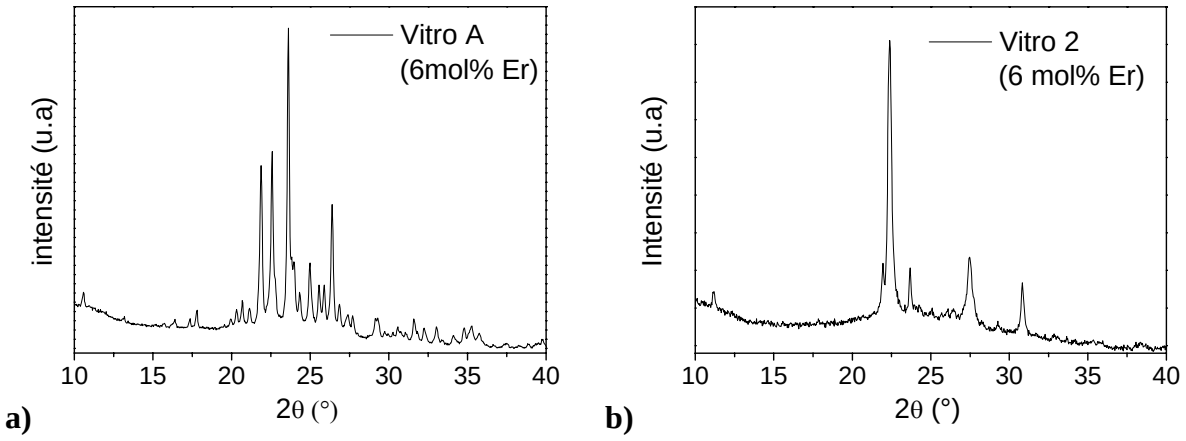


Figure 11 : Diagrammes de diffraction de RX obtenus après traitement thermique du verre ZELAG **a)** dans le four du thermodiffractomètre, similaire à α-$LaZr_3F_{15}$ et **b)** en four de la boite à gants (phase X)

3.2) Traitement de verres de compositions différentes

Pour cette étude nous utilisons le four en boîte à gants et nous reproduisons le programme de montée en température utilisé en thermodiffraction afin d'établir un lien entre la phase obtenue et les conditions de chauffage ; une fois l'échantillon placé dans le four, la température est montée par pas de 10°C avec un palier de 20min à chaque température jusqu'à la température de traitement voulue. Le **Tableau 18** et la **Figure 12** présentent les principaux résultats et observations associés aux différents traitements sur les verres ZELAG.

échantillon	traitement	aspect après polissage	observations
Verre ZELAG : $63ZrF_4$-$24LaF_3$-$0,6AlF_3$-$6GaF_3$-$6ErF_3$			
Vitro F1	20min 470°C	transparent	phase X
Vitro F1-2	suivi de 80min 470°C	transparent	
Vitro F1-3	suivi de 17h 550°C	opaque – laiteux	phases α-$LaZr_3F_{15}$ et X
Vitro X	40min 470°C	transparent	phase X
Vitro C	40min 470°C	transparent	phases α-$LaZr_3F_{15}$ et X
Vitro I	suivi de 90min 500°C	transparent	
Vitro I-2	suivi de ~5min 600°C	translucide	phase α-$LaZr_3F_{15}$
Vitro D1	70min 470°C	transparent	phases α-$LaZr_3F_{15}$ et X
Verre ZYLAG : $63ZrF_4$-$24LaF_3$-$0,6AlF_3$-$6GaF_3$ – $6YF_3$			
Vitro D2	70min 470°C	transparent	phase X
Vitro D2-2	suivi de 80min 470°C	transparent	phase X
Vitro D2-3	suivi de 17h 550°C	opaque – laiteux	phases α-$LaZr_3F_{15}$ et X
Vitro N	6h 470°C	translucide	phase X
Verre ZLAG : $67,3ZrF_4$-$25,6LaF_3$-$0,7AlF_3$-$6,4GaF_3$			
Vitro F3	20min 470°C	transparent	phase α-$LaZr_3F_{15}$
Verre ZELAG- $63ZrF_4$-$24LaF_3$-$0,6AlF_3$-$6GaF_3$-$xErF_3$–$(6-x)YF_3$			
Vitro G2 x = 3 mol%	20min 470°C	transparent	phase X
Vitro L1 x = 1 mol%	20min 470°C	transparent	phase X
VitroL2 x = 0,1 mol%	20min 470°C	transparent	phases α-$LaZr_3F_{15}$ et X

Tableau 18 : Principaux résultats de vitrocéramisation des verres ZELAG, ZYLAG et ZLAG.

<u>Remarque</u> : les verres ZELAG co-dopés YbF_3 ou CeF_3 traités thermiquement (40min à 470°C) afin d'obtenir une vitrocéramique cristallisent tous dans la phase X.

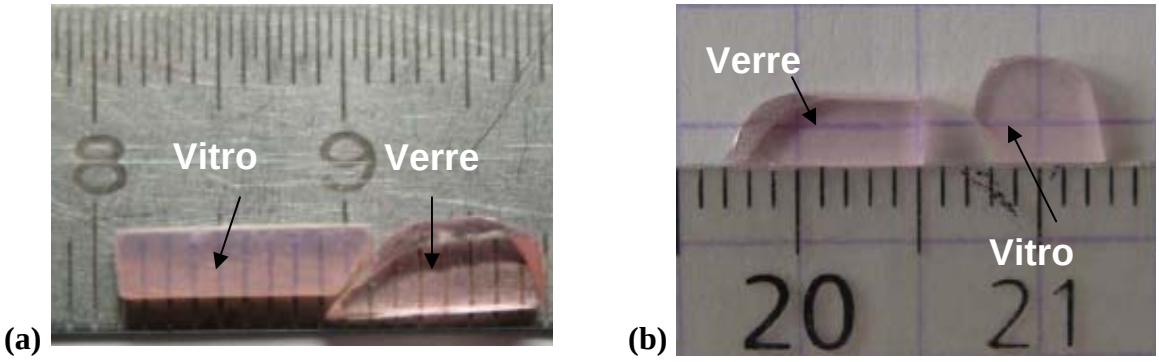


Figure 12 : Aspect d'une vitrocéramique avant **(a)** et après polissage **(b)** (élimination de la couche de ZrO_2 présente en surface)

Au regard de ces résultats, nous pouvons dire que :

- pour le verre ZELAG, un traitement thermique à 470°C permet d'obtenir une vitrocéramique transparente. Au-delà de 500°C, on perd la transparence de la vitrocéramique et elle devient translucide. Il semblerait que la durée du traitement thermique n'influe pas sur la phase dans laquelle cristallise une vitrocéramique transparente ;

- pour le verre ZYLAG, un traitement à 470°C (de 70 à 150min) donne une vitrocéramique transparente avec cristallisation de la phase X ;

- pour le verre ZLAG, un traitement de 20min à 470°C permet d'obtenir la phase α-$LaZr_3F_{15}$ pure ;

- pour les verres ZELAG avec des concentrations variables en ErF_3, seul le verre faiblement dopé (0,1mol% ErF_3) traité 20min à 470°C permet de faire cristalliser la phase α-$LaZr_3F_{15}$.

Finalement, un traitement thermique du verre à la température de 470°C (20 à 150 min) permet l'obtention d'une vitrocéramique transparente après polissage. Concernant la cristallisation préférentiellement dans la phase X ou la phase α-$LaZr_3F_{15}$, le constat réalisé sur des éclats de verre traités dans le four de l'ATD est confirmé : des verres avec un pourcentage molaire en ZrF_4 plus important favorisent la cristallisation de la phase α-$LaZr_3F_{15}$. Ainsi, à partir d'une même composition nominale du verre, selon la quantité de ZrF_4 évaporée, on obtient une vitrocéramique cristallisant dans la phase X ou la phase α-$LaZr_3F_{15}$.

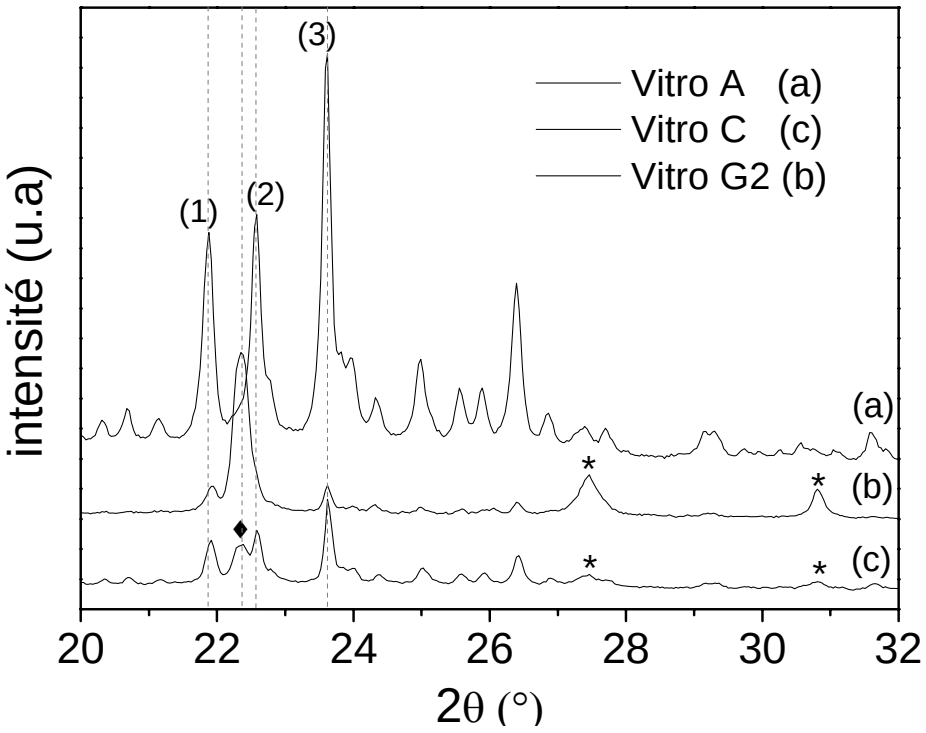
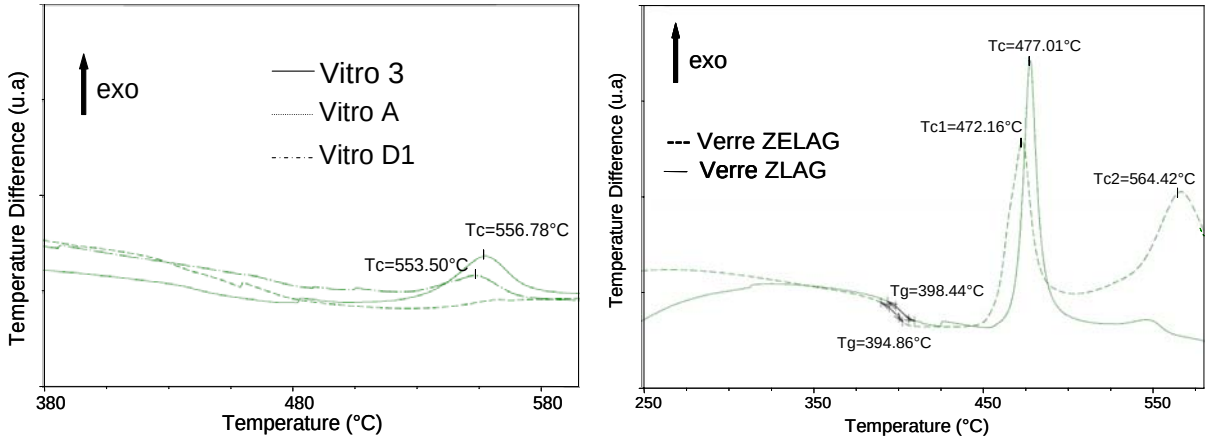


Figure 13 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X des 3 types de vitrocéramiques obtenues lors de traitements thermiques.

La **Figure 13** présente les trois types de diagrammes de diffraction X obtenus lors des différents traitements thermiques effectués sur nos verres. Le diagramme a) concorde avec la phase α-$LaZr_3F_{15}$, le diagramme b) correspond à une phase X non identifiée. Les 2 pics marqués par * sont caractéristiques de la phase X ; ils ont présents sur le diagramme c), de même les pics intenses (1), (2) et (3) de α-$LaZr_3F_{15}$; le dédoublement du pic (2) marqué par ◆ correspond en fait à la superposition de α-$LaZr_3F_{15}$ et de la phase X.

3.3) Analyse thermique après céramisation

Afin de vérifier l'état de dévitrification, nous avons suivi par analyse thermique jusqu'à 600°C le comportement des vitrocéramiques correspondant aux trois types de diagrammes de diffraction de RX évoqués ci-dessus. La **Figure 14(a)** présente les courbes ATD obtenues.



(a) **(b)**

Figure 14 : (a) Courbes ATD des vitrocéramiques Vitro A, Vitro D1 et Vitro 3 et **(b)** des verres ZLAG et ZYLAG (les échelles sont les mêmes pour chaque spectre)

Dans le cas de l'échantillon Vitro A, il ne reste qu'une partie infime de verre, indétectable par analyse thermique ; la vitrocéramique transparente est donc presque totalement cristallisée. Concernant les deux autres échantillons, le pic exothermique correspond à une transition de phase dans la mesure où leur courbe ATD ne présente pas de Tg.

Une vitrocéramique présentant au départ la phase X évolue vers β-$LaZr_2F_{11}$ à plus haute température et celle contenant α-$LaZr_3F_{15}$ et la phase X s'oriente vers α-$LaZr_3F_{15}$ pur par chauffage (**Tableau 19**).

Echantillon	RX après vitrocéramisation	résultats ATD	RX après ATD à 600°C
Vitro A	phase α-$LaZr_3F_{15}$	pas de pic de cristallisation	phase α-$LaZr_3F_{15}$
Vitro D1	phases α-$LaZr_3F_{15}$ et X	faible pic de cristallisation à 553°C	phase α-$LaZr_3F_{15}$
Vitro F1	phase X	faible pic de cristallisation à 557°C	phase β-$LaZr_2F_{11}$ (haute température)

Tableau 19 : Résultats obtenus sur les vitrocéramiques analysées thermiquement

3.4) Etude par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Ces études menées au laboratoire en collaboration avec Dr Stéphanie Kodjikian sont effectuées sur un MET JEOL 2010 sous une tension d'accélération de 200 kV. L'échantillon

est broyé dans un mortier en agate contenant de l'éthanol absolu. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe.

3.4.1) Etude d'une vitrocéramique cristallisant dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$ (Vitro A)

L'étude de la vitrocéramique Vitro A montre que l'échantillon est assez homogène en composition (voir microanalyse EDX du **Tableau 20**) : aucune différence notable n'est observée entre les parties cristallisées et amorphes. De plus, nous pouvons affirmer que l'erbium est à la fois présent dans la partie cristallisée et dans la matrice vitreuse. Ainsi, nous pouvons lever le doute sur deux points : il reste une partie amorphe dans la vitrocéramique Vitro A et l'erbium est incorporé dans la phase cristalline.

Les observations réalisées sur l'échantillon mettent en évidence trois types de grains en quantités approximativement équivalentes et dont les caractéristiques sont les suivantes :

- très biens cristallisés (voire parfois monocristallins),
- très mal cristallisés mais ce ne sont pas de petits cristaux dans une matrice amorphe (anneaux de points observés en diffraction),
- et amorphes (anneaux diffus observés en diffraction).

Analyse MET	(Er+La)/ (Zr+Ga+Al)	(La+Er) /Zr	Er/La	La/Zr	état
n°1	0,36	0,45	0,25	0,36	cristallisé
n°6	0,29	0,39	0,22	0,32	cristallisé
n°3	0,38	0,46	0,18	0,39	cristallisé
moyenne	***0,34±0,05***	***0,43±0,04***	***0,22±0,04***	***0,36±0,04***	***cristallisé***
n°2	0,29	0,44	0,33	0,33	mal cristallisé
n°4	0,32	0,43	0,28	0,33	amorphe
n°5	0,30	0,41	0,30	0,31	amorphe
n°7	0,34	0,43	0,25	0,35	amorphe
n°8	0,29	0,43	0,17	0,35	amorphe
moyenne	***0,31±0,02***	***0,43±0,01***	***0,25±0,06***	***0,34±0,02***	***amorphe***
analyse ICP du verre	0,47	0,53	0,25	0,42	verre massif

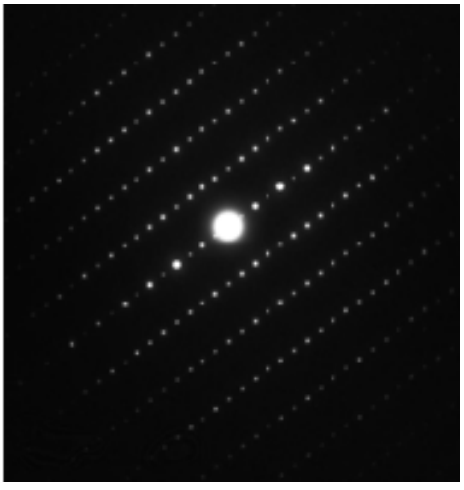
Tableau 20 : Analyse EDX (% atomique) effectué sur l'échantillon Vitro A et rappel de la composition moyenne du verre ZELAG obtenue par analyses chimiques ICP.

Le rapport atomique Er/La est conservé entre la composition du verre de départ (0,25) et la vitrocéramique avec cependant un rapport un peu plus faible dans la partie cristallisée. Nous remarquons également que le rapport atomique La/Zr concorde avec la stoechiométrie α-$LaZr_3F_{15}$. Cette même valeur est retrouvée lorsque l'on considère l'ensemble des constituants du verre, soit (Er+La)/(Zr+Ga+Al). Ces résultats sont en contradiction avec les conclusions des synthèses en phase solide où l'incorporation d'une quantité importante de ErF_3 à la phase α-$LaZr_3F_{15}$ est impossible. Cependant, il est bien connu que certaines phases ne peuvent être obtenues qu'à partir de la cristallisation d'un verre.

D'autre part, une étude de diffraction électronique en aire sélectionnée a été réalisée et donne les résultats suivants :

- l'étude d'un grain très bien cristallisé (taches de diffraction ponctuelles) de taille supérieure à 1µm dont les d_{hkl} mesurées (Å) sont : 16,31 ; 5,78 ; 5,45 ; 4,51 ; 4,33 ; 3,60 ; 3,53 ; 2,98 ; 2,93 a permis une reconstitution du réseau réciproque donnant les paramètres : d = 15,9Å et d = 8,1Å et conduisant à une maille orthorhombique dont les paramètres de maille sont : a = 15,9Å ; b = 16,3Å ; c = 8,1Å ;

- l'étude d'un autre grain très bien cristallisé donne des d_{hkl} mesurées (Å) : 11,28 ; 11,28 ; 7,83 qui s'indexent bien avec la maille précédente.



Les paramètres de maille et les indexations concordent avec ceux de la phase α-$LaZr_3F_{15}$. A titre d'exemple, nous présentons sur la **Figure 15** le cliché de diffraction d'un grain monocristallin.

Figure 15 : Cliché de diffraction d'un grain monocristallin (Vitro A)

3.4.2) Etude des vitrocéramiques cristallisant dans la phase X

Nous avons étudié deux vitrocéramiques qui diffèrent par leur pourcentage en ErF_3 : un échantillon cristallisé analysé à 500°C par ATD (6mol%) et la vitrocéramique Vitro F2

(1mol%). Sur le premier échantillon, quatre zones différentes ont pu être analysées dont les résultats sont récapitulés dans le **Tableau 21**.

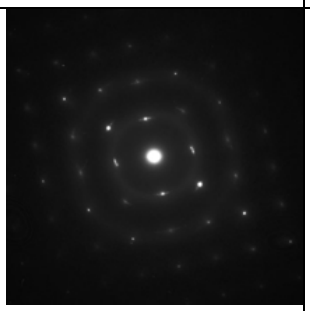
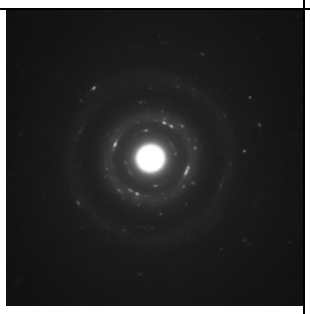
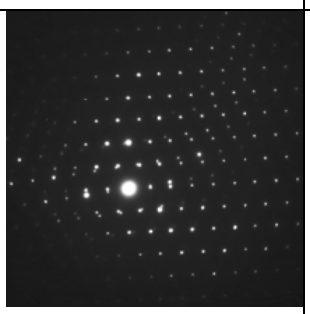
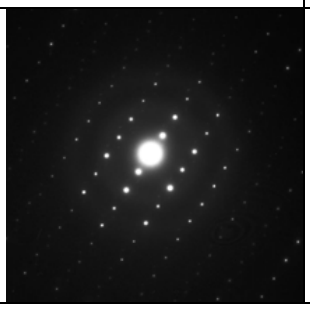
analyse	cliché de diffraction	Er/La	La/Zr	observations - analyses
zone 2		0,20	0,33	***3 grains mal cristallisés*** - d_{hkl} = 4,1 ; 4,0 ; 3,3 ; 3,2 ; 2,9; 2,8; 1,8 (Å) - similitude de composition et de d_{hkl} avec α-$LaZr_3F_{15}$ - correspondance avec la phase quadratique de A. Montéville [10] a = 8,119 Å et c = 12,92 Å
zone 3		0,30	0,43	***3 zones amorphes contenant des nanocristaux*** - d_{hkl} = 6,1 ; 5,4 ; 4,1 ; 3,6 ; 2,7 (Å) - similitude de composition et de d_{hkl} avec β-$LaZr_2F_{11}$
zone 4		0,25	0,35	***1 cristal*** - d_{hkl} = 7,4 ; 6,3 ; 6,1 ; 3,9 ; 3,4 (Å) - correspondance des d_{hkl} avec β-$LaZr_2F_{11}$
zone 5		0,23	0,58	***1 cristal*** - d_{hkl}= 7,1 ; 4,4 ; 4,0 ; 3,6 (Å) pas d'indexation

Tableau 21 : Clichés de diffraction et analyse réalisés sur l'échantillon

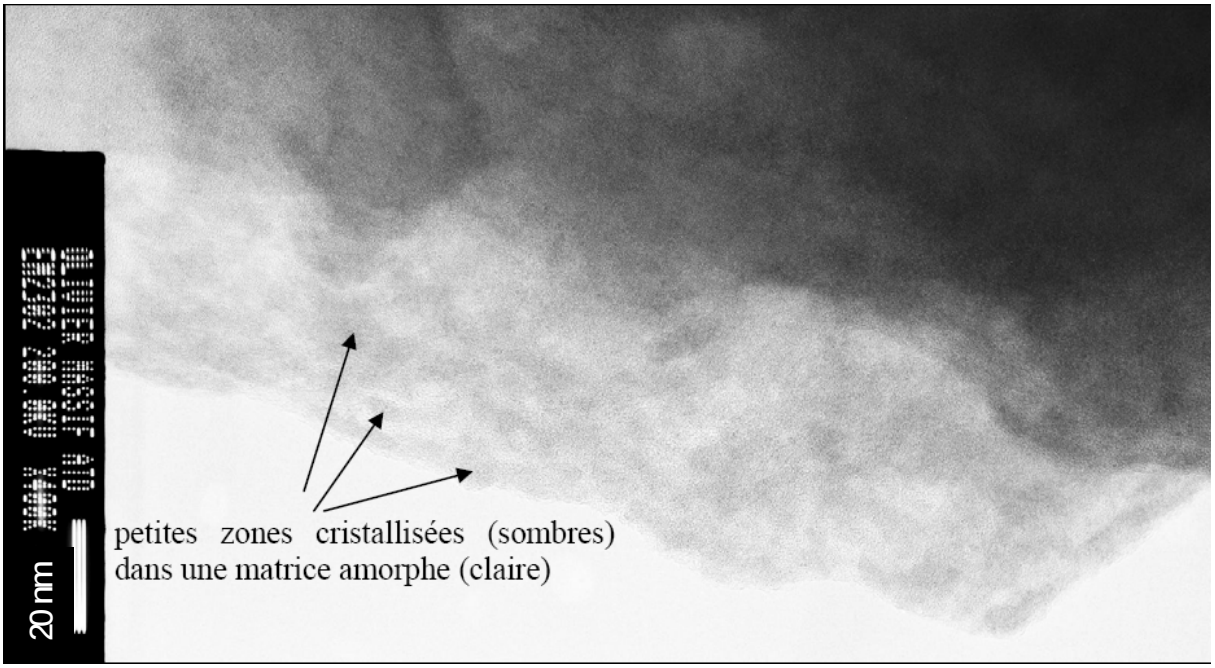


Figure 16 : Image haute résolution de la zone 3

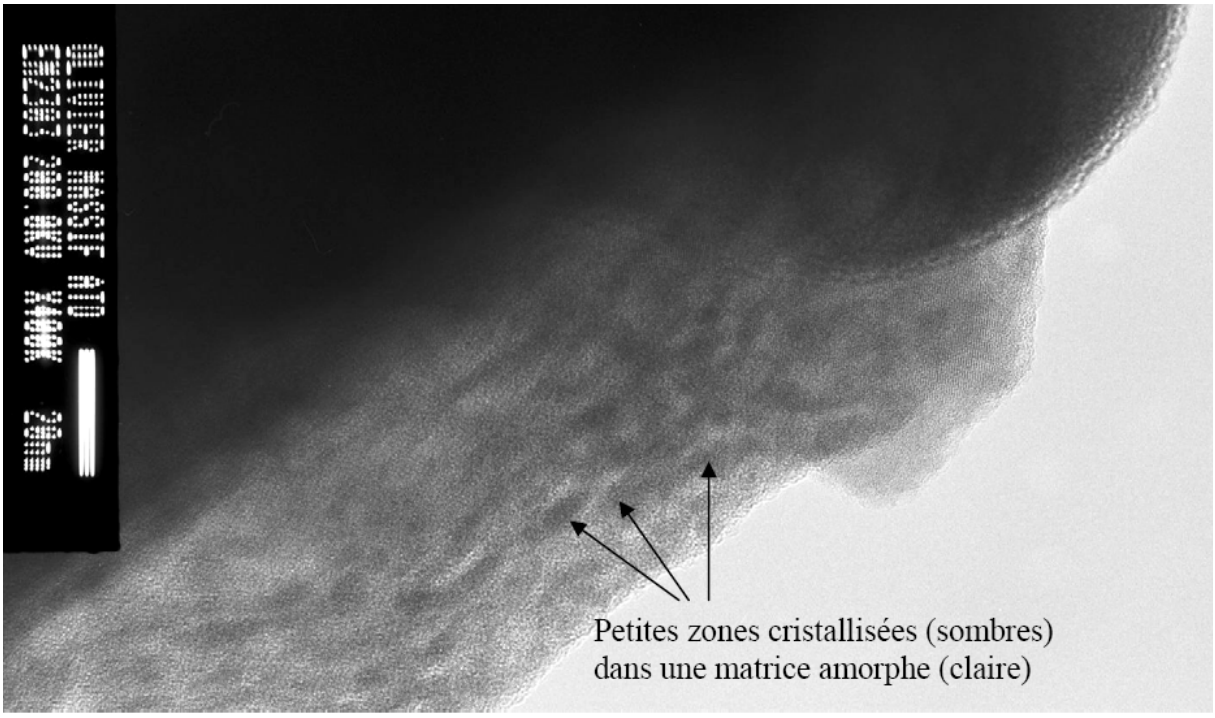


Figure 17 : Image haute résolution de la zone 3

L'échantillon Vitro F2 a été obtenu de la même façon que la Vitro L1 (voir **Tableau 18**). Les analyses EDX montrent un échantillon assez homogène en composition (**Tableau 22**).

Analyse MET	(Er+La+Y)/ (Zr+Ga+Al)	(La+Er+Y) /Zr	Er/La	La/Zr
n°1	0,34	0,55	0,05	0,38
n°2	0,40	0,58	0,05	0,36
n°3	0,38	0,56	0,05	0,36
n°4	0,33	0,50	0,06	0,32
n°5	0,38	0,60	0,06	0,37
n°6	0,31	0,50	0,06	0,33
n°7	0,37	0,56	0,11	0,35
n°8	0,38	0,59	0,11	0,36
n°9	0,35	0,56	0,13	0,32
n°10	0,38	0,58	0,11	0,35
Vitro F2 (ICP)	0,44	0,50	0,04	0,39

Tableau 22 : Analyse EDX effectuée sur l'échantillon Vitro F2. Analyse ICP sur Vitro F2.

La diffraction électronique en aire sélectionnée met en évidence une inhomogénéité de cristallisation avec des parties amorphes présentant des anneaux de diffusion, des grains mal cristallisés avec parfois du désordre (observation de lignes de diffusion) et des grains bien cristallisés. Ainsi, la **Figure 18** présente une image haute résolution d'un monocristal avec le diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant. On observe un arrangement régulier de points blancs sur toute la surface observée et une bonne cristallisation jusqu'au bord. Nous pouvons noter que la taille des grains est importante

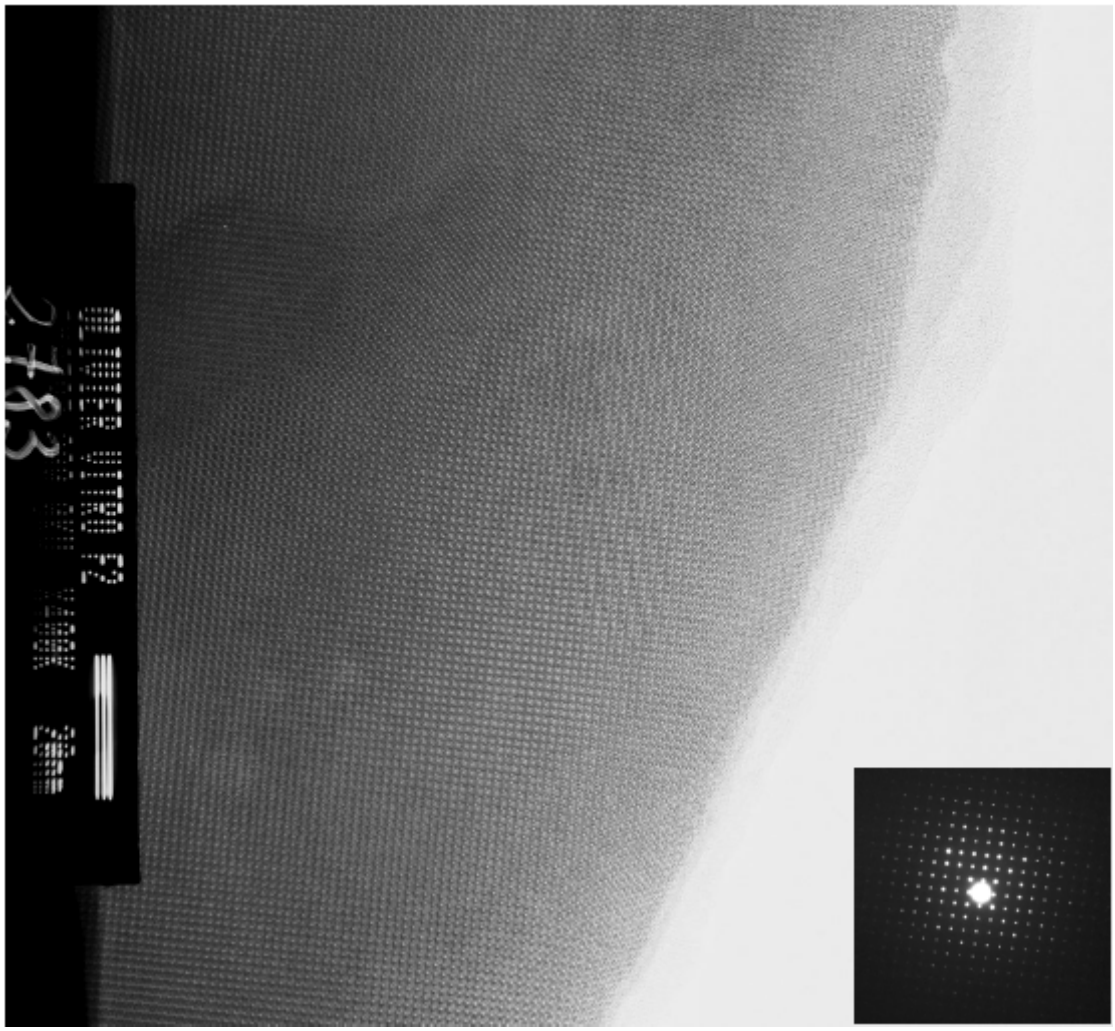


Figure 18 : Image haute résolution et diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée d'un monocristal.

La **Figure 19** présente le diagramme de diffraction des rayons X indexé de la vitrocéramique Vitro F2. La **Figure 20** montre la reconstitution du réseau réciproque d'un monocristal analysé conduisant à une maille monoclinique dont les paramètres de maille sont : a = 17,5 Å ; b = 15,8Å ; c = 8,3Å et β = 65°. A l'aide du diagramme de diffraction des rayons X, nous avons affiné les paramètres : a = 16,94 Å ; b = 15,82 Å ; c = 8,62 Å et β = 58°.

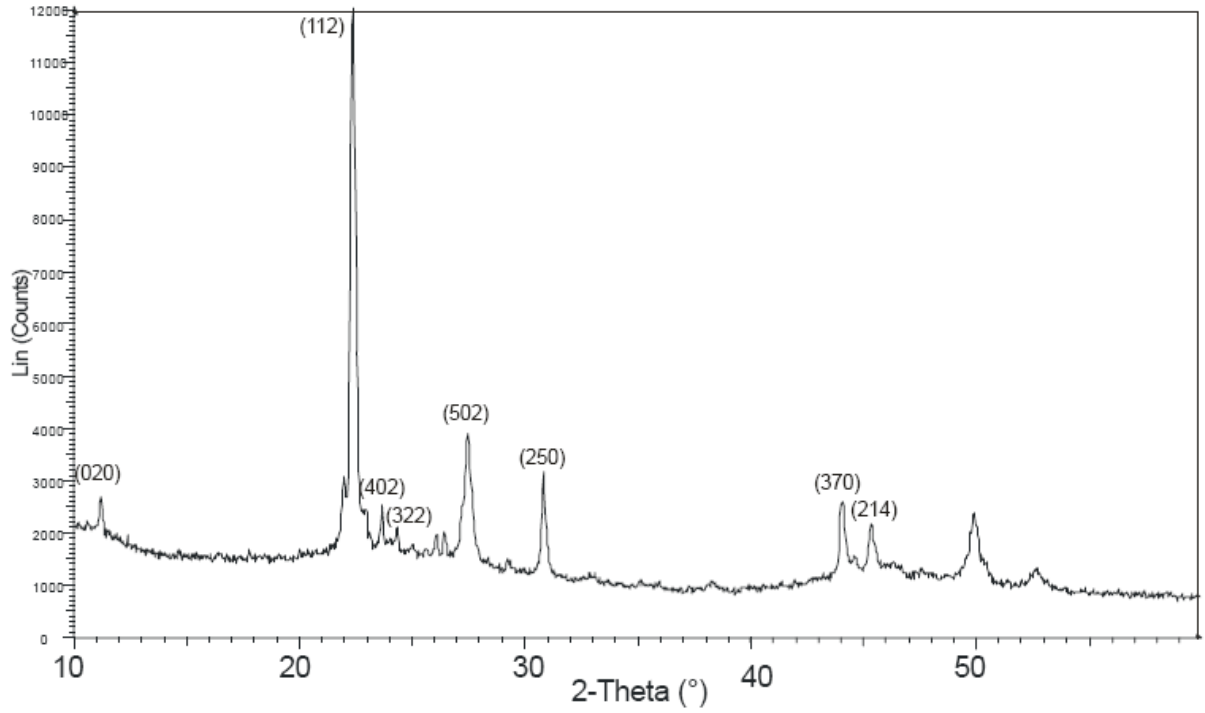


Figure 19 : Diagramme de diffraction des rayons X indexé de Vitro F2.

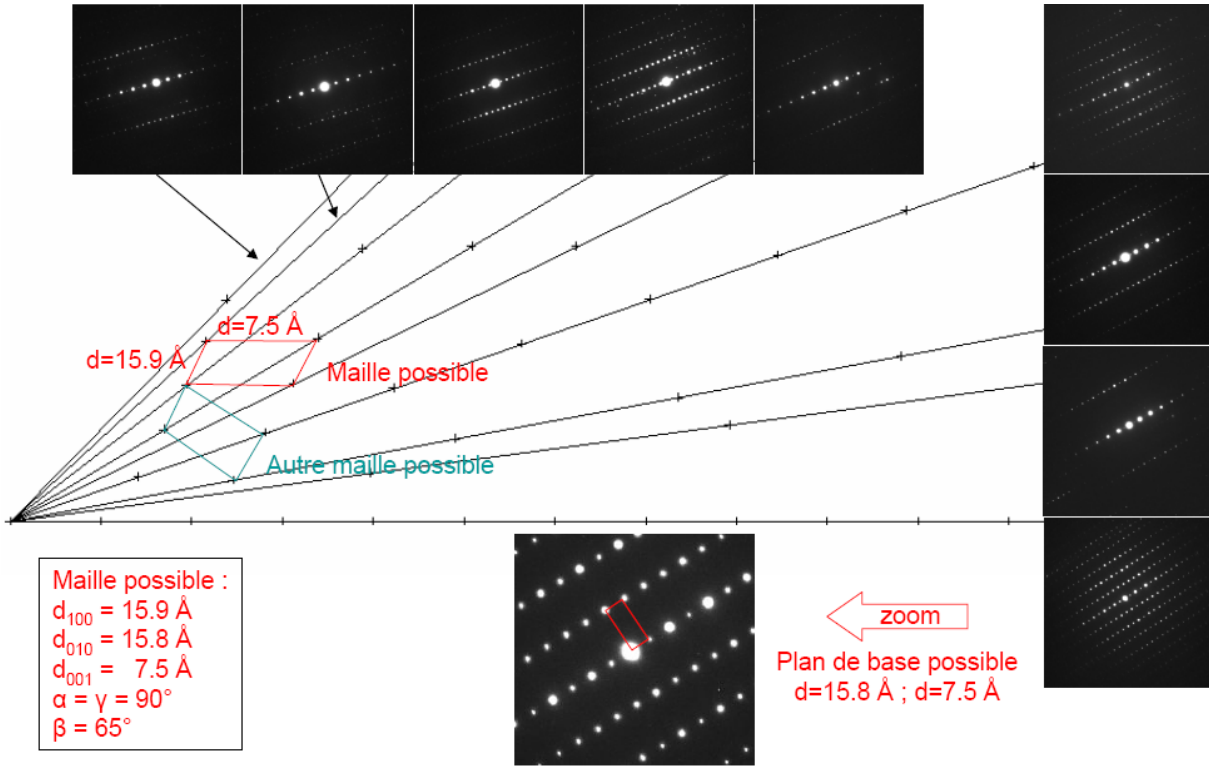


Figure 20 : Reconstitution du réseau réciproque d'un monocristal analysé

I.5) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réussi à optimiser la composition et la synthèse du verre ZELAG en limitant la sublimation de ZrF_4 pour ainsi obtenir des verres de composition finale très proche de la composition nominale. Nous avons également co-dopé ces verres par Yb^{3+} ou Ce^{3+}. Une vitrocéramique transparente est obtenue pour un traitement de 40 minutes à 470°C. Nous avons démontré que la quantité de ZrF_4 dans la composition finale du verre influe fortement sur la phase dans laquelle cristallise la vitrocéramique. Dans le cas d'une vitrocéramisation dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$, nous avons déterminé par étude MET que l'échantillon est homogène en composition et que l'erbium est bien incorporé à la phase cristallisée avec un rapport molaire Er/La = 0,25. Par ailleurs, nous avons déterminé que la phase X cristallise dans une maille monoclinique de paramètres de maille a = 16,94 Å ; b = 15,82 Å ; c = 8,62 Å et β = 58°.

[1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Edition Masson 1982, p16

[2] A. Hruby, Czech. J. Phys. B32 (1972) 1189.

[3] M. Saad, M. Poulain, Mater. Sci. Forum, 11 (1987) 19-20.

[4] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, P. Brun, Mater. Res. Bull. 10 (1975) 243-246.

[5] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, Rev. Chimie Minérale 16 (1979) 267.

[6] P. Santa-Cruz, D. Morin, J. Dexpert-Ghys, A. Sadoc, F. Glas, F. Auzel**,** J. Non-Crystal Solids 190 (1995) 238-243.

[7] J.L. Adam, Thèse de doctorat, Université de Rennes, (1983).

[8] M. Mortier, A. Montéville, G. Patriarche, J. Non-Cryst. Solids 284 (2001) 85-90.

[9] M. Mortier, A. Montéville, G. Patriarche, G. Mazé, F. Auzel, Opt. Mater.,16 (2001), 255-267.

[10] A. Montéville, Thèse de doctorat, Université de Rennes (2000).

[11] A. Lecoq, M. poulain, Verres Réfract. 34(3) (1980) 333.

[12] B. Boulard, Thèse de doctorat, Université du Maine (1989)

[13] Handbook of Chemistry and Physics, 79th Edition 1998-1999, 12-14.

[14] J. Dexpert-Ghys, S.J.L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignant, J. Mater. Chem. 8(4) (1998) 1043-1050.

[15] E. Caignol, J. Metin, R. Chevalier, J.C. Cousseins, D. Avignant, Eur. J. Solid Stae Inorg. Chem. 25 (1988) 399-411.

[16] J.P. Laval, A. Abaouz, J. Solid State Chem. 100 (1992) 90-100.

[17] J.P. Laval, J.F. Gervais, L. Fournès, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz, A. Yacoubi, J. Solid State Chem. 118 (1995) 389-396.

Chapitre II :

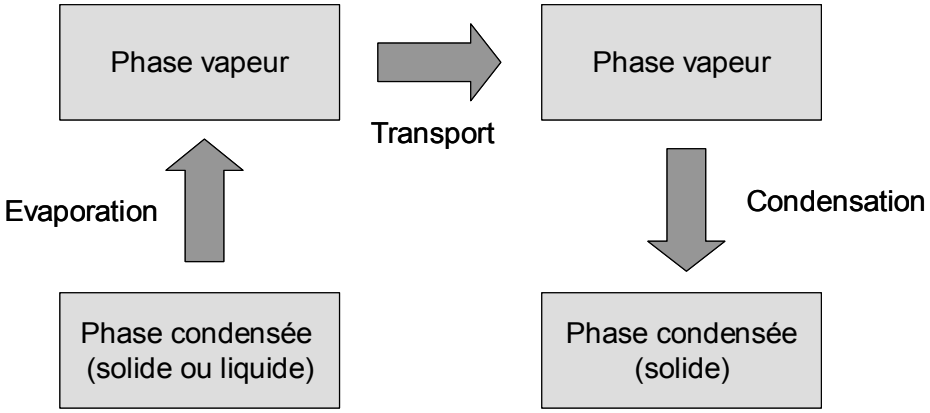
DEPÔT PHYSIQUE EN PHASE VAPEUR

CHAPITRE II : Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD :Physical Vapor Deposition)

La technique de dépôt physique en phase vapeur sous vide (*Physical Vapor Depostion : PVD*) est utilisée dans les domaines de l'électronique, l'optique, l'énergie, la catalyse et dans les industries de traitement de surface pour augmenter les propriétés de frottement, d'usure, de résistance à l'oxydation des pièces en mécanique. Le dépôt par PVD voit le jour en 1946 grâce au professeur Max Auwärter qui fonde l'établissement de fabrication de composants Balzers. L'objectif était de rendre utilisable à l'échelle industrielle la technologie des couches minces sous vide, très peu connue à l'époque et faisant l'objet de peu de recherches. Aucun système ou équipement pour la production de dépôts de couches minces n'étant disponible à ce moment-là, la société les développa et les produisit en interne. Les premières applications courantes furent les dépôts anti-reflets et de protection contre le soleil pour les lentilles ophtalmologiques (couche protectrice de MgF_2), les objectifs d'appareil photo, les filtres optiques, les réflecteurs et les couches minces pour les applications électroniques.

Dans le domaine de l'optique, les premières études d'évaporation sous vide de fluorures vitreux ont été menées par H. Poignant *et al*. [1] sur les systèmes ZBLAN et ZBLA puis par C. Jacoboni *et al*. [2] sur le système PbF_2-GaF_3 : seul ce dernier système a permis de synthétiser des dépôts vitreux adhérents et uniformes. D'autres systèmes ont été étudiés et les premiers guides d'onde planaires PZG (PbF_2-ZnF_2-GaF_3) actifs dopés Er^{3+} ont été obtenus par C. Jacoboni *et al*. [3]. Des guides d'ondes canaux PZG optiquement actifs avaient déjà été obtenus lors de travaux antérieurs par PVD sur des substrats de ZBNA photolithographiés (*etching*) [4, 5] et des substrats de CaF_2 monocristallins photolithographiés (*lift-off*) [6]. Plus récemment, Y. Gao *et al.* [7] ont préparé des guides d'ondes canaux PZG co-dopés Er^{3+}/Ce^{3+} par dépôt sur des substrats gravés SiO_2/Si pour l'amplification optique à 1,5 µm.

Dans la technique de dépôt physique en phase vapeur, le matériau à déposer est sublimé, ou fondu puis vaporisé, et il va se condenser sur le substrat. Le schéma ci-dessous résume les différentes étapes du procédé.



Cette technique nécessite de connaître la volatilité des espèces chimiques, le type d'évaporation congruente ou non congruente, d'un matériau ou d'un composé chimique.

II.1) Evaporation - Etude thermodynamique

1) Loi de pression de vapeur

Lors d'un processus d'évaporation, considérer la vapeur en équilibre telle un gaz parfait, permet d'appliquer la relation de Clausius-Clapeyron. Cette relation bien connue de thermodynamique permet d'établir les courbes de pression de vapeur d'un corps pur. En considérant comme indépendante de la température l'enthalpie de vaporisation (ou de sublimation), on peut approximer la pression de vapeur du corps pur comme suit :

$$LogP = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R} \qquad (2.\ 1)$$

(T en Kelvin et P en atm, R = 8,315 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

avec ΔH° et ΔS° respectivement les enthalpie et entropie de vaporisation ou de sublimation.

On définit la pression de vapeur d'un composé telle la pression à la surface de ce composé en fusion ou se sublimant. Autrement dit, c'est la pression sous laquelle le corps placé seul à une température donnée constante, est en équilibre avec sa vapeur. La pression de vapeur ne peut varier qu'avec la température, elle est indépendante de la pression environnante. Par contre, la différence de pression ΔP entre la pression de vapeur du composé et la pression environnante favorise l'évaporation : plus le ΔP est conséquent, avec $P_{composé} > P_{environnement}$, plus la vaporisation est importante et la vitesse d'évaporation σ_e est élevée. C'est ce que traduit l'équation générale de Hertz-Knudsen :

$$\sigma_e = \alpha_V S_e \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \Delta P \qquad (2.\ 2)$$

avec α_V le coefficient d'adhérence des molécules gazeuses à la surface S_e
M la masse molaire de l'espèce gazeuse

Ainsi, le fait de vaporiser sous un vide poussé augmente la vitesse de dépôt par rapport à une évaporation à pression atmosphérique, sous réserve que le ΔP soit suffisamment grand.

L'évaporation sous vide obéit donc à des lois simples et la théorie de l'évaporation [8] montre que, dans le cas où la pression de vapeur est très supérieure à la pression à l'intérieur de l'enceinte d'évaporation, la vitesse de dépôt σ_d ne dépend que de la température et varie selon la loi :

$$\mathrm{Log}(\sigma_d \sqrt{T}) = C - \frac{B}{T} \qquad (2.\ 3)$$

La pente B est la même que celle de la loi de pression de vapeur, soit $B = \frac{\Delta H^\circ}{R}$, dans la mesure où la vitesse d'évaporation/sublimation est proportionnelle à la pression de vapeur.

2) Evaporation du verre ZBNA

Afin de mieux contrôler la vitesse d'évaporation et ainsi d'obtenir des dépôts homogènes, il est préférable de partir d'un mélange liquide. ZrF_4 se sublimant, il est donc préférable de choisir un verre à base de fluorozirconate dont la température de fusion est faible, comme le verre ZBNA (**Tableau 1**).

Acronyme	Composition (mol%)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_f (°C)
$BaZr_2F_{10}$	$67ZrF_4$-$33BaF_2$	291	332	525
ZBLAN	$53ZrF_4$ $20BaF_2$ $4LaF3$ $3AlF_3$ $20NaF$	270	386	472
ZBNA	$52ZrF_4$ $24BaF_2$-$20NaF$ $4AlF_3$	265	354	450

Tableau 1 : Composition et températures caractéristiques (transition vitreuse, début de cristallisation et fusion) de quelques verres à base de ZrF_4

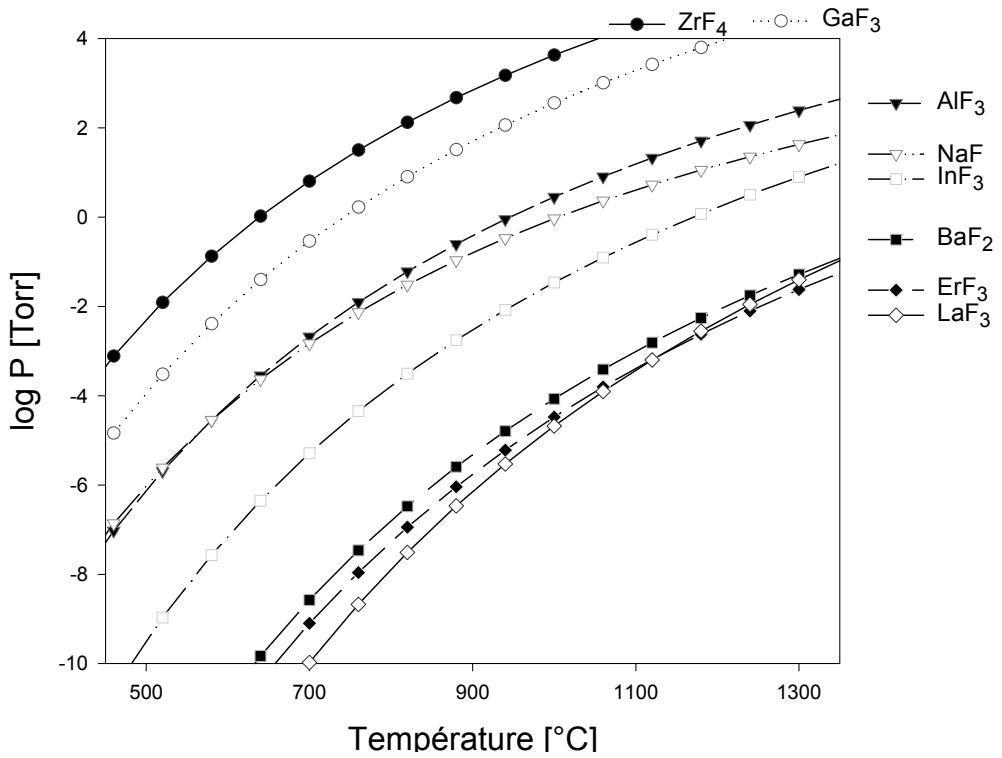


Figure 1 : Courbes de pression de vapeur des fluorures constitutifs des verres à base de fluorozirconates

De part la forte différence de pression de vapeur entre les fluorures constitutifs du verre (**Figure 1**), seul ZrF_4 peut s'évaporer. Le bain de départ (ici ZBNA) joue un rôle primordial lors du processus d'évaporation : il permet dans un premier temps d'abaisser la température d'évaporation de ZrF_4 - qui se sublime vers 900°C [9] lorsqu'il est chauffé seul - puis donne accès à une évaporation lente et contrôlée. En effet, la sublimation du ZrF_4 a tendance à être fulgurante ce qui entraîne des dépôts craquelés de faible homogénéité. Nous pouvons noter ici que nous nous sommes aperçu qu'une faible quantité de AlF_3 s'évaporait également. Nous reviendrons sur ce résultat dans la partie 5).

La **Figure 2** nous montre l'évolution de la vitesse de dépôt du ZrF_4 en fonction de la température. Il apparaît très clairement que ZrF_4 s'évapore de façon exponentielle et il est nécessaire de se trouver lors de nos manipulations d'évaporation dans le domaine « linéaire » de l'exponentielle, c'est à dire à basse température (entre 500 et 540 °C) afin de maîtriser au mieux la vitesse de dépôt de la vapeur en suspension. Une température d'évaporation trop élevée conduit à un dépôt fissuré. De plus, nous avons vérifié qu'une trop haute température d'évaporation ne permet pas une bonne adhérence du film, ce qui est fortement préjudiciable quant à l'utilisation de ces films pour le guidage optique. En effet, lorsque le film est

uniformément déposé et que l'adhérence de ce dernier est bonne nous limitons la possibilité d'hydrolyse des dépôts ainsi que la présence de points diffusants.

Le verre ZBNA étant choisi, il est important de vérifier que celui-ci suit la loi d'évaporation (équation 2.3) et qu'ainsi la pente de la droite obtenue correspond bien à la valeur théorique de l'enthalpie de vaporisation de ZrF_4 de l'ordre de 124 kJ.mol^{-1} [10, 11]. La Figure 3 montre que nous obtenons bien une droite décroissante variant linéairement en fonction de l'inverse de la température, et dont le coefficient directeur une fois ramené en kJ.mol^{-1} (154 kJ.mol^{-1}) est relativement proche de la valeur théorique.

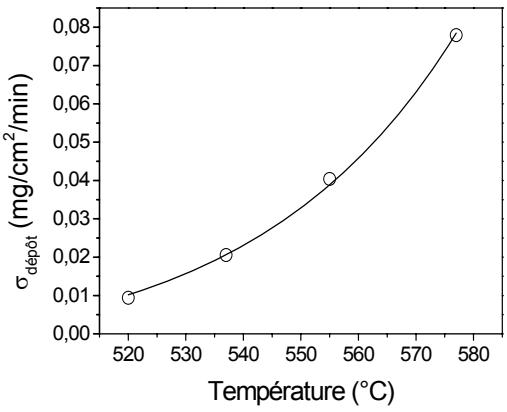


Figure 2 : Evolution de la vitesse de dépôt de ZrF_4 en fonction de la température

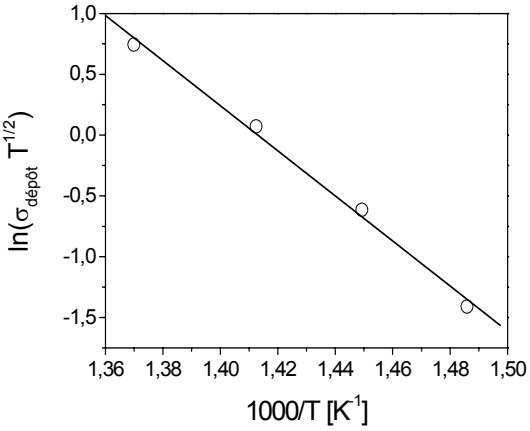


Figure 3 : Vérification pour ZrF_4 de la loi d'évaporation donnée par l'équation 2.3

Il nous a paru également important de vérifier la relation de linéarité entre la masse évaporée et la masse déposée par unité de surface (**Figure 4**). Cette étude nous permettra ultérieurement de calculer les compositions finales de nos films lorsque nous serons dans un système de co-évaporation (§ 4.2 de cette partie) : système dans lequel nous n'avons en aucun cas accès à la masse déposée de chaque constituant mais uniquement à la masse totale du dépôt.

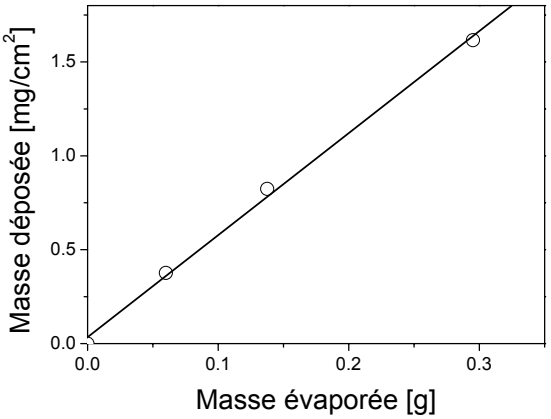


Figure 4 : Masse évaporée en fonction de la masse déposée par unité de surface pour le verre ZBNA (équation de la droite : y = 5,43 x - déviation 4,3%)

3) Evaporation des mélanges ErF_3/LaF_3 et $ErF_3/YbF_3/LaF_3$

3.1) Etude du mélange binaire ErF_3/LaF_3

Dans la même optique que pour ZrF_4, nous avons étudié de façon indépendante le comportement de chaque composé du mélange binaire ErF_3/LaF_3 à différentes températures. En effet, il est important de connaître leur taux d'évaporation, notamment lorsque nous effectuerons un dopage simple des films avec ErF_3. Nous avons ainsi pu vérifier que les deux fluorures LaF_3 et ErF_3 suivaient au même titre que ZrF_4 la loi d'évaporation précédemment citée (**Figure 5**). Nous pouvons observer que les gammes de températures d'évaporation sont très différentes entre ErF_3, LaF_3 et ZrF_4 : ceci corrobore bien les prévisions issues des courbes des pressions de vapeur montrant que pour une même température, la pression de vapeur de ZrF_4 est beaucoup plus forte que celle de ErF_3 et LaF_3.

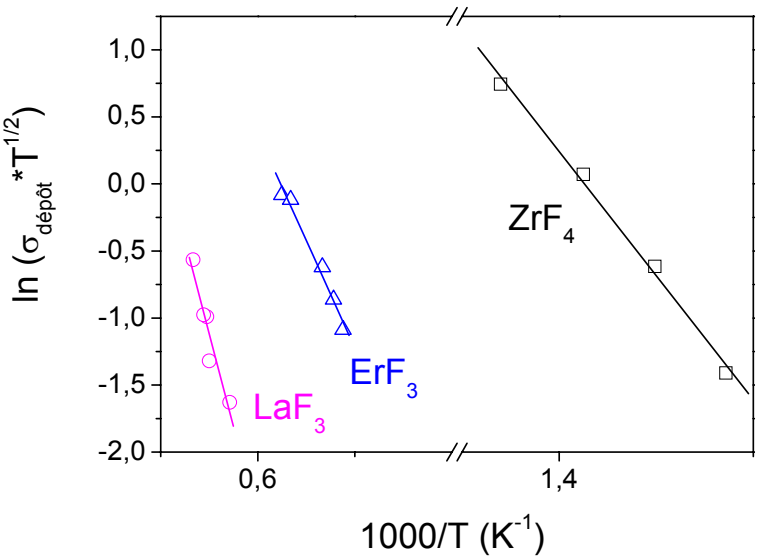


Figure 5: Relation entre la vitesse de dépôt et la température pour ErF_3, LaF_3 et ZrF_4

La valeur théorique de l'enthalpie de vaporisation de ErF_3 est 125 kJ.mol^{-1} [12] et celle de l'enthalpie de sublimation de LaF_3 est 433 kJ.mol^{-1} [13]. Lorsque nous ramenons la valeur calculée de la pente de nos deux droites en kJ.mol^{-1}, nous obtenons des valeurs proches de celles trouvées dans la littérature (**Tableau 2**).

fluorure	T_{fusion} (°C)	$\Delta H°_{sub}$ (kJ.mol^{-1})		$\Delta H°_{vapo}$ (kJ.mol^{-1})	
		théorique	expérimental	théorique	expérimental
ZrF_4	-	188 [3]	-	124[(a)]	154 ± 12
ErF_3	1140	365 [5]	-	125	301 ± 41
LaF_3	1493	433 [6]	461 ± 63	-	-

[(a)] valeur extrapolée à partir de l'enthalpie de fusion $\Delta H°_{fusion}$ = 64,4 kJ.mol^{-1} [4]

Tableau 2 : Valeurs théorique et expérimentale (obtenues d'après les courbes de vitesse d'évaporation) des enthalpies de vaporisation/sublimation

Suite à ces premiers résultats sur l'évaporation de ErF_3 et LaF_3, nous avons étudié le comportement du binaire x ErF_3 (100-x)LaF_3 lors de son évaporation. Nous sommes partis de différentes compositions de départ du binaire avec une masse de départ de 1g et nous nous sommes placés à une température fixée à 1300°C afin d'avoir des vitesses d'évaporation modérées. L'idée directrice de cette étude est de suivre l'évolution de la composition finale du film en fonction de la composition initiale et ainsi d'estimer la congruence ou non de l'évaporation. On trouve une évaporation congruente pour les solutions solides continues où

les rayons ioniques des terres rares sont très proches [14]. Dans notre cas, les rayons ioniques sont assez éloignés, $r(La^{3+}) = 1,29$Å et $r(Er^{3+}) = 1,15$Å [15], ce qui nous laisse à penser que le système ErF_3/LaF_3 suivra la loi de Raoult des solutions idéales. Dans ce cas, les pressions de vapeur P sont proportionnelles aux fractions molaires dans le mélange de départ et on obtient la composition de la vapeur :

$$P_{(ErF_3)} = xP°_{(ErF_3)} = x \times k \times \sigma_{(ErF_3)} \qquad (2.\ 4)$$

soit $$\%\text{mol } ErF_3 \text{ (dans le dépôt)} = \frac{xErF_3 \times P°(ErF_3) \times 100}{xErF_3 \times P°(ErF_3) + (100 - xErF_3) \times P°(LaF_3)} \qquad (2.\ 5)$$

avec $P°_{(ErF3)}$ la pression de vapeur de ErF_3 pur et k la constante de proportionnalité.

x_{ErF3} le pourcentage molaire de ErF_3 dans le mélange de départ

Les pressions de vapeurs P° sont celles données par la littérature (voir Annexe 1)

Les compositions de dépôts ont été déterminées par ICP-AES, après mise en solution par attaque chimique. Nous avons couplé cette détermination de composition finale via l'analyse ICP-AES (Annexe 2) par l'utilisation de la fluorescence X sur les dépôts (Annexe 3).

La **Figure 6** présente les résultats expérimentaux obtenus lors de l'évaporation du binaire $xErF_3/(100\text{-}x)LaF_3$ à 1300°C et des températures plus élevées, la loi de Raoult à cette même température.

- à 1300°C et $xErF_3 < 50$ mol%, la composition du dépôt est constante et égale à 30mol% de ErF_3. Ceci s'explique par le fait qu'à cette température, la fusion totale du mélange n'est pas atteinte ; les fluorures simples se comportent comme s'ils étaient purs. On peut alors estimer le rapport $P°_{LaF_3} / P°_{ErF_3} = 2,3$;

- à 1300°C et $xErF_3 > 50$ mol%, le mélange binaire liquide suit la loi de Raoult des solutions idéales ; le rapport des pressions de vapeur des liquides purs est $P°_{LaF_3} / P°_{ErF_3} = 2,6$;

- à de plus hautes températures pour $x_{ErF3} < 50$ mol%, la fusion est obtenue. Les points expérimentaux se rapprochent de la courbe de Raoult.

L'augmentation du rapport $P°_{LaF_3} / P°_{ErF_3}$ quand le binaire LaF_3-ErF_3 est fondu peut s'expliquer en rappelant que LaF_3 est un liquide surfondu à 1300°C (T_{fusion} = 1493°C) ; la

pression de vapeur de la phase métastable (ici le liquide surfondu) est supérieure à celle de la phase stable (le solide) à la même température.

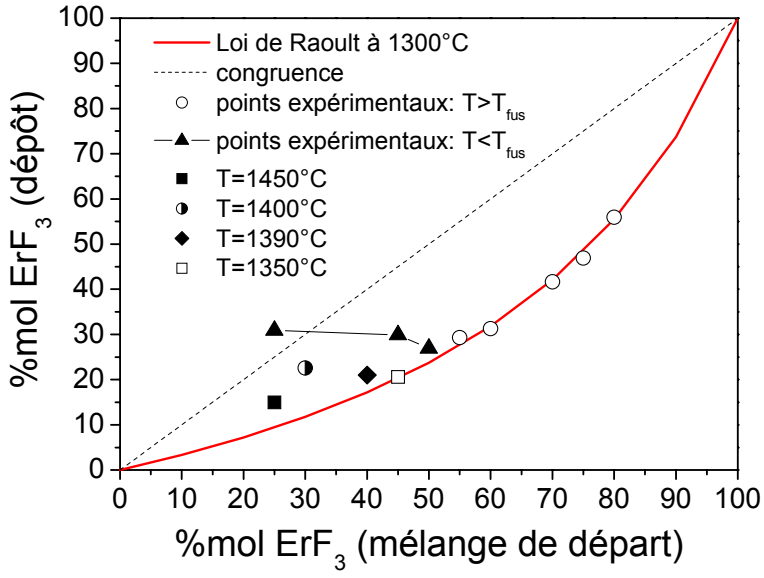


Figure 6 : Etude en composition du binaire $xErF_3/(1-x)LaF_3$ lors de l'évaporation à différentes températures

Dans les cas des mélange fondus, le très bon accord entre les points expérimentaux et la droite de Raoult nous permettent d'extrapoler les courbes pour des températures autres que 1300°C (voir Annexe 1 pour les détails du calcul) : le résultat des calculs est montré sur la **Figure 7**.

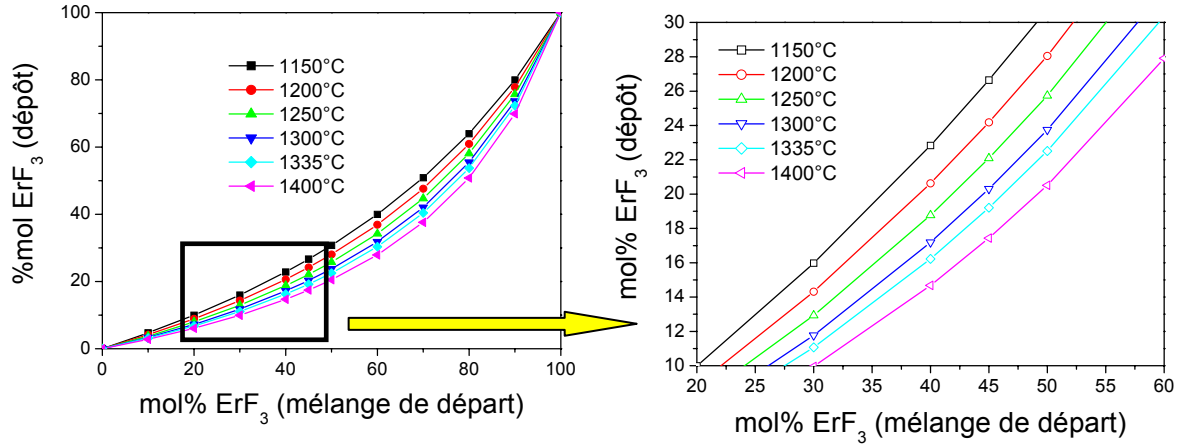


Figure 7 : extrapolation de la loi de Raoult pour le binaire ErF_3/LaF_3 et zoom du domaine de composition qui nous intéresse.

Pour compléter l'étude, une connaissance du diagramme solide-liquide est utile. Ce diagramme n'étant pas disponible dans la littérature, nous avons comparé les températures de fusion du mélange (100-x)LaF_3 xErF_3, pour 25 ≤ x ≤ 60 mol%, mesurées à l'aide d'un pyromètre optique à celle correspondant au binaire LaF_3-YF_3. Au regard de la **Figure 8**, il semble que le diagramme binaire LaF_3-ErF_3 est isotype de celui de LaF_3-YF_3. Ainsi, dans le domaine de composition qui nous intéresse, un enrichissement du mélange en LaF_3 impliquera une augmentation de la température de fusion.

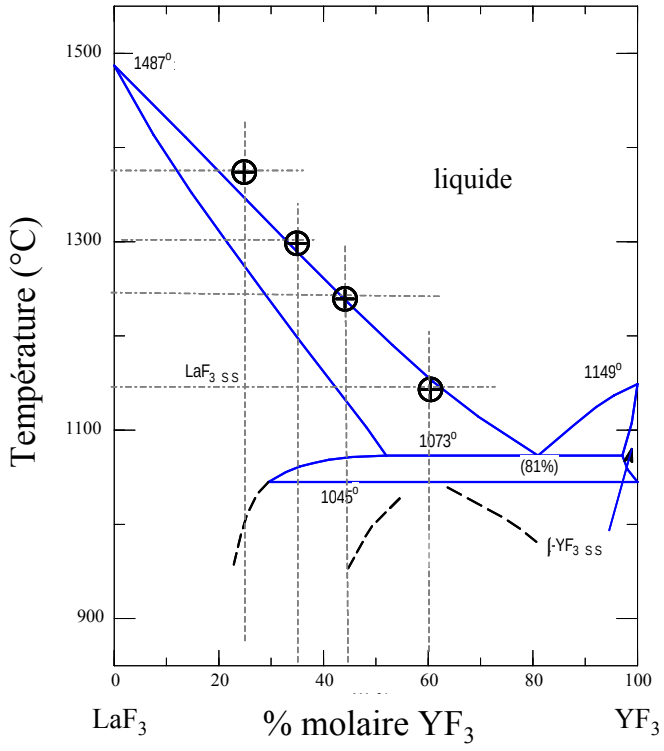


Figure 8 : Comparaison du diagramme LaF_3-YF_3 [16] avec les températures de fusion observées expérimentalement pour le binaire LaF_3-ErF_3.(les températures lues au pyromètre sont surestimées d'environ 80°C)

Le comportement de binaire xErF_3-(100-x)LaF_3 lors de l'évaporation étant clarifié, nous nous sommes attachés au choix de la composition optimale permettant d'atteindre le rapport La/Er des verres massifs obtenus par M. Mortier et al. La composition finale recherchée du film ZLE est proche de 55ZrF_4-36LaF_3-9ErF_3 (mol%), si l'on ne tient pas compte des stabilisants, ce qui nous donne une composition finale pour le binaire de 20ErF_3-80LaF_3 (mol%) car 9/(9+36)=0,20. Nous avons vu que la composition en ErF_3 et LaF_3 du dépôt varie selon la proportion en ErF_3 du mélange binaire de départ et de la température à laquelle on effectue l'évaporation. D'après la **Figure 7**, un mélange 45ErF_3-55LaF_3 (mol%)

évaporé à 1350°C donnerait la composition attendue. Malheureusement, la vitesse d'évaporation est trop rapide à cette température pour avoir un dépôt présentant une bonne adhérence ; les films sont craquelés. Il est donc nécessaire de diminuer la température d'évaporation et donc de fusion, ce qui implique un enrichissement du dépôt en ErF_3 comme le montre le **Tableau 3**. Le meilleur compromis permettant d'avoir un dépôt sans craquelure avec une composition s'approchant le plus du rapport molaire optimal (Er/(La+Er) = 0,20) est d'évaporer un mélange $45ErF_3$-$55LaF_3$ à 1335°C : le rapport Er/(La+Er) vaut 0,25.

T évaporation (°C)	% masse évaporée(%)	ErF_3 (mol%)
1280	4,6	27,4
1300	-	29,9
1320	10,2	27,9
1335	9,4	25,0
1350	10,0	20,6

Tableau 3 : résultats d'analyse ICP des dépôts obtenus par évaporation du binaire $45ErF_3$-$55LaF_3$ pour différentes températures (la masse de départ est de 1g)

Afin de calculer la composition finale des films, nous avons vérifié la relation de linéarité entre la masse évaporée et la masse déposée par unité de surface. Comme nous l'avons précisé auparavant, la composition des dépôts obtenus par co-évaporation peut être estimée par le biais d'un étalonnage mettant en relation les masses déposées sur le substrat et les masses évaporées (**Figure 9**).

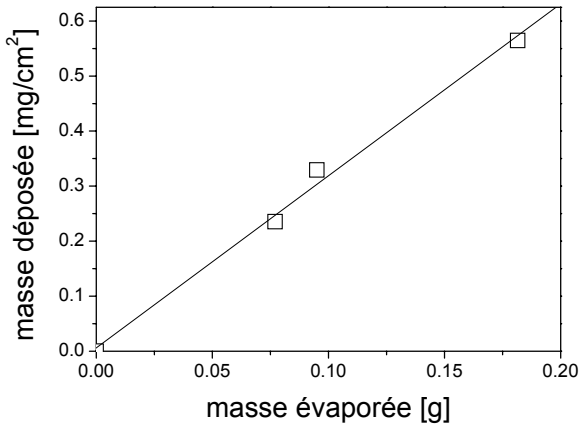


Figure 9 : Masse évaporée en fonction de la masse déposée par unité de surface pour le binaire $45ErF_3$-$55LaF_3$ (équation de la droite : y = 3,13x déviation 1,4%)

Compte tenu de la non congruence de l'évaporation, il nous a paru important de vérifier que la composition des dépôts est homogène et constante au cours du temps d'évaporation. Pour cela nous avons utilisé la méthode XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry – Annexe 4) afin d'étudier de façon quantitative et qualitative les dépôts. Les analyses ont été réalisées à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au Laboratoire de Catalyse UMR-CNRS 8010. Les niveaux d'énergie de liaison 4Er4d (180 eV) et 3La4d (115 eV) ont été étudiés lors de l'analyse.

Deux types de mesures ont été effectués sur les films :

- analyse quantitative de surface ;
- analyse quantitative en profondeur pour obtenir un profil de composition : elle nécessite un film de faible épaisseur (< ~ 100nm). La vitesse d'abrasion est de l'ordre de 2Å/min

Nous avons réalisé une série de films avec différents temps d'évaporation, (de 5 à 40min) pour le binaire $60ErF_3/40LaF_3$ à 1300°C. Pour obtenir ces échantillons, la cible est rehaussée de 4 cm par rapport à la configuration d'évaporation initiale pour limiter l'épaisseur des films (**Tableau 4**).

temps (min)	taux d'évaporation (%)	épaisseur du film (nm)	Er/(La+Er) (%)
5	9,1	110	20,6
15	15,4	400	20,3
40	29,5	850	26,7

Tableau 4 : Différentes caractéristiques des films ErF_3/LaF_3 analysés en XPS

N.B. : l'analyse chimique ICP ne donne pas les mêmes résultats (32%) que ceux obtenus par XPS. Nous mettons donc quelques réserves concernant les analyses quantitatives XPS.

Les résultats de l'analyse en surface sont présentés sur la **Figure 10**. Il apparaît très clairement que la composition du dépôt est constante jusqu'à 15% de masse évaporée. La faible augmentation du pourcentage d'erbium pour un temps plus long s'explique par la non congruence de l'évaporation : le mélange de départ s'enrichit en ErF_3, LaF_3 étant plus volatil. Pour le dépôt de plus faible épaisseur, le profil en composition a été obtenu (**Figure 11**) ; on voit que la composition varie peu et est proche de 20,4 mol% en erbium (la fluctuation est

peut-être indicative de la précision de la mesure). On peut néanmoins conclure que le régime d'évaporation est donc stable dès le début de formation du film.

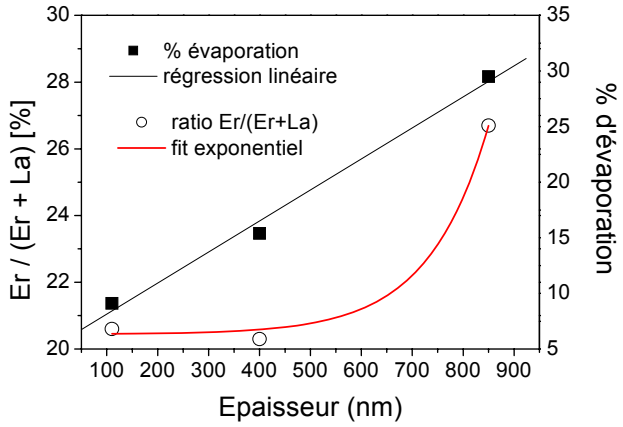


Figure 10 : Evolution en composition en fonction de l'épaisseur du film ErF_3/LaF_3 (analyse en surface)

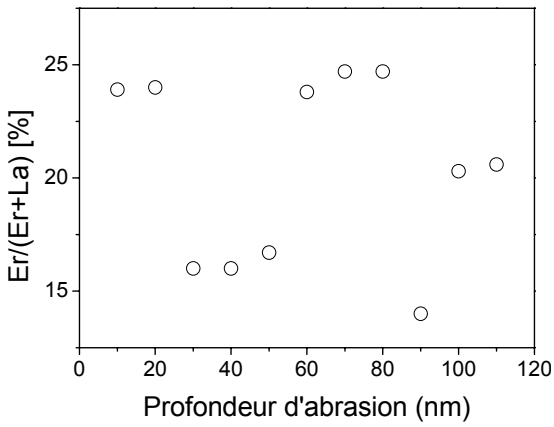


Figure 11 : Profil en composition obtenu sur le dépôt de 110 nm

Au regard de ces résultats, nous pouvons dire que la composition du film fluctue peu sur toute la gamme d'épaisseur étudiée. Nous avons remarqué cependant une légère différence de composition pour le film d'épaisseur 850 nm (soit 40 min d'évaporation), différence pouvant être la signature du temps limite d'évaporation à partir duquel le pourcentage d'erbium augmente de manière significative.

3.2) Etude du mélange ternaire $ErF_3/YbF_3/LaF_3$

Le co-dopage par les ions ytterbium des verres ZLE est intéressant à deux titres :

- au niveau de l'efficacité du pompage à 980nm : l'ion ytterbium présente une forte section efficace d'absorption à 980nm, ce qui augmente le rendement de luminescence de l'ion erbium par transfert d'énergie par addition de photon (cf. Chapitre 3),

- au niveau du *quenching* de l'erbium : lorsque les dépôts ZLE sont fortement dopés en erbium (%Er = 9mol% dans le verre ZELAG de Mortier et al.) le phénomène de *quenching* apparaît et a pour effet de diminuer fortement la durée de vie du niveau émetteur $^4I_{13/2}$ (cf. Chapitre 3). Limiter la concentration en ErF_3 en le substituant partiellement par YbF_3 semble

être une piste intéressante, car le système ErF_3-YbF_3 présente une évaporation congruente, au contraire d'autres systèmes tels que ErF_3-YF_3 [17].

Si l'évaporation du binaire ErF_3-YbF_3 est congruente, la proportion $45ErF_3$-$55LaF_3$ (mol%) déterminée au préalable peut être conservée ; on partira donc d'un mélange :

$$xErF_3\ (45\text{-}x)YbF_3\ 55LaF_3\ (mol\%).$$

Les travaux menés sur l'évaporation de ces ternaires montrent une légère déviation par rapport à la droite de congruence du mélange ErF_3-YbF_3 comme le montre la **Figure 12**. Cette déviation peut être calculée par un ajustement de cette courbe en appliquant la loi de Raoult au système. Nous obtenons ainsi :

$$y_{ErF_3} = \frac{100 \times x_{ErF_3} \times P°_{ErF_3}}{x_{ErF_3} \times P°_{ErF_3} + (100 - x_{ErF_3}) \times P°_{YbF_3}}$$

soit
$$y_{ErF_3} = \frac{100 \times x_{ErF_3}}{x_{ErF_3} + (100 - x_{ErF_3}) \times \frac{P°_{YbF_3}}{P°_{ErF_3}}}$$

d'où
$$\frac{P°_{YbF_3}}{P°_{ErF_3}} = \frac{x_{ErF_3}\left(\frac{100}{y_{ErF_3}} - 1\right)}{100 - x_{ErF_3}} \qquad (2.\ 6)$$

avec x_{ErF3} et y_{ErF3} les pourcentage molaires de ErF_3 respectivement dans le mélange de départ et dans le film,

$P°_{(ErF3)}$ et $P°_{(YbF3)}$ les pressions de vapeur de ErF_3 et YbF_3 purs.

Lorsque la congruence est totale, le ratio des pressions de vapeur de chaque constituant pur est de 1. Dans notre cas, la moyenne du ratio $P°_{YbF_3} / P°_{ErF_3}$ est 1,3. La composition globale du dépôt est présentée sur la **Figure 13** ; la proportion de LaF_3 ne dépend pas de la substitution Er/Yb et reste égale à 70 mol% tandis que la proportion en ErF_3 peut varier de 0 à 25 mol%.

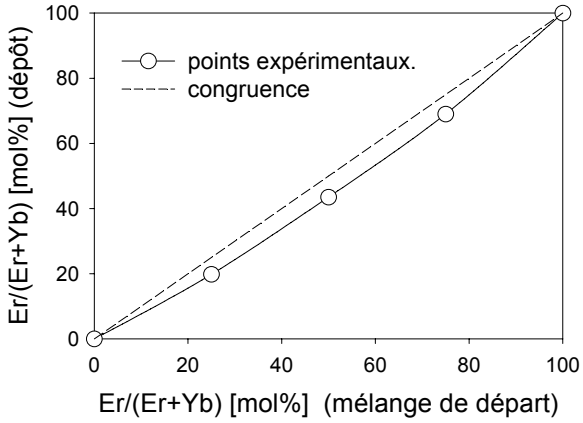


Figure 12 : comportement du pseudo-binaire $xErF_3/(1-x)YbF_3$ lors de l'évaporation du ternaire; le rapport La/(Er+Yb) est fixe

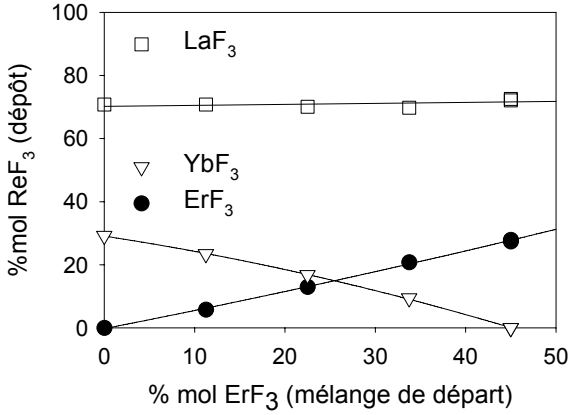


Figure 13 : Composition du dépôt ternaire en fonction de la composition de départ $xErF_3$-$(45-x)YbF_3$-$55LaF_3$

Au final, il serait intéressant d'obtenir un dépôt de composition $55ZrF_4$-$36LaF_3$-$8YbF_3$-$1ErF_3$ (en mol%) afin d'éviter le phénomène de *quenching* de l'erbium. La composition pour laquelle Er/(Er+Yb) = 1/9 correspondrait alors à l'évaporation du pseudo binaire $14ErF_3$-$86YbF_3$ (mol%) et par conséquence du ternaire : $6ErF_3$-$39YbF_3$-$55LaF_3$ (mol%).

4) Co-évaporation du verre ZBNA et du mélange de terre rare

4.1) Principe

Toute l'originalité de la technique de dépôt en phase vapeur mise au point au Laboratoire des Oxydes et Fluorures réside dans l'utilisation simultanée de deux sources d'évaporation, l'une pour ZrF_4, l'autre pour les fluorures de terres rares ErF_3, ErF_3/LaF_3 ou $ErF_3/LaF_3/YbF_3$; ce procédé permet de s'affranchir de la différence de pression de vapeur entre ZrF_4 et les fluorures de terre rare (**Figure 14**).

Les domaines de températures d'évaporation sont :

- pour le verre ZBNA aux alentours de 500°C ;
- pour les terres rares, entre 1200°C et 1335°C selon le cas (faible ou fort dopage).

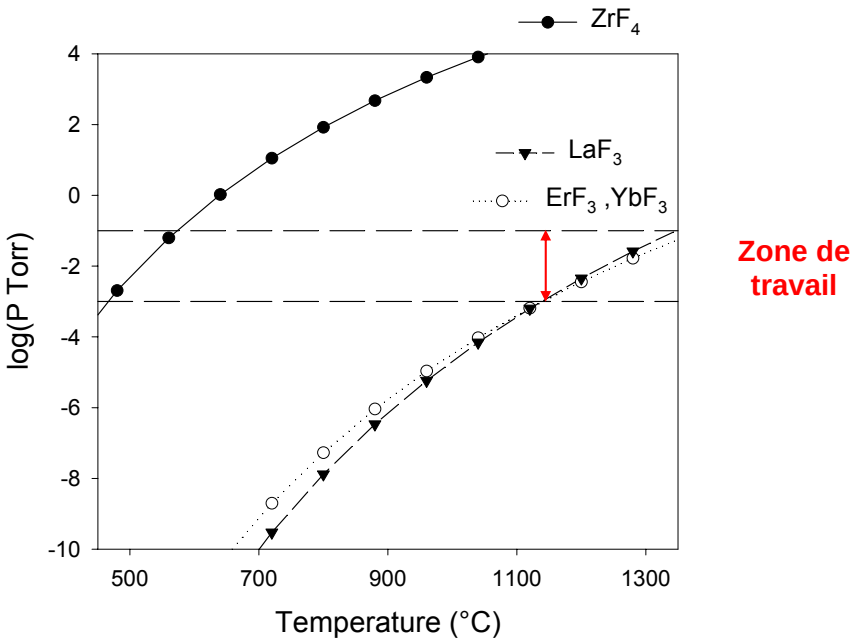


Figure 14 : Comparaison des pressions de vapeur de ZrF_4, LaF_3, ErF_3 et YbF_3

4.2) Calcul de la composition des dépôts

En utilisant les deux droites d'étalonnage $m_d = k \times m_e$ (m_d masse déposée par unité de surface, m_e masse évaporée) nous pouvons donc déterminer les masses de ZrF_4 et de ErF_3/LaF_3 déposées dans une configuration de co-évaporation. En divisant ces dernières par le temps d'évaporation (généralement de 40 min), nous avons accès directement aux vitesses de dépôt v_d.

	T °C	m_e (mg)	k	m_d (mg/cm^2)	temps (min)	v_d (mg/cm^2/min)
45ErF_3-55LaF_3	1335	115,6	3,13	0,3666	40	0,00916
verre ZBNA	500	70,5	5,43	0,3939	40	0,00985

Tableau 5 : conditions d'évaporation et vitesse de dépôt pour un guide ZLE. $k = m_d/m_e$

Les compositions finales du film ZLE sont données par les relations suivantes :

$$\text{mol\% } ZrF_4 = \frac{\frac{m_e(ZBNA)}{M(ZrF_4)} \times k_{ZBNA}}{\frac{m_e(ZBNA)}{M(ZrF_4)} \times k_{ZBNA} + \frac{me(ReF_3)}{\overline{M}(ReF_3)} \times k_{ReF_3}}$$

$$\text{mol\% } ErF_3 = \frac{\frac{m_e(ReF_3)}{M(ErF_3)} \times k_{ReF_3} \times x'_{ErF_3}}{\frac{m_e(ZBNA)}{M(ZrF_4)} \times k_{ZBNA} + \frac{m_e(ReF_3)}{\overline{M}(ReF_3)} \times k_{ReF_3}} \qquad (2.\ 7)$$

$$\text{mol\% } LaF_3 = \frac{\frac{m_e(ReF_3)}{M(LaF_3)} \times k_{ReF_3} \times (100 - x'_{ErF_3})}{\frac{m_e(ZBNA)}{M(ZrF_4)} \times k_{ZBNA} + \frac{m_e(ReF_3)}{\overline{M}(ReF_3)} \times k_{ReF_3}}$$

avec : x' le rapport (en % massique) Er/(La+Er) dans le dépôt

$\overline{M}(ReF_3)$ la masse molaire moyenne des terres rares dans le dépôt:

$$\overline{M}(ReF_3) = x_{ErF_3} M(ErF_3) + (1 - x_{ErF_3}) M(LaF_3)$$

avec : x le rapport (en % molaire) Er/(La+Er) dans le dépôt

N.B.: x = 25 mol% et x' = 27,6 % pour le binaire 45ErF_3-55LaF_3

Ainsi, nous pouvons estimer la composition finale de nos films et vérifier la corrélation qui existe entre les analyses ICP-AES des échantillons. Ces dernières effectuées au laboratoire d'analyse du CNRS demandant des délais relativement longs (de 2 à 5 semaines), la détermination de la composition via les courbes d'étalonnage est une bonne alternative à cette attente.

Dans le **Tableau 6**, quelques résultats d'analyses des dépôts ZLE sont comparés aux compositions estimées d'après les courbes d'étalonnage. Le rapport La/(Er+La) est conforme aux prévisions (75mol%) sauf pour un échantillon. Le taux d'erbium est sous-estimé par rapport à l'analyse, en moyenne de 11%. Globalement, les résultats sont satisfaisants, mais une analyse chimique s'avère nécessaire pour déterminer précisément le taux d'erbium dans le dépôt. Suivent les incertitudes moyennes sur les compositions des dépôts ZLE :

- Δmol% ZrF_4 = 3 mol%
- Δmol% (ErF_3 + LaF_3) = 5 mol%
- Δmol% (ErF_3) = 11 mol%

référence échantillon	composition du dépôt (mol%)						
	estimée			analysée			
	ErF_3	LaF_3	ZrF_4	ErF_3	LaF_3	ZrF_4	La/(Er+La)
ZLE18	10,8±0,5	32,6±1,4	56,6±4,2	12,2	29,7	58,1	70,9
ZLE19	8,0±0,4	24,2±1,2	67,8±5,2	8,8	25,6	65,6	74,4
ZLE20	6,3±0,3	18,8±0,9	74,9±5,9	7,1	19,7	73,2	73,5
LE6	25,0±0,7	75,0±2,1	-	24,9	75,1	-	75,1

Tableau 6 : Comparaison entre les compositions estimées d'après les droites d'étalonnage masse évaporée/masse déposée et les analyses ICP-AES effectuées par le laboratoire d'analyse du CNRS (elles sont données sans indication de précision)

D'autre part, la concordance entre la masse pesée et la masse analysée de dépôt conforte les résultats d'analyse (**Tableau 7**).

référence échantillon	masse du dépôt (mg)	
	pesée	analysée
ZLE18	2,1 ± 0,1	2,3
ZLE19	1,9 ± 0,1	2,0
ZLE20	2,9 ± 0,1	3,0
LE6	2,1 ± 0,1	2,3

Tableau 7 *:* Comparaison des masses des dépôts pesées avec celles estimées d'après les résultats d'analyse

5) Stabilisation des films ZLE

Les fluorures d'aluminium et de gallium sont des stabilisants du système vitreux ZrF_4-LaF_3-ErF_3 (ZLE) ; dans le verre massif ZELAG, on a 0,8mol% de AlF_3 et 6,6mol% de GaF_3. Il est donc utile de voir s'il est possible de stabiliser de la même façon les films vitreux ZLE évaporés.

Le verre ZBNA, qui contient 4mol% de AlF_3 , permet d'évaporer de faibles quantités de AlF_3 ; l'analyse chimique des dépôts obtenus par évaporation du verre ZBNA donne un % molaire de AlF_3 de 4 à 6mol% soit un rapport Zr/Al ~ 20. On note que ce rapport est bien

supérieur à ce que l'on peut attendre au vu des courbes de pression de vapeur ; il y a 3 ordres de grandeur entre la pression de ZrF_4 et celle de AlF_3 (voir **Figure 1**).
Il est donc possible d'obtenir des films ZLE contenant environ 2,5 mol% de AlF_3.

Nous avons également étudié les possibilités d'ajout de GaF_3 dans les dépôts, GaF_3 étant plus volatil que AlF_3. Afin de conserver les propriétés du verre ZBNA (bas point de fusion), GaF_3 est substitué à AlF_3 puis ajouté en excès jusqu'à 60mol%. Le **Tableau 8** rassemble les données thermiques ; on constate que l'ajout de GaF_3 ne modifie pratiquement pas le point de fusion du verre qui peut donc être utilisé comme précurseur de ZrF_4 vapeur, sans modifier a priori les vitesses d'évaporation.

verre	x GaF_3 (mol%)	Tg (°C)	Tx (°C)	ΔT (°C)	T_{fusion} (°C°)
ZBNA	0	256	335	79	451
ZBNGa	4	263	322	59	468
ZBNGa10	10	272	329	57	452
ZBNGa20	20	276	345	69	453
ZBNGa40	40	289	354	65	452
ZBNGa60	60	304	357	53	453

Tableau 8 : Températures caractéristiques du verre ZBNA et des verres ZBNGa de composition $52ZrF_4$ $24BaF_2$ 20NaF $xGaF_3$ (mol%)

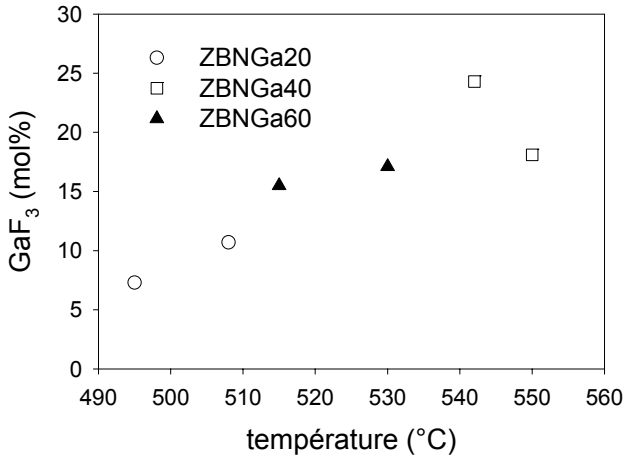


Figure 15 : Composition du dépôt ZrF_4-GaF_3 en fonction de la température d'évaporation du verre ZBNGax, x étant le % molaire de GaF_3

La **Figure 15** montre l'évolution du % de fluorure de gallium dans le dépôt binaire ZrF_4-GaF_3 en fonction de la température et du type de verre ZBNGa évaporé. On constate qu'il n'y a pas de corrélation entre le % de GaF_3 dans le verre évaporé et le dépôt ; on incorpore plus de GaF_3 à partir du verre contenant 40 mol% de GaF_3 qu'à partir du verre à 60 mol%. Par contre le taux de GaF_3 dans le dépôt augmente avec la température.

Afin de mieux comprendre le comportement d'évaporation de GaF_3 à partir du verre ZBNGa, nous avons représenté sur la **Figure 16(a)** les vitesses de dépôt de GaF_3 et ZrF_4 avec la température et sur la **Figure 16(b)**, la loi d'évaporation suivant l'équation 2.3. On vérifie que GaF_3 suit bien la loi d'évaporation montrant ainsi que la pression de vapeur est indépendante de la fraction molaire de GaF_3 dans le verre ; on ne peut donc jouer que sur le facteur température pour faire varier la proportion de GaF_3 dans le dépôt, et non sur la composition du verre ZBNGa à évaporer.

Le **Tableau 9** rassemble les données thermodynamiques extraites de l'étude des vitesses d'évaporation.

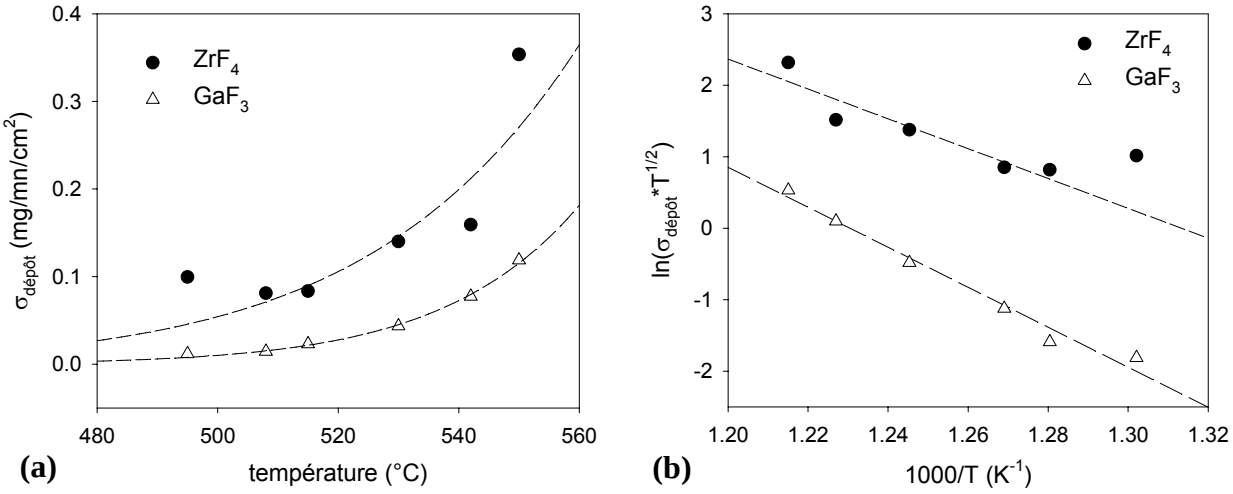


Figure 16 : (a) Vitesse de dépôt de ZrF_4 et de GaF_3 en fonction de la température et **(b)** vérification pour ZrF_4 et GaF_3 de la loi d'évaporation (cf. équation 2.3)

fluorure	T_{fusion} (°C)	$\Delta H°_{sub}$ (kJ.mol^{-1})		$\Delta H°_{vap}$ (kJ.mol^{-1})	
		théorique	expérimental	théorique	expérimental
ZrF_4	-	188 [3]	-	124	173 ± 37
GaF_3	1100	244 [18]	-	-	261 ± 19

Tableau 9 : Valeurs théorique et expérimentale (obtenues d'après les courbes de vitesse d'évaporation) des enthalpies de vaporisation/sublimation.

Nous avons vu précédemment que la température d'évaporation du verre doit être proche de 500°C afin d'obtenir des dépôts ZLE non fissurés. En partant du verre ZBNGa20, il

semble possible d'après la **Figure 15** d'obtenir un dépôt ZrF_4-GaF_3 contenant 8% de GaF_3 et donc un verre ZLE avec 5mol% de GaF_3, proche de la valeur du verre massif (6,6 mol%).

L'ajout conjoint de AlF_3 et GaF_3 dans les dépôts est envisageable mais n'a pas été étudié, faute de temps. Compte tenu des problèmes d'approvisionnement en fluorure de gallium de pureté suffisante, tous les films présentés dans les études ultérieures ont été obtenus par évaporation du verre ZBNA et contiennent donc environ 2,5mol% de AlF_3 comme stabilisant.

II.2) Obtention d'un film vitreux ZLE ou ZLEYb

1) Evaporation : théorie géométrique

La réalisation de guides d'onde planaires nécessite de maîtriser le taux d'évaporation afin de rester dans le domaine vitreux et d'obtenir des dépôts homogènes de composition bien définie. Pour cela plusieurs paramètres sont à considérer :

- la distance source-cible et la forme des creusets : lors de l'évaporation, la densité de la vapeur s'échappant du creuset évolue en fonction de la distance source-cible et la forme du creuset va orienter cette vapeur dans une direction privilégiée de l'espace.

- les positions relatives des deux creusets, en configuration de co-évaporation. Les positions relatives des deux creusets et de la cible vont influencer le rapport ZrF_4/ReF_3 (Re = La, Er, Yb) et donc le taux de dopage.

1.2. Géométrie de l'évaporation

Deux paramètres, la position de la cible par rapport à la source et l'éloignement du substrat par rapport à la normale entrent pleinement dans l'approche géométrique de l'évaporation qui va permettre d'estimer la quantité de matière déposée sur le substrat.

Comme nous l'avons souligné ci-dessus, la vapeur se répartit de façon homogène dans un cône d'évaporation dont l'angle est déterminé par la forme du creuset de la façon suivante :

$$\tan \varphi = \frac{r}{h} = \frac{R}{H} \qquad (2.\ 8)$$

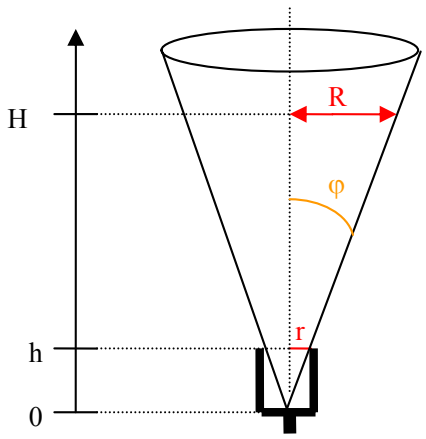


Figure 17 : Evolution du cône d'évaporation selon la distance cible-creuset

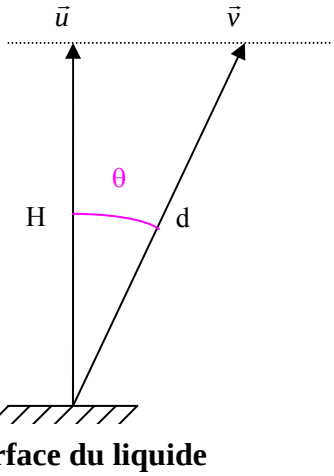


Figure 18 : Evolution de la géométrie selon la position du substrat

La **Figure 17** met en évidence que la surface du cône d'évaporation augmente avec l'éloignement du creuset, ce qui induit une variation de rendement η de l'évaporation.

$$\eta = \frac{\text{masse déposée}}{\text{masse évaporée}} \times 100 = \left(\frac{r}{R}\right)^2 = \left(\frac{h}{H}\right)^2 = \left(\frac{S_{creuset}}{S_{cône}}\right) \qquad (2.\ 9)$$

Le rendement est également limité par l'éloignement minimum nécessaire afin d'éviter un échauffement du substrat par rayonnement et une vitesse de dépôt trop importante conduisant à des films craquelés.

Si la cible n'est pas dans l'axe du cône d'évaporation mais fait un angle θ, la vapeur sera moins dense et le rendement de l'évaporation varie en fonction de cos θ = H/d (**Figure 18**). Soit m_u et m_v les masses déposées par unité de surface dans les deux directions $\vec{u}$ et $\vec{v}$:

on a : $$\frac{m_u}{m_v} = \left(\frac{H}{d}\right)^2 = \cos^4\theta \qquad (2.\ 10)$$

Ainsi pour une hauteur H fixée, la masse déposée et par conséquent l'épaisseur du dépôt diminue en $\cos^4\theta$, lorsque l'on éloigne la cible de l'axe du cône d'évaporation. La visualisation du profil de l'évaporation conduit à un profil en forme de cloche [14].

1.2) Géométrie d'un système à deux creusets

Dans une configuration de co-évaporation, l'évaporation simultanée demande à ce que le substrat sur lequel se dépose les vapeurs issues des deux sources se trouve à l'intersection des deux cônes d'évaporation (**Figure 19**). Nous nous trouvons donc face à une géométrie d'évaporation pour laquelle l'homogénéité d'épaisseur et la composition du dépôt est implicitement liée à la taille du substrat et à sa position par rapport à l'axe du cône d'évaporation.

Il est possible de faire varier la composition de la vapeur déposée en modifiant, mises à part les températures d'évaporation de chaque source, la hauteur relative des deux creusets et l'écartement entre ces derniers. Le chauffage par induction limite l'écartement minimum des deux creusets pour éviter des interactions entre les champs haute fréquence environnant les spires. Compte tenu de la composition finale recherchée (55ZrF_4, 36LaF_3, 9ErF_3 en mol%), le creuset contenant le verre précurseur de ZrF_4 est plus proche de la cible que celui du binaire ErF_3-LaF_3 : la vitesse de dépôt de ZrF_4 sera par conséquent plus importante que celle du binaire (**Figure 19(b)**).

La géométrie du montage retenu correspond à : L = 9cm ; y = 1cm et x = 6cm.

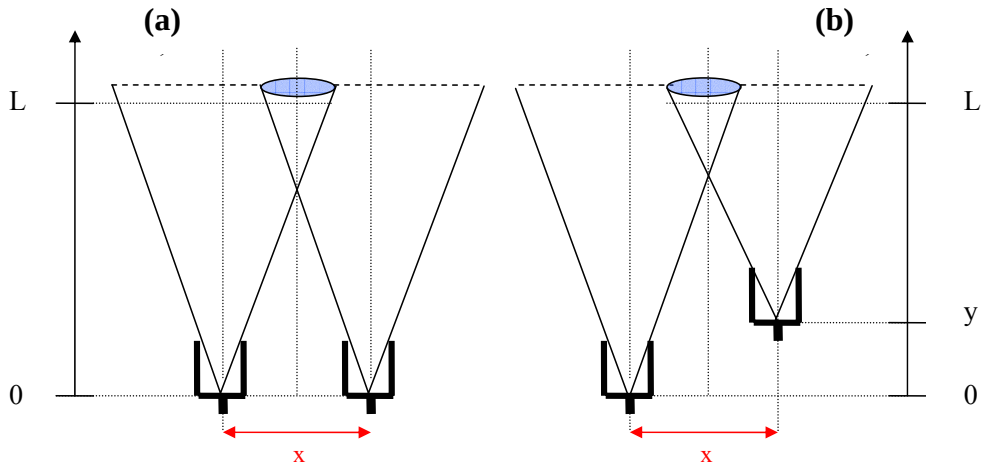


Figure 19 : Effet de la variation de hauteur relative des creusets sur le cône d'évaporation sur la composition du dépôt

2) Logistique d'évaporation

2.1) Enceinte d'évaporation et mesure de la température

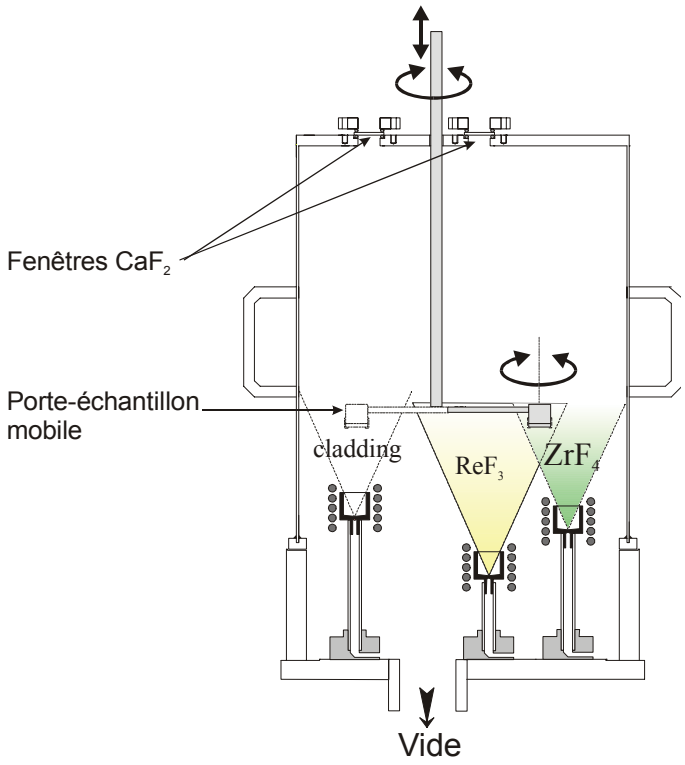


Figure 20 : Enceinte d'évaporation et représentation du substrat tournant à l'intersection des deux cônes d'évaporation

La manipulation d'évaporation se déroule dans une enceinte cylindrique en inox de 33 cm de diamètre et d'un volume de 44 litres (**Figure 20**). Afin d'obtenir un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} mbar, l'enceinte est connectée à un système de pompage couplé : une pompe primaire sèche - une pompe turbomoléculaire. Le chauffage des creusets s'effectue par induction via des spires à haute fréquence. Chaque spire est reliée tout d'abord à un adaptateur d'impédance qui lui même est connecté à un générateur. L'adaptateur d'impédance permet d'optimiser la puissance que doit délivrer le générateur par rapport à la longueur des spires et leur enroulement. L'enceinte d'évaporation permet d'accueillir trois spires à haute fréquence (voir **Figure 23**). Dans certains cas, nous avons fait appel à une troisième spire afin de déposer sur les films obtenus par co-évaporation une couche de protection (*cladding*). L'étanchéité entre les spires de cuivre et les connexions du courant à haute fréquence est assurée par des passages en téflon. De même, le porte échantillon est fixé sur un passage tournant étanche de manière à pouvoir être positionné par un mouvement circulaire au-dessus des deux cônes d'évaporation. Il est animé d'un mouvement de rotation sur lui-même à l'aide

d'un moteur et est chauffé par une résistance enroulée dans de la céramique. Afin que le gradient de température entre la céramique chauffée et le porte échantillon soit le plus faible possible (**Figure 21**), nous avons choisi de l'inconel pour sa forte conduction thermique et sa tenue mécanique.

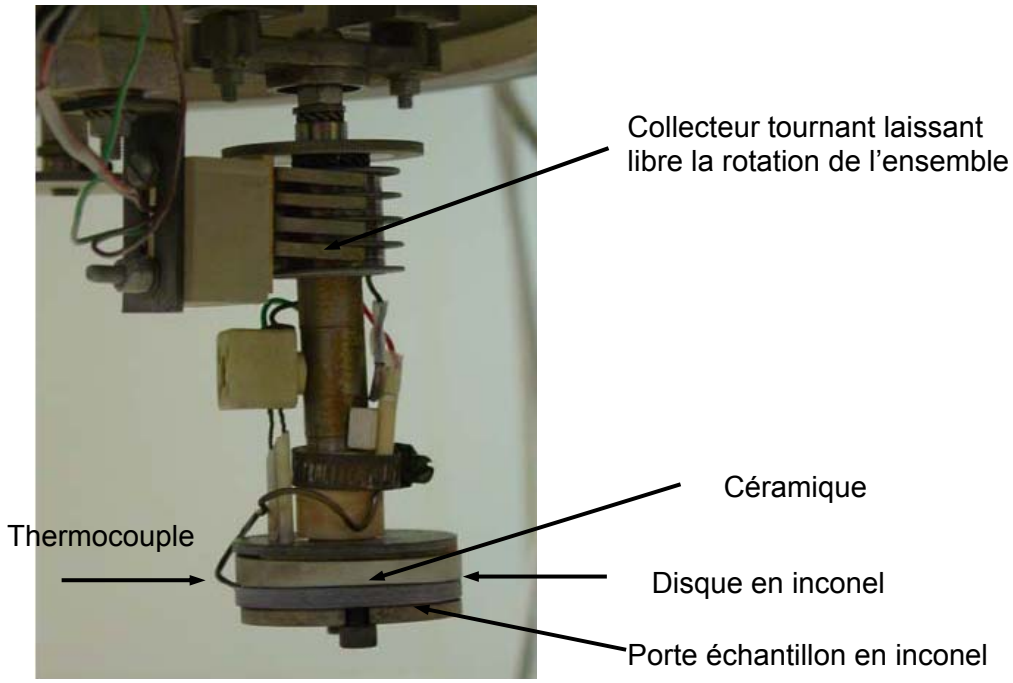


Figure 21 : Ensemble porte échantillon tournant en inconel et son système de chauffage

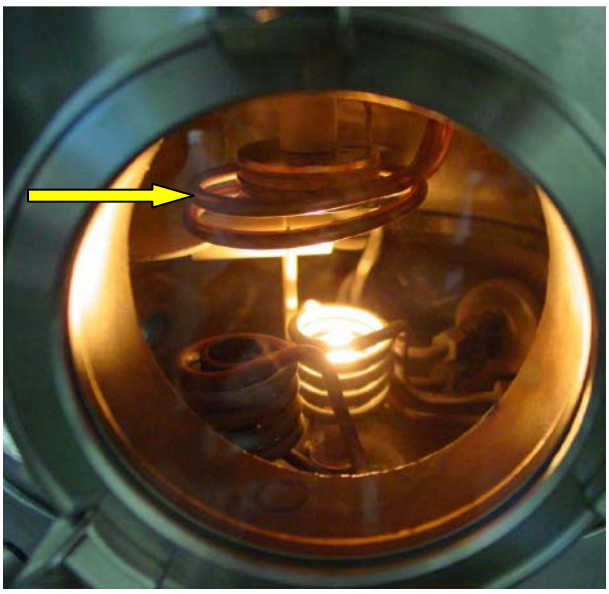


Figure 22 : Chauffage du porte échantillon par induction

Mais, le chauffage du porte échantillon par résistance enroulée dans de la céramique atteint rapidement sa limite physique et ne nous permet pas d'amener le porte-échantillon à des températures proches de la température de transition vitreuse du film vitreux (densification du film). Ainsi, nous avons opté pour un chauffage du porte-échantillon par spire à induction afin d'obtenir des températures de dépôts plus élevées et nous permettant de faire les traitements de vitrocéramisation in situ.

Deux pyromètres optiques bichromatiques (Annexe 5), dont la visée horizontale est focalisée à travers deux fenêtres de verre, sur les creusets d'évaporation, permettent d'avoir une mesure précise de la température. La **Figure 24** montre la difficulté rencontrée lors de la mesure des températures ; en effet la visée des creusets n'est possible que lorsque le rayon lumineux est orienté dans l'intervalle libre laissé par l'enroulement des spires.

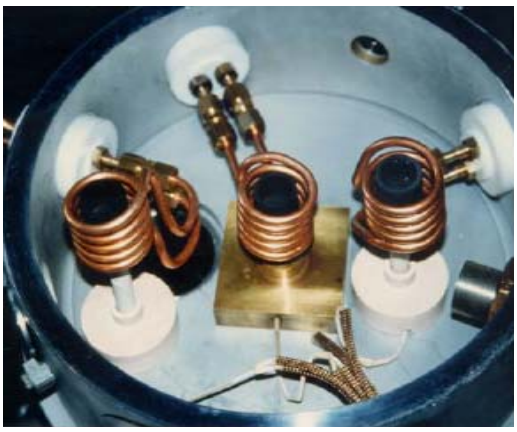


Figure 23 : Vue de dessus des 3 spires à chauffage haute fréquence

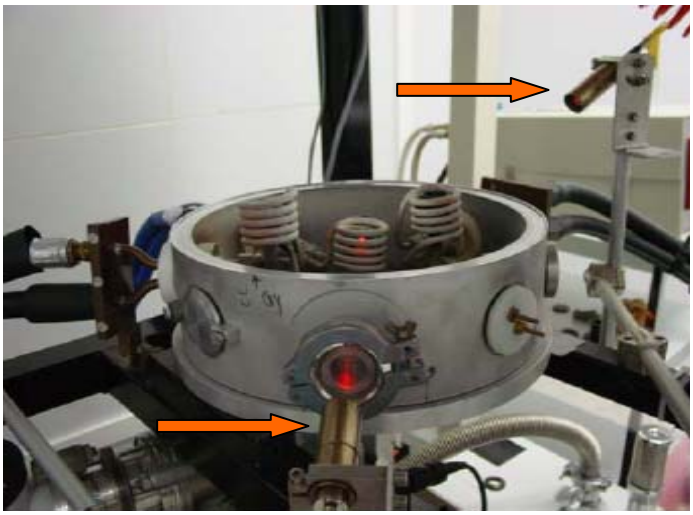


Figure 24 : Mesure de la température par pyromètrie bichromatique

2.2) Choix des creusets

Deux types de creusets d'évaporation sont utilisés ; le verre de ZBNA est chauffé dans un creuset en carbone graphite et les mélanges binaire ErF_3/LaF_3 ou ternaire $ErF_3/YbF_3/LaF_3$ dans un creuset en platine. Le carbone graphite est un matériau dont les propriétés sont intéressantes pour notre cas. En effet, c'est un bon corps noir dont l'émissivité est proche de 1 (0,97) ce qui optimise les mesures de température par pyromètrie. Le rayonnement augmentant avec la température, un matériau à forte émissivité provoque un échauffement important et non contrôlable dans son environnement proche, notamment le porte-échantillon ; c'est le cas si l'on utilise un creuset en graphite pour chauffer les fluorures de terre rare (température de l'ordre de 1300-1400°C). Afin de palier ce problème, nous utilisons un creuset en platine dont l'émissivité est faible (0,05-0,1). Pour limiter encore le rayonnement, nous avons également réduit au maximum la taille des creusets en platine. En contre partie, la mesure de température par pyromètre bichromatique est plus difficile à étalonner dans la mesure où l'émissivité du platine est plus proche de 0 que de 1 [19].

3) Déroulement d'une évaporation

3.1) Préparation des produits de départ

Le mélange des constituants du verre ZBNA ($52ZrF_4$-$24BaF_2$-$20NaF$-$4AlF_3$ en mol%) est préparé en boite à gants sèche par broyage dans un mortier. L'ensemble est fondu à 800°C, en boîte à gants sèche, dans un creuset en platine couvert (10-15 min). Une fois fondu, le verre est coulé dans un moule en laiton chauffé à 180°C. Les mélanges de fluorure terre rare sont également préparés en boîte à gants, sans aucun traitement thermique.

Les creusets de carbone graphite et de platine sont pesés à vide et remplis respectivement par 4g de verre et 1g de mélange de fluorure de terre rare puis sont placés dans l'enceinte d'évaporation au centre des spires à haute fréquence. Le creuset plein est pesé avant et après évaporation pour déterminer la masse évaporée.

3.2) Substrats utilisés

Les substrats ne sont pas choisis de façon anodine et leurs caractéristiques thermomécaniques et chimiques sont très importantes. Il faut que le substrat :

- ait une résistance mécanique à la température de condensation de la vapeur ;
- soit inerte vis-à-vis des fluorures déposés ;
- ait son coefficient d'expansion thermique α proche de celui du film déposé [20]. Sinon le dépôt subit de fortes contraintes et risque de se décoller lors du refroidissement.

D'autre part, la qualité optique des guides d'onde plans est tributaire du substrat. Il faut :

- une planéité de la surface ;
- un poli optique ;
- le parallélisme des faces afin de faciliter les caractérisations optiques ;
- la possibilité de cliver les faces pour effectuer les tests d'injection.

Ainsi, nous utilisons des lames de CaF_2 monocristallin remplissant pleinement le cahier des charges dressé ci-dessus. La grande face est orientée suivant le plan (110).

3.3) L'évaporation

Les générateurs CELES sont reliés à des pyromètres bichromatiques (IMPAC) qui sont eux-mêmes connectés à une interface informatique OMRON-SYS permettant ainsi la régulation de la température. La manipulation d'évaporation est suivie en température par le logiciel INFRAWIN (**Figure 25**). L'évaporation se déroule en cinq étapes (**Tableau 10**).

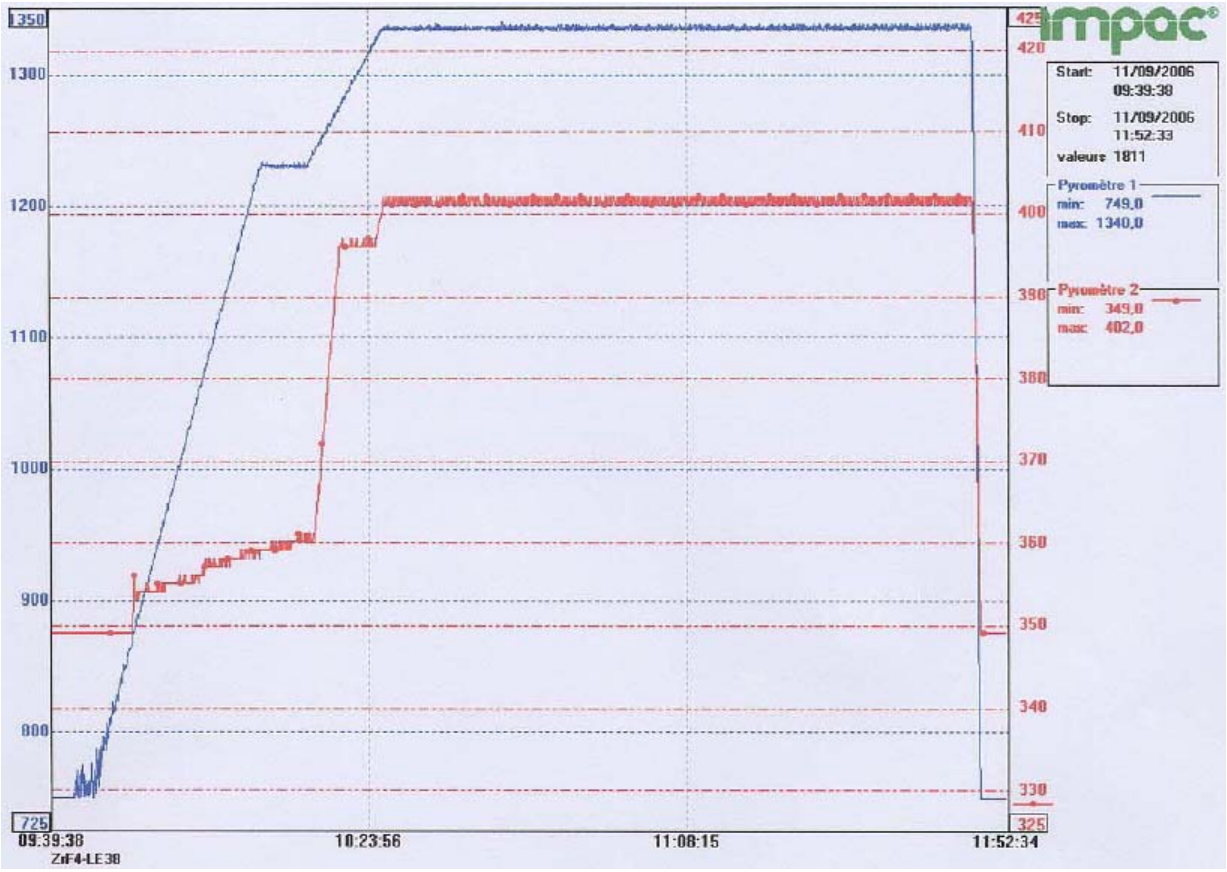


Figure 25 : Suivi en température par le logiciel INFRAWIN avec en rouge la température du verre ZBNA (mesurée en mode monochromatique – forte instabilité en mode bichromatique) et en bleu la température du mélange de fluorures de terre rare. La mesure de température n'est possible qu'à partir de 350°C pour le verre et 750°C pour les fluorures de terre rare.

Etapes de l'évaporation	Chauffage des fluorures de terre rare	Verre ZBNA	Porte-échantillon
Etape 1	chauffage à 20°C/min jusqu'à 1230°C	10°C/min jusqu'à T_{fusion}= 450°C	chauffage à 10°C/min jusqu'à la consigne
Etape 2	palier de 10 min à 1230°C pour homogénéisation	palier de 5mn à T_{fusion} (450°C) - fusion complète du verre	
Etape 3	chauffage à 10°C/min jusqu'à $T_{évaporation}$	chauffage à 10°C/min jusqu'à $T_{évaporation}$	
étape 4	évaporation pendant 40mn à T constante	évaporation pendant 40mn à T constante	mise en place et rotation
étape 5	descente en température par inertie	descente en température par inertie	Refroidissement à 2°C/mn

Tableau 10 : Paramètres de l'évaporation dans un système de co-évaporation

4) Morphologie et stabilité des films vitreux vis à vis de l'atmosphère

4.1) Généralités

La croissance des films se développe par l'empilement continu des atomes déposés à la surface d'un substrat. Selon le mode d'architecture du dépôt, les propriétés de ce dernier vont fortement évoluer : c'est le cas de la densité, de la rugosité et de la morphologie de surface. Lors d'une évaporation, les paramètres qui influent sur la qualité finale du film, sont notamment l'angle d'incidence du flux de matière se déposant sur le substrat, le type de substrat utilisé, la température à laquelle se condense la vapeur en équilibre, la qualité du vide.

4.2) Morphologie du dépôt

Des travaux ont été menés sur la structure de dépôts fluorés [21]. Il résulte de cette étude que la morphologie de croissance des dépôts est indépendante de la nature du substrat mais dépend du fluorure déposé, de l'épaisseur du dépôt et de la température du substrat. Par exemple, un dépôt de LaF_3 ou de MgF_2 pur montre une croissance colonnaire à toute température ; le diamètre des colonnes augmente avec la température du substrat et l'épaisseur déposée. Par contre, un dépôt de LiF ou de CaF_2 montre une croissance granulaire sous

l'apparence de cubes à température ambiante, sous forme de pyramides à haute température. De la même façon la taille des grains augmente avec la température du substrat et l'épaisseur du dépôt (**Figure 26**). Des effets géométriques peuvent donner une morphologie de croissance de type colonnaire, que le matériau soit cristallin ou amorphe. En effet, la structure du film est déterminée par la rugosité de surface et la mobilité de surface des atomes déposés. Lorsque la surface est rugueuse et la mobilité de surface des atomes faible, les pics de rugosité reçoivent de toutes les directions le flux de matière et ils croissent plus rapidement que les vallées de rugosité ; c'est ce que l'on appelle l'effet d'ombre qui est exacerbé lorsque le flux d'atomes arrive dans une direction différente de la normale. Dans ce cas, les colonnes ne croissent pas perpendiculairement à la surface mais dans la direction du flux. De ce fait, il en résulte une structure ouverte avec une densité plus faible que celle qu'on obtient avec une morphologie colonnaire résultant d'un angle normal d'incidence. Cette structure ouverte de faible densité offre donc une architecture poreuse hôte pouvant accueillir plus facilement des molécules d'eau qu'une morphologie colonnaire issue d'un angle normal d'incidence.

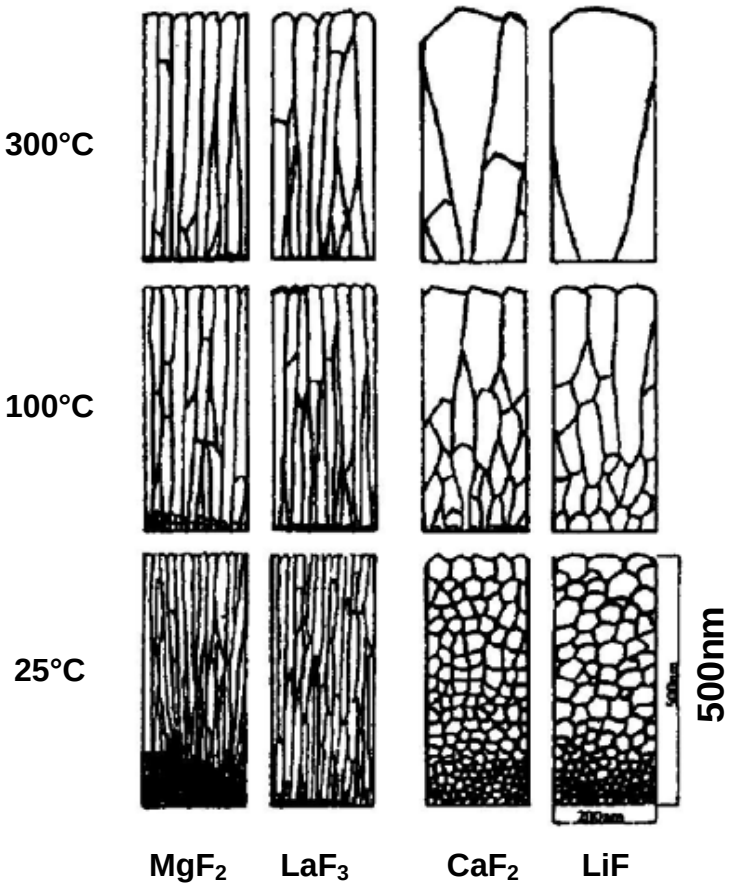


Figure 26 : Schéma de modèles microstructuraux de films de fluorures : MgF_2, LaF_3, CaF_2 et LiF [21].

Dans notre cas, cet effet d'ombre devrait être pratiquement nul dans la mesure où le substrat sur lequel se dépose le film est animé d'un mouvement de rotation ce qui palie l'influence de l'angle d'incidence sur la structure du dépôt. La **Figure 27** montre une image de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un dépôt de ZrF_4 amorphe sur CaF_2 monocristallin présentant un début de structure colonnaire, c'est-à-dire une morphologie que l'on pourrait classer dans la zone 1 du Modèle de Zone de Structure (SZM) [22] consistant en une structure poreuse de filaments séparées par du vide (**Figure 28**) : la taille des colonnes semble augmenter avec l'épaisseur. D'après le modèle SZM, on passe dans la zone 2 lorsque la température du substrat augmente, zone qui correspond à une densification de la structure colonnaire. Ainsi on peut se rapprocher de la zone 2, en déposant un film sur un substrat à une température proche de la Tg (Tg/Tf ~ 0.6) qui alors est beaucoup moins sensible à l'eau atmosphérique.

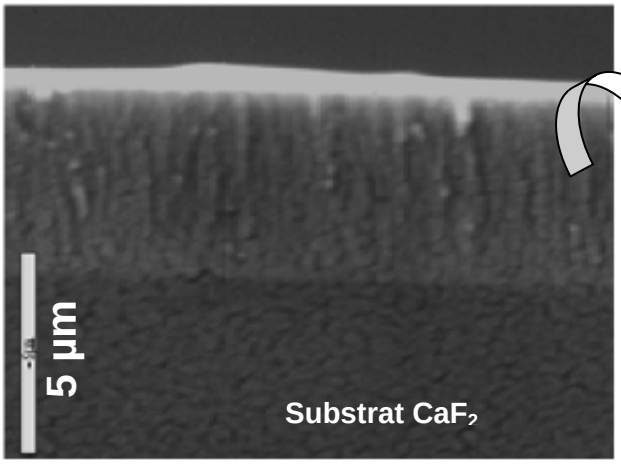


Figure 27 : Image MEB d'un dépôt de ZrF_4 amorphe présentant une structure colonnaire

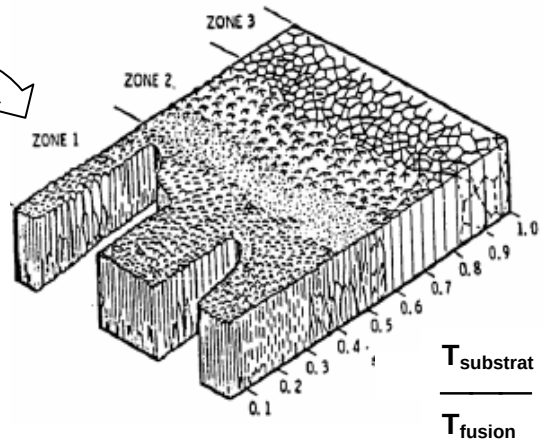
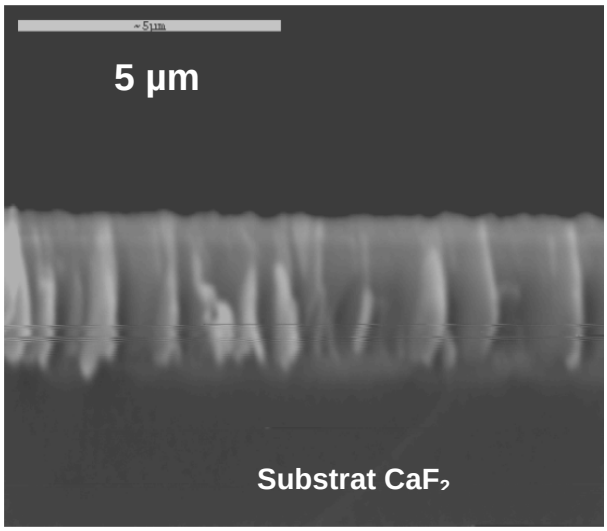


Figure 28 : Modèle de Zone de Structure (MZS) en fonction $T_{substrat}/T_{fusion}$ [22]



La **Figure 29** présente la structure colonnaire plus dense et donc moins sensible à l'hydrolyse atmosphérique d'un dépôt ZLE amorphe obtenu à T > Tg par un chauffage du porte-échantillon par spire à induction.

Figure 29 : Image MEB d'un dépôt de ZLE amorphe obtenu à T>Tg

4.3) Limitation de l'hydrolyse du dépôt

Les films à base de fluorozirconate sont sensibles à l'humidité [23], ce qui peut être lié à la structure colonnaire des dépôts. Afin de préserver les films d'une attaque chimique par l'eau atmosphérique, deux possibilités se sont présentées à nous :

- recouvrir le dépôt d'une couche protectrice fluorée, inerte vis à vis de l'atmosphère et d'indice de réfraction inférieur à celui du verre (~1,52-1,53) pour avoir guidage dans la couche active des films [24],

- ou augmenter la température du substrat de façon à s'approcher au plus près de la température de transition vitreuse du verre (~ 400°C) et ainsi densifier les films.

Le choix de la couche protectrice s'est porté sur $KAlF_4$ et MgF_2 [25]; les indices de réfraction sont respectivement ~1,32 et ~1,38 dans le visible.

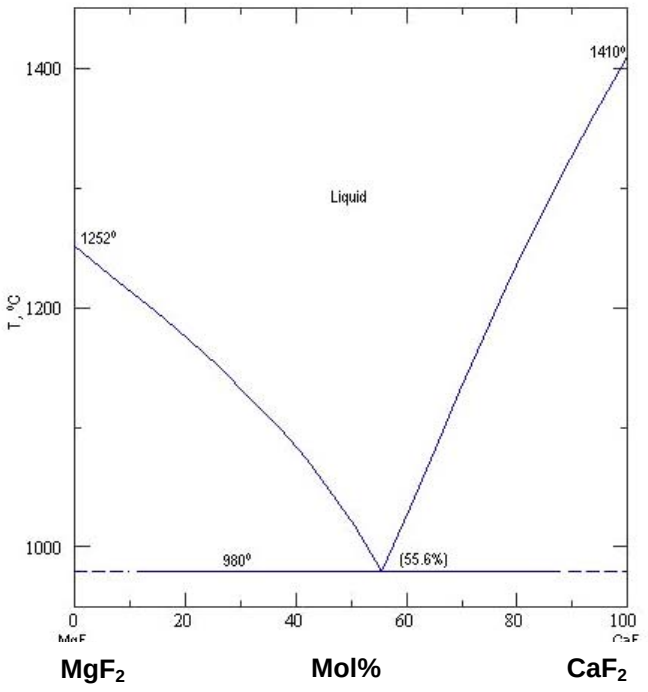


Figure 30 : diagramme solide-liquide du binaire MgF_2-CaF_2 : la composition eutectique 44,4MgF_2-55,6CaF_2 (mol%) fond à 980°C (d'après [26])

Des premiers essais infructueux ont été menés sur MgF_2 dont le point de fusion est annoncé à 1260°C. Dans notre cas, nous atteignons la limite de puissance des générateurs avant qu'un quelconque film ne se dépose sur le substrat. Afin d'abaisser la température de fusion, nous avons travaillé avec la composition eutectique du mélange MgF_2-CaF_2 pour laquelle la température de fusion est à 980°C (**Figure 30**). Dans ce mélange seul MgF_2 s'évapore, CaF_2 ayant une pression de vapeur trop faible.

Avec le mélange eutectique, des dépôts sont obtenus, peu adhérents notamment pour des épaisseurs supérieures à 0,5µm. Ceci peut s'expliquer par le coefficient de dilatation

faible de MgF_2 par rapport au film de fluorozirconate (**Tableau 11**). De plus, il n'est pas possible avec notre montage de mettre le porte-échantillon en rotation lors du dépôt de la couche protectrice, ce qui rend les conditions d'adhérence plus critiques du fait de la variation d'épaisseur.

	α (10^{-7} K^{-1})	$T_{évap}$ (°C)	épaisseur limite d'adhérence (µm)		aspect du dépôt
			avec rotation	sans rotation	sans rotation
MgF_2	100	1200	0,5	non adhérent	fissuré
$KAlF_4$	-	~600	6	adhérent	transparent

Tableau 11 : Propriétés et température d'évaporation pour les couches protectrices

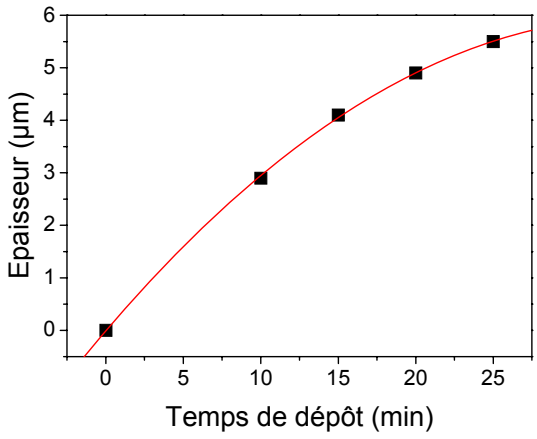


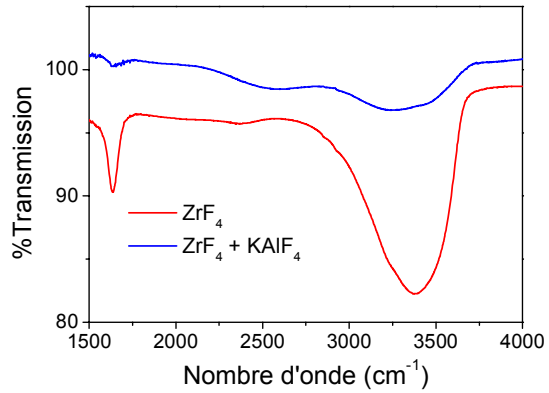
Figure 31 : Epaisseur de la couche de $KAlF_4$ en fonction du temps de dépôt

Pour $KAlF_4$, des dépôts non fissurés d'épaisseur allant de 1 à 6 µm ont été obtenus que le porte-échantillon soit ou non en rotation (**Figure 31**). L'analyse chimique par ICP d'un dépôt donne : $54AlF_3$-46KF (mol%).

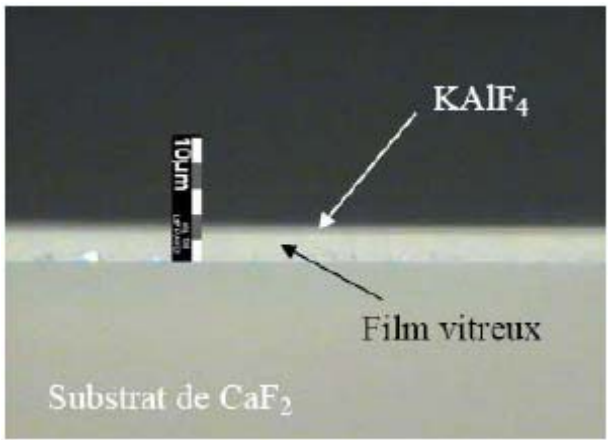
$KAlF_4$ apparaît donc comme un bon candidat au niveau de l'adhérence sur le film à protéger. Les conditions expé--rimentales retenues sont d'une durée de 10 min à une température ~600°C à partir de 0,6g de départ.

La **Figure 32(a)** montre les spectres infrarouges (FTIR) de dépôts ZrF_4 avec et sans couche protectrice ; on observe la disparition de la bande de *bending* de la molécule d'eau à 1630 cm^{-1} et de la bande de *stretching* des OH à 3400 cm^{-1} [23] pour le dépôt de ZrF_4 recouvert de $KAlF_4$. Il apparaît donc très clairement que le $KAlF_4$ joue un rôle important face à l'hydrolyse des films. Nous avons estimé qu'il y avait environ 2% d'H_2O lorsque le film de ZrF_4 est recouvert de $KAlF_4$ (Annexe 6). L'épaisseur du film protecteur est de l'ordre du micromètre comme nous pouvons le constater sur la photographie prise au microscope optique de la **Figure 32(b)**.

La **Figure 33(a)** montre les spectres infrarouges (FTIR) de dépôts ZLE avec et sans couche protectrice. Il apparaît nettement que le rôle protecteur de $KAlF_4$ vis à vis de l'hydrolyse est moindre que dans le cas d'un dépôt de ZrF_4. Nous avons estimé qu'il y avait environ 20% d'H_2O lorsque le film de ZrF_4 est recouvert de $KAlF_4$.

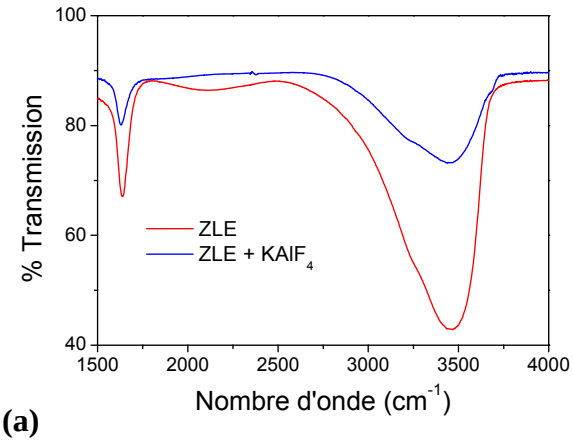


(a)

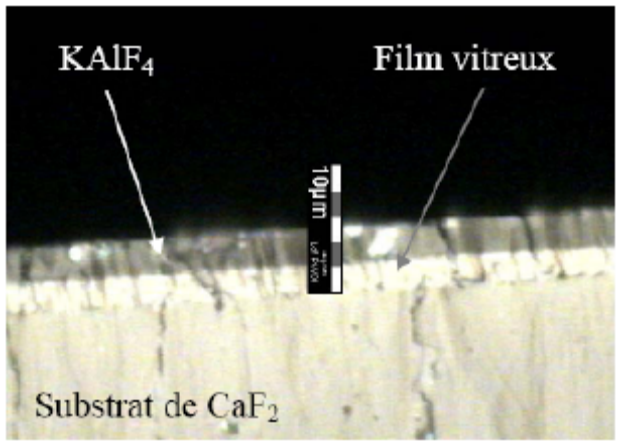


(b)

Figure 32 : (a) Spectres IR de dépôts ZrF_4 avec et sans couche de protection **(b)** Image prise au microscope optique (X 100) d'un film de ZrF_4 recouvert de $KAlF_4$



(a)



(b)

Figure 33 : (a) Spectres IR de dépôts ZLE avec et sans couche de protection **(b)** Image prise au microscope optique (X 100) d'un film ZLE recouvert de $KAlF_4$

La deuxième solution consiste en l'augmentation de la température du substrat de façon à densifier le film. Cette solution s'avère être la plus performante lorsque le porte-échantillon est chauffé par induction et uniquement (**Figure 34**). En effet, l'augmentation de la température du porte échantillon atteint rapidement sa limite physique lorsque le chauffage se fait par le biais d'une résistance chauffante, la fusion des connexions électriques et le claquage de celle-ci limitent la température réelle à 300°C.

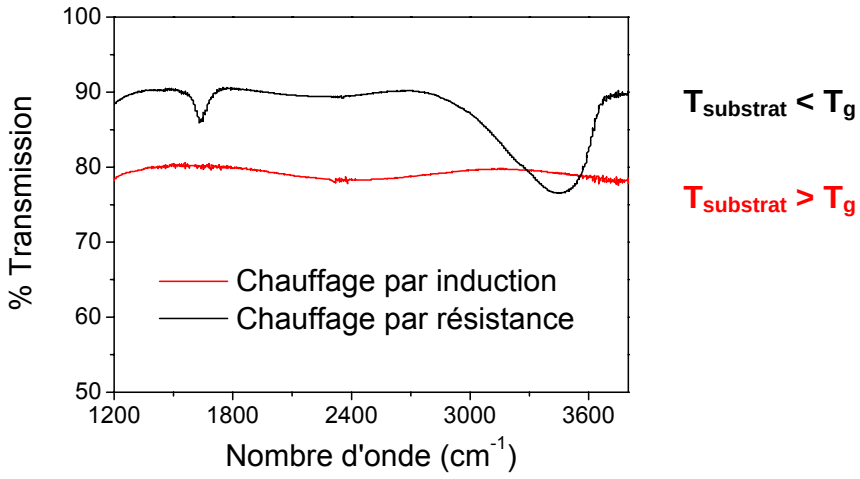


Figure 34 : Spectres IR de films ZLE en fonction de la température du substrat :
- T ≤ Tg : chauffage par résistance
- T ≥ Tg : chauffé par induction (spire haute fréquence)

Nous avons proposé deux techniques différentes qui permettent de limiter l'hydrolyse des guides d'onde ; cependant chacune a son bémol :

- concernant l'utilisation de la couche protectrice de $KAlF_4$, la configuration du montage d'évaporation ne permet pas de faire un dépôt avec le substrat en rotation ce qui donne une épaisseur non homogène. Le *cladding* est moins efficace pour les guides ZLE. De plus, les mesures de luminescence sur nos guides ne peuvent être faites de façon conventionnelle sur les guides protégés ; l'alternative étant d'injecter directement la source lumineuse dans la couche active, ce qui reste délicat ;

- d'autre part, l'augmentation de la température par un chauffage haute fréquence du porte échantillon tournant. Néanmoins, l'installation de cette technique de chauffage et les étalonnages nécessaires à son bon fonctionnement ont été très coûteux en temps. Les performances du chauffage à induction du porte-échantillon n'ont donc réellement pu être exploitées et maîtrisées qu'en fin de thèse.

II.3) Vitrocéramisation des films vitreux

1) Films déposés à T ≤ Tg

1.1) Logistique du traitement thermique

Comme nous l'avons expliqué précédemment, il est difficile d'atteindre des températures réelles supérieures à 300°C dans la mesure où lors de nos premiers essais, nous utilisons un chauffage par résistance chauffante. Les traitements thermiques de vitrocéramisation ne peuvent donc être effectués in situ, dans l'enceinte d'évaporation. En effet, comme nous l'avons vu sur les massifs une température minimale de 460-470°C est nécessaire pour pouvoir les vitrocéramiser. Comme nous ne pouvons pas déterminer les températures caractéristiques des films des dépôts par manque de matière (l'analyse thermique requiert 10mg – on n'en obtient que 0,5mg en grattant la surface), nous prenons comme base de travail des températures proches de 470°C.

Le traitement thermique des guides d'onde s'effectue dans une enceinte sous vide primaire avec un chauffage haute fréquence. L'échantillon est placé sur un disque de carbone graphite sur lequel on focalise le pyromètre optique. Le pyromètre fonctionne dans la gamme 350-700°C ; il n'est pas possible de contrôler la température en dessous de 350°C.

La vitrocéramisation se déroule en 3 étapes (**Tableau 12**) : l'étape de céramisation a lieu à une température fixe T_v pendant un temps x. Ti =Tv-20°C est la température de préchauffage de l'échantillon et surtout du support de carbone.

étapes du traitement	Programme de température
étape 1 : chauffage	- 1min à 350°C - montée 20°C/min jusqu'à T_i puis 1min à T_i - 10°C/min jusqu'à T_v
étape 2 : céramisation	- palier de x min à Tv
étape 3 : refroidissement	- refroidissement par inertie

Tableau 12 *:* Conditions thermiques de vitrocéramisation des films.

Lors des manipulations d'évaporation, nous avons placé quatre substrats dans le porte échantillon de façon à obtenir quatre guides d'onde de même composition. Ainsi, seuls les paramètres température et temps de traitement seront susceptibles d'influer sur le résultat. Des

traitements thermiques ont été effectués sur des guides ZLE et ZLEYb. Le **Tableau 13** rassemble les compositions des films et les paramètres du traitement thermique.

échantillon	composition (mol%)				traitement thermique		
	ZrF_4	ErF_3	LaF_3	YbF_3	T_i(°C)	T_v (°C)	x (min)
ZLE57	69	7	24	-	380	400	40
					450	470	20
							40
ZLEYb15	83,6	0,4	13	3	380	400	40
					450	470	20
							40

Tableau 13 *:* Composition des films vitrocéramisés et paramètres du traitement thermique

1.2) Etude par diffraction RX des films traités thermiquement

La **Figure 35** présente les diagrammes de diffraction RX du guide ZLE57 enregistrés avec un pas en 2θ de 0,08° et un temps de comptage de 2s par pas. La **Figure 35(a)** correspond au guide sans traitement thermique : l'axe des abscisses en 2θ est volontairement pris dans un intervalle supérieur à celui proposé pour les guides traités afin de bien visualiser le halo caractéristique des amorphes. La comparaison avec les autres spectres confirme la vitrocéramisation du film vitreux dès 400°C. Aucune différence notable n'est observée selon le traitement thermique appliqué.

De la même façon, la **Figure 36** met en évidence qu'un traitement thermique approprié permet la vitrocéramisation des guides d'onde planaires ZLEYb dès 400°C. Nous remarquons tout de même que le film traité 40min à 400°C semble mieux cristallisé que ceux traités à 470°C.

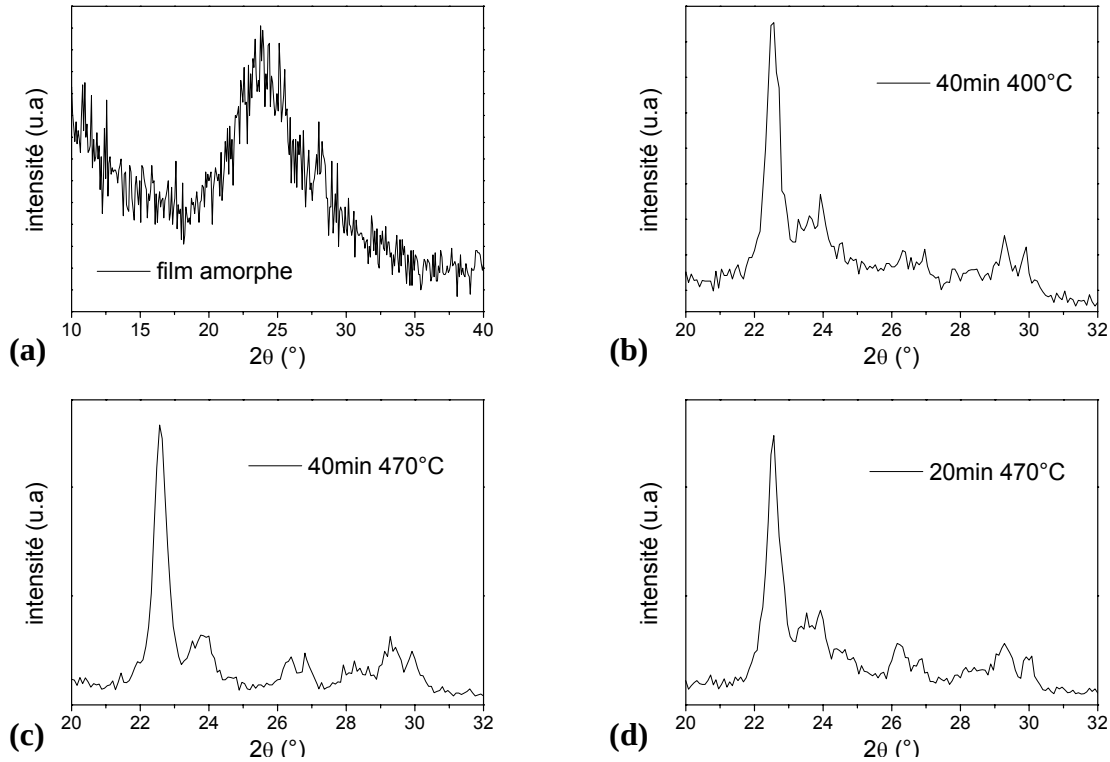


Figure 35 : Diagrammes de diffraction du guide ZLE57 **(a)** sans traitement thermique **(b)** traité 40min - 400°C **(c)** 40min - 470°C **(d)** 20min - 470°C.

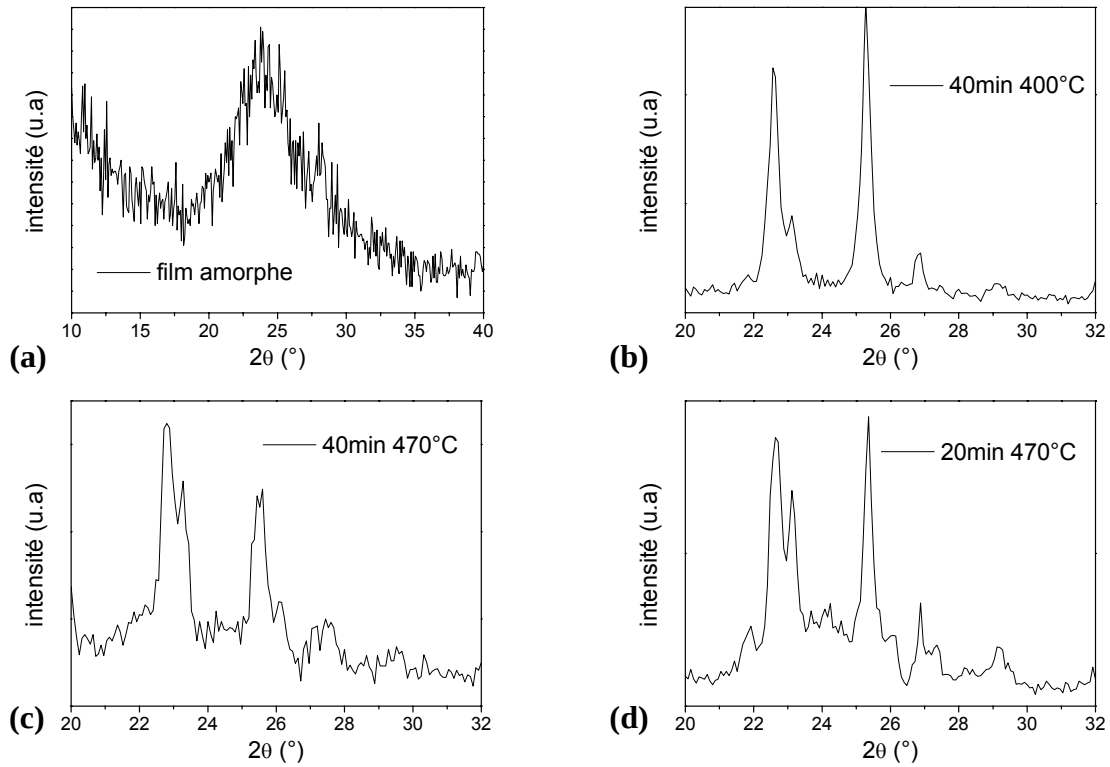


Figure 36 : Diagrammes de diffraction RX du guide ZLEYb15 **(a)** sans traitement thermique **(b)** traité 40min - 400°C **(c)** 40min - 470°C **(d)** traité 20min - 470°C

La **Figure 37** compare les diagrammes de diffraction des films ZLE et ZLEYb traités 20min à 470°C et des vitrocéramiques ZELAG (Vitrocéramique C cristallisant dans les phases α-$LaZr_3F_{15}$ et X, et Vitrocéramique G2 cristallisant dans la phase X). Nous rappelons ici que les verres ZELAG co-dopés YbF_3 cristallisent tous dans la phase X. Nous pouvons dire que :

- les diagrammes de diffraction des films ne se superposent pas à ceux des massifs ; néanmoins le pic (2) est présent à la fois pour la vitrocéramique C et les deux guides,

- il semble que le film ZLEYb soit composé de deux phases : celle du film ZLE et une autre indiquée par *. Ces différences peuvent trouver leur origine au niveau de la composition des guides qui est quelque peu éloignée (**Tableau 11**),

- les films semblent moins bien cristallisés que les massifs.

Il est important ici de prendre en compte la possibilité d'existence d'orientations préférentielles dans le cas des films. Ceci peut expliquer les différences d'intensités remarquées et peut provoquer la disparition de certains pics de diffraction.

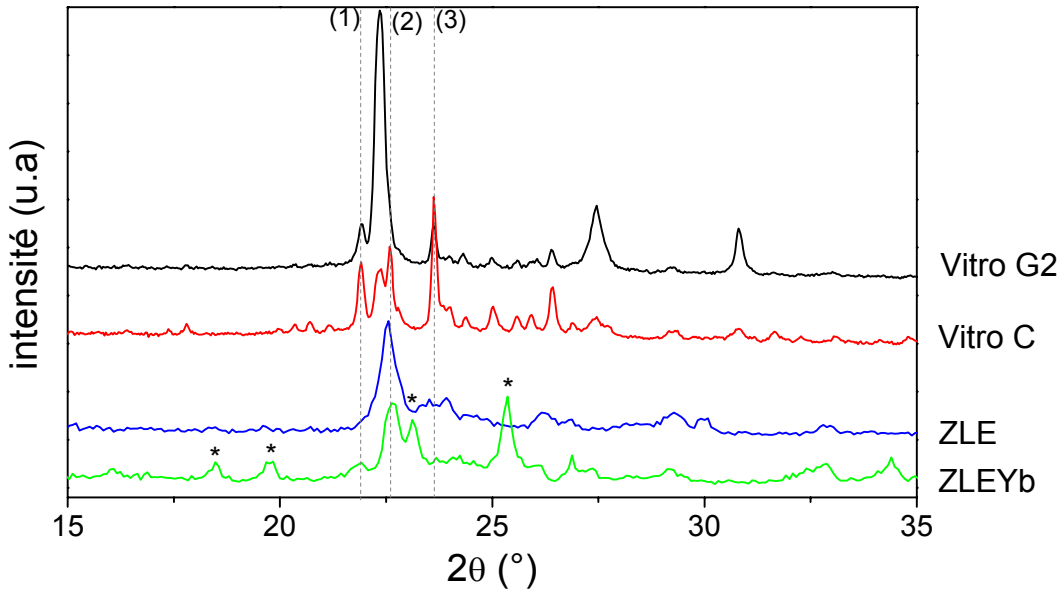


Figure 37 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des guides ZLE57, ZLEYB15 traités 20min à 470°C ainsi que des vitrocéramiques Vitro C et Vitro G2.

Néanmoins, nous avons obtenu, une seule fois, sur un guide d'onde ZLE traité thermiquement un diagramme de diffraction de RX proche de la phase X (**Figure 38**). Il apparaît donc que de nombreuses phases peuvent cristalliser à partir des verres ZELAG, comme le montrent les études de A. Montéville [27] et P. A Santa-Cruz [28]. Ainsi, selon la composition du guide d'onde vitrocéramisé nous pouvons obtenir différents types de phase.

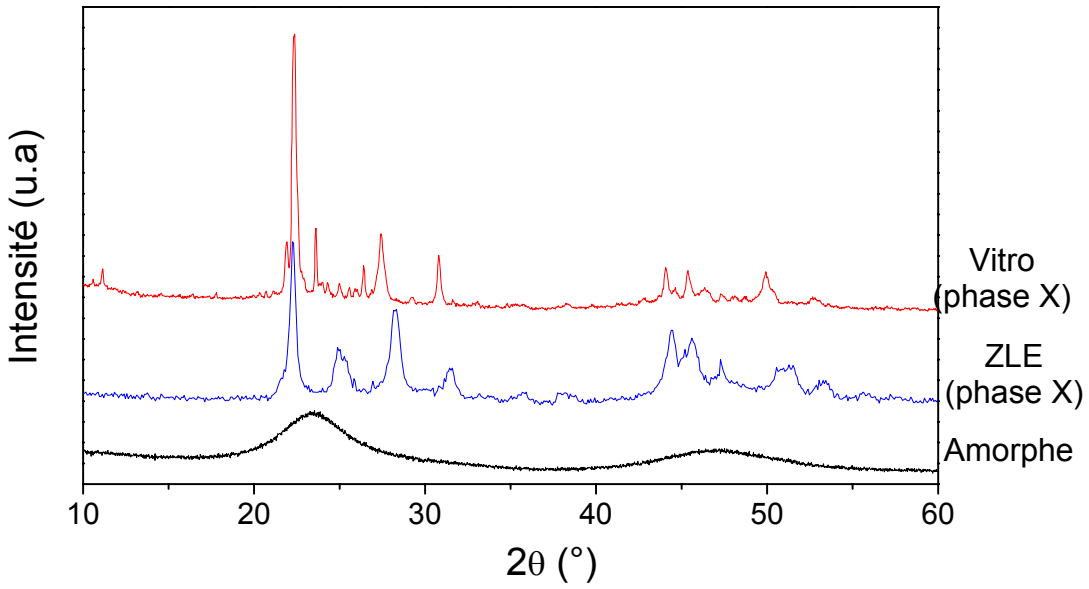


Figure 38 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X d'un guide ZLE et d'une vitrocéramique cristallisant dans la phase X.

1.3) Etude IR des films amorphes et traités thermiquement

Afin de contrôler la stabilité des films vis-à-vis de l'eau atmosphérique, les guides ZLE57 et ZLEYb15 ont été analysés par FTIR avec et sans traitement thermique. Les spectres des dépôts avant et après traitement thermique sont présentés sur la **Figure 39** et la **Figure 40**. Nous avons vérifié au préalable que les spectres des quatre guides issus de la même évaporation avant traitement thermique sont identiques (**Figure 39(a)** et **Figure 40(a)**). Pour les spectres après traitement, l'intensité de la bande à 1630 cm^{-1} caractéristique de la molécule d'eau diminue avec la température et disparaît presque totalement pour un traitement de 20min à 470°C. La bande large de stretching du groupement OH à 3400 cm^{-1} devient étroite avec son maximum à 3450cm^{-1}, consécutif de la cristallisation d'une phase hydroxylée.

La seule différence que nous pouvons noter par rapport à l'étude faite sur les guides est la diminution de largeur de bande à 3400 cm^{-1} après traitement thermique qui s'accompagne d'une très forte augmentation de l'absorption.

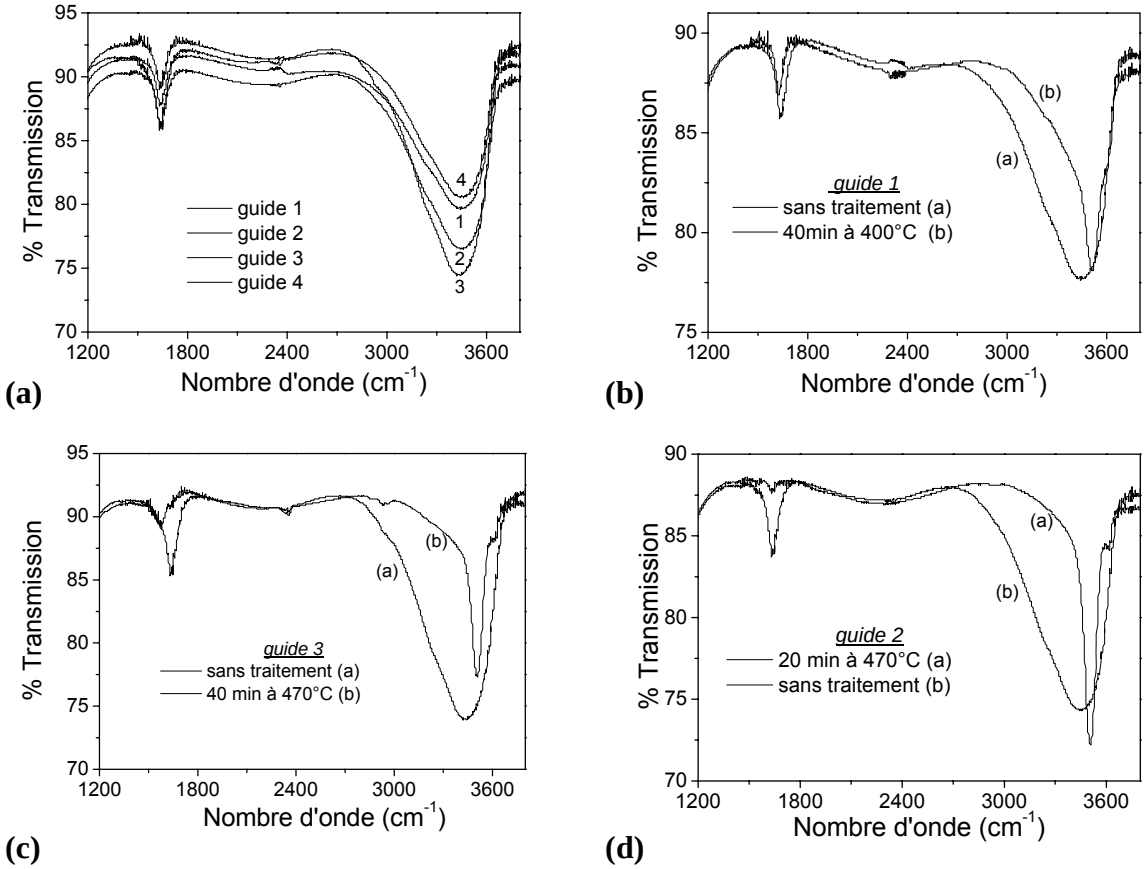


Figure 39 : Spectres IR des films ZLE57 avant traitement **(a)** et après traitement thermique **(b)** 40min à 400°C, **(c)** 40min à 470°C, **(d)** 20min à 470°C.

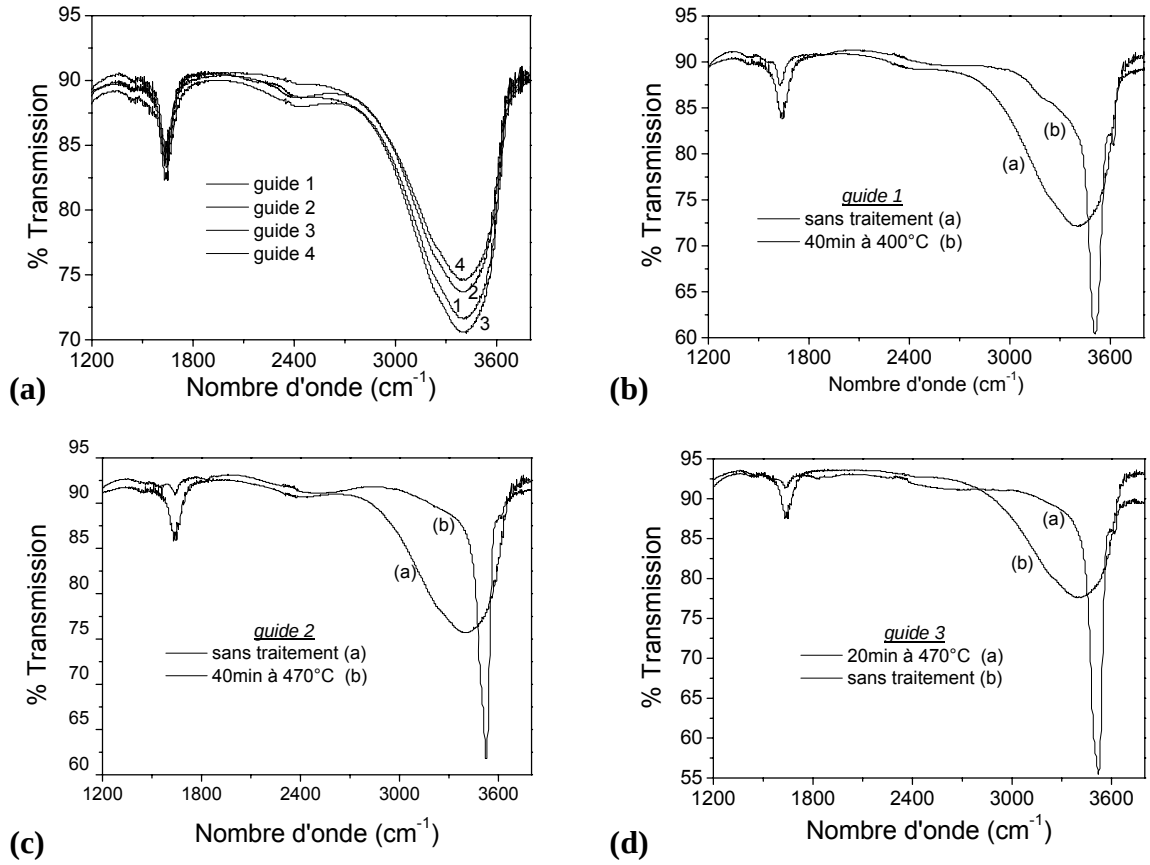


Figure 40 *:* Spectres IR des films ZLEYb15 avant **(a)** et après traitement thermique **(b)** 40min à 400°C, **(c)** 40min à 470°C, **(d)** 20min à 470°C

Finalement, nous pouvons dire qu'un traitement thermique de 470°C sous vide permet d'éliminer les molécules d'eau présentes dans les dépôts mais les OH semblent toujours présents.

2) Films déposés à T ≥ Tg

2.1) Logistique du traitement thermique

Les films sont obtenus par chauffage à haute fréquence du porte-échantillon et les traitements thermiques sont effectués in situ sans que l'échantillon ne soit en contact avec l'eau atmosphérique. Malheureusement, nous sommes dans l'impossibilité de donner précisément les températures de dépôt et de traitements thermiques. En effet, la mesure par un thermocouple sous-estime la température largement tandis que l'utilisation d'un pyromètre la

sur-estime. Cette grande imprécision sur la mesure de température de dépôt nous a confronté à deux situations :

- l'obtention de films amorphes, déposés à une température proche de la Tg, que nous vitrocéramisons par la suite,

- l'obtention de films vitrocéramisés, déposés à une température bien supérieure à la Tg, qui ne passent pas par une phase amorphe mais cristallisent directement.

Les compositions des guides, les températures de dépôts et de traitements thermiques sont récapitulées dans le **Tableau 14**.

	composition (mol%)			température de dépôt	traitement thermique
	ZrF_4	ErF_3	LaF_3		
ZLE58	45	14	41	>> Tg	-
ZLE64	52	12	36	≥ Tg	-
ZLE64T				≥ Tg	>> Tg

Tableau 14 *:* Composition des guides vitrocéramisés, températures de dépôt et de traitement thermique

2.2) Etude par diffraction RX des films traités thermiquement

Dans le cas d'un film déposé proche de la Tg puis traité thermiquement, nous enregistrons un diagramme de diffraction des rayons X différent de celui de vitrocéramiques cristallisant dans les phases X ou α-$LaZr_3F_{15}$ (**Figure 41**). Nous dirons que le guide ZLE 64T cristallise dans le ternaire ZrF_4-LaF_3-ErF_3.

L'existence d'orientation préférentielle dans le cas des films et les différences de composition entre film et massif peuvent expliquer les différences d'intensités et les décalages de certains pics de diffraction.

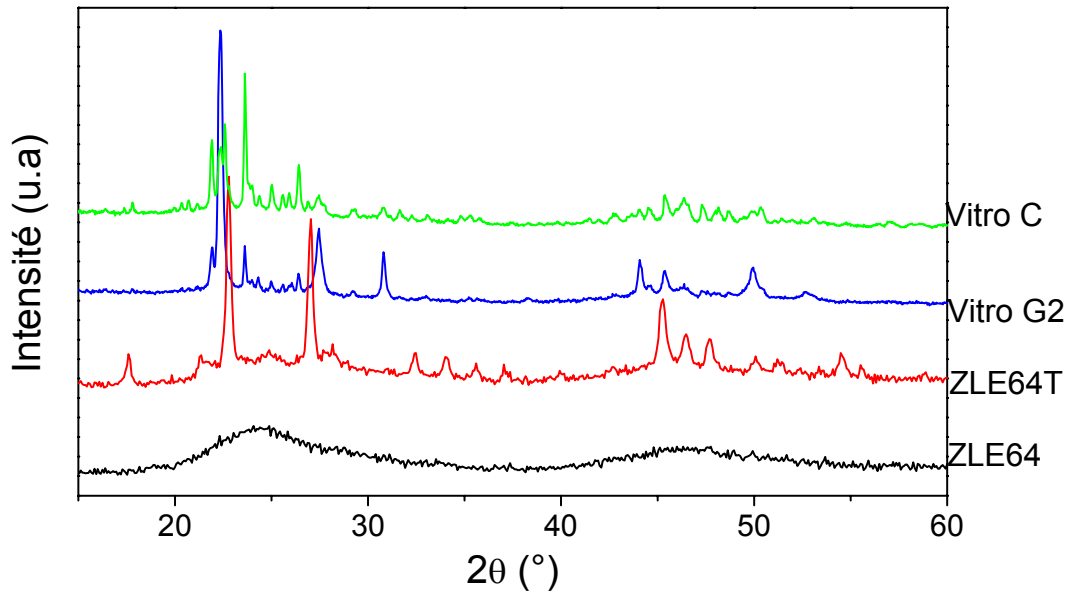


Figure 41 : Superposition des diagrammes de diffraction RX des vitrocéramiques Vitro C et Vitro G2 et du film ZLE 64 avant et après traitement thermique.

Dans le cas d'un film déposé à une température très supérieure à la Tg, nous obtenons directement la cristallisation du composé $La_{0,7}Er_{0,3}F_3$ (fiche PDF 04-006-9851), comme l'indique la **Figure 42**.

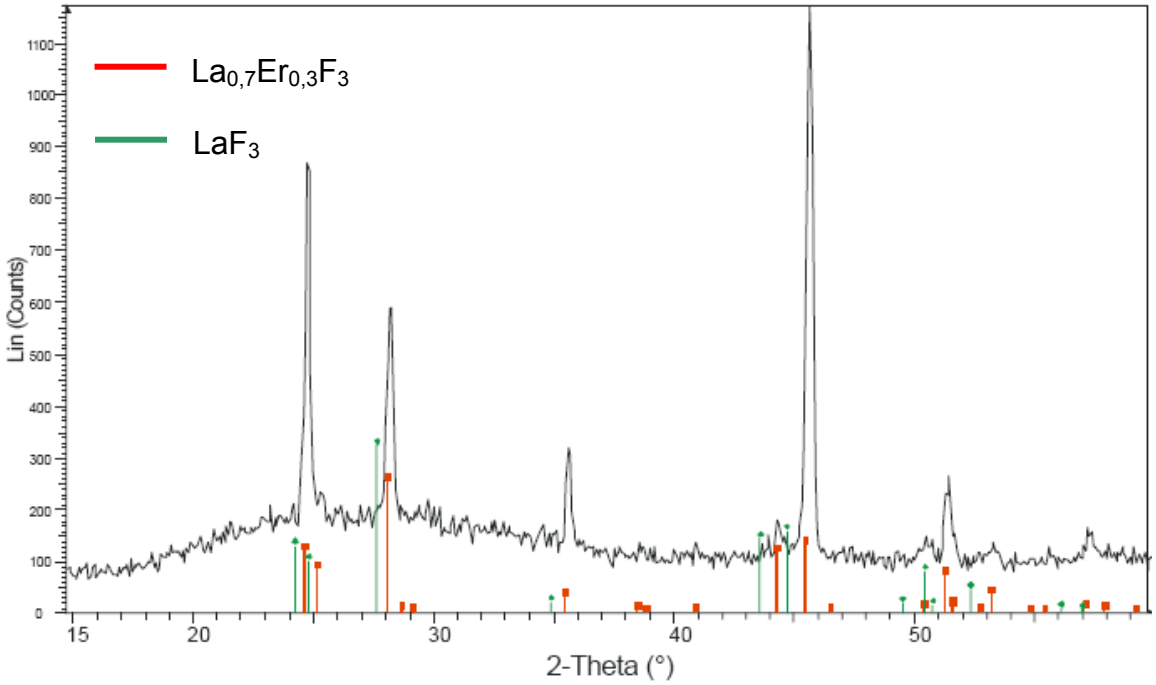


Figure 42 : Diagramme de diffraction des rayons X du film ZLE 58

2.3) Etude IR des films amorphes et traités thermiquement

Tous les films déposés à T ≥ Tg, qu'ils soient amorphes, amorphes puis vitrocéramisés ou directement vitrocéramisés dans le binaire $xLaF_3$-(1-x)ErF_3, présente un spectre FTIR sans les deux bandes relatives à OH et H_2O (**Figure 43**).

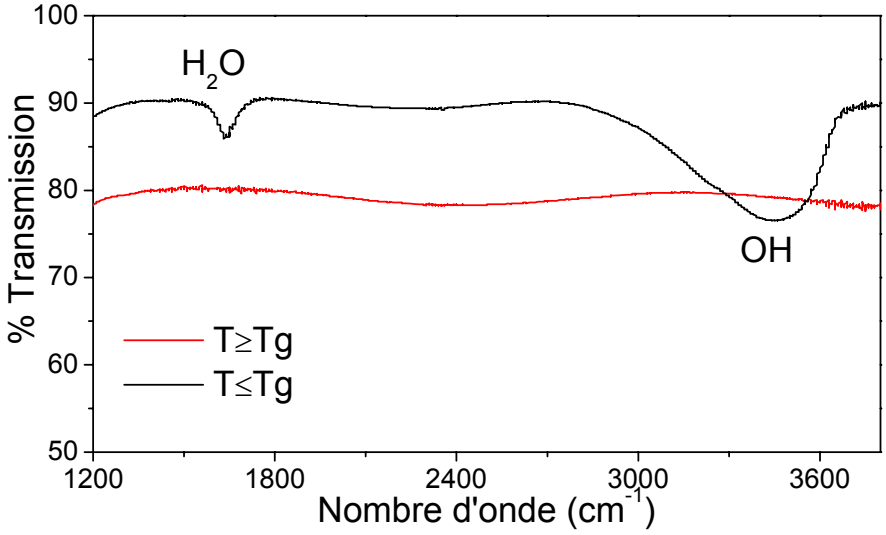


Figure 43 : Spectres FTIR d'un film hydrolysé (T≤Tg) et non-hydrolysé (T≥Tg).

2.4) Etude par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le film déposé est gratté avec une pointe diamantée et le produit ainsi prélevé est broyé dans un mortier en agate en présence d'éthanol absolu. Une goutte de la solution obtenue est déposée sur une grille de cuivre membranée.

2.4.1) Dépôts cristallisant dans le ternaire ZrF_4-LaF_3-ErF_3

L'imagerie électronique haute résolution avec diaphragme de contraste permet d'observer des cristaux de taille inférieure à 5nm, caractérisés par la présence de franges régulières au milieu d'une matrice amorphe (**Figure 44** et **Figure 45**). Sur les images suivantes, ces nanocristaux apparaissent gris foncé dans la matrice plus claire. Ils sont regroupés en paquets mais restent séparés les uns des autres. Compte tenu de la taille des cristaux, il n'a pas été possible de réaliser une étude par diffraction électronique ni une étude quantitative.

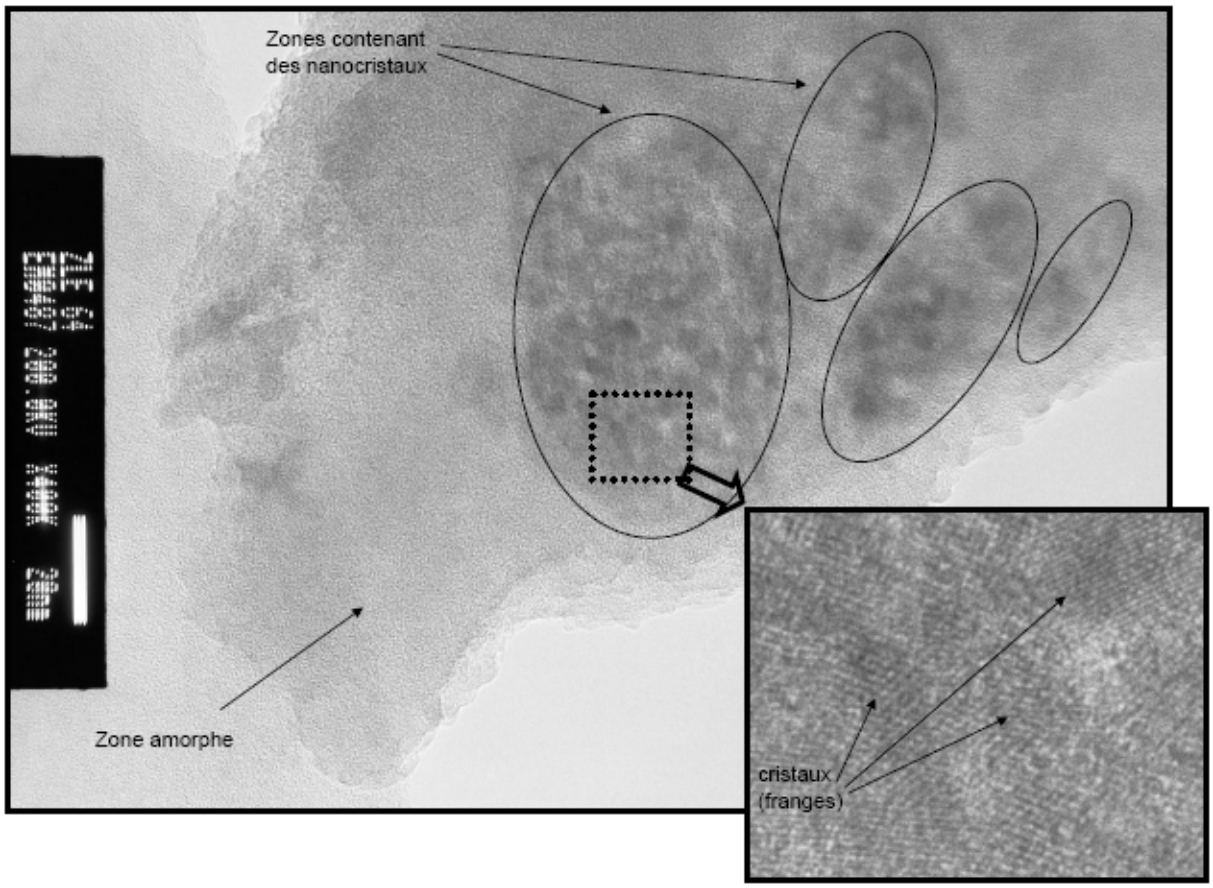


Figure 44 : Image haute résolution de cristaux dans une matrice amorphe du dépôt ZLE64 recristallisé

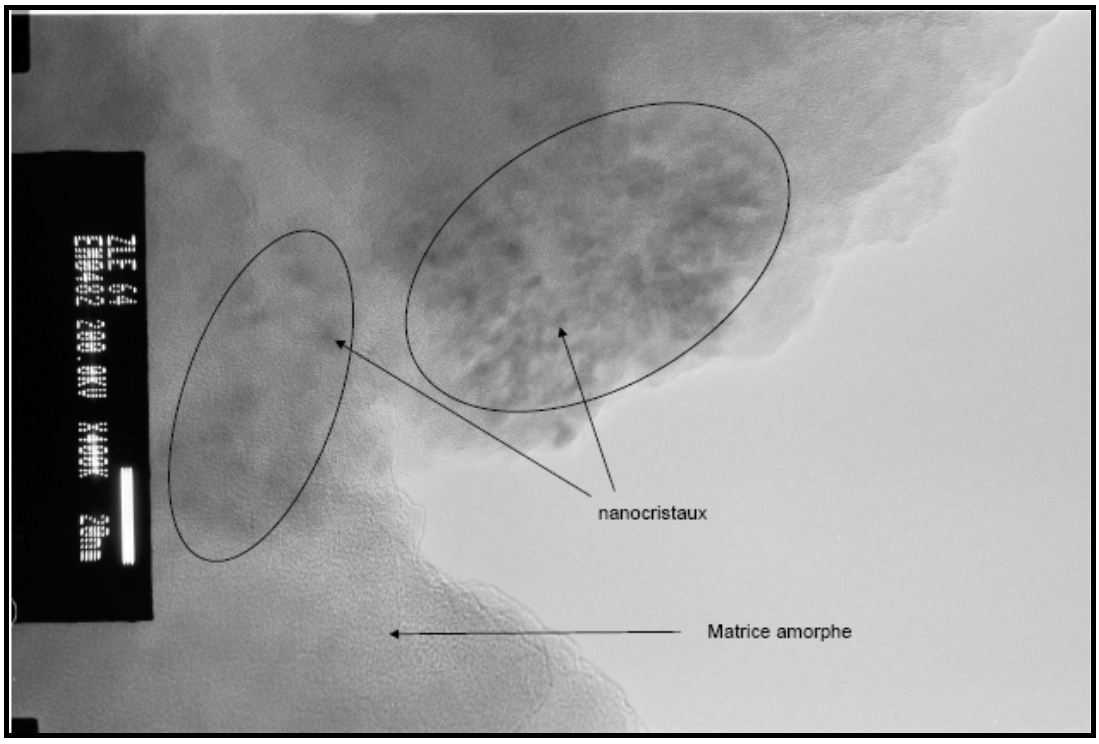


Figure 45 : Image haute résolution de cristaux dans une matrice amorphe.

2.4.2) Dépôts cristallisant dans le binaire $xLaF_3$-$(1-x)ErF_3$

L'échantillon ZLE58 est constitué de régions cristallisées de dimensions inférieures à 50 nm et de zones amorphes. Une étude de diffraction en aire sélectionnée a pu être réalisée : d_{hkl} = 4,6 ; 3,6 ; 3,2 ; 3,0 ; 2,5 ; 2,0 ; 1,7 ; 1,6 ; 1,4 (Å). Distances inter-réticulaires correspondant à LaF_3. Les images haute résolution obtenue sont présentées sur la **Figure 46** et **Figure 47**.

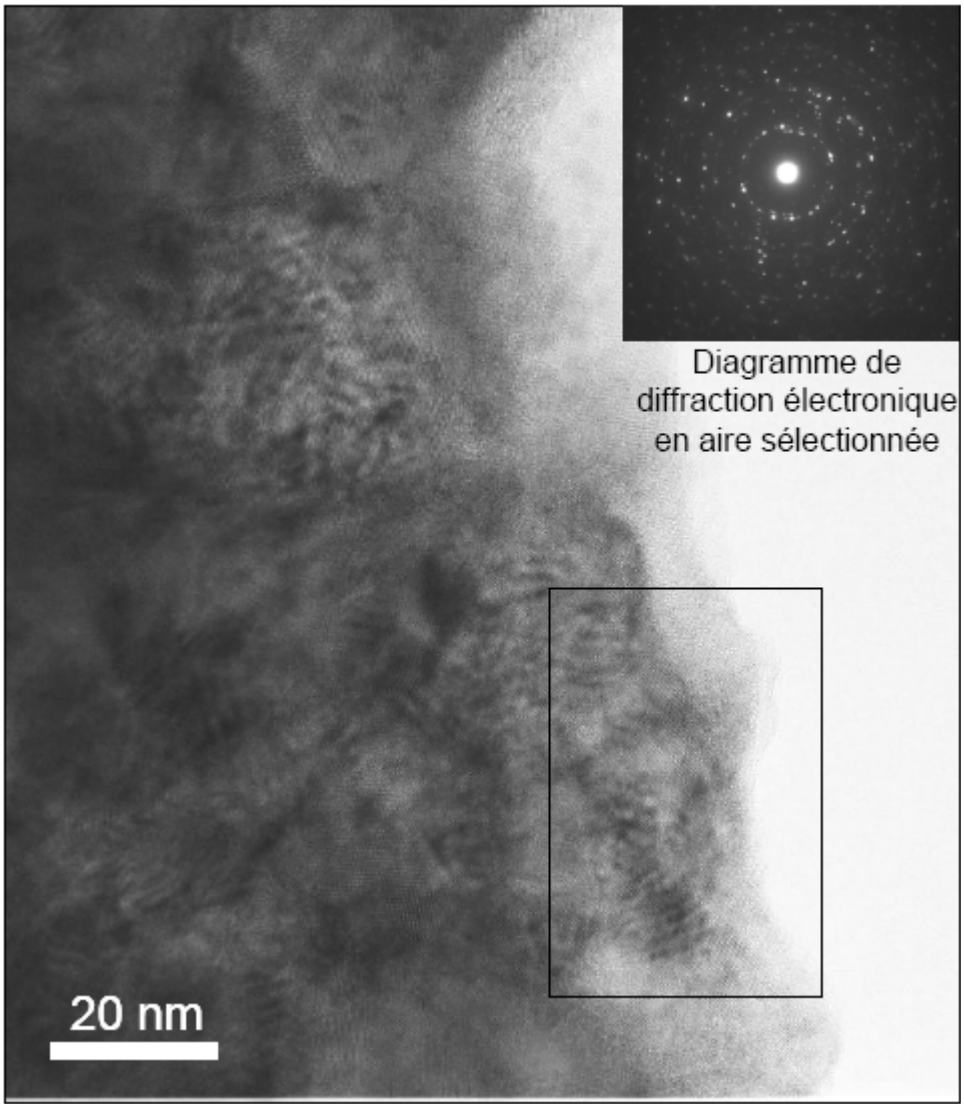


Figure 46 : Image haute résolution de cristaux dans une matrice amorphe et diagramme de diffraction en aire sélectionnée.

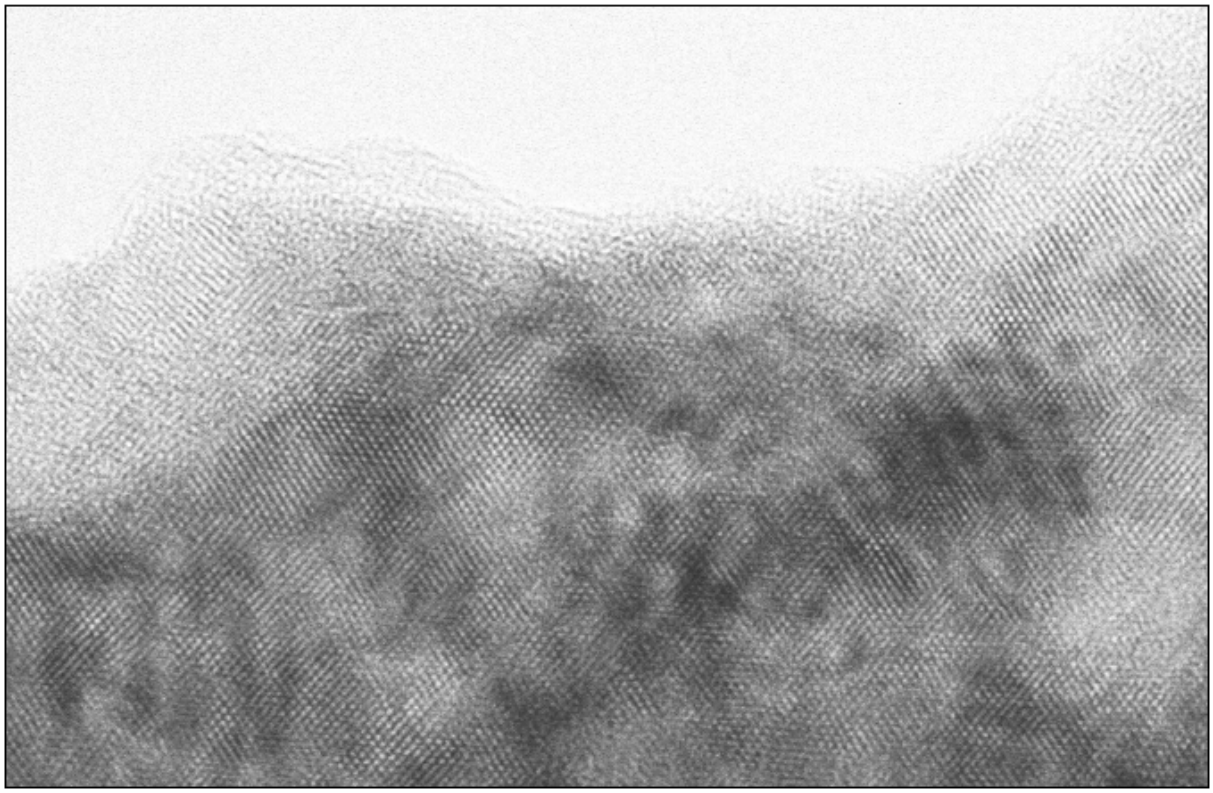


Figure 47 : Zoom de la partie encadrée sur l'image haute résolution de la Figure 46.

II.4) Conclusion

La méthode de dépôt physique en phase vapeur (*PVD*) dans une configuration de co-évaporation nous a permis de synthétiser des guides d'ondes ZLE et ZLEYb stabilisés par AlF_3 et GaF_3. Nous avons mis en évidence la forte influence de la température du substrat sur la qualité des films déposés et qu'un chauffage à $T \geq Tg$ était indispensable afin d'obtenir des couches minces insensibles à l'hydrolyse atmosphérique. Cependant une température de dépôt trop élevée provoque la cristallisation d'une phase du type $La_{1-x}Er_xF_3$, sans passer par la formation d'un film vitreux.

La vitrocéramisation des films vitreux permet d'obtenir des nanocristaux de taille inférieure à 5nm dans une matrice vitreuse, avec une structure ‘‘en éponge’’ caractéristique d'une vitrocéramique obtenue par décomposition spinodale. Les phases issues de la cristallisation ne correspondent pas en général à la phase X identifiée dans les vitrocéramiques massives.

[1] H. Poignant, J. Le Mellot, Y. Bossis, Mater. Sci. Forum 5 (1985) 79.

[2] C. Jacoboni, B. Boulard, P. Baniel, H. Poignant, Mater. Sci. Forum 19 et 20 (1987) 253.

[3] C. Jacoboni, O. Perrot, B. Boulard, J. Non-Cryst. Solids 184 (1995) 184-189.

[4] Y. Gao, O. Perrot, B. Boulard, J-M. Broquin, R. Rimet, C. Jacoboni, J. Non-Cryst. Solids 213 et 214 (1997) 137-140.

[5] E. Lebrasseur, B. Jacquier, M-C. Marco de Lucas, E. Josse, J-L. Adam, G. Fonteneau, J. Lucas, Y. Gao, B. Boulard, C. Jacoboni, J-E. Broquin, R. Rimet, J. Alloys Comp. 275-277 (1998) 716-720.

[6] Y. Gao, B. Boulard, M. Lemiti, R. Rimet, P. Loeffler, H. Poignant, J. Non-Cryst. Solids 256 et 257 (1997) 183-188.

[7] Y. Gao, B. Boulard, M. Couchaud, I. Vasilief, S. Guy, C. Duverger, B. Jacquier, Opt. Mater. 28 (2006) 195-199.

[8] L. I. Maissel, M. H. Francombe, Gordon and Brend Science Publisher 6 (1973).

[9] Handbook of Chemistry and Physics, 79th Edition (1998-1999), 4-98.

[10] Thermodynamics properties of 65 elements – their oxides, halides, carbides, and nitrides, C. E. Wicks and F. E. Block, bulletin 605 Bureau of Mines (1963), 141.

[11] Grande and S. Julsrud, Mat. Sci. Forum 32-33 (1988) 643-648.

[12] R. A. Kent, proceeding of the Conference on Nuclear Applied non fissionable Ceramics, (1966) 249-255.

[13] T. Petzel, V. Marx, J. Potthast,. T. Ahnen, Thermochim. Acta 194 (1993) 319.

[14] O. Perrot, Thèse de doctorat, Université du Maine (1994).

[15] Handbook of Chemistry and Physics, 79th Edition 1998-1999, 12-14.

[16] R. H. Nafziger, R. L. Lincoln, N. Riazance, J. Inorg. Nucl. Chem. 35 [2] (1973) 421-426.

[17] O. Perrot, B. Boulard, C. Jacoboni, J. Non-Cryst. Solids 161 (1993) 23-26.

[18] Pression de vapeur de GaF_3 entre 805 et 940K : log(P mmHg) = -12784/T(K)+12,596

[19] Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition, CRC Press Inc. (1984), E386.

[20] Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition, CRC Press Inc. (1984), D186-187.

[21] U. Kaiser, N. Kaiser, P. Weiβbrodt, U. Maderman, E. Hacker, H. Müller, Thin Film Solids 217 (1992) 7-16.

[22] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition Processing (1998).

[23] M. C. Gonçalvez, R. Almeida, J. Non-Cryst. Solids, 194 (1996) 180-190.

[24] B. Boulard, O. Péron, A. Chiasera, M. Ferrari, Y. Jestin, Proc. of SPIE Vol. 6183 61831L-1 (2006) 369-376.

[25] C. C. Chultz, L. J. B. Vacha, C. T. Moynihan, B. B. Harbison, K. Cadien, R. Mossadegh, Material Science Forum, 19-20 (1987) 343-352.

[26] M. Rolin, M. Clausier, Rev. Int. Hautes. Temp. Refract. 4[1] (1967) 39-47.

[27] A. Montéville, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1 (2000).

[28] P. A. Santa-Cruz, Thèse de doctorat, Université Paris XI (1995).

Chapitre III :

CARACTERISATIONS OPTIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

CHAPITRE III : CARACTERISATIONS OPTIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

III.1) Généralités

1) Définitions

1.1) Les ions de Terres Rares

On nomme sous le terme de Terres Rares (ou Lanthanides), les 15 éléments de la classification périodique ayant un numéro atomique compris entre Z=57 et Z=71 (du Lanthane au Lutécium) auquel on ajoute du fait de ces propriétés chimiques voisines l'Yttrium. On distingue au sein de cette série, les terres cériques (''grosses'' terres rares) allant du Lanthane au Gadolinium et les terres yttriques (''petites'' terres rares).

La configuration électronique des Terres Rares est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par l'addition d'un électron dans la couche profonde 4f. Leur configuration fondamentale s'écrit : $[Xe]\ 4f^n5d^m6s^2$. L'ionisation des atomes de terres rares produit généralement des ions trivalents dont la configuration électronique s'écrit : $[Xe]\ 5d^m4f^n$ (avec n = 0 pour le lanthane et n = 14 pour le Lutécium et m = 0 ou 1).

Les ions de terres rares dont les transitions optiques ont lieu entre les différents niveaux d'énergie de la configuration 4f (**Figure 1)** se caractérisent par :

- de nombreuses transitions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet
- des bandes d'émission et d'absorption étroites
- des niveaux d'énergie avec des durées de vie longues.

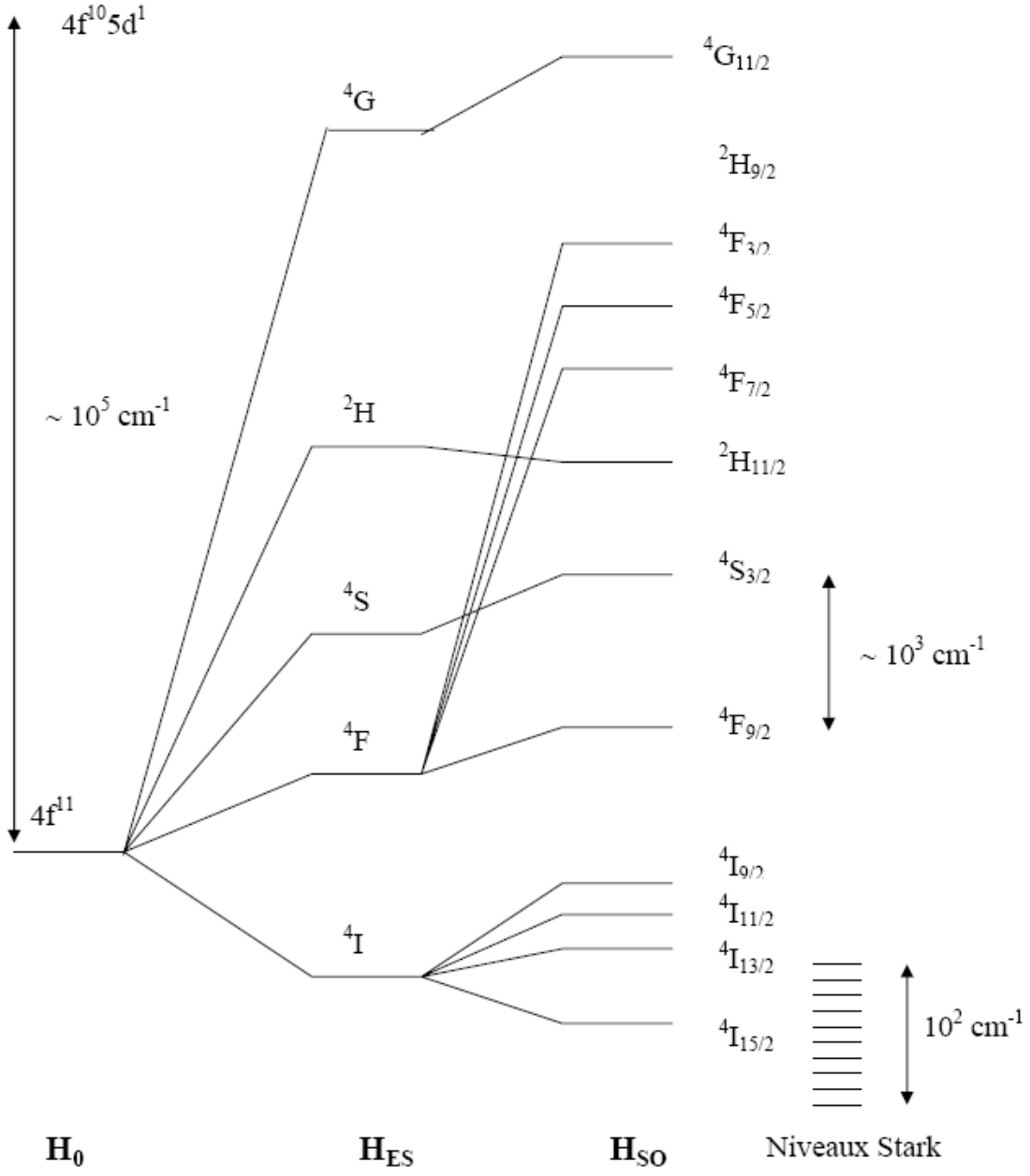


Figure 1 : Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion de terre rare Er^{3+}

Chaque ion de terre rare est caractérisé par son diagramme d'énergie comme celui de l'ion erbium présenté sur la **Figure 1**. Il se construit en considérant que chaque niveau d'énergie, correspondant à une configuration électronique particulière de la couche 4f, est désigné par un terme spectroscopique noté $^{2S+1}L_J$ (notation de Russel-Saunders).

avec S : le moment résultant des couplages entre spins

L : le moment résultant des couplages entre orbitales (L = S, P, D, F, G…)

J : le moment résultant cinétique total (J = L+S)

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer la position des niveaux d'énergie en appliquant l'opérateur Hamiltonien à la fonction d'onde de la façon suivante :

$$H\Psi = E \times \Psi \qquad (3.\ 1)$$

et $$H = H_0 + H_{E-S} + H_{S-O} \qquad (3.\ 2)$$

avec H_0 : l'Hamiltonien d'ordre zéro (ou de configuration) qui permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques.

H_{E-S} : l'Hamiltonien rendant compte de l'interaction inter-électronique et lève la dégénérescence des niveaux énergétiques 4f en termes spectroscopiques notés ^{2S+1}L.

H_{S-O} : l'Hamiltonien caractéristique du couplage spin-orbite levant la dégénérescence des niveaux ^{2S+1}L en J niveaux avec $|L-S| \leq J \leq |L+S|$.

D'une manière générale, lorsqu'un ion est introduit dans une matrice vitreuse ou cristalline, il est soumis au champ cristallin créé par les atomes de la matrice sur ses électrons 4f. Cette faible perturbation permet une levée partielle de la dégénérescence des niveaux J en Mj sous niveaux appelés sous niveaux Stark. Le nombre de sous-niveaux Stark résultant du champ cristallin est fonction de la symétrie du site dans lequel se trouve l'ion de terre rare.

1.2) Les transitions électroniques

Il existe dans les matériaux dopés aux ions de terre rare deux types de transitions électroniques : les transitions radiatives et non radiatives.

De nombreux travaux théoriques effectués par Judd et Ofelt [1,2] ont été menés afin d'interpréter les spectres de fluorescence et d'absorption de ces ions.

1.2.1) L'absorption – sections efficaces d'absorption

Soit un rayonnement électromagnétique d'énergie $E = h\nu$, traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terre rare ; un ion peut absorber un photon et faire passer ses électrons d'un niveau fondamental E_1 vers un niveau excité E_2, l'écart énergétique E_1-E_2 correspondant à l'énergie E du photon (**Figure 2**) ; N_1 représente la population du niveau fondamental et N_2 la population du niveau excité.

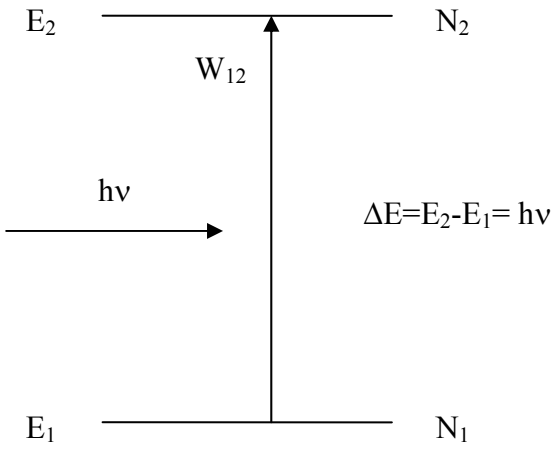


Figure 2 : Processus d'absorption

On peut alors écrire la variation de population des niveaux suivant la relation [3] :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} \times \rho(\nu) \times N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \qquad (3.\ 3)$$

avec B_{12} le coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'absorption spontanée par unité de temps et ρ(ν) la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident. On définit la probabilité de transition W_{12} en s^{-1} telle que :

$$W_{12} = B_{12} \times \rho(\nu) \qquad (3.\ 4)$$

W_{12} peut aussi s'écrire en fonction de la section efficace d'absorption σ_{abs} et de l'intensité du faisceau incident I :

$$W_{12} = \frac{\sigma_{abs}(\nu) \times I}{h\nu} \qquad (3.\ 5)$$

Plus généralement, la section efficace d'absorption σ_{Abs} est obtenue à partir de la densité optique (DO) du matériau de la façon suivante :

$$\sigma_{Abs} = \frac{2,3DO}{N_0 \times l} \qquad (3.\ 6)$$

avec l : l'épaisseur du matériau (cm)

DO : la densité optique définie par $DO = \log\frac{I_0}{I} = \frac{\alpha \times l}{\ln 10} = \frac{\sigma_{Abs} \times N_0 \times l}{2,3}$

α : le coefficient d'absorption

N_0 : la concentration en ions de terre rare RE (ions.cm^{-3}) définie par :

$$N_0 = \frac{[RE\ mol\%] \times \rho \times N_a}{M}$$

et ρ : la densité mesurée du matériau (g.cm^{-3})

M : la masse molaire du matériau (g.mol^{-1})

N_a : le nombre d'Avogadro

Une fois dans son état excité, l'électron peut retrouver son état initial par deux processus : - radiatif

- non radiatif.

La probabilité totale de relaxation W_T d'un état excité i vers un état quelconque j est donnée par la somme des probabilités de relaxation radiative A_{ij} et non radiative $W_{NR\ ij}$:

$$W_T = \sum_j (A_{ij} + W_{NRij}) \qquad (3.\ 7)$$

La probabilité de relaxation W_T est inversement proportionnelle à la constante de temps du déclin de fluorescence ou durée de vie moyenne τ selon la relation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} = W_T \qquad (3.\ 8)$$

1.2.2) Les transitions radiatives

Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, les ions de terre rare reviennent spontanément dans leur état d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière ; c'est le phénomène d'émission spontanée. La variation de population des ions entre les niveaux d'énergie E_1 et E_2 peut s'écrire :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21} \times N_2 = -\frac{dN_2}{dt} \qquad \text{avec} \quad A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \qquad (3.\ 9)$$

A_{21} est le coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps. Il s'exprime en s^{-1} et est inversement proportionnel à la durée de vie radiative τ_{rad} du niveau d'énergie E_2.

S'il y a plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau excité E_m, les ions peuvent alors effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux. On peut ainsi

définir pour chacune de ces transitions une probabilité d'émission spontanée A_{mj}. La probabilité totale de désexcitation est la somme de toutes ces probabilités, et la durée de vie radiative est :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \qquad (3.\ 10)$$

1.2.3) Les transitions non radiatives

Lorsqu'un ion se désexcite de façon non radiative, l'énergie de la transition peut être transférée à un autre ion de terre rare ou à la matrice. Cette énergie est alors absorbée par les vibrations des liaisons entre les atomes présents dans le milieu. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte.

La probabilité de relaxation non radiative $W_{NR\ ij}$ est principalement liée à la relaxation multiphonon [4] et aux transferts d'énergie. Comme pour les processus radiatifs, on peut caractériser cette probabilité de transition en fonction de la différence d'énergie ΔE et du nombre de phonons p de la matrice concernés tel que :

$$W_{NR}^{p}(T) = W_{NR}^{p}(0) \times \left(1 + \frac{1}{\exp(\frac{\Delta E}{kT}) - 1} \right)^{p} \qquad (3.\ 11)$$

avec $W_{NR}^{p}(0)$ la probabilité de transition à 0 K telle que :

$$W_{NR}^{p}(0) = \beta_{el} \times \exp\left[-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{\max}) \right] \qquad (3.\ 12)$$

β_{el} et α sont deux paramètres expérimentaux que l'ont peut trouver dans la littérature pour différentes matrices vitreuses [5] et $\hbar\omega_{\max}$ est l'énergie maximale des phonons du matériau considéré. L'énergie de phonon d'un système correspond à l'énergie de réseau la plus élevée dans la matrice. On peut remarquer que la probabilité de transition non radiative décroît avec la différence d'énergie ΔE. Lorsque cette différence est telle que le nombre de phonons p nécessaire à la transition est inférieur à 4, la probabilité de transition non radiative entre en compétition avec le processus radiatif.

La probabilité de transition non radiative croît avec la température et conduit donc à une diminution de la durée de vie d'après l'équation (3.11). Pour des niveaux d'énergie dont

l'écart ΔE est proche de kT, on a un peuplement thermique des niveaux à haute énergie ; ce phénomène est fréquent entre les composantes Stark d'un même niveau électronique. A température ambiante, on peut considérer que kT = 200 cm^{-1}.

1.2.4) Les transferts d'énergie

Nous avons vu que la probabilité de transition non radiative est liée aux relaxations multiphonon et aux transferts d'énergie entre les différents ions. Ces mécanismes d'interaction entre ions voisins sont fonction de la distance inter-ionique qui diminue avec l'augmentation de la concentration. Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un ion accepteur sans émission radiative. Ce transfert d'énergie peut s'effectuer entre ions identiques ou non. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [6].

- Transfert d'énergie résonant

Dans ce cas, on considère que les deux ions proches voisins présentent des niveaux d'énergie identiques. L'ion donneur D dans son état excité va relaxer vers son état fondamental, ou un niveau inférieur. L'ion accepteur A va alors absorber l'énergie libérée et ainsi passer de son niveau fondamental vers un de ses niveaux excités (**Figure 3** et **Figure 4**). Cette énergie peut être transférée entre ions de terre rare de proche en proche, jusqu'à la rencontre d'une impureté ; l'énergie est alors perdue souvent sous forme de chaleur et ne conduit pas à une émission de photons : on parle alors de *quenching*. Ce phénomène peut apparaître également lorsque la concentration en ions actifs augmente. La distance entre ces ions diminue et l'énergie peut être transférée de façon résonante d'un ion excité vers un ion non-excité. Ceci entraîne l'annihilation des transitions radiatives [7]. Dans le cas du quenching de concentration, la diminution de la durée de vie s'exprime alors par [8]:

$$\tau_{mes} = \frac{\tau_0}{1 + \frac{9}{2\pi}\left(\frac{N}{N_0}\right)^2} \qquad (3.\ 13)$$

avec τ_0 : la durée de vie mesurée à faible concentration

N_0 : la concentration critique pour laquelle les probabilités de quenching et d'émission d'un photon sont égales.

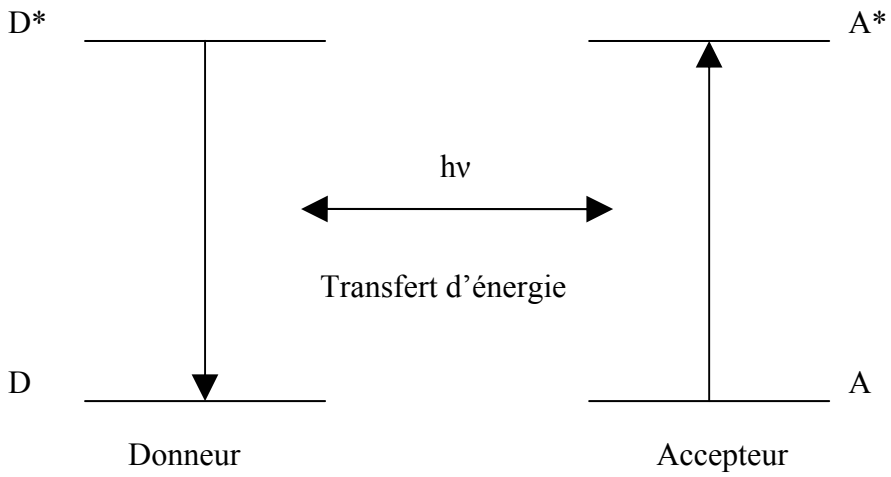


Figure 3 : Transfert d'énergie résonant avec retour à l'état fondamental

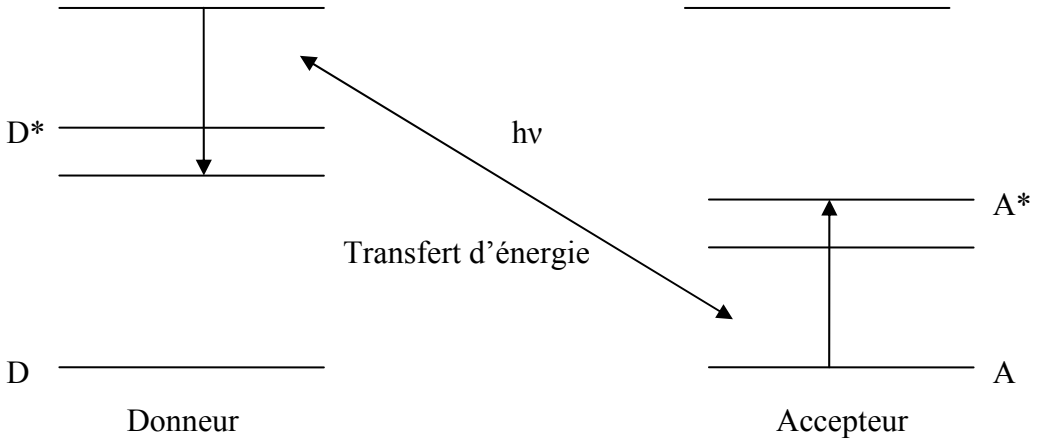


Figure 4 : Transfert d'énergie résonant quelconque

Un autre phénomène énergétique appelé *trapping* ou piégeage radiatif peut apparaître dans certains cas [7,8]. Il s'agit d'un transfert d'énergie résonant entre les ions émetteurs dont le résultat est une émission radiative à partir d'un niveau pour lequel la durée de vie mesurée τ_{mes} est supérieure à la durée de vie réelle τ_i du niveau :

$$\tau_{mes} = \tau_i (1 + \sigma \times N \times L) \qquad (3.\ 14)$$

avec : σ : la section efficace de la transition

L : la longueur moyenne d'absorption dans l'expérience

- Transfert d'énergie assisté de phonons

Dans certains cas, la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas identique. Le transfert d'énergie ne fait donc pas intervenir les mêmes états excités. Pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait contribution des phonons de la matrice, suivant que l'énergie de la transition D*→ D est supérieure ou inférieure à celle de la transition A→A* (**Figure 5** et **Figure 6**).

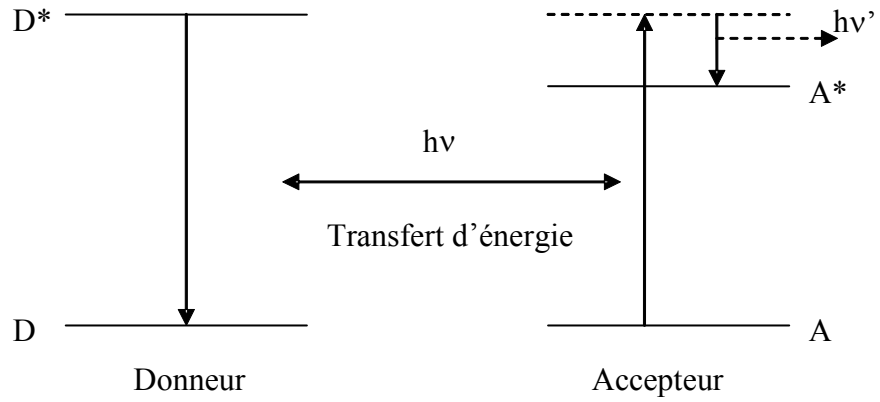


Figure 5 : Transfert assisté par émission de phonon

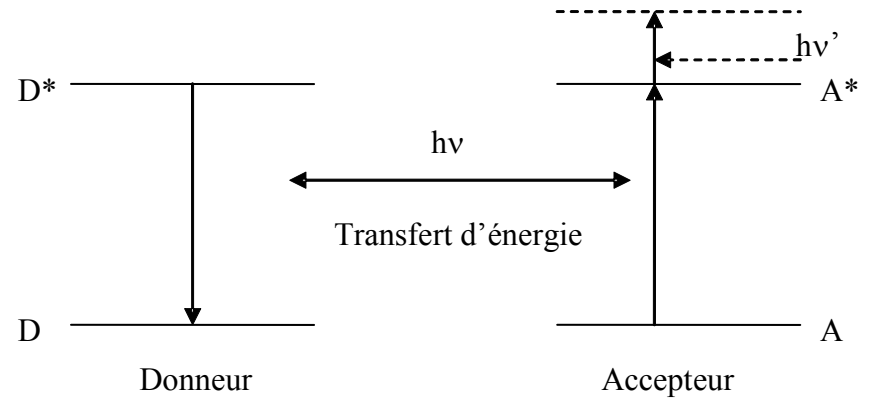


Figure 6 : Transfert assisté par absorption de phonon

- Transfert d'énergie par up-conversion

L'up-conversion est un processus dans lequel au moins deux transitions énergétiques successives de l'ion donneur (ou l'excitation par laser) font passer l'ion accepteur dans son état excité à une énergie multiple de celle du niveau donneur [9]. Dans le cas de deux transitions successives, un premier photon sert à atteindre le premier état excité A* (par transfert d'énergie résonant, par transfert d'énergie assisté de phonons ou par excitation laser),

puis un second photon fait passer l'ion de terre rare de l'état A* vers l'état A** (toujours par transfert d'énergie résonant, par transfert d'énergie assisté de phonons ou par excitation laser). Il est donc possible de produire dans certains cas une radiation visible à partir d'une radiation dans l'infrarouge par émission de la transition A** → A. Le processus d'up-conversion peut se dérouler soit par absorption de deux photons par un seul ion, également appelé absorption dans l'état excité, soit par relaxation croisée ente deux ions excités (**Figure 7**).

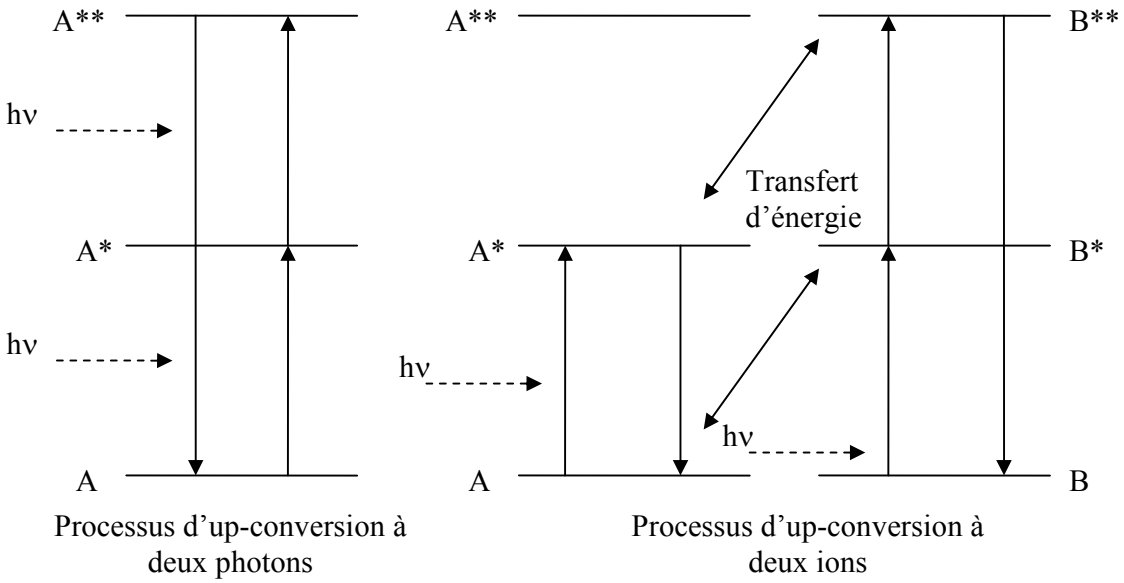


Figure 7 : Processus d'up-conversion

L'ensemble de ces différents transferts électroniques conduit à une expression de la durée de vie mesurée expérimentalement τ_{mes} de la forme :

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \left[\frac{1}{\tau_Q} + \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_{RM}} + \frac{1}{\tau_{TE}} \right] \qquad (3.\ 15)$$

avec τ_{rad} : la durée de vie radiative (en s)

τ_T , τ_Q: les contributions dues au *trapping* et au *quenching* (en s)

τ_{RM} : la contribution de relaxation multiphonon (en s)

τ_{TE} : la contribution des autres transferts d'énergie (en s)

et donc $$\frac{1}{\tau_{nrad}} = \left[\frac{1}{\tau_Q} + \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_{RM}} + \frac{1}{\tau_{TE}} \right] \qquad (3.\ 16)$$

τ_{nrad} correspondant à la durée de vie non radiative globale (en s) du système étudié.

1.3) Les verres fluorés

Les verres fluorés sont des matrices caractérisées par une grande solubilité des ions de terre rare et une faible énergie de phonon (580cm^{-1} pour la liaison Zr-F [10] contre 1120cm^{-1} pour Si-O [11]) qui conduit à des probabilités d'émissions non-radiatives limitées par rapport à la silice et ainsi à une fenêtre de transmission qui s'étend jusqu'à 6-7µm (**Figure 8**).

On a : $$p = \frac{E_1 - E_0}{E_{vibration}} \qquad (3.\ 17)$$

avec E_0 et E_1: les énergies du niveau fondamental et du 1er niveau énergétique excité

$E_{vibration}$: l'énergie de vibration ou énergie de phonon

p : le nombre de phonons nécessaires à la désexcitation non radiative

Soit pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+}, $p = \frac{6500(cm^{-1})}{580(cm^{-1})} \sim 11$

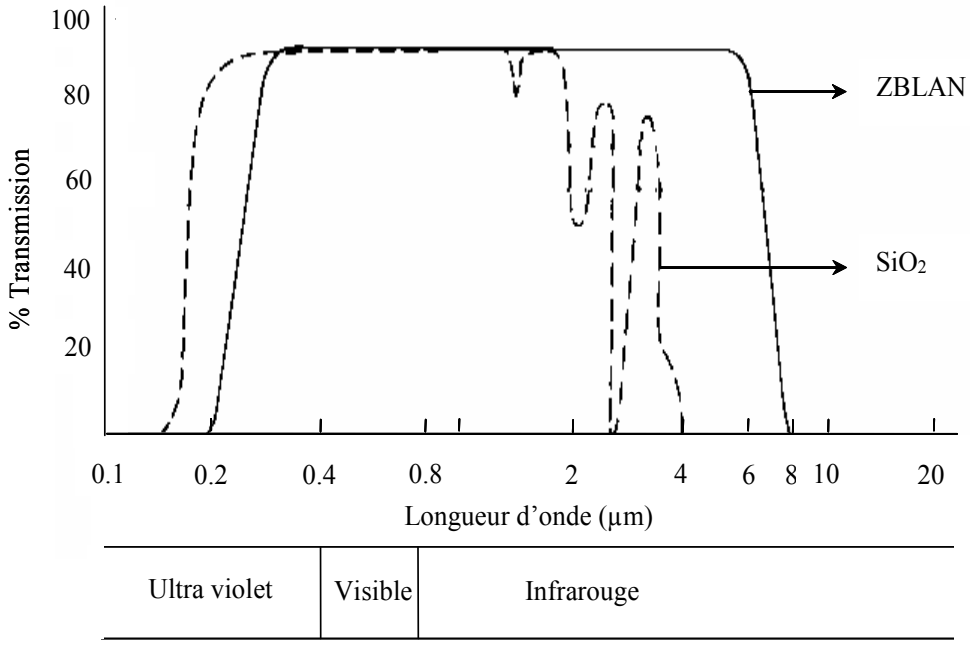


Figure 8 : Fenêtre de transparence de la silice et d'un verre fluoré de type ZBLAN

Ces caractéristiques font des matrices fluorées des matériaux d'un grand intérêt pour la réalisation de systèmes optiques et notamment pour la réalisation d'amplificateurs.

1.4) Quelques rappels d'optique

1.4.1) Indice de réfraction

Un milieu est caractérisé par son indice de réfraction $n = \frac{c}{V}$ qui correspond au rapport entre la célérité de la lumière dans le vide et V sa vitesse dans le milieu considéré. Une variation de cet indice sur le trajet d'un rayon lumineux va causer sa déviation, ou plutôt réfraction selon les lois de Snell-Descartes.

1.4.2) Phénomène de dispersion

La vitesse de la lumière dans le vide ne dépend pas de sa longueur d'onde. Mais dans certains milieux, elle peut en dépendre : c'est le phénomène de dispersion. Une onde sinusoïdale est caractérisée par sa fréquence ν ou sa pulsation $\omega = 2\pi\nu$ (en rad.s^{-1}), et par son vecteur d'onde de norme k = 2π/λ (en rad.m^{-1}), où λ est la longueur d'onde.

La variation de l'indice de réfraction d'un milieu transparent dans la lumière visible suit une loi dite de Cauchy :

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4} \qquad (3.\ 18)$$

La loi de Cauchy sera utilisée plus loin dans ce chapitre sous sa forme simplifiée $n(\lambda) = n_0 + \frac{a}{\lambda^2}$ dans la mesure où dans la gamme de longueur d'onde d'étude de 0,1 à 5µm le paramètre b est négligeable.

1.4.3) Propagation de la lumière dans un guide

Le principe de propagation de la lumière dans un guide peut être traité suivant deux approches différentes :

- l'optique géométrique avec la théorie des rayons ;
- l'optique ondulatoire décrite par les équations de Maxwell.

➢ **<u>La propagation de la lumière par l'optique géométrique :</u>**

La lumière se propage dans un guide d'onde par réflexion totale ou partielle sur les deux interfaces limitant la couche guidante lorsque l'indice de réfraction du guide d'onde n_g

est supérieur à celui du substrat (n_s) et de la couche supérieure (par exemple l'air avec $n_a = 1$) (**Figure 9**). La réflexion totale de la lumière régit par les lois de Snell-Descartes n'est possible que si les angles θ_s ou θ_a sont supérieurs à $\frac{\pi}{2}$:

$$n_s \sin\theta_s = n_g \sin\theta_m \quad (3.\ 19) \qquad n_a \sin\theta_a = n_g \sin\theta_m \quad (3.\ 20)$$

avec $\theta_m < \theta_s$ et $\theta_m < \theta_a$ lorsque respectivement $n_g > n_s$ et $n_g > n_a$

Ce postulat engendre donc l'existence d'une distribution angulaire discrète de guidage (θ_m) et implique un nombre limité de rayons prétendant à la propagation que l'on appelle modes guidés. Le nombre de modes guidés est d'autant plus important que la longueur d'onde est faible, que la couche guidante a une épaisseur importante et que la différence d'indice entre le guide et le substrat est grande.

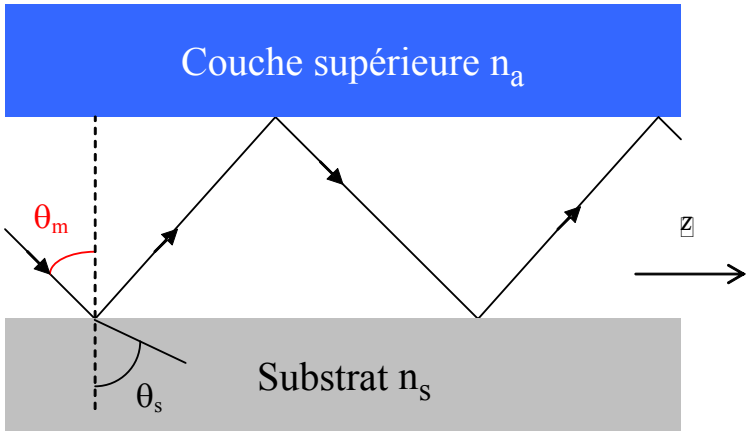


Figure 9 : Mode guidé suivant la direction z d'un guide d'onde planaire

En considérant le rayon lumineux comme une onde plane de vecteur $\vec{k}$, on obtient alors :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \times n_g = k_0 \times n_g = \frac{\omega}{V_g} \quad (3.\ 21)$$

avec λ et λ_0 : les longueurs d'onde dans le guide et dans le vide

k et k_0 : les vecteurs d'onde dans le guide et dans le vide

V_g : la vitesse de propagation dans le guide

ω : la pulsation de propagation du signal

Les angles d'inclinaison θ_m pour lesquels il y a guidage de la lumière, correspondent à un nombre de valeurs discrètes de la constante de propagation β_m définie par l'équation suivante:

$$\beta_m = \frac{\omega}{V_\varphi} = k_0 \times n_g \times \sin\theta_m \qquad (3.\ 22)$$

avec θ_m : l'angle de propagation du mode m

V_φ : la vitesse de phase du mode m

Par ailleurs, pour chaque angle θ_m, la constante de propagation normalisée, également nommée indice effectif du mode m est définie par :

$$n_{eff} = \frac{\beta_m}{k_0} = n_g \times \sin\theta_m \qquad (3.\ 23)$$

Afin de simplifier les choses, on dit souvent que l'indice effectif est d'une certaine façon l'indice que voit le mode.

- **<u>La propagation de la lumière par l'optique ondulatoire :</u>**

La lumière est une onde électromagnétique plane qui possède une composante de champ électrique de vecteur $\vec{E}$ (sa direction indique la polarisation de l'onde) et une composante de champ magnétique de vecteur $\vec{H}$. Ces deux vecteurs sont orthogonaux entre eux et à la direction de propagation $\vec{z}$: $\vec{E}$, $\vec{H}$ et $\vec{z}$ forment donc un trièdre direct.
La propagation de la lumière dans tout matériau guidant est régie par les équations de Maxwell. Leur résolution conduit à l'existence d'une ou plusieurs solutions stationnaires, appelées communément modes de propagation du champ électromagnétique. Les équations de Maxwell dans un milieu diélectrique isotrope et pour une onde sinusoïdale s'expriment de la façon suivante :

$$rot(\vec{E}) = -\mu_0 \times \frac{\partial(\vec{H})}{\partial t} \qquad (3.\ 24) \qquad div(\vec{E}) = 0 \qquad (3.\ 25)$$

$$rot(\vec{H}) = \varepsilon \times \frac{\partial(\vec{E})}{\partial t} \qquad (3.\ 26) \qquad div(\vec{H}) = 0 \qquad (3.\ 27)$$

avec $\vec{E}$ et $\vec{H}$: les champs électrique et magnétique (en $V.m^{-1}$)

μ_0 : la permittivité du vide (en $H.m^{-1}$)

ε : la permittivité diélectrique du milieu (en $F.m^{-1}$)

Les équations (3.24) et (3.26) montrent respectivement que toute variation temporelle du champ magnétique induit une variation spatiale du champ électrique, et de même toute variation temporelle du champ électrique induit une variation spatiale du champ magnétique. Les solutions générales de ces équations sont les combinaisons linéaires de deux types de solution :

- les modes transverses électriques TE ;
- les modes transverses magnétiques TM.

Les faisceaux polarisés rectilignement, TE ou TM, sont les seuls faisceaux qui conservent leur polarisation lors d'une réflexion totale ou partielle dans un guide. Un mode guidé sera donc forcément polarisé rectilignement selon l'une ou l'autre de ces deux polarisations.
Chaque mode guidé d'ordre m, composé à la fois d'un mode TE et TM, doit vérifier les équations de dispersion du guide plan exprimées ci-dessous :

pour le mode TE :

$$m = \frac{2d}{\lambda}\left(n_g^{2} - n_{eff}^2\right)^{1/2} - \frac{1}{\pi} arctg\left(\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_a^2}\right)^{1/2} - \frac{1}{\pi} arctg\left(\frac{n_{eff}^2 - n_a^2}{n_g^2 - n_{eff}^2}\right)^{1/2} \qquad (3.\ 28)$$

pour le mode TM :

$$m = \frac{2d}{\lambda}\left(n_g^{2} - n_{eff}^2\right)^{1/2} - \frac{1}{\pi} arctg\left[\frac{n_g^2}{n_s^2}\left(\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_a^2}\right)^{1/2}\right] - \frac{1}{\pi} arctg\left[\frac{n_g^2}{n_a^2}\left(\frac{n_{eff}^2 - n_a^2}{n_g^2 - n_{eff}^2}\right)^{1/2}\right] \qquad (3.\ 29)$$

avec d : l'épaisseur du guide

Ces équations de dispersion montrent que la propagation dans le guide d'onde planaire, en polarisation TE ou TM, ne peut se faire que pour des valeurs discrètes de la constante de propagation β_m ($= n_{eff}.k_0$).

2) Dispositifs et conditions expérimentales

2.1) Indice de réfraction et m-line

Les mesures d'indices de réfraction des échantillons massifs et les caractérisations opto-géométriques des guides d'onde planaires sont réalisées à différentes longueurs d'onde dans le visible et l'infra-rouge sur un appareil Metricon 2010.

Le principe de mesure d'indices de réfraction, utilisé pour les massifs, se rapproche de la technique du réfractomètre d'Abbe. Un matériau d'indice n est couplé à un prisme d'indice n_p connu dans lequel est injecté un rayon de lumière monochromatique. Ce rayon est totalement réfléchi sur la base du prisme jusqu'à ce que l'angle d'incidence θ devienne inférieur à un angle critique θ_c.

La caractérisation des guides d'onde fait appel à la spectroscopie m-line. C'est une méthode d'analyse optique qui permet de déterminer l'indice effectif d'un mode guidé. Le principe consiste à exciter les modes du guide par l'intermédiaire d'un prisme de couplage (**Figure 10**).

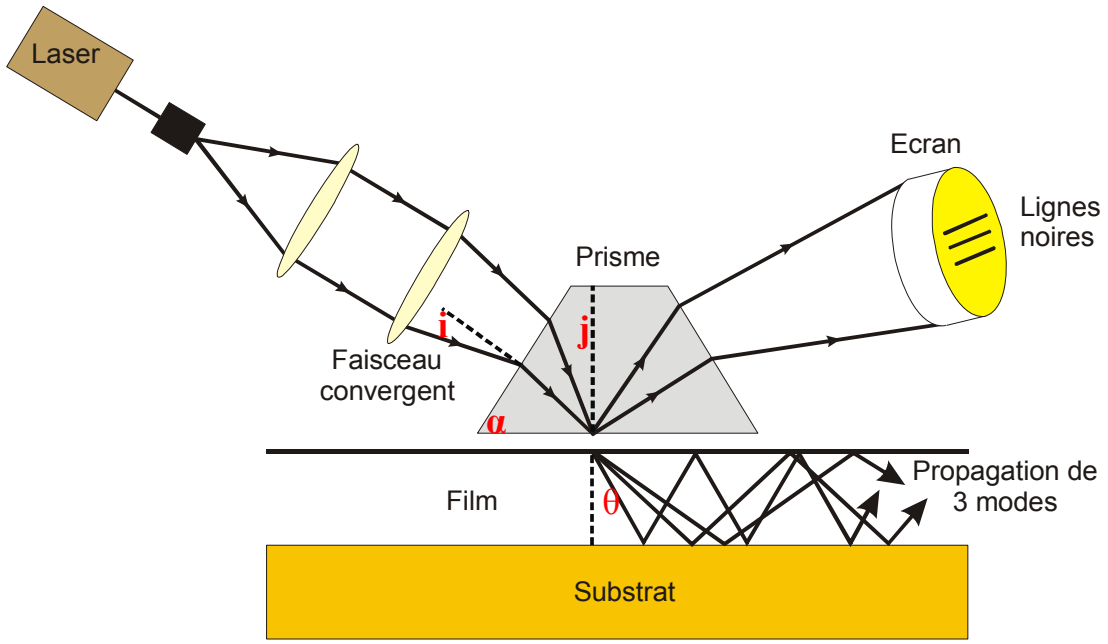


Figure 10 : Principe du banc de mesure m-line (Metricon 2010)

Le faisceau incident est focalisé sur la base du prisme avec un angle j directement lié par la loi de Snell-Descartes à l'angle d'incidence i. Pour certaines valeurs discrètes de l'angle i, on aura couplage par onde évanescente correspondant à un mode d'indice effectif n_{eff} dans le guide.

La mesure de l'angle d'incidence correspondant à une ligne noire permet de déterminer l'indice effectif du mode selon la relation :

$$n_{eff} = n_p \sin\left[\alpha + \arcsin\left(\frac{\sin i}{n_p}\right)\right] \qquad (3.\ 30)$$

2.2) Mesures de pertes par propagation

Les mesures des pertes par propagation dans les guides d'onde planaires sont réalisées avec l'appareil Metricon 2010 en utilisant la méthode de déplacement de la fibre qui est utilisée comme sonde et permet la mesure de la lumière diffusée le long du guide, considérée comme proportionnelle à l'intensité de la lumière guidée. Le déclin exponentiel de la lumière s'exprime par :

$$10\log\frac{I_o}{I} = \alpha \times L \qquad (3.\ 31)$$

avec : α : les pertes par propagation exprimées en dB.cm^{-1}

L : la longueur du guide en cm

Les pertes mesurées prennent en compte à la fois les pertes de dispersion (particules, centres diffusant et rugosité de surface) et celles dues à l'absorption inhérente du guide d'onde.

2.3) Mesures de luminescence et durée de vie

Les mesures de luminescence dans la région de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion erbium, à la fois dans les massifs et les guides d'onde, sont réalisées en utilisant le rayonnement monochromatique (514,5 nm) d'un laser argon comme source excitatrice. Une diode laser à 980 nm peut également être utilisée comme source d'excitation. La luminescence est dispersée par un simple monochromateur de 320 mm de focale avec une résolution de 2nm. La lumière est détectée par une photodiode InGaAs connectée à une détection synchrone (*lock-in technique*).

Le même équipement est utilisé pour les mesures de durée de vie. Un oscilloscope digital, relié au détecteur InGaAs par une interface d'amplification, est ajouté afin d'acquérir les données. L'oscilloscope est déclenché par le signal de référence obtenu par une photodiode conventionnelle et la source laser continue est pulsée (fréquence du chopper 3 à 4

fois plus grande que la durée de vie estimée) afin de détecter l'intégralité de la décroissance du signal.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Dr Maurizio Ferrari et Dr Yoann Jestin de l'Institut de Photonique et Nanotechnologie (IFN) de Trento-Italie.

III.2) Massifs vitreux et vitrocéramisés

Ce paragraphe sera consacré aux études spectroscopiques et optiques des verres et vitrocéramiques ZELAG, ZELAG co-dopés YbF_3 ou CeF_3.

1) Les verres ZELAG

1.1) Mesures d'indices de réfraction

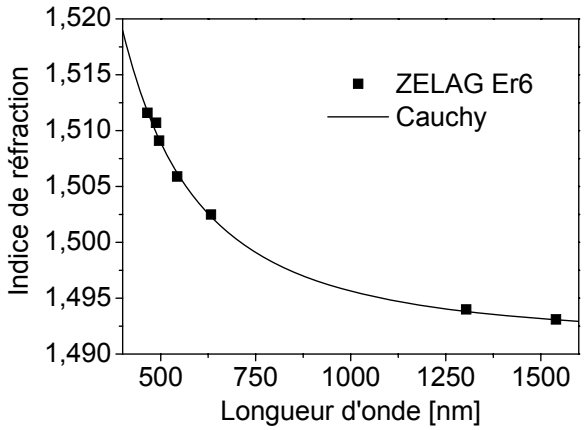


Figure 11 : Courbe de dispersion du verre ZELAG Er6

Sur la **Figure 11,** les mesures d'indice de réfraction aux différentes longueurs d'onde mettent en évidence la dispersion du matériau selon la Loi de Cauchy. La barre d'erreur n'est pas reportée sur la courbe de dispersion dans la mesure où elle est très faible par rapport à l'échelle de représentation utilisée.

λ (nm)	1540	1304	632,8	543,5	496	488	465
n ($\pm 2.10^{-4}$)	1,4931	1,4940	1,5026	1,5059	1,5091	1,5107	1,5116
Loi de Cauchy	$n(\lambda) = 1,4912 + \frac{4440}{\lambda^2}$						

Tableau 1 : Indices de réfraction n du verre ZELAG Er6 et loi de Cauchy associée

1.2) Mesures d'absorption – Sections efficaces

Pour comparer les propriétés optiques de deux matériaux de concentration différente en ions actifs, il est nécessaire d'utiliser la section efficace d'absorption σ_{Abs} (équation 3. 6) à la longueur d'onde donnée λ. A titre d'exemple, la **Figure 12** présente la section efficace d'absorption d'un verre ZELAG Er6 sur laquelle sont indiqués les niveaux excités énergétiques correspondants aux différentes bandes : il faut bien évidemment entendre que le pic annoté ${}^4I_{13/2}$, par exemple, correspond à la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

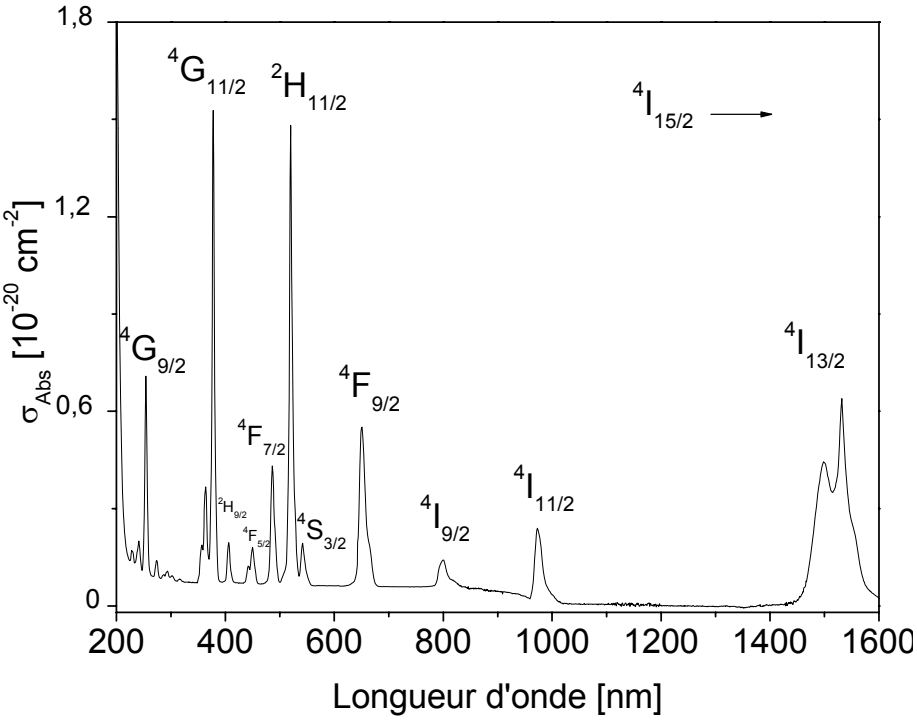


Figure 12 : Section efficace d'absorption d'un verre ZELAG Er6

Echantillon	Concentration en Er^{3+}		Densité ($g.cm^{-3}$)	σ_{Abs} (10^{-20} cm^2)	
	(mol%)	(10^{20} $ions.cm^{-3}$)		1500 nm	1532 nm
ZELAG Er6	6,3	9,23	4,46	0,43	0,63
Verre 22 (M.Mortier) [12]	8,4	10,4	4,35	0,38	0,63
ZBLAN	10	16	4,13	-	0,52

Tableau 2 : Concentration analysée en ion erbium, densité et section efficace du verre ZELAG Er6

En comparant la section efficace d'absorption d'un verre ZELAG Er6 avec celles d'un verre ZBLAN et du verre ZELAG 22 (M. Mortier), il apparaît qu'au maximum d'absorption de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ de l'erbium, les sections efficaces d'absorption des verres 22 et ZELAG Er6 sont similaires pour une même concentration en ions actifs et supérieures à celle d'un verre ZBLAN (**Tableau 2**)

1.3) Mesures de luminescence et durée de vie

1.3.1) Mesures de luminescence dans le visible

Des mesures de luminescence dans le visible sont réalisées sur les échantillons dans la mesure où la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium est très sensible au champ cristallin.

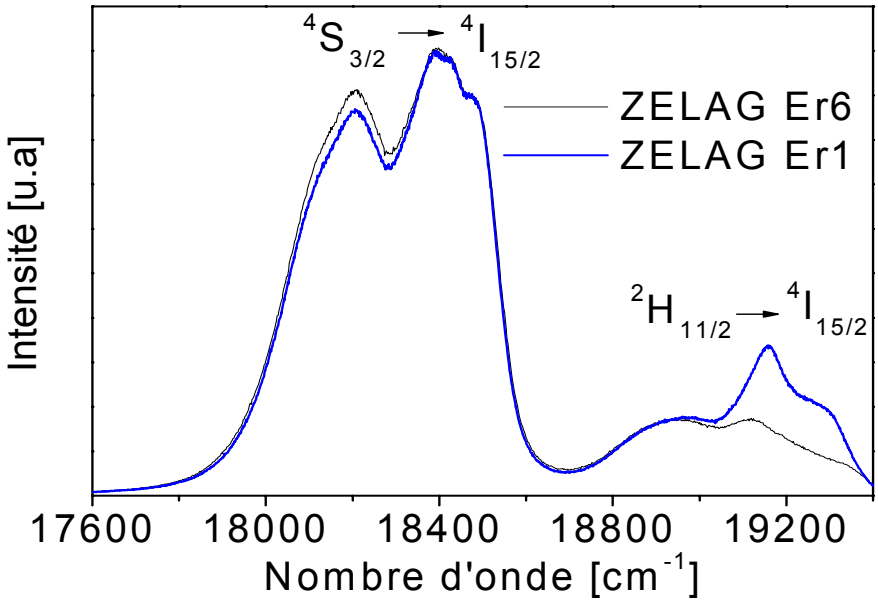


Figure 13 : Spectres de photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des verres ZELAG Er1 et ZELAG Er6

La **Figure 13** montre que l'allure de la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ reste inchangée, que l'échantillon soit dopé avec 1mol% ou 6mol% en Er^{3+}. Par contre, l'intensité relative de la composante à haute énergie de la transition ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dépend de la concentration en erbium. Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons superposé les spectres d'émission et d'absorption du verre à forte concentration en erbium et ceux du verre à faible concentration

en erbium ZELAG-Er1 (**Figure 14**). Cette superposition met en évidence le phénomène de *self-absorption* [13] entre les niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4I_{15/2}$. En se désexcitant du niveau $^2H_{11/2}$ vers le niveau $^4I_{15/2}$ les électrons émettent des photons qui sont directement réabsorbés par le niveau fondamental. Ceci se traduit par une faible émission de la transition $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ lorsque l'échantillon est fortement dopé en erbium. La **Figure 14** vérifie pleinement l'hypothèse développée ci-dessus dans la mesure où l'allure générale des spectres d'absorption de la transition $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ n'évolue pas avec la concentration en erbium. Les intensités d'émission et d'absorption ne peuvent en aucun cas être comparées, seule l'abscisse est significative et permet de mettre en évidence le processus spectroscopique développé dans ce paragraphe.

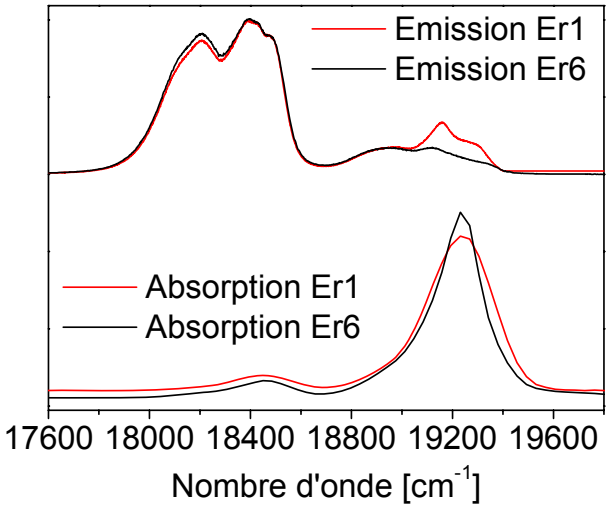


Figure 14 : Spectres d'émission et d'absorption des verres ZELAG Er6 et Er1 dans le visible.

On pourrait se demander alors pourquoi ce processus de *self-absorption* ne se produit pas entre les niveaux $^4S_{3/2}$ et $^4I_{15/2}$. Or, la **Figure 12** montre que la section efficace d'absorption de la transition $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ est environ 7 fois plus faible par rapport à celle de la transition $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ce qui nous laisse à penser que la luminescence de la transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ est largement majoritaire vis-à-vis du phénomène de *self-absorption*.

1.3.2) Mesures de luminescence et de durée de vie à 1,55µm

Les verres ont été caractérisés dans l'infrarouge afin de déterminer les durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ et les spectres de photoluminescence de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+}.

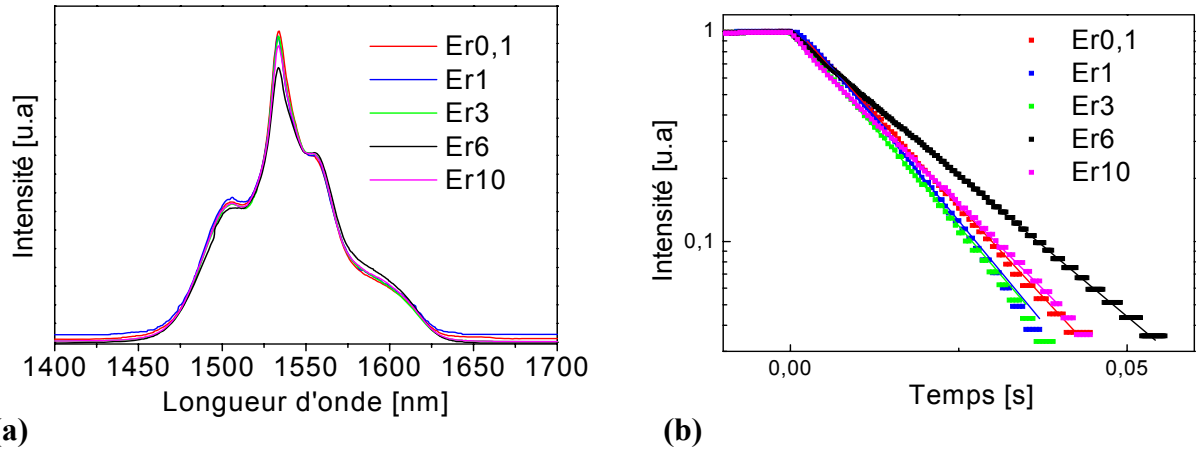


Figure 15 : **(a)** Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et **(b)** déclin du niveau ${}^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des verres ZELAG

La **Figure 15** présente les enregistrements de photoluminescence et de durée de vie de l'erbium dans les différents échantillons de verre ZELAG étudiés. Les spectres de luminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ sont normalisés sur l'épaulement à 1550nm (la composante Stark à 1532nm étant sensible à l'environnement de l'erbium). Pour les échantillons massifs dopés à 6 et 8 mol% Er^{3+}, on observe une diminution de l'intensité de la composante à 1532nm, ce qui engendre une largeur de bande plus élevée (**Tableau 3**). Les courbes de déclin de luminescence du niveau ${}^4I_{13/2}$ peuvent être ajustées par une fonction exponentielle simple sauf pour les verres dopés à 0,1 et 1mol% Er^{3+} pour lesquels les durées de vie $\tau_{1/e}$ et τ_{mes} ne sont pas identiques. La mesure moyenne du déclin du niveau métastable ${}^4I_{13/2}$ est caractérisée par une simple exponentielle de type y = exp(-x/t), ce qui indique que les ions Er^{3+} se situent majoritairement dans des sites peu différents les uns des autres. La durée de vie $\tau_{1/e}$ est prise pour y = 1/e, donnant ainsi le temps t.

Afin de mettre en évidence un éventuel phénomène de piégage radiatif, les mesures ont été réalisées sur les mêmes échantillons mais sous forme de poudre dispersée dans du KBr. L'intérêt majeur d'une poudre par rapport à un verre est la discontinuité du milieu. Chaque verre (60 mg) est broyé sous forme de poudre dispersée avec 80% en masse de KBr. Le mélange est mis sous pression de 10 tonnes pendant 3 minutes afin d'obtenir une pastille compacte. Les durées de vie obtenues sont présentées dans le **Tableau 3**.

Echantillon	$[Er^{3+}]$ mol%	Verre massif			Verre broyé	
		τ $^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (nm)	τ $^4I_{13/2}$ (ms)	
		τ_{mes}	$\tau_{1/e}$		$\tau_{mesurée}$	$\tau_{1/e}$
ZELAG Er0,1	0,1	12,5	13,9	42	11,4	13,0
ZELAG Er0,5	0,5	12,8	12,7	42	12,9	12,2
ZELAG Er1	1	11,2	13,3	43,5	-	
ZELAG Er3	3	11,6	12,0	43	9,5	10,2
ZELAG Er6-a*	6	16,1	15,9	51	-	-
ZELAG Er6-b*	6	14,8	15,2	53	11,4	11,9
ZELAG Er8	8	14,9	14,8	51	11,1	10,9
ZELAG Er10	10	13,6	12,8	46	10,2	10,5

**ZELAG Er6-a ou b, selon l'échantillon coulé*

Tableau 3 : Comparaison des durées de vie entre un verre massif et un verre broyé de même concentration en Er^{3+}

Au regard des résultats obtenus, nous constatons que la durée de vie sur poudre est toujours inférieure à celle du verre massif. En tenant compte de la barre d'erreur (± 0,5ms) sur les mesures de durée de vie, on peut mettre en évidence le phénomène de piégeage radiatif *(trapping)* à partir de 3mol% d'ion Er^{3+}. La compétition entre le *trapping* et le *quenching* qui apparaît généralement pour des fortes concentrations en ion erbium se traduit par l'équation suivante, issue des équations 3.13 et 3.14 [8] :

$$\tau_{mes} = \frac{\tau_0(1+\sigma \times L \times N)}{1+\frac{9}{2\pi}\left(\frac{N}{N_0}\right)^2} \qquad (3.\ 32)$$

La **Figure 16** montre le résultat de l'ajustement avec les durées de vie expérimentales suivant cette équation. Les paramètres obtenus sont :

τ_0 = 12,2 ms N_0 = 10,9 mol% ($1{,}7.10^{21}$ ion.cm^{-3}) $\sigma \times L$ = 0,147 cm^3/% ($9{,}6.10^{-24}$ cm^3)

Les échantillons dopés à 1 et 3 mol% en erbium, ainsi que l'un des verres à 6 mol% présentent une durée de vie plus faible. Cette diminution pourrait s'expliquer par leur composition plus faible en ZrF_4, qui se traduit par une cristallisation dans la phase X alors que

les autres verres qui les entourent cristallisent dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$; on a en effet observé une variation significative de la durée de vie dans les phases cristallisées suivant le rapport Zr/La (voir partie suivante).

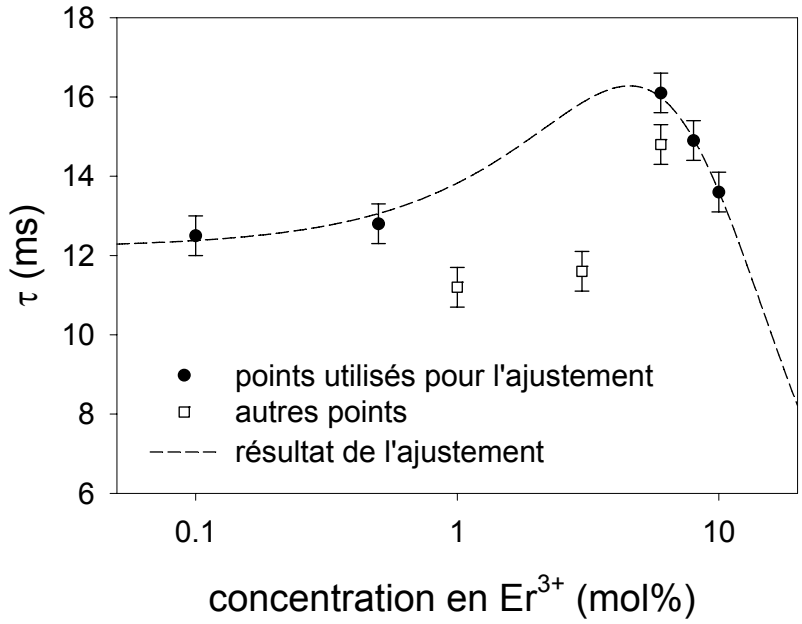


Figure 16 : Evolution de la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ en fonction de la concentration en Er^{3+} ; l'affinement correspond à l'équation 3. 32

2) Les vitrocéramiques ZELAG et phases cristallisées

On a vu dans le Chapitre 1 que les verres ne cristallisent pas tous dans la même phase. Les verres les plus riches en ZrF_4 cristallisent dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$, les autres dans la phase X, de composition proche de β-$LaZr_2F_{11}$. On rappelle que les variations de composition sont liées à la sublimation non maîtrisée de ZrF_4 lors de la fusion du verre.

Le **Tableau 4** présente les vitrocéramiques qui seront étudiées dans cette partie et récapitule les phases dans lesquelles cristallisent les vitrocéramiques.

Echantillon	% Er^{3+} (mol%)	Phases cristallines identifiées
Vitro X1	8	phase X
Vitro A	6	$(La,Er)Zr_3F_{15}$
Vitro C	6	$(La,Er)Zr_3F_{15}$ + phase X
Vitro X	6	phase X
Vitro G2	3	Phase X
Vitro L1	1	Phase X
Vitro X2	0,5	Phase X
Vitro L2	0,1	$(La,Er)Zr_3F_{15}$ + Phase X

Tableau 4 : Récapitulatif des vitrocéramiques étudiées : %Er^{3+} et phase dans laquelle cristallise la vitrocéramique.

2.1) Mesures d'indice de réfraction

Les indices de réfraction de la vitrocéramique sont inférieurs à ceux du verre d'environ 0,01 sur tout le domaine (**Tableau 5 – Figure 17**). Ceci laisse à penser que la vitrocéramique est moins dense que le verre massif (d = 4,46). A titre indicatif, nous avons calculé l'indice de réfraction du verre à partir des réfractions molaires R_{mi} de chaque fluorure constituant le verre, à l'aide de la relation :

$$R_m = \frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2} \quad \text{avec} \quad R_m = \sum_i x_i R_{mi} \qquad (3.\ 33)$$

On a une bonne cohérence entre les valeurs calculée (1,504) et mesurée (1,502) à 633 nm. En considérant que la variation d'indice de la vitrocéramique est due uniquement à la densité on obtiendrait une densité de 4,40.

λ (nm)	1540	1304	633	543,5	496	488	465
n ($\pm 2.10^{-4}$)	1,4867	1,4937	1,4959	1,4989	1,4999	1,5011	1,5025
Loi de Cauchy	$n(\lambda) = 1,4862 + \frac{3550}{\lambda^2}$						

Tableau 5 : Indices de réfraction de la vitrocéramique Vitro X contenant 6mol% d'erbium et paramètres d'ajustement d'après la loi de Cauchy.

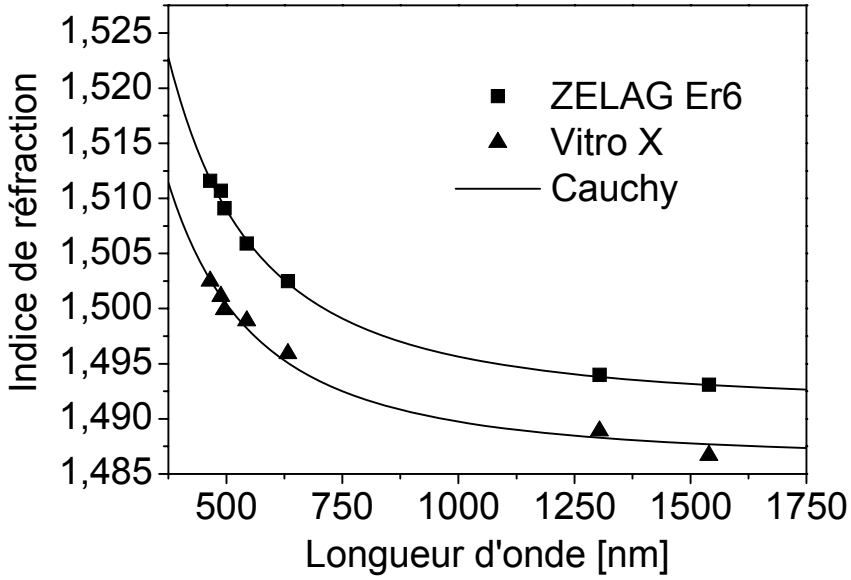


Figure 17 : Courbe de dispersion du verre ZELAG Er6 et de la vitrocéramique Vitro X

2.2) Mesures d'absorption - Sections efficaces

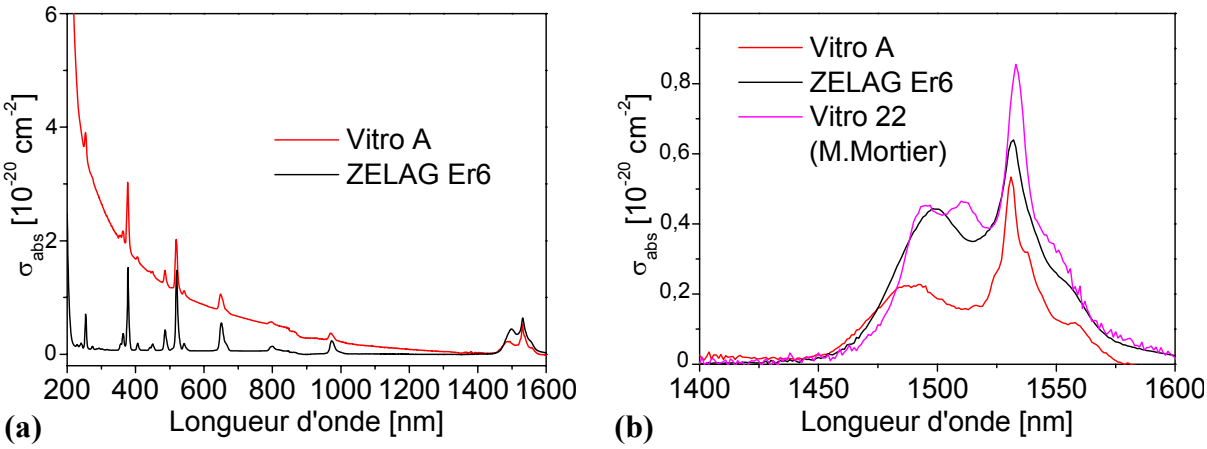


Figure 18 : **(a)** Sections efficaces d'absorption de la vitrocéramique Vitro A et d'un verre ZELAG Er6 et **(b)** zoom sur la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ de Er^{3+}.

Les sections efficaces d'absorption du verre ZELAG Er6 et de la Vitro A cristallisant dans la phase α-(La,Er)Zr_3F_{15} sont présentées sur la **Figure 18(a)** : aux faibles longueurs d'onde, la section efficace d'absorption est plus forte pour la vitrocéramique. Ce résultat s'explique par la dispersion de la lumière par le matériau suivant une loi de la forme : A/λ^2 +

B/λ^4 avec respectivement les diffusions de Mie et Rayleigh [14]. Lorsque le verre est traité thermiquement, il perd légèrement de sa transparence en donnant une vitrocéramique translucide. Le zoom sur la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ de l'Er^{3+} présenté sur la **Figure 18(b)** montre que la section efficace d'absorption de la vitrocéramique n'augmente pas par rapport au verre contrairement à ce qu'ont obtenu M. Mortier *et al*. [12] sur les verres ZELAG. Le **Tableau 6** récapitule les résultats obtenus.

Echantillon	Concentration en Er^{3+}		Densité	σ_{Abs} (10^{-20} cm^2)	
	(mol%)	(10^{20} ions.cm^{-3})		1500 nm	1532 nm
ZELAG Er6	6,3	9,3	4,46	0,43	0,63
Vitro A	6,3	9,4	4,52	0,18	0,50
Verre 22 (M.Mortier)	8,4	10,4	4,35	0,38	0,63
Vitro 22 (M.Mortier)	8,4	9,8	4,14 *(4,30)**	0,38	0,80

** mesure réalisée sur ce même échantillon au Laboratoire LdOF*

Tableau 6 : Concentration analysée en ion erbium, densité et section efficace d'absorption du verre ZELAG Er6 et de la Vitro A

La différence dans les valeurs de section efficace trouve a priori son origine dans la différence de composition du verre ZELAG Er6 et du verre 22 (**Tableau 7**) : on obtient ainsi des vitrocéramiques cristallisant dans des phases distinctes, l'environnement cristallin de l'Er^{3+} s'en trouve modifié. D'autre part, nous pouvons remarquer que la densité de notre échantillon n'évolue quasiment pas après traitement thermique.

	composition analysée (mol%)				
	ZrF_4	LaF_3	ErF_3	AlF_3	GaF_3
ZELAG Er6	60,7	25,6	6,3	0,8	6,6
Verre 22	54,0	29,2	8,4	5,5	3,0

Tableau 7 : Composition du verre ZELAG Er6 et du verre 22

2.3) Mesures de luminescence et durée de vie

Les études spectroscopiques ont été menées sur les phases cristallisées β-$LaZr_2F_{11}$ et α-$LaZr_3F_{15}$ dopées à 1mol% en Erbium afin de comparer les résultats obtenus avec ceux des vitrocéramiques synthétisées. Les mesures ont été réalisées après pastillage d'environ 300mg de poudre finement broyée sous pression de 10 tonnes pendant 3 minutes.

2.3.1) Mesures de luminescence dans le visible

La **Figure 19** montre que l'allure des transitions ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium évolue de façon considérable selon que l'ion erbium est dans un environnement désordonné ou dans l'environnement cristallin de la phase α-$LaZr_3F_{15}$. Dans les vitrocéramiques Vitro A et Vitro C cristallisant dans la phase α-(La,Er)Zr_3F_{15}, nous pouvons dire que l'erbium a été incorporé majoritairement dans la phase cristalline du matériau composite. Nous notons que le spectre du composé α-$LaZr_3F_{15}$ présente des raies plus fines : dans les vitrocéramiques l'erbium se trouve à la fois dans la partie cristallisée et dans la partie amorphe du matériau.

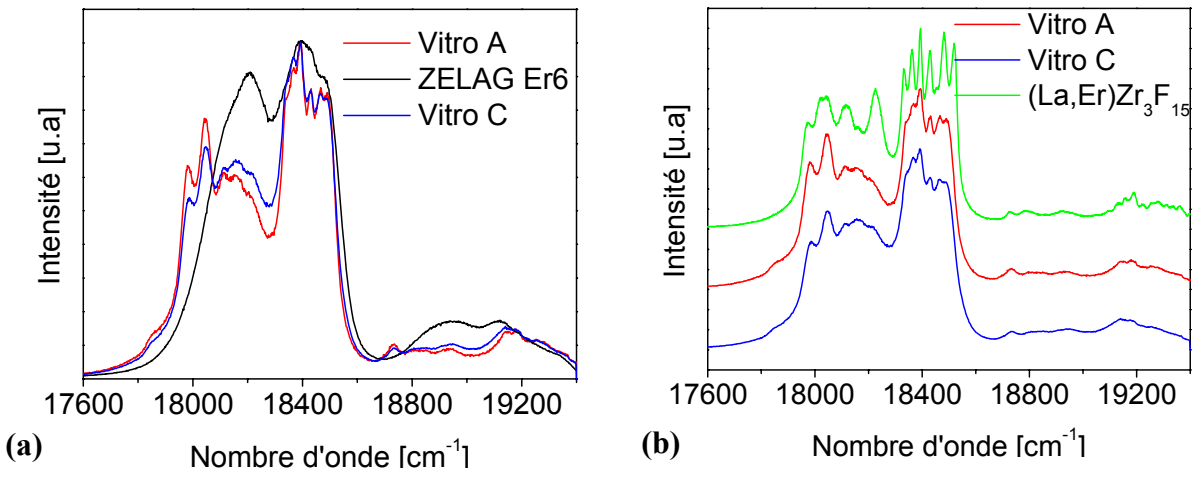


Figure 19 : Spectres de photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm **(a)** du verre ZELAG Er6, des vitrocéramiques A et C **(b)** des vitrocéramiques A et C et de la phase α-$La_{(1-x)}Er_xZr_3F_{15}$ (x = 0,01)

Nous remarquons également que la largeur de bande à mi-hauteur des vitrocéramiques est plus importante que celle du verre précurseur (respectivement 554 cm^{-1} et 490 cm^{-1}). Ceci

peut être la signature d'une répartition plus homogène des sites de l'erbium dans le verre ou de la présence des ions erbium dans les parties vitreuse et cristalline de la vitrocéramique. Ce constat est différent de celui fait par M. Mortier *et al.* qui ont obtenu une largeur de bande à mi-hauteur plus étroite pour la vitrocéramique que pour le verre (respectivement 435 cm^{-1} et 567 cm^{-1}) [12].

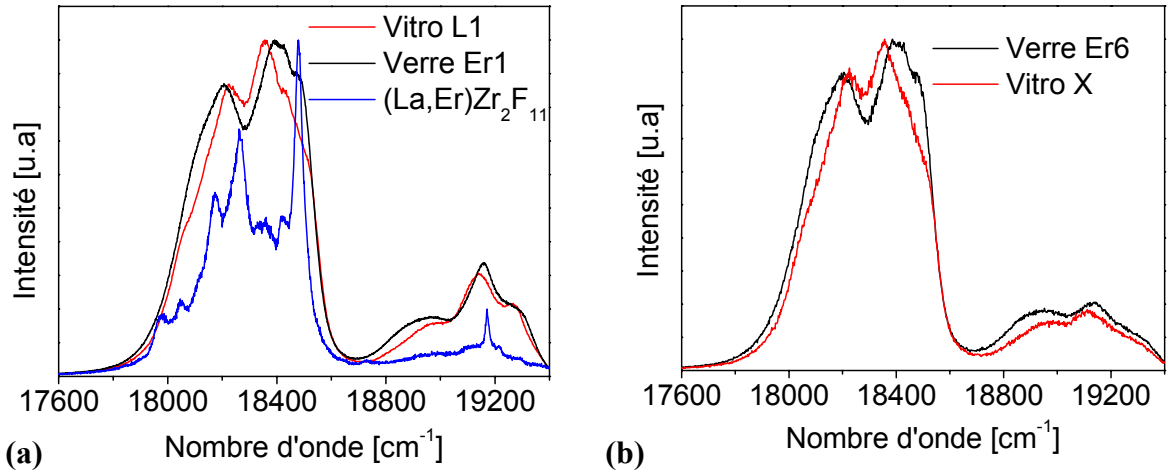


Figure 20 : Spectres de photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm **(a)** du verre Er1, de la vitrocéramique L1 et de la phase β-$La_{(1-x)}Er_x$ Zr_2F_{11} (x = 0,01) **(b)** du verre Er6 et de la vitrocéramique X

Les **Figure 20(a)** et **(b)** montrent une grande similitude entre les spectres de luminescence de l'ion Er^{3+} dans les vitrocéramiques cristallisant dans la phase X et le verre précurseur ; entre autre, on n'observe pratiquement pas de variation de la largeur de bande. Ceci peut s'expliquer de différentes façons :

- soit très peu d'ions Er^{3+} ont été incorporés dans la phase X ;
- soit la partie cristallisée est minoritaire par rapport à la partie amorphe de la vitrocéramique
- soit les sites dans lesquels se trouvent les ions erbium présentent une distorsion telle que la photoluminescence dans le visible de Er^{3+} est proche de celle du verre.

Les études MET et l'analyse thermique (cf. Chapitre 1) ont permis d'établir qu'une vitrocéramique cristallisant dans la phase X présente une homogénéité en composition et en distribution amorphe/cristallites et que le taux de cristallisation est élevé. Ainsi, la dernière

hypothèse évoquant la possibilité que les ions erbium se retrouvent dans des sites cristallins distordus semble être la plus crédible.

D'autre part, nous pouvons dire que le type de phase dans laquelle cristallise une vitrocéramique est indépendant de la concentration en erbium : les spectres de luminescence dans le visible sont sensiblement identiques pour 1 et 6mol% Er^{3+}.
La **Figure 20(a)** montre également que les ions erbium des vitrocéramiques cristallisant dans la phase X n'ont pas le même environnement cristallographique que celui des Er^{3+} incorporés dans la phase β-$La_{(1-x)}Er_x Zr_2F_{11}$.

Dans chacune des deux phases étudiées, on observe un nombre important de raies sur les spectres de la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium, en accord avec la théorie des groupes.
Dans α-$LaZr_3F_{15}$, on a deux sites de lanthane dont le groupe de symétrie associé à leur environnement est C_s. Dans β-$LaZr_2F_{11}$, on a un seul site de lanthane avec comme groupe de symétrie D_2. Le nombre d'électrons sur la couche 4f de l'ion Er^{3+} étant impair (J demi-entier), on doit s'attendre à 16 composantes pour la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ceci pour chaque site [15]. Nous remarquons que la largeur de bande pour le verre ZELAG Er6 est inférieure à celle pour la phase cristalline α-$LaZr_3F_{15}$, preuve d'une distribution de site plus large dans la phase cristalline. Ce résultat est cohérent avec le désordre important des sites de fluor de cette structure (cf chapitre IV 2)-3)).

2.3.2) Mesures de luminescence et de durée de vie à 1,55µm

A titre d'exemple, la **Figure 21** montre la superposition des spectres de luminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de Er^{3+} et des déclins de luminescence du verre Er6, de la vitrocéramique A et de la phase α-$La_{(1-x)}Er_xZr_3F_{15}$. De la même façon, la **Figure 22** présente les mesures pour le verre Er1, la vitrocéramique Vitro L1 cristallisant dans la phase X et de la phase β-$La_{(1-x)}Er_xZr_2F_{11}$. Le **Tableau 8** et le **Tableau 9** récapitulent et permettent de comparer les résultats obtenus sur les verres, vitrocéramiques à différents taux de dopage en Er^{3+} et pour les deux types de phases.
Nous observons une diminution de la largeur de bande entre les verres et les vitrocéramiques, quel que soit le pourcentage en erbium et quel que soit la phase dans laquelle cristallise la vitrocéramique. Ce changement dans les propriétés spectroscopiques du matériau après traitement thermique est le résultat de la ségrégation ou de l'incorporation des ions erbium

dans les parties cristallisées de la vitrocéramique : un environnement local plus ordonné limite l'élargissement inhomogène typique des structures vitreuses [16]. Par ailleurs, un champ cristallin plus faible dans la vitrocéramique que dans le verre, en relation avec une diminution de densité pourrait également expliquer ce phénomène de diminution de largeur de bande. La diminution de la largeur de bande dans l'infrarouge lorsque l'on passe du verre à la vitrocéramique est contradictoire avec ce qui a été observé dans le visible pour la vitrocéramique cristallisant dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$.

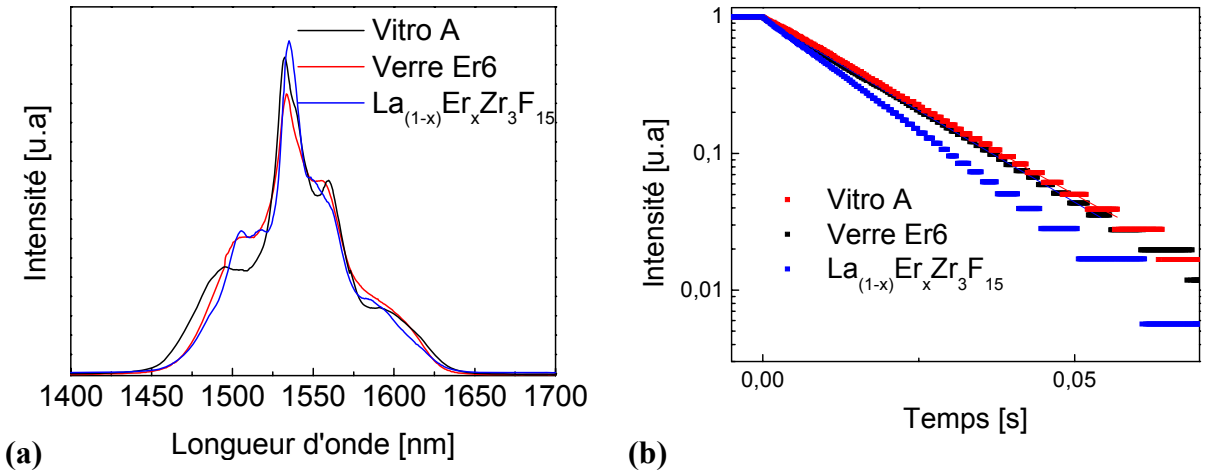


Figure 21 : **(a)** Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et **(b)** déclin du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm du verre Er6, de la vitrocéramique A et de la phase α-$La_{(1-x)}Er_xZr_3F_{15}$ (x = 0,01)

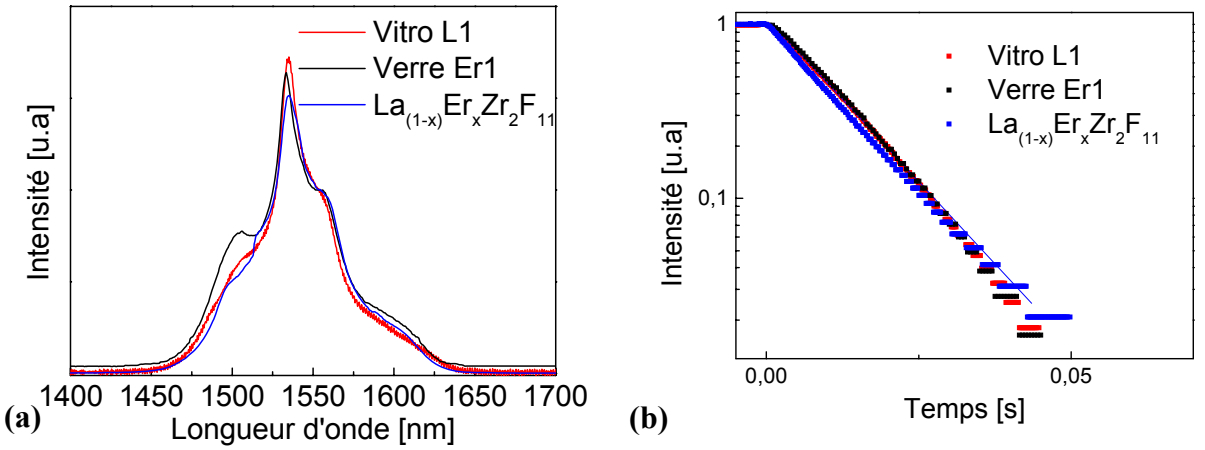


Figure 22 : **(a)** Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et **(b)** déclin du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm du verre Er1, de la vitrocéramique L1 et de la phase $La_{(1-x)}Er_xZr_2F_{11}$ (x = 0,01)

La comparaison des durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} des verres et des vitrocéramiques ne fait apparaître aucune variation significative : ce résultat est attendu compte tenu du fait que le niveau étudié est peu sensible à la relaxation multiphonon [17].
Comme pour les verres précurseurs, seules les vitrocéramiques faiblement dopées en erbium L1 et L2 présentent un profil de courbes de déclin de luminescence non exponentiel.
Afin d'évaluer les possibles phénomènes de *trapping* dans les vitrocéramiques, les mesures ont été reconduites sur les mêmes matériaux mais sous forme broyée dispersés dans du KBr. Nous constatons que la durée de vie sur poudre est toujours inférieure à celle de la vitrocéramique massive à l'exception de la vitrocéramique L2 : ce résultat reste à ce jour inexpliqué.

échantillon	Verre					Vitrocéramique				
	massif			*broyé*		*massif*			*broyé*	
	FWHM (nm)	$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm)	$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)	
		τ_{mes}	$\tau_{1/e}$	τ_{mes}	$\tau_{1/e}$		τ_{mes}	$\tau_{1/e}$	τ_{mes}	$\tau_{1/e}$
Er8-Vitro X1	51	14,9	14,8	11,1	10,9	40	15,7	16,1	11,1	11,1
Er6-a)-Vitro A	51	16,1	15,9	-	-	42	16,1	16,7	13,6	13,2
Er6-a)-Vitro C	51	16,1	15,9	-	-	42	16,4	17,7	13,3	13,3
Er6-b)-Vitro X	53	14,8	15,2	11,4	11,9	48	15,5	15,8	11,2	11,6
Er3-Vitro G2	43	11,6	12	9,5	10,2	35,5	10,7	12,0	10,5	9,9
Er1-Vitro L1	43,5	11,2	13,3	-	-	36	11,5	13,1	11,9	12,2
Er0,5-Vitro X2	42	12,8	12,7	12,9	12,2	36	12,8	12,9	11,6	12,6
Er0,1-Vitro L2	42	12,5	13,9	11,4	13	35,5	13,8	16,9	15,5	15,9

Remarque : les vitrocéramiques indiquées en italique cristallisent dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$

Tableau 8 : Largeur de bande (FWHM) de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et durées de vie ($\tau_{1/e}$ et τ_{mes}) du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} des verres et des vitrocéramiques correspondantes, massifs et broyés.

Il est intéressant de noter dans le **Tableau 9** que la durée de vie dans la phase α-$La_{(1-x)}Er_xZr_3F_{15}$ est supérieure à la valeur obtenue pour β-$La_{(1-x)}Er_xZr_2F_{11}$ que ce soit pour la poudre pure ou diluée dans KBr (sans *trapping*).

Phase cristalline	β-$La_{(1-x)}Er_xZr_2F_{11}$		α-$La_{(1-x)}Er_xZr_3F_{15}$	
	pur	dans KBr	pur	dans KBr
$\tau_{1/e}$ $^4I_{13/2}$ (ms)	11,4	8,7	13,5	11,2
τ_{mes} $^4I_{13/2}$ (ms)	11,0	9,7	13,2	10,5
FWHM (nm)	50,5		34	

Tableau 9 : Durée de vie ($\tau_{1/e}$ et τ_{mes}) du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} et largeur de bande de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des phases β-$La_{(1-x)}Er_xZr_2F_{11}$ et α-$La_{(1-x)}Er_xZr_3F_{15}$ (x=0,01) pures et diluées dans KBr.

Finalement, nous pouvons donc dire que l'environnement cristallin de l'erbium influe fortement sur :

- l'allure générale des spectres d'émissions dans le visible
- la largeur de bande de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

3) Les verres ZELAG co-dopés YbF_3

Le pompage à 980nm est utilisé dans les dispositifs d'amplification optique dans la fenêtre C des télécommunications du fait du faible coût de production des diodes laser de pompage à 980nm. Quand l'erbium seul est présent dans les guides de faible longueur, le pompage à 980nm n'est pas très efficace, du fait de la faible section efficace de l'erbium. De nombreuses études [18, 19, 20] ont déjà montré l'intérêt de co-activer une matrice dopée erbium avec des ions ytterbium qui conduit à une forte augmentation de l'absorption du matériau à 980nm et donc du rendement de luminescence à 1,55µm. L'ion Yb^{3+} est caractérisé par une large section efficace d'absorption entre 800 et 1100nm permettant ainsi un bon chevauchement spectral avec la transition de l'erbium.

Les verres ZELAG ont été dopés avec des ions Yb^{3+} afin d'évaluer l'augmentation de la section efficace dans ces matériaux. Le mécanisme de relaxation croisée mis en jeu entre l'erbium et l'ytterbium est le suivant : l'énergie d'un ion donneur Yb^{3+} dans le niveau excité $^2F_{5/2}$ est transmise à l'ion accepteur Er^{3+} dans son état fondamental $^4I_{15/2}$ qui passe sur le niveau $^4I_{11/2}$. S'en suit alors l'émission radiative correspondant à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (**Figure 23**). Ce processus est efficace à condition que l'énergie transférée reste sur les ions erbium, ou plus exactement à condition que la probabilité de désexcitation non radiative vers

le niveau amplificateur $^4I_{13/2}$ de l'erbium soit beaucoup plus importante que la probabilité de transfert inverse vers les ions ytterbium $^4I_{11/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$.

D'autre part, la présence d'ions Yb^{3+} peut limiter la formation d'agrégats des ions Er^{3+} dans le matériau et les effets de concentration qui s'en suivent (*quenching*) en augmentant la distance entre ces ions.

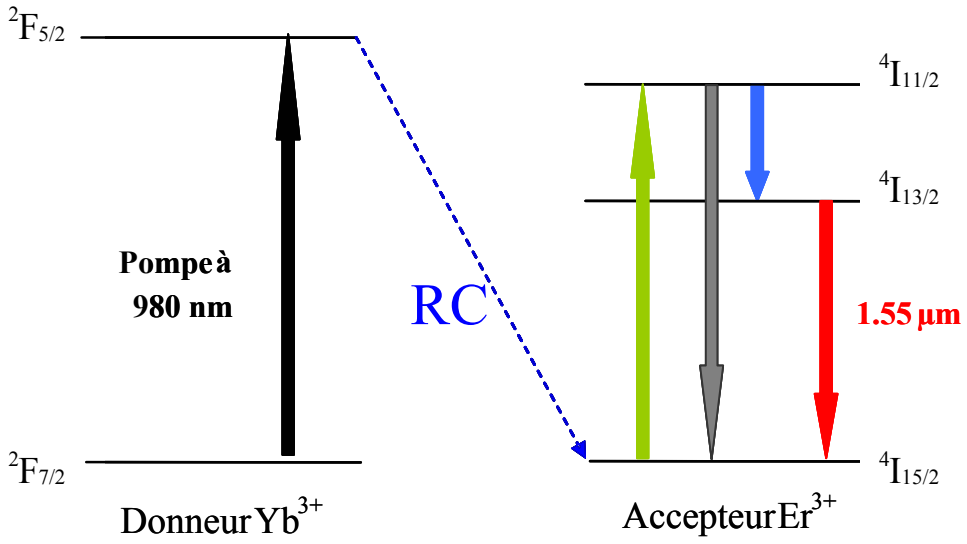


Figure 23 : Diagramme de relaxation croisée (RC) entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+}

3.1) Mesures d'indices de réfraction

Nous pouvons noter que les indices de réfraction des verres ZELAG co-dopés Yb^{3+} sont quasiment identiques à ceux des verres ZELAG (**Tableau 10** – **Figure 24**)

λ (nm)	1540	1304	632,8	543,5	496	488	465
n ($\pm 2.10^{-4}$)	1,4925	1,4937	1,5011	1,5042	1,5059	1,5066	1,5077
Loi de Cauchy	$n(\lambda) = 1,4915 + \frac{3537}{\lambda^2}$						

Tableau 10 : Indices de réfraction du verre Er1Yb5 et paramètres d'ajustement d'après la loi de Cauchy.

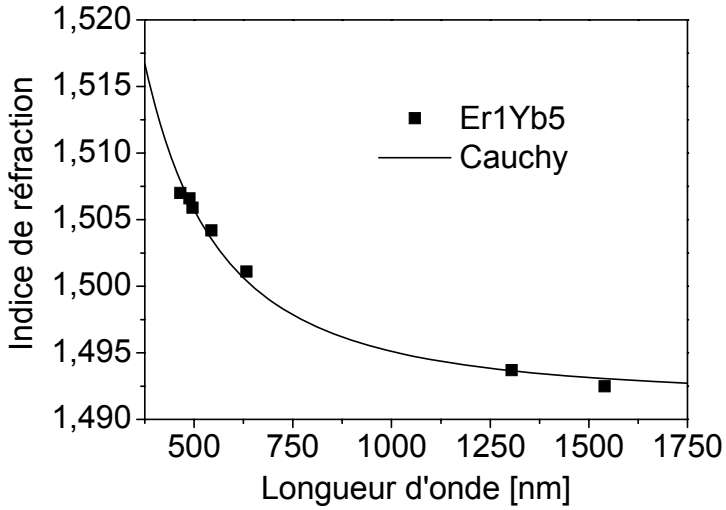


Figure 24 : Courbe de dispersion du verre Er1Yb5

3.2) Mesures d'absorption – Sections efficaces

La **Figure 25** compare les spectres d'absorption d'un verre dopé à 1mol% en erbium sans Yb^{3+} et avec 1mol% en Yb^{3+}. On note quelques différences pour la bande à 980nm :

- l'épaulement présent dans l'échantillon dopé à l'ytterbium n'existe pas pour le verre dopé simplement avec de l'erbium [21] ;

- la raie est beaucoup plus fine lorsque l'échantillon est dopé à l'ytterbium.

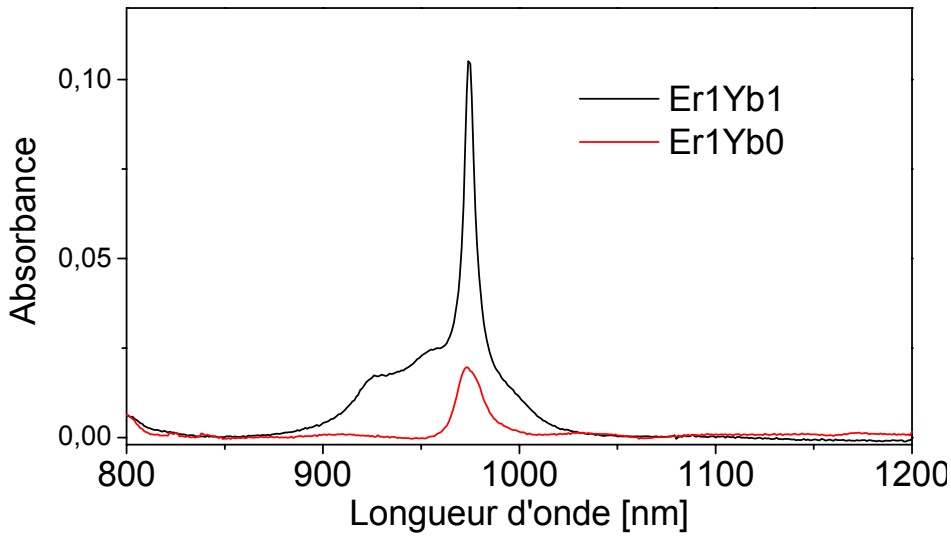


Figure 25 : Comparaison de l'absorption à 980nm dans les verres ZELAG Er1 avec et sans YbF_3.

Les sections efficaces des deux verres sont comparées dans le **Tableau 11**. La section efficace d'absorption de Yb^{3+} s'avère être 4,3 fois plus forte que celle de Er^{3+}.

verre	Section efficace d'absorption ($10^{-20}cm^{-2}$)
Er1Yb1	1,28
Er1Yb0 = $\sigma_{Abs}(Er^{3+})$	0,24
$\sigma_{Abs}(Er1Yb1)-\sigma_{Abs}(Er^{3+}) = \sigma_{Abs}(Yb^{3+})$	1,04

Tableau 11 : Sections efficaces de l'Erbium et de l'Ytterbium à 980nm :
$\sigma_{Abs}(Yb^{3+}) = 4,3 \times \sigma_{Abs}(Er^{3+})$

La **Figure 26** met en évidence l'effet de concentration en ions Yb^{3+} (1, 3 et 5 mol%) sur l'absorption à 980 nm dans des échantillons de même concentration en erbium (1 mol%). L'augmentation de l'absorbance aux faibles longueurs d'onde du verre Er1Yb3 peut être due à la condensation du ZrF_4 lors de la coulée qui, dans certains cas, forme un voile blanc dans tout le volume du verre.

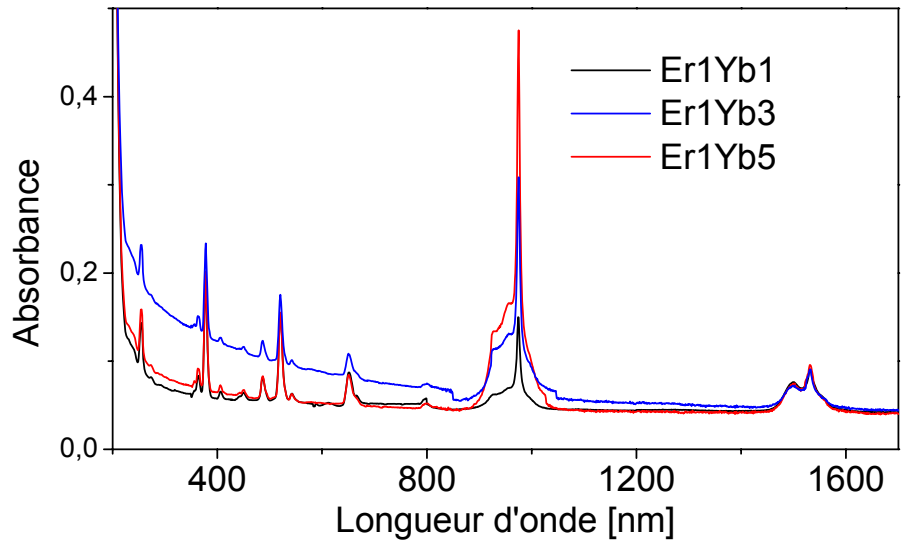


Figure 26 : Spectres d'absorption visible-NIR des verres massifs Er1Ybx avec x =1, 3, 5

L'allure générale des spectres est sensiblement la même hormis la bande à 980nm relative à la transition ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ de l'ytterbium dont l'absorbance augmente avec la concentration en Yb^{3+} [22].

Le verre Er3Yb3 a été synthétisé dans le but de conserver un rapport de concentration $[Er^{3+}]/[Yb^{3+}] = 1$ tout en augmentant la concentration en erbium afin de mesurer les

éventuelles conséquences sur la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ et la luminescence de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+}. La **Figure 27** permet de vérifier que dans un verre plus fortement dopé en erbium (Er3Yb3) l'ytterbium permet également d'augmenter l'absorbance à 980nm.

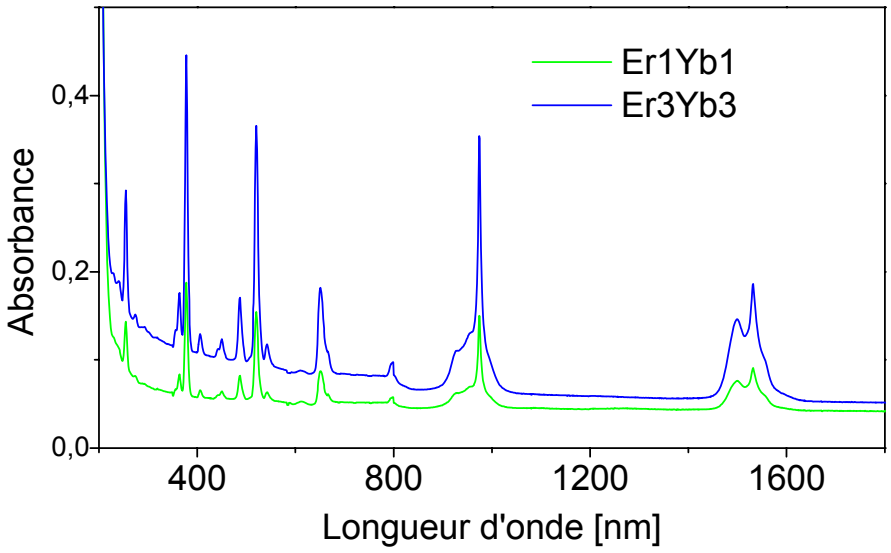


Figure 27 : Spectres d'absorption visible-NIR des verres massifs Er1Yb1 et Er3Yb3

3.3) Mesures de luminescence et durée de vie

3.3.1) Mesures de luminescence dans le visible

Les spectres de luminescence dans le visible des massifs vitreux Er1Ybx sont identiques (**Figure 28**), ce qui indique que la présence d'ions Yb^{3+} dans la matrice n'influe pas sur l'environnement de l'ion Er^{3+}.

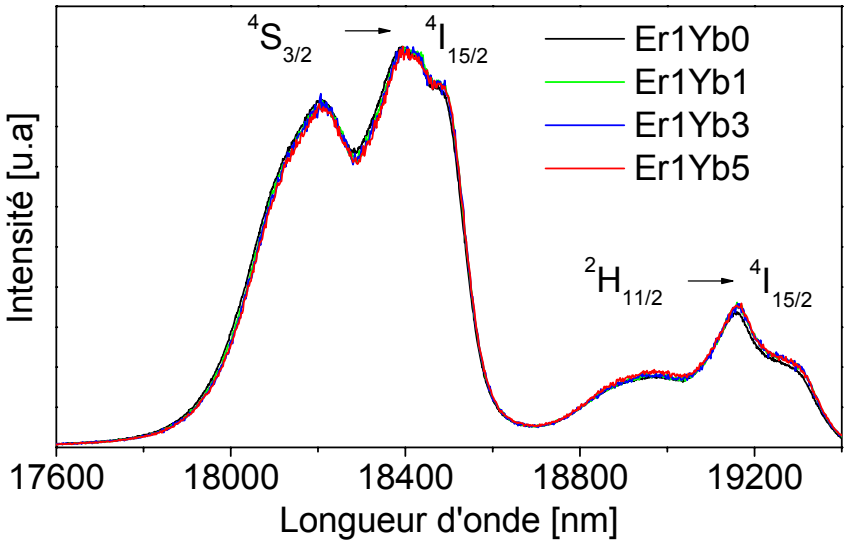


Figure 28 : Spectres de photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des verres Er1Ybx (0<x<5).

3.3.2) Mesures de luminescence et durée de vie à 1,55µm

Les spectres de photoluminescence de la série des verres ZELAG co-dopés YbF_3 ont été enregistrés après excitation à 514,5nm et 980nm. Afin de mettre en évidence l'influence de Yb^{3+} sur l'intensité de cette transition, les spectres pour λ_{ex} = 514,5nm des verres Er1Ybx (1<x<5) ont été normalisés car ils contiennent la même quantité d'erbium. Nous avons alors appliqué ces facteurs de normalisation respectivement à chaque spectre obtenu pour λ_{ex}= 980nm (**Figure 30(a)**). Il en résulte que le rendement de luminescence après excitation à 980nm augmente linéairement avec la concentration en Yb^{3+} (**Figure 30(b)**). Par exemple, l'émission est multipliée par 3,6 entre les verres Er1Yb1 et Er1Yb5. Comme il n'y a pas de saturation, on pourrait augmenter le % d'ytterbium dans le verre en substituant partiellement le Lanthane par l'Ytterbium.

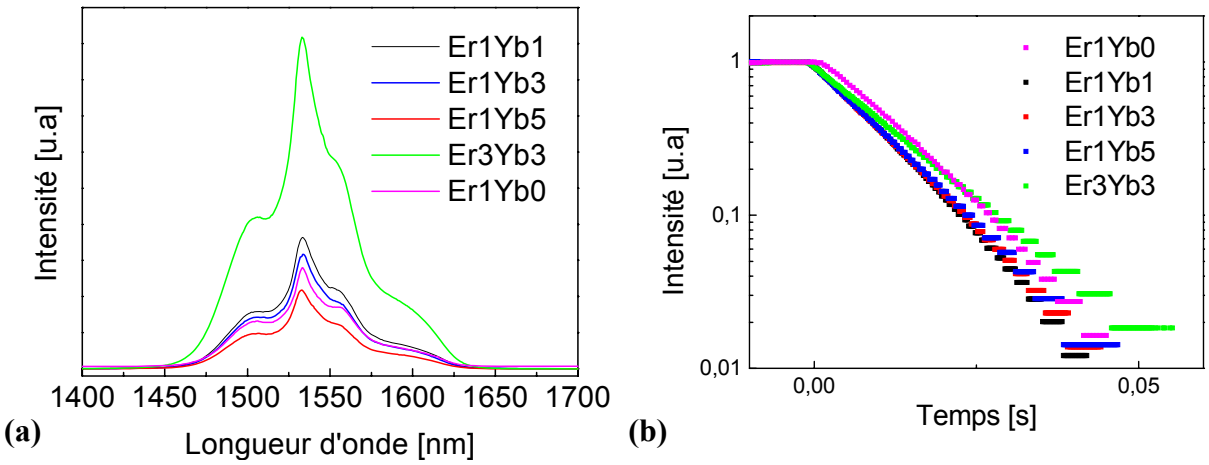


Figure 29 : **(a)** Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et **(b)** déclin du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des verres ZELAG avec et sans YbF_3.

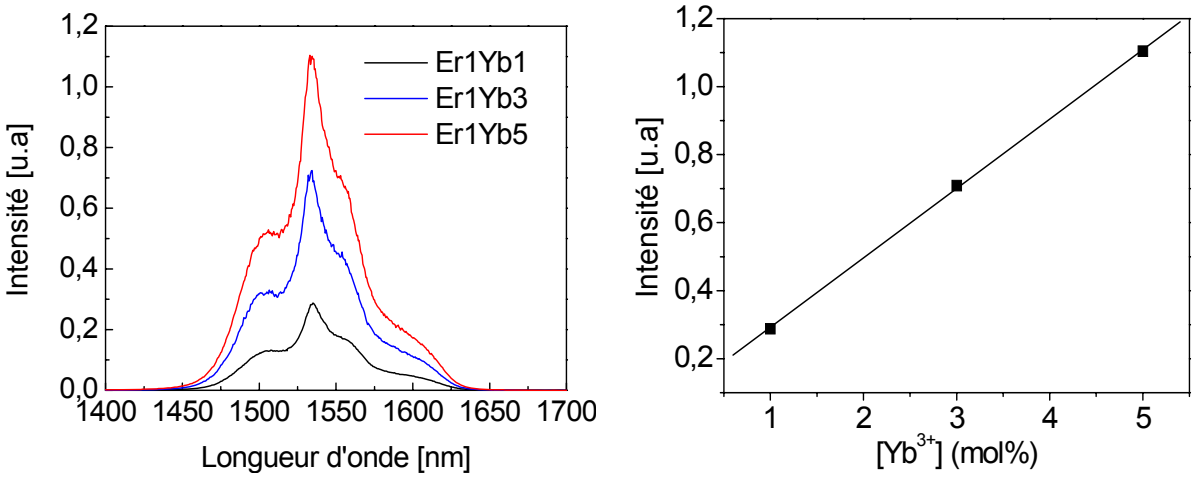


Figure 30 : **(a)** Spectres de luminescence corrigés de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de Er^{3+} après excitation à 980 nm des verres co-dopés Yb^{3+} **(b)** Evolution de l'intensité de luminescence après excitation à 980nm en fonction de la concentration en Yb^{3+}.

Au regard des résultats obtenus (**Tableau 12**), les durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ sont similaires, comme il se doit, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation et montrent que l'introduction des ions Yb^{3+} n'entraîne pas de modification de la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$, ni de la largeur de bande, ceci pour les deux concentrations en Erbium (1 et 3mol%). Les courbes de déclin de luminescence des échantillons co-dopés Er^{3+}-Yb^{3+} ont un profil simple exponentiel.

Echantillon	Excitation à 514,5nm			Excitation à 980nm		
	$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm) $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm) $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	$\tau_{mesurée}$	$\tau_{1/e}$		$\tau_{mesurée}$	$\tau_{1/e}$	
Er1Yb0	11,2	13,3	43,5	-		-
Er1Yb1	10	10	41,5	10,4	10,9	41
Er1Yb3	10,8	9,8	42,5	10	10,6	41
Er1Yb5	9,8	10,2	40	10,3	10,4	43
Er3Yb0	11,6	12,0	43	-		-
Er3Yb3	12	12,0	44	11,7	11,2	46

Tableau 12 : Durée de vie et largeur de bande de Er^{3+} des verres ZELAG-YbF_3

Ainsi, nous pouvons dire que pour un même pourcentage d'erbium, l'ajout de 1mol% Yb^{3+} multiplie d'un facteur 5,3 la section efficace d'absorption par rapport à un massif sans Yb^{3+}.

4) Les vitrocéramiques ZELAG co-dopées YbF_3

4.1) Mesures d'absorption – Sections efficaces

La **Figure 31** présente les spectres d'absorption d'une vitrocéramique dopée à 1mol% en erbium avec 1mol% en Yb^{3+} et sans Yb^{3+}. On retrouve les mêmes effets de l'ytterbium sur l'allure générale du spectre à 980nm.

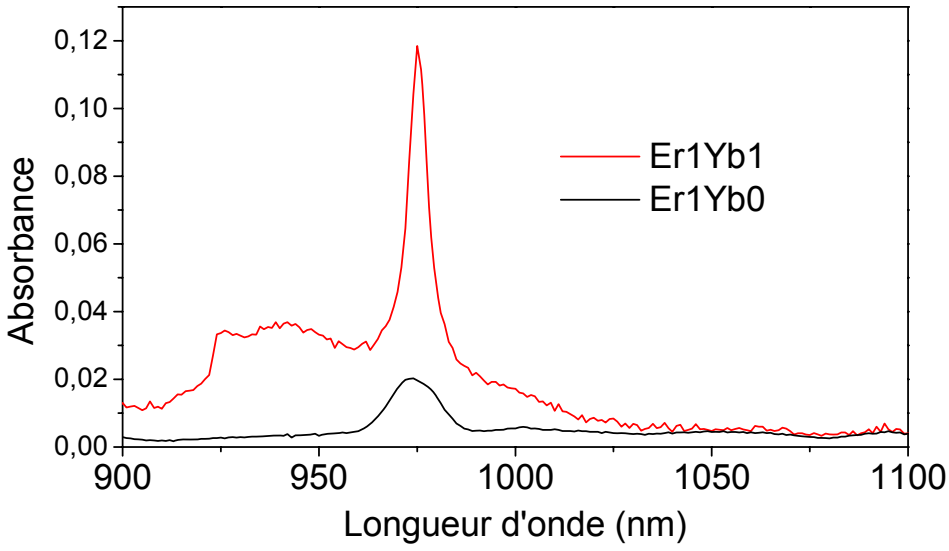
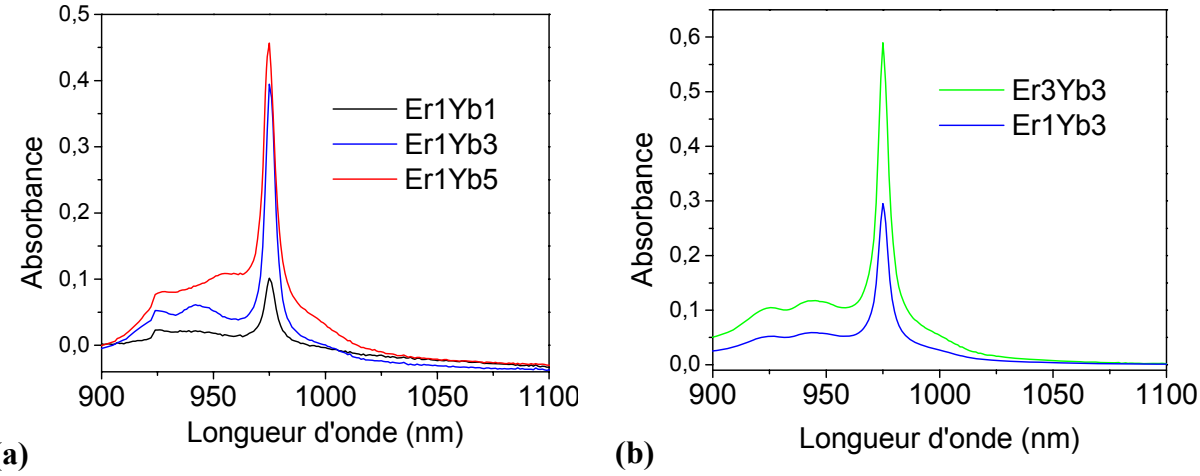


Figure 31 : Spectres d'absorption à 980nm des vitrocéramiques Er1Yb1 et Er1Yb0

Les sections efficaces d'une vitrocéramique ZELAG avec 1mol% et sans Yb^{3+} sont comparées dans le **Tableau 13**. La section efficace d'absorption de Yb^{3+} s'avère être 5 fois plus importante que celle de Er^{3+}. Nous rappelons que la section efficace d'absorption de Yb^{3+}est 4,3 fois plus importante que celle de Er^{3+} dans le cas des massifs vitreux précurseurs.

Echantillon	Section efficace d'absorption ($10^{-20}cm^{-2}$)
Er1Yb1	1,74
Er1Yb0 = $\sigma_{Abs}(Er^{3+})$	0,29
$\sigma_{Abs}(Er1Yb1)-\sigma_{Abs}(Er^{3+}) = \sigma_{Abs}(Yb^{3+})$	1,45

Tableau 13 : sections efficaces de l'erbium et de l'Ytterbium à 980nm $\sigma_{Abs}(Yb^{3+}) = 5\ \sigma_{Abs}(Er^{3+})$



(a) **(b)**

Figure 32 : Spectres d'absorption à 980nm **(a)** dans les vitrocéramiques Er1Ybx (x = 1, 3, 5) et **(b)** dans les vitrocéramiques Er1Yb3 et Er3Yb3

La **Figure 32(a)** met en évidence l'effet de concentration en Yb^{3+} dans les vitrocéramiques et montre, au même titre que dans les verres co-dopés YbF_3 : plus la concentration en Yb^{3+} augmente plus l'absorbance de la transition ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ de l'ytterbium à 980nm est forte. D'autre part, la **Figure 32(b)** permet de vérifier que dans une vitrocéramique plus fortement dopée en erbium (Er3Yb3) l'ytterbium joue toujours le même rôle au niveau de l'absorbance du matériau à 980nm.

4.2) Mesures de luminescence et durée de vie

4.2.1) Mesures de luminescence dans le visible

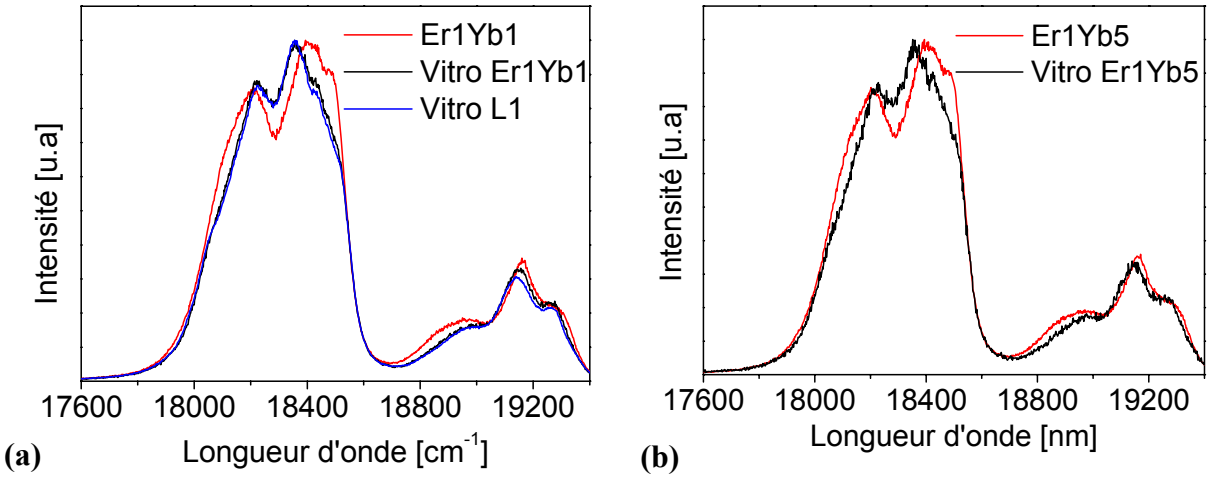


Figure 33 : Spectres de photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm **(a)** du verre ZELAG Er1Yb1, de la vitro Er1Yb1 **(b)** du verre Er1Yb5 et de la vitro Er1Yb5

La **Figure 33(a)** et la **Figure 33(b**) montrent tout d'abord que l'ajout d'ion ytterbium à faible ou forte concentration n'influe pas sur l'allure générale des spectres de photoluminescence dans le visible des vitrocéramiques et donc que les spectres se superposent à celui de la vitrocéramique Vitro L1 de la **Figure 20(a)**. Chacune des vitrocéramiques Er1Ybx a été traitée 40min à 470°C et leurs diagrammes RX respectifs montrent qu'elles cristallisent dans la phase X. Ce constat peut être vérifié et confirmé ici au regard des spectres de photoluminescence dans le visible des vitrocéramiques qui sont caractéristiques d'une cristallisation dans la phase X.

4.2.2) Mesures de luminescence et de durée de vie à 1,55µm

Par souci de clarté, les résultats obtenus sur les verres ZELAG co-dopés YbF_3 et les vitrocéramiques correspondantes après excitation à 514,5 et 980 nm sont récapitulés dans les deux tableaux suivants (**Tableau 14**, **Tableau 15**).

Comme dans toutes les vitrocéramiques synthétisées jusqu'à présent, nous obtenons une diminution de la largeur de bande de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion erbium et une constance des valeurs de durées de vie du niveau métastable $^4I_{13/2}$ entre le verre et la

vitrocéramique correspondante, pour les deux longueurs d'ondes excitatrices. D'autre part, les durées de vie, τ_{mes} et $\tau_{1/e}$, obtenues sur les vitrocéramiques Er1Ybx (1<x<5) et Er3Yb3 à λ_{exc}=514,5 nm présentent des valeurs bien plus proches que celles des vitrocéramiques sans YbF_3 : les échantillons co-dopés Yb^{3+} ont donc un profil de déclin de durée de vie simple exponentielle plus marqué.

Par ailleurs, nous ne remarquons aucune évolution de durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion erbium que l'excitation se fasse à 514,5 et 980 nm.

Echantillon	verre			vitrocéramique		
	$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm) $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	$\tau ^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm) $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	τ_{mes}	$\tau_{1/e}$		τ_{mes}	$\tau_{1/e}$	
Er1Yb0	11,2	13,3	43,5	11,5	13,1	36
Er1Yb1	10,0	10,0	41,5	9,9	10,3	31,5
Er1Yb3	10,8	9,8	42,5	10,3	10,3	31
Er1Yb5	9,8	10,2	40	10,3	10,8	36
Er3Yb3	12	12,0	44	13,2	13,2	38,5
Er3Yb0	11,6	12,0	43	10,7	12,0	35,5

Tableau 14 : Durées de vie (τ_{mes} et $\tau_{1/e}$) et largeur de bande (FWHM) des verres et vitrocéramiques ZELAG co-dopés YbF_3 après excitation à 514,5 nm

Echantillon	verre			vitrocéramique		
	$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm) $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm) $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	$\tau_{mesurée}$	$\tau_{1/e}$		$\tau_{mesurée}$	$\tau_{1/e}$	
Er1Yb1	10,4	10,9	41	10,2	12,1	33
Er1Yb3	10	10,6	41	10,1	11	30
Er1Yb5	10,3	10,4	43	-	-	-
Er3Yb3	11,7	11,2	46	12,4	13,3	38

Tableau 15 : Durées de vie (τ_{mes} et $\tau_{1/e}$) et largeur de bande (FWHM) des verres et vitrocéramiques ZELAG co-dopés YbF_3 après excitation à 980 nm.

5) Les verres ZELAG co-dopés CeF_3

L'utilisation de l'ion cérium comme co-dopant dans un matériau dopé erbium permet de limiter l'up-conversion de l'ion Er^{3+} que l'on peut observer dans les milieux fluorés entre les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ [23]. L'énergie du niveau excité $^4I_{11/2}$ de l'ion donneur Er^{3+} est transmise à l'ion accepteur Ce^{3+} dans son état fondamental. Le niveau $^4I_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} se dépeuple donc au profit du niveau inférieur $^4I_{13/2}$ ce qui rend plus facile l'inversion de population pour la transition à 1,55 µm (**Figure 34**).

Nous rappelons ici la composition des verres ZELAG co-dopés Ce^{3+} étudiés :
$63ZrF_4$-(24-x)LaF_3-0,6AlF_3-6GaF_3-5YF_3-1ErF_3-(x)CeF_3 (avec x = 0, 0,5, 1, 2, 4 mol%)

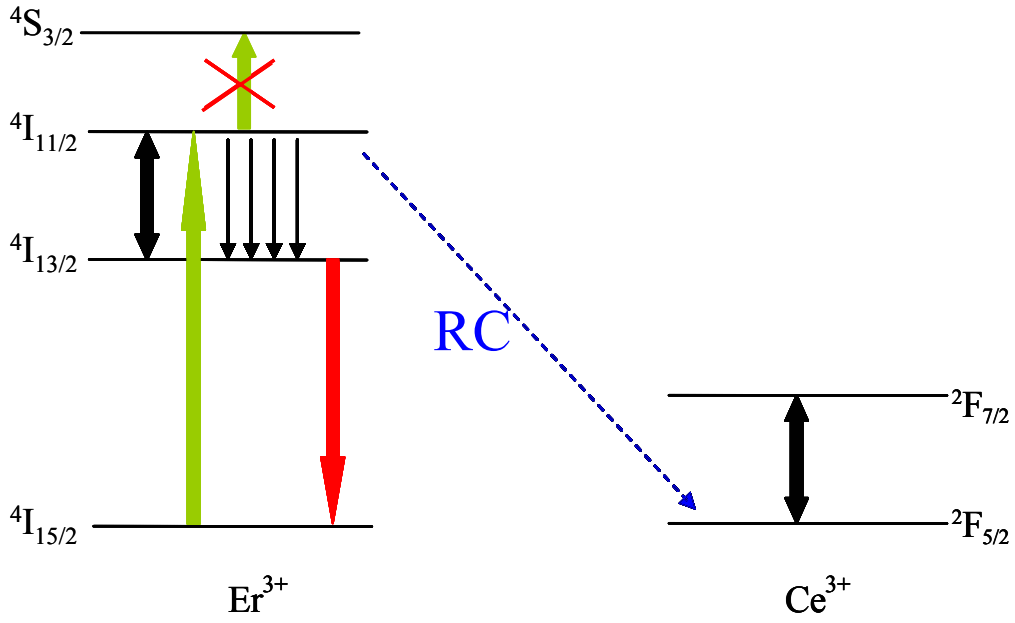


Figure 34 : Diagramme de relaxation croisée (RC) entre les ions Er^{3+} et Ce^{3+}.
NB : l'échelle entre les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ n'est pas respectée.

5.1) Mesures d'indices de réfraction

Le **Tableau 16** récapitule les indices de réfraction des verres ZELAG Er6, ZELAG co-dopé YbF_3 et ZELAG co-dopé CeF_3 (à 1540, 1304 et 633 nm). Les indices de réfraction n'évoluent pas de façon significative entre les verres ZELAG et ZELAG co-dopés.

	λ (nm)	1540	1304	632,8
n (± 2.10^{-4})	Er1Ce4	1,4922	1,4939	1,5032
	Er1Yb5	1,4925	1,4937	1,5011
	ZELAG Er6	1,4931	1,4940	1,5026

Tableau 16 : Indices de réfraction des verres ZELAG Er6, Er1Yb5 et Er1Ce4

5.2) Mesures de luminescence et durée de vie

5.2.1) Mesures de luminescence dans le visible

Les spectres de luminescence dans le visible des massifs vitreux co-dopés au cérium sont globalement identiques (**Figure 35**). On peut donc conclure que le cérium n'influe pas sur l'environnement de l'erbium.

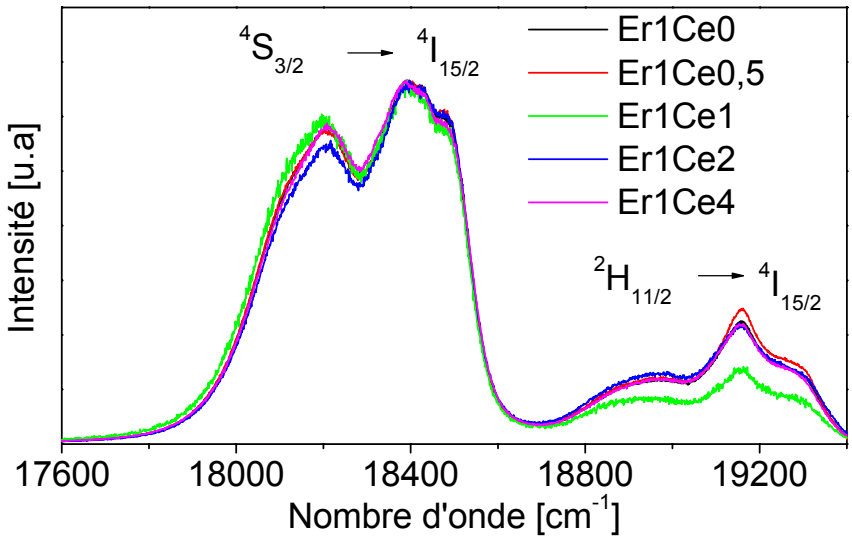


Figure 35 : Spectres de photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des verres Er1Cex (avec x = 0, 0,5, 1, 2, 4).

5.2.2) Mesures de luminescence et durée de vie à 1,55µm et 972nm

Les mesures de luminescence et de durée de vie dans l'infra-rouge ont été réalisées sur les verres co-dopés au cérium à deux longueurs d'onde différentes (972 nm et 1532 nm). Les mesures de durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} (972 nm) ont pour objectif de mettre en avant le rôle que joue l'ion Ce^{3+} sur ce niveau en le dépeuplant.

Echantillon	τ ($^4I_{11/2}$) ± 0,5 ms		τ ($^4I_{13/2}$) ± 0,5 ms	
	τ_{mes}	$\tau_{1/e}$	τ_{mes}	$\tau_{1/e}$
Er1Ce0	6,3	6,7	12,3 ou 11,2*	14,4 ou 13,3*
Er1Ce0,5	3	2,7	10,2	11,2
Er1Ce1	2	2,4	10,5	11,5
Er1Ce2	1	1,4	9,8	9,3
Er1Ce4	< 1	< 1	8,7	10,3

** selon l'échantillon coulé*

Tableau 17 : Durée de vie des niveaux $^4I_{11/2}$ (972 nm) et $^4I_{13/2}$ (1532 nm) des verres Er1Ce(x)

Les résultats prouvent l'efficacité du co-dopage. La durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ de l'erbium dans les verres Er1Ce(x) diminue lorsque la concentration en Ce^{3+} augmente ; l'extinction efficace du niveau $^4I_{11/2}$ est obtenue dès que Ce/Er = 2 (**Figure 36 - Tableau 17**) : le Ce^{3+} joue donc bien son rôle d'inhibiteur d'up-conversion dans notre système vitreux.

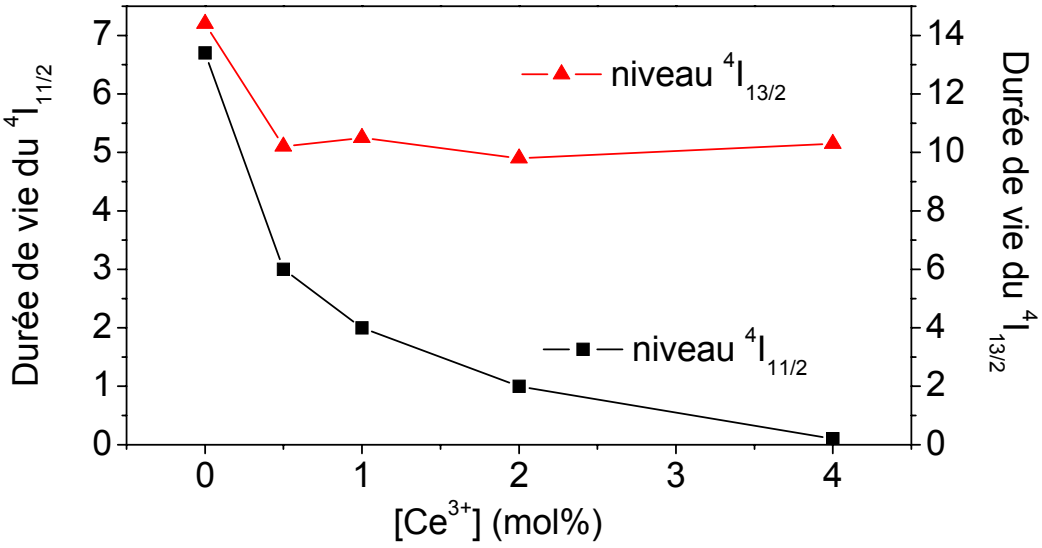


Figure 36 : Evolution de la durée de vie sur des niveaux $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$ en fonction de la concentration en Ce^{3+} des verres Er1Cex

D'autre part, tous les échantillons co-dopés au Ce^{3+} présentent une durée de vie semblable de niveau $^4I_{13/2}$ et seul l'échantillon Er1Ce0 a une durée de vie plus longue. Ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où l'ajout de cérium n'a pour but que d'augmenter l'intensité de luminescence de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion erbium. Ce même

phénomène a déjà été observé dans des cristaux BaY_2F_8 co-dopés erbium-cérium (0 < %Ce < 4 mol%) [23] avec une diminution de la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de 15,6 ms à 10,3 ms pour un ajout de 4 mol% de cérium. Ceci a été interprété comme un phénomène de *quenching* dû a un transfert d'énergie non résonant entre le niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium (~ 6500 cm^{-1}) et le niveau $^2F_{7/2}$ du cérium (~ 2170 cm^{-1}) [24]. Par contre, dans les travaux de I. Vasilief *et al.* [25] sur le co-dopage cérium-erbium dans le verre fluoré ZBLA, la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} n'est pas affectée par l'augmentation de la concentration en ions Ce^{3+} dans ces verres.

Par ailleurs, il est important de noter qu'un co-dopage erbium-cérium-ytterbium permettrait un meilleur rendement de luminescence dans la mesure où le dépeuplement du niveau $^4I_{11/2}$ de l'ion erbium par l'ion cérium limite le transfert inverse $^4I_{11/2}(Er) \rightarrow {}^2F_{5/2}(Yb)$ en présence d'ytterbium.

6) Les vitrocéramiques ZELAG co-dopés CeF_3

6.1) Mesures de luminescence et durée de vie

6.1.1) Mesures de luminescence dans le visible

Les spectres de photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} des vitrocéramiques Er1Ce(x) présentés sur la **Figure 37** se superposent bien les uns aux autres confirmant que les vitrocéramiques cristallisent dans la même phase X. De plus, la concentration en cérium n'intervient pas sur l'environnement de l'erbium.

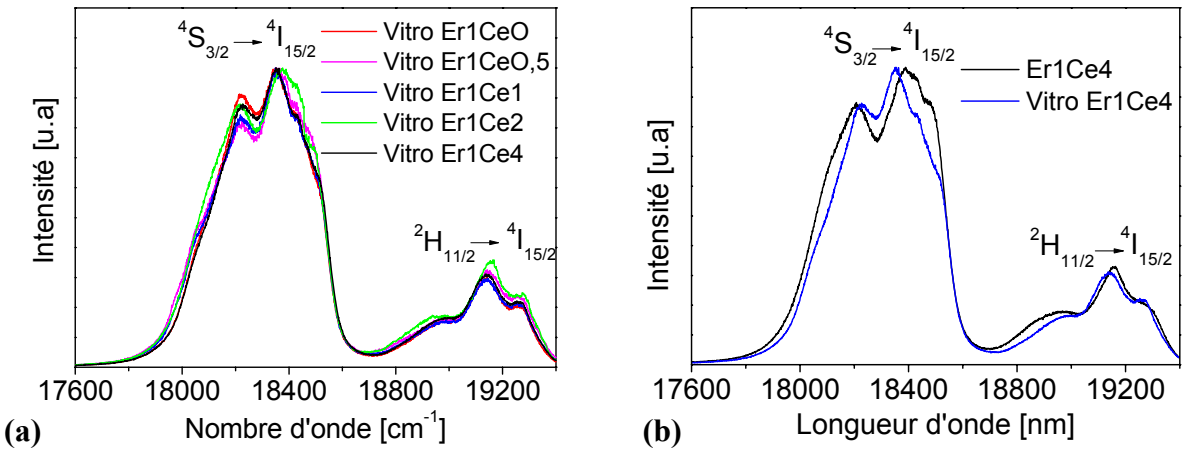


Figure 37 : Spectres de photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm **(a)** des vitrocéramiques Er1Cex et **(b)** du verre et de la vitrocéramique Er1Ce4.

6.1.2) Mesures de luminescence et de durée de vie

Au regard de la **Figure 38(a)**, il apparaît que l'augmentation en concentration de cérium n'influe pas sur l'allure générale des spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+}. La **Figure 38(b)** met quant à elle clairement en avant le rôle d'inhibiteur d'up-conversion du cérium dans les vitrocéramiques qui dépeuple le niveau ${}^4I_{11/2}$ de l'erbium ; le déclin non simple exponentiel, à mesure que le % de cérium augmente, confirme le fort *quenching* de ce niveau. Le **Tableau 18** récapitule les résultats obtenus sur les verres et les vitrocéramiques Er1Cex.

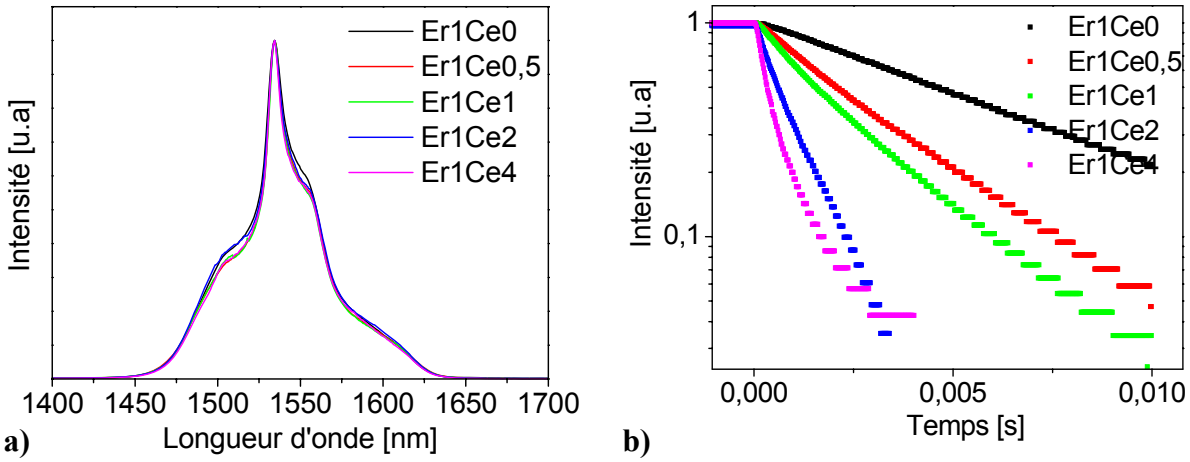


Figure 38 : **(a)** Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et **(b)** déclin du niveau ${}^4I_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm dans les vitrocéramiques Er1Cex avec x= 0, 0,5, 1, 2, 4

Echantillon	Verre					Vitrocéramique				
	${}^4I_{11/2}$ (ms)		${}^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm)	${}^4I_{11/2}$ (ms)		${}^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm)
	τ_{mes}	$\tau_{1/e}$	τ_{mes}	$\tau_{1/e}$		τ_{mes}	$\tau_{1/e}$	τ_{mes}	$\tau_{1/e}$	
Er1Ce0	6,3	6,7	12,3	14,4	40	6,2	6,6	11,3	12,5	36
Er1Ce0,5	3	2,7	10,2	11,2	41,5	2,5	3,1	9,6	10,9	34
Er1Ce1	2	2,4	10,5	11,5	42	2,2	2,4	8,9	10	33
Er1Ce2	1	1,4	9,8	10,3	43	0,8	0,9	8,4	9,5	35
Er1Ce4	< 1		8,7	9,3	38	< 1		9,2	9,5	33,5

Tableau 18 : Durées de vie des niveaux ${}^4I_{11/2}$ (972 nm) à et ${}^4I_{13/2}$ (1532nm) et largeur de bande de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des verres et vitrocéramiques Er1Ce(x) (x = 0, 0,5, 1, 2 et 4).

Lorsque nous comparons les résultats obtenus sur les verres Er1Cex et les vitrocéramiques, nous remarquons qu'en tenant compte de la barre d'erreur (± 0,5ms) les durées de vie des niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ sont quasiment identiques.

Comme dans les verres dopés Erbium, la largeur de bande diminue quand on passe du verre à la vitrocéramiques .

Par ailleurs, nous retrouvons le phénomène, déjà observé dans les verres, apparenté au *quenching* induit par le cérium dans les vitrocéramiques avec une durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion erbium dans l'échantillon traité Er1Ce0 supérieure à celle des vitrocéramiques co-dopées au cérium.

III.3) Guides d'onde planaires

1) Les guides d'onde planaires ZLE vitreux et vitrocéramisés

1.1) Présentation des guides d'onde étudiés

Le **Tableau 19** ci-dessous présente les guides d'onde planaires ZLE (ZrF_4-LaF_3-ErF_3) que nous avons caractérisés d'un point de vue optique et spectroscopique. La composition respective de chaque guide est rappelée, leur état structural final (amorphe ou cristallisé) et la température du porte-échantillon (PE) à laquelle le dépôt a été réalisé. Cette température a été fixée dans la majorité des cas à 300°C dans le cas d'un chauffage par résistance chauffante et à $T \geq Tg$ pour un chauffage par induction. Nous rappelons ici que le guide d'onde ZLE 57 se décline en quatre échantillons élaborés lors d'une même évaporation afin de s'affranchir des fluctuations de composition et de température de dépôt. Ainsi, les paramètres température et durée du traitement thermique seront la seule variable d'étude pour ce guide.

Le traitement thermique des guides d'onde ZLE21, 22 et 57 n'a pu être effectué in situ, le mode de chauffage ne permettant pas d'atteindre des températures de cristallisation ; ces échantillons ont donc été en contact avec l'air avant le traitement, au contraire des guides ZLE 59 à 64.

Echantillon	Composition (mol%)			T (PE) (°C)	Traitement thermique	Etat
	ZrF_4	LaF_3	ErF_3			
Massif	60,7	25,6	6,3	-	-	amorphe
ZLE 8	72	21	7	390	aucun	amorphe
ZLE 18	56,6	32,6	10,8	300	aucun	amorphe
ZLE 19	67,8	24,2	8	315	aucun	amorphe
ZLE 20	74,9	18,8	6,3	335	aucun	amorphe
ZLE 21	54,6	34	11,4	300	1h à 350°C*	amorphe
ZLE 22	61,8	28,7	9,5	300	1h à 375°C*	amorphe
ZLE 57 (1)	69,3	23	7,7	300	40min à 400°C**	***cristallisé***
ZLE 57 (2)				300	20min à 470°C**	***cristallisé***
ZLE 57 (3)				300	40min à 470°C**	***cristallisé***
ZLE 57 (4)				300	aucun	amorphe
ZLE 59	42	43,5	14,5	**T_1 >> Tg**	aucun	$\boldsymbol{La_xEr_{(1-x)}F_3}$
ZLE 60	58,3	31,3	10,4	**T_2 >> Tg**	aucun	$\boldsymbol{La_xEr_{(1-x)}F_3}$
ZLE 62	60,8	29,4	9,8	**T_3 >> Tg**	aucun	$\boldsymbol{La_xEr_{(1-x)}F_3}$
ZLE 63	46,5	40,1	13,4	**T ≥ Tg**	aucun	amorphe
ZLE 64	52	36	12	**T ≥ Tg**	aucun	amorphe
ZLE 64T					**T >> Tg*** **	***cristallisé***

Tableau 19 : Récapitulatif des compositions des guides d'onde planaires ZLE étudiés, de leur température de dépôt et leur état structural final. *Remarque* : $T_1>T_2>T_3$. La composition du verre ZELAG 6Er est rappelée.

* traitement thermique réalisé avec le porte-échantillon (PE) (résistante chauffante)

** traitement thermique réalisé dans un réacteur de silice sous vide (spire à induction)

*** traitement thermique réalisé avec le porte-échantillon (PE) (spire à induction)

1.2) Mesures m-line

Le **Tableau 20** récapitule les valeurs des indices de réfraction du guide d'onde ZLE 22 à différentes longueurs d'onde. Bien que la composition du guide d'onde ZLE22 soit proche de celui du verre massif, nous remarquons que l'indice de réfraction est plus élevé comme le montre clairement la **Figure 39**. Les verres ZLE en couches minces semblent donc plus denses que le verre massif.

λ (nm)	1540	1304	632,8	543,5	496	488	465
n_{TE} ($\pm 2.10^{-4}$)	1,5227	1,5243	1,5341	1,5367	1,5386	1,5390	1,5408
Loi de Cauchy	$n(\lambda) = 1,5219 + \frac{4075}{\lambda^2}$						

Tableau 20 : Indice de réfraction du guide d'onde ZLE 22 et paramètres d'ajustement d'après la loi de Cauchy.

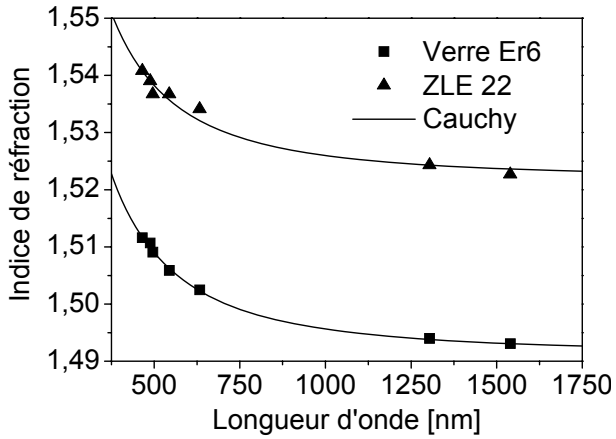


Figure 39 : Courbe de dispersion du verre ZELAG Er6 et du guide d'onde ZLE 22

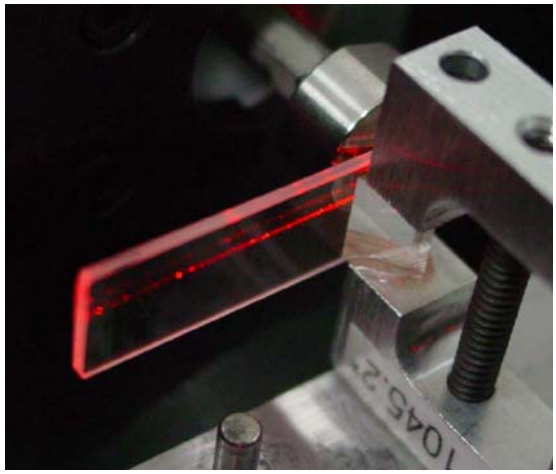


Figure 40 : Mesure m-line à 633 nm du guide d'onde ZLE 62

Les indices de réfraction ainsi que différentes caractéristiques optiques des guides d'onde planaires ZLE sont présentés dans le **Tableau 21** et le **Tableau 22.**

Quel que soit le guide d'onde, nous obtenons des valeurs d'indices de réfraction qui ne varient que très peu entre les modes TE et TM pour chaque longueur d'onde, indicatif de la non biréfringence des guides d'onde planaires synthétisés.

Comme prévu, nous remarquons que le nombre de modes diminue avec la longueur d'onde d'excitation et que pour une même longueur d'onde, le nombre de modes augmente avec l'épaisseur de la couche guidante. Ainsi, les guides d'onde planaires les moins épais (<2μm) sont monomodes à 1,55 μm.

Echantillon		ZLE8	ZLE18	ZLE19	ZLE20	ZLE22	ZLE57 (2)
e ($\pm 2.10^{-2}$ µm)		2,83	1,90	1,83	2,74	2,03	2,32
Indice de réfraction ($\pm 5.10^{-4}$)	633nm TE	1,5128	1,5238	1,5278	1,5294	1,5341	1,5266
	TM	1,5150	1,5242	1,5278	1,5297	1,5341	1,5267
	1,3µm TE	1,5084	1,5142	1,5179	1,5191	1,5243	1,5165
	TM	1,5105	1,5147	1,5179	1,5194	1,5241	1,5169
	1,5µm TE	1,5011	1,5120	1,5152	1,5171	1,5227	1,5148
	TM	1,5028	1,5123	1,5156	1,5175	1,5224	1,5158
Nombre de modes	633nm TE	4	3	3	5	3	4
	TM	4	3	3	5	3	4
	1,3µm TE	3	2	2	2	2	2
	TM	3	2	2	2	2	2
	1,5µm TE	2	1	1	2	2	2
	TM	2	1	1	2	2	2

Tableau 21 : Epaisseur e, indices de réfraction TE et TM et nombre de modes des guides d'onde ZLE 8, 18, 19, 20, 22 et 57 (2) étudiés à 633, 1304 et 1540nm.

Echantillon		ZLE 59	ZLE 60	ZLE 62	ZLE 63	ZLE 64	ZLE 64T
e ($\pm 2.10^{-2}$ µm)		1,15	0,99	1,34	2,02	2,39	2,41
Indice de réfraction ($\pm 5.10^{-4}$)	633nm TE	1,5424	1,5223	1,5166	1,5251	1,5269	1,5239
	TM	1,5428	1,5223	1,5170	1,5251	1,5274	1,5244
	1,3µm TE	1,5349	1,5135	1,5077	1,5160	1,5182	1,5153
	TM	1,5365	1,5147	1,5077	1,5161	1,5189	1,5160
	1,5µm TE	1,5324	1,5113	1,5058	1,5143	1,5166	1,5131
	TM	1,5360	1,5124	1,5053	1,5147	1,5171	1,5142
Nombre de modes	633nm TE	2	2	2	3	4	4
	TM	2	2	2	3	4	4
	1,3µm TE	1	1	1	2	2	2
	TM	1	1	1	2	2	2
	1,5µm TE	1	1	1	1	2	2
	TM	1	1	1	1	2	2
Pertes à 633 nm		2	3,4	2,9	1,6	1,7	-
Pertes à 1304 nm		1,3	1,6	1,8	1,2	-	-

Tableau 22 : Epaisseur e, indices de réfraction TE et TM et nombre de modes des guides d'onde ZLE 59, 62, 63, 64 et 64T étudiés à 633, 1304 et 1540nm. Mesures des pertes (en $dB.cm^{-1}$) à 633 et 1304nm.

Il est important de noter que le traitement thermique réalisé sur le guide d'onde ZLE 64 augmente l'épaisseur de ce dernier et abaisse l'indice de réfraction comme pour le matériau massif : le guide d'onde ZLE 64T est donc moins dense (**Tableau 22**).

Sur la **Figure 41**, nous avons reporté les mesures d'indices effectifs du guide d'onde ZLE 19 monomode à 1540 nm dont le profil d'indice est proche de celui d'un guide à saut d'indice *(step index)* : l'indice est constant sur la totalité de l'épaisseur de la couche. Ce résultat met en avant l'homogénéité des films obtenus lors du processus d'évaporation : le guide d'onde présente donc les mêmes caractéristiques optiques et spectroscopiques a priori sur toute son épaisseur.

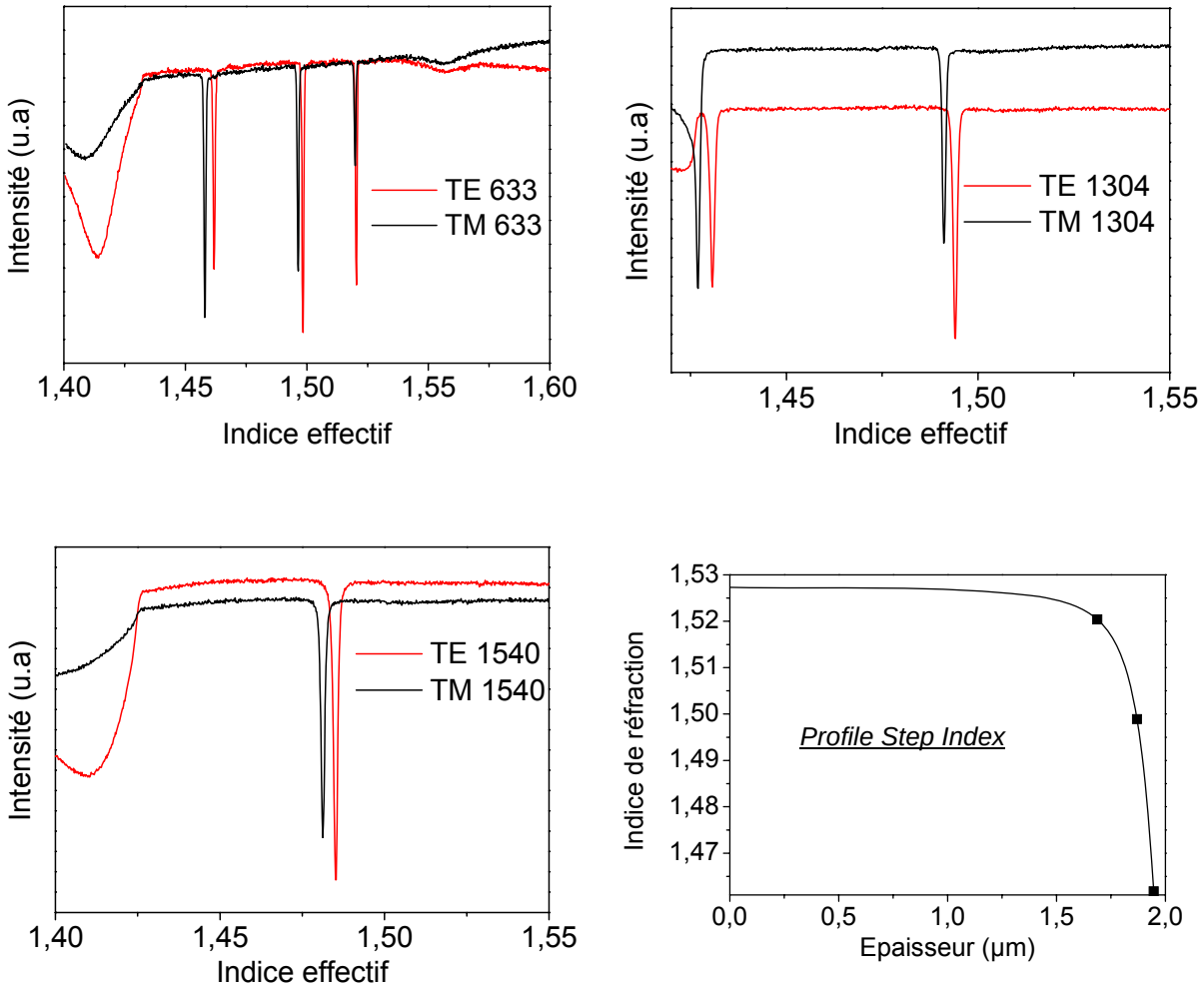


Figure 41 : Mesure d'indices effectifs à 633, 1304 et 1540 nm et profil d'indice du guide ZLE 19 à 633 nm.

La Figure 42 présente la variation d'indice de réfraction avec la température de dépôt (i.e. la température du porte échantillon) : les films déposés à plus hautes températures et donc plus proche de la température de transition vitreuse (Tg ~ 400°C) ont un indice plus élevé et sont donc plus denses. Ceci peut être relié à la structure colonnaire des films ; le diamètre des colonnes augmente avec la température ce qui diminue le volume des pores responsables de l'attaque par l'eau ; les films sont alors moins sensibles à l'hydrolyse atmosphérique.

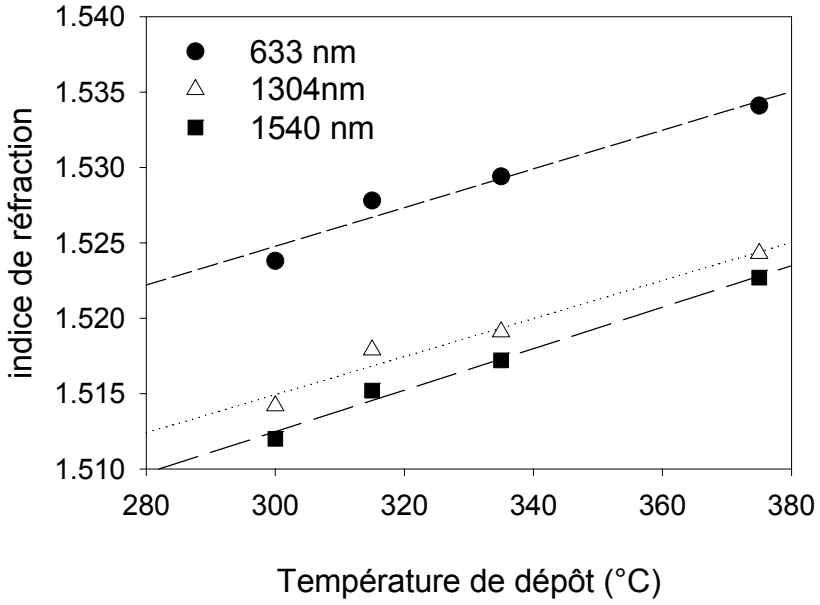


Figure 42 : Evolution de l'indice de réfraction des guides d'onde ZLE 18, 19, 20 et 22 en fonction de la température de dépôt. Les lignes en pointillé servent de guide pour l'œil.

Les mesures de pertes par propagation réalisées sur les guides présentant une bonne stabilité vis à vis de l'hydrolyse sont présentées **Figure 43**.

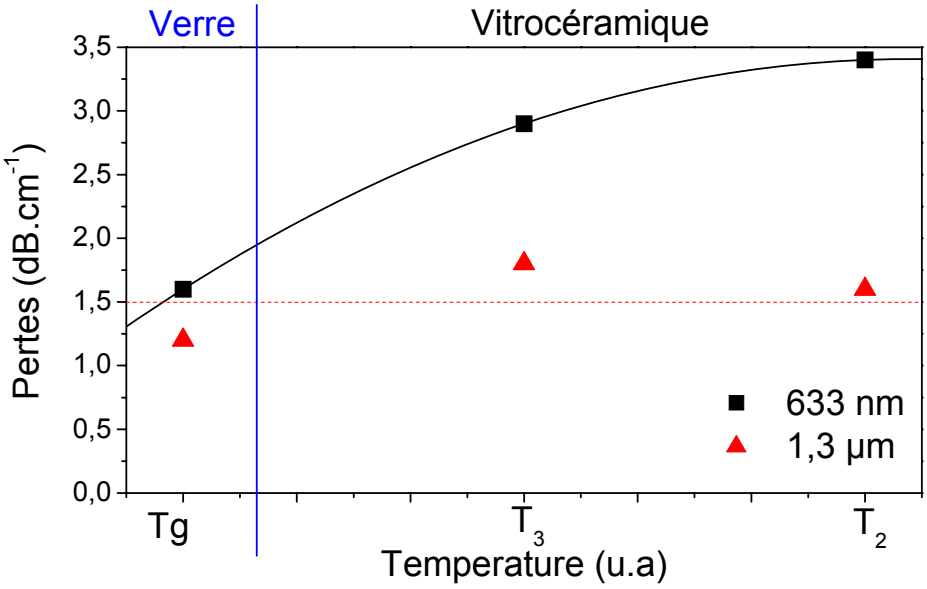


Figure 43 : Evolution des pertes par propagation à 633nm et 1,3µm en fonction de la température du substrat.

Les guides caractérisés présentent des pertes par propagation d'un niveau acceptable ; pour le guide ZLE 63, les pertes sont de 1,2 dB.cm^{-1} à 1,3µm. Nous remarquons que la variation des pertes par propagation entre un guide amorphe et un guide cristallisé varient peu à 1,3µm tandis que celles mesurées dans le visible semblent augmenter avec la température du substrat. Cette augmentation des pertes par propagation est vraisemblablement liée à la diffusion de Rayleigh (tailles des cristaux 50nm, cf. Chapitre2-2) 2.3)).

1.3) Mesures d'épaisseur optique par interférométrie

La mesure d'indice de réfraction sur des guides d'onde canaux n'est pas possible par la technique m-line. L'alternative est d'utiliser une méthode interférométrique large bande en faisceau convergent et en lumière blanche mettant à profit la géométrie d'analyse et les hautes résolutions spatiales et spectrales offertes par l'équipement de micro-spectrométrie Raman confocale. Avec les équipements actuels, les mesures peuvent être menées sur la gamme spectrale comprise entre 400 nm et 900 nm. Le **Tableau 23** donne les résolutions spatiales attendues suivant le type d'objectif de microscope : on voit qu'un objectif X100 LF permet d'étudier des guides de quelques microns de large.

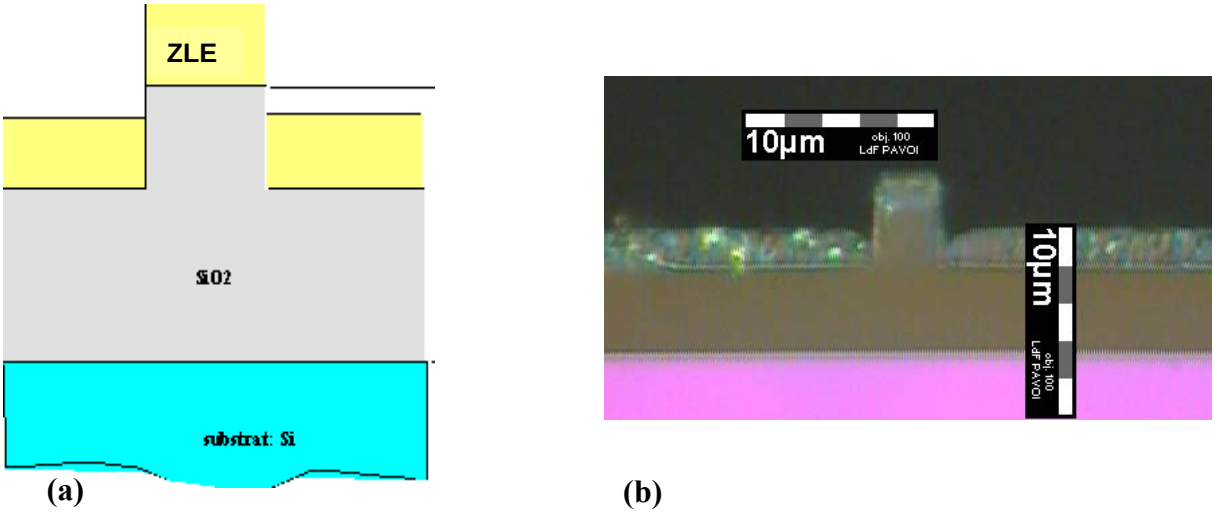
Les mesures présentées ici ont été réalisées sur un canal de largeur égale à 8µm avec un objectif X 100 LF.

Grandissement	X 10	X 50 LF	X 100 LF
ON	0,25	0,50	0,80
Δ (µm) 20000 cm^{-1}	2,47	1,2	0,8

Tableau 23 : résolution spatiale en fonction de l'objectif du microscope

Les substrats SiO_2/Si gravés sont utilisés pour obtenir des guides de largeur limitée (de 1 à 10µm). La couche de silice thermique, d'environ 15µm d'épaisseur, formée à la surface du silicium sert de couche de confinement (**Figure 44**).

Pour cette étude, nous avons synthétisé au cours d'une même évaporation un guide d'onde planaire sur substrat de CaF_2 et des guides canaux sur un substrat SiO_2/Si ; le guide planaire est caractérisé par m-line et interférométrie ce qui permet de valider a posteriori les mesures interférométriques. Dans le cas des guides canaux, on est en présence d'une structure à double couche. Le fort Δn entre le film ZLE déposé et SiO_2 permet de différencier les deux couches par interférométrie ; on a ainsi accès à l'épaisseur optique des deux couches. Deux séries d'échantillons ont été réalisés avec des Δn égaux à 0,075 et 0,081.



(a) **(b)**

Figure 44 : Coupe normale à l'axe du guide d'onde canal **(a)** et image correspondante au microscope optique **(b)**

Les interférogrammes réalisés sur les deux guides d'onde déposés sur CaF_2 et SiO_2/Si sont présentés sur la **Figure 45** et la **Figure 46**. A partir de ces interférogrammes, un filtrage

Fourier est effectué afin d'extraire la variation en nombre d'onde σ entre deux maxima (Δσ) associée à chaque épaisseur et déterminer ainsi l'épaisseur optique n×e à l'aide de la relation :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2 \times n \times e}$$

avec Δσ : la variation du nombre d'onde (cm^{-1}).

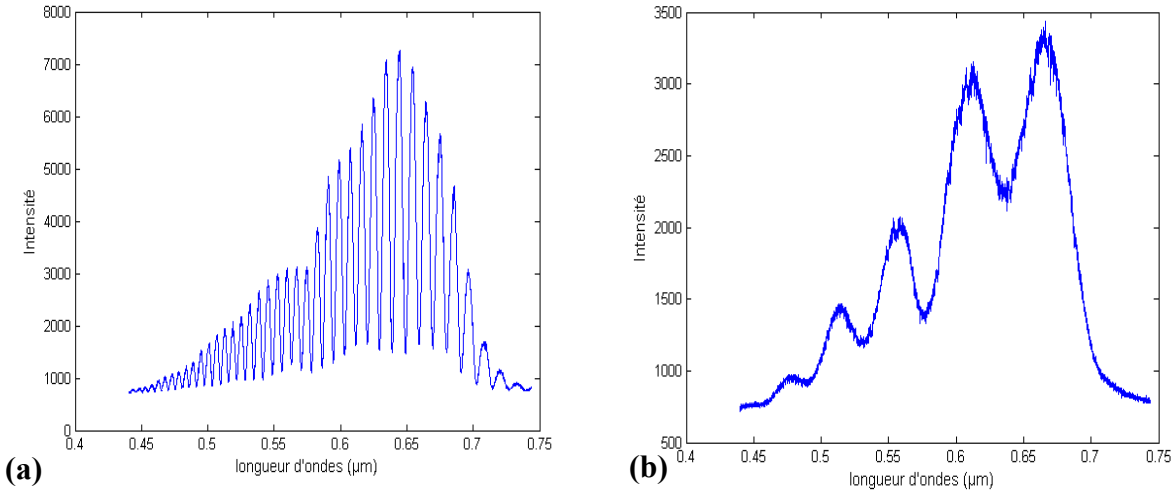


Figure 45 : Interférogrammes réalisés sur le Guide1 sur **(a)** Si/SiO_2 et **(b)** CaF_2. La différence principale entre les 2 spectres est la valeur de l'interfrange plus petite due à la couche de silice plus épaisse

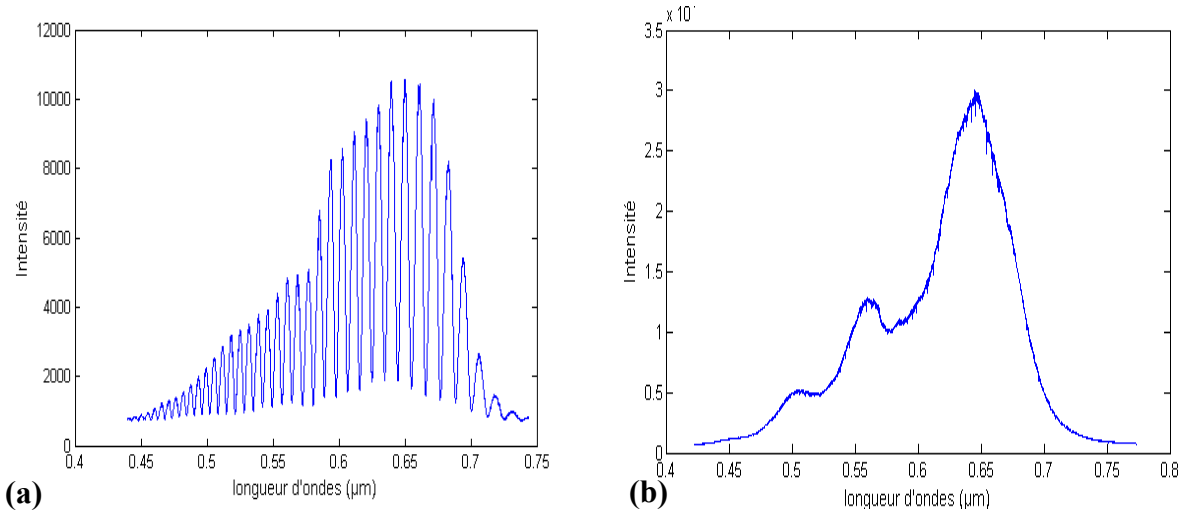


Figure 46 : Interférogrammes réalisés sur le Guide2 sur **(a)** Si/SiO_2 et **(b)** CaF_2.

Les résultats sont récapitulés dans le **Tableau 24**. Les épaisseurs n×e calculées d'après les mesures m-line et mesurées par interférométrie sont quasiment identiques pour les guides planaires déposé sur CaF_2. On notera la plus haute résolution de la méthode interférométrique. Les épaisseurs optiques mesurées sur les films déposés sur Si/SiO_2 sont quant à elles légèrement plus élevées que celles sur CaF_2. On peut vraisemblablement attribuer ces résultats à une épaisseur plus grande pour les guides canaux.

		m-line (633 nm)	Interférométrie	
		sur CaF_2	sur CaF_2	sur Si/SiO_2
Guide 1	n	1,5412 ($\pm 2.10^{-4}$)	-	-
	e (µm)	2,06 ($\pm 2.10^{-2}$)	2,075 ($\pm 5.10^{-3}$)	2,20 ($\pm 5.10^{-2}$)
	n×e	3,17 ($\pm 3.10^{-2}$)	3,203 ($\pm 8.10^{-3}$)	3,40 ($\pm 8.10^{-2}$)
SiO_2	e (µm)	-	-	11,96
Guide 2	n	1,5468 ($\pm 2.10^{-4}$)	-	-
	e (µm)	1,36 ($\pm 2.10^{-2}$)	1,352 ($\pm 5.10^{-3}$)	1,56 ($\pm 5.10^{-2}$)
	n×e	2,10 ($\pm 3.10^{-2}$)	2,094 ($\pm 8.10^{-3}$)	2,41 ($\pm 8.10^{-2}$)
SiO_2	e (µm)			12,07

Tableau 24 : Mesures d'indices de réfraction et d'épaisseurs obtenues par m-line et calculs d'épaisseurs optiques n×e. Mesures d'épaisseurs optiques n×e (µm) obtenues par interférométrie et calculs d'épaisseur (µm). L'épaisseur de la couche de silice est estimée en prenant comme indice de réfraction n = 1,468.

Au regard des résultats obtenus, nous pouvons valider la mesure de l'épaisseur n×e par interférométrie spectrale en lumière blanche à haute résolution.

1.4) Mesures de luminescence dans le visible

Nous avons enregistré la photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} dans le guide amorphe ZLE 57 (4). Nous remarquons que l'allure générale du spectre (**Figure 47**) est identique à celle du verre ZELAG Er1. Ceci s'explique par le fait que dans les guides, de très faibles épaisseurs par rapport aux massifs, on ne retrouve pas le phénomène de *self-absorption* entre les niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4I_{15/2}$ de l'erbium.

Hormis cela, l'environnement cristallin de l'erbium dans les guides d'onde ZLE et les verres ZELAG apparaît identique.

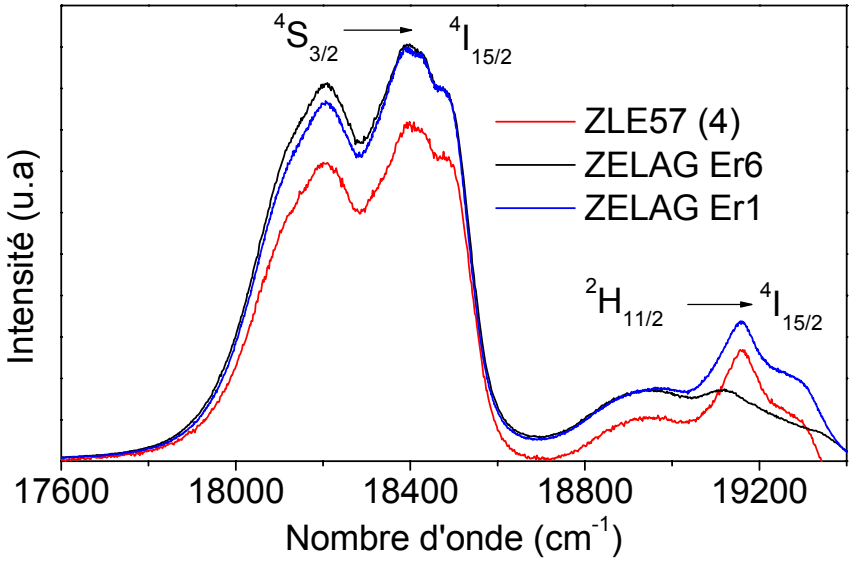


Figure 47 : Spectres de photoluminescence dans le visible de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des verres ZELAG Er6 et Er1 et du guide ZLE 57 (4)

1.5) Mesures de luminescence et de durée de vie à 1,55 µm

Les guides ZLE ont été caractérisés dans l'infrarouge afin de déterminer les durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ et les spectres de photoluminescence de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+}. Les résultats les plus intéressants sont présentés sur les figures suivantes (**Figure 48**, **Figure 49** et **Figure 50**). L'ensemble des mesures est récapitulé dans le **Tableau 25**. Aucun résultat ne sera présenté sur le guide 57 (1) traité 40 minutes à 470°C dans la mesure où nous n'avons pas réussi à coupler la couche guidante avec le prisme lors des mesures spectroscopiques.

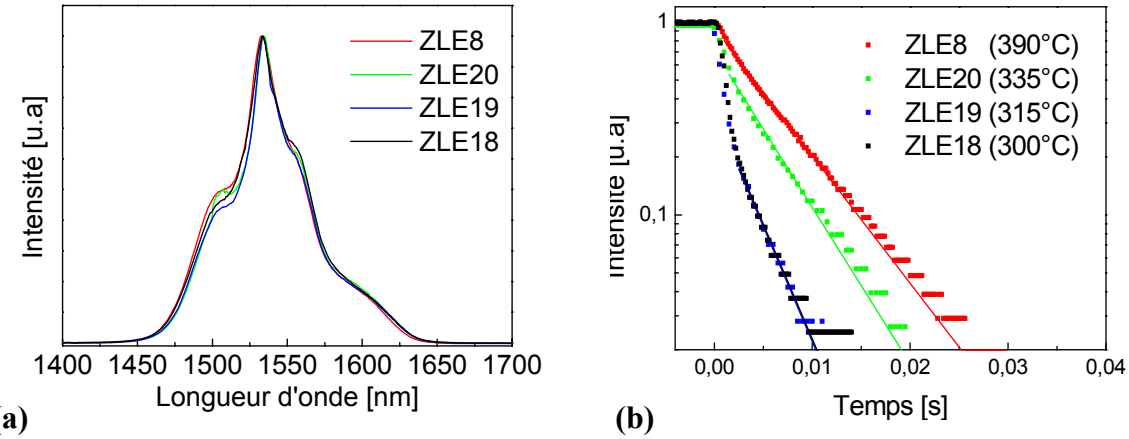


Figure 48 : Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ **(a)** et déclin du niveau $^4I_{13/2}$ **(b)** de Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des guides d'onde ZLE 8, 18, 19, 20

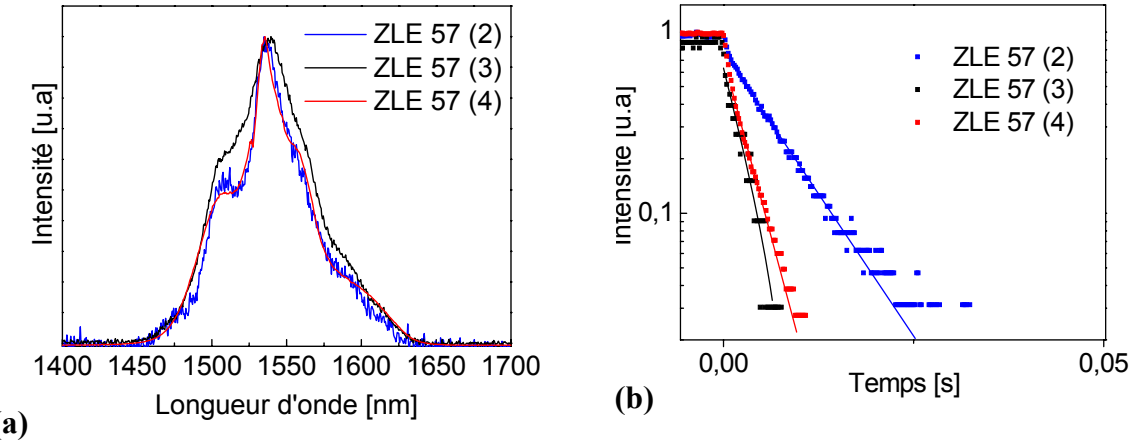


Figure 49 : Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ **(a)** et déclin du niveau $^4I_{13/2}$ **(b)** de Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des guides d'onde ZLE 57 (2, 3, 4).

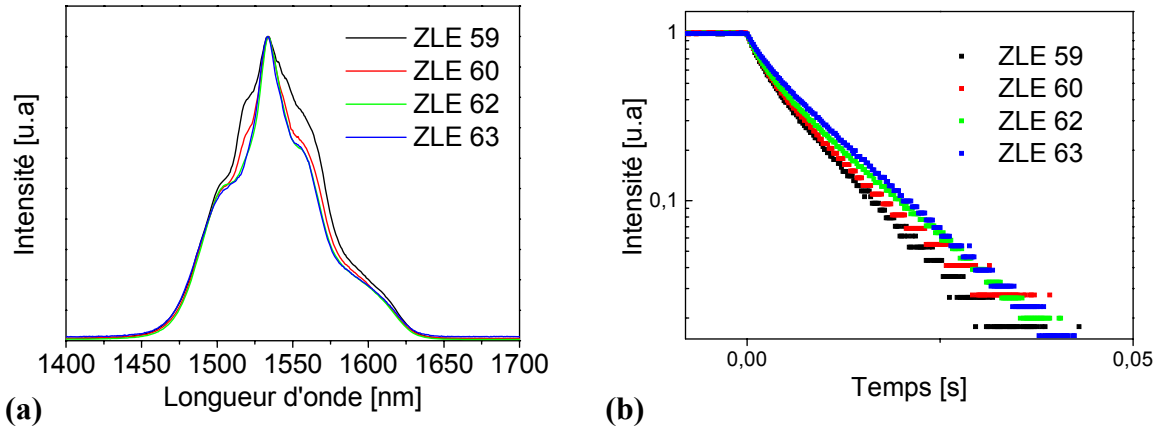


Figure 50 : Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ **(a)** et déclin du niveau $^4I_{13/2}$ **(b)** de Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des guides d'onde ZLE 59, 60, 62, 63.

Les spectres de la **Figure 48(a)** présentent une allure générale identique. Par contre, les déclins de luminescence du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion erbium de la Figure 48**(b)** mettent clairement en évidence l'influence de la température du porte-échantillon qui, à partir de 335°C, augmente la durée de vie du niveau métastable $^4I_{13/2}$. Il semble que, pour des températures de dépôt plus faibles, nous soyons confronté au phénomène de *quenching* par la présence de groupes hydroxyles OH dans nos films. Les vibrations OH, dont les fréquences sont typiquement dans la région 2,77-3,57 μm (2800-3610 cm^{-1}), sont les plus hautes dans la matrice vitreuse : seuls deux ou trois phonons sont nécessaires à la désexcitation non-radiative du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium [7], ce qui réduit fortement la durée de vie du niveau métastable. Nous retrouvons d'ailleurs cette même diminution de durée de vie dans le guide ZLE 57 (4), tandis que le guide ZLE 57 (2), pour lequel un traitement thermique de 20 minutes à 470°C a permis la cristallisation du film vitreux et l'évaporation d'une partie des OH résiduels, présente une durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium plus importante (**Figure 49(b)**). Cependant, il semble qu'un traitement plus long (40 min) à cette même température ne soit en rien profitable au guide d'onde. Malgré une cristallisation du film vitreux, le traitement thermique détériore la couche : durée de vie très réduite du niveau métastable et allure du spectre de luminescence de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de Er^{3+} inhabituelle (**Figure 49(a)**) avec une largeur de bande non conventionnelle élevée. Nous pouvons faire la même remarque pour le guide ZLE 59 obtenu pour $T_1 >> Tg$ (avec $T_1>T_2>T_3$) (**Figure 50(a)**).

La largeur de bande de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} dans les guides d'onde ZLE varie peu en fonction de la concentration en erbium et du traitement thermique. Comme nous l'évoquions précédemment, seuls les échantillon ZLE 57 (3) et ZLE 59 présentent une largeur de bande élevée. Cependant, nous pouvons noter que les guides ZLE cristallisant dans la phase $La_xEr_{(1-x)}F_3$ ont une largeur de bande légèrement plus grande.

échantillon	T(PE) (°C)	$[Er^{3+}]$ (mol%)	$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm)	traitement thermique	état
			τ_{mes}	$\tau_{1/e}$			
ZLE8	390	9	6,0	6,0	53	aucun	amorphe
ZLE18	300	10,8	3,6	1,4	47	aucun	amorphe
ZLE19	315	8	3,6	1,1	45	aucun	amorphe
ZLE20	335	6,3	5,3	3,5	51	aucun	amorphe
ZLE21	300	11,4	0,6	0,6	54,5	1h à 350°C	amorphe
ZLE22	300	9,5	0,6	0,8	48,5	1h à 375°C	amorphe
ZLE57 (2)	300	7,7	6,9	5,3	***44***	***20min à 470°C***	***cristallisé***
ZLE57 (3)			2,6	1,2	69,5	40min à 470°C	***cristallisé***
ZLE57 (4)			2,8	1,7	47,5	aucun	amorphe
ZLE 59	**T_1>>Tg**	14,5	6,9	5,6	71	aucun	$La_xEr_{(1-x)}F_3$
ZLE 60	**T_2>>Tg**	10,4	7,7	5,8	62	aucun	$La_xEr_{(1-x)}F_3$
ZLE 62	**T_3>>Tg**	9,8	9,6	6,4	62	aucun	$La_xEr_{(1-x)}F_3$
ZLE 63	**T≥Tg**	13,4	9,5	7,8	58	aucun	amorphe

Tableau 25 : Durées de vie ($\tau_{mesurée}$ et $\tau_{1/e}$) du niveau $^4I_{13/2}$, largeur de bande (FWHM) de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium, rappel des concentrations $[Er^{3+}]$ et des traitements thermiques. *Remarque* : $T_1>T_2>T_3$.

Concernant les mesures de durée de vie ($\tau_{mesurée}$ et $\tau_{1/e}$, barre d'erreurs ± 0,5 ms), tous les guides d'onde avec une durée de vie supérieure à 1ms montrent un profil de courbes de déclin de luminescence non-exponentiel. Seuls les guides d'onde planaires ZLE 8 et 57 (2), dont la température de dépôt et le traitement (20 minutes à 470°C) ont permis de limiter la présence d'OH, présentent un profil de courbes de déclin de luminescence simple exponentiel. Ces guides d'onde ont des valeurs de durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ intéressantes. Le guide d'onde ZLE 63 amorphe obtenu à T ≥ Tg, non hydrolysé, présente l'une des meilleures durées de vie mesurées pour une concentration élevée en erbium (13,4mol%). Contrairement aux verres massifs, il n'y a pas de phénomène de trapping dans les guides d'onde, du fait de l'épaisseur faible ; la durée de vie mesurée dans les guides d'onde correspond à la vraie durée. En comparant la durée de vie mesurée sur un verre broyé à faible concentration, il semble

qu'il n'y a pas de phénomène de *quenching* de concentration alors que la concentration en erbium est très élevée.

Les trois guides d'onde obtenus à T >> Tg cristallisant dans la phase $La_xEr_{(1-x)}F_3$ ont des valeurs de durée de vie qui diminuent avec la température de dépôt. Ce constat peut s'expliquer de deux façons :

- soit les températures plus élevées T_2 et T_3 ont tendance à détériorer le film lorsqu'il se dépose sur le substrat,

- soit les températures élevées favorisent la cristallisation de la phase $La_xEr_{(1-x)}F_3$; en effet Tanabe et *al.* [26] obtiennent une durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de 7ms dans des vitrocéramiques d'oxyfluorures contenant des nanocristaux de LaF_3 auxquels des ions Er^{3+} sont incorporés.

1.6) Les guides d'onde ZLE vitreux avec un *cladding* de $KAlF_4$

Comme nous l'avons exposé dans le Chapitre 2, nous avons tenté de protéger les guides d'onde ZLE vis-à-vis de l'hydrolyse par un *cladding* de $KAlF_4$. Ces guides d'onde sont nommés ZLEK (ZrF_4-LaF_3-ErF_3-$KAlF_4$). En raison de la présence de la couche protectrice de $KAlF_4$, les mesures de spectroscopie ne peuvent être réalisées par couplage par prisme (**Figure 51b)**). Nous avons donc opté pour une injection directe du rayon laser à 514,5 nm dans la couche active par le biais d'un objectif de 5µm (**Figure 51a)**).

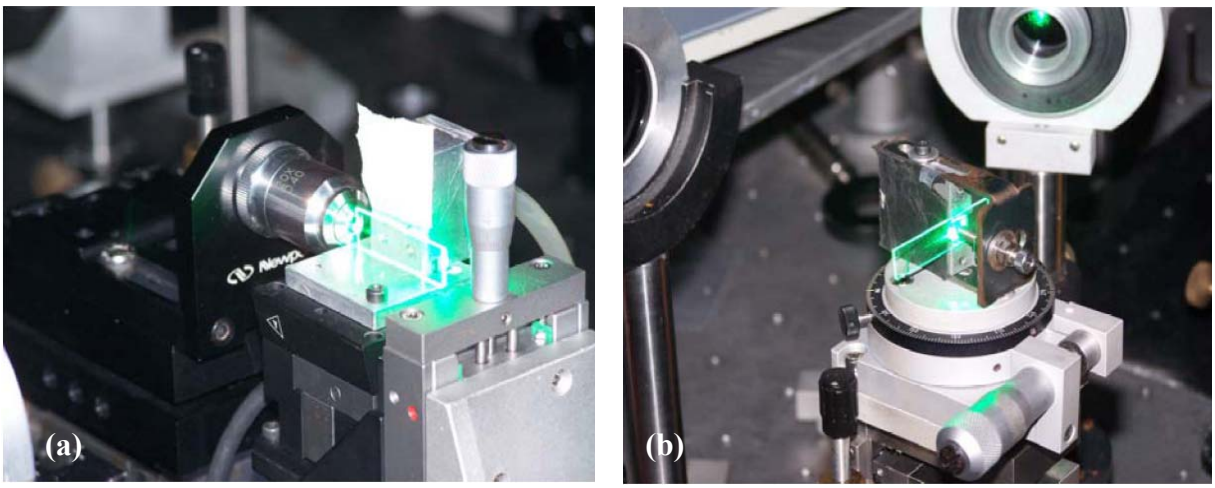


Figure 51 : Mesures spectroscopiques sur guides d'onde planaires **(a)** par injection dans la couche (objectif X 5µm) **(b)** par couplage par prisme.

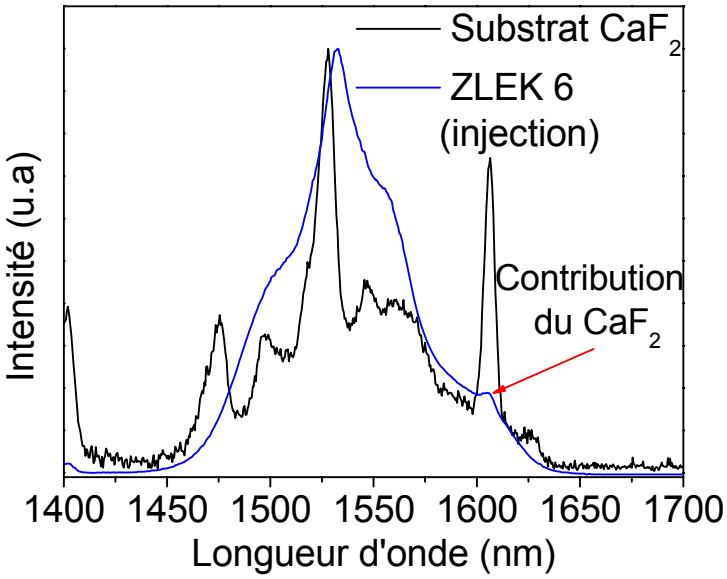


Figure 52 : Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm d'un guide d'onde ZLE recouvert d'un *cladding* de $KAlF_4$ (ZLEK 6) et du substrat de CaF_2.

Dans cette configuration, nous avons été confronté à un problème de mesure comme en témoigne la **Figure 52**. En raison de la faible épaisseur (~ 1,5 µm) de la couche lorsque nous injectons la lumière monochromatique au travers de l'objectif de 5 µm de diamètre, une partie du faisceau est injecté dans le substrat de CaF_2 qui s'avère être ''pollué'' par des traces d'erbium. Ainsi, sur les spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion erbium des guides d'onde ZLE apparaît la contribution de l'erbium du substrat de CaF_2. La présence de cette impureté d'erbium dans le substrat fausse ainsi les mesures de durées de vie de l'erbium. Dans les guides d'onde ZLE recouverts d'une couche protectrice de $KAlF_4$ la durée de vie n'est en aucun cas mesurable.

2) Les guides d'onde planaires ZE vitreux avec *cladding* de $KAlF_4$

Les guides d'onde planaires ZE (ZrF_4-ErF_3) ont également été protégés par une couche protectrice de $KAlF_4$. En raison d'une plus grande épaisseur de la couche active des guides ZE (**Tableau 26**), les mesures de spectroscopie ont pu être réalisées sans injection dans le substrat de CaF_2 et ainsi, la durée de vie respective de chaque guide d'onde a pu être mesurée (**Figure 53**).

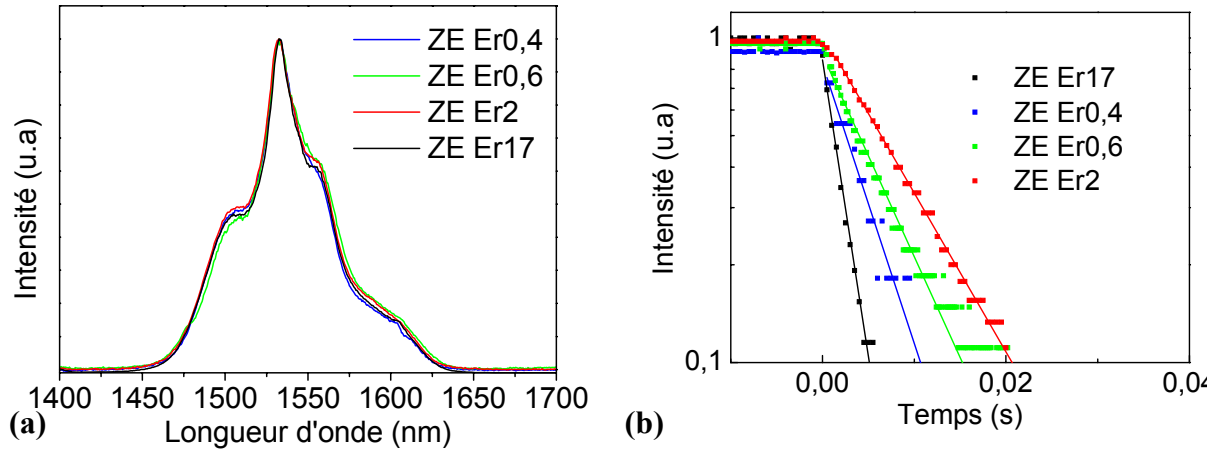


Figure 53 : Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ **(a)** et déclin du niveau ${}^4I_{13/2}$ **(b)** de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des guides d'onde ZE recouverts d'une couche protectrice de $KAlF_4$

Le **Tableau 26** ci-dessous récapitule les résultats obtenus et les épaisseurs de guides d'onde ZE et du guide ZLEK 6. Les largeurs de bande de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion erbium varient très peu entre les différents guides d'onde ZE. Les durées de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ de l'ion erbium dans les guides d'onde ZE présentent un profil de déclin de luminescence simple exponentiel : $\tau_{mes} = \tau_{1/e}$.

Echantillon	e (µm)	$[Er^{3+}]$ (mol%)	$\tau\ {}^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm)
			τ_{mes}	$\tau_{1/e}$	
ZE Er2	3,8	2	8,8	9,2	49,5
ZE Er0,4	1,9	0,4	4,9	4,2	47,5
ZE Er17	3,6	17	2	1,9	46,5
ZE Er0,6	3,1	0,6	5,7	6,2	49
ZLEK 6	1,6	11,4	-		58

Tableau 26 : Durées de vie ($\tau_{mesurée}$ et $\tau_{1/e}$), largeurs de bande de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion erbium et épaisseur estimée des guides d'onde ZE et ZLEK 6 avec un cladding de $KAlF_4$

A titre indicatif, nous rappelons ici la méthode de calcul qui nous a permis d'estimer l'épaisseur de la couche active des guides ZE et ZLEK :

Pour les guides ZE **:**

$$e = \frac{Vdépôt_{(ErF_3)} \times temps}{Mv_{(ErF_3)}} + \frac{Vdépôt_{(ZrF_4)} \times temps}{Mv_{(ZrF_4)}} \qquad (3.\ 34)$$

Pour les guides ZLEK :

$$e = \frac{Vdépôt_{(ErF_3/LaF_3)} \times temps}{(Mv_{(ErF_3)} + Mv_{(LaF_3)})/2} + \frac{Vdépôt_{(ZrF_4)} \times temps}{Mv_{(ZrF_4)}} \qquad (3.\ 35)$$

avec e : l'épaisseur du film en cm

$V_{dépôt}$: la vitesse de dépôt en $g.min^{-1}.cm^{-2}$

temps : la durée de l'évaporation en min

Mv : les masses volumiques de chaque constituant en $g.cm^{-3}$

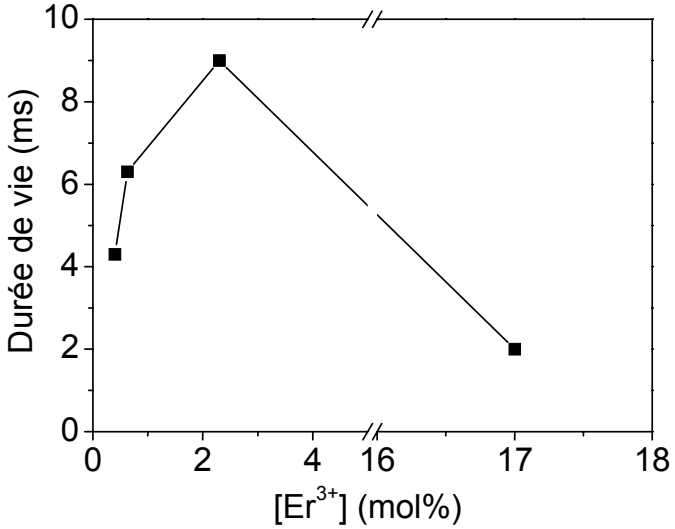


Figure 54 : Evolution de la durée de vie du niveau métastable $^4I_{13/2}$ de l'ion erbium dans les guides d'onde ZE avec *cladding* en fonction de la concentration en Er^{3+}

Selon la concentration en erbium, la durée de vie du niveau métastable évolue de façon conséquente (**Figure 54**). La durée de vie augmente jusqu'à une concentration de 2mol% en erbium. Cette évolution progressive peut être reliée à la notion d'occupation préférentielle des sites rapides à très faible concentration [27] puis à celle des sites plus lents à $[Er^{3+}]$ = 2mol%, concentration pour laquelle nous obtenons une durée de vie maximale de ~9 ms. Pour une concentration plus élevée de 17mol% Er^{3+}, le phénomène de *quenching* de concentration intervient largement et réduit radicalement la durée de vie du niveau métastable (2 ms).

Au regard de cette étude, nous mettons l'accent sur deux points importants :

- la couche de $KAlF_4$ (*cladding*) joue pleinement son rôle de protection vis-à-vis de l'eau atmosphérique pour les guides d'onde ZE

- les guides d'onde ZE avec un *cladding* de protection offrent de bons résultats spectroscopiques tandis que les guides d'onde ZLE semblent appartenir à un système vitreux plus difficile à stabiliser.

3) Les guides d'onde planaires ZLEYb vitreux et vitrocéramisés

3.1) Présentation des guides étudiés

Les guides d'onde planaires ZLEYb (ZrF_4-LaF_3-ErF_3-YbF_3) que nous avons caractérisés optiquement et spectroscopiquement sont présentés dans le **Tableau 27**. La composition respective de chaque guide est rappelée, leur état structural final (amorphe ou cristallisé) et la température du porte-échantillon (300°C) à laquelle le dépôt a été réalisé. Nous rappelons ici que les quatre guides d'onde ZLEYb 15 ont été synthétisés lors d'une unique évaporation. Les traitements thermiques de vitrocéramisation sont réalisés par le biais d'une spire à induction dans un réacteur en silice maintenu sous vide.

Echantillon	Composition (mol%)				T PE (°C)	Traitement thermique	Etat
	ZrF_4	LaF_3	ErF_3	YbF_3			
ZLEYb 5	34,4	50,5	1,8	13,3	300	aucun	amorphe
ZLEYb 7	53,7	35,6	1,3	9,4	300	aucun	amorphe
ZLEYb 8	34	50,8	1,8	13,4	300	aucun	amorphe
ZLEYb 15 (1)	84,5	12	0,5	3	300	40min à 400°C*	***cristallisé***
ZLEYb 15 (2)					300	40min à 470°C*	***cristallisé***
ZLEYb 15 (3)					300	aucun	amorphe
ZLEYb 15 (4)					300	***20min à 470°C****	***cristallisé***

Tableau 27 : Récapitulatif des compositions des guides d'onde planaires ZLEYb étudiés, de leur température de dépôt et leur état structural final.

* traitement réalisé dans réacteur de silice sous vide (spire à induction)

3.2) Mesures m-line

Le **Tableau 28** récapitule les valeurs des indices de réfraction d'un verre Er1Yb5 et du guide ZLEYb 8 à différentes longueurs d'onde. Comme nous l'avons remarqué pour un échantillon massif vitreux et un guide d'onde sans ytterbium, les indices de réfraction des guides d'onde ZLEYb sont supérieurs à ceux d'un verre Er1Yb5. La **Figure 55** montre clairement cette différence d'indice de réfraction ainsi que la dispersion de l'indice de réfraction dans un guide ZLEYb.

λ (nm)	1540	1304	632,8	543,5
n_{TE} ($\pm 2.10^{-4}$)	1,5219	1,5235	1,5334	1,5363
Loi de Cauchy		$n(\lambda) = 1,5203 + \frac{4890}{\lambda^2}$		

Tableau 28 : Indices de réfraction du guide d'onde ZLEYb 8 ; paramètres d'ajustement d'après la Loi de Cauchy.

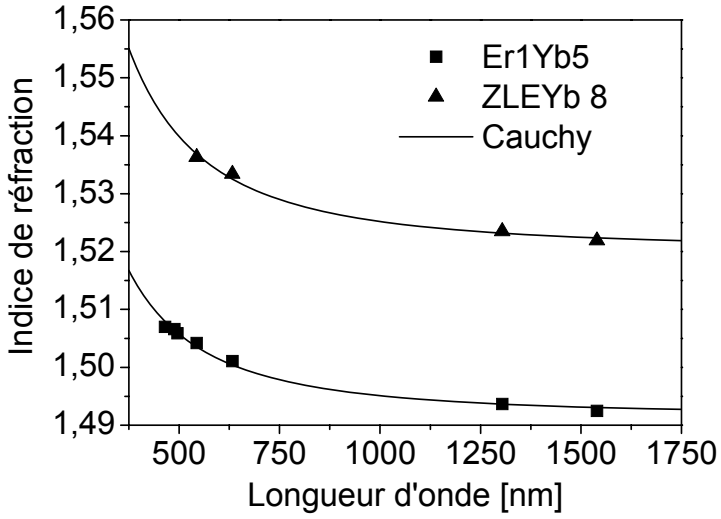


Figure 55 : Courbe de dispersion du verre Er1Yb5 et du guide d'onde planaire ZLEYb 8

Les indices de réfraction ainsi que différentes caractéristiques optiques des guides d'onde planaires ZLEYb sont présentés dans le **Tableau 29.** Nous remarquons que pour la série de quatre guides d'onde ZLEYb 15, l'indice de réfraction diminue après le traitement thermique : les guides traités sont donc moins denses. Aucun des guides ZLEYb n'est monomode à 1,55µm. Nous n'avons pas reporté les mesures de pertes ici en raison de leurs fortes valeurs.

Echantillon		ZLEYb5	ZLEYb7	ZLEYb8	ZLEYb15			
					(1)	(2)	(3)	(4)
e ($\pm$ 2.10^{-2} µm)		2,36	2,21	2,23	3,29			
Indice de réfraction ($\pm$ 2.10^{-4})	543nm TE	1,5339	1,5220	1,5363	-			
	633nm TE	1,5292	1,5235	1,5334	1,5431	-	1,5526	-
	1,3µm TE	1,5202	1,5145	1,5235	1,5255	1,5211	1,5416	1,5267
	1,5µm TE	1,5189	1,5133	1,5219	1,5265	1,5200	1,5388	1,5263
Nombre de modes	543nm TE	5	4	5	-			
	633nm TE	4	4	4	6	-	6	-
	1,3µm TE	2	2	2	3	3	3	3
	1,5µm TE	2	2	2	2	2	3	2

Tableau 29 : Indices de réfraction et nombre de modes des guides d'onde planaires étudiés à 543, 633, 1304 et 1540nm.

3.3) Mesures de luminescence et de durée de vie à 1,55µm

Les guides ZLEYb ont été caractérisés dans l'infrarouge afin de déterminer les durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ et les spectres de photoluminescence de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} (Figure 56 et Figure 57). L'ensemble des mesures est récapitulé dans le Tableau 30. Les spectres de photoluminescence de la **Figure 56(a)** présentent une allure générale similaire mais les déclins de luminescence du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion erbium varient selon le guide d'onde considéré (**Figure 56(b)**).

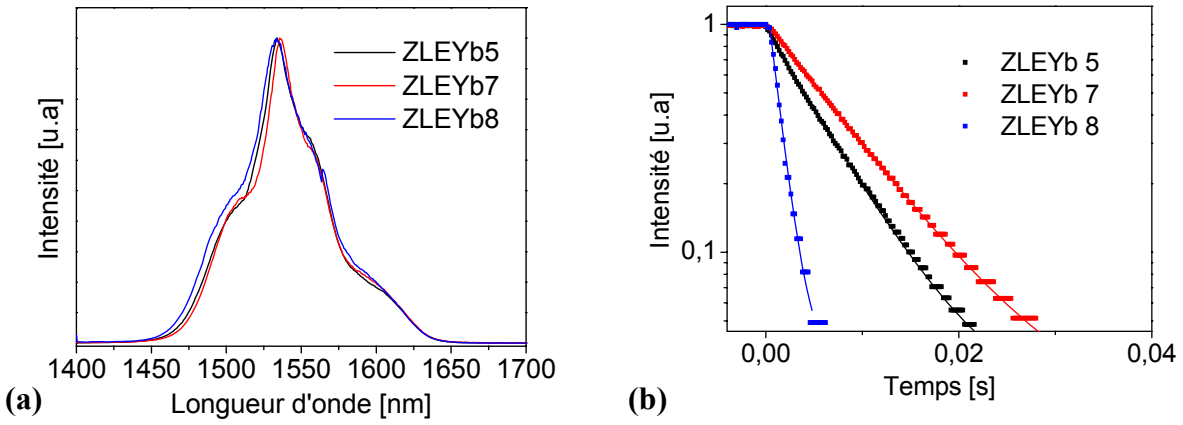


Figure 56 : Spectres de photoluminescence de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ **(a)** et déclin du niveau $^4I_{13/2}$ **(b)** de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des guides d'onde ZLEYb 5, 7, 8.

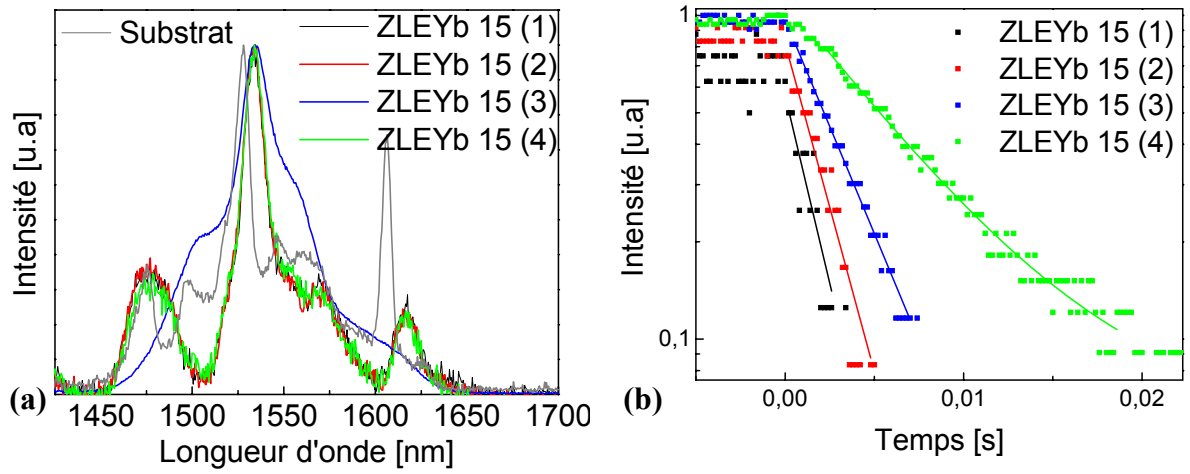


Figure 57 : Spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ **(a)** et déclin du niveau $^4I_{13/2}$ **(b)** de l'ion Er^{3+} après excitation à 514,5 nm des quatre guides d'onde ZLEYb 15

Par contre, la **Figure 57(a)** montre l'évolution des spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} des guides d'onde ZLEYb 15 selon qu'ils sont traités thermiquement ou non. Le guide d'onde planaire amorphe ZLEYb 15 (3) présente une allure pour le moins classique tandis que les trois autres guides arborent un aspect différent : cette allure spectrale ne ressemble en aucun cas aux spectres de luminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} que l'on peut trouver dans les milieux à base d'oxydes [28] mais s'apparente fortement au spectre du substrat (monocristal de CaF_2 ''pollué'' par des impuretés d'erbium) tout en ne se superposant pas complètement. Ceci nous laisse à penser que les guides ZLEYb 15 traités thermiquement cristallisent dans un système fluoré et non dans un système oxy-fluoré comme peut le laisser présager l'hydrolyse. L'environnement cristallin de l'erbium dans les guides d'onde ZLEYb 15 (1, 2 et 4) est différent de celui trouvé dans les guides d'onde ZLE traités dont les spectres de photoluminescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} ne se démarquent pas de ceux des guides ZLE amorphes (cf. § 1.4). Les résultats numériques des mesures réalisées sont récapitulés dans le **Tableau 30.**

Echantillon	ErF_3 mol%	YbF_3 mol%	$\tau\ ^4I_{13/2}$ (ms)		FWHM (nm)	Traitement thermique	Etat
			τ_{mes}	$\tau_{1/e}$			
ZLEYb5	1,8	13,3	6,2	6,1	52,5	aucun	amorphe
ZLEYb7	1,3	9,4	7,9	8,4	49	aucun	amorphe
ZLEYb8	1,8	13,4	1,2	1,6	60	aucun	amorphe
ZLEYb15 (1)	0,5	3	1,8	0,8	17	40min à 400°C*	***cristallisé***
ZLEYb15 (2)			2,1	1,7	17,5	40min à 470°C*	***cristallisé***
ZLEYb15 (3)			3,3	3,2	47,5	aucun	amorphe
ZLEYb15 (4)			***6,0***	***7,4***	***18***	***20min à 470°C****	***cristallisé***

Tableau 30 : Durées de vie (τ_{mes} et $\tau_{1/e}$) du niveau $^4I_{13/2}$, largeur de bande FMHM de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium, rappel des concentrations en Er^{3+}, Yb^{3+} et des traitements thermiques

** traitement réalisé dans réacteur de silice sous vide (spire à induction)*

Les largeurs de bande de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} dans les guides d'onde ZLEYb varient donc fortement en fonction du traitement thermique. Concernant les mesures de durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion erbium, les plus longues durées de vie ont été obtenues pour les guides d'onde planaires ZLEYb 5, 7 et 15 (4). Comme dans le cas des guides d'onde ZLE, nous attirons l'attention sur le fait qu'un traitement thermique de 20 minutes à 470°C contribue en l'augmentation de la durée de vie du niveau métastable de Er^{3+} tandis qu'un traitement plus long (40 minutes) à 470 ou 400 °C n'améliore en rien la qualité du guide d'onde.

III.4) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé d'un point de vue optique et spectroscopique les verres et vitrocéramiques ZELAG. Une compétition entre les phénomènes de *trapping* et *quenching* a été mise en évidence dans les massifs. Il est important de retenir que l'environnement cristallin de l'erbium influe fortement sur l'allure générale des spectres d'émission dans le visible et la largeur de bande de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ainsi que sur la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$. En effet, lorsque la vitrocéramique cristallise dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$ son environnement cristallin est identique à celui de la phase solide. Par contre les

sites dans lesquels se trouvent les ions erbium d'une vitrocéramique cristallisant dans la phase X présentent une distribution proche de celle du verre. Par ailleurs, nous avons constaté que la section efficace d'absorption n'augmentait pas après vitrocéramisation à l'inverse de la vitrocéramique étudiée par M. Mortier *et al*.. Concernant les verres et vitrocéramiques ZELAG co-dopés Yb^{3+} ou Ce^{3+}, chacune de ces deux Terres Rares joue pleinement son rôle avec une augmentation linéaire avec la concentration en Yb^{3+} du rendement de luminescence après excitation à 980nm et une limitation de l'*up-conversion* entre les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'ion Er^{3+} grâce à la présence de Ce^{3+}.

Les guides d'onde planaires ZLE et ZLEYb ont également été étudiés ici. Afin d'obtenir des guides d'onde avec des propriétés spectroscopiques intéressantes, le paramètre fondamental qui est à considérer est la température de dépôt à laquelle est réalisée le guide, i.e. à $T \geq Tg$. En effet, les plus fortes durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium sont obtenues pour de telles températures lorsque les films sont non hydrolysés amorphes ou cristallisés. Ces fortes durées de vie sont d'autant plus intéressantes qu'elles ont été mesurées sur des guides d'onde avec une concentration en erbium élevée.

[1] B. R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.

[2] G. S. Offelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.

[3] B. Cagnac, J. C. Pebay-Peyroula, Physique atomique, Tome 1,2 Dunod (1975).

[4] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber, Phys. Rev. B, 16, (1977) 1.

[5] J. M. F. Van Djik, F. H. Schurmanns, J. Chem. Phys. 78 (1983) 5317.

[6] S. Hüfner, Optical spectra of rare earth compounds, Academic press (1978).

[7] X. Feng, S. Tanabe, T. Hanada, J. Applied Physics 89 (2001) 7.

[8] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, Opt. Mater 24 (2003) 103-109.

[9] R. Reisfeld, C. K. Jorgensen, Laser and Excited States of Rare Earth, New-York (1997).

[10] A. Bulou, A. Coudreuse, M. Fornoni, M. Rousseau, A, Fornier, H. Poignant et al., J. Non-Cryst. Solids 161, (1993) 231

[11] F. Auzel, Mater. Sci. Forum 67-68 (1991) 489-502.

[12] A. Montéville, Thèse de doctorat, Université de Rennes, (2000)

[13] M. Mattarelli, M. Montagna, L. Zampedri, A. Chiasera, M. Ferrari, G. C. Righini, L. M. Fortes, M. C Gonçalves, L. F. Santos, R. M. Almeida, Europhys.Lett. 71 (3) (2005) 394-399.

[14] F. Auzel, K. E. Lipinska-Kalita, P. Santa-Cruz Opt. Mater. 5 (1996) 75-78.

[15] D. Curie, Champ cristallin et luminescence, Gauthier-Villars, Paris (1968) 125.

[16] F. Pelle, N. Gardant, F. Auzel, J. Opt. Soc. Am. B 15 (1998) 667-679

[17] M. Mortier, A. Montéville, G. Patriarche, G. Mazé, F. Auzel, Opt. Mater. 16 (2001) 255-267.

[18] F. Auzel, Proc. IEEE 61 (6) (1973) 758.

[19] J. E. Townsend, W. L. Barnes, K. P. Jedrzewski Electron. Lett. 27 (1991) 1958-1959.

[20] J. L Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, E. Daran, M. Couchaud, B. Ferrand, J. Fluorine Chemistry 128 (2007) 459-464.

[21] A. J Barbosa, F. A. Dias Filho, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, R. R Gonçalves, S. R Luthi, A. S. L. Gomes, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3636-3641.

[22] H. Qiu, P. Yang, J. Dong, P. Deng, J. Xu, W. Chen Materials Letters 55 (2002) 1-7.

[23] E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli, Optics Express 8980, vol. 13, (2005) 22.

[24] P. W. France et al., Fluoride glass optical fibres, Blackie : CRC press (1990) 165.

[25] I. Vasilief et al., Opt. Mater. 24 (2003) 77-81

[26] S. Tanabe, H. Hayashi, T. Hanada, N. Onodera, Opt. Mater. 19 (2002) 343-349.

[27] S. Guy et al., J. Non-Cryst. Solids 336 (2004) 165-172.

[28] Y. Jestin et al., J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 494-497.

Chapitre IV :

CARACTERISATION STRUCTURALE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU FLUOR (^{19}F)

CHAPITRE IV : CARACTERISATION STRUCTURALE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU FLUOR (^{19}F)

IV.1) Préambule

1) Introduction

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du fluor ^{19}F est une méthode spectroscopique donnant accès à des informations structurales sur l'environnement du noyau étudié au travers de son déplacement chimique isotrope (δ_{iso}). Elle est plus amplement détaillée en Annexe 7. Nous l'avons utilisée pour déterminer l'environnement local du fluor dans les verres et les vitrocéramiques ZLAG (ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3) et ZYLAG (ZrF_4-YF_3-LaF_3-AlF_3-GaF_3), en nous appuyant sur les résultats obtenus sur leurs principaux constituants et des composés cristallisés de composition voisine. Les verres ZLAG et ZYLAG sont des modèles des verres actifs obtenus en supprimant ErF_3 (ZLAG) et en substituant YF_3 à ErF_3 (ZYLAG) de manière à étudier des verres diamagnétiques (l'ion erbium étant para-magnétique). Les compositions des verres sont détaillées dans le paragraphe IV.3)-1). L'étude par diffraction des rayons X des vitrocéramiques a clairement mis en évidence un arrangement ordonné des atomes lourds (cf. Chapitre 1) : reste à savoir notamment s'il en est de même pour les atomes de fluor.

Nous avons étudié les produits de départ LaF_3, ZrF_4 et YF_3, les phases cristallisées α-$LaZr_3F_{15}$, β-$LaZr_2F_{11}$ et YZr_3F_{15}, les verres ZYLAG et ZLAG ainsi que les vitrocéramiques correspondantes cristallisant respectivement dans les phases X et α-$LaZr_3F_{15}$. Deux autres phases cristallisées existent dans le système binaire LaF_3-ZrF_4 ; $La_3Zr_4F_{24,08}$ [1] que nous n'avons pas réussi à synthétiser par réaction à l'état solide et $LaZrF_7$ [2] de structure non connue mais les rapports atomiques La/Zr de ces deux phases respectivement égaux à 0,75 et 1 sont très différents de ceux des verres précurseurs (La/Zr = 0,41 pour le ZLAG et (La+Y)/Zr = 0,54 pour le ZYLAG).

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Dr Christophe Legein et Charlotte Martineau du LdOF et Pr Jean-Yves Buzaré du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC).

2) Etat de l'art

Ces dernières années, plusieurs études structurales par RMN de ^{19}F sur des verres fluorés ont été réalisées [3-6].

Les environnements du fluor ont ainsi été quantifiés par B. Bureau *et al.* dans les verres PZG (PbF_2-ZnF_2-GaF_3) [3] puis dans les verres du type PbF_2-MF_2-InF_3 (avec MF_2 = ZnF_2, BaF_2) ; PbF_2-MF-GaF_3 (avec MF = LiF, NaF et KF) [4], et plus récemment par M. Body *et al.* [6] dans les verres du système ternaire BaF_2-CaF_2-AlF_3. L'ensemble de ces verres sont décrits comme constitués d'un réseau d'octaèdres MF_6. Les attributions des raies des verres s'appuient sur l'étude de composés cristallisés de composition voisine. Une description quantitative de l'ordre à moyenne distance et de la connectivité des octaèdres MF_6 (M = Zn, Ga, Al) constitutifs de ces systèmes vitreux a ainsi pu être proposée grâce à la détermination des proportions des atomes de fluor pontants (fluor reliant deux octaèdres), ''libres'' (fluor qui n'est pas au sommet d'un octaèdre) et non pontants (fluor situé au sommet d'un seul octaèdre).

Par ailleurs, Youngman *et al.* [5] ont étudié des verres dans le système binaire BaF_2-ZrF_4 (avec 58 à 78 en mol% de ZrF_4), verres décrits comme constitués d'un réseau de polyèdres ZrF_n. Ces travaux ont permis de différencier trois types d'environnement du fluor :

- des atomes de fluor pontants par sommets deux polyèdres ZrF_n (avec $6 < n < 8$)

- des atomes de fluor non pontants connectant un polyèdre ZrF_n et un Ba ou un polyèdre ZrF_n et deux Ba.

Dans ce système vitreux, la concentration d'atomes de fluor connectant un polyèdre ZrF_n et un atome de Ba augmente lorsque le pourcentage molaire de ZrF_4 diminue tandis que la concentration d'atomes de fluor connectant un polyèdre ZrF_n et deux Ba est indépendante de la composition du verre. Les attributions des raies de résonance de ^{19}F des verres ont été effectuées à partir d'études réalisées sur une grande variété de fluorozirconates cristallisés de structure connue. Une comparaison des spectres RMN ^{19}F des verres et des composés cristallisés exclut toute possibilité de connexion Zr-F par arêtes entre les polyèdres ZrF_n constitutifs des verres.

Etant donné la composition des verres étudiés ici, notre travail présente une problématique qui s'approche de celle du système vitreux BaF_2-ZrF_4.

IV.2) RMN de ^{19}F des constituants des verres et des vitrocéramiques et des composés cristallisés de compositions voisines

1) RMN de ^{19}F de β-ZrF_4, LaF_3 et YF_3

1.1) β-ZrF_4 [7]

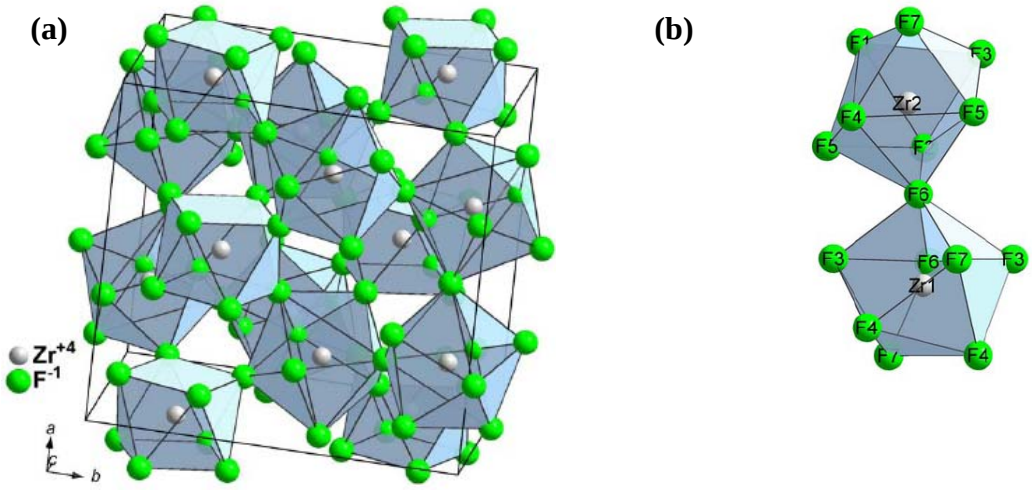


Figure 1 : Vue en perspective de la structure de β-ZrF_4 **(a)** et deux polyèdres ZrF_8^{4-} connectés par un sommet **(b)**.

β-ZrF_4 cristallise selon une maille monoclinique [8] (groupe spatial I 2/c) avec les paramètres de maille suivants : a = 9,57 Å, b = 9,93 Å, c = 7,73 Å et β = 94°28'. La structure cristalline consiste en un réseau tri-dimensionnel d'antiprismes d'Archimède à base carrée ZrF_8^{4-} reliés entre eux par sommets : chaque atome de fluor est lié à deux atomes de zirconium (**Figure 1**). On dénombre sept sites de fluor, deux avec une multiplicité de 4 et cinq avec une multiplicité de 8 (**Tableau 1**). Sept raies sont donc attendues sur le spectre RMN de ^{19}F, deux d'intensités relatives égales à 8,3% et cinq d'intensités relatives égales à 16,7%.

β-ZrF_4 avait fait l'objet d'une étude récente [5] mais méritait d'être étudié à nouveau, en utilisant un champ magnétique plus élevé, en reconstruisant les spectres en prenant en compte l'anisotropie de déplacement chimique et en utilisant des données structurales exactes pour l'attribution des raies aux sites de fluor.

Atome	Site	x	y	z	Plus proches atomes Zr	Distances F-Zr (Å)
Zr1	4*e*	0	0,2148	1/4		
Zr2	8*f*	0,2944	0,9289	0,1278		
F1	4*d*	1/4	1/4	3/4	Zr2 Zr2	2,072 2,072
F2	4*e*	0	0,598	1/4	Zr2 Zr2	2,132 2,132
F3	8*f*	0,111	0,289	0,040	Zr1 Zr2	2,139 2,148
F4	8*f*	0,115	0,059	0,161	Zr1 Zr2	2,048 2,180
F5	8*f*	0,212	0,526	0,104	Zr2 Zr2	2,031 2,127
F6	8*f*	0,379	0,125	0,162	Zr1 Zr2	2,052 2,118
F7	8*f*	0,378	0,346	0,028	Zr1 Zr2	2,088 2,131

Tableau 1 : Multiplicité des sites, coordonnées atomiques, environnement des atomes de fluor et distances F-Zr dans β-ZrF_4

Les spectres RMN MAS ^{19}F enregistrés à haut champ magnétique (**Figure 2(a)**) présentent de nombreuses et intenses bandes de rotation. Afin de palier cet effet, nous avons utilisé la procédure *Two-dimensional One Pulse* (TOP) [9] qui permet d'obtenir des spectres ^{19}F isotropes dits à fréquence de rotation ‘‘infinie’’ (**Figure 2(b)**). La procédure TOP permet ainsi la quantification directe des différents sites cristallographiques du fluor et constitue une alternative à la simulation des différentes bandes de rotation.

La reconstruction du spectre isotrope est effectuée avec sept raies d'intensités relatives en accord avec les données cristallographiques. Nous pouvons noter que le spectre de β-ZrF_4 enregistré à haut champ magnétique (17,6 T) présente une meilleure résolution, due à une dispersion en fréquence du déplacement chimique supérieure, que celui obtenu à champ plus faible par R. D. Youngman *et al.* [5]. Les anisotropies de déplacement chimique des sept contributions sont déterminées à partir des intensités des bandes de rotation. Les valeurs de δ_{aniso} sont comprises dans entre -160 et 180 ppm et les valeurs de η sont différentes de zéro ce qui est en accord avec la symétrie basse des sites de fluor.

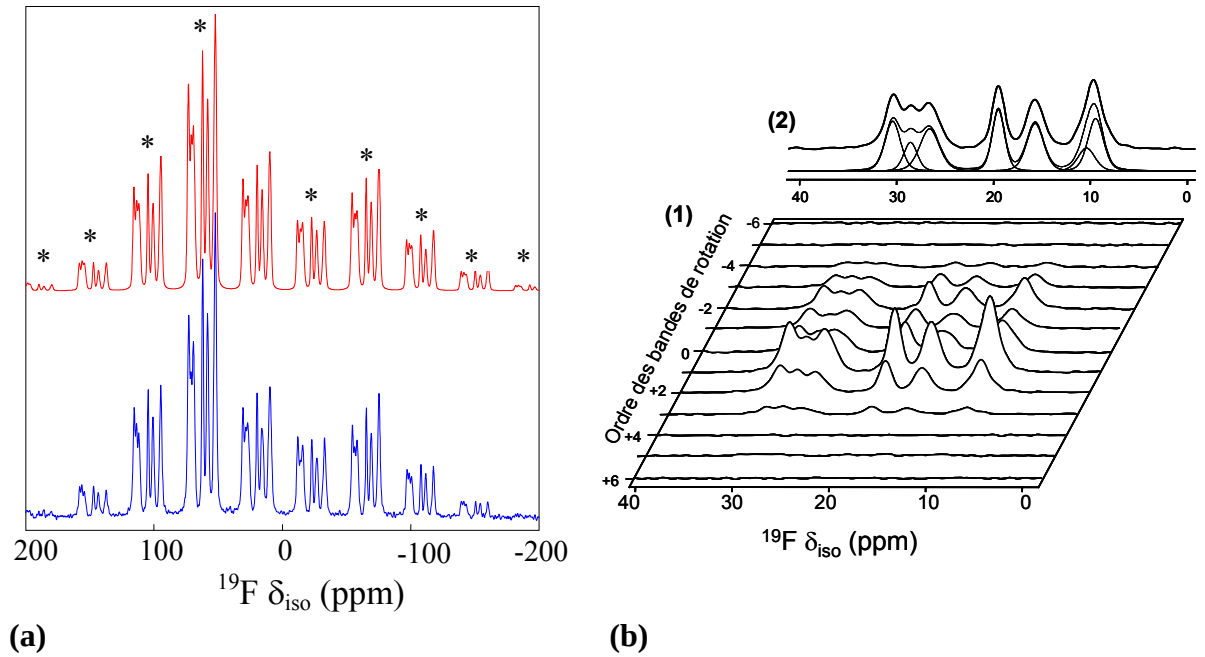


Figure 2 : **(a)** Spectres RMN MAS ^{19}F 1D expérimental (en bas) et reconstruit (en haut) de β-ZrF_4 obtenus pour un champ magnétique de 17,6 T et une fréquence de rotation de 30 kHz. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque. **(b)** Spectre expérimental TOP MAS ^{19}F **(1)** et spectres isotropes expérimental (en haut) et reconstruit (en bas) de β-ZrF_4. Les contributions individuelles du spectre reconstruit sont montrées **(2)**.

Remarque : les déplacements chimiques sont référencés par rapport à $CFCl_3$

Les déplacements chimiques isotropes expérimentaux ($\delta_{iso,exp}$), les anisotropies de déplacement chimique (δ_{aniso}), les paramètres d'asymétrie (η) et les intensités relatives de chaque raie sont présentés dans le **Tableau 2**. La différenciation des sites de fluor de différentes multiplicités est implicite. Les raies 2 (28,7 ppm) et 6 (10,4 ppm) ont des intensités relatives deux fois plus faibles que les cinq autres : les deux atomes de fluor associés à ces raies sont donc deux fois moins abondants que ceux correspondant aux autres raies. Les raies 2 et 6 sont donc respectivement attribuées aux atomes de fluor F1 et/ou F2. Les cinq autres raies, dont les intensités relatives sont deux fois plus importantes, sont attribuées aux cinq atomes de fluor (F2, F3, F4, F5 et F7) de multiplicité 8.

Raie	$\delta_{iso,exp}/CFCl_3$ (± 0,5)	$\delta_{iso,exp}/C_6F_6$* (± 0,5)	δ_{aniso} (± 10)	η (± 0,1)	I (%) (± 1)	Largeurs♦ (± 0,2)	Attribution	$\delta_{iso,cal}$
1	30,6	194,8	-170	0,45	16,2	1,9	F5	28,4
2	28,7	192,9	-180	0,55	8,1	1,65	F1	30,4
3	26,7	190,9	-170	0,55	17,3	2,5	F6	26,4
4	19,6	183,8	-170	0,4	16,0	1,6	F7	18,6
5	15,8	180	-165	0,4	17,0	2,1	F4	17,7
6	10,4	174,	-160	0,3	8,3	2,1	F2	11,6
7	9,5	173,7	-175	0,3	17,1	2	F3	8,2

Tableau 2 : δ_{aniso} (ppm), η et largeur de raies (ppm) obtenus à partir du spectre RMN MAS ^{19}F 1D ; $\delta_{iso,exp}$ (ppm) et intensité relative (%) déterminés par simulation du spectre ^{19}F isotrope ; attribution des raies du spectre et $\delta_{iso,cal}$ (ppm) de β-ZrF_4.

* $\delta_{iso}(CFCl_3)$ vs. $\delta_{iso}(C_6F_6)$ = -164,2 ppm [10]

♦ *NB: spectre haut champ*

Plusieurs études [3-5,11-17] ont été menées dans lesquelles une relation entre le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) du fluor et l'environnement cationique des atomes de fluor permet l'attribution des résonances en considérant qu'à un même déplacement chimique isotrope correspond un environnement local similaire.

Une approche plus quantitative a été proposée par Bureau *et al.* [10] qui ont élaboré un modèle semi empirique pour des fluorures ioniques, dit de superposition, du calcul du déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) de ^{19}F en utilisant des paramètres phénoménologiques (d_0, σ_{l_0}, α_l). Selon ce modèle, le déplacement chimique isotrope du fluor est considéré comme la somme d'une contribution diamagnétique constante et de contributions paramagnétiques σ_l des *l* cations voisins. Il est calculé de la façon suivante :

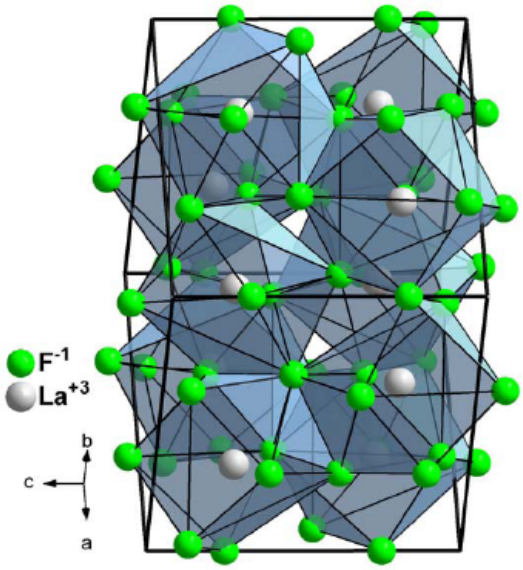
$$\delta_{iso/C_6F_6} = -127,1 - \sum_l \sigma_l \text{ avec } \sigma_l = \sigma_{l_0} \exp\left[-\alpha_l (d - d_0)\right]$$

d_0 est la distance caractéristique fluor-cation choisie égale à la longueur de liaison dans le fluorure de base correspondant, σ_{l_0} est le paramètre déterminant l'ordre de grandeur de la contribution paramagnétique du cation, déduit des valeurs du déplacement chimique pour chaque les fluorures de base où $\delta_{iso/C_6F_6} = -127,1 - n \times \sigma_{l_0}$ (n est le nombre de coordination de l'atome de fluor) et α_l est déduit du comportement de la contribution paramagnétique isotrope σ_p en fonction de la distance cation-fluor. σ_p dépend d'intégrales de recouvrement des

orbitales de ces deux atomes, facilement calculables quand les orbitales atomiques du cation sont connues. Une relation linéaire a ainsi été établie entre α_l et le rayon ionique r_l du ligand l : $\alpha_l = -0,806 \times r_l + 4,048$.

Ce modèle appliqué à β-ZrF_4 a permis d'attribuer les 7 raies à chacun des sites de fluor [7].

1.2) LaF_3



LaF_3 cristallise selon une maille trigonale [18] (groupe spatial P $\bar{3}$ c 1) avec pour paramètres de maille a = 7,185 Å et c = 7,7351Å. Les coordonnées atomiques, les multiplicités de site des atomes de fluor et de lanthane ainsi que l'environnement du fluor et les distances F-La sont reportés dans le **Tableau 3**. La structure cristalline consiste en un réseau tridimensionnel de polyèdres LaF_9^{6-} reliés entre eux par sommets et par arêtes (**Figure 3**).

Figure 3 : Vue en perspective de la structure de LaF_3

Atome	Site	x	y	z	Plus proches atomes La	Distances F-La (Å)
La1	6*f*	0,6601	0	1/4		
F1	12*g*	0,3659	0,0537	0,0814	La1 La1 La1 La1	2,459 2,486 2,640 3,001
F2	4*d*	1/3	2/3	0,1867	La1 La1 La1	2,417 2,417 2,418
F3	2*a*	0	0	1/4	La1 La1 La1	2,442 2,442 2,442

Tableau 3 : Multiplicité de site, coordonnées atomiques, environnement des atomes de fluor et distances F-La dans LaF_3.

On dénombre trois sites de fluor de multiplicités différentes (12g, 4d et 2a). Trois raies d'intensités relatives respectivement égales à 66,7%, 22,2% et 11,1% sont donc attendues sur le spectre RMN de ^{19}F. L'environnement du fluor F1 est constitué de trois atomes de lanthane proches puis d'un autre plus éloigné et les deux autres sites de fluor (F2 et F3) ont trois La comme plus proches voisins.

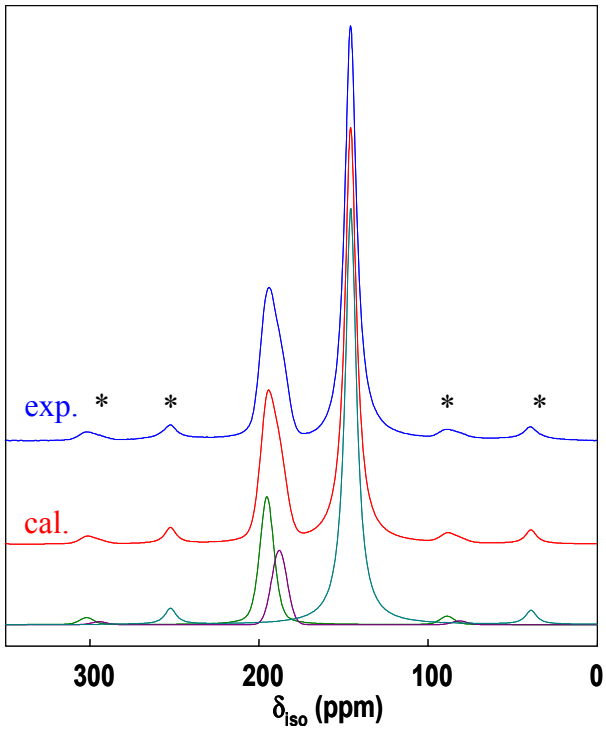


Figure 4 : Spectres RMN MAS ^{19}F 1D expérimental (en haut) et reconstruit (en bas) de LaF_3 obtenus pour un champ magnétique de 7 T et une fréquence de rotation de 30 kHz. Les contributions individuelles du spectre reconstruit sont montrées. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque.

LaF_3 a déjà été étudié par RMN ^{19}F [13,19]. Le spectre RMN MAS de ^{19}F de LaF_3 est présenté **Figure 4**. La reconstruction du spectre RMN MAS ^{19}F 1D expérimental est effectuée avec trois raies. Les déplacements chimiques isotropes expérimentaux ($\delta_{iso,exp}$), les anisotropies de déplacement chimique (δ_{aniso}), les paramètres d'asymétrie (η) et les intensités relatives de chaque raie sont présentés dans le **Tableau 4**. Les intensités relatives des raies permettent de les attribuer aux sites de fluor. Le modèle de superposition n'a donc pas été utilisé. Néanmoins les atomes de fluor avec les distances F-La les plus courtes sont caractérisés par les valeurs les plus élevées de δ_{iso} conformément à la variation avec d de la contribution paramagnétiques des cations au δ_{iso} [10].

Raie	$\delta_{iso,exp}/C_6F_6$ (± 0,5)	δ_{aniso} (± 10)	η (± 0,1)	Intensité (± 1)	Largeur (± 0,5)	Attribution
1	195,4	96	0,45	21,7	9,9	F2
2	188,0	85	0	11,1	10,7	F3
3	145,7	-75	0,45	67,2	8,0	F1

Tableau 4 : $\delta_{iso,exp}$ et δ_{aniso} (ppm), η, intensité relative (%) et largeur de raie (ppm) déterminés par simulation du spectre RMN MAS ^{19}F 1D ; attributions des raies du spectre de LaF_3.

1.3) YF_3

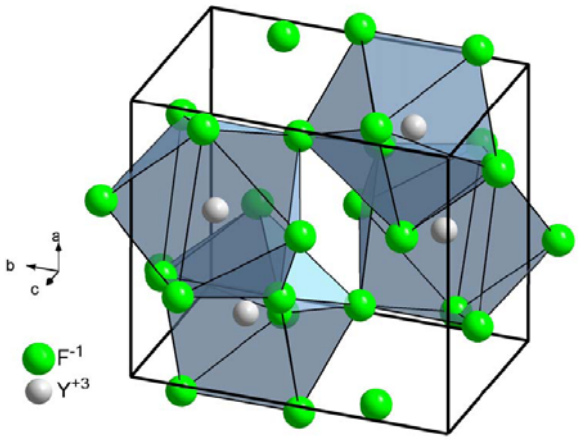


Figure 5 : Vue en perspective de la structure de YF_3

YF_3 cristallise dans une maille orthorhombique [20] (groupe spatial P n m a) et a pour paramètres de maille : a = 6,353 Å, b = 6,854 Å et c = 4,395 Å. Les coordonnées atomiques, les multiplicités de site des atomes de fluor et d'yttrium ainsi que l'environnement du fluor et les distances F-Y sont reportés dans le Tableau 5. La structure consiste en un réseau tridimensionnel de polyèdres YF_9^{6-} reliés entre eux par sommets et par arêtes (**Figure 5**). Chaque atome de fluor est entouré de trois atomes d'yttrium. On dénombre deux sites de fluor de multiplicités 4c et 8d. Deux raies d'intensités relatives respectivement égales à 33,3% et 66,7% sont donc attendues sur le spectre RMN de ^{19}F.

Atome	Site	x	y	z	Plus proches atomes Y	Distances F-Y (Å)
Y1	4*c*	0,3673	0,25	0,0591		
F1	4*c*	0,5227	0,25	0,5910	Y1 Y1 Y1	2,282 2,286 2,537
F2	8*d*	0,1652	0,0643	0,3755	Y1 Y1 Y1	2,281 2,299 2,309

Tableau 5 : Multiplicité de site, coordonnées atomiques, environnement des atomes de fluor et distances F-La dans YF_3.

YF_3 a déjà été étudié par RMN ^{19}F [21]. Le spectre RMN MAS de ^{19}F de YF_3 est présenté **Figure 6**. La reconstruction du spectre RMN MAS ^{19}F 1D expérimental est effectuée avec deux raies. Les déplacements chimiques isotropes expérimentaux ($\delta_{iso,exp}$), les anisotropies de déplacement chimique (δ_{aniso}), les paramètres d'asymétrie (η) et les intensités relatives de chaque raie sont présentés dans le **Tableau 6**. Les intensités relatives des raies permettent de les attribuer aux différents sites de fluor.

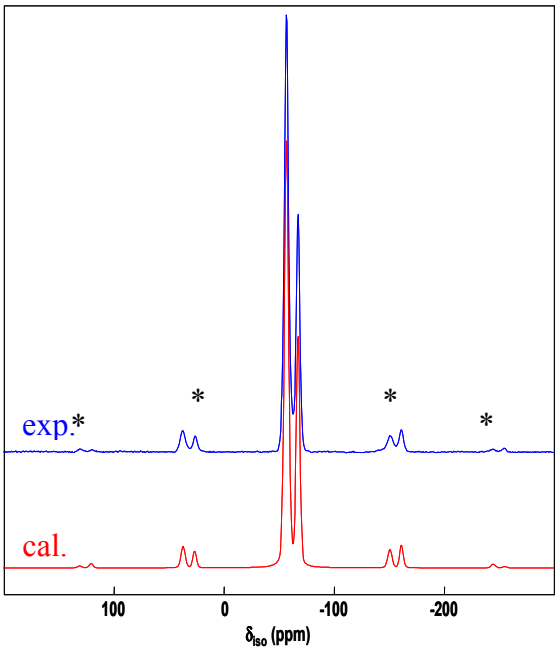


Figure 6 : Spectres RMN MAS ^{19}F 1D expérimental (en haut) et reconstruit (en bas) de YF_3 obtenus pour un champ magnétique de 17,6 T et une fréquence de rotation de 35 kHz. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque.

Remarque : les déplacements chimiques sont référencés par rapport à $CFCl_3$.

raie	$\delta_{iso,exp}/CFCl_3$ (± 0,5)	$\delta_{iso,exp}/C_6F_6$* (± 0,5)	δ_{aniso} (± 10)	η (± 0,1)	Intensité (± 1)	Largeur♦ (± 0,2)	attribution
1	-56,6	107,6	-75	0,4	66,9	4,5	F2
2	-67,1	97,1	103	0	33,1	3,8	F1

Tableau 6 : $\delta_{iso,exp}$ et δ_{aniso} (ppm), η, intensité relative (%) et largeur de raies (ppm) déterminés par simulation du spectre RMN MAS ^{19}F 1D ; attributions des raies du spectre de YF_3.

* $\delta_{iso}(CFCl_3)$ vs. $\delta_{iso}(C_6F_6)$ = -164,2 ppm

♦*NB: spectre haut champ*

Comme pour LaF_3, on remarque que les atomes de fluor avec les distances F-Y les plus courtes sont caractérisés par les valeurs les plus élevées de δ_{iso}.

Finalement, au regard des plages de déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}) déterminées (C_6F_6 étant pris pour référence externe), i.e. 173-195 ppm et 145-195 ppm pour les composés β-ZrF_4 et LaF_3 respectivement, nous constatons un recouvrement des plages des δ_{iso}. Le recouvrement laisse à penser que la distinction des atomes de fluor voisins des atomes de Zr et/ou de La dans les composés du binaire ZrF_4-LaF_3, les verres et les vitrocéramiques ne sera pas aisée. Par contre les déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}) déterminés pour YF_3 sont plus faibles : 97-108 ppm.

2) RMN de ^{19}F des composés cristallisés des binaires LaF_3-ZrF_4 et YF_3-ZrF_4

2.1) Structure de β-$LaZr_2F_{11}$

Ce composé est isotype de $PrZr_2F_{11}$ [22] qui a pour groupe spatial I b a m. Seuls les paramètres de maille de β-$LaZr_2F_{11}$ avaient été déterminés : a = 7,774 Å, b = 10,054 Å et c = 10,999 Å [22]. Afin de déterminer la structure de β-$LaZr_2F_{11}$, nous avons enregistré le spectre de diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante avec un diffractomètre Philips X'pert Pro. Les mesures sont effectuées pour une plage angulaire en 2θ comprise entre 5 et 120° avec un pas de 0,017° en utilisant la raie $K_{\alpha 1,2}$ du cuivre. La présence d'une impureté en très faible quantité a été détectée (α-$LaZr_3F_{15}$) et prise en compte lors de l'affinement structural de β-$LaZr_2F_{11}$. Les coordonnées atomiques de $PrZr_2F_{11}$ ont été utilisées comme données initiales. Le dernier cycle d'affinement structural par la méthode des moindres carrés converge avec les facteurs de confiance suivants : R_p = 0,114, R_{wp} = 0,128, χ^2 = 0,0312, R_{bragg} = 0,029 (**Figure 7**). Les affinements de Rietveld nous ont permis de déterminer les paramètres de maille suivants : a = 7,785 Å, b = 10,0857 Å et c = 11,102 Å. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique (B_{iso}), les valences, les multiplicités de site et les distances (La-Zr) sont récapitulés dans le **Tableau 7**.

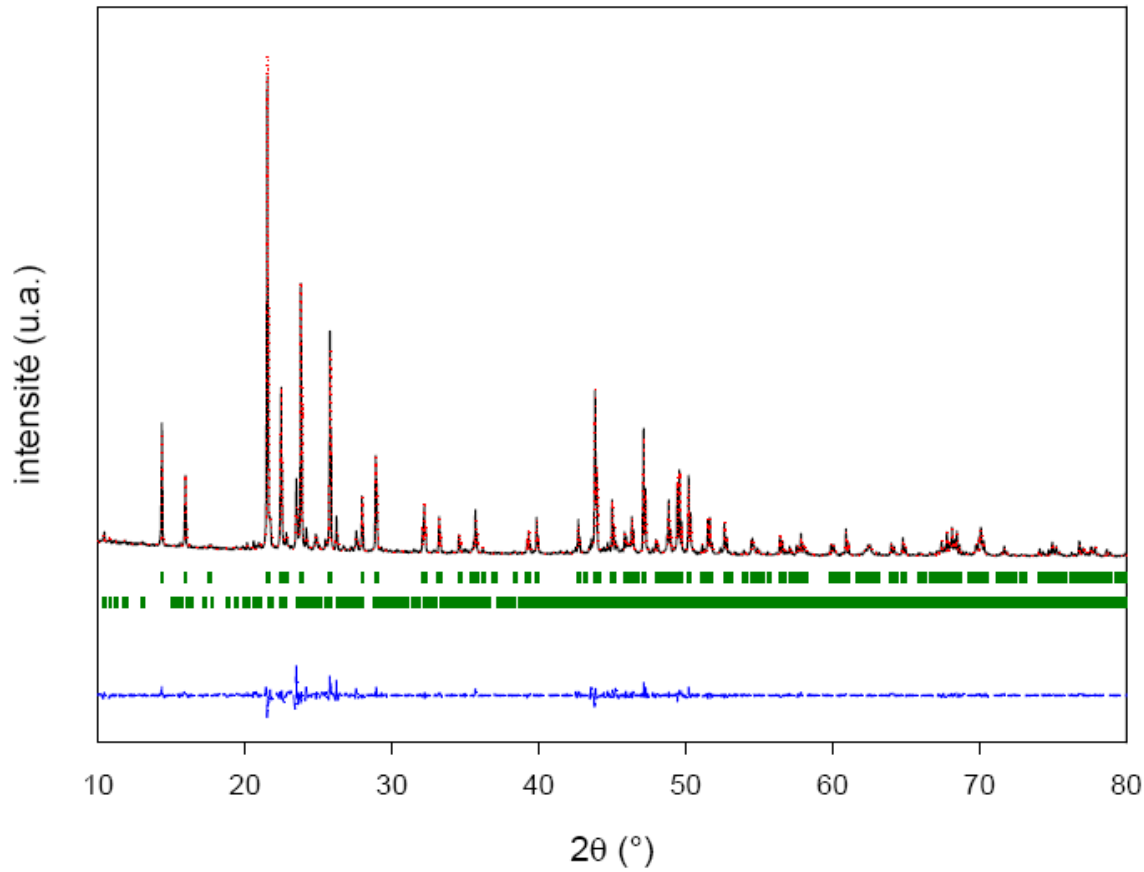


Figure 7 : Diagramme de diffraction des rayons X observé (points) et calculé (ligne) de β-$LaZr_2F_{11}$. Sous ces spectres sont présentés successivement les réflexions de Bragg de β-$LaZr_2F_{11}$ et α-$LaZr_3F_{15}$ puis la différence entre les diagrammes observé et calculé.

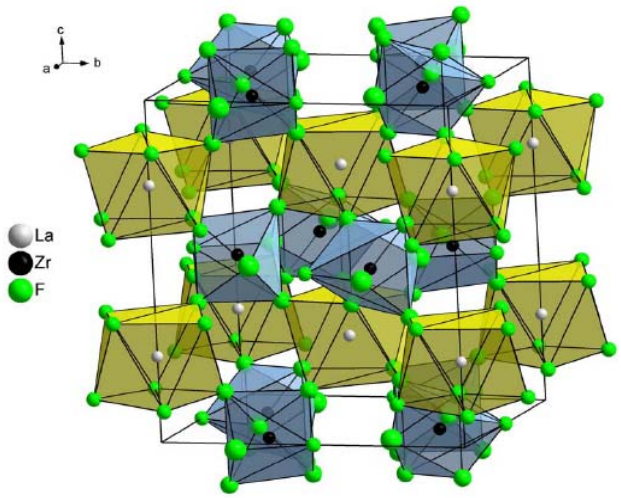


Figure 8 : Vue en perspective de la structure de β-$LaZr_2F_{11}$

La structure cristalline de β-$LaZr_2F_{11}$ consiste en un arrangement alterné de feuillets de prismes trigonaux monocappés ZrF_7^{3-} et d'antiprismes d'Archimède à base carrée LaF_8^{5-} reliés entre eux par sommets (**Figure 8**).

Quatre sites de fluor de multiplicités différentes (4d, 8j et 16k) ont été identifiés. Quatre raies sont donc attendues sur le spectre RMN de ^{19}F : deux d'intensités relatives égales à 9,1% et 18,2% et deux autres d'intensité relative égale à 36,4%. Nous pouvons noter que les atomes de fluor F1 et F2 ont deux atomes de Zr comme plus proches voisins et que les atomes de fluor F3 et F4 ont un La et un Zr comme plus proches voisins.

Atome	Site	x	y	z	B_{iso} ($Å^2$)	Valence	Plus proches atomes (La, Zr)	Distances F-(La, Zr) (Å)
La1	4a	0	0	1/4	1,213	2,883		
Zr1	8j	0,3673	0,1808	0	1,369	4,116		
F1	4d	1/2	0	0	1,819	1,019	Zr1 Zr1	2,095 2,095
F2	8j	0,1334	0,2785	0	3,983	1,033	Zr1 Zr1	2,070 2,111
F3	16k	0,2358	0,0777	0,1229	2,704	1,008	Zr1 La1	1,999 2,441
F4	16k	0,4004	0,3109	0,1362	2,666	0,999	Zr1 La1	2,018 2,415

Tableau 7 : Multiplicités de site, coordonnées atomiques, environnement des atomes de fluor, distances F-(La, Zr), valence et B_{iso} dans β-$LaZr_2F_{11}$.

2.2) RMN de ^{19}F de β-$LaZr_2F_{11}$

Le spectre RMN MAS ^{19}F de β-$LaZr_2F_{11}$ est présenté **Figure 9(a)**. La RMN à haut champ magnétique n'a pas été utilisée ici : un haut champ provoquerait une superposition des raies isotropes et des bandes de rotation. Au même titre que pour β-ZrF_4, la procédure TOP est utilisée (**Figure 9(b)**).

La reconstruction du spectre isotrope est réalisée avec quatre raies d'intensités relatives en accord avec la multiplicité des sites (**Figure 9(b)**). Les anisotropies de déplacement chimique des quatre contributions sont déterminées à partir des intensités relatives des bandes de rotation. Les valeurs de δ_{aniso} sont comprises entre -240 à 193 ppm et les valeurs de η sont différentes de zéro en accord avec la symétrie basse des sites de fluor. Les déplacements chimiques isotropes expérimentaux ($\delta_{iso,exp}$), les anisotropies de déplacement chimique (δ_{aniso}), les paramètres d'asymétrie (η) et les intensités relatives de chaque raie sont présentés dans le **Tableau 8**.

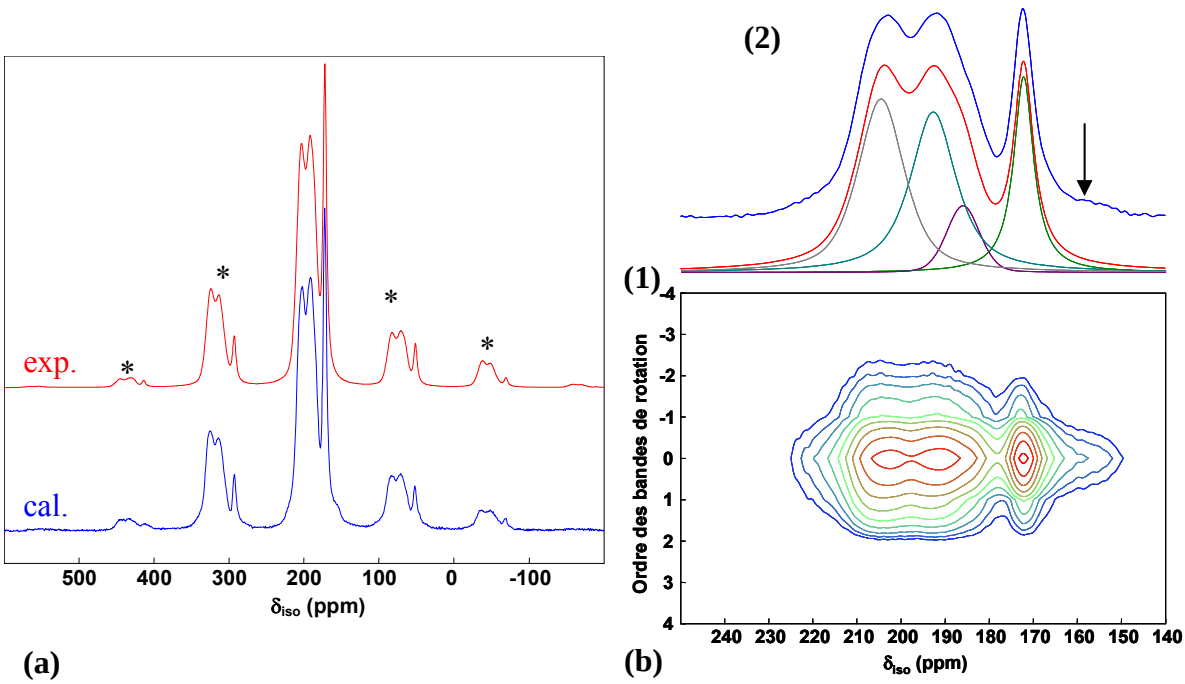


Figure 9 : (a) Spectres RMN MAS ^{19}F 1D expérimental (en haut) et reconstruit (en bas) de β-$LaZr_2F_{11}$ obtenus pour un champ magnétique de 7 T et une fréquence de rotation de 30 kHz. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque. **(b)** Spectre expérimental TOP MAS ^{19}F **(1)** et spectres isotropes expérimental (en haut) et reconstruit (en bas) de β-$LaZr_2F_{11}$. Les contributions individuelles du spectre reconstruit sont montrées. La flèche indique des raies attribuées à l'impureté (α-$LaZr_3F_{15}$) présente dans l'échantillon **(2)**.

Raie	$\delta_{iso,exp}/C_6F_6$ (± 0,5)	δ_{aniso} (± 10)	η (± 0,1)	Intensité (± 1)	Largeur (± 0,5)	Attribution
1	204,6	-240	0,1	35,9	13,0	F3 ou F4
2	192,7	-235	0,2	34,9	12,7	F4 ou F3
3	186,0	193	0,5	8,6	9,2	F1
4	172,2	-150	0,8	20,5	5,4	F2

Tableau 8 : δ_{aniso} (ppm), η et largeurs de raies (ppm) obtenus à partir du spectre RMN MAS ^{19}F 1D ; $\delta_{iso,exp}$ (ppm) et intensités relatives (%) déterminés par simulation du spectre ^{19}F isotrope ; attributions des raies du spectre de β-$LaZr_2F_{11}$.

La différenciation entre les sites des atomes de fluor de différentes multiplicités est implicite. Les raies 1 (204,6 ppm) et 2 (192,7 ppm) qui ont les intensités relatives les plus élevées,

respectivement 35,8 et 35%, sont attribuées aux atomes de fluor F3 et/ou F4. La raie 3 d'intensité relative la plus faible est attribuée à l'atome de fluor F1 et la raie 4 d'intensité relative de 20,4% est attribuée au fluor F2.

Au regard des résultats présentés dans le **Tableau 7** et le **Tableau 8**, les sites des atomes de fluor (F1 et F2) avec deux atomes de zirconium comme plus proches voisins ont les déplacements chimiques les plus faibles. Les sites de fluor (F3 et F4) avec un zirconium et un lanthane comme plus proches voisins ont les déplacements chimiques les plus élevés et les plus grandes anisotropies de déplacement chimique. Ce constat peut paraître surprenant dans la mesure où :

- les valeurs de δ_{iso} de β-ZrF_4, dont les atomes de fluor ont deux Zr comme plus proches voisins, sont comprises entre 173 et 195 ppm.

- les valeurs de δ_{iso} de LaF_3, dont les atomes de fluor ont trois La comme plus proches voisins, sont comprises entre 145 et 195 ppm.

Néanmoins, la faible distance F-Zr des atomes de fluor qui ont un La et un Zr comme plus proches voisins provoque une forte contribution du Zr au δ_{iso} de ^{19}F comme le montre le modèle semi empirique et permet d'expliquer ces valeurs élevées de δ_{iso}.

2.3) RMN de ^{19}F de α-$LaZr_3F_{15}$

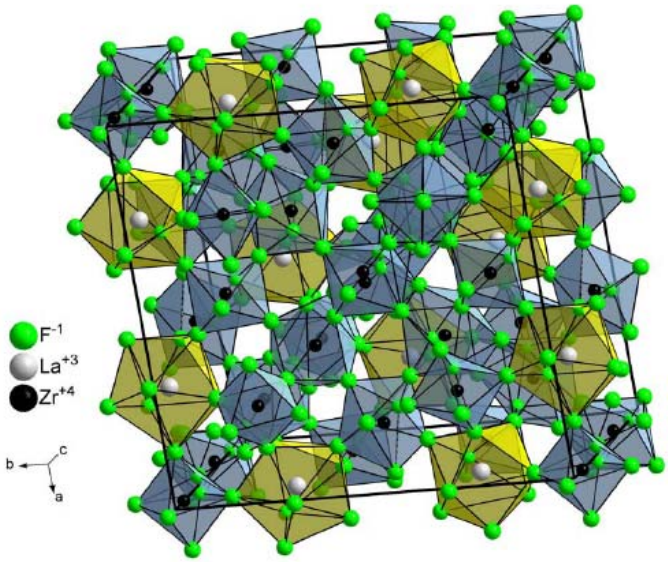


Figure 10 : Vue en perspective de la structure de α-$LaZr_3F_{15}$

α-$LaZr_3F_{15}$ cristallise dans une maille orthorhombique (groupe spatial P m m n) [1] et a pour paramètres de maille : a = 15,721 Å, b = 16,299 Å et c = 8,438 Å. Les multiplicités des sites des atomes de fluor, lanthane et zirconium, les taux d'occupation, l'environnement du fluor, les coor-dinences des cations, les intensités attendues et les distances F-(Zr, La) sont reportés dans le **Tableau 9**. La structure consiste, selon les auteurs [1], en une association de polyèdres ZrF_7^{3-}, LaF_9^{6-} et d'octaèdres ZrF_6^{2-} connectés par sommets (**Figure 10**).

Les atomes de fluor F11 à F14 et F18 à F22 (en italique) ont deux Zr comme plus proches voisins et les autres atomes de fluor ont un La et un Zr comme plus proches voisins. Cette structure comporte un nombre impressionnant de sites de fluor (22 F) dont cinq (F18, F19, F20, F21 et F22 en gras) ont un taux d'occupation inférieur à 1. On note également un atome Zr (Zr2) avec un taux d'occupation de 0,5. Selon J. Dexpert-Ghys *et al.* [1], le désordre de l'environnement anionique autour de Zr2 serait dynamique. La somme des intensités relatives attendues des neuf atomes de fluor qui ont deux Zr comme plus proches voisins est égale à 33,1%, et celle des treize autres est égale à 66,9% (**Tableau 9**).

Atome	Site	Taux d'occupation	Coordinences de La et Zr et voisins (La, Zr) de F	Intensité attendue (%)	Distances F-(La,Zr) (Å)
La1	4f	1	9F		
La2	4e	1	9F		
Zr1	2a	1	6F		
Zr2	4f	0,5	6,6F		
Zr3	8g	1	7,65F		
Zr4	4f	1	7F		
Zr5	4c	1	6F		
Zr6	4e	1	6F		
F1	4f	1	Zr1 La1	3,3	2,006 2,529
F2	8g	1	Zr6 La1	6,7	1,967 2,469
F3	8g	1	Zr4 La2	6,7	2,016 2,433
F4	4e	1	Zr1 La2	3,3	1,983 2,516
F5	8g	1	Zr6 Zr3	6,7	2,034 2,154
F6	4e	1	Zr6 La2	3,3	1,977 2,540
F7	8g	1	Zr5 La1	6,7	1,988 2,493
F8	8g	1	Zr3 La1	6,7	1,976 2,392
F9	4f	1	Zr4 La1	3,3	1,980 2,568
F10	8g	1	Zr5 La2	6,7	1,979 2,460
F11	8g	1	Zr3 Zr4	6,7	2,079 2,143
F12	8g	1	Zr5 Zr3	6,7	1,999 2,125
F13	2b	1	Zr4 (x2)	1,6	2,138
F14	2a	1	Zr1 Zr2 (x2)	1,6	2,077 2,189
F15	4f	1	Zr4 La1	3,3	2,017 2,395

Atome	Site	Taux d'occupation	Coordinences de La et Zr et voisins (La, Zr) de F	Intensité attendue (%)	Distances F-(La,Zr) (Å)
F16	4e	1	Zr6 La2	3,3	1,981 2,390
F17	8g	1	Zr3 La2	6,7	1,985 2,399
F18	8g	0,75	Zr3 Zr3	5	2,099 2,168
F19	4f	0,5	Zr1 Zr2 Zr2	1,6	2,063 2,154 2,226
F20	8g	0,3	Zr2 Zr3 Zr2	2	2,090 2,333 2,442
F21	8g	0,3	Zr2 Zr3 Zr2	2	2,180 2,206 2,347
F22	8g	0,85	Zr2 Zr3 Zr2	5,7	1,837 2,036 2,146

Tableau 9 : Multiplicité de site, taux d'occupation, environnement des atomes de fluor, coordinence des cations, intensités attendues et distances F-(La, Zr) dans α-$LaZr_3F_{15}$.

Le spectre RMN MAS ^{19}F de α-$LaZr_3F_{15}$ est représenté **Figure 11(a)**. Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour β-$LaZr_2F_{11}$, la RMN à haut champ magnétique n'a pas été utilisée. La procédure TOP est utilisée (**Figure 11(b)**).

La reconstruction du spectre isotrope est réalisée avec neuf raies (**Figure 11(b)**) dont les caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 10**. Certaines d'entre elles sont larges et correspondent à plusieurs atomes de fluor. En raison du nombre important de sites de fluor et du désordre dans cette structure, une attribution des raies est illusoire. Les anisotropies de déplacement chimique des neuf contributions sont déterminées à partir des intensités relatives des bandes de rotation. Les valeurs de δ_{aniso} sont comprises entre -240 à 205 ppm et les valeurs de η sont différentes de zéro en accord avec la symétrie basse des sites de fluor.

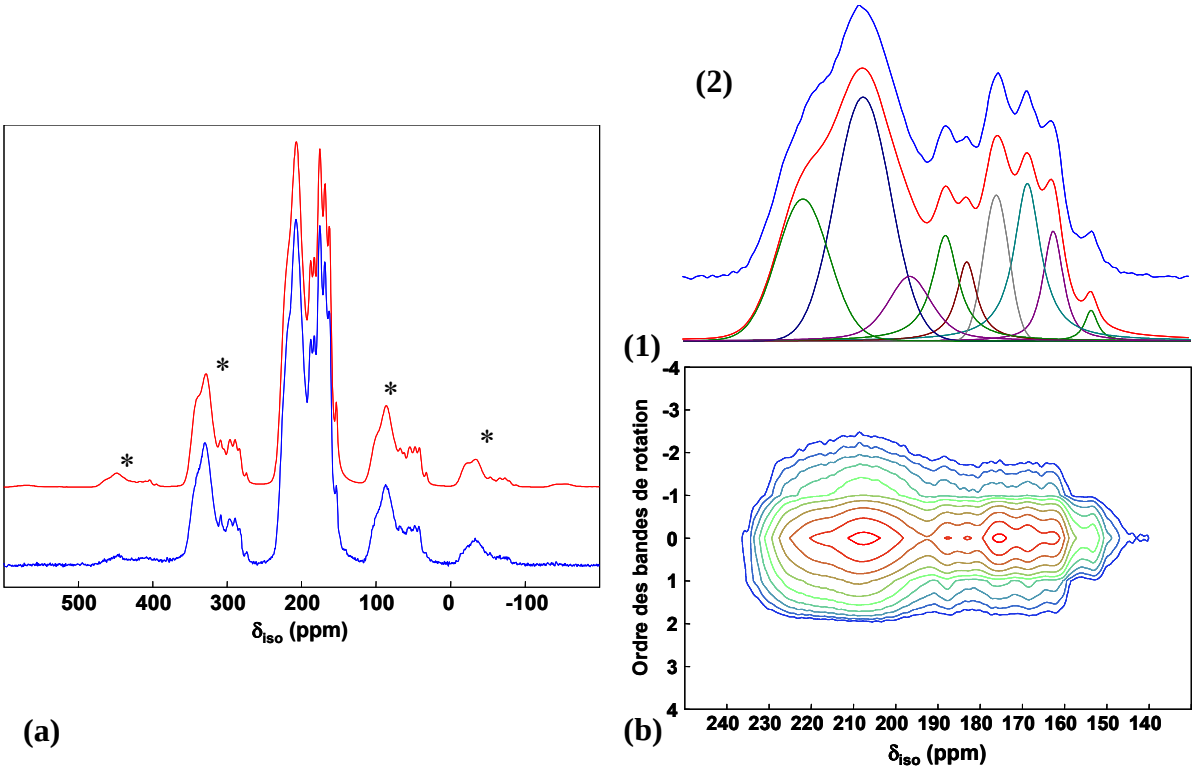


Figure 11 : **(a)** Spectres RMN MAS ^{19}F 1D expérimental (en haut) et reconstruit (en bas) de α-$LaZr_3F_{15}$ obtenus pour un champ magnétique de 7 T et une fréquence de rotation de 30 kHz. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque. **(b)** Spectre expérimental TOP MAS ^{19}F **(1)** et spectres isotropes expérimental (en haut) et reconstruit (en bas) de α-$LaZr_3F_{15}$. Les contributions individuelles du spectre reconstruit sont montrées **(2)**.

Néanmoins, comme dans β-$LaZr_2F_{11}$, les distances F-Zr sont courtes lorsque les atomes de fluor ont un Zr et un La comme plus proches voisins et plus longues quand les atomes F sont voisins de deux atomes Zr. On peut donc prévoir des valeurs de déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}) plus élevées dans le premier cas. D'ailleurs, la seule raie (raie 9) qui peut être attribuée sur la base de son intensité relative a une valeur de δ_{iso} faible (δ_{iso} = 153,4 ppm). Elle est attribuée aux atomes de fluor F13 ou F14 qui ont deux Zr comme plus proches voisins. Les atomes de fluor F11 à F14 et F18 à F22 auraient donc des δ_{iso} compris entre 153 et 183 ppm tandis que les autres atomes de fluor auraient des δ_{iso} compris entre 183 et 221 ppm. Ceci est en accord avec les sommes des intensités relatives attendues des raies des atomes de fluor avec deux atomes de zirconium comme plus proches voisins (déplacements chimiques les plus faibles) et des sites de fluor avec un zirconium et un lanthane comme plus proches voisins (déplacements chimiques les plus élevés et plus grandes anisotropies de déplacement chimique).

Raie	$\delta_{iso,exp}/C_6F_6$ (± 0,5)	δ_{aniso} (± 10)	η (± 0,1)	Intensité (± 1)	Largeur (± 0,5)
1	221,7	-240	0,1	17,4	14,7
2	207,4	-220	0,55	30,7	15,4
3	196,4	205	0,8	7,7	12,3
4	187,9	-180	0,45	8,9	7,3
5	182,9	145	1,0	5,4	5,8
6	175,9	-145	0,65	8,4	7,0
7	168,5	-160	0,65	13,7	7,6
8	162,4	160	0,75	6,5	5,6
9	153,4	170	0,7	1,3	3,7

Tableau 10 : δ_{aniso} (ppm), η et largeur de raie (ppm) obtenus à partir du spectre RMN MAS ^{19}F 1D ; $\delta_{iso,exp}$ (ppm) et intensités relatives (%) déterminés par simulation du spectre ^{19}F isotrope du spectre de α-$LaZr_3F_{15}$.

2.4) RMN de ^{19}F de α-YZr_3F_{15}

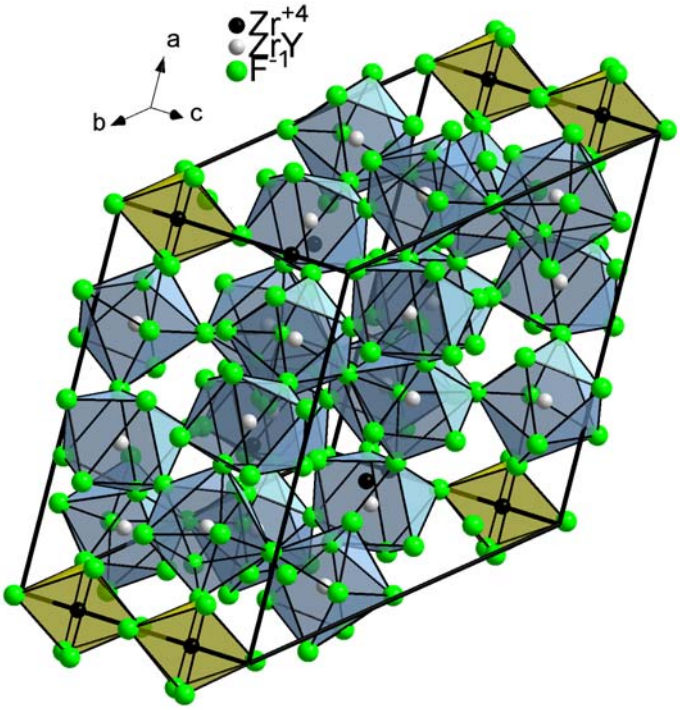


Figure 12 : Vue en perspective de la structure de α-YZr_3F_{15}. Tous les octaèdres ZrF_6^{2-} ne sont pas représentés.

α-YZr_3F_{15} cristallise dans une maille trigonale (groupe spatial $R\bar{3}c$) [23] et a pour paramètres de maille : a = 12,7384 Å et c = 11,270 Å. Les coordonnées atomiques, multiplicités de sites des atomes de fluor, yttrium et zirconium, les taux d'occupation, l'environnement du fluor et les distances F-(Zr, Y) sont reportés dans le **Tableau 11.** La structure consiste en un réseau tridimensionnel d'octaèdres ZrF_6^{2-} (Zr1) et de polyèdres YF_8^{5-}, ZrF_8^{4-} (Zr2) connectés par sommets (**Figure 12**).

On dénombre trois sites de fluor, un de multiplicité 18 et deux de 36. La distribution des cations Y^{3+} et Zr^{4+} n'a pas pu être précisée en raison du caractère isoélectronique de ces deux cations [23]. En considérant une distribution statistique des atomes Y1 et Zr2 (**Tableau 11**), nous pouvons calculer les intensités relatives des atomes de fluor ayant 2Y, 1Zr 1Y et 2Zr comme plus proches voisins avec :

- 4/9 des F1 (8,9% des atomes de fluor) ayant 2(Zr2) comme premiers voisins, 1/9 (2,2%) 2(Y1) et 4/9 1(Zr2) et 1(Y1),
- 2/3 des F2 (26,7%) ayant 2Zr comme premiers voisins et 1/3 (13,3%) 1Zr et 1Y,
- et 4/9 des F3 (17,8%) ayant 2(Zr2) comme premiers voisins et 1/9 (4,4%) 2(Y1) et 4/9 1(Zr2) et 1(Y1)

Ainsi, 6,7% (6/90) d'atomes de fluor ont 2Y comme plus proches voisins, 40% (36/90) ont 1Zr 1Y comme plus proches voisins et 53,3% (48/90) ont 2Zr comme plus proches voisins.

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation	Voisins (Y, Zr)	Distances F-(Y,Zr) (Å)
Zr1	6a	0	0	1/4	1		
Y1	18e	0,427	0	1/4	1/3		
Zr2	18e	0,427	0	1/4	2/3		
F1	18e	0,714	0	1/4	1	Zr2/Y1 (×2)	2,132
F2	36f	0,254	0,514	0,021	1	Zr1	2,014
						Zr2/Y1	2,263
F3	36f	0,278	0,089	0,538	1	Zr2/Y1	2,123
						Zr2/Y1	2,136

Tableau 11 : Multiplicité de site, coordonnées atomiques, taux d'occupation, environnement des atomes de fluor et distances F-(Y-Zr) dans α-YZr_3F_{15}.

Le spectre RMN MAS de ^{19}F de α-YZr_3F_{15} a été enregistré (**Figure 13(a)**). La procédure TOP est également utilisée (**Figure 13(b)**).

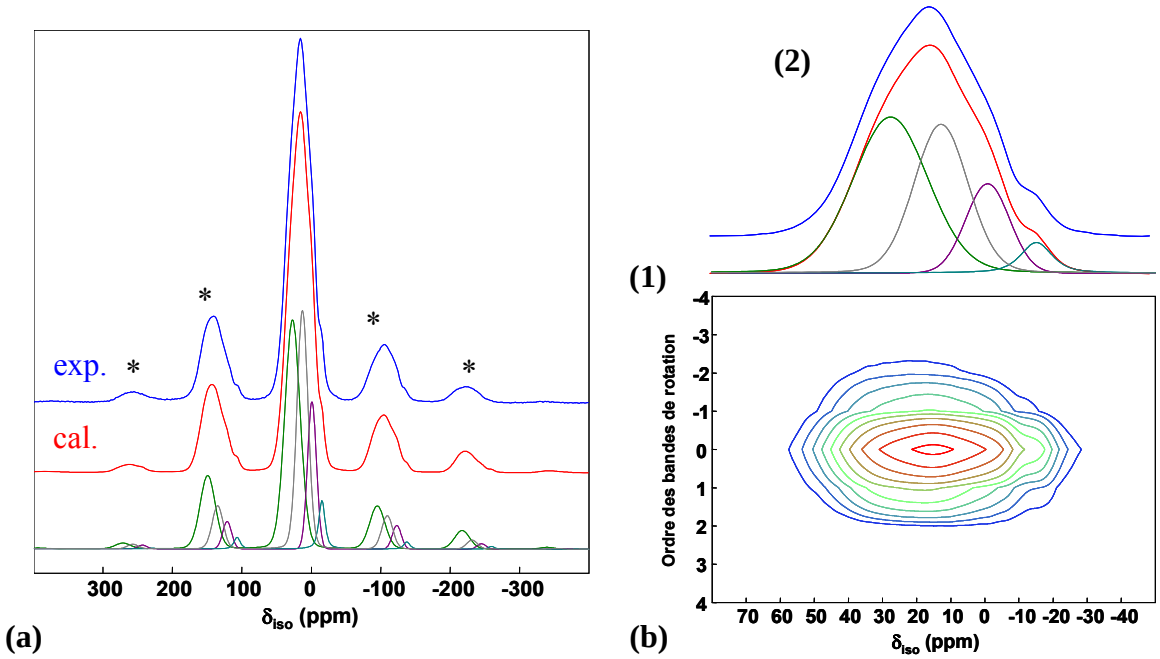


Figure 13 : (a) Spectres RMN MAS ^{19}F 1D expérimental (en haut) et reconstruit (en bas) de α-YZr_3F_{15} obtenus pour un champ magnétique de 7 T et une fréquence de rotation de 34 kHz. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque. **(b)** Spectre expérimental TOP MAS ^{19}F **(1)** et spectres isotropes expérimental (en haut) et reconstruit (en bas) de α-YZr_3F_{15}. Les contributions individuelles du spectre reconstruit sont montrées **(2)**.

Remarque : les déplacements chimiques sont référencés par rapport à $CFCl_3$

L'allure du spectre RMN de ^{19}F, présentant des raies larges dues à des distributions de δ_{iso}, montre que les environnements des atomes de fluor sont désordonnés et confirme une distribution statistique des atomes de Zr et Y sur le site 18e. La reconstruction du spectre isotrope est réalisée avec quatre raies (**Figure 13(a)**) dont les caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 12**.

Raie	$\delta_{iso,exp}/CFCl_3$ (± 0,5)	$\delta_{iso,exp}/C_6F_6$* (± 0,5)	δ_{aniso} (± 10)	η (± 0,1)	Intensité (± 2)	Largeur (± 1)
1	27,4	191,6	-220	0,15	47,3	25,8
2	12,6	176,8	-171	0,55	32,7	18,7
3	-1	163,2	-171	0,75	15,4	15,1
4	-15,3	148,9	-196	0	4,6	10,8

Tableau 12 : δ_{aniso} (ppm), η et largeur de raies (ppm) obtenus à partir du spectre RMN MAS ^{19}F 1D ; $\delta_{iso,exp}$ (ppm) et intensité relative (%) déterminés par simulation du spectre ^{19}F isotrope du spectre de α-YZr_3F_{15}.

* $\delta_{iso}(CFCl_3)$ vs. $\delta_{iso}(C_6F_6)$ = -164,2 ppm [10]

Au regard des résultats obtenus dans le **Tableau 12**, seule la raie 4 de faible δ_{iso} (148,9 ppm) et d'intensité relative 4,6% peut être attribuée aux atomes de fluor entourés d'atomes d'yttrium. Etant donné l'intensité de cette raie plus faible que la proportion d'atomes de fluor ayant deux Y comme premiers voisins (6,7 %), elle pourrait même être attribuée aux seuls atomes F3 ayant deux atomes d'yttrium voisins (4,4%). Contrairement aux binaires LaF_3-ZrF_4, les connexions Zr-F-Zr et Zr-F-Y ne peuvent être différenciées, les déplacements chimiques se trouvant dans la même plage de déplacements chimiques.

Pour bilan, l'étude des composés cristallisés a permis de définir les plages de déplacement chimique isotrope pour différents types de fluor Zr-F-Zr, Zr-F-La et Zr-F-Y comme le montre la **Figure 14.** Il est important de noter que la plage de 150 à 195 ppm est attribuée à la fois aux connexions Zr-F-Zr et Zr-F-Y.

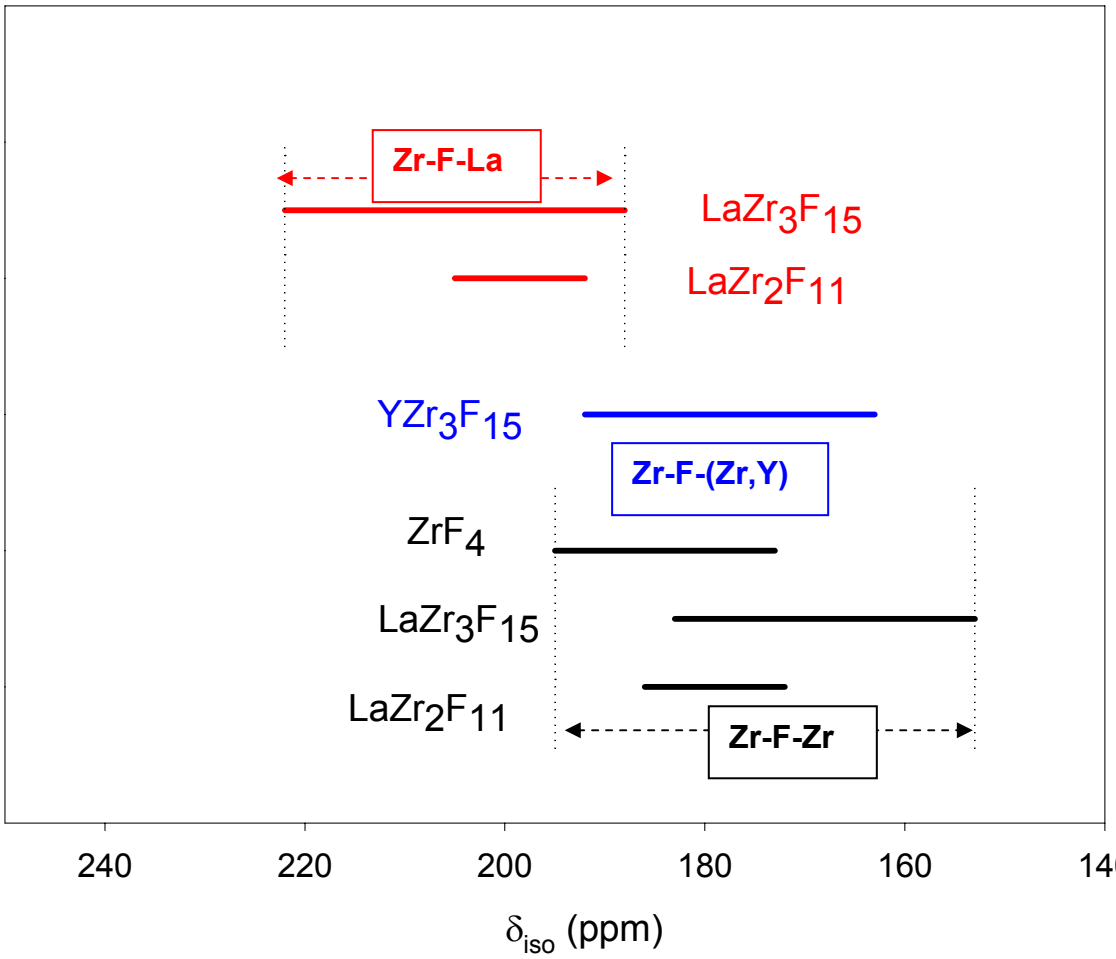


Figure 14 : Plages de déplacements chimiques isotropes pour les atomes de fluor dans différents types de connexion Zr-F-Zr, Zr-F-La et Zr-F-Y

IV.3) RMN de ^{19}F des verres et vitrocéramiques ZYLAG et ZLAG

1) Compositions des verres et vitrocéramiques étudiées

Le **Tableau 13** rappelle les compositions des verres étudiés ; nous pouvons noter que :

- le verre ZLAG est plus riche en ZrF_4 que le verre ZYLAG,

- le rapport atomique (La+Y)/Zr de la composition analysée du verre ZYLAG est proche de celui de la phase β-$LaZr_2F_{11}$ (1/2),

- le rapport atomique La/Zr du verre ZLAG est relativement proche de celui de la phase α-$LaZr_3F_{15}$ (1/3).

Les vitrocéramiques issues des verres précurseurs ZLAG et ZYLAG cristallisent dans la phase α-$LaZr_3F_{15}$ et dans la phase X respectivement.

Composition (mol%)	ZrF_4	YF_3	LaF_3	AlF_3	GaF_3	La/Zr	(La+Y)/Zr	La/(Zr+Y)
Verre ZYLAG	63 *59,8*	6 *6,3*	24 *26,0*	0,6 *0,8*	6 *6,9*	0,38 *0,43*	0,47 *0,54*	0,35 *0,39*
Verre ZLAG	67,3 *66,6*	-	25,6 *27,4*	0,7 *1,0*	6,4 *5,0*	0,38 *0,41*	-	-

Tableau 13 : Compositions nominale et analysée (en italique) des verres ZYLAG et ZLAG ; rapport atomique La/Zr dans les verres ZYLAG, ZLAG et rapport atomique (La+Y)/Zr et La/(Y+Zr) dans le verre ZYLAG (à partir des compositions analysées).

2) RMN de ^{19}F des verres ZYLAG et ZLAG

Les spectres RMN MAS de ^{19}F 1D des verres ZYLAG et ZLAG sont présentés (**Figure 15(a)** et **(b)**).

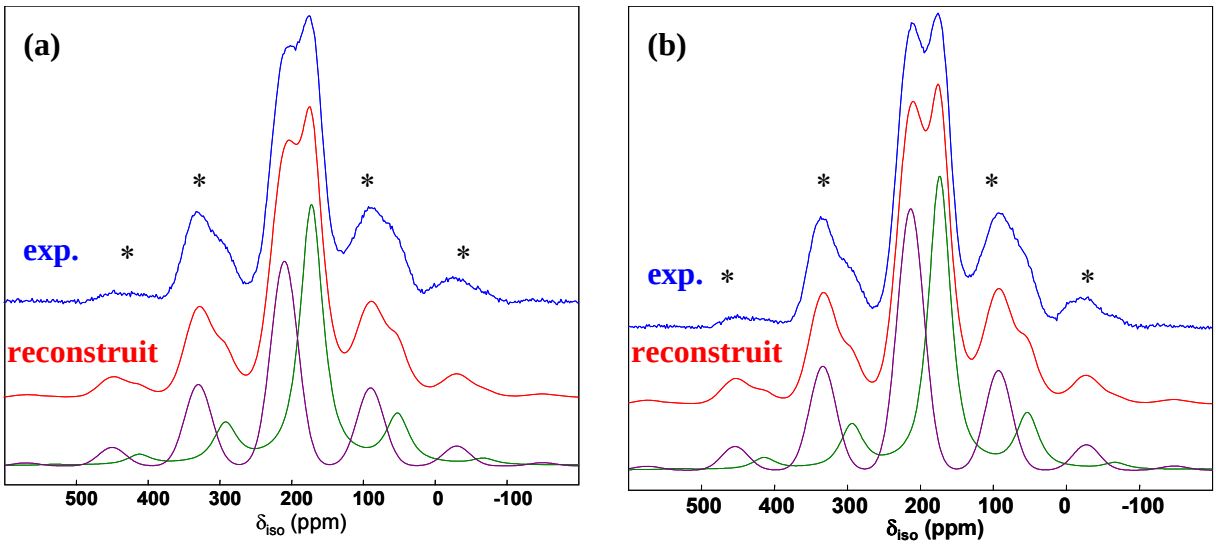


Figure 15 : Spectres RMN MAS ^{19}F 1D expérimental (bleu) et reconstruit (rouge) des verres ZYLAG **(a)** et ZLAG **(b)** obtenus pour un champ magnétique de 7 T et une fréquence de rotation de 34 kHz. Les contributions individuelles des spectres reconstruits sont montrées. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque.

Remarque : les déplacements chimiques sont référencés par rapport à C_6F_6

Chacun des spectres RMN de ^{19}F présente deux raies très larges de déplacements donnés dans le **Tableau 14**. La différence de largeur de raie entre un composé cristallisé et un matériau vitreux trouve son origine dans le désordre structural inhérent des verres. L'allure générale des raies de chaque verre est sensiblement la même. On constate également que les raies de déplacements chimiques isotropes les plus élevés correspondent aux bandes de rotation les plus intenses, c'est-à-dire aux plus fortes valeurs d'anisotropie de déplacement chimique.

Verre	δ_{iso} (± 0,5) (ppm)	Intensité relative (± 2) (%)	Largeur (± 2) (ppm)
ZYLAG	172,3	50,5	38
	210,1	49,5	44
ZLAG	173,7	46	36
	213,4	54	43

Tableau 14 : δ_{iso}, intensité relative et largeur de raies déterminés par simulation du spectre RMN MAS ^{19}F 1D des verres ZYLAG et ZLAG.

Les plages de déplacement chimique isotrope de ces raies correspondent aux plages de déplacement chimique des raies des spectres RMN de ^{19}F de β-$LaZr_2F_{11}$ et α-$LaZr_3F_{15}$. Dans les verres ZYLAG et ZLAG, les atomes de fluor ont vraisemblablement les mêmes environnements cationiques (1Zr et 1La ou 2Zr) que dans β-$LaZr_2F_{11}$ et α-$LaZr_3F_{15}$. L'existence d'atomes de fluor voisins de deux atomes de La semble donc pouvoir être écartée. Les verres seraient donc constitués de manière prédominante de polyèdres ZrF_n ($6 < n < 8$) connectés entre eux par un seul sommet et LaF_m ($8 < m < 9$) connectés aux polyèdres ZrF_n par un seul sommet. Etant donné la faible valeur de déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) des atomes de fluor voisins de deux atomes d'yttrium dans α-YZr_3F_{15}, l'existence d'atomes de fluor voisins de deux atomes d'yttrium est également écartée dans le verre ZYLAG, en accord avec la faible proportion de YF_3.

De la même manière que pour β-$LaZr_2F_{11}$ et α-$LaZr_3F_{15}$, les raies avec les valeurs de δ_{iso} les plus élevées et les plus grandes anisotropies de déplacement chimique peuvent être attribuées aux atomes de fluor voisins d'un atome de Zr et d'un atome de La, et les raies avec les valeurs de δ_{iso} les plus faibles peuvent être attribuées aux atomes de fluor ayant comme plus proches voisins deux atomes de Zr ou un Zr et un Y. Néanmoins, l'attribution stricte de chacune des deux raies pour les verres à ces deux situations n'apparaît pas crédible pour deux raisons ; les raies sont très larges et se recouvrent en grande partie. L'intensité de la raie à

faible δ_{iso} (2Zr voisins) pour le verre ZLAG est plus faible que pour le verre ZYLAG (2Zr ou 1Zr1Y) alors que les rapports La/(Zr+Y) sont proches dans les deux verres. Cependant, les intensités relatives des deux raies pour les verres semblent indiquer des quantités à peu près similaires d'atomes de fluor connectés à 2Zr et à 1Zr et 1La. Une étude en composition telle que celle réalisée par Youngman *et al.* [5] serait indispensable pour pouvoir quantifier plus précisément les taux de chaque type de fluor et déterminer la coordinence moyenne des polyèdres constitutifs des ces verres.

3) RMN de ^{19}F des vitrocéramiques ZYLAG et ZLAG

3.1) RMN de ^{19}F de la vitrocéramique ZLAG

La **Figure 16(a)** présente les spectres RMN MAS de ^{19}F 1D du verre et de la vitrocéramique ZLAG et de la phase α-$LaZr_3F_{15}$. La **Figure 16(b)** présente les spectres RMN MAS de ^{19}F 1D expérimental et reconstruit de la vitrocéramique. Les valeurs des δ_{iso}, des intensités relatives et des largeurs de raies pour la vitrocéramique ZLAG sont présentées dans le **Tableau 15**.

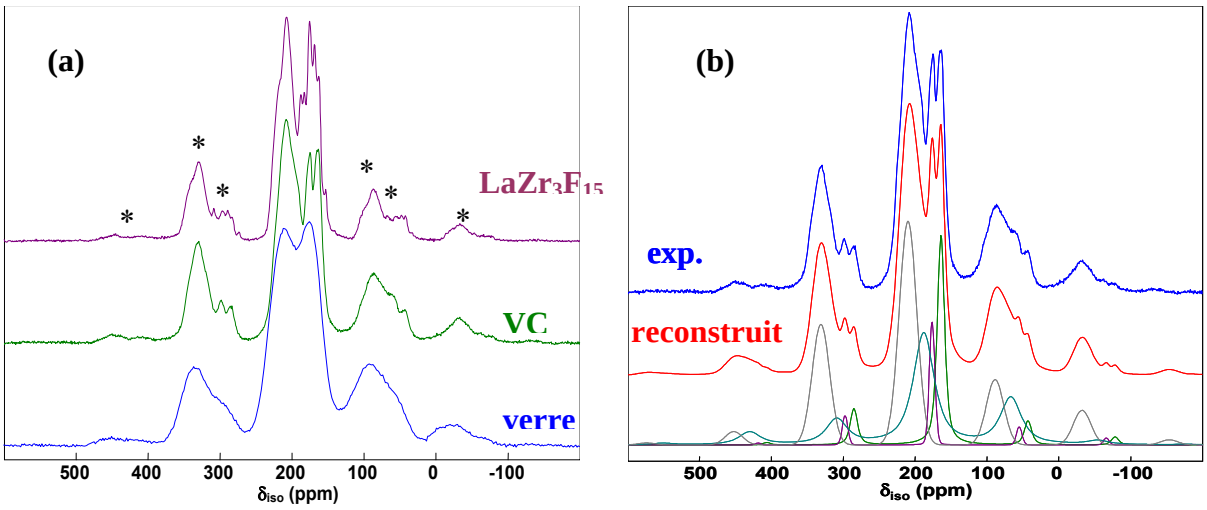


Figure 16 : **(a)** Spectres RMN MAS de ^{19}F 1D expérimentaux du verre ZLAG (en bas), de la vitrocéramique ZLAG (au milieu) et de la phase α-$LaZr_3F_{15}$ (en haut) obtenus pour un champ magnétique de 7 T et une fréquence de rotation de 34 kHz. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque. **(b)** Spectres RMN MAS de ^{19}F 1D expérimental et reconstruit de la vitrocéramique. Les contributions individuelles du spectre reconstruit sont montrées.

La vitrocéramisation du verre ZLAG se traduit par un affinement des raies : on observe un dédoublement de la raie à faible δ_{iso}. On observe également la disparition des contributions aux δ_{iso} les plus élevés ce qui indique la disparition des distances (Zr,La)-F les plus courtes lors de la vitrocéramisation. Bien que le spectre de la vitrocéramique est moins résolu, il est quasiment superposable à celui de α-$LaZr_3F_{15}$ confirmant la recristallisation de ce composé dans la vitrocéramique ZLAG, la plus faible résolution indiquant une cristallinité moindre.

Raie	$\delta_{iso,exp}/C_6F_6$ (± 0,5) (ppm)	Largeur (± 2) (ppm)	Intensité relative (± 2) (%)
1	164,0	12,2	15,2
2	176,3	9,1	6,0
3	187,9	35	32,6
4	209,9	29	46,2

Tableau 15 : δ_{iso}, intensité relative et largeur de raie déterminés par simulation du spectre RMN MAS ^{19}F 1D de la vitrocéramique ZLAG

3.2) RMN de ^{19}F de la vitrocéramique ZYLAG

La **Figure 17(a)** présente les spectres RMN MAS de ^{19}F 1D du verre et de la vitrocéramique ZYLAG et de la phase β-$LaZr_2F_{11}$. La **Figure 17(b)** présente les spectres RMN MAS de ^{19}F 1D expérimental et reconstruit de la vitrocéramique. Les valeurs des δ_{iso}, des intensités relatives et des largeurs de raies pour la vitrocéramique ZYLAG sont présentées dans le **Tableau 16**.

Les spectres de la vitrocéramique et du verre sont cette fois quasiment superposables et indiquent que l'environnement local du fluor dans la vitrocéramique est aussi désordonné que dans le verre précurseur. Nous pouvons donc faire deux hypothèses :

- soit la vitrocéramique ZYLAG est mal cristallisée et/ou contient une faible proportion de partie cristallisée
- soit la phase X présente un désordre au niveau des atomes de fluor

D'après les études de diffraction des rayons X montrant une proportion notable de partie cristallisée dans la vitrocéramique et de spectroscopie, la seconde hypothèse semble être la plus probable.

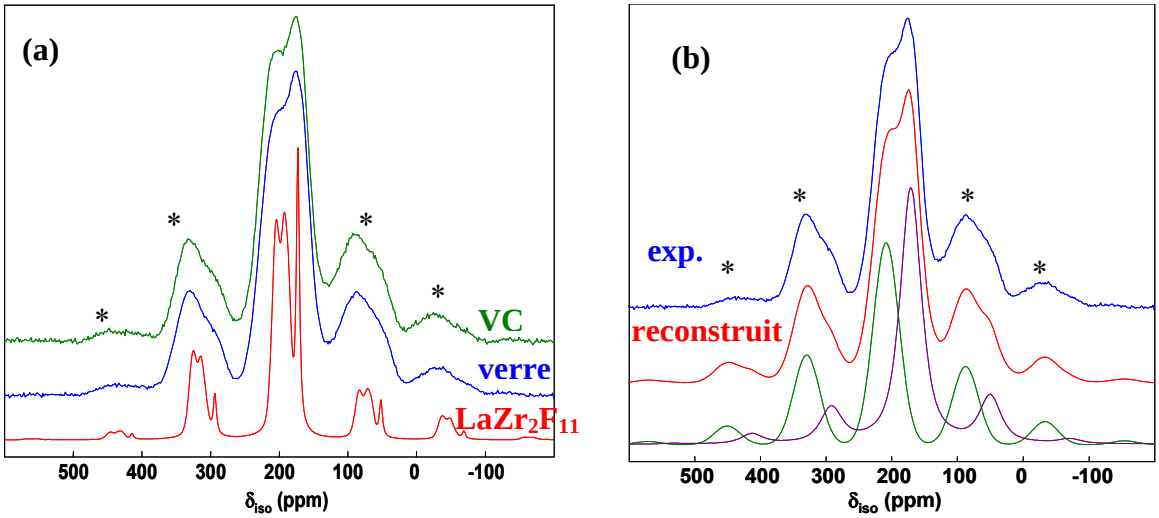


Figure 17 : **(a)** Spectres RMN MAS de ^{19}F 1D expérimentaux du verre et de la vitrocéramique ZYLAG et de la phase β-$LaZr_2F_{11}$ obtenus pour un champ magnétique de 7 T et une fréquence de rotation de 34 kHz **(b)** Spectres RMN MAS de ^{19}F 1D expérimental et reconstruit de la vitrocéramique. Les contributions individuelles du spectre reconstruit sont montrées. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque.

Raie	$\delta_{iso,exp}/C_6F_6$ (± 0,5) (ppm)	Largeur (± 2) (ppm)	Intensités relatives (± 2) (%)
1	171,2	38	47,4
2	208,8	46	52,6

Tableau 16 : δ_{iso}, intensité relative et largeur de raie déterminés par simulation du spectre RMN MAS ^{19}F 1D de la vitrocéramique ZYLAG

IV.4) Conclusion

Nous avons déterminé la structure de β-$LaZr_2F_{11}$ et étudié par RMN de ^{19}F des composés cristallisés : β-$LaZr_2F_{11}$, α-$LaZr_3F_{15}$ et α-YZr_3F_{15}. Nous avons montré pour les deux premiers composés que les raies RMN de ^{19}F caractérisées par les fortes valeurs de déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) et d'anisotropie de déplacement chimique pouvaient être attribuées aux atomes de fluor voisins de 1La et 1Zr puis celles à faibles valeurs de δ_{iso} aux atomes de fluor voisins de 2Zr. Les verres sont vraisemblablement constitués de réseaux de polyèdres agencés comme dans β-$LaZr_2F_{11}$ et α-$LaZr_3F_{15}$. De plus, l'étude RMN de ^{19}F a

permis de confirmer la très forte proportion de partie cristallisée, α-$LaZr_3F_{15}$, dans la vitrocéramique ZLAG et le désordre de la phase X.

[1] J. Dexpert-Ghys, S. J. L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignant, J. Mater. Chem. 8(4) (1998) 1043-1050.

[2] A. A. Babitsyna, T. A. Emel'yanova, Russ. J. Inorg. Chem. 39 (1994) 1802-1805.

[3] B. Bureau, G. Silly, J. Y. Buzaré, J. Emery, C. Legein, C. Jacoboni, J. Phys. Condens. Mater. 9 (1997) 6719–6736.

[4] B. Bureau, G. Silly, J. Y. Buzaré, C. Jacoboni, J. Non-Cryst. Solids 258 (1999) 110-118.

[5] R. E. Youngman, S. Sen, Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 (2005) 77-89.

[6] M. Body, C. Legein, G. Silly, J. Y. Buzaré, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 2231-2236.

[7] C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J. Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, Inorg. Chem. 45 (2006) 10636-10641.

[8] R. D. Burbank, F. N. Bensey Jr, USA-EC (Union Carbide Nuclear Co., Union Carbide and Carbon Corp. Oak Ridge, Tennessee, 1956).

[9] D. Massiot, J. Hiet, N. Pellerin, F. Fayon, S. Steuernagel, P. J. Grandinetti, J. Magn. Reson. 181 (2006) 310-315.

[10] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J. Y. Buzaré, Chem. Phys. 249 (1999) 84-104.

[11] J. M. Miller, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 28 (1996) 255-281.

[12] Q. Zeng, J. F. Stebbins, Am. Mineral. 85 (2000) 863-867.

[13] J. F. Stebbins, Q. Zeng, J. Non-Cryst. Solids 262 (2000) 1-5.

[14] J. C. Chan, H. Eckert, J. Non-Cryst. Solids 284 (2001) 16-21.

[15] T. J. Kiczenski, J. F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids 306 (2002) 160-168.

[16] R. E. Youngman, M. J. Dejneka, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 1077-1082.

[17] T. J. Kiczenski, L.S. Du, J. F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids 337 (2004) 142-149.

[18] A. Zalkin, D.H. Templeton, Acta Crystallogr. B41 (1985) 91-93.

[19] F. Wang, C.P. Grey, Chem. Mater. 9 (1997) 1069-1070.

[20] A. K. Cheetham, N. Norman, Acta Chem. Scand. Series A 28 (1974) 55-60.

[21] C. Bessada, A. L. Rollet, A. Rakhmatullin, I. Nuta, P. Florian, D. Massiot, C.R. Chimie 9 (2006) 374-380.

[22] J. P. Laval, A. Abaouz, J. Solid State Chem. 100 (1992) 90-100.

[23] J. P. Laval, J. F. Gervais, L. Fournès, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz, A. Yacoubi, J. Solid State Chem. 118 (1995) 389-396.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif, largement validé, de ce travail de recherche était d'élaborer des guides d'onde planaires en verre et vitrocéramique en vue d'application en amplification optique intégrée. En effet, les vitrocéramiques actives optiquement ont les qualités spectroscopiques des cristaux.

Tout d'abord, nous avons optimisé la composition et la synthèse du verre ZELAG en limitant la sublimation de ZrF_4 afin d'obtenir des verres de composition finale très proche de la composition nominale. Ceci nous a permis de réaliser des études spectroscopiques originales sur des verres co-dopés par les ions de Terres Rares Yb^{3+} ou Ce^{3+}. Concernant la vitrocéramisation, il a été mis en évidence qu'un traitement thermique de 40 minutes à 470°C permet l'obtention d'une vitrocéramique transparente dont la proportion ZrF_4 influe sur la phase qui cristallise (phases X monoclinique de composition proche de $LaZr_2F_{11}$ ou α-$LaZr_3F_{15}$).

Toute l'originalité de la fabrication de guides d'onde planaires ZLE et co-dopés Yb^{3+} stabilisés par AlF_3 ou GaF_3 réside dans l'utilisation de la méthode de dépôt en phase vapeur (PVD) dans une configuration de co-évaporation. Nous avons montré que le paramètre fondamental lié à l'obtention de films stables vis à vis de l'hydrolyse atmosphérique est la température de dépôt supérieure à la température de transition vitreuse Tg. Une fois la synthèse des films vitreux optimisée, nous avons effectué un traitement de vitrocéramisation analogue à celui des verres massifs ; des nanocristaux de taille inférieure à 5nm dans une matrice vitreuse ont pu être observés au MET.

Les matériaux massifs et les guides d'onde planaires élaborés ont été étudiés d'un point de vue optique et spectroscopique. Concernant, les verres et vitrocéramiques une compétition entre les phénomènes de *quenching* (au delà de 6mol% ErF_3) et de *trapping* a clairement été mise en évidence. Nous avons remarqué que l'environnement cristallin de l'ion erbium influe sur les propriétés spectroscopiques des matériaux, notamment la durée de vie. Au contraire des études précédentes, aucune augmentation de section efficace d'absorption n'a été observée lors du passage du verre à la vitrocéramique. Les deux Terres Rares Yb^{3+} ou

Ce^{3+} ajoutées à la matrice hôte jouent pleinement leur rôle avec une augmentation linéaire du rendement de luminescence avec la concentration en Yb^{3+} après excitation à 980nm et une limitation du phénomène *up-conversion* grâce à la présence de Ce^{3+}, entre les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'ion Er^{3+} au profit du niveau émetteur $^4I_{13/2}$.

L'étude des guides d'onde planaires ZLE et ZLEYb a permis de mettre en avant la nécessité d'une température de dépôt supérieure à la Tg afin de retrouver les propriétés spectroscopiques du matériau massif ; des durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium d'environ 9 ms, à de fortes concentrations en ions erbium (>10mol%), ont été obtenues sur des guides planaires vitreux ou vitrocéramisés, exempts de groupements OH. Les mesures de pertes ont montré que le traitement de céramisation avait peu d'effet sur les propriétés optiques du matériau dans l'infra-rouge, en accord avec la taille des nanocristaux ; les pertes sont l'ordre de 1,2dB.cm^{-1} dans les verres et 1,5dB.cm^{-1} dans les vitrocéramiques à 1,3 µm.

L'ensemble des résultats obtenus sur les guides d'onde planaires laisse présager un bon potentiel de ces structures en tant qu'amplificateur optique intégrée, notamment de part la forte concentration en erbium sans phénomène de quenching.

Dans un dernier volet, l'étude par Résonance Magnétique Nucléaire de ^{19}F sur les composés cristallisés β-$LaZr_2F_{11}$, α-$LaZr_3F_{15}$ et α-YZr_3F_{15} a permis de définir les plages de déplacement chimiques isotropes des fluors entrant dans les connexions Zr-F-Zr et Zr-F-La. Les études des verres et vitrocéramiques ZLAG et ZYLAG tendent à montrer que ces derniers sont constitués de réseaux de polyèdres agencés comme dans β-$LaZr_2F_{11}$ et α-$LaZr_3F_{15}$. De plus, la très forte proportion de partie cristallisée, α-$LaZr_3F_{15}$, dans la vitrocéramique ZLAG et le désordre de la phase X ont pu être confirmés.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse nous permettent d'envisager plusieurs pistes intéressantes pour l'avenir, avec notamment :

- la fabrication de guides d'ondes planaires ZLE co-dopés Yb^{3+} et Ce^{3+} afin d'optimiser le rendement quantique des ions erbium ;

- l'optimisation des compositions des films ZLE vitreux par ajout des stabilisants AlF_3 et GaF_3 ;

- la fabrication de guides d'onde canaux ZLE(Yb,Ce) déposés sur des substrats SiO_2/Si gravés, permettant un meilleur confinement de la lumière ;

- la validation des structures guidantes en verre ou vitrocéramique en tant qu'amplificateurs optiques intégrés dans la bande C des télécommunications pouvant amener à des collaborations avec le milieu industriel.

Par ailleurs, le développement de la modélisation de l'amplification optique permettrait de définir les paramètres décisifs (taux de dopage, rapport Er/Ce, Er/Yb, longueur de guide…) pour obtenir un gain maximum.

ANNEXES

ANNEXE 1

Pression de vapeur des fluorures

Les pressions de vapeur des fluorures de terre rare ReF_3 liquides peuvent être extrapolées à partir des données pour l'équilibre de sublimation :

$$\log(P_{(s)}) = -\frac{\Delta_{sub}H}{RT} + \frac{\Delta_{sub}S}{R}$$

$$\ln(P_{(l)}\,atm) = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT} + \frac{\Delta_{vap}S}{R} = -\frac{\Delta_{vap}H - \Delta_{fus}H}{RT} + \frac{\Delta_{vap}S - \Delta_{fus}S}{R}$$

Les enthalpies et entropies de fusion varient avec la température, en fonction des capacités calorifiques solides et liquides:

$$\Delta_{fus}H°(T) = \Delta_{fus}H° + \int_{T_{fus}}^{T} (Cp_l - Cp_s)\,dT$$

$$\Delta_{fus}S°(T) = \frac{\Delta_{fus}H°}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T} \frac{(Cp_l - Cp_s)}{T}\,dT$$

Les données sont issues du logiciel de thermodynamique TAPP

	$Cp = a + b.10^{-3}\ T\ (J.K^{-1}.mol^{-1})$		$\Delta_{fus}H°$ à T_{fus} ($kJ.mol^{-1}$)
	a	b	
LaF_3 (s)	74,64	41,91	50,1
LaF_3 (l)	167,36	0	
ErF_3 (s)	134,89	0	33,4
ErF_3 (l)	139,12	0	

Les courbes de pression de vapeur s'expriment par: $\log(PmmHg) = A - \frac{B.10^4}{T}$

	A	B
LaF_3 (s) [1]	12,501	21873
LaF_3 (l)	11,126	19453
ErF_3 (s) [2]	10,501	19070
ErF_3 (l)	9,252	17299

[1] T. Petzel, V. Marx, J. Potthast,. T. Ahnen, Thermochim. Acta 194 (1993) 319.

[2] R. A. Kent, proceeding of the Conference on Nuclear Applied non fissionable Ceramics, (1966) 249-255.

ANNEXE 2

Analyse chimique par ICP-AES

1. Mise en solution des films

Afin de pouvoir analyser par ICP-AES (Inductive Coupling Plasma Atomic - Emission Spectrometry) les films déposés, il est nécessaire de diluer ces derniers dans de l'acide nitrique.

Mode opératoire :

1) peser la couche (substrat + film déposé).
2) mettre la couche dans un bécher puis ajouter 0,3 mL d'HNO_3 à 65% et un peu d'eau distillée.
3) chauffer et mettre la solution dans une fiole jaugée de 20 mL.
4) compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
5) peser le substrat.

2. Analyse chimique par ICP-AES

L'une des techniques la plus couramment utilisée pour la détermination des concentrations à l'état de traces d'éléments dans des échantillons est basée sur la Spectrométrie d'Emission Atomique (SEA). Des sources thermiques comme les flammes, les fours et les décharges électriques sont utilisées pour dissocier les molécules échantillons en atomes libres. Plus récemment, d'autres types de décharges électriques, dénommés plasmas, ont été utilisées comme sources d'atomisation pour la SEA ; on parle d'analyse par plasma inductif (ICP).

ANNEXE 3

Fluorescence X (XRF)

La ionisation s'effectue en envoyant sur l'atome des photons de très grande énergie (photons X) générés le plus souvent par un tube à rayons X (dans notre cas un tube de Rhodium). Lors de l'ionisation, une lacune électronique sur le niveau ionisé (K par exemple) se forme. Cette lacune va être comblée par un électron d'un niveau ou sous niveau supérieur (L par exemple). C'est au cours de ce transfert d'électron que sera émis un photon X caractéristique de l'élément étudié. L'énergie du photon X est égale à la différence entre l'énergie du niveau ionisé et celle du sous niveau d'où est issu l'électron qui vient combler la lacune.

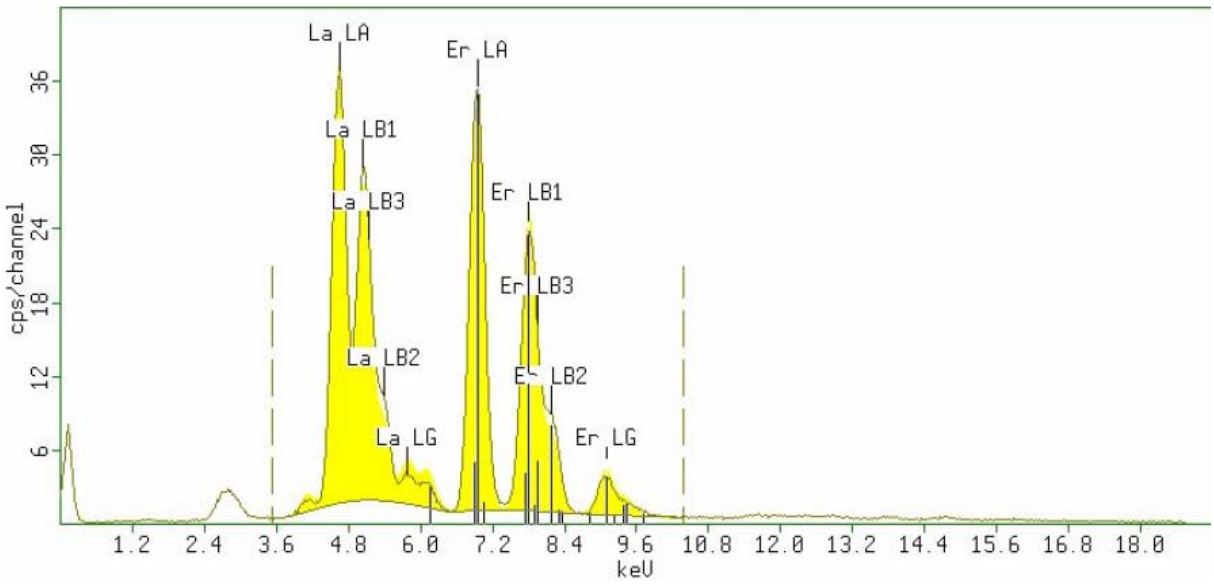


Figure 1 : Exemple de spectre de fluorescence X (XRF) réalisé sur un échantillon ErF_3-LaF_3

Nous utilisons le rapport $\frac{(\text{SurfX} / \text{mol\%X dans le film})}{(\text{SurfLa1} / \text{mol\%}LaF_3 \text{ dans le film})}$ en fonction de la masse de dépôt par unité de surface (**Figure 2**).

avec SurfX: l'aire du pic de l'élément X à considérer obtenu par fluorescence X.

mol%X : le pourcentage molaire de l'élément X à considérer obtenu par ICP

La1 : le pic du lanthane le plus intense que nous avons pris pour référence

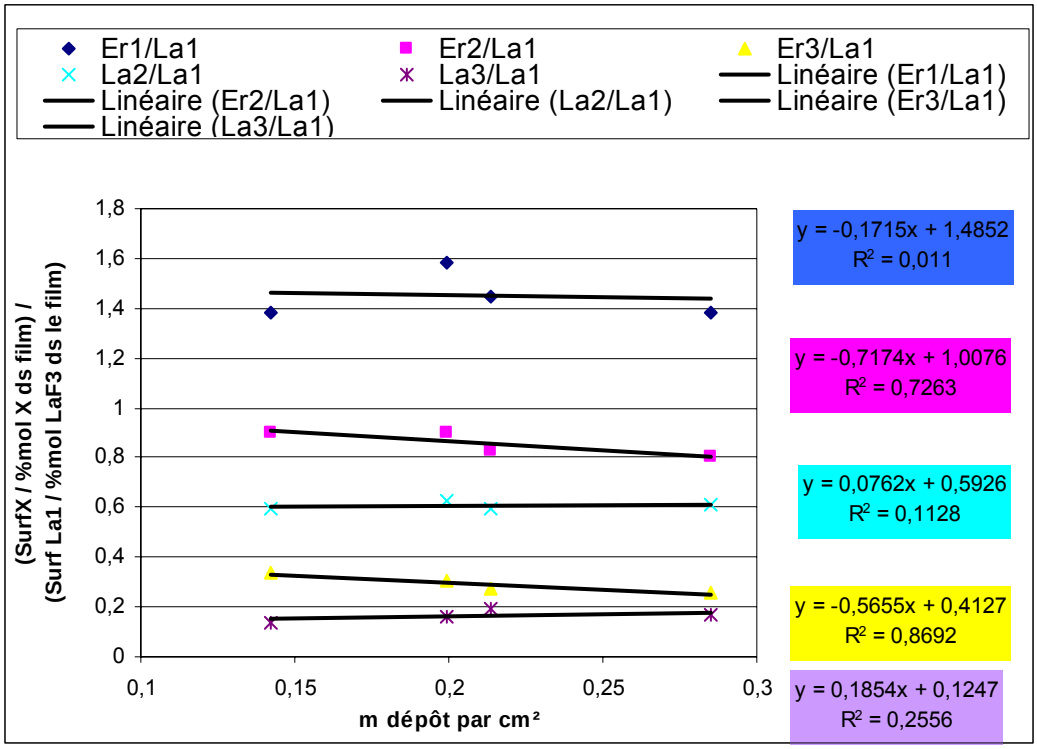


Figure 2 : $\frac{(\text{SurfX / mol\%X dans le film})}{(\text{SurfLa1 / mol\%LaF}_3 \text{ dans le film})}$ en fonction de la masse de dépôt par unité de surface

Nous obtenons ainsi des droites étalons pour chacun des pics du lanthane et de l'erbium. Nous utilisons les trois droites étalon obtenues pour les trois pics Er1, Er2 et Er3 afin des calculer le pourcentage p de La dans les dépôts et par déduction le pourcentage (1-p) de Er : nous vérifions dans la majorité des cas la validité de la méthode par fluorescence X (Tableau 1).

Ainsi, nous pouvons estimer par le biais de l'étalonnage précédemment réalisé et la mesure d'aire des pics pour chaque élément considéré obtenue par fluorescence X la quantité de Er et de La dans nos dépôts.

Er2/La1: **y= -0.7174x+1.0076** = aX+b R^2=0.72 A2=surf Er2 A1=surf La1 p=%LaF3 1-p=%ErF3 a= -0,7174 b= 1,0076

p= (A1*a*m+A1*b)/(A2+A1*a*m+A1*b)

%mol ErF3 ds mélange	%mol ErF3 ds film ICP	%mol LaF3 ds film	mdepot /cm²	A2	A1	p	1-p	écart type
60	31,30	68,70	0,14245014	74,26	180,81	68,79	31,21	0,0664
70	41,65	58,35	0,1994302	141,77	221,48	57,46	42,54	0,6309
75	46,95	53,05	0,21367521	207,8	285,05	53,96	46,04	0,6416
80	55,95	44,05	0,28490028	257,62	251,74	43,97	56,03	0,0539
30	22,60	77,40	0,3988604	156	764	77,94	22,06	0,3825
40	21,00	79,00	0,17094017	96,34	458	80,80	19,20	1,2697
35	18,00	82,00	0,65527066	198	1220	76,81	23,19	3,6710
45	20,60	79,40	0,27065527	128	616	79,65	20,35	0,1786
45(1400)	22,60	77,40	0,5982906	231	1037	72,20	27,80	3,6805

Er3/La1: **y= -0.5655x+0.4127** = aX+b R^2=0.86 A2=surf Er3 A1=surf La1 p=%LaF3 1-p=%ErF3 a= -0,5655 b= 0,4127

p= (A1*a*m+A1*b)/(A2+A1*a*m+A1*b)

%mol ErF3 ds mélange	%mol ErF3 ds film ICP	%mol LaF3 ds film	mdepot /cm²	A2	A1	p	1-p	écart type
60	31,30	68,70	0,14245014	27,85	180,81	68,32	31,68	0,2701
70	41,65	58,35	0,1994302	48,37	221,48	57,86	42,14	0,3432
75	46,95	53,05	0,21367521	68,76	285,05	54,75	45,25	1,2022
80	55,95	44,05	0,28490028	82,73	251,74	43,36	56,64	0,4873
30	22,60	77,40	0,3988604	51,7	764	73,44	26,56	2,7978
40	21,00	79,00	0,17094017	39,5	458	78,56	21,44	0,3105
35	18,00	82,00	0,65527066	71,3	1220	41,90	58,10	28,3561
45	20,60	79,40	0,27065527	40,9	616	79,64	20,36	0,1666
45(1400)	22,60	77,40	0,5982906	74,4	1037	50,90	49,10	18,7405

Er1/La1: **y= -0.1715x+1.4852** = aX+b R^2=0.011 A2=surf Er1 A1=surf La1 p=%LaF3 1-p=%ErF3 a= -0,1715 b= 1,4852

p= (A1*a*m+A1*b)/(A2+A1*a*m+A1*b)

%mol ErF3 ds mélange	%mol ErF3 ds film ICP	%mol LaF3 ds film	mdepot /cm²	A2	A1	p	1-p	écart type
60	31,30	68,70	0,14245014	113,71	180,81	69,90	30,10	0,8518
70	41,65	58,35	0,1994302	250,45	221,48	56,20	43,80	1,5196
75	46,95	53,05	0,21367521	365,69	285,05	53,03	46,97	0,0124
80	55,95	44,05	0,28490028	442,07	251,74	44,99	55,01	0,6665
30	22,60	77,40	0,3988604	269	764	80,10	19,90	1,9058
40	21,00	79,00	0,17094017	166,8	458	79,99	20,01	0,7002
35	18,00	82,00	0,65527066	340	1220	83,13	16,87	0,7957
45	20,60	79,40	0,27065527	201	616	81,51	18,49	1,4946
45(1400)	22,60	77,40	0,5982906	370	1037	79,49	20,51	1,4759

Tableau 1 : Vérification de la validité de la méthode de calcul

ANNEXE 4

X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS)

Cette technique de caractérisation consiste en l'excitation d'atomes d'un niveau d'énergie N par un rayonnement de photons incidents. Lorsque l'énergie E_O de ces derniers est supérieure à l'énergie de liaison E_L du niveau, alors des photoélectrons sont émis de ce niveau N avec une énergie cinétique E_C telle que $E_C = E_O - E_L$. Ce sont ces photoélectrons quittant l'échantillon qui vont pouvoir être analysés en nombre (quantitatif) et en énergie (identification des espèces chimiques).

ANNEXE 5

Mesures de températures par pyromètres bichromatiques

Les pyromètres bichromatiques sont des pyromètres spéciaux, également appelés 2-couleurs ou de quotients, ayant deux canaux de mesure optiques et électriques de construction identique. Ils travaillent dans deux domaines spectraux aussi proches que possible l'un de l'autre et sur une bande étroite afin que les effets des particularités des matériaux (réflexion, émission) du creuset soient identiques pour les deux longueurs d'onde.

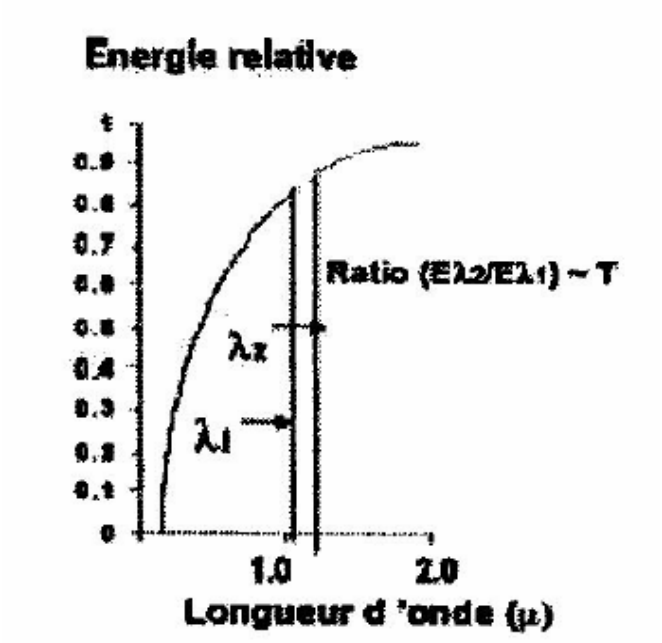


Figure 3 : Méthode de mesure de températures des pyromètres bichromatiques.

Par le calcul du rapport des énergies reçues sur deux longueurs d'onde les erreurs de mesures causées par des obstructions de champ optique sont annulées ; le rapport est proportionnel à la température du creuset (Figure). Ainsi les pyromètres bichromatiques peuvent mesurer la température si le creuset est plus petit que le spot, si le creuset traverse le spot pendant le temps de réponse, si la vue du creuset est entravée (poussières ou autres particules, vapeur d'eau ou fumée) et si l'émissivité est soumise à des modifications pendant le mesure.

ANNEXE 6

Calcul du % H_2O dans un film vitreux

On a d'après [1] et [2], les coefficients d'extinction molaire des espèces OH et H_2O

ε (OH-3400cm^{-1}) = 1,11 m^2.mol^{-1} — M(ZrF_4) = 167,2136 g.mol^{-1}

ε (H_2O-1630cm^{-1}) = 1,82 m^2.mol^{-1} — M(LaF_3) = 195,9052 g.mol^{-1}

ε (H_2O-3400cm^{-1}) = 1,64 m^2.mol^{-1} — M(ErF_3) = 224,2552 g.mol^{-1}

et nous utilisons les équations suivantes:

$$C_{(H_2O)} = \frac{A(1630cm^{-1})}{\varepsilon(1630cm^{-1}) \times e} \text{ en mol.cm}^{-3}$$

$$C_{(OH)} = \left(\frac{A(3400cm^{-1})}{A(1630cm^{-1})} - 2 \times \frac{\varepsilon(H_2O\text{-}3400cm^{-1})}{\varepsilon(H_2O\text{-}1630cm^{-1})} \right) \times \frac{\varepsilon(H_2O\text{-}1630cm^{-1})}{\varepsilon(OH\text{-}3400cm^{-1})} \times C(H_2O) \text{ en mol.cm}^{-3}$$

$$\%H_2O = \frac{C_{(H_2O)} \times \left[\%mol(ZrF_4) \times M(LaF_3) + \%mol(LaF_3) \times M(LaF_3) + \%mol(ErF_3) \times M(ErF_3) \right]}{d(verre)}$$

[1] C.W. Mandeville, J. D. Webster, M. J. Rutherford, B. E. Taylor,A. Timbal and K. Faure, American Mineralogis, 87 (2002) 813–821.

[2] Sonne Christensen, thèse de doctorat, Université de Rennes (1991) p26

ANNEXE 7

Résonance Magnétique Nucléaire du solide de ^{19}F

1. L'effet Zeeman

La RMN utilise la propriété magnétique (rapport gyromagnétique non nul pour les spins nucléaires $I \neq 0$) de certains isotopes des atomes constitutifs de l'échantillon observé. Sous l'effet d'un champ magnétique intense $\vec{B}_0$, ces noyaux porteurs d'un moment magnétique, s'orientent et précessent autour du champ avec une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor, proportionnelle à leur rapport gyromagnétique et au champ appliqué. Une expérience de RMN consiste à perturber l'équilibre d'aimantation établi sous l'influence du champ $\vec{B}_0$ en émettant, au niveau de l'échantillon, un champ radiofréquence (RF) à la fréquence du noyau observé, puis à enregistrer le signal de résonance cohérent généré par le retour à l'équilibre.

La RMN est donc une spectroscopie basée sur les transitions entre les niveaux d'énergie des moments de spins des noyaux. Sous l'effet du champ magnétique $\vec{B}_0$, pour les noyaux de spin nucléaire $I \neq 0$, il se produit une levée de dégénérescence des états de spins en 2I+1 niveaux d'énergie équidistants. C'est l'effet Zeeman. Le référentiel du laboratoire est choisi tel que son axe Oz soit dirigé suivant $\vec{B}_0$, le Hamiltonien Zeeman correspondant s'écrit :

$$H_Z = -\gamma B_0 I_Z = \omega_0 I_Z = 2\pi \nu_0 I_Z$$

où ν_0 correspond à la fréquence de Larmor, généralement de l'ordre de la centaine de MHz, I_z est la composante du spin nucléaire $\vec{I}$ suivant Oz et γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

L'application d'un champ RF transversal $\vec{B}_1$, tournant à la fréquence de Larmor, permet d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman. Ce sont ces transitions qui sont détectées en RMN. La précession libre du moment magnétique nucléaire permet de recueillir un signal (Free Induction Decay, FID) dans une bobine de réception. Le spectre final est obtenu par transformée de Fourier du signal recueilli.

Pour chaque type de noyau de l'élément observé la condition de résonance est très légèrement modifiée suivant la nature de son environnement et des interactions qu'il subit. Ces perturbations de l'effet Zeeman affectent la position, le nombre et la forme des raies de résonance.

Dans le cas de la RMN du solide, pour des matériaux diélectriques, on distingue quatre types principaux de perturbations ou d'interactions qui différent par leurs caractéristiques physiques et leurs intensités : l'interaction de déplacement chimique, l'interaction dipolaire, l'interaction de couplage scalaire (ou couplage J) et l'interaction quadripolaire. Elles sont toutes anisotropes, c'est-à-dire que leurs effets dépendent de l'orientation du cristallite dans le champ magnétique $\vec{B}_0$ et peuvent toutes se mettre sous la forme d'un tenseur de rang 2. Le couplage scalaire étant généralement faible et rarement visible et l'étude RMN réalisée portant exclusivement sur le fluor (^{19}F, abondance isotopique égale à 100%, spin égal à ½, absence d'interaction quadripolaire), les seules intearctions décrites ci-dessous sont l'interaction de déplacement chimique et l'interaction dipolaire.

2. Les perturbations de l'effet Zeeman

2.1. L'interaction de déplacement chimique

Elle traduit l'écrantage du champ magnétique $\vec{B}_0$ par les électrons autour du noyau. Elle est donc directement liée à la nature et à la géométrie de la sphère de coordinence du noyau observé. Comme son nom l'indique, l'interaction de déplacement chimique provoque le déplacement de la raie de résonance. Elle est proportionnelle au champ magnétique appliqué. C'est la principale grandeur mesurée en RMN du solide pour les noyaux de spin nucléaire égal à 1/2.

Le champ magnétique auquel est soumis le noyau est perturbé par son environnement électronique. Une contribution diamagnétique σ_d, positive, générée par la précession de Larmor des électrons périphériques dans le champ magnétique $\vec{B}_0$, tend à écranter le champ

magnétique vu par le noyau. Une contribution paramagnétique σ_p, négative, provient de la déformation des couches électroniques sous l'effet du champ magnétique $\vec{B}_0$ et amplifie le champ magnétique au niveau du noyau. Ces deux contributions sont proportionnelles au champ $\vec{B}_0$ et le champ magnétique auquel est soumis le noyau peut donc s'écrire:

$$\vec{B} = \vec{B}_0(1-\tilde{\sigma}),$$

avec σ le coefficient d'écran, tel que $\tilde{\sigma} = \sigma_d + \sigma_p$, tenseur de rang 2, de trace non nulle.

Du fait de cette interaction, chaque atome ayant un environnement électronique différent résonne à une fréquence caractéristique différente. Cette perturbation fait varier la fréquence de résonance de l'ordre de quelques kHz.

Le Hamiltonien d'écrantage électronique prend la forme suivante : $H_\sigma = \gamma \vec{I}.\tilde{\sigma}.\vec{B}_0$. Dans le repère de ses axes propres, le tenseur d'écran s'écrit :

$$\tilde{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \text{ avec } |\sigma_{zz} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{yy} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{xx} - \bar{\sigma}| \text{ et } \bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}).$$

En général, c'est l'échelle de déplacement chimique, δ, qui est utilisée. La relation entre σ et δ est la suivante:

$$\delta(\text{ppm}) = \left(\frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}}\right).10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma).10^6$$

où $\delta_{xx} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{xx}).10^6$, $\delta_{yy} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{yy}).10^6$ et $\delta_{zz} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{zz}).10^6$ sont les composantes du tenseur de déplacement chimique dans ses axes propres.

Trois paramètres décrivant le tenseur de déplacement chimique δ peuvent être définis :

- le déplacement chimique isotrope : $\delta_{iso}(\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$,

- l'anisotropie de déplacement chimique : $\delta_{aniso}(\text{ppm}) = \delta_{zz} - \delta_{iso}$ et,

- le paramètre d'asymétrie : $\eta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{aniso}}$.

L'effet de la partie anisotrope dépend de l'orientation du tenseur par rapport au champ magnétique $\vec{B}_0$. Dans le cas d'un spectre de poudre, on observe la superposition des

contributions liées à l'orientation de chaque cristallite, ce qui se traduit par un élargissement des raies.

2.2. L'interaction dipolaire

Le dipôle magnétique d'un noyau interagit avec les dipôles magnétiques des noyaux voisins. L'interaction dipolaire traduit donc la perturbation du champ magnétique au site du noyau observé due à la proximité spatiale d'autres noyaux porteurs d'un moment magnétique non nul. On distingue les interactions dipolaires homonucléaires entre noyaux de même nature et les interactions dipolaires hétéronucléaires entre noyaux de natures différentes.

Le Hamiltonien correspondant à une interaction dipolaire entre deux moments magnétiques de spin nucléaire $\vec{\mu}_1 = \gamma_1 \vec{I}_1$ et $\vec{\mu}_2 = \gamma_2 \vec{I}_2$ distants de r_{12} s'écrit :

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r_{12}^3} \hbar \left(\vec{I}_1 . \vec{I}_2 - \frac{3\left(\vec{I}_1 . \vec{r}_{12}\right)\left(\vec{I}_2 . \vec{r}_{12}\right)}{r_{12}^2} \right)$$ où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.

L'interaction dipolaire, qui peut se mettre sous la forme d'un tenseur de rang 2 et de trace nulle, est proportionnelle au produit des rapports gyromagnétiques, elle varie avec la distance inter nucléaire en r_{12}^{-3} et elle est indépendante du champ magnétique $\vec{B}_0$. De l'ordre de 10^3 à 10^5 Hz, elle est la source principale d'élargissement des raies des spectres des solides. Dans les liquides, elle est moyennée et n'élargit donc pas les raies des spectres.

2. Acquisition et traitement des spectres RMN

Les interactions présentées ci-dessus ont pour effet d'élargir les raies des spectres RMN. Afin de limiter les interactions d'anisotropie de déplacement chimique et de couplage dipolaire, et ainsi reproduire l'effet du mouvement brownien dans les liquides, la technique expérimentale de rotation à angle magique (Magic Angle Spinning : MAS) [1] est utilisée sur les échantillons solides.

3.1. Rotation à l'angle magique (MAS)

La méthode consiste à placer l'échantillon dans un rotor en rotation rapide autour d'un axe faisant un angle β_M avec la direction du champ magnétique uniforme $\vec{B}_0$. Pour les interactions de déplacement chimique et dipolaire, on peut montrer que la pulsation de résonance ω des noyaux dans un échantillon en rotation et soumis à ces interactions, s'écrit sous la forme :

$$\omega = \omega_0 + \omega_2 P_2(\cos\theta) \quad \text{avec} \quad P_2(\cos\theta) = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2},$$

où ω_2 est une quantité dont l'expression dépend de l'interaction considérée.

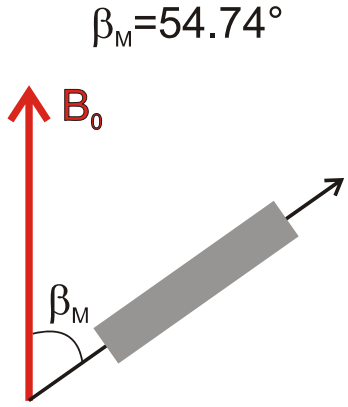


Figure 1. *Orientation du rotor par rapport à B_0.*

La rotation du rotor sur lui-même, incliné de 54,74° (angle magique, figure 1) par rapport à la direction du champ $\vec{B}_0$, permet d'annuler le polynôme de Legendre d'ordre 2, $P_2(\cos\theta)$ et, de ce fait, de réduire les effets de l'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique et du couplage dipolaire. La fréquence de rotation doit être supérieure ou égale à l'interaction pour annuler son effet.

Pour un noyau de spin I = ½ (absence d'interaction quadripolaire), seule la contribution isotrope δ_{iso} du tenseur de déplacement chimique est non nulle et peut être mesurée directement. Sa valeur détermine la position de la raie isotrope. Celle-ci est invariante, quelle que soit la vitesse de rotation. Plus la vitesse de rotation est grande, plus l'effet de l'interaction dipolaire est réduit, donc plus les raies sont fines.

La technique MAS introduit une nouvelle périodicité temporelle et fait apparaître des bandes de rotation. Elles sont situées de part et d'autre de la raie isotrope, sous l'enveloppe du spectre statique, et distantes de celle-ci d'un multiple de la fréquence de rotation. Ainsi, plus la fréquence de rotation est élevée, plus les bandes de rotations sont distantes des raies de résonance. Leurs intensités dépendent des interactions de déplacement chimique, de couplage dipolaire et de la vitesse de rotation.

Les intensités relatives des raies sur un spectre MAS sont proportionnelles à la multiplicité des sites du noyau observé.

3.2. Conditions expérimentales

Les spectres RMN de ^{19}F des composés étudiés ont été acquis sur des spectromètres Bruker Avance 300 (B_0 = 7 T) ou Avance 750 (B_0 = 17,6 T), opérant à des fréquences de Larmor du ^{19}F respectives de 282,2 et 705,85 MHz. Une sonde CP-MAS haute vitesse de 2,5 mm a été utilisée. Tous les spectres ont été enregistrés en utilisant une séquence d'écho de Hahn avec un délai entre les impulsions égal à une période de rotor, un temps de recyclage de

10 s et 128 accumulations par expérience. Les spectres RMN de ^{19}F haut champ (B_0 = 17,6 T) ont été enregistrés à Orléans au CRMHT.

Les spectres présentés Chapitre 4 ont été enregistrés en utilisant deux références différentes, C_6F_6 le plus souvent et $CFCl_3$. Les déplacements chimiques isotropes référencés avec $CFCl_3$ sont donc convertis dans les tableaux.

3.3. Reconstruction des spectres

Les spectres ^{19}F MAS ont été reconstruits à l'aide du logiciel DMFIT [2]. Ce logiciel permet de calculer le spectre complet, en incluant les bandes de rotation, à l'aide de six paramètres : δ_{iso}, δ_{aniso}, η, la forme, l'intensité et la largeur de la raie de résonance.

Les largeurs de raie sont communément exprimées en ppm. Dans ces conditions, pour comparer les valeurs des largeurs de raie des spectres enregistrés à 7 T, les valeurs des largeurs de raie des spectres haut champ (B_0 = 17,6 T) doivent être multipliées par le rapport des fréquences de Larmor du ^{19}F à ces deux champs, soit 2,5.

[1] E. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, Nature 83 (1959) 1802-1803.

[2] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Magn. Reson. Chem. 40 (2002) 70-76.

Université du Maine

Faculté des Sciences et Techniques

*DIRECTEURS DE LA THESE : **Madame Brigitte BOULARD***

PROCES-VERBAL DE SOUTENANCE DE THESE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DU MAINE

« CHIMIE DE L'ETAT SOLIDE »

Considérant que **Monsieur Olivier PERON**

Né le 18 avril 1979 à Brest (29)

a soutenu conformément au règlement, une thèse portant sur le sujet suivant :

«Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés : élaboration par PVD et spectroscopie d'ions de terres rares.»

Le Président du Jury, M André MONTEIL....., les suffrageants, soussignés, l'ont déclaré **ADMIS au grade de Docteur** avec la mention

très honorable

A Le Mans le 16 octobre 2007

Signature des membres du jury :

M. J-L. ADAM

M. M. MORTIER

Mme. B. BOULARD

M. A. BULOU

A. MONTEIL

M. ~~A. BULOU~~

M. P. FERON

Faculté SCIENCES ET TECHNIQUES Le Mans

Avenue Olivier Messiaen - 72085 Le Mans cedex 9
Tél : (33) 02 43 83 32 01 - Fax : (33) 02 43 83 35 70 - Courriel : dirsci@univ-lemans.fr
http://sciences.univ-lemans.fr

RESUME

Cette thèse financée par la Région Pays de la Loire s'insère dans le cadre d'un programme de recherche sur les matériaux à propriétés spécifiques (MAPS) et s'appuie sur une collaboration CNRS-CNR entre le Laboratoire des Oxydes et Fluorures et l'Institut de Photonique et Nanotechnologie de l'Université de Trente (Italie).

L'étude réalisée se situe à l'interface de la chimie et de la physique des matériaux et a pour but la fabrication et la caractérisation de guides d'ondes en vitrocéramique, matériau composite alliant la transparence d'un verre et les propriétés spectroscopiques d'un cristal, afin de réaliser un amplificateur optique planaire.

Le manuscrit s'articule autour de deux lignes directrices :

- la synthèse et la vitrocéramisation de verres fluorés massifs ZELAG (ZrF_4-ErF_3-LaF_3-AlF_3-GaF_3) codopés avec des ions Ce^{3+} ou Yb^{3+}, qui présentent une faible énergie de phonons et une grande solubilité des ions de terre rare en comparaison de la silice. L'insertion des terres rares actives dans les cristallites a pu être obtenue, rendant le matériau efficace d'un point de vue spectroscopique tout en gardant une bonne transparence.
- la fabrication par co-évaporation sous vide (PVD) de guides d'ondes planaires dans les systèmes vitreux ZLE et ZLEYb (ZrF_4-LaF_3-ErF_3-YbF_3) stabilisés par AlF_3, de composition proche de celle des vitrocéramiques massives. La technique PVD mise en place au laboratoire consiste en l'évaporation simultanée d'un mélange binaire ou ternaire de fluorures de terre rare (ErF_3/LaF_3 ou ErF_3/LaF_3/YbF_3) et d'un verre fluoré ZBNA à bas point de fusion dont les seuls composés volatils sont ZrF_4 et AlF_3.

Les propriétés spectroscopiques des terres rares dans les matériaux massifs et dans les guides d'ondes ont été comparées. Les problèmes liés à la forte sensibilité vis à vis de l'hydrolyse des guides d'onde à base de ZrF_4 ont été résolus, leur conférant ainsi des propriétés spectroscopiques et optiques intéressantes : une durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium proche de 9ms, des pertes optiques inférieures à 1,2dB/cm à 1,3µm qui augmentent peu après vitrocéramisation (1,6dB/cm). Ces résultats présagent des perspectives intéressantes pour l'utilisation de ces structures guidantes dans les réseaux optiques locaux.

Mots clés :

Verres fluorés	Vitrocéramisation	Dépôt en phase vapeur	Guides d'ondes
Spectroscopie	Terre rare	RMN du fluor	Interférométrie