

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

Yoann JESTIN

**Verres fluorés à base de fluoroindate et fluorogallate pour
l'amplification optique : fibres à forte ouverture numérique,
guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare**

Soutenue publiquement le 7 novembre 2002 devant la commission d'examen :

<i>Président</i>	J. LUCAS	Professeur, Université de Rennes I
<i>Rapporteur</i>	J. L. ADAM	Directeur de recherche, Université de Rennes I
<i>Rapporteur</i>	B. JACQUIER	Directeur de recherche, Université de Lyon I
<i>Examineur</i>	P. BANIEL	Ingénieur ALCATEL CRC
<i>Examineur</i>	M. FERRARI	Chercheur, CNR-IFN Trento
<i>Examineur</i>	B. BOULARD	Maître de conférence, Université du Maine

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Fluorures de l'Université de Maine (UMR 6010). Je tiens à remercier le Professeur M. LEBLANC directeur du Laboratoire de m'avoir fait confiance et de m'avoir accueilli au sein de son service.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à B. BOULARD, Maître de Conférence, pour avoir encadré ce travail et également pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Que le professeur J. LUCAS de l'Université de Rennes I, du laboratoire Verres et Céramiques, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Je suis très honoré que J. L. ADAM directeur de recherche CNRS au laboratoire des Verres et Céramiques de l'Université de Rennes I, ait accepté d'être rapporteur de ce travail et de faire partie du jury ; qu'il en soit sincèrement remercié.

Je tiens également à remercier B. JACQUIER, directeur de recherche CNRS au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'université de Lyon I, pour le jugement qu'il a porté à ce travail, et sa participation au jury de thèse.

Je suis très honoré de la participation à ce jury de P. BANIEL représentant la société ALCATEL et responsable du projet GEANT.

J'adresse également ma reconnaissance à M. FERRARI chercheur au CNR-IFN de Trento d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je ne remerciais jamais assez tous les membres du projet GEANT pour leur importante collaboration et leur aide apportée à ce travail.

Enfin je témoigne toute ma sympathie aux membres, permanents ou non, du laboratoire pour leur gentillesse et leur disponibilité. Je remercie très sincèrement tous les collègues qui m'ont fait partager leurs compétences scientifiques et qui ont ainsi contribué à la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES	3
Chapitre I.1 : L'optique guidée	5
1. Propagation de la lumière dans un guide d'onde	6
1.1 Principes généraux	6
1.2 Les différents types de guides d'onde	7
1.2.1 <i>Guides à gradient d'indice</i>	8
1.2.2 <i>Guides multimodes à saut d'indice</i>	8
1.3 Théorie du guidage	8
1.3.1 <i>Conditions de propagation dans un guide</i>	8
1.3.2 <i>Approche géométrique</i>	10
1.3.3 <i>Approche ondulatoire</i>	11
1.3.4 <i>Notion d'indice effectif</i>	14
1.4 Phénomènes de dispersion et atténuation	14
1.4.1 <i>Phénomène de dispersion</i>	14
1.4.2 <i>Phénomène d'atténuation</i>	16
Chapitre I.2 : Spectroscopie des ions de terre rare dans les matrices fluorées	19
1. Paramètres fondamentaux des ions de terre rare	20
1.1 Configuration électronique des ions terres rares	20
1.2 Les termes spectroscopiques, construction du diagramme d'énergie	21
2. Les transitions électroniques	25
2.1 L'absorption	25
2.2 Les transitions radiatives	26
2.2.1 <i>L'émission spontanée de photons</i>	26
2.2.2 <i>L'émission stimulée de photons</i>	27
2.2.3 <i>Les règles de sélection</i>	27
2.3 Les transitions non radiatives	28
2.4 Les transferts d'énergie	29
2.5 Théorie de Judd-Offelt	32
2.6 Application à l'amplification optique	34
CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation de nouveaux verres de fluorures	39
1. Caractéristiques générales des matrices fluorées	41

2. Etude des mélanges des verres PZG et PBI	45
2.1 Méthode de synthèse des verres PZG et PBI	45
2.2 Etudes thermiques	46
3. Etude du verre de composition PIG	47
3.1 Etude des substitutions	48
3.1.1 <i>Substitution formateur / formateur ou intermédiaire sur le verre PIG0</i>	48
3.1.2 <i>Substitution formateur / modificateur sur le verre PIG0</i>	50
3.1.3 <i>Substitution modificateur / modificateur sur le verre PIG0</i>	51
3.1.4 <i>Substitution formateur / formateur sur le verre PIG1</i>	53
3.1.5 <i>Substitution formateur / modificateur sur le verre PIG1</i>	54
3.1.6 <i>Substitution modificateur / modificateur sur le verre PIG1</i>	55
3.1.7 <i>Substitution formateur / formateur et ajout de formateur sur le verre PIG2</i>	58
3.1.8 <i>Bilan des substitutions</i>	62
3.2 Caractéristiques physiques des verres PIG	63
3.2.1 <i>Indices de réfraction et densité</i>	63
3.2.2 <i>Mesures de viscosité</i>	64
3.2.3 <i>Fenêtre de transmission infrarouge</i>	67
3.2.4 <i>Analyse par EDX des échantillons PIG</i>	67
3.3 Etudes de la recristallisation des verres PIG	68
3.3.1 <i>Cinétique de cristallisation</i>	68
3.3.2 <i>Etudes par thermodiffractométrie</i>	70
4. Conclusion	74
CHAPITRE III : Amélioration des conditions de synthèse des verres	77
1. Introduction	79
2. Analyse et purification des produits de départ	79
2.1 Purification de InF ₃	79
2.2 Purification de GaF ₃	80
3. Amélioration des conditions de synthèse des verres	81
3.1 Affinage et coulée du verre	81
3.2 Contrôle de l'atmosphère de la boîte à gant	81
3.3 Déshydratation des poudres	83
4. Réduction des pertes optiques par absorption	83
4.1 Analyse de la quantité de cuivre et de fer dans le verre	84
4.2 Suivi par RPE de l'élimination du Cu ^{+II}	85
4.2.1 <i>Signaux caractéristiques des ions Fe^{+III} et Cu^{+II} dans les matrices PZG</i>	86
4.2.2 <i>Estimation de la quantité de Cu^{+II} dans le verre PZG</i>	87
4.2.3 <i>Suivi de la réaction rédox dans la matrice PZG</i>	88
4.2.4 <i>Etude de la réaction rédox dans la matrice PIG</i>	91
5. Conclusion	93

CHAPITRE IV : Réalisation de préformes et fibrage	97
1. Introduction	99
2. Techniques de réalisation des préformes et fibres	99
2.1 Rotational casting	99
2.2 Manchonnage ou rod in tube	100
2.3 Technique de fibrage	101
3. Polissage chimique des verres PIG	102
4. Fibrage des verres PIG	105
4.1 Conditions de fibrage du verre PIG1	106
4.2 Conditions de fibrage du verre PIG2	107
5. Fibrage d'une préforme PIG1 / IZSB3	108
5.1 Caractéristiques des verres IZSB	108
5.2 Fibrage de la préforme PIG1 / IZSB3	110
5.2.1 <i>Rappel des conditions de fibrage des deux verres</i>	110
5.2.2 <i>Conditions de fibrage de la préforme PIG1 / IZSB3</i>	110
6. Fibrage d'une préforme PIG2 / ZBLAYN	111
6.1 Caractéristiques des verres ZBLAYN	111
6.2 Fibrage de la préforme PIG2 / ZBLAYN	113
6.2.1 <i>Fibrage des préformes préparées par rotational casting</i>	113
6.2.2 <i>Fibrage des préformes préparées par manchonnage</i>	115
7. Conclusion	117
CHAPITRE V : Réalisation de guides d'onde plan en verre de fluorure dopés Pr³⁺	119
1. Introduction	121
2. Principe de l'évaporation	121
3. Evaporation des fluorures de terre rare	123
3.1 Conditions d'évaporation	123
3.2 Evaporation du fluorure de praséodyme	124
4. Caractérisation des guides d'onde	128
4.1 Mesure m-lines	128
4.2 Analyse en champ proche	130
5. Conclusion	131

CHAPITRE VI : Spectroscopie des ions Tm³⁺ et Pr³⁺ dans les matrices fluorées	135
1. Spectroscopie de l'ion thulium dans les verres massifs	137
1.1 Description du système étudié	137
1.2 Mesure des spectres d'absorption	138
1.3 Analyse Judd-Offelt appliquée aux ions thulium	139
1.4 Spectres d'émission	140
1.5 Mesure des déclin de fluorescence	144
1.6 Conclusion	148
2. Spectroscopie des chlorures et fluorures de praséodyme dans les verres PZG	149
2.1 Description du système étudié	149
2.2 Mesure des spectres d'absorption	150
2.3 Analyse Judd-Offelt appliquée aux ions praséodyme	151
2.4 Spectres d'émission	152
2.4.1 <i>Spectres d'émission infrarouge</i>	152
2.4.2 <i>Spectres d'émission dans le visible</i>	153
2.5 Mesure des déclin de fluorescence	154
2.6 Conclusion	161
CONCLUSION GENERALE	164

Introduction générale

Les télécommunications par voie optique sont certainement parmi les technologies les plus remarquables de ce siècle dernier. Le marché a connu récemment une forte expansion et les réseaux de télécommunication sont confrontés à une augmentation sans précédent du volume d'information à transporter. L'explosion d'Internet en est un exemple frappant.

Les fibres de silice actuellement utilisées pour les transmissions possèdent des pertes optiques de l'ordre de 0,2 à 0,4 dB/km. Bien qu'elle soit faible, cette atténuation rend nécessaire l'amplification du signal. Ainsi, que se soit pour les réseaux métropolitains (réseau reliant des grandes villes voisines) ou pour les liaisons intercontinentales longues distances, les amplificateurs tout optiques, utilisant les émissions radiatives des ions de terre rare tels que Er^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} sont maintenant d'un grand intérêt. L'amplification optique est basée sur le principe de l'effet laser. Cet effet laser peut être obtenu dans les matrices vitreuses ou cristallisées grâce aux qualités de luminescence des ions de terre rare.

Avec l'accroissement continu du besoin en débit d'informations, l'utilisation de nouvelles bandes d'amplification telles que les bandes S (Short) à 1,47 μm et XS (Extra-Short) à 1,3 μm peut être une solution alternative à l'emploi de la bande conventionnelle C à 1,55 μm . Ces amplificateurs, permettant de tirer partie des nouvelles possibilités offertes par le multiplexage en longueur d'onde, ont su redonner un intérêt aux verres de fluorure dans les applications télécom.

Les verres de fluorure, découverts en 1974 à l'Université de Rennes restent donc toujours des matériaux d'avenir. En effet, même si les limites d'atténuation théorique (cent fois inférieure à celle de la silice) n'ont jamais été atteintes, leur faible énergie de phonons leur permet d'être utilisés en tant qu'amplificateurs optiques ou de fibres lasers.

La majeure partie de ce travail de recherche s'intègre dans le cadre du projet GEANT (Génération d'Amplificateurs Non-silice pour Transmission multi-fenêtres multiplexées en longueur d'onde) labellisé par le Réseau National de Recherche en Télécommunication (RNRT) qui a associé différents partenaires industriels et universitaires tels qu'Alcatel CRC et Optronics, le Laboratoire des Verres et Céramiques de l'Université de Rennes et le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université de Lyon. Les principaux verrous technologiques soulevés lors de ce projet ont été :

- la maîtrise de la fabrication de préformes et de fibres optiques en verre de fluorure à forte ouverture numérique, permettant d'injecter de fortes puissances nécessaires à l'amplification, notamment dans le cas de l'amplification à 1,3 μm ,
- l'amélioration de la connaissance des propriétés de luminescence des nouveaux verres de fluorure préparés,
- la validation expérimentale des solutions originales d'amplificateurs optiques,
- l'étude de l'industrialisation des démonstrateurs ainsi que le packaging des amplificateurs.

La contribution du Laboratoire des Fluorures, présentée dans ce mémoire, s'est donc orientée vers la synthèse, les caractérisations physiques et spectroscopiques ainsi que la mise en forme de nouveaux verres de fluoroindate et fluorogallate à forte teneur en fluorure de plomb, en collaboration avec les différents partenaires du projet. La teneur importante en fluorure de plomb pourrait ainsi conduire à des fibres à forte ouverture numérique qui permettront d'injecter de fortes puissances lumineuses dans la fibre, nécessaires notamment à l'amplification dans les fibres dopées aux ions praséodyme.

Les études en composition se sont basées au départ sur l'association de deux verres PZG ($\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_3$) et PBI ($\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$) de la famille des verres TMFG (Transition Metal Fluoride Glasses) découverts au Laboratoire des Fluorures en 1978. Par la suite, une attention particulière a été portée sur la purification des matières premières afin d'obtenir des verres et des préformes de bonne qualité optique, ce qui a ainsi permis d'étudier leur fibrabilité et leur compatibilité thermomécanique avec les verres de fluorozirconate ZBLAN classiques. Pendant le même temps, les caractéristiques spectroscopiques des ions thulium dans ce nouveau type de matrice ont été déterminées, le but ultime du projet GEANT étant la réalisation d'un amplificateur à fibre fluorée dopé thulium opérant à la longueur d'onde de $1,47\ \mu\text{m}$.

Parallèlement à l'étude sur les nouvelles fibres optiques, des travaux ont été menés sur l'élaboration et la caractérisation de guides d'ondes planaires en verre de fluorure dopé aux ions praséodyme pour l'amplification optique à $1,3\ \mu\text{m}$. Ces types d'amplificateurs s'inscrivent aussi bien dans la logique de l'Internet du futur que dans la problématique de l'accès. En effet, ils répondent aux deux critères complémentaires que sont le haut débit et l'architecture des réseaux locaux par l'introduction du multiplexage en longueur d'onde basée sur des amplificateurs optiques large-bande, bas-coût et compacts, utilisables dans de tels réseaux.

Les guides d'onde dopés par les ions de terre rare sont réalisés par la technique de dépôt en phase vapeur PVD mise au point au Laboratoire des Fluorures, par coévaporation d'un verre appartenant au système PZG ($\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_3$) et d'un halogénure de terre rare, fluorure ou chlorure. Un accent tout particulier a été mis sur la maîtrise du dopage par Pr^{3+} à faible concentration.

Les caractéristiques spectroscopiques du niveau émetteur $^1\text{G}_4$ de l'ion Pr^{3+} dans les verres PZG dopés par des fluorures et des chlorures de terre rare ont été étudiées, l'incorporation de chlorures dans les matrices fluorées permettant dans certains cas d'augmenter la durée de vie des niveaux émetteurs. Une brève comparaison du comportement du praséodyme en milieu fluorure et chlorure avec d'autres terres rares comme le thulium ou l'erbium termine cette étude.

Chapitre I

Généralités

Chapitre I.1

L'optique guidée

Avec l'accroissement continu des besoins en débit d'information, les télécommunications par voie optique permettent d'augmenter considérablement la capacité des réseaux. Il existe différents types de structures pouvant guider la lumière : les fibres optiques et les guides d'ondes planaires. Tous deux peuvent être utilisés en tant que composants passifs ou actifs ; leur rôle consiste dans un cas, à faire suivre à l'énergie lumineuse un parcours déterminé et dans l'autre à jouer un rôle dans le traitement du signal optique.

Nous nous sommes intéressés à l'élaboration de composants actifs en verre de fluorure sous forme de fibres ou de guides planaires pour l'amplification optique. Le chemin suivi par la lumière dans ce type de composants peut prendre différentes formes selon les méthodes de préparation.

Dans un souci de compréhension de l'optique guidée, une partie de ce chapitre sera consacrée aux différents types de guidage possibles, à la description de la propagation des ondes lumineuses dans les guides et aux différentes pertes optiques qui en résultent.

1. Propagation de la lumière dans un guide d'onde

1.1 Principes généraux

La lumière se propage en ligne droite dans les milieux diélectriques à une vitesse donnée. Cette vitesse, caractéristique du milieu traversé, détermine l'indice de réfraction $n(\lambda)$ à une longueur d'onde λ donnée. On définit cet indice par la relation :

$$n(\lambda) = \frac{c}{v} \quad (1.1)$$

c : vitesse de la lumière dans le vide

v : vitesse de la lumière dans le milieu

Le concept le plus important à considérer dans le guidage de la lumière, est la réfraction et la réflexion de la lumière à l'interface de deux milieux diélectriques d'indice de réfraction n_1 et n_2 .

On considère un milieu 1 d'indice n_1 , et un milieu 2 d'indice n_2 (Figure 1-1). Le faisceau incident subit à la fois une réflexion et une réfraction à l'interface n_1/n_2 . Les angles du faisceau réfléchi et du faisceau transmis sont fonction de l'angle d'incidence i_1 et du rapport des indices des deux milieux n_1/n_2 .

L'angle du faisceau réfléchi est égal à l'angle du faisceau incident. L'angle du faisceau transmis suit la loi de Snell-Descartes qui est donnée par la relation :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \quad (1.2)$$

Dans le cas où $n_1 > n_2$, l'augmentation de l'angle i_1 fait croître i_2 jusqu'à une valeur limite telle que $i_2 = \pi/2$. A ce point, le faisceau incident est totalement réfléchi. L'angle critique $i_1 = i_c$ pour lequel la réflexion est totale se déduit de la relation :

$$i_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (1.3)$$

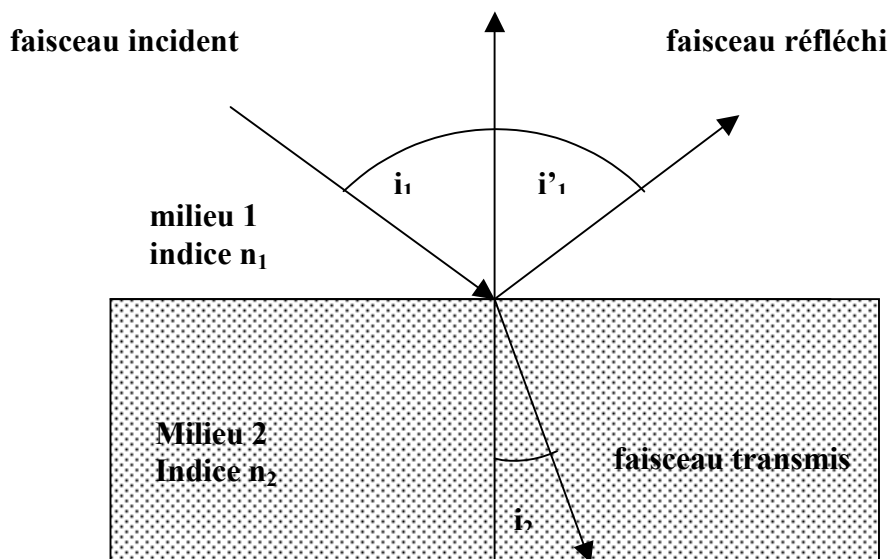


Figure 1-1 :
transmission et réflexion d'un faisceau lumineux

1.2 Les différents types de guides d'onde

Nous avons vu que sous un angle critique i_c , il est possible d'avoir réflexion totale à l'interface de deux diélectriques. On considère une région centrale, généralement appelée le cœur d'indice de réfraction n_1 , et une région extérieure, généralement appelée la gaine d'indice de réfraction n_2 inférieur à n_1 . Un faisceau lumineux va ainsi pouvoir être confiné dans le cœur par réflexions totales successives. Le chemin suivi par la lumière va dépendre du type de guide utilisé. Dans un guide à gradient d'indice, la lumière suivra une trajectoire curviligne, tandis que dans un guide à saut d'indice, la lumière suivra une trajectoire rectiligne. Suivant les modes de préparation des guides, on obtiendra soit un guide à gradient d'indice, soit un guide à saut d'indice (Figure 1-2).

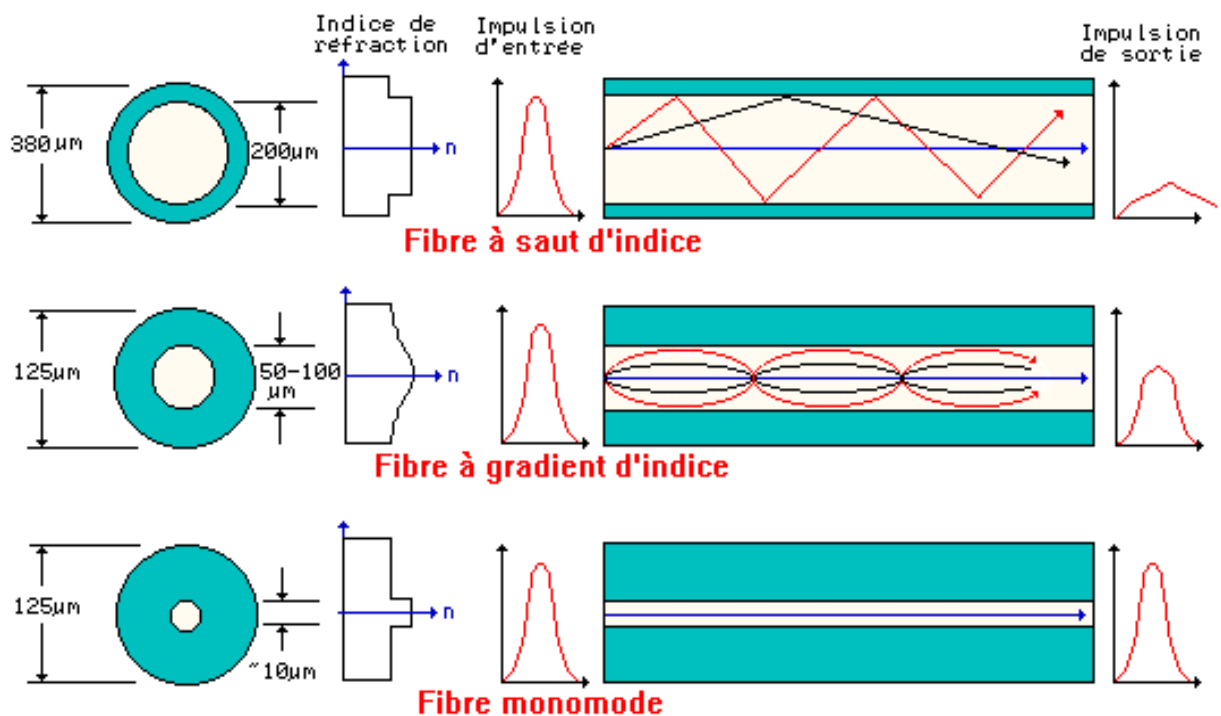
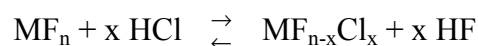


Figure 1-2 :
représentation schématique des différents types de guide
(cas des fibres optiques)

1.2.1 Guides à gradient d'indice

La technique de fabrication des guides à gradient d'indice utilise l'échange ionique spontané dans une matrice vitreuse. Dans le cas des verres fluorés, la substitution d'ions fluorures par des ions chlorure dans une matrice ZBLA ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3$) classique conduit à une augmentation locale de l'indice de réfraction [1]. La réaction chimique à la surface du verre est la suivante :



1.2.2 Guides multimodes à saut d'indice

Pour la préparation de guides à saut d'indice (Figure 1-3), il existe différentes techniques. Pour les fibres optiques, la technique la plus courante et donnant la meilleure qualité de fibres est la technique du « rotational casting ». Elle consiste à couler un verre en fusion d'indice n_1 dans un tube en verre d'indice n_2 . Ce type de préforme peut également être réalisé en insérant manuellement un barreau dans un tube, cette technique prend alors le nom de manchonnage.

Pour les guides d'onde planaires, on peut utiliser différentes techniques comme la pulvérisation cathodique [2], les dépôts en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) [3], CVD (Chemical Vapor Deposition)[4] et PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [5]....

1.3 Théorie du guidage - concept de mode

Un faisceau lumineux guidé par réflexions totales successives peut être représenté par plusieurs rayons lumineux appelés également modes. Il existe donc des structures guidantes multimodes et monomodes (Figure 1-2).

1.3.1 Conditions de propagation dans un guide

On considère un rayon lumineux se propageant dans l'air, faisant un angle θ' avec l'axe du guide, pénétrant dans le cœur d'indice n_1 (Figure 1.3). D'après la loi de Snell-Descartes, on peut écrire :

$$\frac{\sin \theta'}{\sin \theta} = n_1 \quad (1.4)$$

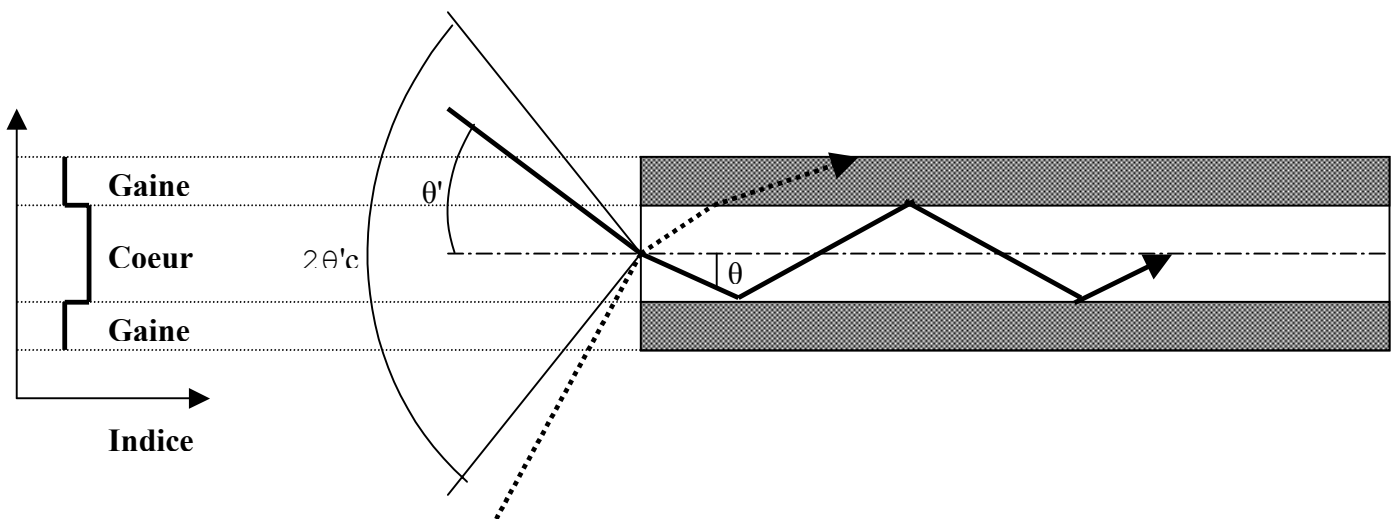


Figure 1-3 :
transmission d'un rayon lumineux
à travers un guide d'onde et définition de l'ouverture numérique

Pour un rayon d'incidence supérieure à θ_c (angle critique) la réflexion dans le cœur n'est pas totale. Après réflexions successives une partie de l'énergie est perdue, et le guidage est finalement interrompu.

Ceci entraîne l'existence d'un cône d'acceptance à l'entrée tel que :

- tout rayon incident situé dans le cône va se propager par réflexions totales : on a affaire aux rayons guidés.
- tout rayon en dehors du cône va se réfracter à l'interface et sera perdu dans la gaine. Ces rayons ne sont pas guidés et occasionnent des pertes par propagation.

On définit ainsi l'angle d'acceptance par $2\theta'_c$ qui est égal à :

$$2\theta'_c = 2\arcsin(n_1 \sin \theta_c) \quad (1.5)$$

Une autre grandeur importante est l'ouverture numérique notée O.N. Elle est égale à :

$$O.N. = \sin \theta'_c = \sin \theta_c = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (1.6)$$

Dans le cas des fibres optiques, l'ouverture numérique est proportionnelle à la puissance totale que l'on peut injecter dans la fibre [6]. Pour une source lumineuse homogène et isotrope d'intensité I on a la relation suivante :

$$P = (\pi d O.N.)^2 I \quad (1.7)$$

On remarque que la puissance P est également proportionnelle au diamètre d du cœur de la structure guidante.

En utilisant le concept de mode, les faisceaux lumineux peuvent être assimilés à des ondes électromagnétiques. Une étude rigoureuse de la propagation guidée consiste à trouver les solutions des équations de Maxwell satisfaisant aux conditions aux limites du problème [7]. Par contre une étude basée sur la théorie d'optique géométrique permet une analyse simple de la propagation guidée de la lumière [7].

1.3.2 Approche géométrique

Sous une approche géométrique, on peut voir que dans un guide multimode, à chaque inclinaison θ correspond un groupe de rayons auquel on peut associer un mode. Chaque mode est caractérisé par sa vitesse de phase V_p liée à l'angle θ par :

$$V_p = \frac{C}{n_1 \cos \theta} \quad (1.8)$$

Il y aurait donc dans cette approche purement géométrique autant d'inclinaisons que de modes.

En considérant un rayon lumineux confiné à l'intérieur d'un guide par réflexions successives, les ondes planes associées aux rayons parallèles AB, CD interfèrent (Figure 1-4).

Parmi tous les angles d'inclinaison θ , certains correspondent à une condition de phase qui construit une interférence identique tout le long de l'axe de propagation : ce sont des modes guidés. Il y a donc un nombre limité de modes guidés.

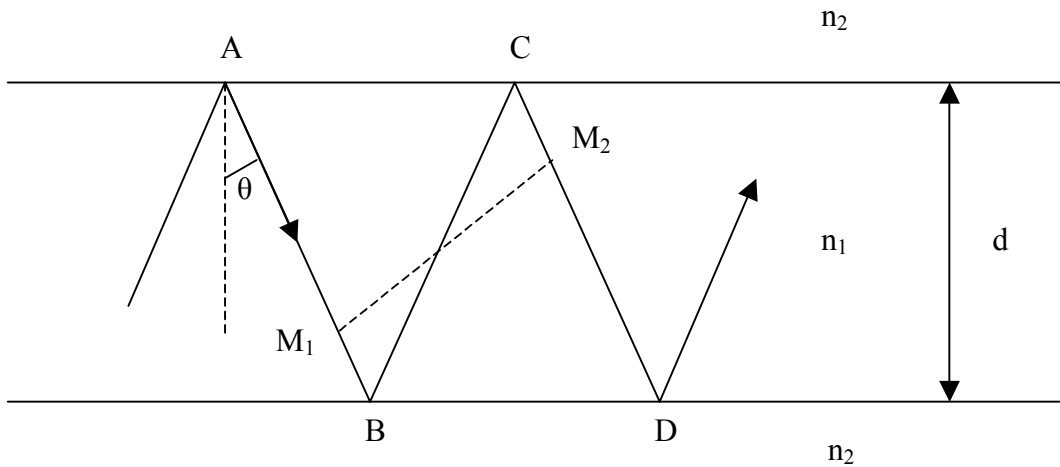


Figure 1-4 :
confinement d'un mode à l'interface de deux diélectriques
d'indice n_1 et n_2

Pour que l'onde se propage, il faut que les interférences soient constructives : les ondes associées aux rayons AB et CD doivent être déphasées d'un multiple de 2π c'est à dire :

$$Kn_1M_1B + 2\Phi_b + kn_1BC + 2\Phi_c + kn_1CM_2 = 2m\pi \quad (1.9)$$

$$(\text{avec } m=0, 1, 2, 3, \dots) \quad \text{et } k = 2\pi/\lambda$$

$2\Phi_b$ est le déphasage au point B dû à la réflexion totale à l'interface n_1 - n_2

$2\Phi_c$ est le déphasage au point C dû à la réflexion totale à l'interface n_1 - n_2

Si d est l'épaisseur du guide, on peut écrire :

$$BC = \frac{d}{\cos\theta} \quad \text{et} \quad M_1B + CM_2 = BC \cos 2\theta$$

L'équation précédente (1.9) s'écrit alors :

$$2kn_1 \cos \theta d + 2\Phi_b + 2\Phi_c = 2m\pi \quad (1.10)$$

Pour une valeur de m donnée, il n'y a qu'un seul angle d'incidence θ qui satisfait à l'équation (1.10). La forme du champ électromagnétique associé au rayon lumineux guidé pour une valeur de m constitue donc le mode guidé d'ordre m .

1.3.3 Approche ondulatoire

La lumière est une onde électromagnétique. Elle possède deux composantes perpendiculaires à sa direction de propagation :

- Un champ électrique \vec{E}
- Un champ magnétique \vec{H}

Suivant la polarisation de l'onde électromagnétique, on peut obtenir deux types de propagation pour chaque mode :

- mode TE (Transverse Electrique) : le vecteur champ électrique est parallèle au plan d'incidence du faisceau.
- mode TM (Transverse Magnétique) : le vecteur champ magnétique est perpendiculaire au plan d'incidence du faisceau.

Prenons l'exemple d'une fibre optique, guide d'onde caractérisé par son profil d'indice $n(r)$ invariant le long de l'axe de propagation z . Le champ électromagnétique obéit aux équations de Maxwell. A une fréquence donnée ω , on cherche les modes, c'est à dire les solutions sous la forme séparable :

$$\vec{E} = \vec{e}(r, \phi) \exp [i(\beta z - \omega t)] \quad (1.11)$$

$$\vec{H} = \vec{h}(r, \phi) \exp [i(\beta z - \omega t)] \quad (1.12)$$

où (\vec{e}, \vec{h}) est la distribution d'amplitude du champ électromagnétique dans le plan de section droite (r, ϕ) , et β la constante de propagation du mode.

Dans le cas d'une fibre pour laquelle Δn , la variation d'indice entre le cœur et la gaine est faible, on peut se contenter d'une approximation scalaire et écrire indifféremment pour chaque composante électrique et magnétique :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.13)$$

Si l'on cherche un mode, c'est à dire une solution sous la forme de l'équation (1.3), on doit alors résoudre l'équation de Helmholtz :

$$\Delta_t \vec{e} + (k^2 n^2 - \beta^2) \vec{e} = 0 \quad (1.14)$$

où k est le nombre d'onde, β la constante de propagation du mode, et Δ_t le Laplacien transverse qui s'identifie en coordonnées cylindriques à :

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1.15)$$

De plus, on cherche les solutions telles que la partie transversale du mode se sépare en parties radiale et azimutale selon :

$$e(r,\phi) = \psi(r) \frac{\cos \ell \phi}{\sin \ell \phi} \quad (1.16)$$

avec ℓ un entier positif ou nul qui donne le nombre de zéros azimutaux du champ : ainsi lorsque $\ell=0$, les modes n'ont pas de dépendance azimutale et sont donc de symétrie circulaire. D'une façon générale on doit résoudre :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\ell^2}{r^2} \psi + (k^2 n^2 - \beta^2) \psi = 0 \quad (1.17)$$

- Dans le cas où $\beta < kn$ on doit résoudre une équation différentielle de Bessel
- Dans le cas où $\beta > kn$ on doit résoudre une équation différentielle de Bessel modifiée

Prenons le cas d'une fibre avec une structure cœur gaine. Soit n_1 l'indice de réfraction du cœur de rayon r_1 , et n_2 l'indice de réfraction de la gaine de rayon infini, on obtient :

$$\psi(r) = \frac{J_\ell(Ur/r_1)}{J_\ell(U)} \quad \text{dans le cœur} \quad (1.18)$$

$$\psi(r) = \frac{K_\ell(Wr/r_\infty)}{K_\ell(W)} \quad \text{dans la gaine optique} \quad (1.20)$$

Où J_ℓ est une fonction de Bessel et K_ℓ une fonction de Bessel modifiée d'ordre ℓ . U et W sont des paramètres modaux liés à la constante de propagation β et définis par :

$$U^2 = r_1^2 (k^2 n_1^2 - \beta^2) \quad (1.21)$$

$$W^2 = r_1^2 (\beta^2 - k^2 n_2^2) \quad (1.22)$$

et de telle sorte que :

$$U^2 + W^2 = V^2 \quad (1.23)$$

avec

$$V = kr_1 \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (1.24)$$

qui définit le paramètre du guide ou la fréquence normalisée. La valeur de V détermine le régime d'opération :

- Si $V < 2,4$ alors un seul mode peut se propager dans le guide, c'est le mode fondamental ; on a donc une fibre monomode. Dans ce cas, $\ell = 0$ et le profil de champ du mode fondamental s'apparente à une gaussienne (Figure 1-7)
- Si $V > 2,4$ alors plusieurs modes peuvent se propager ; on a donc une fibre multimode.

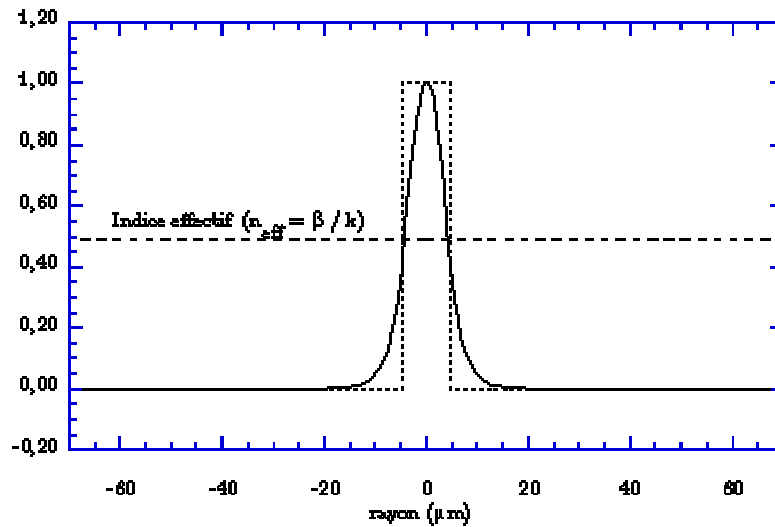


Figure 1-7 :
profil de champ du mode fondamental d'une fibre monomode comparé
au profil d'indice du guide tous deux normalisés.

1.3.4 Notion d'indice effectif

La constante de propagation β est proportionnelle à la vitesse de phase V_p , suivant la relation :

$$V_p = C \frac{k}{\beta} \quad (1.25)$$

On peut alors définir un indice effectif noté n_{eff} tel que :

$$n_{eff} = \frac{\beta}{k} \quad (1.26)$$

L'indice effectif est en quelque sorte l'indice que voit le mode, il est compris entre l'indice n_1 du milieu dans lequel le mode se propage, et l'indice n_2 de la couche supérieure du guide.

La Figure 1.7 montre la position de l'indice effectif par rapport au saut d'indice.

1.4 Phénomènes de dispersion et d'atténuation.

1.4.1 Phénomène de dispersion

Un facteur important déterminant la quantité d'informations pouvant être transmises à travers un guide d'onde est la vitesse de groupe V_g [6]. Celle-ci dépend de la longueur d'onde λ ; elle est différente pour chaque mode et est définie par :

$$V_g = \frac{C}{\frac{d\beta}{dk}} = \frac{C}{n_{eff} - \lambda \left(\frac{dn_{eff}}{d\lambda} \right)} \quad (1.27)$$

Cette dépendance en longueur d'onde de la vitesse de propagation s'appelle le phénomène de dispersion chromatique dont on ne peut s'affranchir que si la source est parfaitement monochromatique.

V_g représente en fait la vitesse de propagation de l'énergie, ou vitesse à laquelle se propage une impulsion lumineuse dans le guide. Elle est liée à la constante de propagation β .

Cette constante de propagation est fonction de la longueur d'onde à cause de :

- la dépendance en longueur d'onde de l'indice de réfraction n , qui définit la dispersion du matériau,
- la dépendance en longueur d'onde de l'indice effectif n_{eff} d'un mode, qui définit la dispersion modale.

Ces deux effets de dispersion du matériau et du guide sont présents dans chaque mode, c'est la dispersion intermodale. De plus, ils contribuent à la dispersion intramodale en se combinant de façon complexe.

Le temps de propagation d'un signal sur une distance L est donnée par :

$$\tau = \frac{L}{V_g} \quad (1.28)$$

La variation totale du temps de propagation $\Delta\tau$ peut donc être décomposée en trois parties :

- la variation due à la dispersion du matériau $\Delta\tau^m$
- la variation due à la dispersion guide $\Delta\tau^g$
- la variation due à la dispersion intermodale $\Delta\tau^i$

On peut alors écrire :

$$\Delta\tau = \Delta\tau^m + \Delta\tau^g + \Delta\tau^i \quad (1.29)$$

Dans les guides multimodes, c'est le terme $\Delta\tau^i$ qui prédomine.

Dans un guide multimode, le faisceau lumineux est largement confiné dans le cœur. La dispersion du matériau est alors sensiblement la même que dans le matériau massif.

En considérant que la variation du temps de propagation $\Delta\tau^m$ est due à l'indice de réfraction du matériau et à la variation de longueur d'onde de la source $\Delta\lambda$, on peut écrire :

$$\Delta\tau^m = -L\lambda \left(\frac{\lambda}{C} \right) \left(\frac{d^2 n_l}{d\lambda^2} \right) \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \quad (1.30)$$

D'après la Figure 1-8, on peut voir que pour une certaine valeur de la longueur d'onde, la dispersion du matériau s'annule. De plus, la dispersion due au guide étant du même ordre de grandeur que celle du matériau, ces deux valeurs peuvent s'annuler lorsqu'elles sont de signe opposé.

D'une façon générale, on peut alors définir un paramètre de dispersion M tel que :

$$M = \frac{1}{L} \frac{d\tau}{d\lambda} \quad (1.31)$$

où $d\tau/d\lambda$ représente l'élargissement temporel en fonction de longueur d'onde et L la longueur du trajet optique.

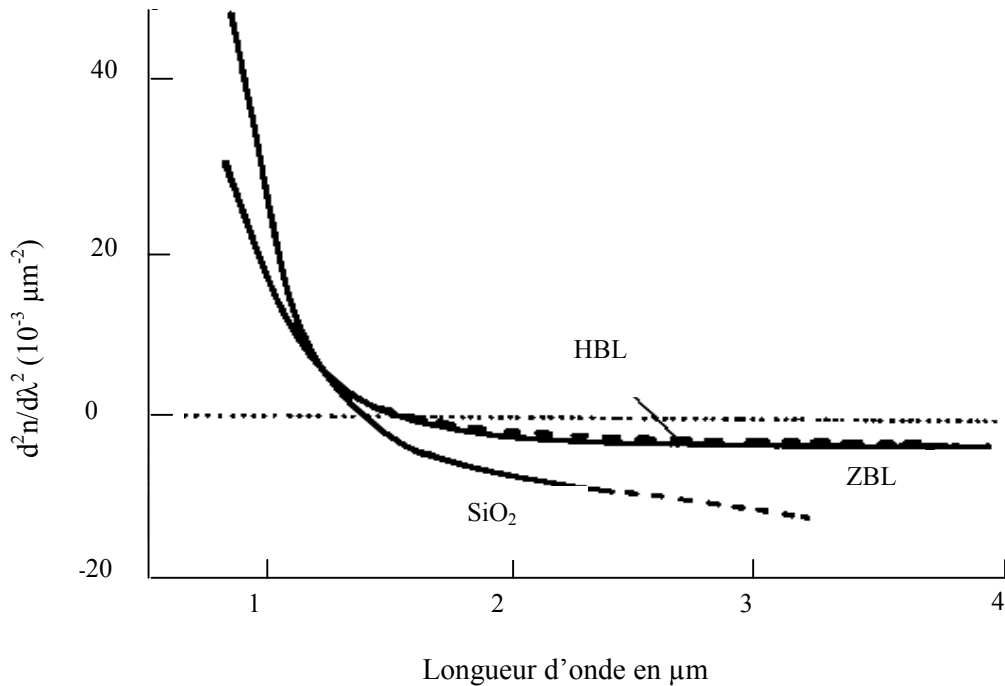


Figure 1-8 :
dispersion du matériau pour deux verres fluorés (HBL et ZBL)
comparée à SiO₂ (d'après [8])

1.4.2 Phénomène d'atténuation

L'intensité d'un faisceau lumineux se propageant dans un milieu quelconque décroît progressivement avec la distance à cause des phénomènes d'absorption et de diffusion.

On peut exprimer l'intensité du faisceau transmis I_t en fonction du coefficient d'absorption α , de l'épaisseur du matériau t et de l'intensité du faisceau incident I_i . D'après la loi de Lambert-Bouguer :

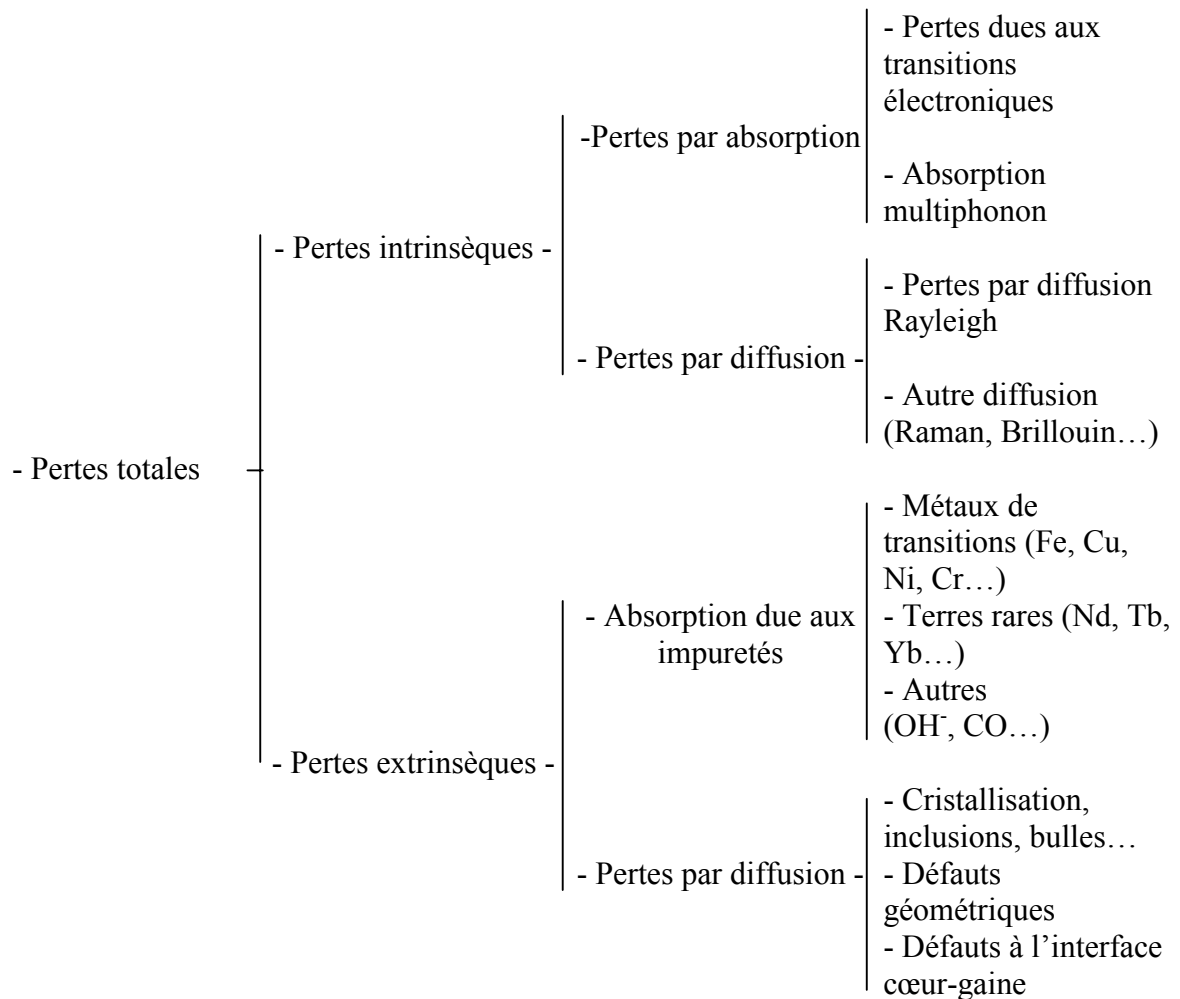
$$I_t = I_i \exp(-\alpha t) \quad (1.32)$$

Le coefficient d'absorption α s'exprime en cm⁻¹. La relation entre le coefficient d'absorption α et les pertes en transmission L (dB.m⁻¹) s'écrit :

$$L[\text{dB.m}^{-1}] = 434 \alpha [\text{cm}^{-1}] \quad (1.33)$$

Les pertes par transmission dans les guides d'ondes peuvent se décomposer comme suit (Figure 1-9) :

- les pertes intrinsèques qui comprennent les pertes par absorption et par diffusion.
- les pertes extrinsèques qui comprennent les pertes par absorption dues aux impuretés, et les pertes par diffusion dues aux imperfections structurales.



*Figure 1-9 :
types de perte dans les guides d'onde [6]*

Parmi les pertes optiques les plus importantes, on peut distinguer les pertes intrinsèques par diffusion Rayleigh, et les pertes extrinsèques dues aux impuretés.

- Les pertes par diffusion Rayleigh α_r sont dues aux fluctuations locales de l'indice de réfraction qui diffuse la lumière dans toutes les directions. Elles sont d'autant plus importante que la longueur d'onde est courte, et sont proportionnelles à λ^{-4} . Ceci explique pourquoi les communications optiques se font dans l'infrarouge. Les pertes étant intrinsèques à la fibre, elles déterminent la limite ultime de pertes dans une fibre.
- Les pertes par absorption dues aux impuretés sont très gênantes surtout dans les matrices fluorées. La présence de métaux de transition, tel que le cuivre ou le fer et d'ions de terre rare dans les matières premières, conduit à de fortes absorptions dans l'infrarouge et limitent ainsi fortement la transparence des matériaux (Figure 1-10).

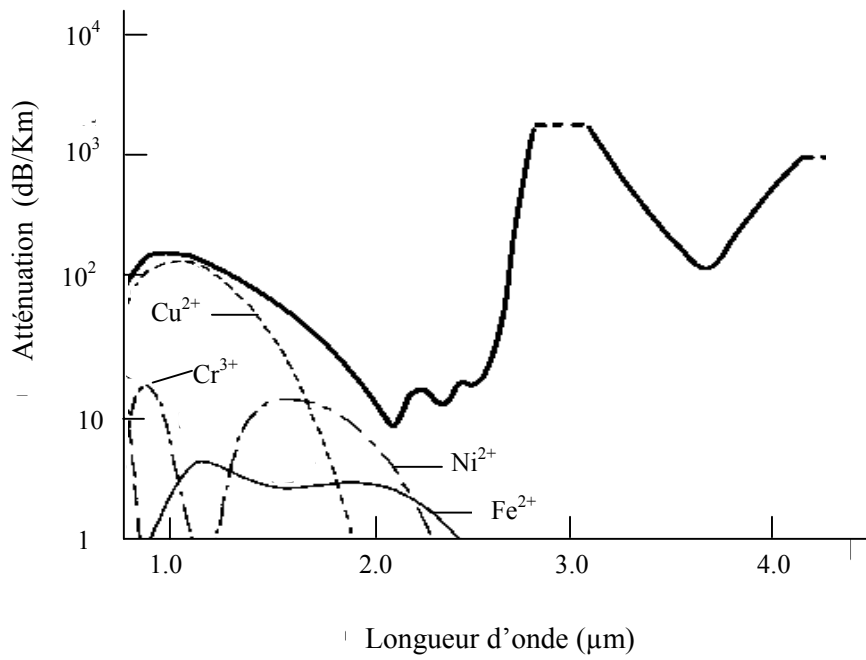


Figure 1-10 :
courbe d'atténuation d'une fibre fluorée (d'après [6])

Chapitre I.2

Spectroscopie des ions de terre rare dans les verres fluorés

Les matériaux photoniques présentent de nombreuses applications technologiques telles que les fibres lasers ou les amplificateurs optiques. Actuellement, les amplificateurs optiques développés pour les liaisons terrestres utilisent de la fibre silice dopée erbium. La Figure 1-11 représente la courbe d'atténuation des fibres silice utilisées.

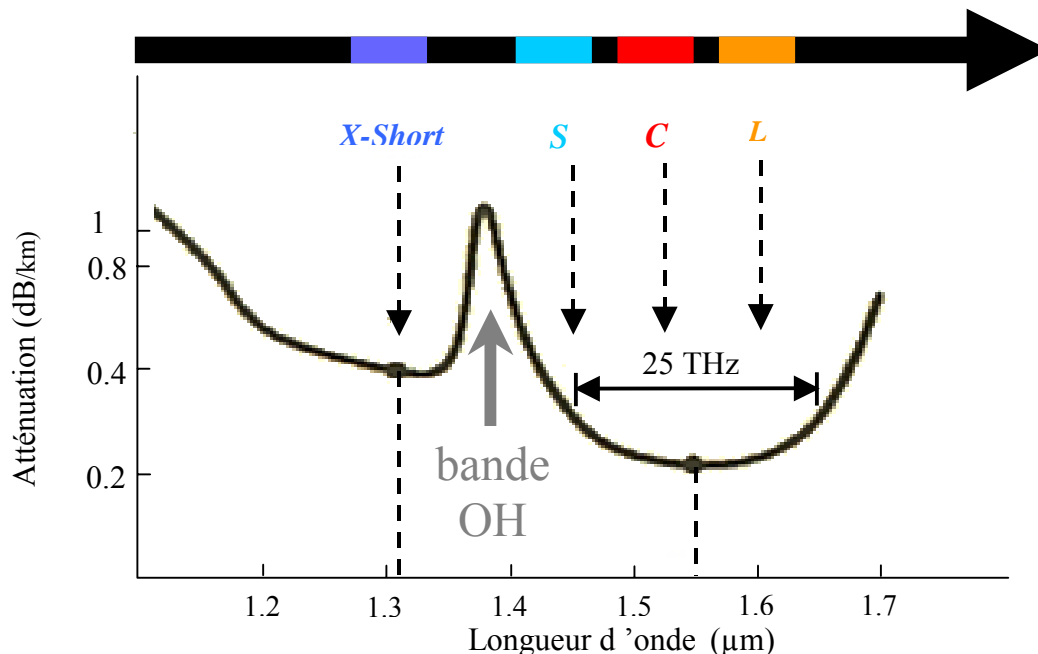


Figure 1-11 :
courbe d'atténuation d'une fibre silice
avec les différentes bandes d'amplification.

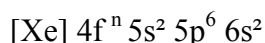
L'accroissement futur du débit total d'informations conduit à envisager d'autres solutions telles que des matrices fluorées dopées avec d'autres ions de terres rares tels que le thulium ou le praséodyme [9]. La compréhension des propriétés spectroscopiques des ions de terre rare dans les matériaux vitreux est donc d'un grand intérêt.

Ce chapitre a pour but de faire une description des propriétés spectroscopiques des ions terre rare ainsi que du phénomène d'émission stimulée. Lors de l'absorption de photons, nous verrons les différents types d'interaction pouvant intervenir entre les ions de terre rare et la théorie de Judd-Offelt [10-11] permettant de prédire les propriétés spectroscopiques de ces ions.

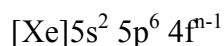
1. Paramètres fondamentaux des ions de terre rare

1.1 Configuration électronique

« Terres rares » est le nom général que l'on a donné d'abord aux minerais contenant les oxydes de ces éléments et ensuite aux éléments eux-mêmes. On y trouve 15 éléments, des numéros atomiques $Z=57$ à $Z=71$ caractérisés par la présence d'électrons dans les orbitales 4f [12]. Leur configuration électronique fondamentale s'écrit :



L'ionisation des atomes de terres rares produit généralement des ions trivalents. Certains ions existent au degré réduit +2 comme l'euprimum, ou au degré +4 comme le cérium. Ce sont les électrons de la couche 6s² et ceux de la couche 5d ou 4f qui sont perdus lors de l'ionisation. La configuration électronique des ions trivalents peut s'écrire :



Avec $n=0$ pour le lanthane, et $n=14$ pour le lutécium.

Les électrons des couches externes 5s² et 5p⁶ restent pleines et servent d'écran pour la couche 4f. D'après la méthode de calcul de Hartree-Fock on peut obtenir la distribution radiale de probabilité des orbitales 4f, 5s et 5p, comme par exemple pour l'ion Pr^{3+} (Figure1-12). On remarque que les électrons 4f sont plus proches du noyau que les électrons 5s et 5p. La faible extension spatiale des fonctions d'ondes associées aux électrons 4f permet d'expliquer de nombreuses propriétés optiques des ions terres rares .

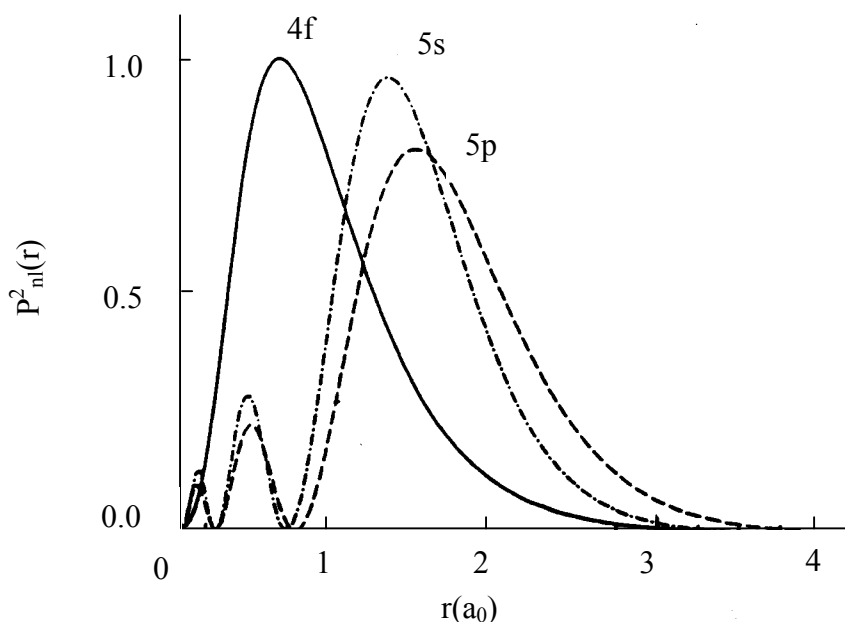


Figure 1-12 :
distributions radiales de probabilité des orbitales 4f, 5s et 5p pour l'ion libre Pr^{3+} , issues des calculs de Hartree-Fock (d'après [13])

1.2 Les termes spectroscopiques, construction du diagramme d'énergie

A chaque niveau énergétique, correspond un terme spectroscopique noté $^{2S+1}L_J$, où S représente le moment résultant des couplages entre spins ($\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$), L= S,P,D,F,G... représente le moment résultant des couplages entre orbitales ($\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$), et J le moment cinétique total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). Chaque couple (L,S) définit un terme spectroscopique, et pour une configuration électronique donnée, on a autant de valeurs de l'énergie qu'il y a de couples (L,S).

Chaque ion de terre rare est caractérisé par son diagramme d'énergie. La résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E \cdot \Psi \quad (2.1)$$

permet de déterminer la position des niveaux d'énergie. Pour un ion libre possédant N électrons, et un noyau de charge Ze, de masse supposée infinie, l'Hamiltonien H peut se décomposer sous la forme de trois termes :

$$H = H_{conf} + H_{el} + H_{S-O} \quad (2.2)$$

H_{conf} est l'Hamiltonien d'ordre zéro, ou Hamiltonien de configuration. Dans l'approximation du champ central, c'est à dire en symétrie sphérique, ce terme représente la somme des énergies cinétique et potentielle des électrons. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques.

$$H_{conf} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z e^2}{r_i} \right) \quad (2.3)$$

H_{el} rend compte de l'interaction coulombienne inter-électronique. Cette interaction lève la dégénérescence des niveaux électroniques 4f, en termes spectroscopiques notés ^{2S+1}L et elle est fonction de la distance entre les électrons i et j :

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

H_{S-O} est caractéristique du couplage spin-orbite et lève la dégénérescence des niveaux ^{2S+1}L en J niveaux avec $|L-S| \leq J \leq |L+S|$. Il s'écrit :

$$H_{S-O} = \lambda_i \sum_i s_i \cdot l_i \quad (2.5)$$

avec λ_i les coefficients de couplage spin-orbite.

Pour un ion libre en symétrie sphérique, les niveaux d'énergie sont totalement dégénérés (J niveaux). Lorsque l'ion est introduit dans un matériau vitreux ou cristallin, la symétrie change. On doit alors considérer l'influence du champ cristallin créé par les atomes de la matrice sur les électrons 4f des ions de terre rare. L'Hamiltonien résultant de cette perturbation peut alors s'écrire :

$$H = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

Cet Hamiltonien va être fonction de la symétrie du champ cristallin dans lequel est introduit l'ion de terre rare. Sa perturbation est faible et n'entraîne qu'une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Cette dégénérescence des niveaux J est alors levée en M_J niveaux, appelés niveaux Stark.

Seuls les premiers voisins de l'ion ont une influence sur la levée de dégénérescence. L'ion n'étant généralement plus en symétrie sphérique, on peut donc grâce à la théorie des groupes connaître le nombre de sous niveaux Stark résultant de l'influence du champ cristallin [14] (Tableau 1-1).

*Tableau 1-1 :
degrés de dégénérescence des termes spectroscopiques
dans quelques symétrie du champ cristallin*

groupe de symétrie	dégénérescence	valeur de J												
		0	1	2	3	4	5	6	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	
Cubique (O, O _h , T _d)	1	1	0	0	1	1	0	2	0	0	0	0	0	
	2	0	0	1	0	1	1	1	1	0	1	2	1	
	3	0	1	1	2	2	3	3	0	0	0	0	0	
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	2
Tetragonal (D _{2h} , C _{4h} , D ₄ , C ₄ , D _{4h} , S ₄ , C _{4v})	1	1	1	3	3	5	5	7	0	0	0	0	0	
	2	0	1	1	2	2	3	3	1	2	3	4	5	
Hexagonal (D _{3h} , D ₆ , D _{6h} , C ₆ , C _{3h} , C _{6h} , C _{6v})	1	1	1	1	3	3	3	5	0	0	0	0	0	
	2	0	1	2	2	3	4	4	1	2	3	4	5	
Trigonal (C _{3v} , D _{3d} , D ₃ , C ₃ , S ₆)	1	1	1	1	3	3	3	5	0	0	0	0	0	
	2	0	1	2	2	3	4	4	1	2	3	4	5	
Rhombique (C _{2v} , D ₂ , D _{2h})														
Triclinique (C ₁ , C _i)	1	1	3	5	7	9	11	13	0	0	0	0	0	
	2	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	0	
Monoclinique (C _s , C ₂ , C _{2h})														

On peut prendre comme exemple un état spectroscopique pour lequel $J=2$. Sans l'effet du champ cristallin, cet état est $2J+1=5$ fois dégénéré. Sous l'effet d'un champ cristallin de symétrie cubique, celui-ci va se décomposer en deux niveaux :

- un niveau doublement dégénéré,
- un niveau triplement dégénéré.

En symétrie tétragonale, on obtient :

- trois niveaux non dégénérés,
- un niveau doublement dégénéré.

Dans le cas des ions de terre rare, les interactions entre spins et les interactions des moments orbitaux sont fortes. Le champ cristallin agit alors comme une simple perturbation du fait de l'écran formé par les électrons $5s^2$ et $6s^2$ (Figure 1-13).

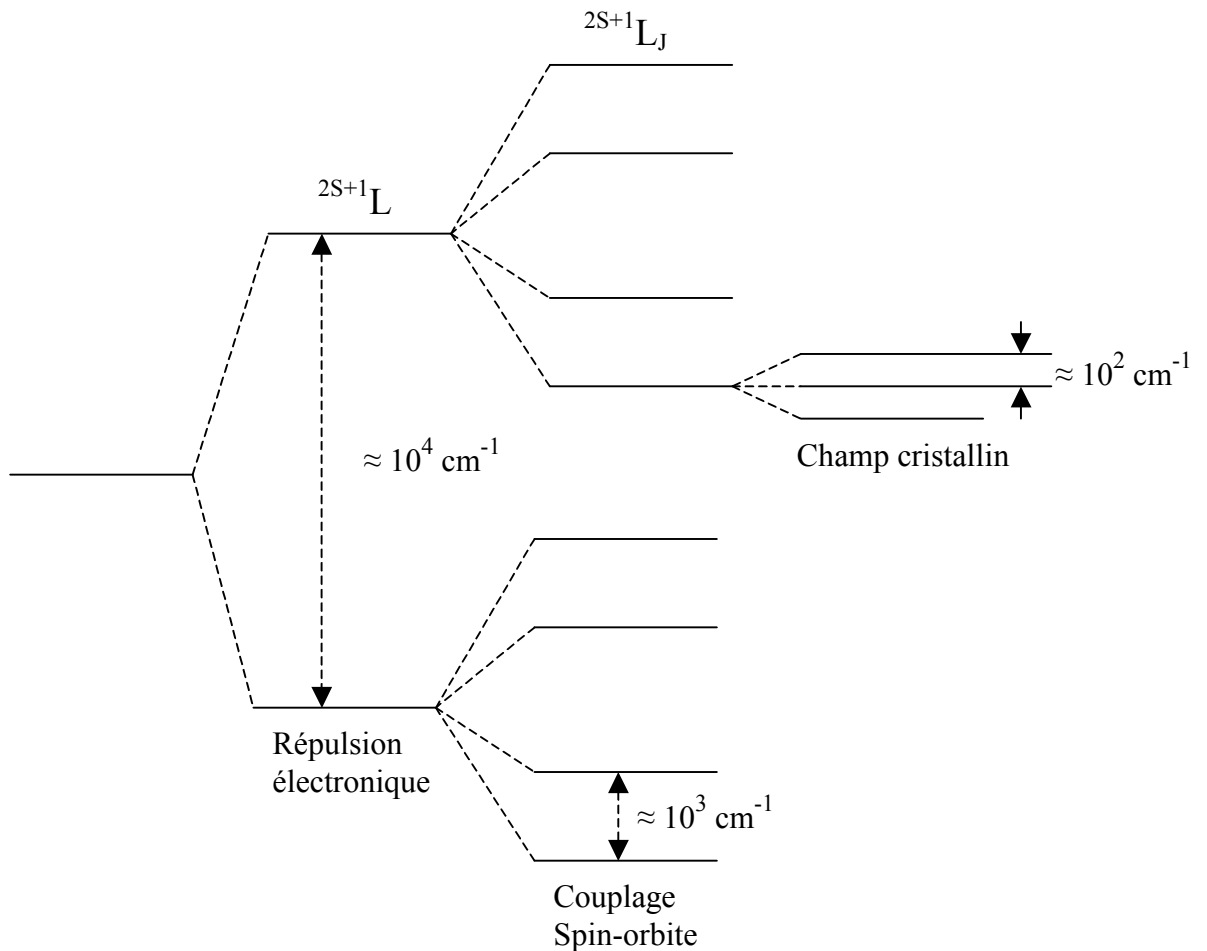


Figure 1-13 :
diagramme d'énergie et levée de dégénérescence
pour un ion de terre rare

On peut déterminer le terme spectroscopique du niveau fondamental d'après la règle de Hund :

- le terme fondamental est un de ceux de spin S le plus élevé,
- parmi eux, le terme fondamental est celui de moment orbital L le plus élevé,
- $J = |L-S|$ pour une couche moins qu'à moitié pleine,
 $J = |L+S|$ pour une plus qu'à moitié pleine.

On peut prendre comme exemple l'ion Pr^{3+} de configuration électronique $4f^2$:

- $S = 1/2 + 1/2 = 1$
- $L = 5$
- $J = 4$

Le niveau fondamental est donc $^3\text{H}_4$.

On peut, grâce à la théorie des groupes, en considérant la symétrie, déterminer complètement la position des niveaux d'énergie les uns par rapport aux autres. (Figure 1-14)

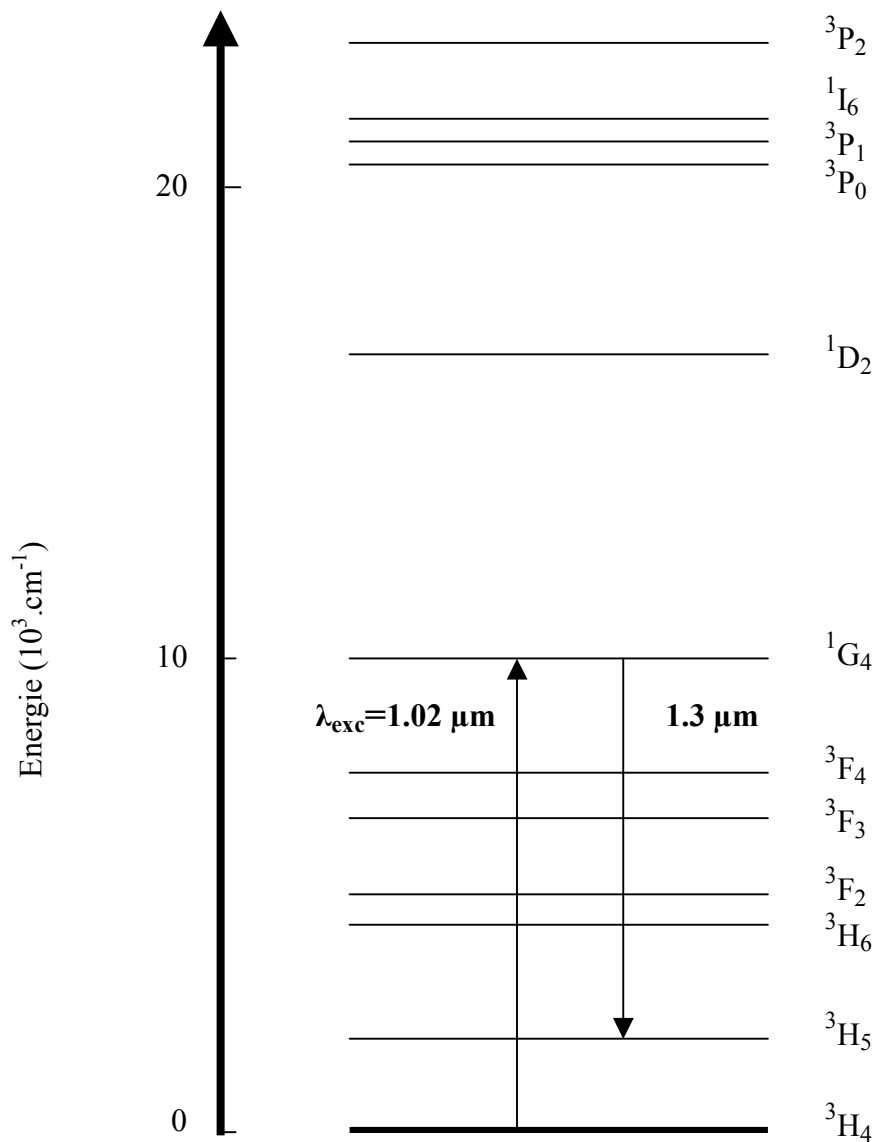


Figure 1-14 :
 diagramme d'énergie de l'ion Pr^{3+} [15]

2. Les transitions électroniques

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

De nombreux travaux théoriques effectués par Judd et Ofelt [10-11] ont été menés afin d'interpréter les spectres de fluorescence et d'absorption de ces ions.

2.1 L'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 1-15).

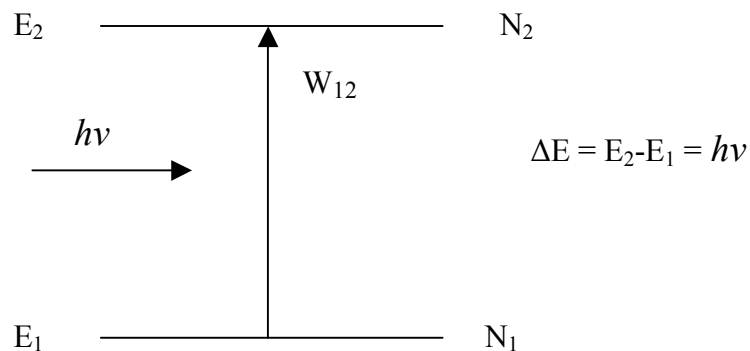


Figure 1-15 :
processus d'absorption

N_1 représente la population du niveau fondamental, et N_2 la population du niveau excité, en ion par cm^3 . On peut alors écrire la variation de population des niveaux suivant la relation [16] :

$$\frac{d N_1}{dt} = - B_{12} \rho(\nu) N_1 = - \frac{d N_2}{dt} \quad (2.6)$$

avec B_{12} le coefficient d'Einstein et $\rho(\nu)$ la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident. On définit la probabilité de transition W_{12} en s^{-1} telle que :

$$W_{12} = B_{12} \rho(\nu) \quad (2.7)$$

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

$$W_{12} = \frac{\sigma_{12}(\nu) I}{h\nu} \quad (2.8)$$

La section efficace d'absorption σ_{12} est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption d'un photon et le nombre d'ions par unité de surface ; elle a les dimensions d'une surface.

Les mesures de section efficace d'absorption peuvent se déduire à partir des enregistrements des spectres d'absorption. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à deux faisceaux. Un faisceau de lumière blanche est envoyé sur un monochromateur afin de sélectionner la longueur d'onde λ puis séparé en deux faisceaux de même intensité ; le faisceau de référence d'intensité $I_0(\lambda)$ et le faisceau traversant l'échantillon d'intensité $I(\lambda)$. Les spectres sont enregistrés en échelle de densité optique $\rho(\lambda)$ telle que :

$$\rho(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (2.9)$$

On en déduit alors la section efficace d'absorption :

$$\sigma(\lambda) = \frac{\rho(\lambda) \ln(10)}{N_1} \quad (2.10)$$

avec N_1 le nombre d'ions de terre rare par cm^3 .

2.2 Les transitions radiatives

2.2.1 L'émission spontanée de photons

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 :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (2.11)$$

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 du niveau d'énergie E_2 .

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (2.12)$$

Il peut y avoir 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 :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \quad (2.13)$$

On définit alors le rapport de branchement β pour une transition donnée m-i par la relation :

$$\beta = \frac{A_{mi}}{\sum_j A_{mj}} \quad (2.14)$$

2.2.2 L'émission stimulée de photons

Le passage d'un électron sur un niveau inférieur par émission stimulée est provoqué par l'arrivée d'un photon de même énergie que celle susceptible d'être libérée par l'atome excité.

Pour obtenir l'émission stimulée d'atomes, la population N_2 du niveau d'énergie E_2 doit être supérieure à celle du niveau fondamental N_1 . Ceci est obtenu en peuplant le niveau supérieur par une excitation extérieure, appelée pompage, conduisant à un phénomène d'inversion de population ; l'équilibre thermique se trouve détruit. En effet, pour un écart d'énergie important entre les niveaux excité et émetteur, la distribution de Boltzman ($N_2/N_1 = e^{-\Delta E / kT}$) répartirait essentiellement la population sur le niveau inférieur E_1 .

L'émission stimulée possède des propriétés étonnantes : les rayonnements inducteurs et induits sont cohérents (ils ont même phase, même direction, même polarisation). Il s'est produit une « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement » qui est à l'origine du terme LASER.

2.2.3 Les règles de sélection

La faisabilité d'une transition entre deux niveaux d'énergie doit être considérée sous deux aspects :

- les règles de sélection qui sont imposées par la symétrie dans laquelle se trouve l'ion terre rare ; on les détermine grâce à la théorie des groupes.
- l'intensité de la transition pouvant être calculée par la théorie Judd-Ofelt

L'interaction des électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [17]:

- les transitions dipolaires électriques,
- les transitions dipolaires magnétiques.

➤ Les transitions dipolaires électriques, lorsqu'elles sont permises, sont les plus intenses. Elles ont une probabilité de transition de l'ordre de 10^8 s^{-1} . Elles doivent vérifier la règle de Laporte donnée par $\Delta l = \pm 1$. Ceci impose que les transitions permises s'accompagnent d'un changement de parité [18]. Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration $4f^n$ sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée $4f^{n-1} 5d^1$. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelées transitions dipolaires forcées. En utilisant le modèle de Judd et Ofelt [10-11] décrivant les intensités de ces transitions et en considérant les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin, on peut définir les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques forcées :

$$\begin{array}{ll} \Delta l = \pm 1 & \Delta L \leq 6 \\ \Delta S = 0 & |\Delta J| \leq 6 \end{array}$$

➤ Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans une matrice sont les mêmes que pour l'ion libre. Elles sont définies par :

$$\begin{aligned} \Delta l &= 0 \text{ (pas de changement de parité)} & \Delta J &= 0, \pm 1 \\ \Delta L &= 0, \pm 1 & \Delta S &= 0 \end{aligned}$$

2.3 Les transitions non radiatives

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, un ion de terre rare présent dans une matrice va absorber ce rayonnement et faire passer ses électrons d'un état fondamental E_1 à un niveau excité E_2 . Une fois dans son état excité, l'électron peut retrouver son état initial par deux processus :

- radiatif comme décrite ci-dessus,
- non radiatif.

Lorsqu'un ion se désexcite de façon non radiative, l'énergie de la transition est transférée à la matrice. Cette énergie est absorbée par les vibrations des atomes présent dans le milieu. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte.

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 $W_{NR\ ij}$:

$$W_T = \sum_j \left(A_{ij} + W_{NR\ ij} \right) \quad (2.15)$$

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 :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} = W_T \quad (2.16)$$

La probabilité de relaxation non radiative $W_{NR\ ij}$ est principalement liée à la relaxation multiphonon [19] 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 :

$$W_{NR}^p(T) = W_{NR}^p(0) \left(1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) - 1} \right)^p \quad (2.17)$$

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

$$W_{NR}^p(0) = \beta_{el} \cdot \exp[-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{max})] \quad (2.18)$$

β_{el} et α sont deux paramètres expérimentaux que l'on peut trouver dans la littérature pour différents systèmes vitreux [20] et $\hbar\omega_{max}$ est l'énergie maximale des phonons présents dans le matériau considéré.

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 (2.17). Pour des niveaux d'énergie dont l'écart ΔE est proche de kT , on a un peuplement thermique des niveaux considérés ; ce phénomène est fréquent dans le cas des niveaux Stark. A température ambiante, on peut considérer que $kT=200 \text{ cm}^{-1}$.

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 [21].

➤ 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. Cette énergie peut être transférée entre ions de terre rare de proche en proche, jusqu'à la rencontre d'une impureté ; dans ce cas l'énergie est perdue et ne conduit pas à une émission de photons. (Figure 1-16 a, b)

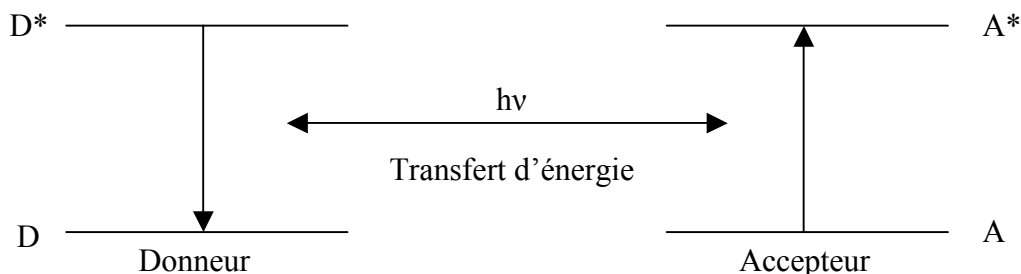


Figure 1-16 a :
transfert d'énergie résonant avec retour à l'état fondamental

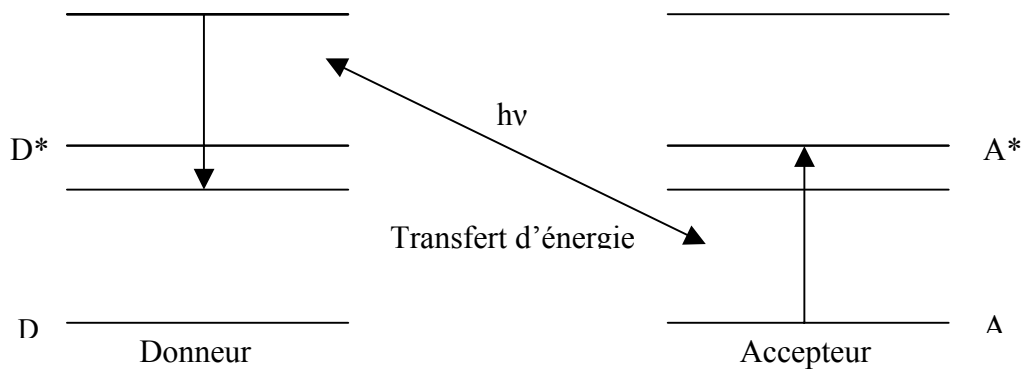


Figure 1-16 b :
transfert d'énergie résonant quelconque

➤ 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 soit absorption soit émission de phonons, suivant que l'énergie de la transition $D^* \rightarrow D$ est supérieure ou inférieure à celle de la transition $A \rightarrow A^*$ (Figure 1-17 a, b).

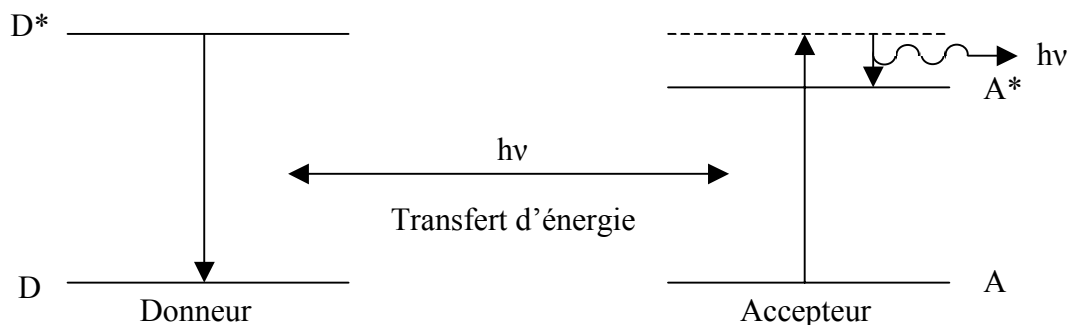


Figure 1-17 a :
transfert assisté par émission de phonons

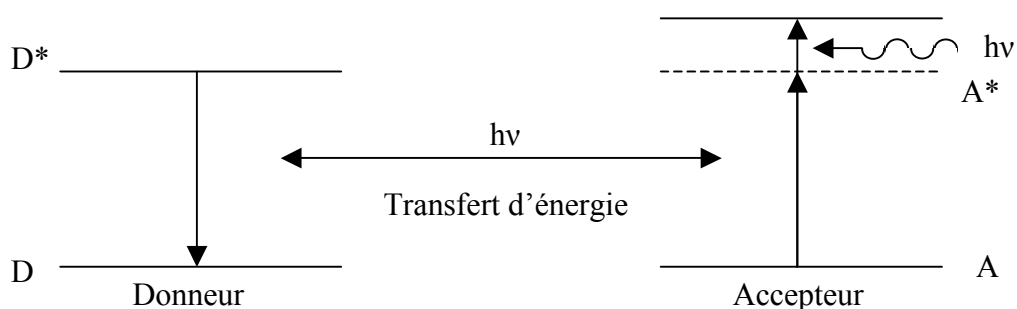


Figure 1-17 b :
transfert assisté par absorption de phonons

➤ Transfert d'énergie par up-conversion

L'up-conversion est un processus dans lequel deux transitions successives au niveau de l'ion donneur font passer l'ion accepteur dans son état excité à une énergie double de celle du niveau donneur [22]. Un premier photon sert à atteindre le premier état excité A^* (par transfert d'énergie résonant, ou par transfert d'énergie assisté de phonons), 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, ou par transfert d'énergie assisté de phonons). Il est donc possible de produire par exemple une radiation visible à partir d'une radiation dans l'infrarouge par émission de la transition $A^{**} \rightarrow A$.

Le processus d'up-conversion peut se dérouler de deux façons différentes, par absorption de deux photons par un seul ion, également appelé absorption dans l'état excité, ou par relaxation croisée entre deux ions excités (Figure 1-18).

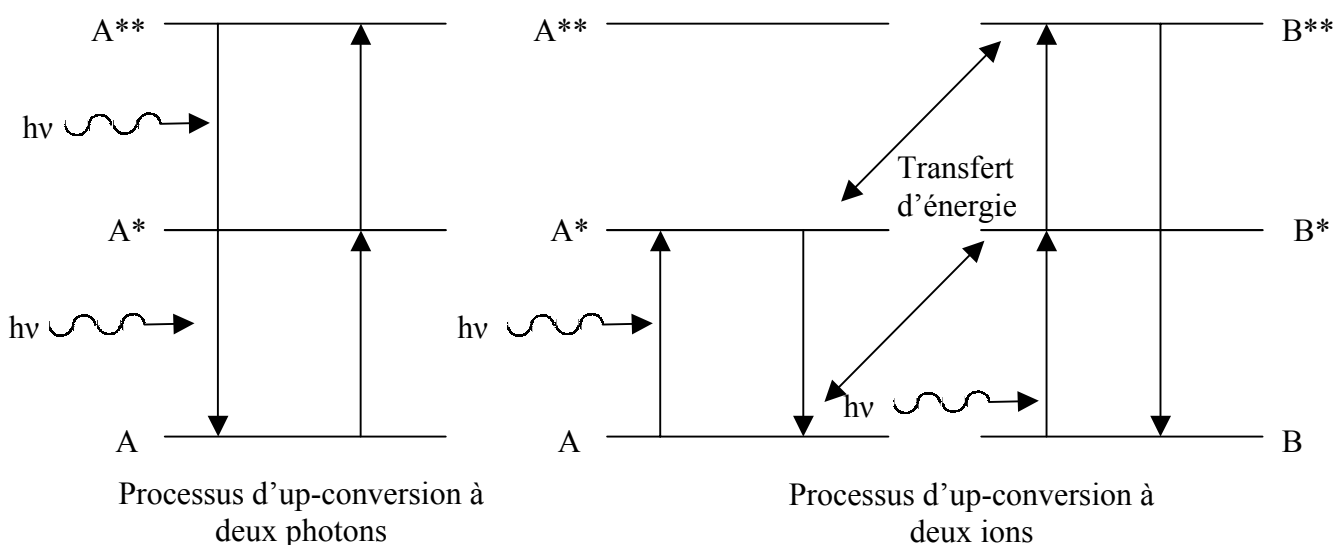


Figure 1-18 :
processus d'up-conversion

2.5 Théorie de Judd-Ofelt [10-11]

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les transitions électroniques dans les ions de terre rare font intervenir les électrons de configuration $4f^n$. La compréhension de leurs propriétés spectroscopiques dans les différents matériaux vitreux requiert donc une bonne connaissance des transitions électroniques possibles.

Grâce à la théorie des groupes, on peut déterminer si une transition entre deux niveaux d'énergie est permise ou non. Ces règles de sélection imposées par la symétrie du champ cristallin ne donnent cependant aucune information sur l'intensité des radiations observées.

En 1962, Judd et Ofelt ont élaboré une théorie décrivant les intensités de ces transitions. Cette théorie permet de calculer la probabilité des transitions dipolaires électriques entre niveaux $4f^n$ d'un ion de terre rare à partir de paramètres traduisant l'interaction de cet ion avec le champ local créé par les ligands qui l'entourent. En effet, ces transitions interdites par la

règle de Laporte ne peuvent se produire que lorsqu'elles sont "forcées" par un champ non centro-symétrique permettant un mélange entre états des deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$.

Les paramètres utilisés par Judd et Ofelt pour décrire ce mélange sont au nombre de trois: Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 ; ils caractérisent les effets du champ cristallin. L'établissement des formules permettant leur calcul est décrit de façon détaillée dans les articles de base de Judd [10], Ofelt [11]. Selon leur formalisme, la force d'oscillateur d'une transition dipolaire électrique forcée d'un niveau $\langle (S L) J \rangle$ à un niveau $|(S' L') J' \rangle$ peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S_{ed} = \left[\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle 4f^n(SL)J \left| U^{\lambda} \right| 4f^n(S'L')J \right\rangle \right|^2 \quad (2.19)$$

➤ Les éléments de matrice réduits U^{λ} caractérisent de façon intrinsèque la transition considérée, indépendamment de toute action du champ des ligands. Ils sont tabulés pour les ions les plus couramment étudiés dans divers ouvrages et publications, par exemple dans l'article de Wybourne [12], dans le cas du néodyme. Ils ne varient pratiquement pas avec le changement de la matrice hôte.

➤ Au contraire, les paramètres Ω_{λ} traduisent l'interaction de l'ion luminescent avec le champ des ligands.

Chacun des trois paramètres est le produit de deux termes prenant l'un par rapport à l'autre une importance relative plus ou moins marquée selon que λ vaut 2,4 ou 6:

- le premier de ces termes traduit uniquement la symétrie du champ s'exerçant sur l'ion terre rare.
- le second ne dépend que du degré de covalence de la liaison terre rare- ligand.

Ces deux effets ont une influence simultanée sur chacun des trois paramètres. La particularité de Ω_2 est d'être particulièrement sensible au degré de covalence de la liaison : plus ce degré se renforce, plus la valeur de Ω_2 est élevée.

La valeur des paramètres de Judd-Ofelt est déterminée empiriquement à partir des forces de transition en comparant les valeurs calculées aux les valeurs déterminées expérimentalement à partir des spectres d'absorption à température ambiante. La force expérimentale des transitions est donnée par : (2.20)

$$S_{ed}^{exp} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \frac{3hc(2J + 1)}{8\pi^3 N \tilde{\lambda}} \frac{4\pi \epsilon_0}{e^2} \int_{J \rightarrow J'} k \lambda d\lambda - \frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} S_{md} \quad (2.20)$$

avec : n l'indice de réfraction de la matrice

$k(\lambda)$ le coefficient d'absorption en m^{-1}

N la concentration en ion/cm³

S_{md} la force des transitions dipolaire magnétique

$\tilde{\lambda}$ la longueur d'onde moyenne de la transition ou du groupe de transition si plusieurs transitions se recouvrent.

Dans ce cas, on utilise comme élément de matrice réduit la somme des éléments de matrice des états concernés. $\tilde{\lambda}$ est déterminé de la manière suivante :

$$\tilde{\lambda} = \frac{\int \lambda \rho(\lambda) d\lambda}{\int \rho(\lambda) d\lambda} \quad (2.21)$$

où $\rho(\lambda)$ est la densité optique.

De la même façon que pour les forces de transitions S, on peut définir les forces d'oscillateur tel que :

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\tilde{\lambda}(2J+1)n^2} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} (\chi_{ed} S_{ed} + \chi_{md} S_{md}) \quad (2.22)$$

avec χ_{ed} et χ_{md} des facteurs de correction du champ local, fonction de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ tel que :

$$\chi_{ed} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad \text{et} \quad \chi_{md} = n^3 \quad (2.23)$$

Comme précédemment, les forces d'oscillateur expérimentales sont déterminées à partir des spectres d'absorption :

$$f_{ed}^{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi N \lambda} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \int k(\lambda) d\lambda - f_{md} \quad (2.24)$$

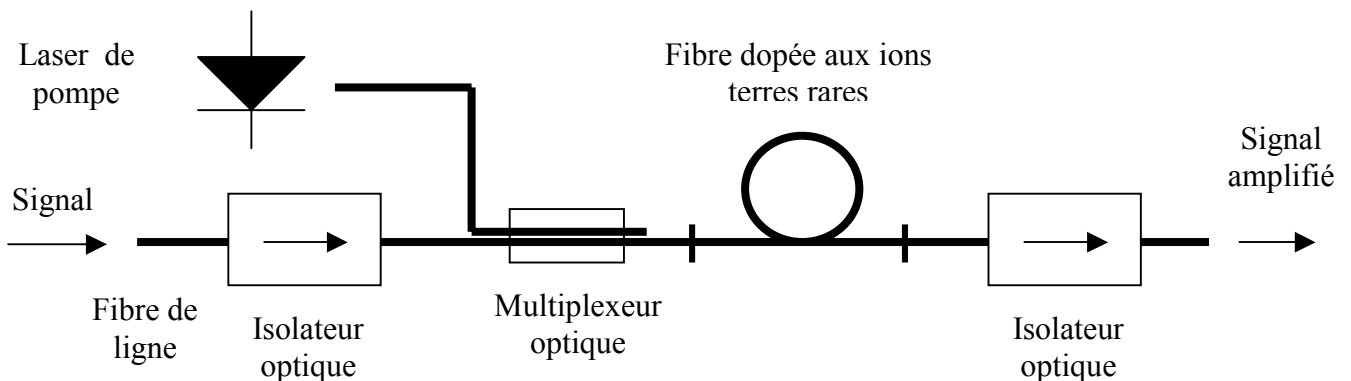
On peut calculer les valeurs des forces de transitions S_{md} et des forces d'oscillateur f_{md} des transitions dipolaires magnétiques, ou utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion, même s'il s'agit d'une matrice différente.

2.6 Application à l'amplification optique

La recherche sur les verres fluorés dopés aux ions de terre rare est fortement orientée vers le domaine des télécommunications et s'applique plus particulièrement aux amplificateurs optiques large bande. L'objectif actuel est d'augmenter au maximum la distance séparant un émetteur optique du récepteur. Le passage de la fibre multimode à la fibre monomode a permis de supprimer la dispersion intermodale. L'atténuation a été minimisée en passant à la longueur d'onde de 1330 nm plutôt qu'à 1550 nm. L'atténuation reste tout de même la première limitation des liaisons à longue distance. Dès lors que la distance croît, l'utilisation d'un amplificateur est indispensable. L'amplificateur optique est un dispositif qui assure l'amplification du signal tout en restant dans le domaine optique. Ce type d'amplificateur fonctionne selon le principe physique suivant : un faisceau lumineux incident est amplifié grâce à un apport extérieur d'énergie appelé pompage.

Les amplificateurs les plus fréquemment utilisés sont des amplificateurs optiques à fibre silice dopée à l'erbium encore appelés EDFA. L'amplification s'effectue à 1550 nm, fenêtre de faible atténuation pour les fibres optiques en silice. Le milieu amplificateur est donc le cœur d'une fibre monomode dopée aux ions erbium.

Le pompage est réalisé optiquement par couplage dans la fibre optique d'un flux lumineux puissant provenant d'une diode laser de pompe. La longueur d'onde de pompe choisie va donc permettre une inversion de population maximale, en introduisant un minimum de bruit (Figure 1-20).



*Figure 1-20 :
configuration générale d'un amplificateur
optique avec pompage optique*

La lumière provenant de la pompe excite les ions de terre rare au niveau d'énergie supérieur, ce qui permet de réaliser l'inversion de population. Le multiplexeur optique, sélectif en longueur d'onde, effectue le couplage du signal à transmettre et du signal de pompe dans la fibre dopée. Les isolateurs optiques permettent d'assurer la stabilité des caractéristiques de gain en bloquant tous les faisceaux lumineux susceptibles de revenir en aval.

Une fois l'inversion de population réalisée, on a :

$$\Delta N = N_m - N_i > 0 \quad (2.26)$$

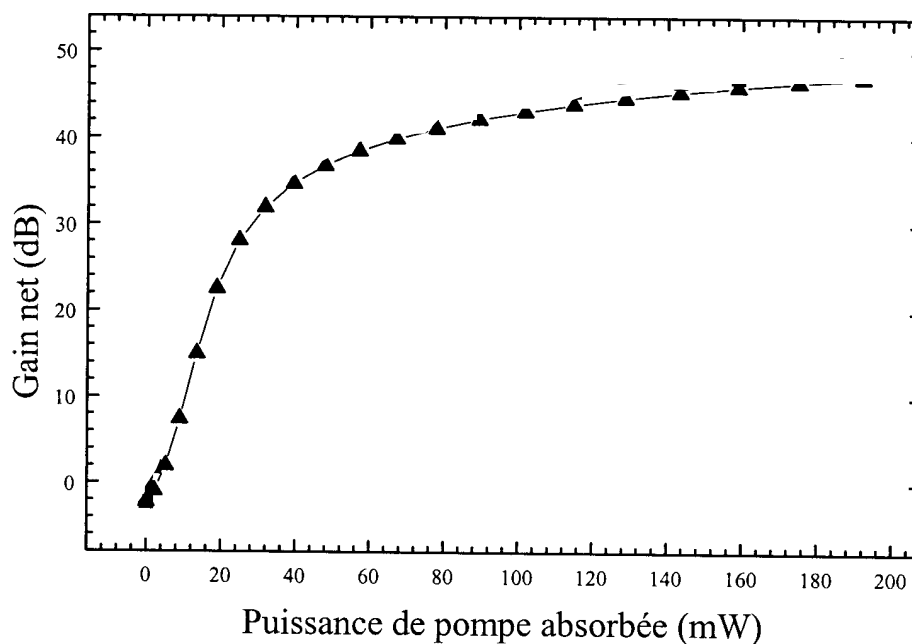
avec N_m la population du niveau métastable et N_i population du niveau intermédiaire. On peut ainsi définir le gain net de l'amplificateur exprimé en décibel (dB), défini comme suit :

$$G(dB) = 10 \log \left(\frac{P_s(\text{sortie})}{P_s(\text{entrée})} \right) \quad (2.27)$$

où $P_s(\text{entrée})$ est la puissance du signal en entrée du guide d'onde, mais après injection dans le guide (c'est à dire qu'il ne tient pas compte des pertes d'injection) et $P_s(\text{sortie})$ la puissance en sortie.

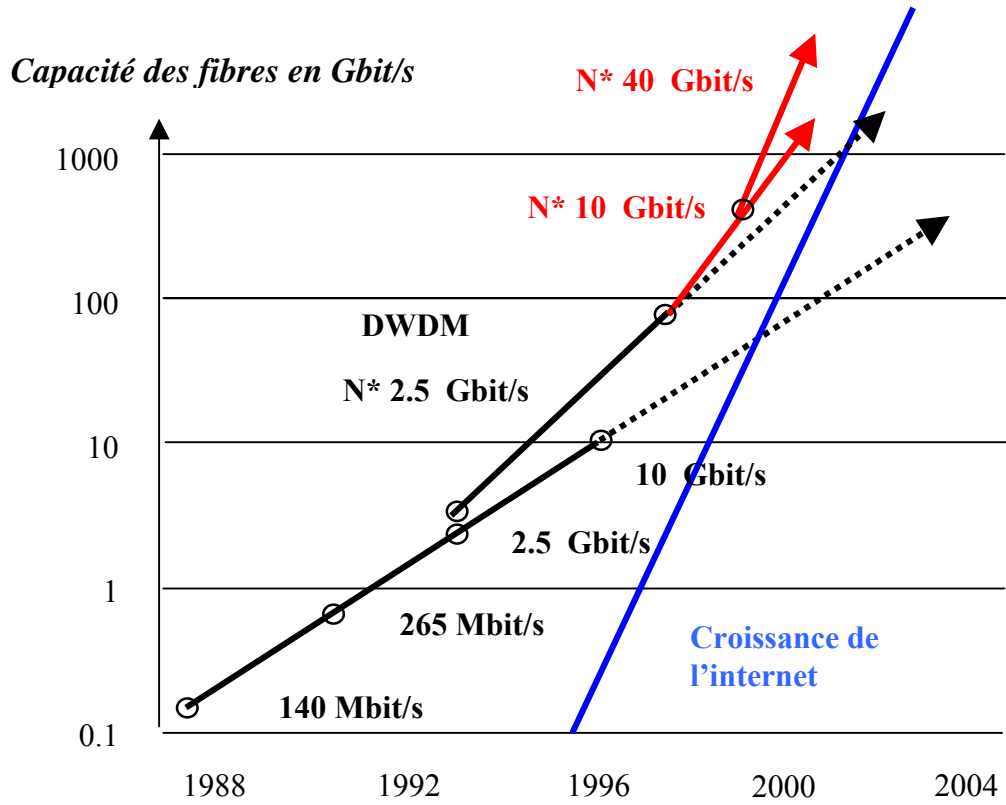
La conception des systèmes de transmission mettant en œuvre des éléments optiques nécessite l'appui d'outils de simulation. En effet, le coût d'équipement requis pour effectuer une étude expérimentale de communication optique reste élevé. Chaque guide ou fibre peut ainsi être modélisé à partir des équations de propagation des faisceaux pompe et signal et de certains paramètres de base tels que la durée de vie des niveaux d'énergie, les sections efficaces d'absorption, etc... On obtiendra le gain net de l'amplificateur en fonction de différents paramètres comme la longueur d'onde, la concentration en ions de terre rare, la puissance de pompe, la puissance du signal ou les pertes de propagation.

On peut voir sur la Figure 1-21 et 1-22 l'évolution du gain en fonction de la puissance de pompe, pour un amplificateur à 1,05 μm en verre fluoré dopé aux ions Néodyme.



*Figure 1-21 :
variation du gain net en fonction de la puissance de pompe [23]
dans un verre fluoré dopé Nd^{3+}*

Les limites des systèmes non régénérés sont imposées par le bruit, la puissance de saturation des amplificateurs optiques et par les phénomènes non linéaires inhérents à la propagation dans la fibre. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont en cours afin de s'adapter à l'évolution du réseau vers les hauts débits (Figure 1-23).



*Figure 1-23 :
 évolution des transmissions par fibres optiques
 vers les hauts débits [24]*

Chapitre I : Références

- [1] J.-L.Adam, J. Non-Cryst. Solids 107, 265 (2001)
- [2] Y.Y.Guu, J.F.Lin, C.F.Ai, Thin Film Solids, 287, 16 (1996)
- [3] Y.Gao, B.Boulard, M.Lemiti, R.Rimet, P.Loeffler, H.Poignant, J. Non-Cryst. Solids 256, 183 (1999)
- [4] R.Gordon, J. Non-Cryst. Solids, 216, 77 (1997)
- [5] C.Martinet, V.Paillard, A.Gragnaire, J.Joseph, J. Non-Cryst. Solids, 216, 77 (1997)
- [6] P.W.France, Fluoride glass optical Fibres, CRC Press Inc (1990)
- [7] R.G.Hunsperger, Integrated optics : Theory and technology. 3rd Ed. Springer series in optical science, New-york (1991)
- [8] T.Katsuyama, Infrared Optical Fibers, The Adam Hilger series on optics and optoelectronique
- [9] M.Yamada, IEEE Photon. Technol. Lett, vol 9, 321 (1997)
- [10] B.R.Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962)
- [11] G.S.Offelt, J. Chem. Phys 37, 511 (1962)
- [12] B.G.Wybourne, Spectroscopic properties of rare earth, Interscience New-York (1965)
- [13] G.H.Dieke, spectra and energy level of rare earth ions in crystals, Interscience, new York (1968)
- [14] K.Gatterer, P.Day, H.P.Fritzer, G.Sperka, J. Mol. Struct, 174, 429 (1998)
- [15] W. Seeber, J. Non-Cryst. Solids 189, 218 (1995)
- [16] B.Cagnac, J.C.Pebay-Peyroula, Physique atomique, tome 1,2 Dunod (1975)
- [17] J.H.Van Vleck, J. Chem. Phys, 41, 67 (1937)
- [18] P.W.Atkins, Molecular quantum mechanics, Oxford university press (1983)
- [19] C.B.Layne, W.H.Lowdermilk, M.J.Weber, Phys. Rev. B, 16, 1 (1977)
- [20] J.M.F.Van Djik, F.H.Schurmanns, J. Chem. Phys., 78, 5317 (1983)
- [21] S.Hüfner, Optical spectra of rare earth compounds, Academic press (1978)
- [22] R.Reisfeld, C.K.Jorgensen, laser and excited states of rare earth, New-York (1997)
- [23] E.Lebrasseur, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (1999)
- [24] J.Williamson, Newslink, vol 9 (2001)

Chapitre II
**Synthèse et caractérisation de nouveaux verres
de fluorure**

1. Caractéristiques générales des matrices fluorées

Les verres fluorés présentent un grand intérêt pour la réalisation de systèmes optiques. Ils sont en effet beaucoup plus transparents que la silice dans l'infra-rouge moyen [1]; leur fenêtre de transmission s'étend jusqu'à 6-7 μm (Figure 2-1). Ainsi, du fait de leurs faibles énergies de phonons (environ de 500 à 600 cm^{-1}), les verres de fluorure sont de bons candidats pour la réalisation d'amplificateurs. Par exemple l'énergie de phonons trop élevée des verres d'oxydes et de la silice (1100 cm^{-1}) affecte fortement la probabilité d'émission de la transition à 1,3 μm du praséodyme et ne peut plus permettre l'amplification. Leurs minima d'atténuation théorique sont également beaucoup plus faibles que celui de la silice et permettraient d'atteindre des pertes théoriques de l'ordre de 0,05 dB/km à 2,5-3 μm .

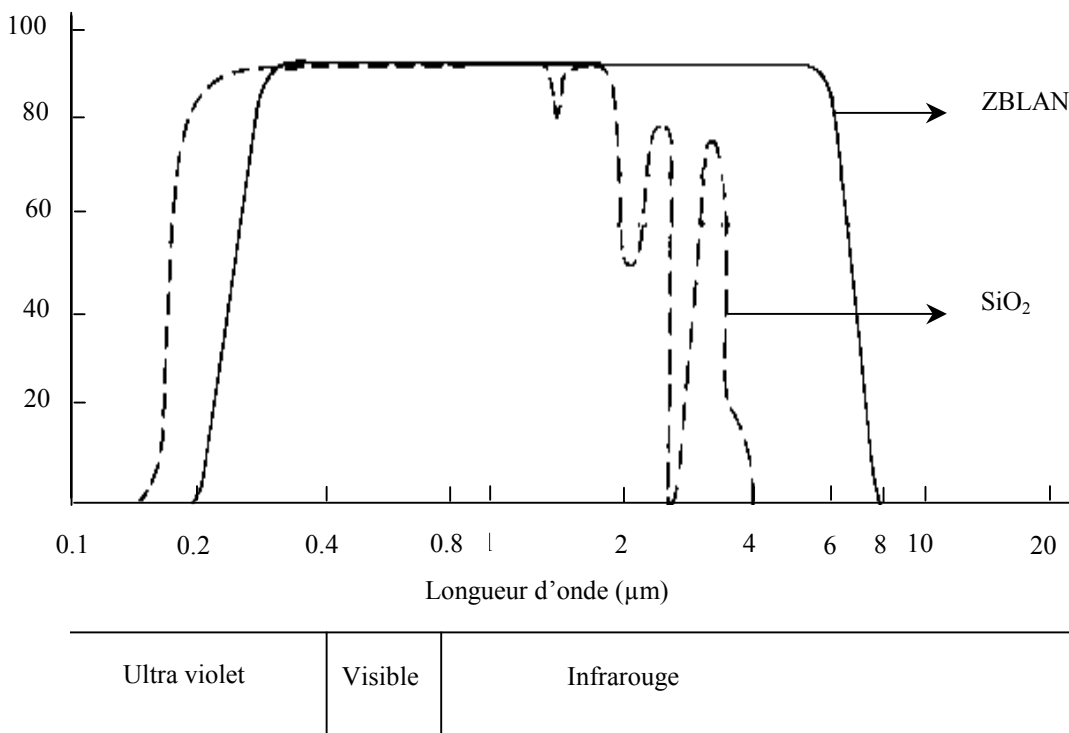


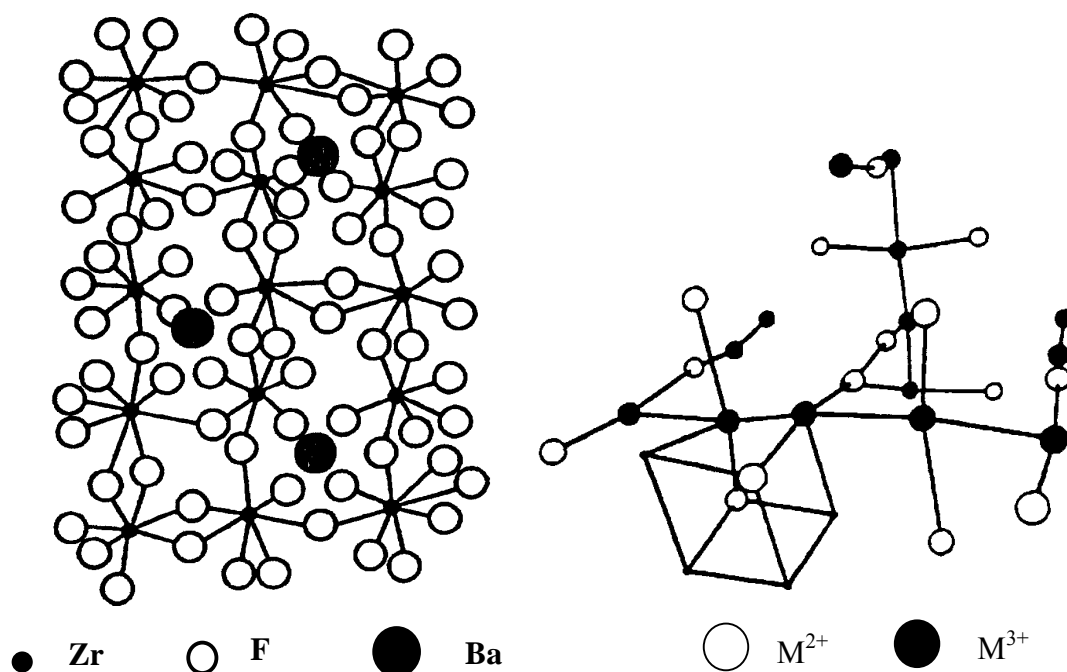
Figure 2-1 :
fenêtre de transparence pour la silice et un verre fluoré de type ZBLAN [1]

On peut distinguer deux grandes familles de verres fluorés :

- à base de métaux lourds encore appelés HMF (Heavy Metal Fluoride Glasses) tel que le verre ZBLAN ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$) découvert à l'Université de Rennes [2] en 1974,
- à base de métaux de transition que l'on nomme TMFG (Transition Metal Fluoride Glasses) comme les verres PM(Z)G ($\text{PbF}_2\text{-Mn(Zn)F}_2\text{-GaF}_3$) et PBI ($\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$) découverts au Laboratoire des Fluorures du Mans en 1978 [3], ou encore les verres BYZIT ($\text{BaF}_2\text{-YbF}_3\text{-ZnF}_2\text{-InF}_3\text{-ThF}_4$) découvert à Rennes [4].

Ces deux systèmes présentent des caractéristiques physiques différentes, la plus remarquable étant leur cristallochimie ; les sites de localisation de la terre rare ainsi que leur distribution sont donc a priori différents dans les deux types de matrices.

Différentes études spectroscopiques [5-6] ainsi que des simulations par dynamique moléculaire ont montré que le réseau vitreux des verres de fluorozirconate est formé de polyèdres ZrF_7 et ZrF_8 connectés par sommet et arête comme le montre la Figure 2-2, les ions Ba^{2+} étant distribués aléatoirement [5]. Dans un verre dopé aux ions de terre rare, les ions Ln^{3+} font partie du réseau et sont localisés dans des sites de coordinence 8 ou 9, suivant leur taille [6].



*Figure 2-2 :
comparaison des modèles structuraux
pour un verre de fluorozirconate $BaZr_2F_{10}$ [5] et les verres TMFG [7]*

Pour les verres TMFG, les études par spectroscopie Raman, EXAFS [7,8], ont montré que ces verres possèdent un réseau constitué d'octaèdres $M^{III}F_6$ ($M=Ga, In, Fe..$) et $M^{II}F_6$ ($M'=Zn, Mn...$) liés entre eux par les sommets pour former un édifice mono ou bidimensionnel (Figure 2-2). Tels que ceux occupés par Pb^{2+} , les ions Ln^{3+} occupent des sites à forte coordinence (8 ou 9).

➤ Caractéristiques des matrices PZG et PBI

Le système PZG présente un domaine vitreux assez large, avec une forte teneur en fluorure de plomb, jusqu'à 50 % mol (Figure 2-3) ; les compositions vitreuses sont stabilisées par ajout de petites quantités de fluorures d'yttrium et d'aluminium. Par contre, le domaine vitreux du système PBI n'est pas très étendu mais l'ajout de petites quantités de fluorures

d'yttrium, de strontium et d'aluminium a permis de stabiliser le système et d'en faire des verres présentant une excellente tenue à l'air ambiant [9].

On peut remarquer que les deux verres possèdent des températures de transition vitreuse T_g très proches de celle du verre ZBLAN. Par contre leurs $\Delta T = T_g - T_x$ sont beaucoup plus faibles et les pics de cristallisation assez étroits et intenses (Figure 2-4).

Du fait de leur teneur en plomb, les verres PZG et PBI possèdent des indices de réfraction plus élevés que le verre ZBLAN (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 :
caractéristiques thermiques et physiques des verres PZG, PBI [9] et ZBLAN [8]

Composition (% mol)		T_g °C	T_x °C	ρ (g.cm^{-3})	n_D
PZG	36PbF ₂ -24ZnF ₂ -35GaF ₃ -5YF ₃ -2AlF ₃	270	325	5,85	1,577
PBI	20PbF ₂ -25BaF ₂ -50InF ₃ -5YF ₃ -2AlF ₃ -5SrF ₂	283	351	5,70	1,547
ZBLAN	52ZrF ₄ -24BaF ₂ -5 LaF ₃ -4AlF ₃ -15NaF	272	363	4,40	1,504

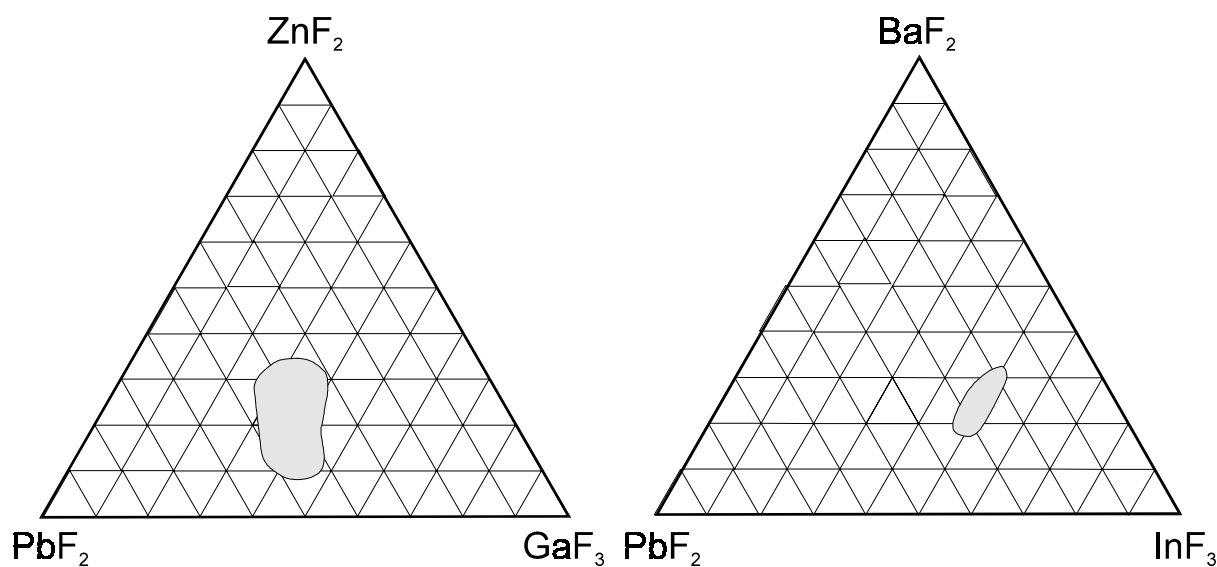


Figure 2-3 :
domaine vitreux des systèmes ternaires PZG et PBI

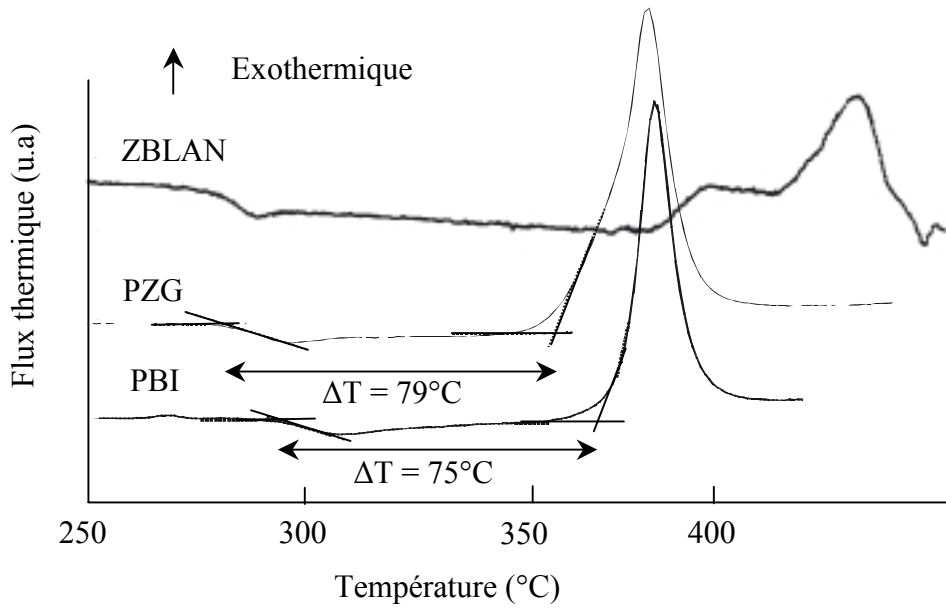


Figure 2-4 :
courbes d'analyse thermique DSC des verres PZG, PBI et ZBLAN

Les spectres de transmission des trois verres sont comparés sur la Figure 2-5. Les maxima de transmission se situent entre 80 à 90% pour les verres PIG et PBI. On constate que la coupure infrarouge due à l'absorption multiphonon est repoussée vers les grandes longueurs d'onde par rapport au verre ZBLAN, du fait des énergies de phonon plus faibles :

- 580 cm^{-1} pour la vibration Zr-F dans le verre ZBLAN [10]
- 560 et 500 cm^{-1} respectivement pour les vibrations Ga-F et In-F dans les verres PZG et PBI [7].

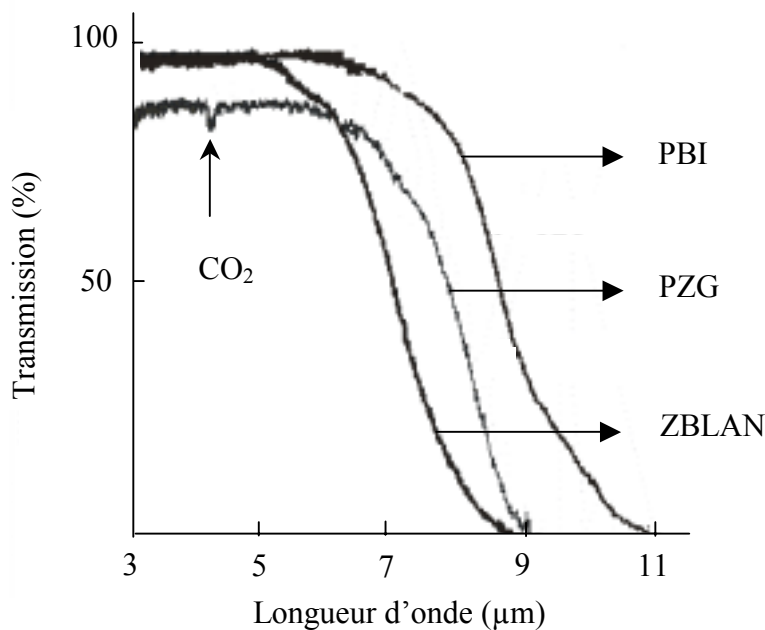


Figure 2-5 :
spectres de transmission infrarouge des verres PZG, PBI et ZBLAN (épaisseur 2mm)

2. Etude des mélanges des verres PZG et PBI

Le but premier de cette étude a été la recherche de nouvelles compositions vitreuses pour la définition d'un verre de cœur à fort indice de réfraction et suffisamment stable ($\Delta T > 100^\circ\text{C}$) pour permettre la synthèse de préformes. Le verre préparé devra également posséder une bonne compatibilité thermomécaniques avec le verre de gaine préparé par le LVC dans le cadre du projet GEANT.

Les deux matrices de base PZG et PBI sont difficilement « fibrables », leur ΔT étant trop faible ($< 100^\circ\text{C}$, qui est la valeur minimale pour envisager les tests de fibrage). Nous avons alors étudié les mélanges de ces deux verres x PZG-(100-x)PBI (x étant le % massique), en s'appuyant sur le principe de confusion qui stipule que plus le nombre de composants dans un verre est important, plus il a de chance d'être stable.

2.1. Méthode de synthèse des verres

Les échantillons sont synthétisés à partir de fluorures commerciaux et d'oxydes dont la fluoration a été effectuée au laboratoire. Afin de purifier au maximum les produits de départ, des étapes de fluoration supplémentaires se sont révélées nécessaires et seront développées par la suite dans le chapitre 3. Tous les fluorures sont stockés en boîte à gant sous atmosphère d'argon dans laquelle on maintient une teneur en eau inférieure à 2 ppm.

Le Tableau 2-2 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que les qualités des produits de base.

L'intégralité des opérations de pesée, mélange, broyage, fusion et coulée est réalisée en boîte à gant sous atmosphère contrôlée afin d'éviter toute hydrolyse. Le mélange une fois broyé est introduit dans un creuset en platine couvert puis il est porté à fusion dans un four ou une spire haute fréquence à la température d'environ 900°C pendant une heure. Le mélange est ensuite coulé dans un moule en laiton préchauffé à 180°C . Les échantillons de verre sont des plaquettes de dimensions $10 \times 10 \times 2$ mm.

Tableau 2-2 :
fournisseur et qualité des fluorures de départ

Produit	Origine	Qualité
PbF ₂	CERAC	99.995 %
GaF ₃	CERAC	99.95 %
InF ₃	CERAC	99.99 %
ZnF ₂	LABORATOIRE	?
CaF ₂	CERAC	99.995 %
BaF ₂	MERCK	99.90 %
SrF ₂	CERAC	IR glass
AlF ₃	FLUORTRAN	IR glass
HfF ₄	FLUORTRAN	IR glass
YF ₃	FLUORTRAN	Suprapur

2.2. Etudes thermiques

Le Tableau 2-3 rassemble les données thermiques des verres obtenus. On constate sur la Figure 2-6 que le mélange des deux compositions permet d'augmenter fortement la stabilité du verre qui est maximale pour $x = 50\%$ et $x = 60\%$.

Tableau 2-3 :
données thermiques pour les mélanges x PZG – $(100-x)$ PBI

x (%massique)	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C) = $T_x - T_g$	ΔH_x (J.g ⁻¹)
0	291	370	79	50
25	282	372	90	60
50	280	383	103	70
60	278	381	103	76
65	282	384	102	83
75	279	373	94	75
100	283	358	75	64

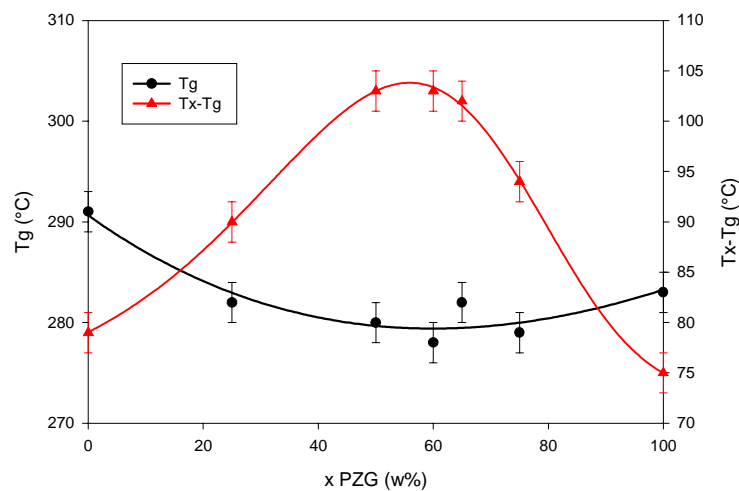


Figure 2-6 :
évolution des températures caractéristiques pour les mélanges x PZG – $(1-x)$ PBI

Le but étant de trouver un verre avec une teneur en PbF_2 la plus forte possible, nous avons retenu pour la suite de l'étude le mélange $x = 60\%$ noté PIG0 dont la composition est:

PIG0: 29,1 PbF_2 - 17,5 InF_3 - 21,5 GaF_3 - 14,7 ZnF_2 - 8,8 BaF_2
 4,8 YF_3 - 1,9 AlF_3 - 1,7 SrF_2
 $T_g = 278^\circ C$ $T_x = 381^\circ C$ $\Delta T = 103^\circ C$

Le verre PIG0 présente un pic de cristallisation intense ce qui rend sa manipulation difficile (Figure 2-7). Nous avons donc essayé de le stabiliser au moyen de différentes substitutions.

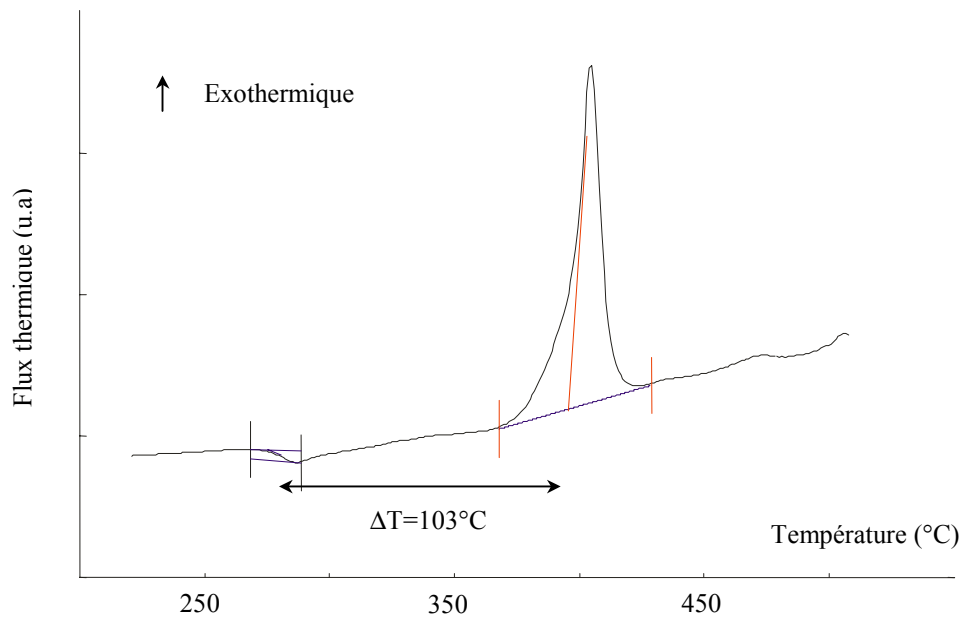


Figure 2-7 :
courbe d'analyse thermique DSC du verre PIG0

3. Etude du verre de composition PIG

Afin d'accroître la stabilité thermique du verre PIG0, nous avons étudié l'influence des substitutions sur le $\Delta T = T_x - T_g$ et sur la forme des pics de cristallisation.

Dans une matrice vitreuse on peut distinguer les éléments modificateurs, intermédiaires et formateurs de réseau ; le Tableau 2-4 rappelle cette classification pour les constituants du verre PIG0. Différents types de substitutions, modificateur/modificateur, formateur/formateur et modificateur/formateur ont été étudiées.

Tableau 2-4 :
classification des constituants des verres PIG [11]

formateur	intermédiaire	modificateur
GaF ₃	YF ₃	BaF ₂
InF ₃	AlF ₃	PbF ₂
GdF ₃	ZnF ₂	SrF ₂
HfF ₄		CaF ₂
		CdF ₂

3.1. Etude des substitutions

3.1.1. Substitutions formateur/formateur ou intermédiaire sur le verre PIG0

Les substitutions effectuées sont de deux types:

- $\text{InF}_3 / \text{GaF}_3$: GaF_3 étant isotype cristallographiquement de InF_3 il est également connu comme agent stabilisant dans les verres de fluoroborates [12]. Le réseau vitreux à base d'octaèdre n'est donc pas modifié.
- $\text{GaF}_3 / \text{YF}_3$: YF_3 présente une coordinence plus élevée que GaF_3 , il est aussi connu pour être un stabilisant dans les verres TMFG [3].

L'ensemble des résultats d'analyse thermique des verres substitués sont présentés dans le Tableau 2-5.

*Tableau 2-5 :
données thermiques des échantillons après substitution sur PIG0*

x	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT (°C) = T _x - T _g	ΔH_x (J.g ⁻¹)
<i>Substitution InF₃ / GaF₃ (17,5-x) InF₃ - (21,5+x) GaF₃</i>				
4	287	377	90	71
2	283	376	93	76
0	278	381	103	70
-2	284	383	99	75
-4	286	387	101	67
<i>Substitution GaF₃ / YF₃ (21.5-x) GaF₃ - (4.8+x) YF₃</i>				
0	278	381	103	70
2	283	375	92	72
4	284	384	100	84

➤ Substitution $\text{InF}_3/\text{GaF}_3$

On constate sur la Figure 2-8 un accroissement de la T_g avec l'augmentation du taux de GaF_3 et InF_3 par rapport à PIG0. La variation de ΔT est peu significative avec l'ajout d' InF_3 , et diminue sensiblement avec l'élévation du taux de GaF_3 . L'enthalpie de cristallisation ΔH_x varie de manière peu significative.

La substitution $\text{InF}_3/\text{GaF}_3$ se révèle donc inefficace pour stabiliser le verre ; les variations de T_g ne sont pas assez importantes pour pouvoir être ajustées avec celle du verre de gaine pour la fabrication des préformes.

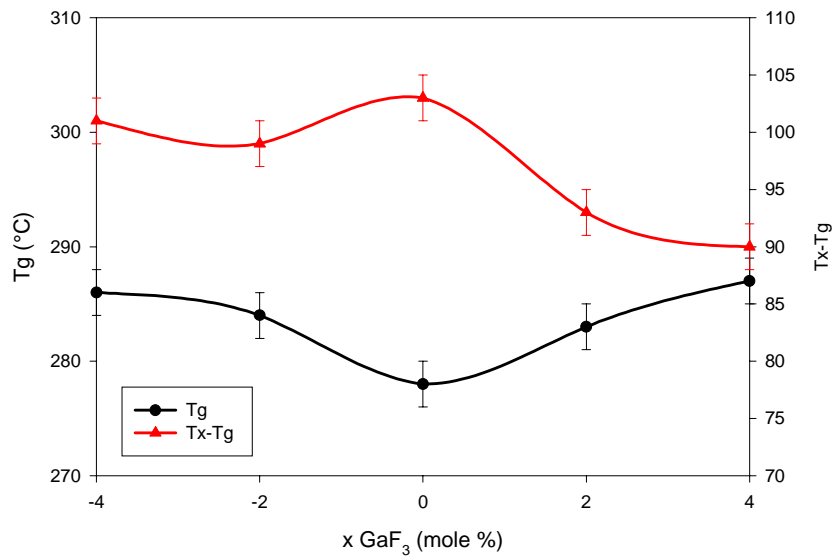


Figure 2-8 :
 évolution des températures caractéristiques en fonction
 du taux de substitution InF₃/GaF₃ sur le verre PIG0

➤ Substitution GaF₃/YF₃

La T_g augmente légèrement avec le taux de YF₃ (Figure 2-9); pour x = 4% le verre est quasiment aussi stable que PIG0. La quantité optimale de stabilisant YF₃ correspond donc au verre de départ PIG0. Etant donné les faibles variations qu'entraîne l'ajout de YF₃, cette substitution offre peu d'intérêt comme pour GaF₃.

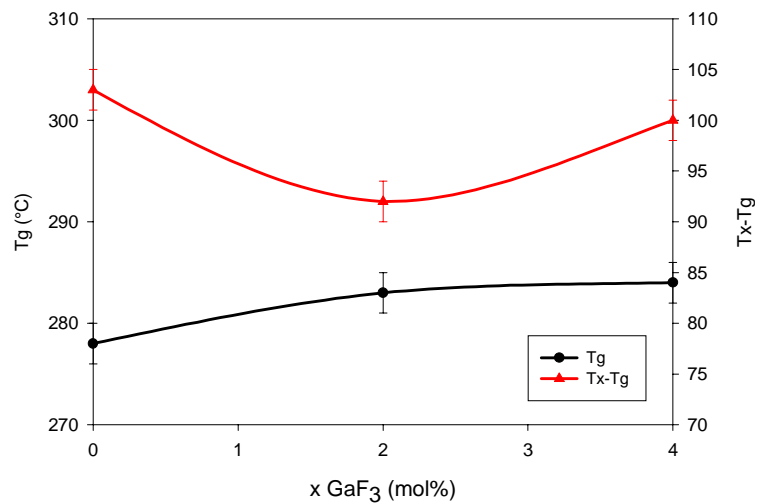


Figure 2-9 :
 évolution des températures caractéristiques en fonction
 du taux de substitution GaF₃/YF₃ sur le verre PIG0

3.1.2 Substitution formateur/modificateur sur le verre PIG0

Les substitutions sont effectuées entre ZnF_2 et PbF_2 , l'augmentation de PbF_2 permettant d'élever l'indice de réfraction. Les températures caractéristiques obtenues sont présentées dans le Tableau 2-6 .

Tableau 2-6 :
données thermiques des échantillons après substitutions sur PIG0

x	Tg (°C)	Tx (°C)	$\Delta T = T_x - T_g$	ΔH_x (J.g ⁻¹)
<i>Substitution ZnF₂ / PbF₂</i> <i>(14.7-x) ZnF₂ - (29.1+x) PbF₂</i>				
4	279	356	77	65
0	278	381	103	70
-2	281	380	99	82
-4	281	382	101	83

On constate que la Tg ne varie pratiquement pas avec l'augmentation du pourcentage de PbF_2 , de même pour ΔT à l'exception de la substitution à 4 mol%. L'augmentation d'élément modificateur sur le réseau vitreux déstabilise ainsi fortement le verre (Figure 2-10). La substitution n'apporte donc rien d'intéressant par rapport au verre PIG0.

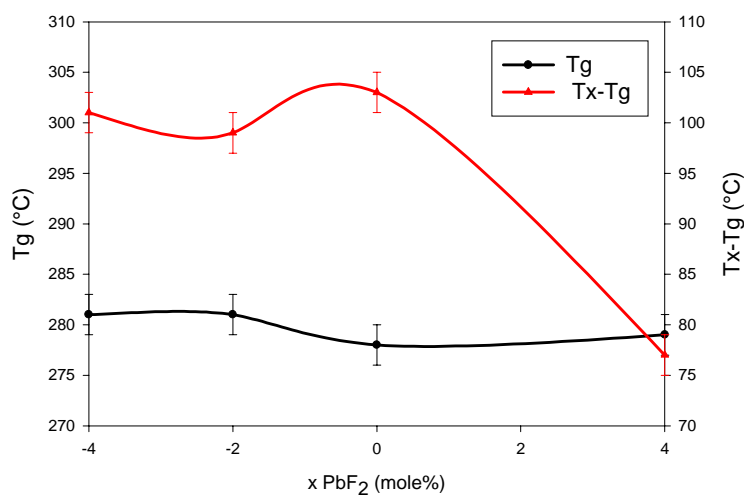


Figure 2-10 :
évolution des températures caractéristiques en fonction
du taux de substitution ZnF_2/PbF_2 sur le verre PIG0

3.1.3. Substitutions modificateur/modificateur sur le verre PIG0

Les substitutions ont été effectuées entre:

- BaF₂ et PbF₂, toujours dans le but d'augmenter l'indice de réfraction
- BaF₂ et CaF₂, ces deux derniers possédant la même configuration électronique, des énergies de liaison identiques (46 kcal.mol⁻¹) mais des rayons ioniques très différents.

Le Tableau 2-7 présente les caractéristiques thermiques des différents verres synthétisés.

Tableau 2-7:
données thermiques des échantillons après substitution sur PIG0

x	Tg (°C)	Tx (°C)	ΔT(°C) = Tx- Tg	ΔH _x (J.g ⁻¹)
<i>Substitution BaF₂ / PbF₂</i> <i>(8.8 - x) BaF₂ - (29.1+x) PbF₂</i>				
4	270	370	100	70
2	276	378	102	80
0	278	381	103	70
-2	284	383	99	78
-4	286	387	101	78
<i>Substitution BaF₂ / CaF₂</i> <i>(8.8-x) BaF₂- (0+x) CaF₂</i>				
0	278	381	103	70
2	278	385	107	75
4.4	278	388	110	93
6	279	390	111	93
8.8	279	394	115	98

➤ Substitution BaF₂/PbF₂

On constate sur la Figure 2-11 une diminution quasi linéaire de la Tg avec le taux de PbF₂. Par contre, le ΔT reste pratiquement inchangé si l'on tient compte de l'imprécision sur les températures.

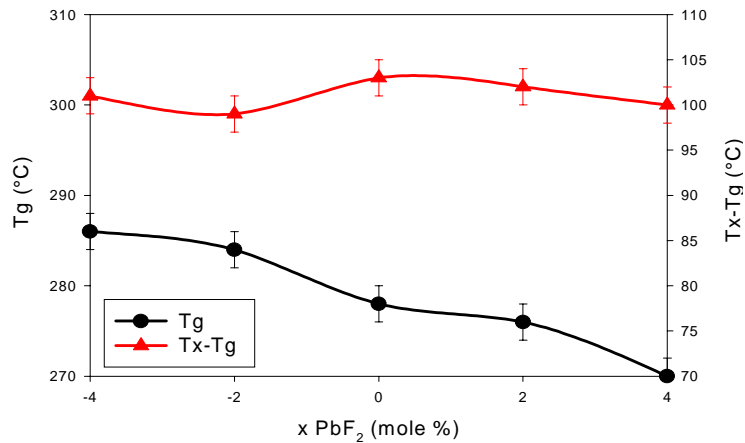


Figure 2-11 :
évolution des températures caractéristiques en fonction
du taux de substitution BaF₂/PbF₂ sur le verre PIG0

➤ Substitution BaF₂/CaF₂

La substitution de BaF₂ par CaF₂ entraîne une augmentation constante de la Tx alors que la Tg reste inchangée (Figure 2-12). Ceci peut s'expliquer par le fait que les énergies de la liaison Ca-F et Ba-F sont identiques (égales à 46kcal.mol⁻¹).

La substitution totale permet donc de stabiliser le verre PIG0 de manière remarquable. On peut voir sur les courbes d'analyse thermique DSC de la Figure 2-13 que les pics de cristallisation ont à peu près la même forme pour les verres PIG0 et le verre totalement substitué. Cette nouvelle composition plus stable sera nommée PIG1.

PIG1: 29,1 PbF₂- 17,5 InF₃ - 21,5 GaF₃ - 14,7 ZnF₂ - 8,8 CaF₂
 4,8 YF₃- 1,9 AlF₃- 1,7 SrF₂
 T_g = 279°C T_x = 294°C ΔT = 115°C

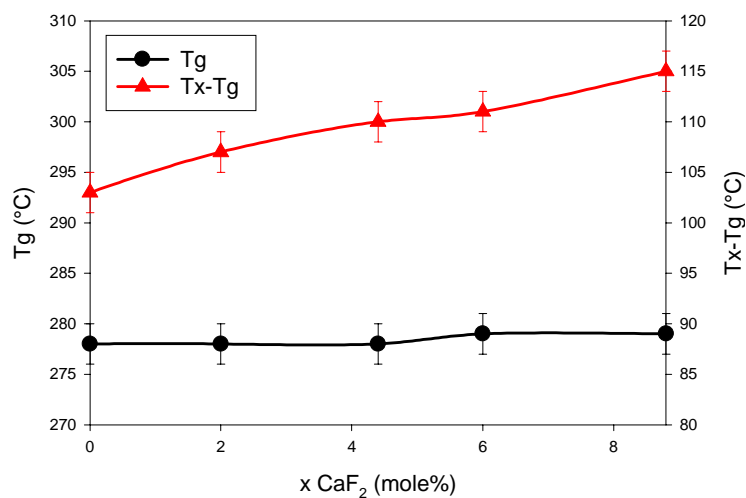


Figure 2-12 :
évolution des températures caractéristiques en fonction
du taux de substitution BaF₂/CaF₂ sur le verre PIG0

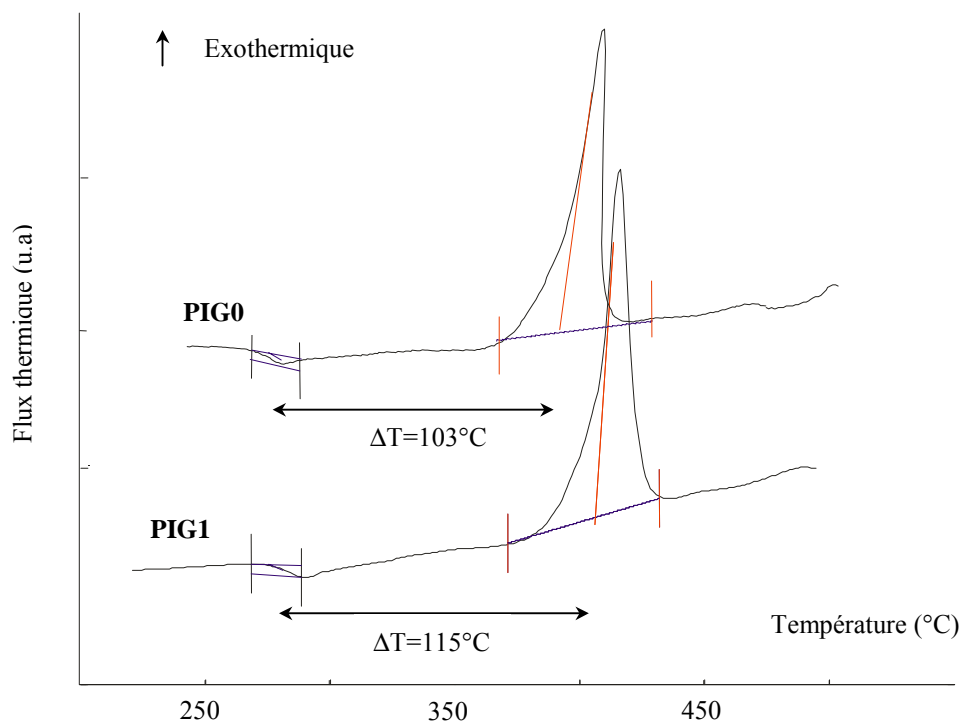


Figure 2-13 :
courbes d'analyse thermique DSC des verres PIG0 et PIG1
(les courbes sont décalées pour plus de lisibilité)

3.1.4. Substitution formateur/formateur sur le verre PIG1

Les substitutions $\text{GaF}_3/\text{InF}_3$ et GaF_3/YF_3 s'étant révélées inefficaces sur le verre PIG0, nous avons considéré qu'il en serait de même pour le verre PIG1. Les substitutions sont effectuées entre InF_3 et GdF_3 , ce dernier composé ayant pour effet d'augmenter fortement la T_g des verres comme l'ont montré les verres $\text{BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-GdF}_3$ synthétisés à Rennes dans le cadre du programme GEANT [13] ; un verre composé de 20 % de GdF_3 possède une T_g de 312°C . Les différentes températures caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2-8.

Tableau 2-8 :
données thermiques des échantillons après substitution sur PIG1

x	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_x ($^\circ\text{C}$)	$\Delta T = T_x - T_g$	ΔH_x ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
<i>Substitution $\text{InF}_3 / \text{GdF}_3$ (17.5-x) $\text{InF}_3 - (0+x)$ GdF_3</i>				
0	279	394	115	98
5	290	400	110	92
10	299	400	101	90
15	Le verre cristallise			

Comme le montre la Figure 2-14, l'incorporation de GdF_3 par substitution sur InF_3 provoque comme prévu une forte augmentation de la T_g mais n'a pas le même effet sur la T_x ; le verre est donc déstabilisé. De plus le verre cristallise à partir d'un taux de substitution de 15 mole% en GdF_3 .

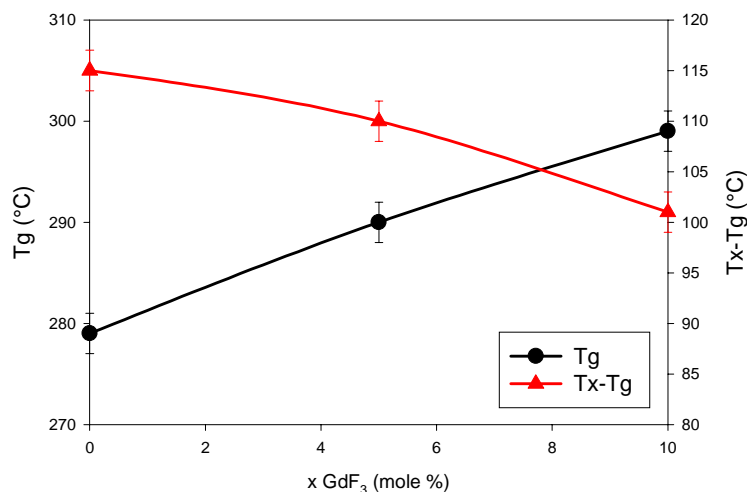


Figure 2-14 :
évolution des températures caractéristiques en fonction du taux de substitution InF_3/GdF_3 sur le verre PIG1

3.1.5. Substitution formateur/modificateur sur le verre PIG1

Les substitutions ont été effectuées entre ZnF_2 et CaF_2 ; les différentes températures caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2-9.

Tableau 2-9 :
données thermiques des échantillons après substitution sur PIG1

x	T _g (°C)	T _x (°C)	$\Delta T = T_x - T_g$	ΔH_x (J.g ⁻¹)
<i>Substitution ZnF_2 / CaF_2 (14.7 - x) ZnF₂ - (8.8+x) CaF₂ mole%</i>				
-8.8		Le verre cristallise		
-4	280	393	113	97
0	279	394	115	98
4	290	366	76	94

L'ajout de CaF_2 par rapport à PIG1 provoque une légère augmentation de la T_g , mais une diminution importante de la T_x (Figure 2-15) ; le verre est donc déstabilisé. Aucune autre composition n'a donc été testée. Quant à l'ajout de ZnF_2 , on n'observe aucune différence pour $x = 4$ mol% mais pour un taux plus élevé, c'est à dire la substitution totale de CaF_2 , l'échantillon cristallise entièrement.

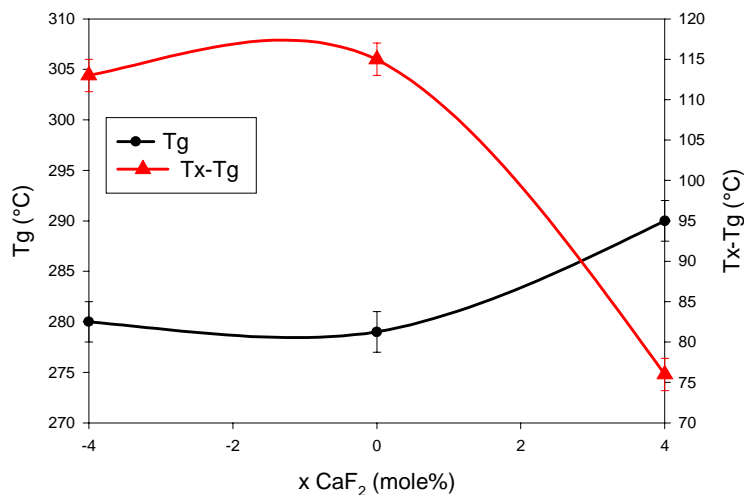


Figure 2-15 :
évolution des températures caractéristiques en fonction
du taux de substitution ZnF₂/CaF₂ sur le verre PIG1

3.1.6. Substitution modificateur / modificateur sur le verre PIG1

Les substitutions ont été effectuées entre PbF₂ et BaF₂ puis entre CaF₂ et PbF₂ toujours pour augmenter l'indice de réfraction. Nous avons également testé l'influence de l'ajout de CdF₂ en le substituant à CaF₂. Les différentes températures caractéristiques sont représentées dans le Tableau 2-10.

➤ Substitution PbF₂ / BaF₂

La T_g augmente linéairement avec la diminution du pourcentage de PbF₂, de manière symétrique au cas de la substitution BaF₂/PbF₂ dans le verre PIG0. L'écart T_x-T_g diminue par rapport à la composition PIG1 (Figure 2-16). Ce résultat confirme que le fluorure de barium déstabilise les verres PIG.

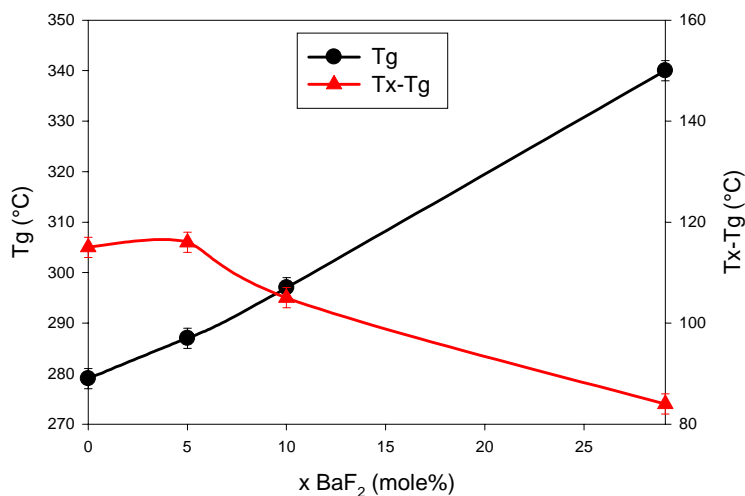


Figure 2-16 :
évolution des températures caractéristiques en fonction
du taux de substitution PbF₂/BaF₂ sur le verre PIG1

Tableau 2-10 :
données thermiques des échantillons après substitution sur PIG1

x	Tg (°C)	Tx (°C)	$\Delta T = T_x - T_g$	ΔH_x (J.g ⁻¹)
<i>Substitution PbF₂ / BaF₂</i> <i>(29.1-x) PbF₂ - (0+x) BaF₂</i>				
0	279	394	115	98
5	287	403	116	105
10	297	402	105	98
29.1	340	424	84	90
<i>Substitution CaF₂ / PbF₂</i> <i>(8.8-x) CaF₂- (29.1+x) PbF₂</i>				
-29.1				Cristallisé
-4	282	388	106	86
-2	281	393	112	90
0	279	394	115	98
2	273	383	110	92
3	270	375	105	77
4	271	369	98	84
5	264	378	114	62
7	264	370	106	77
8.8	261	371	110	77
<i>Substitution CaF₂ / CdF₂</i> <i>(8.8-x) CaF₂- (0+x) CdF₂</i>				
8.8	267	402	135	74

➤ Substitution PbF₂ / CaF₂

De nombreuses substitutions ont été effectuées entre ces deux constituants. On remarque à nouveau une diminution de la Tg avec le pourcentage de PbF₂. L'écart ΔT diminue légèrement lorsque l'on ajoute CaF₂ par rapport à la composition PIG1 (Figure 2-17). Quand on ajoute PbF₂, le ΔT diminue jusqu'à x = 4 mole% puis augmente brusquement pour x = 5 mole% pour ensuite diminuer à nouveau. La composition x = 5 mole% est également remarquable au niveau de l'enthalpie de cristallisation puisqu'elle possède la valeur la plus faible de toute la série de verres étudiés. Ce résultat est confirmé par un pic de cristallisation beaucoup plus étalé que pour le verre PIG1, signe d'une stabilité accrue (Figure 2-18).

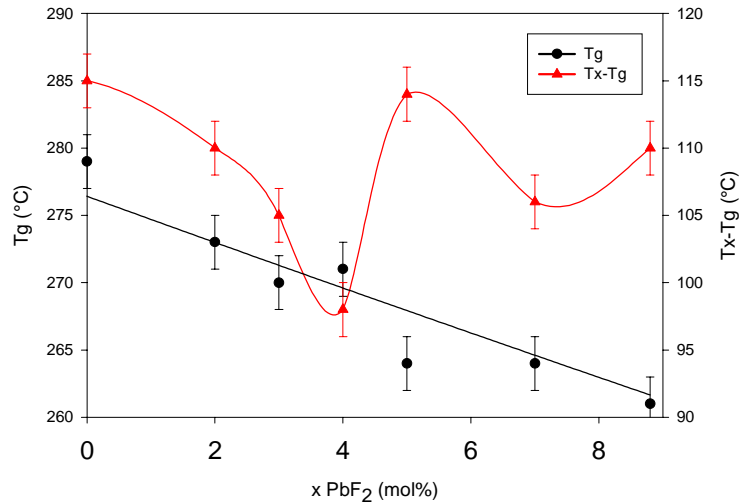


Figure 2-17 :
 évolution des températures caractéristiques en fonction
 du taux de substitution CaF₂/PbF₂ sur le verre PIG1

Cette nouvelle composition appelée PIG2 semble donc très intéressante car elle possède une T_g et un ΔT quasi identiques au verre PIG1, une teneur en plomb plus importante (34 mole %) et a priori une vitesse de cristallisation plus faible.

PIG2: 34,1 PbF₂- 17,5 InF₃ - 21,5 GaF₃ - 14,7 ZnF₂ - 3,8 CaF₂
 4,8 YF₃- 1,9 AlF₃- 1,7 SrF₂
 T_g = 264°C T_x = 378°C ΔT = 114°C

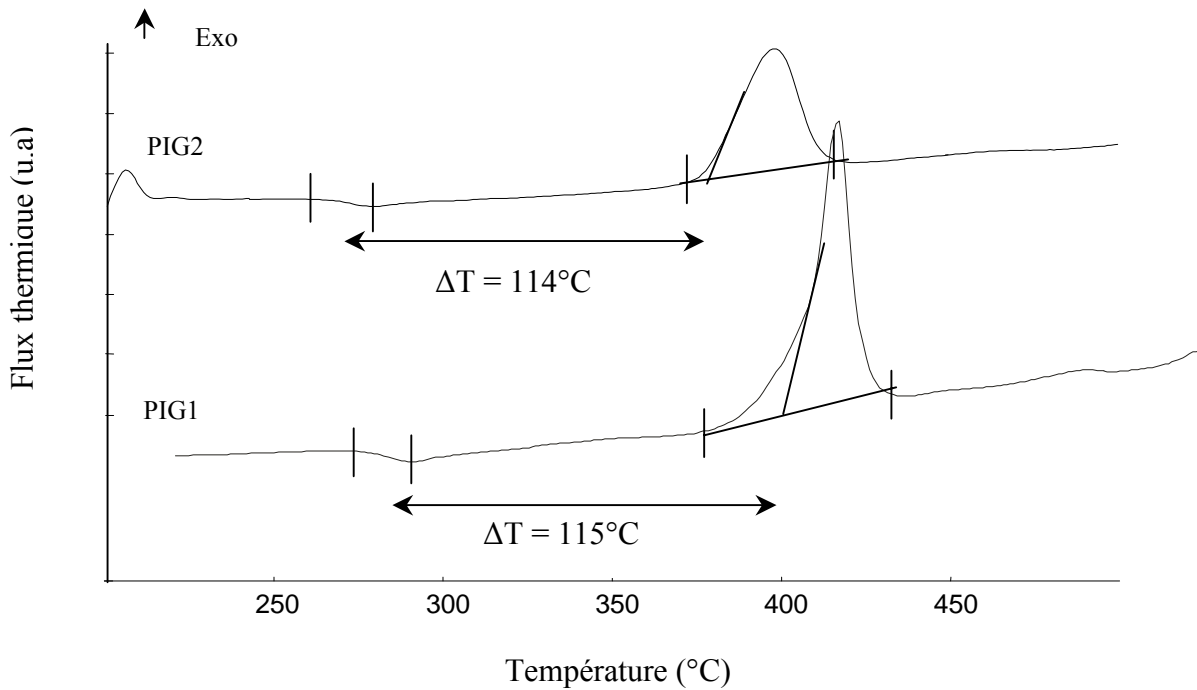


Figure 2-18 :
 courbes d'analyse thermique DSC des verres PIG1 et PIG2

➤ Substitution CaF₂ / CdF₂

La substitution totale de CaF₂ par CdF₂ permet d'augmenter de manière significative le ΔT=135°C mais est sans effet sur la T_g. De plus, l'enthalpie de cristallisation augmente pour le verre PIG2 substitué.

3.1.7. Substitution formateur / formateur et ajout de formateur sur PIG2

Les substitutions ont été effectuées entre InF₃ et GaF₃, puis nous avons testé l'influence de l'ajout de GdF₃ dans le but d'augmenter la T_g. HfF₄ a également été additionné, son caractère stabilisant ayant été démontré dans des verres de compositions proches des PIG [14]. Les différentes températures caractéristiques sont représentées dans le Tableau 2-11.

Tableau 2-11 :
données thermiques des échantillons après substitution sur PIG2

x	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT = T _x - T _g	ΔH _x (J.g ⁻¹)
<i>Substitution InF₃ / GaF₃</i> <i>(17.5 - x) InF₃ - (21.5+x) GaF₃ mole%</i>				
-5	260	374	114	61
0	264	378	114	62
2	269	387	118	80
5	274	395	121	84
7	280	397	117	82
<i>Substitution InF₃ / GdF₃</i> <i>(17.5 - x) InF₃ - (0+x) GdF₃ mole%</i>				
0	264	378	114	61
3	273	404	131	69
5	278	398	120	79
8	286	372	86	69
<i>Ajout de HfF₄</i> <i>(0+x) HfF₄ mole%</i>				
0	264	378	114	61
3	267	387	121	81
5	266	380	114	66
8	266	393	127	73

➤ Substitution InF_3 / GaF_3 sur les verres PIG2

Comme pour la composition PIG0, on constate sur la Figure 2-19 une augmentation constante de la T_g avec le taux de GaF_3 , la différence ΔT varie de manière peu significative mais implique une forte augmentation de l'enthalpie de cristallisation.

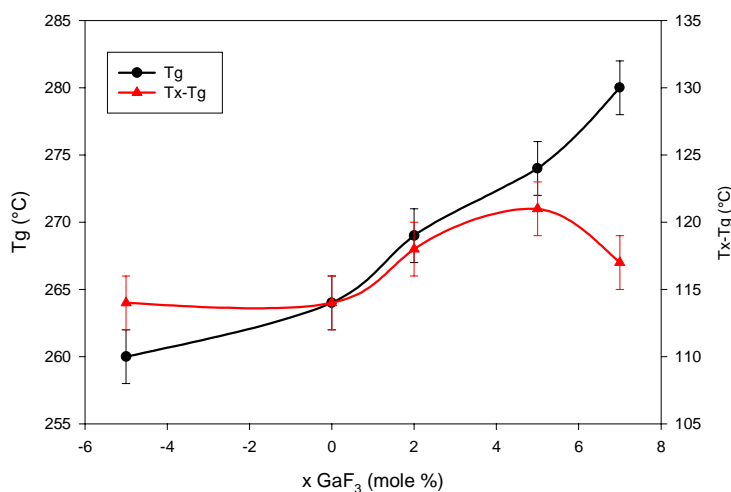


Figure 2-19 :
évolution des températures caractéristiques en fonction du taux de substitution $\text{InF}_3/\text{GaF}_3$ sur le verre PIG2

➤ Substitution InF_3 / GdF_3 sur les verres PIG2

La substitution de InF_3 par GdF_3 permet d'augmenter la T_g d'environ 20°C. Pour $x = 3\%$, on note un accroissement important de ΔT et une légère augmentation de ΔH_X . Par contre le verre est déstabilisé au-delà de 3% (Figure 2-20).

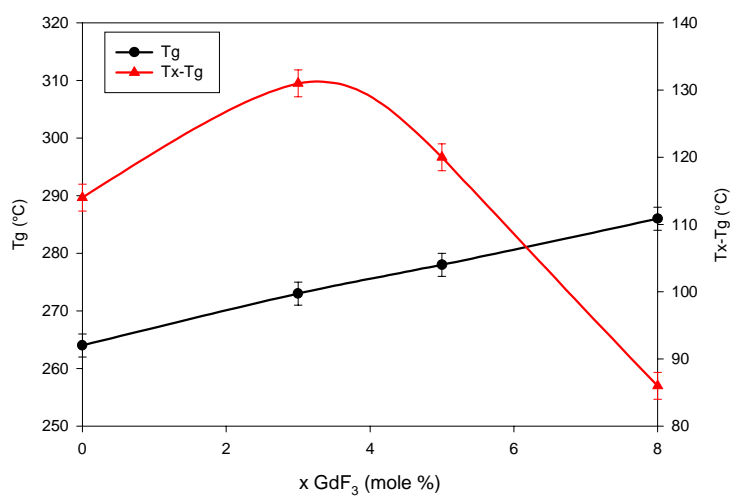


Figure 2-20 :
évolution des températures caractéristiques en fonction du taux de substitution $\text{InF}_3/\text{GdF}_3$ sur le verre PIG2

➤ Ajout de HfF_4 sur les verres PIG_2

L'ajout de HfF_4 en forte proportion (8 mole%) améliore la stabilité du verre mais encore une fois la T_g ne varie pas ou peu (Figure 2-21). Les pics de cristallisation ont tendance à s'élargir avec un effet maximal pour 5 mole% HfF_4 (Figure 2-22).

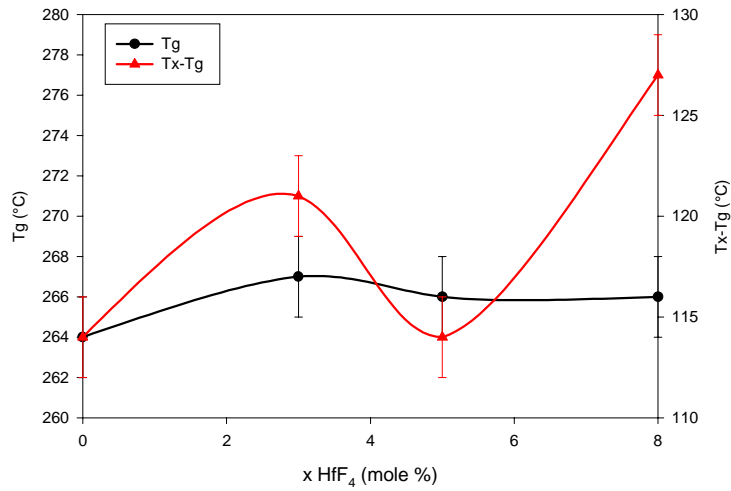


Figure 2-21 :
évolution des températures caractéristiques en fonction du taux de HfF_4 ajouté sur le verre PIG_2

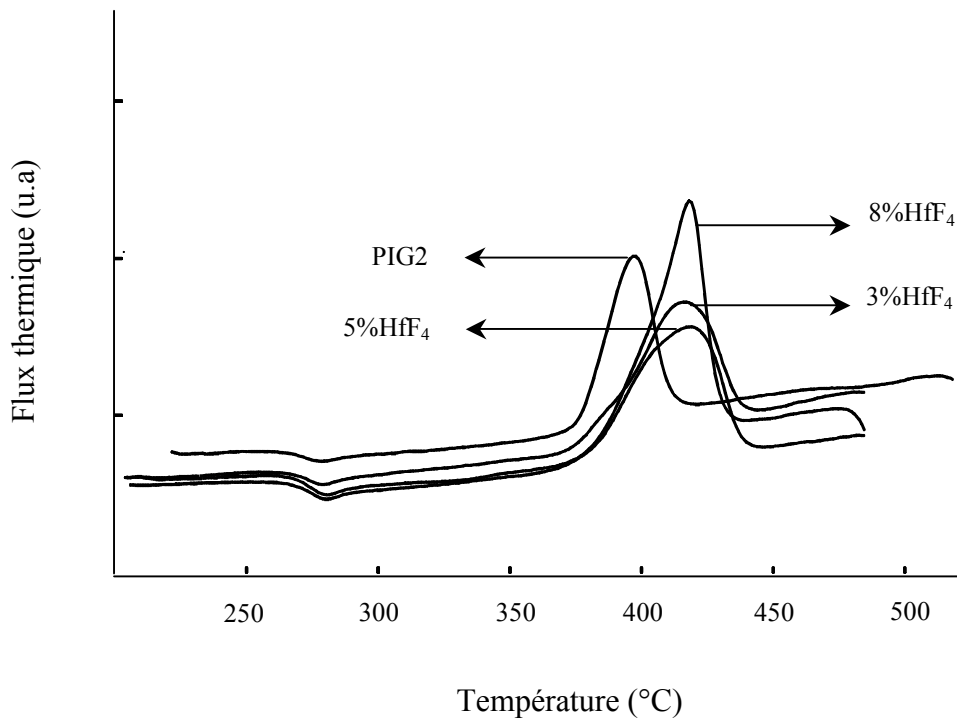


Figure 2-22 :
courbes d'analyse thermique DSC des verres PIG_2 avec ajout de HfF_4

Bien que ce type de composition semble encore plus stable que PIG2, la synthèse sous forme de barreaux de 15g a posé des problèmes de forte cristallisation, sans doute liés à la pureté de HfF₄.

3.1.8. Bilan des substitutions

Au cours des différentes substitutions effectuées, nous avons pu mettre en évidence le caractère déstabilisant de BaF₂ sur les compositions PIG. La substitution totale de BaF₂ dans le verre PIG0 par CaF₂ a permis de stabiliser le verre de façon importante. De plus on peut noter l'influence importante de PbF₂ sur la rigidité du réseau. En effet, l'augmentation du taux de PbF₂ entraîne une diminution linéaire de la T_g du fait des énergies de liaison Pb-F plus faibles que Ba-F et Ca-F.

L'incorporation de GdF₃ a permis, comme pour les verres préparés par le LVC dans le cadre du projet GEANT, d'augmenter la T_g d'une vingtaine de degrés sans déstabiliser le verre. Il sera donc possible d'ajuster la T_g afin d'être en meilleur accord avec le verre de gaine de la préforme.

Les compositions PIG font donc partie des verres de fluorures stables avec des taux de PbF₂ importants. Le Tableau 2-12 rassemble les différentes caractéristiques thermiques de ces verres comparées aux verres à fort indice de réfraction donnés dans la littérature [14-15].

Tableau 2-12 :
caractéristiques thermiques des verres de fluorures à forte teneur en plomb

Composition	x PbF ₂ (mole %)	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT = T _x -T _g	ΔH _x (J.g ⁻¹)
PIG0	29	278	381	103	70
PIG1	29	279	394	115	98
PIG2	34	264	378	114	62
ZBLAYLP10[15]*	10	275	367	92	85
ZBLAYLP15[15]*	15	262	352	90	78
NTT38[14]*	38	269	375	106	65

*Composition de ZBLAYLP_x : 56ZrF₄-(29-x)BaF₂-3,5LaF₃-2YF₃-2,5AlF₃-7LiF-xPbF₂
de NTT38 : 38PbF₂-13InF₃-16ZnF₂-4YF₃-25GaF₃-4LaF₃

A la vue des ΔT, les compositions PIG semblent plus stables que les compositions ZBLAYLP10 et 15. PIG1 et PIG2 possèdent également un ΔT plus important que le verre NTT38. La comparaison de la forme des pics de cristallisation (Figure 2-23) confirme la bonne stabilité thermique des verres PIG.

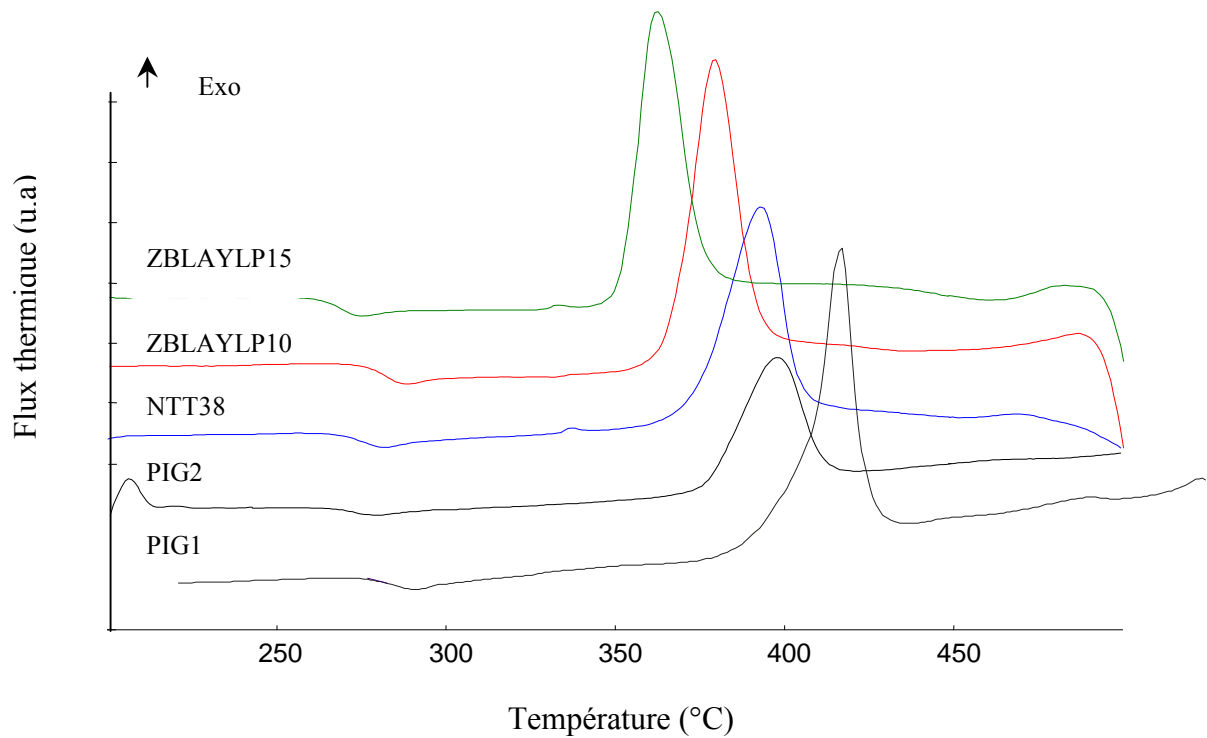


Figure 2-23 :
courbes d'analyse thermique DSC des verres
à forte teneur en plomb

3.2 Caractérisation physique des verres PIG

Les propriétés optiques et la viscosité des verres PIG0, PIG1 et PIG2 ont été mesurées. Ces résultats seront comparés avec ceux d'autres verres à forte teneur en PbF_2 déjà connus afin de discuter des potentialités des verres PIG pour la réalisation de fibres optiques à forte ouverture numérique.

3.2.1. Indice de réfraction et densité

En vue de la préparation de préformes double indice, il est nécessaire de connaître les indices de réfraction des verres afin de prévoir les ouvertures numériques des futures fibres, ainsi que le diamètre de cœur minimal pour obtenir une fibre monomode (cf chapitre 1).

Les indices de réfraction ont été mesurés à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. Quant aux mesures de densité, elles ont été effectuées avec un pycnomètre Accupyc 1330. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2-13.

On observe bien une augmentation de l'indice de réfraction de PIG2 par rapport à PIG1 avec l'accroissement du pourcentage de plomb.

La baisse de la densité pour PIG1 par rapport à PIG0 et PIG2 est directement liée à sa masse molaire plus faible, due à la substitution de BaF_2 par CaF_2 . On remarque la stabilité du nombre d'ions par unité de volume et donc de la compacité du réseau vitreux pour les trois verres PIG.

*Tableau 2-13 :
propriétés physiques des principaux verres*

	n_D	M (g.mol ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	N (ion.cm ⁻³)
PIG0	1,568	169,97	5,84	$7,15 \times 10^{22}$
PIG1	1,564	161,44	5,56	$7,17 \times 10^{22}$
PIG2	1,582	169,80	5,88	$7,21 \times 10^{22}$
PZG	1,577	163,14	5,85	$7,37 \times 10^{22}$
PBI	1,547	181,34	5,70	$6,69 \times 10^{22}$
NTT38 [14]	1,602	177,40	6.20	$7,28 \times 10^{22}$
ZBLALP10[15]	1,538	164,63	4.86	$6,33 \times 10^{22}$
ZBLALP15[15]	1,549	168,66	5.00	$6,37 \times 10^{22}$
ZBLAYN	1,496	-	4.37	-

3.2.2. Mesures de viscosité

Avant d'effectuer les tests de fibrage, il est nécessaire de connaître le comportement visqueux des verres PIG en fonction de la température. Pour la préparation d'une préforme double indice, le verre de cœur et le verre de gaine doivent présenter des courbes de viscosité assez proches (dans l'intervalle 10^5 - 10^6 poises où le fibrage a lieu) ainsi que des coefficients de dilatation voisins.

Le fibrage des préformes cœur/gaine nécessite que les viscosités des deux types de verre soient proches à la température de fibrage. Il faut de plus que la viscosité du verre de cœur soit légèrement inférieure à celle du verre de gaine. On peut considérer en première approximation une différence de Tg entre le verre de cœur et le verre de gaine d'au plus 10-15°C, cette limite étant plus ou moins floue compte tenu du gradient de température entre le cœur et la gaine.

La Figure 2-23 rassemble les courbes de viscosité des verres PIG et ZBLAYN ; elles ont été enregistrées à l'aide d'un viscosimètre à plateaux parallèles Rheotronic sur la gamme de température 50 – 370°C et pour une vitesse de montée en température de 2°C.min⁻¹.

Les verres fluorés présentent en général une forte variation de la viscosité avec la température, en comparaison de la silice. La dépendance température-viscosité est non-arrhénienne, elle a la forme d'une équation de Cohen-Grest telle que :

$$\text{Log } \eta = A + \frac{2B}{(T - T_0) + [(T - T_0)^2 + 4CT]^{1/2}}$$

avec A, B, C et T₀ des constantes.

Dans l'intervalle de température 600-630K, on peut considérer que la viscosité suit une loi de type arrhénienne telle que :

$$\eta = K \exp\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

En représentant $\text{Log } \eta = f(1/T)$ dans le domaine de température considéré, la variation est quasi linéaire (Figure 2-24) ; la pente donne l'énergie d'activation ΔH^* associée à l'écoulement visqueux. On constate des valeurs très proches pour tous les verres fluorés, supérieures à la silice (Tableau 1-14). De plus, en comparant les valeurs de T_g obtenues par DSC aux valeurs estimées à partir des courbes de viscosité (à 10^{12} poise), on voit que celles-ci sont très proches (Tableau 2-14).

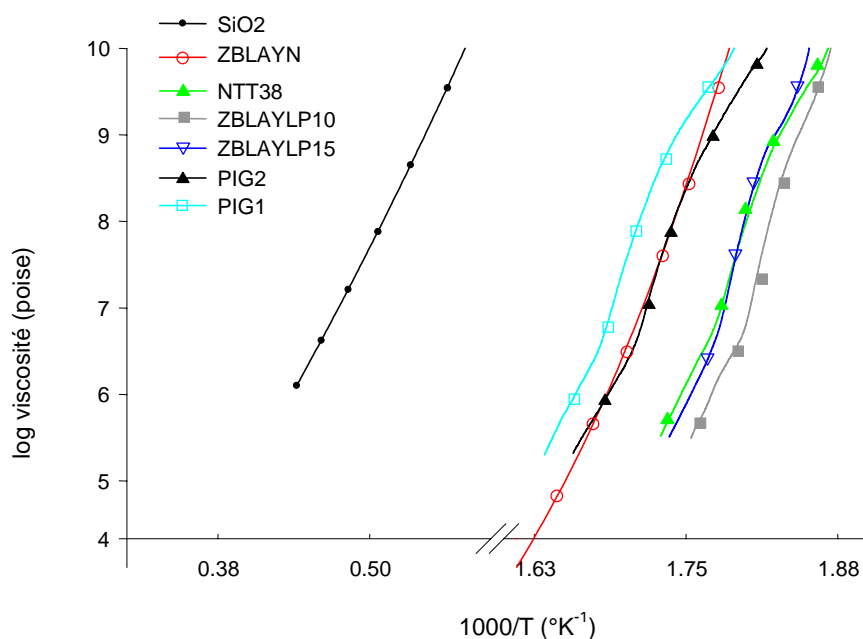


Figure 2-24 :
évolution de la viscosité η en fonction de $1/T$

Tableau 2-14 :
données thermiques pour les verres PIG déduites des courbes de viscosité

	T_g (°C) DSC	T_x (°C)	T_g (°C) d'après viscosité	ΔH^* (kJ.mol ⁻¹)
PIG1	279	394	279	755
PIG2	264	378	269	620
ZBLAYN	267	-	?	660
SiO ₂				520

Les positions relatives des courbes $\log \eta = f(T)$ (Figure 2-25) est cohérent pour FIG1 et FIG2 avec les valeurs de T_g elle peut par contre paraître surprenante pour le verre NTT38 par rapport à FIG1 et FIG2. Cependant la cinétique de cristallisation est supérieure pour NTT38, cohérent avec une probabilité de réorganisation plus élevée du faite de la viscosité plus faible.

Les comportements visqueux des verres FIG et ZBLAYN sont très proches, voire quasi identiques pour le verre FIG2 ce qui prouve la très bonne compatibilité de ces verres en vue du fibrage d'une préforme FIG1-ZBLAYN ou FIG2-ZBLAYN a priori plus favorable.

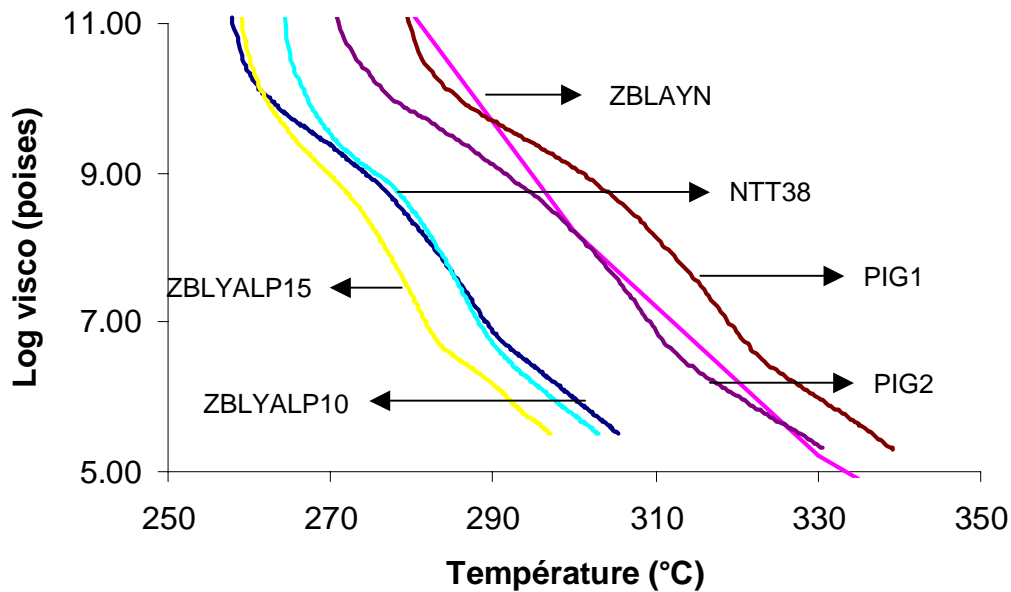


Figure 2-25 :
courbes de viscosité des verres de cœur FIG, NTT38, ZBLYALP10-15
et du verre de gaine ZBLAYN.

3.2.3. Fenêtre de transmission infrarouge

La transmission infrarouge est une caractéristique physique essentielle pour les verres. Les spectres des verres PZG, PBI, PIG (PIG1 et PIG2 étant identiques) et ZBLAN sont présentés sur la Figure 2-26.

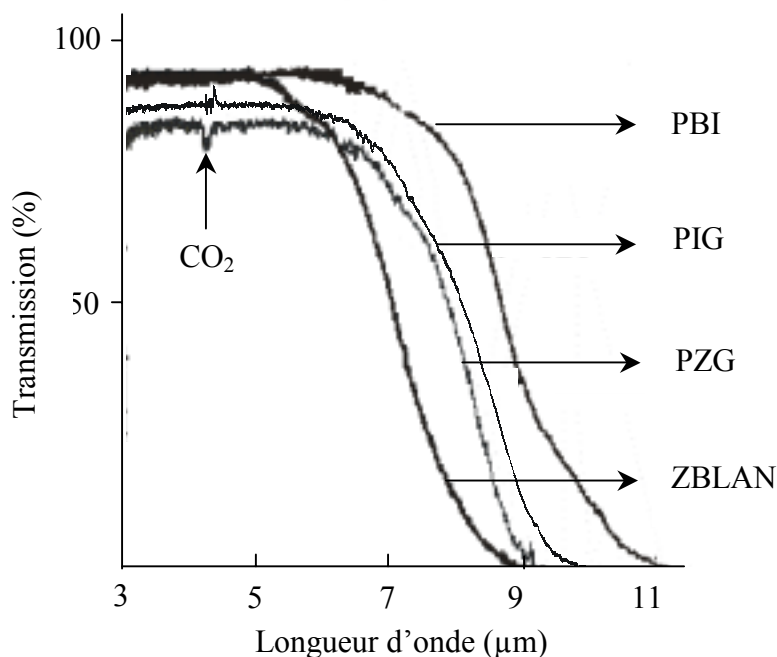


Figure 2-26 :
spectres de transmission Infrarouge des verres PIG, PZG , PBI et ZBLAN

Les maxima de transmission se situent entre 80 et 90 %, ils sont inférieurs pour les verres PIG et PZG. La coupure infra-rouge due aux absorptions multiphonon est intermédiaire entre les verres PZG et PBI ; l'énergie de phonon $h\omega$ associée aux vibrations In-F et Ga-F vaut 540 cm^{-1} pour les verres PIG1 et PIG2.

3.2.4. Analyse par EDX des échantillons PIG

Afin de préparer des échantillons de bonne qualité, il est important de chauffer fortement (900°C) et assez longtemps le mélange de poudre. Les verres PIG étant constitués d'éléments volatils comme le fluorure de gallium GaF_3 il est important de comparer la composition théorique de nos échantillons déterminée à partir de la pesée et la composition réelle.

L'analyse EDX permet de remonter à la composition de l'échantillon étudié. Le Tableau 2-15 représente les compositions théoriques et observées pour un échantillon de composition PIG2.

*Tableau 2-15 :
résultats de l'analyse EDX du verre PIG2 en pourcentage atomique*

	%F	%Pb	%Zn	%Ga	%Ca	%In	%Al	%Y	%Sr
composition expérimentale	72.8	9.1	3.5	6.7	1.8	3.8	0.1	1.6	0.6
composition théorique	70.3	9.7	4.9	5.4	2.9	4.4	0.5	1.2	0.6

Les résultats d'analyse sont assez cohérents avec les compositions théoriques sachant qu'une erreur de 2 % est possible sur l'analyse.

3.3 Etude de la recristallisation des verres PIG

La réalisation de composants optiques de bonne qualité nécessite un matériau de départ exempt de cristallites. Une bonne connaissance des phénomènes de cristallisation est donc nécessaire.

Une étude par analyse thermique nous a tout d'abord permis de déterminer les paramètres cinétiques du processus de cristallisation. Le suivi de la recristallisation du verre par thermodiffraction X a ensuite permis d'identifier les phases cristallisant en premier dans les verres.

3.3.1. Cinétique de cristallisation

La dévitrification d'un verre dépend de deux phénomènes : la germination (précipitation et germes ou nucléation) et la croissance des germes. La relation d'Avrami [16] qui définit la fraction x de verre recristallisé en fonction du temps t à une température T (K) donnée s'exprime par :

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (2-1)$$

avec K la constante de vitesse globale qui tient compte de la nucléation et de la croissance,
 R la constante des gaz parfaits

La constante K varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-2)$$

avec K_0 le facteur de fréquence (s^{-1})

E_a l'énergie d'activation décrivant l'ensemble des processus de recristallisation

Cette relation, strictement applicable aux expériences isothermes, a cependant été utilisée pour décrire les phénomènes non-isothermes ; on suppose alors que le taux de cristallisation est constant à la température T_p correspondant au sommet du pic de cristallisation. On détermine alors l'énergie d'activation E_a et le facteur de fréquence K_0 à partir de la relation de Kissinger [17-18] :

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = \ln\left(\frac{E_a}{RK_0}\right) + \frac{E_a}{RT_p} \quad (2-3)$$

avec α la vitesse de chauffe.

Les courbes d'analyse thermique ont été enregistrées à partir d'un appareil DSC (Differential Scanning Calorimetry) non isotherme pour plusieurs vitesses de chauffe α .

En traçant $\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right)$ en fonction de $1/T$ (Figure 2-27), on peut déterminer les valeurs de E_a et de K_0 . Les résultats sont représentés dans le Tableau 2-16.

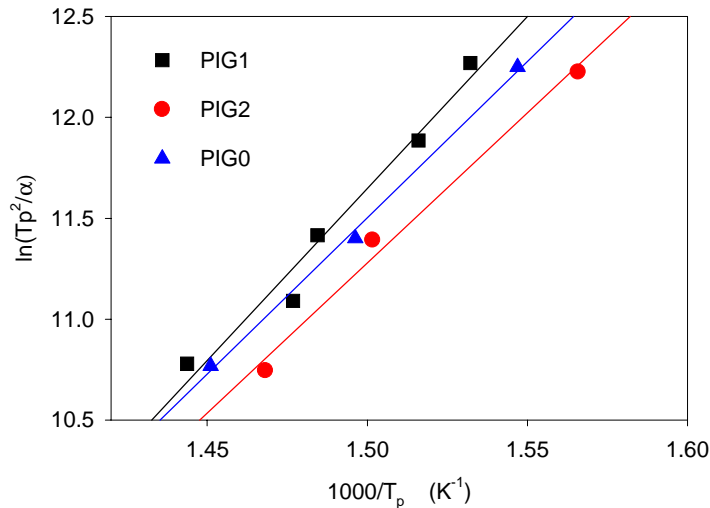


Figure 2-27 :
variation de $\ln(T_p^2/\alpha)$ en fonction de $1/T_p$ pour les verres PIG

Les compositions de type PIG ont une énergie d'activation plus faible que le verre ZBLAN, indicatif d'une bonne stabilité. Ces bons résultats doivent cependant être pondérés car le fibrage des verres PIG se fait à une température plus élevée que le verre ZBLAN : la constante de vitesse de cristallisation K est alors environ dix fois plus élevée.

Tableau 2-16 :
données sur la cinétique de cristallisation des verres PIG et des verres de référence

	E_a (kJ.mol ⁻¹)	K_0 (s ⁻¹)	T_{fibrage} (°C)	K à T_{fibrage} (s ⁻¹)	$E_a/\text{Log } K_0$
PIG0	129	$3,2 \times 10^7$	-	-	17,2
PIG1	140	$3,1 \times 10^8$	350(±10)	$5(\pm 2) \times 10^{-4}$	16,5
PIG2	124	$1,5 \times 10^7$	355(±10)	$8(\pm 3) \times 10^{-4}$	16,5
ZBLAN	196	$2,7 \times 10^{13}$	310	$0,8 \times 10^{-4}$	14,6
NTT38	154	$9,7 \times 10^9$	-	-	15,4
ZBLAYLP10	202	$1,5 \times 10^{12}$	-	-	16,6
ZBLAYLP15	266	$9,5 \times 10^{19}$	-	-	13,3

3.3.2 Etude par thermodiffractométrie

Les études par DSC des verres PIG1 et PIG2 montrent pour des températures d'environ 380°C des pics de cristallisation de formes différentes. Une étude par thermodiffraction des rayons X va permettre de déterminer quelles sont les principales phases qui cristallisent dans ces verres. On peut s'attendre lors de la recristallisation à l'apparition de phases composées majoritairement de PbF_2 , InF_3 , GaF_3 , ZnF_2 . Une étude précédente de recristallisation des verres PZG (PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3) a montré l'apparition entre 250°C et 260°C de phases cristallisées identifiées comme étant Pb_2ZnF_6 et $Pb_3Ga_2F_{12}$ [19].

Le Tableau 2-17 et la Figure 2-28 présentent les phases du quaternaire $PbF_2 - InF_3 - GaF_3 - ZnF_2$ susceptibles de se former lors de la cristallisation du verre.

Tableau 2-17 :
phases cristallisées existantes à base de $PbF_2 - InF_3 - GaF_3 - ZnF_2$

Système	Phases cristallisées
$PbF_2 - InF_3$	$Pb_5In_4F_{22}$ [20], $Pb_7In_5F_{29}$, Pb_2InF_7 , $Pb_{0.75}In_{0.25}F_2$ [21] $Pb_4In_3F_{17}$ * [22]
$PbF_2 - ZnF_2$	Pb_2ZnF_6 [23], $PbZnF_6$ [24]
$PbF_2 - GaF_3$	$Pb_5Ga_3F_{19}$ [25], $PbGaF_5$ [26], $Pb_3Ga_2F_{12}$ [26], $Pb_9Ga_2F_{24}$ [26]
$PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3$	$Pb_7ZnGa_6F_{34}$ [18]

*Synthétisé au laboratoire, phase isotype de $Pb_4Y_3F_{17}$.

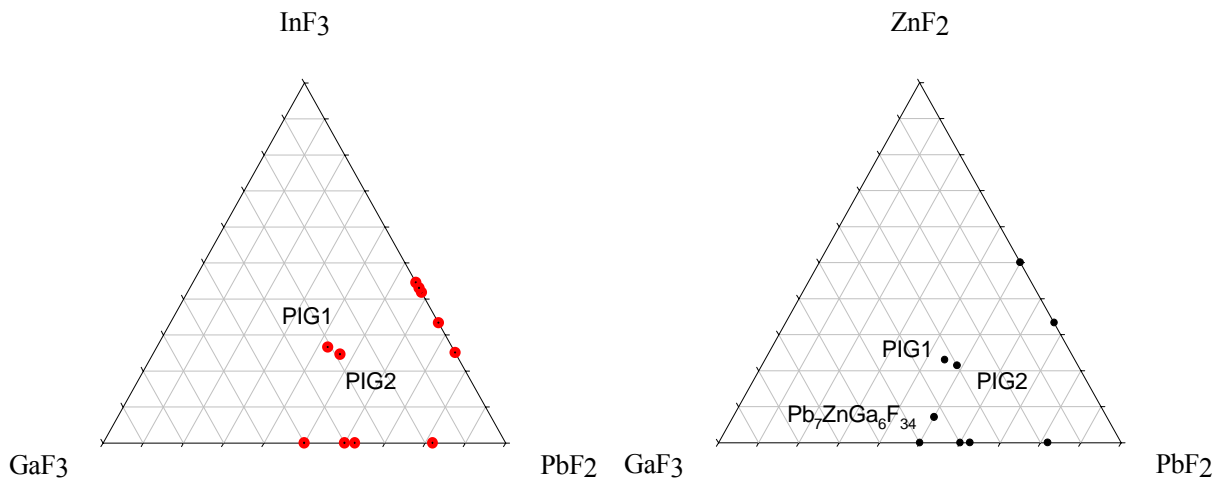


Figure 2-28 :
diagramme ternaire $PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3$ et $PbF_2 - InF_3 - GaF_3$

Les diagrammes de thermodiffraction X des verres PIG1 et PIG2 ont été enregistrés avec un appareil Siemens D5000 avec un pas de $0,029^\circ$ tous les 10s, et une rampe de montée en température de $10^\circ C / \text{min}$. La Figure 2-29 montre les thermodiffractogrammes obtenus.

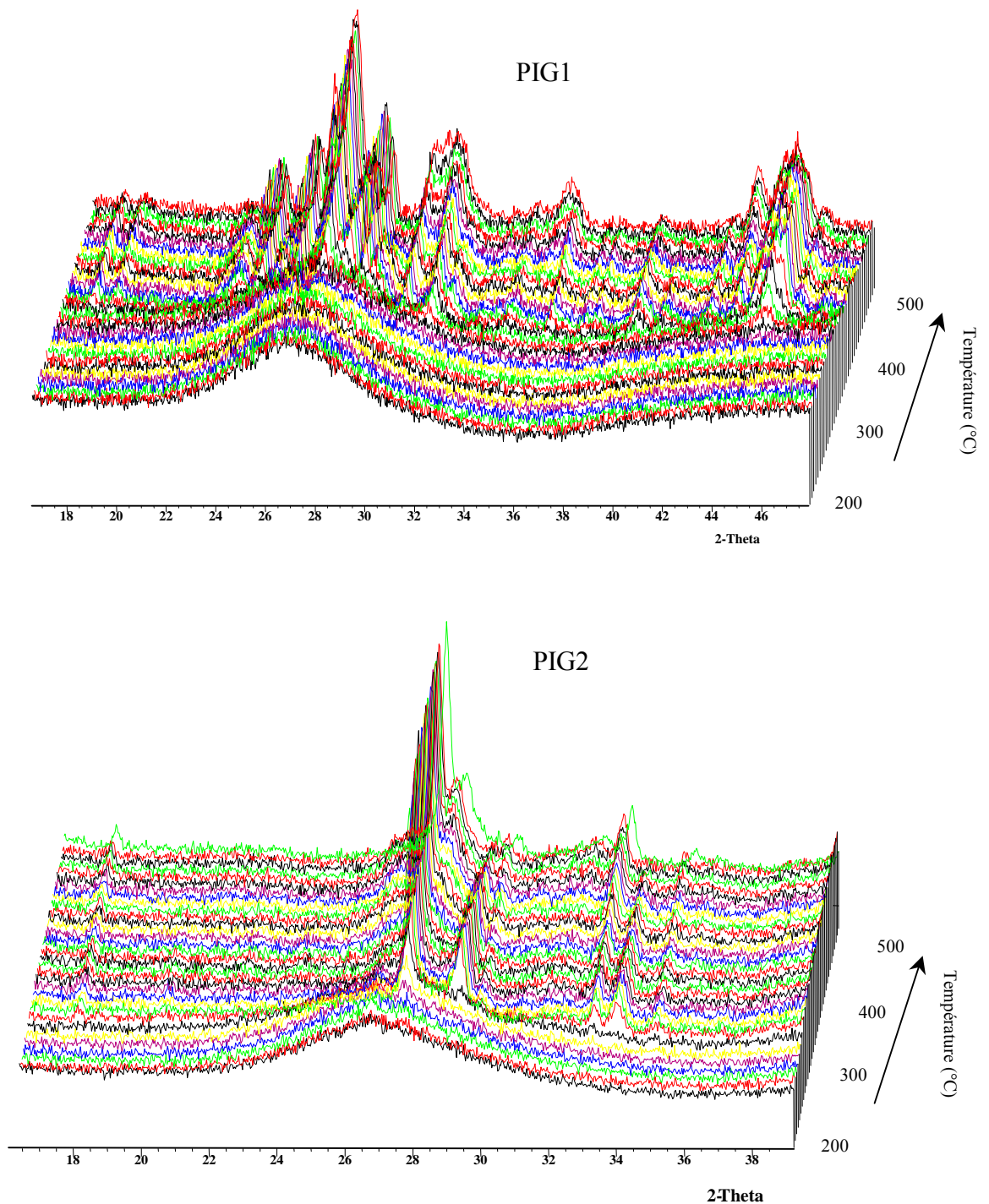


Figure 2-29 :
thermodiffractogramme X des verres PIG1 et PIG2

On peut distinguer à partir de 330°C un début de cristallisation pour les deux verres PIG1 et PIG2 :

- pour PIG1 amorce de cristallisation d'une phase $Pb_4M_3F_{17}$ avec $M = In, Y$ (Figure 2-30). Etant donné les faibles quantités de YF_3 dans le verre PIG1 (moins de 5% molaire) il semble plus probable que ce soit la phase $Pb_4In_3F_{17}$ qui cristallise.
- Pour PIG2 la phase amorçant la cristallisation n'a pu être identifiée (Figure 2-31). Elle disparaît par la suite pour des températures plus élevées.

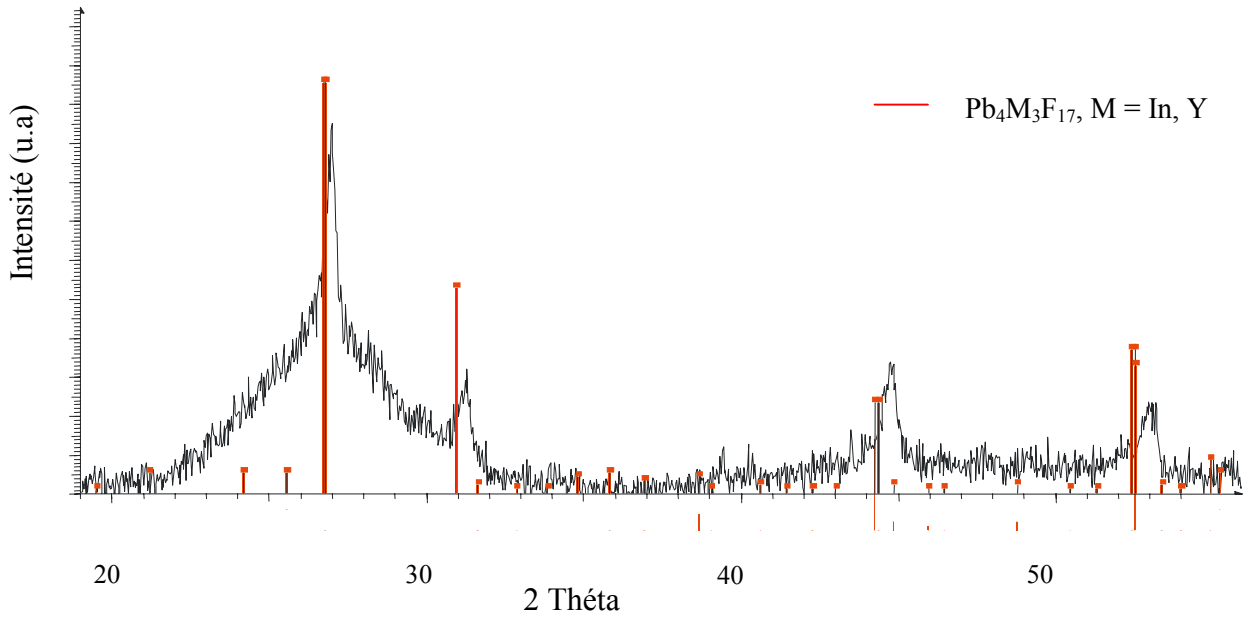


Figure 2-30 :
amorce de cristallisation de la phase $Pb_4M_3F_{17}$ pour le verre PIG1 à 330°C.

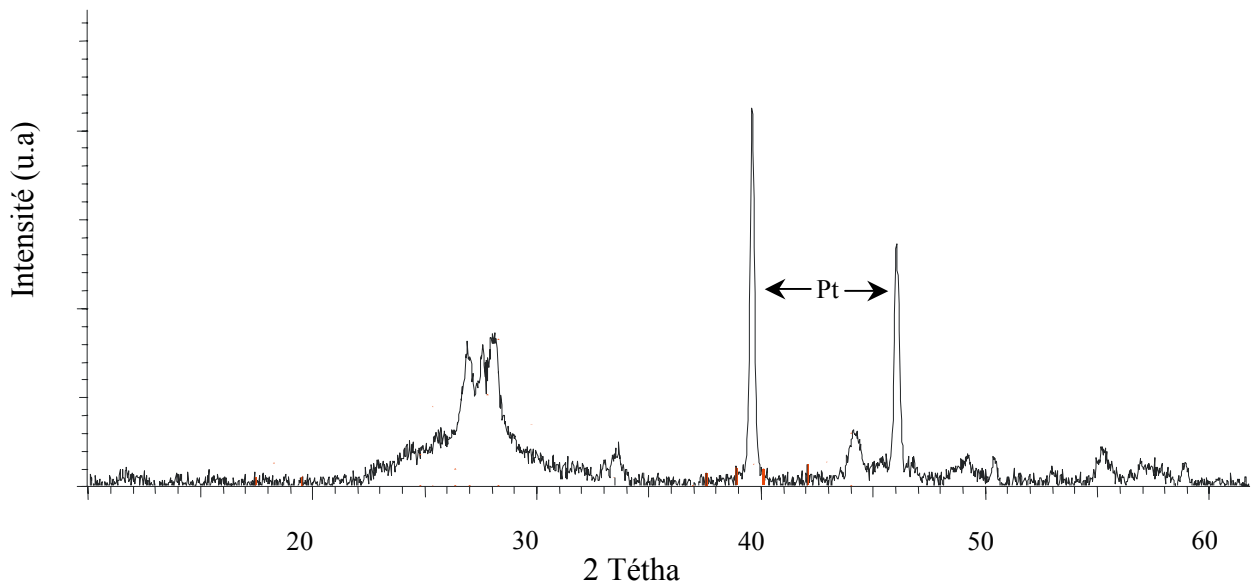


Figure 2-31 :
amorce de cristallisation pour le verre PIG2 à 330°C

En superposant les diagrammes de diffraction à une température de Tx -50°C, d'après l'intensité des pics, on remarque que la croissance des phases cristallisées est plus rapide pour le verre PIG1, en accord avec un pic de cristallisation plus étroit sur les courbes DSC (Figure 2-32).

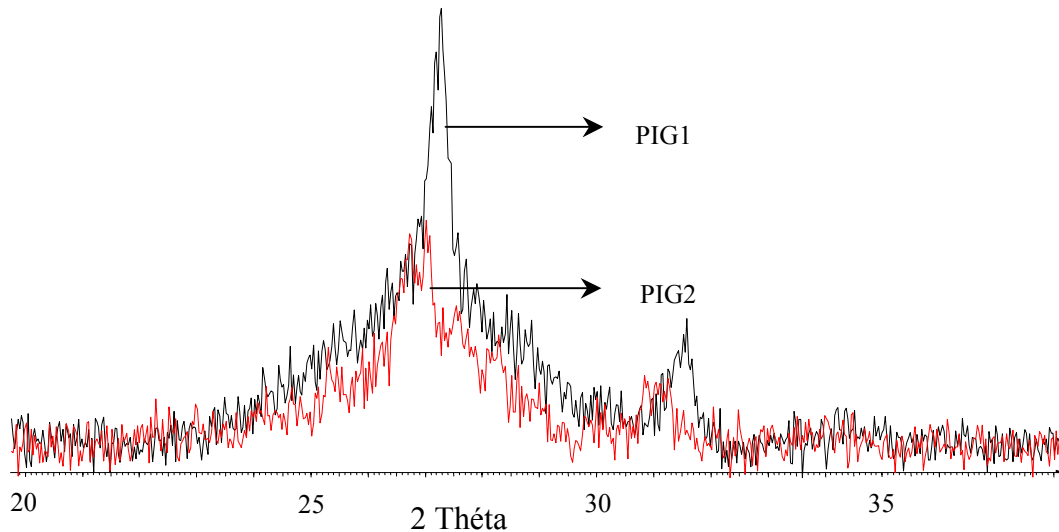


Figure 2-32 :
amorce de cristallisation des verres PIG1 et PIG2

Pour des températures plus élevées (400°C), de nouvelles phases cristallisées apparaissent. Les deux échantillons étant assez mal cristallisés à la fin de l'étude en thermodiffraction, l'identification des pics de diffraction reste difficile. C'est pourquoi deux échantillons de verre PIG1 et PIG2 ont été chauffés à 400°C dans des tubes en platine scellé durant trois jours. Les diagrammes de diffraction ont ensuite été enregistrés avec un appareil Siemens D500 avec un pas de $0,04^{\circ}.s^{-1}$.

On retrouve en fait les mêmes phases cristallisées pour les deux échantillons PIG1 et PIG2, soit $Pb_5Ga_3F_{19}$ et $Pb_4M_3F_{17}$ (Figure 2-33). Malgré tout, certains pics très larges restent non identifiés ; ils ne correspondent pas aux phases habituellement rencontrées dans les verres PZG ou PMG telles que Pb_2ZnF_6 , $PbZnF_4$ ou $Pb_7ZnGa_6F_{34}$.

Tout comme dans les verres PMG et PZG, l'étude de la recristallisation des verres PIG a montré l'apparition de phases au plomb et gallium $Pb_xGa_yF_z$, avec en plus une phase identifiée comme étant $Pb_4M_3F_{17}$ (M = Y, In).

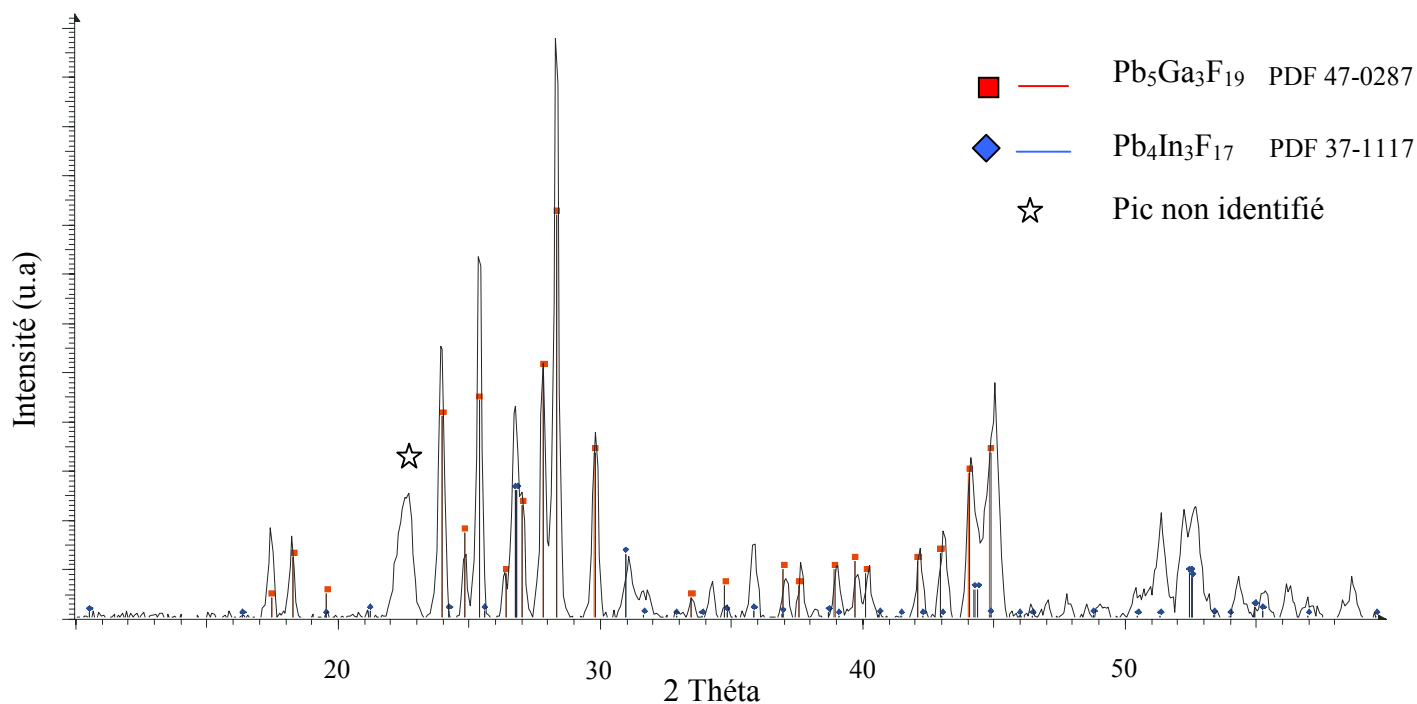


Figure 2-33 :
diagramme de diffraction X du verre PIG2 après 3 jours à 400°C

4. Conclusion

Les différentes études sur les mélanges des verres PZG, PBI ainsi que les substitutions ont permis de stabiliser de nouvelles compositions de verres nommées PIG ($\text{PbF}_2 - \text{InF}_3 - \text{GaF}_3$) à base de fluoroindate et fluorogallate, à forte teneur en plomb.

Leur bonne stabilité thermique a été démontrée et leur excellente compatibilité avec les verres ZBLAN en font de bons candidats pour l'obtention de fibres de structure cœur-gaine à forte ouverture numérique.

Leur comportement vis à vis de la cristallisation est légèrement différent des verres tels que PZG ou PMG, et certaines phases restent toujours non identifiées.

Chapitre II : Références

- [1] P.W.France, Fluoride glass optical Fibres, CRC Press Inc (1990)
- [2] M.Poulain, M.Poulain, J.Lucas, P.Brun, Mat. Res. Bull., 10, 23 (1975)
- [3] J.P.Miranday, C.Jacoboni, R.De Pape, patent PCT/FR79/07785 (1979)
- [4] J.Lucas, J.Mater.Sci. 24, 1 (1989)
- [5] J.Lucas, J. Fluorine. Chem 72 177 (1995)
- [6] J.Lucas, M.Chanthanasinh, M.Poulain, P.Brun, M.Weber, J. Non.-Cryst. Solids, 27 273 (1978)
- [7] B.Boulard, C.Jacoboni, M.Rousseau, Mater. Sci. Forum, 67-68, 405-412 (1991)
- [8] P.Baniel, thèse de doctorat, Université du Maine, (1988)
- [9] N.Auriault, thèse de doctorat, Université du Maine, (1986)
- [10] J.-L.Adam, J. Fluorine. Chem 107, 265 (2001)
- [11] J.Portier, B.Tanguy, B.Dubois, B.Tsobgny, J.J.Videau, C.R.Acad.Sci. Paris, t.306, série II, 1221-1224 (1988)
- [12] J.Lucas, *et al*, S.P.I.E, 1228, 56-59 (1990)
- [13] G.Rault, J.-L.Adam, F.Smektala, J.Lucas, J. Fluorine. Chem 110, 165-173 (2001)
- [14] K.Itoh *et al*, J.Non-Cryst.Solids, 256-257, 1-5 (1999)
- [15] K.Fujiura *et al*, Appl. Phys. Lett. 67, 21 (1995)
- [16] M.Avrami, J. Phys. Chem 9, 177 (1941)
- [17] H.E.Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand, 57, 217 (1956)
- [18] H.E.Kissinger, Anal. Chem, 29, 1702 (1957)
- [19] O.Perrot, rapport de DEA, Université du Maine (1991)
- [20] J.Ravez, *et al*, J. Solid. State. Chem., 3, 324 (1971)
- [21] S.Kacim, *et al*, Rev. Chim. Miner., 19, 199 (1982)

- [22] A.Dib, *et al*, J. Solid. State. Chem., 52, 292 (1984)
- [23] C.R.Samouel, Seances Acad. Sci. Ser C 268, 409 (1969)
- [24] Homann, *et al*, Anorg. Allg. Chem., 368, 271 (1979)
- [25] J.Ravez, *et al*, J. Appl. Phys., 70, 1331 (1991)
- [26] J.Chassing, A.Erb, C.R. Séances. Acad. Sci. Ser C, 270, 949 (1970)

Chapitre III

Amélioration des conditions de synthèse des verres

1. Introduction

Nous avons pu voir dans le chapitre 1.1 l'importance que jouent les impuretés sur la qualité optique des matériaux ainsi que les conséquences sur la transmission des verres [1]. Bien que les verres PIG soient assez stables au vu des données thermiques, la production de pièces de grande taille pose néanmoins des difficultés.

Nous avons pu montrer que ces problèmes étaient fortement liés à la qualité des produits de départ, et que sans purification préalable il nous était impossible de préparer des matériaux vitreux exempts de cristallisation.

Nous allons donc développer dans ce chapitre les différentes techniques mises en œuvre afin de purifier nos matières premières.

2. Analyse et purification des produits de départ

La synthèse des verres PIG sous forme de plaquettes de 2mm d'épaisseur et d'environ 3g n'a posé aucune difficulté. Par contre la réalisation de barreaux d'environ 15g a été beaucoup plus délicate. En effet les échantillons obtenus lors des premières synthèses étaient opaques, de couleur blanchâtre signe évident d'une cristallisation.

La qualité des produits de départ a rapidement été mise en cause. Les différentes analyses réalisées par rayons X, spectrométrie de flamme et résonance paramagnétique électronique (RPE), ont montré quelques différences avec le cahier des charges des fournisseurs.

Durant les trois années du contrat GEANT, nous avons été confrontés à de gros problèmes d'approvisionnement en fluorures de gallium et d'indium, la qualité des produits variant fortement d'un lot à l'autre ; ceci a nécessité de faire des traitements sur ces poudres.

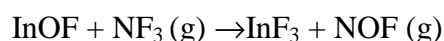
2.1. Purification de InF_3

Les barreaux synthétisés présentent un grand nombre de volutes blanchâtres qui sont dues à la présence d'espèces insolubles que l'on retrouve également sur les parois du creuset en platine après la fusion. L'analyse aux RX a permis d'identifier le résidu du creuset ; il s'agit de l'oxyfluorure d'indium InOF . Il nous est donc paru nécessaire de purifier InF_3 avant la synthèse du verre.

Un traitement de fluoration de InF_3 a été effectué avec du trifluorure d'azote NF_3 (Air liquide 99,9%) dans un tube en monel (70%Ni, 30%Cu) dans les conditions suivantes:

- débit gazeux de NF_3 : 5ml/mn
- débit du gaz porteur Ar : 20ml/mn
- température : 400°C
- durée : 4 heures

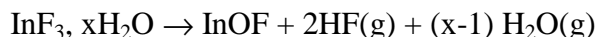
NF_3 est un agent oxydant et fluorant moins puissant que HF. Il permet de décomposer les groupes ioniques suivants ; NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et OH^- et de fluorer les oxydes et oxyfluorures [2]:



La Figure 3-1 montre les spectres RX de InF_3 avant et après traitement. On constate la disparition d'une impureté correspondant à $\text{InF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (avec $x < 3$) ; la perte de masse mesurée

est de 0,7% . On peut alors estimer le pourcentage molaire d'hydrate à au moins 2,2% dans le fluorure de départ certifié à 99,99% !.

L'oxyfluorure InOF est donc formé lors de la fusion du verre par la réaction :



Nous avons pu vérifier qu'après la fusion du mélange de composition PIG1 préparé avec InF₃ traité par NF₃, les traces de InOF sur les parois du creuset ont pratiquement disparu.

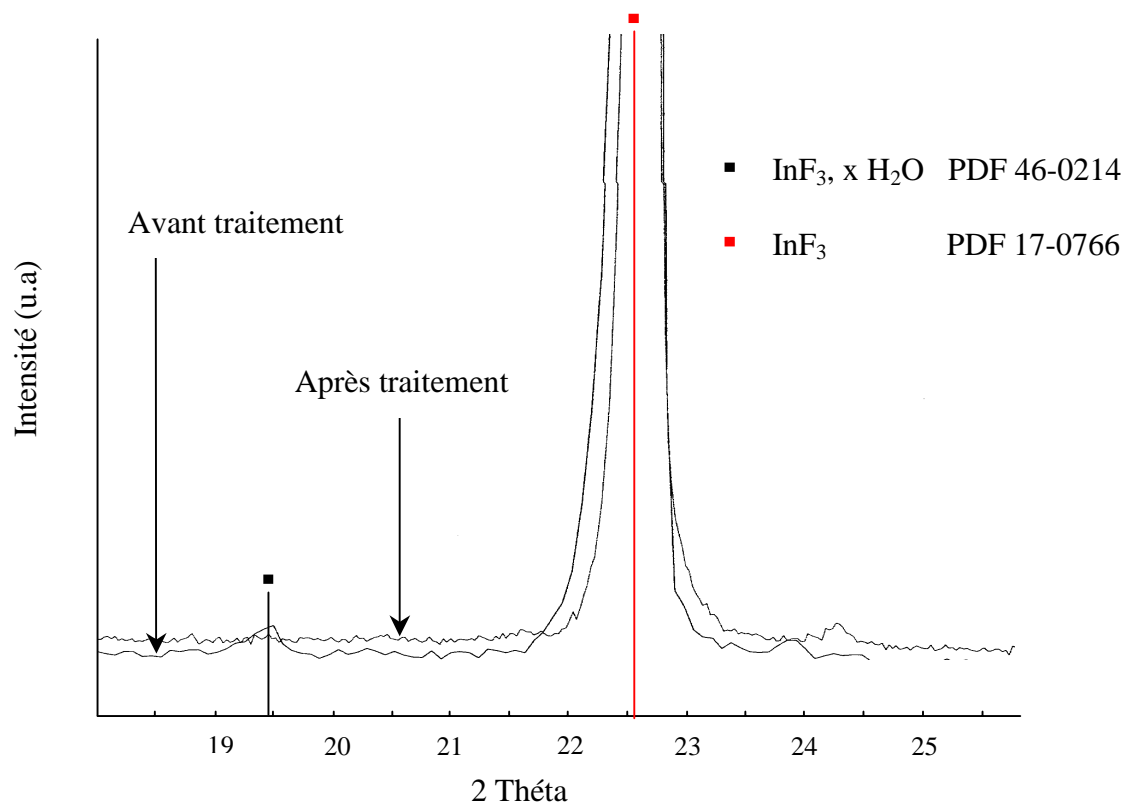


Figure 3-1 :
spectre RX de InF₃ avant et après traitement par NF₃

2.2. Purification de GaF₃

Le fluorure de gallium GaF₃ forme un hydrate très stable tout comme InF₃; sa préparation est très délicate ce qui explique que l'on ne trouve qu'un fournisseur pour ce composé. Lors de la deuxième année du contrat, les nouveaux lots de GaF₃ fournis par la société CERAC sont apparus fortement hydratés comme le montre le spectre RX sur la Figure 3-2 ; on remarque la présence d'une quantité très importante d'un hydrate GaF₃, xH₂O (phase identifiée au laboratoire au cours de la synthèse de GaF₃) ainsi que de traces de GaF₃(OH)_{0,07}.

Nous avons tout d'abord tenté une fluoration par NF₃ dans les mêmes conditions que InF₃ ; le traitement s'est révélé inefficace. Un traitement par HF qui est un agent fluorant plus puissant que NF₃, à 470°C pendant 4 heures, a permis de détruire la phase hydratée. Cependant, un traitement complémentaire de déshydratation par chauffage sous vide à 180°C pendant 48H a été nécessaire pour éliminer l'eau adsorbée sur la poudre.

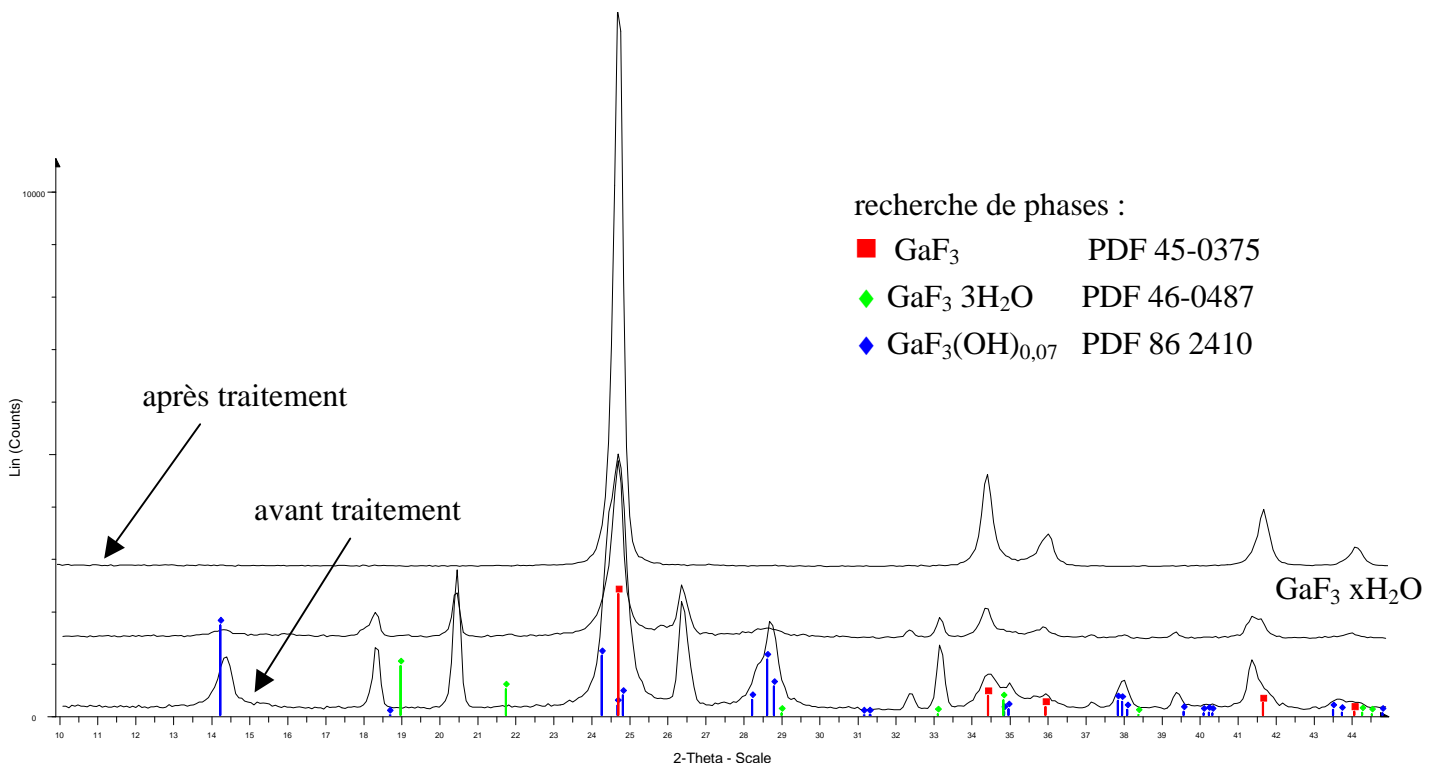


Figure 3-2 :
spectre RX d'un lot de GaF_3 hydraté avant et après traitement par HF

3. Amélioration des conditions de synthèse des verres

3.1. Affinage et coulée du verre

Les mélanges de fluorures sont portés à fusion à 900°C pendant une heure. La température d'affinage très supérieure à la température de fusion du verre assure une fusion complète de tous les fluorures et une bonne homogénéisation du liquide.

Nous avons remarqué que la température de sortie du four influait sur la qualité du verre :

- à $T > 800^\circ\text{C}$, on observe des « volutes » blanches
- à $T = 750^\circ\text{C}$, les « volutes » ont pratiquement disparu
- à $T = 700^\circ\text{C}$, le verre est totalement cristallisé.

Nous avons ainsi retenu la température de 750°C qui permet de réduire la pression de vapeur des fluorures les plus volatils (GaF_3 notamment) tout en conservant une vitesse de refroidissement suffisante.

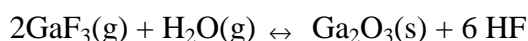
La coulée des barreaux se fait dans un moule en laiton de diamètre 6mm et de longueur 100 mm chauffé à $220\text{-}230^\circ\text{C}$.

3.2. Contrôle de l'atmosphère de la boîte à gant

La quantité d'eau dans l'atmosphère lors de la fusion et de la coulée est un paramètre critique pour les verres fluorés en général, et plus particulièrement pour les verres FIG. Les mélanges fondus contenant des proportions importantes de GaF₃ et PbF₂ sont très sensibles à l'hydrolyse. Ce comportement trouve son explication dans le fait que l'on forme très facilement des entités de type PbGaF₅ très volatils [3].

On a remarqué qu'une température de coulée trop élevée (>800°C) est néfaste à la qualité du verre qui présente des volutes ; l'hydrolyse a donc probablement lieu avec les fluorures à l'état gazeux, donc les plus volatils ; on forme alors des oxydes qui se condensent mais ne se redissolvent pas dans le bain fondu. On a en effet mis en évidence, aux rayons X, des traces de Ga₂O₃ sur les bords du creuset de coulée, qui sont, entre autres, responsables de la formation des volutes.

La Figure 3-3 montre l'estimation du taux d'hydrolyse de GaF₃ avec la température et la quantité d'eau dans la boîte à gant à partir de données thermodynamiques ; L'échelle est arbitraire, elle dépend des conditions de l'expérience (volume du creuset et/ou du four si le creuset n'est pas couvert). L'équilibre considéré pour le calcul est :



La constante d'équilibre s'exprime par :

$$K_p = \frac{P(\text{HF})^6}{P(\text{H}_2\text{O})^3 P(\text{GaF}_3)^2} = \exp\left[\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right] = \exp[-138020 - 324,14T]$$

avec $\log P(\text{GaF}_3) = -\frac{12780}{T} + 12,596$ et $P(\text{H}_2\text{O}) = \text{ppm}P(\text{H}_2\text{O}) \times 10^{-6} \text{ atm}$

On constate que pour un même taux de H₂O, le taux d'hydrolyse est multiplié par 2 quand la température passe de 750°C et 900°C.

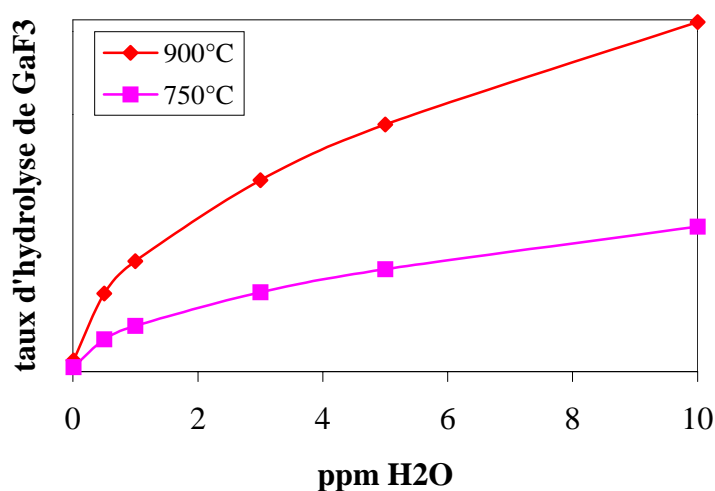
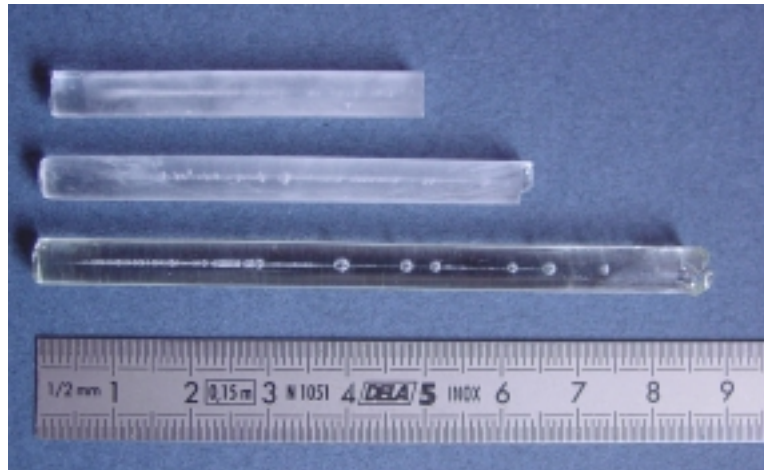


Figure 3-3 :
évolution théorique du taux d'hydrolyse de GaF₃ en fonction de la quantité d'eau à 900°C et 750°C (d'après des données thermodynamiques)

Au cours de la première année du projet GEANT, nous avons acquis une nouvelle boîte à gant possédant une atmosphère mieux contrôlée pour l'affinage du verre (%H₂O ~ 0,5ppm contre 5ppm dans l'ancienne boîte). Nous avons constaté une amélioration spectaculaire de la qualité des barreaux ; les volutes ont totalement disparu (photo 3-1) ; on peut estimer, toujours d'après la Figure 3-3, que le taux d'hydrolyse est divisé par trois.



*Photo 3-1 :
barreaux PIG : en haut, verres présentant des volutes
en bas, beau verre (+ bulles)*

3.3. Déshydratation des poudres

Il est apparu que le dégazage sous vide secondaire 12 heures à 180°C du mélange de fluorures à fondre était également nécessaire avant la fusion, afin d'éviter l'hydrolyse du fait de l'eau adsorbée sur les poudres. Nous avons noté la variation de la quantité d'eau dans la boîte à gant lors de la fusion des mélanges :

- sans déshydratation : le taux de H₂O passe de 0,5 à 4,4 ppm
- avec déshydratation : le taux de H₂O passe de 0,5 à 0,9 ppm

La qualité optique des barreaux a été fortement améliorée grâce à ce traitement préalable.

4. Réduction des pertes optiques par absorption

Nous avons pu voir dans le chapitre 1.1 que dans les guides d'onde, les métaux de transitions jouaient un rôle prépondérant dans les phénomènes de perte par absorption.

Deux des éléments connus pour être présents en quantité importante dans les matières premières de nos verres sont le cuivre (II) et le fer (II et III). Ils présentent des bandes d'absorption entre 0,8 et 2,5μm pour Fe^{+II}, et entre 0,7 et 2,5μm pour Cu^{+II} et sont donc préjudiciables aux longueurs d'ondes télécom [4] ; elles sont présentées sur la Figure 3-4 dans une matrice vitreuse ZBLANP.

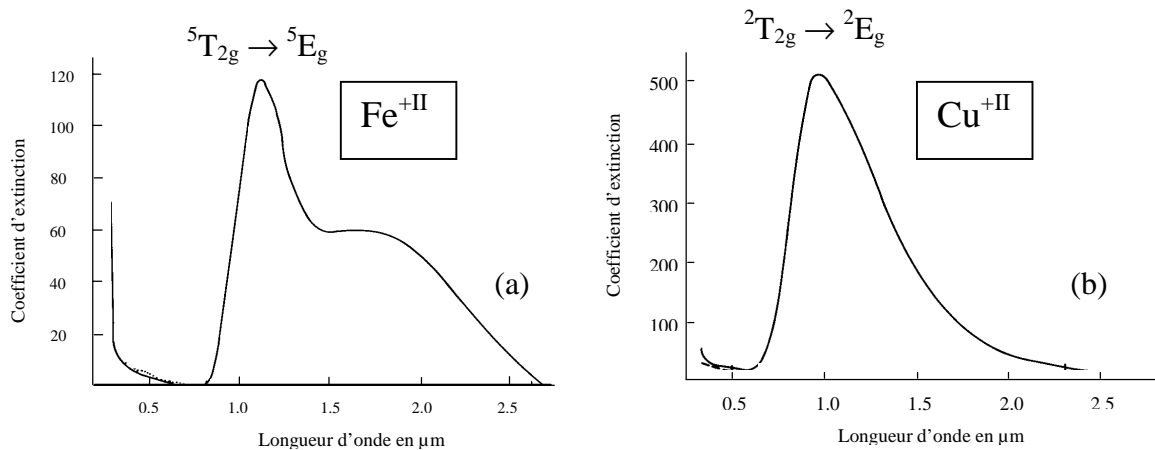


Figure 3-4 :
spectres d'absorption d'un verre ZBLANP [1]
(a) sous atmosphère réductrice (b) sous atmosphère oxydante

Le fer peut être présent sous ses deux degrés d'oxydation dans les verres fluorés : FeF_2 ou FeF_3 ; les quantités relatives des deux formes dépendent des conditions de fusion. Sous atmosphère oxydante, notamment en présence d'oxygène, le Fe^{+II} est transformé en Fe^{+III} .

Dans les verres fluorés, le cuivre se trouve principalement sous forme Cu^{+II} . Sous atmosphère réductrice, il peut être réduit en Cu^{+I} .

On donne dans le Tableau 3-1 la concentration maximale tolérable en impuretés pour quelques éléments de transition correspondant à des pertes par absorption de l'ordre de 0,1 dB/m à 1,5 μm , limite nécessaire pour les fibres amplificatrices.

Tableau 3-1 :
concentration en cations de métaux de transition divalents correspondant
à des pertes par absorption de 0,1dB/m [5]

Impureté	Fe^{+II}	Cu^{+II}	Ni^{+II}	Co^{+II}
Concentration en ppm	1,1	0,7	0,7	0,6

4.1. Analyse de la quantité de cuivre et de fer dans le verre

Les dosages ont été réalisés par le laboratoire du Service Central d'Analyse du CNRS sur les principaux produits de départ des verres PIG. Les résultats obtenus sont comparés à ceux donnés par le fournisseur (Tableau 3-2).

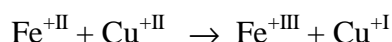
*Tableau 3-2 :
résultats d'analyse en cuivre et fer total dans les fluorures (en ppmw)*

		InF ₃ non traité	InF ₃ traité HF	InF ₃ traité NF ₃	PbF ₂	ZnF ₂	GaF ₃
Analyse CNRS	Cu	-	36	22	<1	<1	3,3
	Fe	-	265	37	8,2	140	15,6
Analyse fournisseur	Cu	-	-	-	<1	<1	<10
	Fe	20	(20)	(20)	2	<1	<10

Les résultats sont concordants sauf pour ZnF₂. On doit donc s'attendre à retrouver des quantités non négligeables de Fe^{+II} ou Fe^{+III} et de Cu^{+II} dans les verres de compositions FIG. On constate que le traitement de fluoration de InF₃ par HF est moins propre que par NF₃.

4.2. Suivi par RPE de l'élimination du Cu^{+II}

Le but de cette étude est de voir s'il est possible de purifier les verres FIG en éliminant les ions Cu^{+II} par un mécanisme redox suivant la réaction :



L'analyse par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet de détecter les ions paramagnétiques c'est à dire possédant au moins un électron célibataire. C'est le cas des ions Cu^{+II}, Fe^{+III} et Fe^{+II} (en champ faible) de configuration électronique 3d⁹, 3d⁵ et 3d⁶. Dans le cas de l'ion Fe^{+II}, le signal RPE n'est observé qu'à basse température [6]. Il est donc possible a priori de distinguer les signaux de Cu^{+II} et Fe^{+III} et donc de suivre la réaction redox.

Deux rapports de concentration Cu^{+II} /Fe^{+II} ont été testés sur les matrices PZG et FIG0 en effectuant les dopages suivants sur un verre « blanc »:

- 0,1 % mol Cu^{+II} / 0,1 % mol Fe^{+II}
- 0,1 % mol Cu^{+II} / 0,5 % mol Fe^{+II}

Les verres sont obtenus après fusion du mélange à 900°C sous argon. Il y a cependant des traces d'oxygène dans la boîte à gant (~300ppm). Les conditions d'enregistrement des spectres, décrites ci-dessous, permettent a priori d'obtenir un signal proportionnel au taux de dopage :

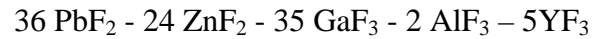
- réglage du spectromètre permettant une absorption totale de la puissance par la cavité
- broyage et tamisage identique des poudres
- même quantité de poudre introduite dans le tube (100mg)
- tube placé à la même hauteur dans la cavité

Dans ces conditions, l'enregistrement du spectre du même verre à plusieurs jours d'intervalle donne une variation d'intensité d'au plus 10%.

4.2.1. Signaux caractéristiques des ions Fe^{+III} et Cu^{+II} dans les matrices PZG

La matrice PZG a été choisie car elle ne contient pas de InF_3 , qui est fortement contaminé par le fer (265ppmw) ; on limite ainsi les interférences avec le verre « blanc ».

Pour mémoire, la composition d'un verre PZG est rappelée ci-dessous :



Nous avons tout d'abord enregistré les spectres des verres monodopés à 0,1% en Fe^{+III} et Cu^{+II} afin d'avoir les signatures de chaque ion dans la matrice de référence. Les spectres RPE des métaux de transition sont très sensibles à l'environnement dans la mesure où les paramètres de l'Hamiltonien de spin peuvent être reliés aux positions des premiers voisins; on obtient alors des signaux très différents dans un composé cristallisé et dans un verre [7].

Les différents spectres sont présentés sur les Figures 3-5 et 3-6. Dans le verre PZG,

- les signaux du Fe^{+III} se situent vers 1700 et 3500 gauss,
- le signal du Cu^{+II} se situe vers 3000 gauss.

Les hauteurs des signaux H_{Fe} et H_{Cu} sont caractéristiques des quantités de Fe^{+III} et Cu^{+II} .

D'après les spectres présentés, on peut conclure que le verre PZG « blanc » non dopé présente une quantité assez importante d'ions Cu^{+II} . Par contre, on ne détecte pas de Fe^{+III} .

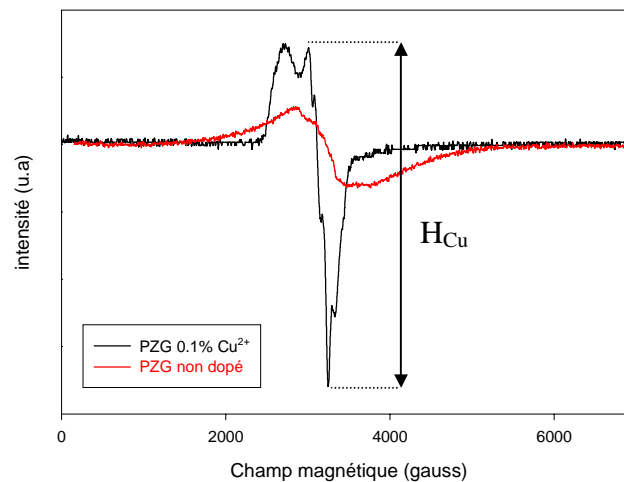


Figure 3-5 :
spectres RPE du verre PZG dopé à 0,1% Cu^{+II}
comparaison avec le verre PZG non dopé

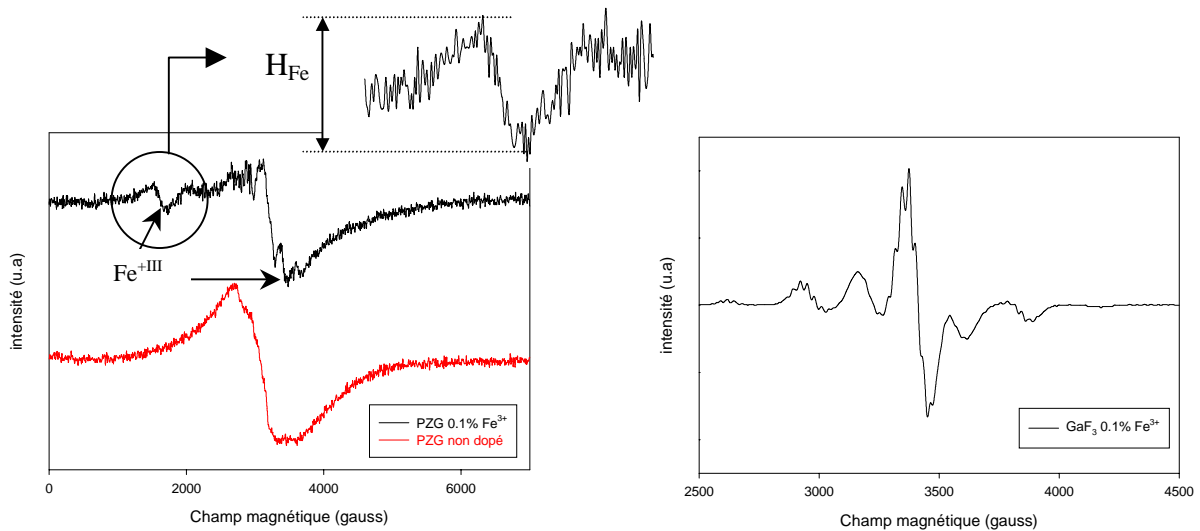


Figure 3-6 :
spectres RPE du PZG et de GaF_3 cristallisé tous deux dopés à 0,1% Fe^{+III}
comparaison avec le verre PZG non dopé

Nous nous sommes aperçus que le simple fait de couler les verres dans un moule en laiton (alliage Zn-Cu) entraînait une forte pollution en cuivre. Afin de remédier à ce problème, les échantillons ont ensuite été coulés dans des moules en platine. Les spectres RPE des verres coulés sur les deux types de moule sont représentés Figure 3-7. On observe bien un signal du Cu^{+II} plus intense et mieux résolu pour le verre PZG coulé sur laiton, signe d'une quantité de Cu^{+II} plus importante.

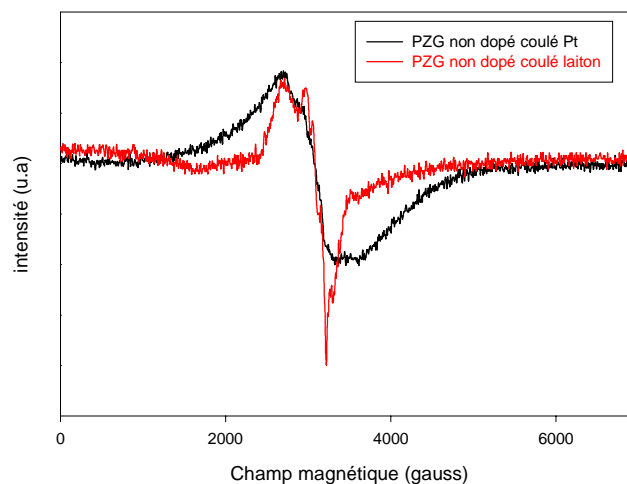


Figure 3-7 :
comparaison des verres PZG coulés dans des moules en platine et en laiton

4.2.2 Estimation de la quantité d'ions Cu^{+II} dans le verre PZG

Nous allons voir s'il est possible de faire une analyse quantitative des ions Cu^{+II} et Fe^{+III} présents dans le verre à partir de l'analyse des spectres RPE. Pour répondre à cette question, deux gammes d'échantillons monodopés Cu^{+II} et Fe^{+III} à des concentrations de 0,1, 0,2% et 0,3% mol ont été préparées.

L'évolution de la hauteur du signal de Cu^{+II} en fonction du taux de dopage est représentée sur la Figure 3-8. Elle est linéaire jusqu'à 0,2% mol ; l'analyse quantitative est donc possible.

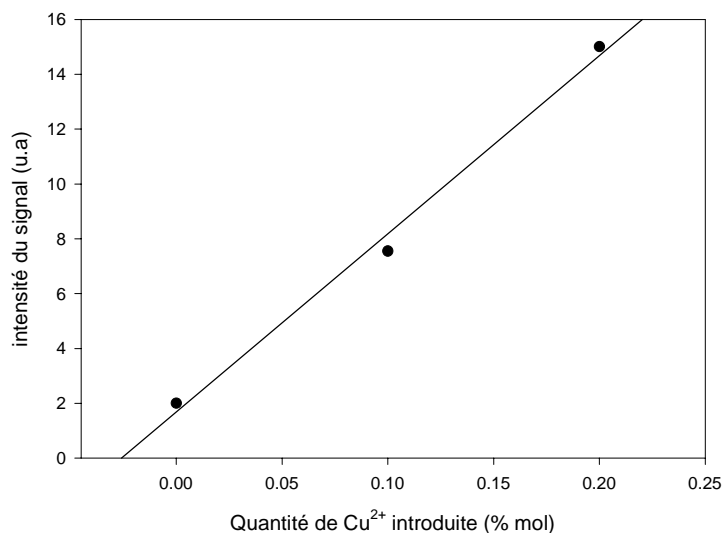


Figure 3-8 :
évolution de l'intensité du signal en fonction du taux de dopage de Cu^{+II}

Comme nous l'avons vu précédemment, le verre blanc contient du Cu^{+II} . En utilisant la méthode des ajouts, il est possible d'estimer la concentration réelle dans ce verre. On trouve $0,026 \pm 0,030$ mol%. Afin de confirmer ces résultats, les échantillons ont été expédiés au laboratoire d'analyse central du CNRS.

Les résultats des dosages, reportés dans le Tableau 3-3, sont exprimés en quantité totale de cuivre, la technique de dosage (spectroscopie d'émission ICP) ne permettant pas de différencier les différents degrés d'oxydation d'un même ion.

Tableau 3-3 :
résultats d'analyse chimique des verres dopés en cuivre et non dopé.

verre	non dopé	0,10% CuF_2	0,20% CuF_2	0,30% CuF_2
Cu total (% mol)	0,028	0,11	0,16	0,32

Malgré quelques écarts entre les valeurs, on retrouve par le dosage une quantité de cuivre totale équivalente à celle introduite sous forme de CuF_2 dans le verre. Pour l'échantillon non dopé, les résultats des analyses chimique et RPE sont quasiment identiques, ce qui permet de valider la méthode.

L'évolution de la hauteur des signaux caractéristiques du Fe^{+III} dans les échantillons non dopés et dopés à 0,1 et 0,2% mol en Fe^{+III} est également linéaire.

4.2.3 Suivi de la réaction redox dans la matrice PZG

Afin de voir si la réaction redox a bien lieu, les verres ont été codopés $\text{Cu}^{+II}/\text{Fe}^{+II}$ avec des concentrations à 0,1/0,1% et 0,1/0,5%. Les spectres RPE sont présentés sur la Figure 3-9. Le signal caractéristique du Fe^{+III} apparaît sur les spectres des verres codopés mais il reste une quantité importante de Cu^{+II} .

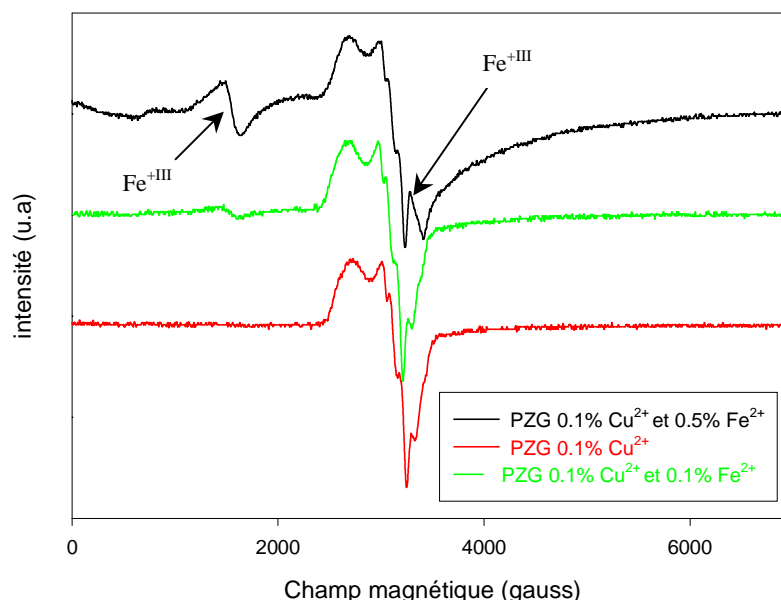


Figure 3-9 :
spectres RPE des verres PZG codopés $\text{Fe}^{+II}/\text{Cu}^{+II}$ et monodopé Cu^{+II}

Le Tableau 3-4 représente l'estimation des taux de Fe^{+III} et Cu^{+II} à partir des courbes d'étalonnage. On remarque que l'intensité du signal du Cu^{+II} évolue très peu en fonction du taux de dopage en ions Fe^{+II} ; elle est comparable à celle du verre dopé à 0,1% en Cu^{+II} . L'estimation de la quantité de Fe^{+III} dans le verre codopé 0,1% Cu^{+II} / 0,5% Fe^{+II} est impossible, car en dehors de la gamme d'étalonnage; on peut cependant dire qu'elle est très supérieure à 0,3%.

Deux hypothèses peuvent expliquer l'apparition de Fe^{+III} alors que la quantité de Cu^{+II} ne varie pas :

- soit Fe^{+II} est directement oxydé par O_2 présent dans l'atmosphère de la boîte à gants lors de la fusion,
- soit Fe^{+II} est oxydé par Cu^{+II} puis le Cu^{+I} est oxydé par O_2 .

La deuxième hypothèse semble la plus probable car nous avons vérifié que l'oxydation de Fe^{+II} n'a pas lieu quantitativement pour un verre monodopé Fe^{+II} . Un très faible signal du Fe^{+III} , non exploitable, est détecté sur le spectre RPE de ce verre, cohérent avec la diminution d'environ 50% de la quantité de Cu^{+II} dans le verre blanc (0,026% mol).

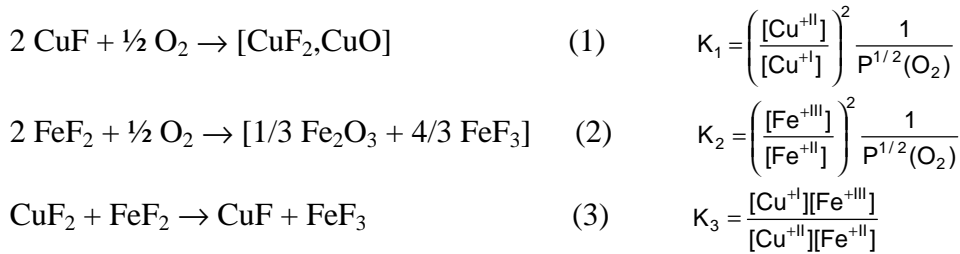
Cette même hypothèse permet également d'expliquer pourquoi la quantité de Fe^{+II} oxydée dans le verre codopé 0,1% Cu^{+II} / 0,5% Fe^{+II} est très supérieure à celle prévue par la stœchiométrie de la réaction ; le Cu^{+I} , réoxydé en Cu^{+II} par O_2 peut être à nouveau réduit par Fe^{+II} en excès.

*Tableau 3-4 :
hauteur des signaux RPE et estimation des taux de Cu^{+II} et Fe^{+III} dans les verres PZG
d'après les courbes d'étalonnage (les % sont molaires)*

verre dopé	0,1% Cu ^{+II}	0,1% Cu ^{+II} / 0,1% Fe ^{+II}	0,1% Cu ^{+II} / 0,5% Fe ^{+II}	0,1% Fe ^{+II}
H _{Cu}	8,5 ± 0,9	8,9 ± 0,9	9,1 ± 0,9	?
Cu ^{+II} (%)	0,13 ± 0,01	0,4 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,013 ± 0,02
H _{Fe}	-	0,35 ± 0,04	2,40 ± 0,25	< limite détection
Fe ^{+III} (%)	-	0,10 ± 0,01%	>0,3%*	~ 0

* en dehors de la gamme d'étalonnage

Afin de confirmer notre hypothèse, nous avons calculé la variation d'enthalpie libre ΔG° des différentes réactions possibles.



La Figure 3-10 présente l'évolution du ΔG° des 3 réactions avec la température ainsi que l'influence du rapport Cu/Fe sur le rendement de la réaction (3).

On peut considérer, en première approximation, que les équilibres redox ne peuvent s'établir que dans le mélange fondu (mobilité suffisante des ions) soit pour une température supérieure à ~600°C. On constate alors que :

- la réaction d'oxydation de CuF par O₂ est possible alors que celle de FeF₂ ne l'est pas ($\Delta G^\circ > 0$). Elle dépend de la pression de O₂ ; par exemple, pour P(O₂) = 1 atm, 90% de Cu^{+II} est oxydé à 600°C, pour P(O₂) = 3.10⁻⁴ atm (soit 300ppmv), 55% de Cu^{+II} est oxydé.
- la réaction entre CuF₂ et FeF₂ est loin d'être totale même avec un excès de FeF₂ ; le rendement est de 30% à 600°C pour un rapport 1:1. Cependant, l'équilibre sera déplacé vers la droite au fur et à mesure que Cu^{+II} formé est oxydé par O₂.

Il apparaît également que l'oxydation de Cu^{+II} dépend de sa concentration. En effet, nous avons observé pour le verre blanc, qui contient du cuivre en quantité plus faible que les verres dopés, une diminution importante du signal de Cu^{+II} après introduction de Fe^{+II}. Le spectre n'est pas présenté du fait de sa mauvaise qualité (bruit de fond important) ; la quantité de Fe^{+III} étant en deçà des limites de détection.

Pour conclure, cette étude montre que Fe^{+II} peut réduire le Cu^{+II} dans le verre PZG mais le Cu^{+II} n'est stable que si l'atmosphère contient une très faible quantité de O₂ (<quelques ppm).

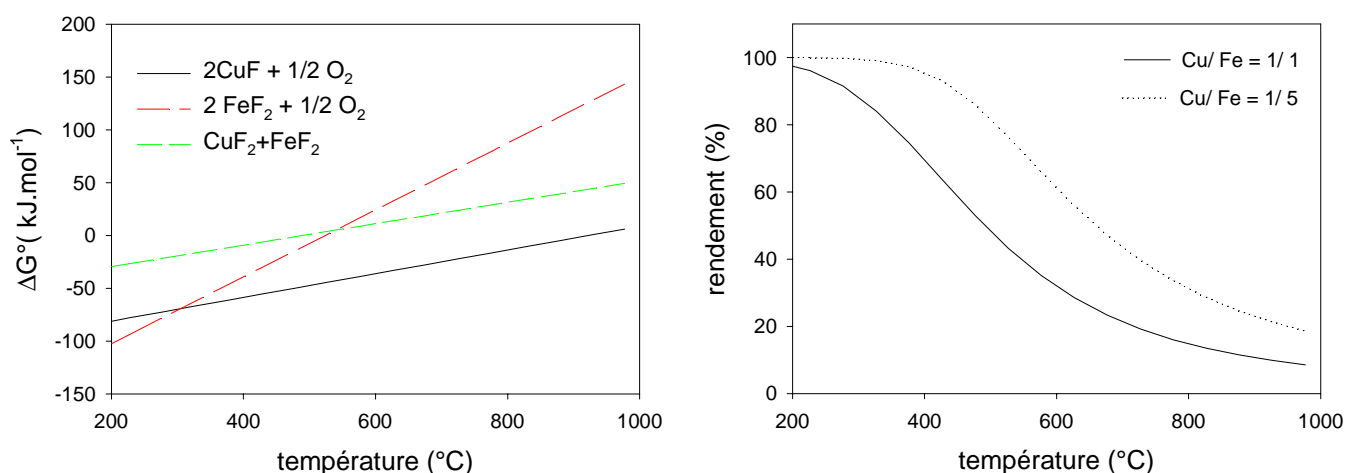
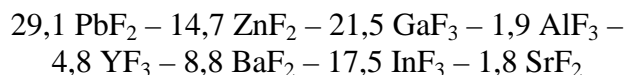


Figure 3-10 :
à gauche : variation d'enthalpie libre pour les réactions redox (1), (2) et (3)
à droite : influence du rapport Fe/Cu sur le rendement de la réaction redox
(d'après les données thermodynamiques)

4.2.4. Etude de la réaction redox dans la matrice FIG.

En raison de problèmes d'approvisionnement en fluorure de calcium, les essais ont été effectués sur des verres de composition FIG0. On rappelle ci-dessous la composition d'un verre FIG0 :



De manière générale, les spectres RPE des verres FIG0 dopés sont de moins bonne qualité que ceux des verres PZG. De plus, ils présentent parfois des signaux qui n'ont pu être attribués. Il ne sera donc fait ici qu'une brève étude qualitative.

Le spectre RPE d'un verre FIG0 non dopé est présenté sur la Figure 3-11. On observe la présence de $\text{Fe}^{+\text{III}}$ et de $\text{Cu}^{+\text{II}}$. L'ion $\text{Fe}^{+\text{III}}$ est apporté par le fluorure d'indium InF_3 , et bien que le verre ait été coulé dans un moule en platine, on a toujours une quantité non négligeable de $\text{Cu}^{+\text{II}}$. L'analyse chimique donne des quantités de cuivre et de fer respectivement de 0,013 % et 0,028 % mol.

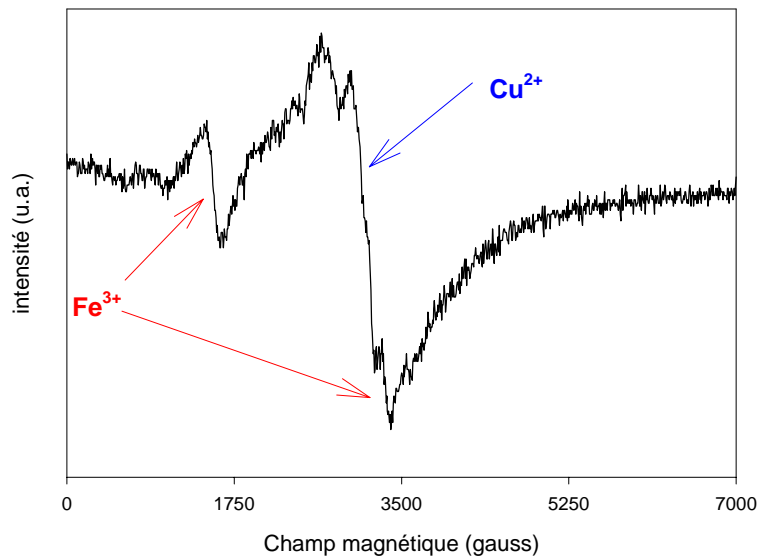


Figure 3-11 :
spectre RPE du verre PIG0 non dopé

➤ spectres des verres PIG0 codopés Fe^{+II} et Cu^{+II}

Comme pour le verre PZG, nous avons tout d'abord réalisé des dopages à 0,1% en ions Fe^{+II} et Cu^{+II} . Le spectre RPE représenté sur la Figure 3-12.

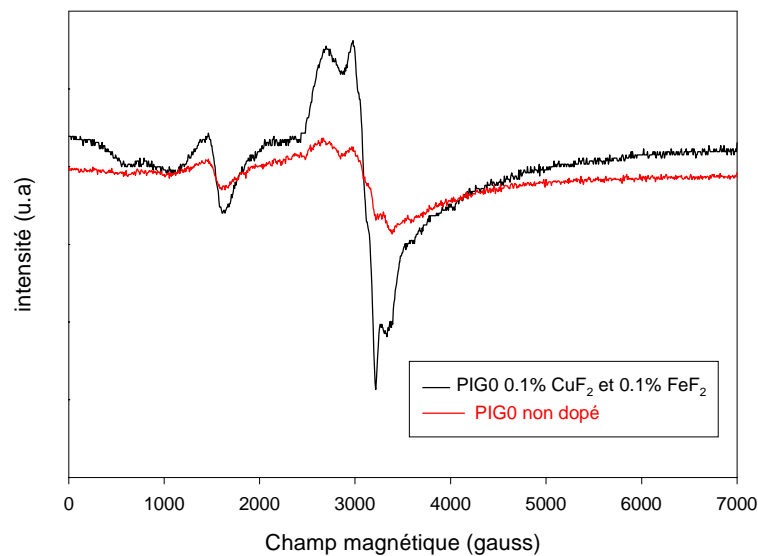


Figure 3-12 :
comparaison des spectres RPE du verre PIG0 codopé 0,1% Fe^{+II} -0,1% Cu^{+II}
et du verre non dopé

Les résultats sont comparables à ceux obtenus pour le verre PZG. L'intensité du signal du Cu^{+II} dans PIG0 dopé 0,1% Cu^{+II} /0,1% Fe^{+II} est proche de celle observée dans le verre PIG0 dopé 0,1% Cu^{+II} . Le signal du Fe^{+III} augmente de manière importante.

➤ Spectre RPE du verre PIG0 dopé 0,1% Fe^{+II}

L'interprétation du spectre présenté Figure 3-13 est rendue difficile par l'apparition d'un signal vers 2500 gauss. Son origine n'a pu être établie mais en aucun cas, il ne peut s'agir de Fe^{+II} ou de Fe^{+III} (en milieu fluorure ou oxyde).

On constate que le signal de Fe^{+III} dans le verre PIG0 dopé à 0,1% Fe^{+II} semble augmenter par rapport au verre non dopé. Quant au signal du Cu^{+II} il a fortement diminué, signe que le Cu^{+II} présent dans le verre blanc (que l'on peut estimer à 0,013%) est en grande partie réduit.

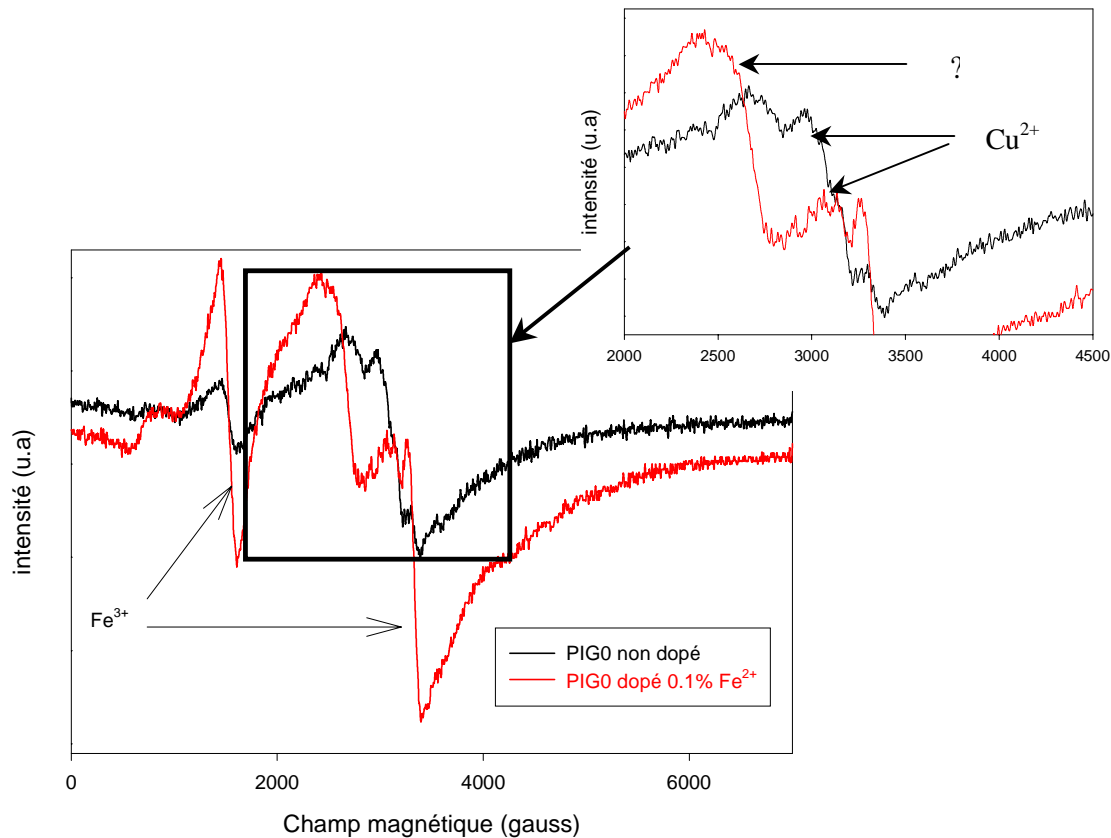


Figure 3-13 :
comparaison des spectres RPE des verres PIG0 dopé 0,1% Fe^{+II} et non dopé

5. Conclusion

L'analyse RPE permet donc de retrouver les quantités d'ions Cu^{+II} présentes dans les verres de fluorure par un étalonnage préalable. De plus, contrairement à l'analyse chimique, qui donne la quantité de cuivre total, celle-ci permet de doser les ions Cu^{+II}.

Il n'a pas été possible de suivre quantitativement la réduction de Cu^{+II} par Fe^{+III} du fait de la quantité d'oxygène trop élevée dans la boîte à gant qui provoque la réaction parasite d'oxydation de Cu^{+II}. Cependant, la confrontation des résultats expérimentaux avec la thermodynamique montre que la réaction a bien lieu, sans toutefois pouvoir dire si elle est ou non quantitative.

L'addition de FeF_2 aux deux types de verre PZG et PIG0 a permis de diminuer de façon notable la quantité de Cu^{+II} . La diminution est de 50% pour un dopage à 0,1% en Fe^{+II} dans le verre PZG ; pour le verre PIG0, la variation n'a pu être quantifiée, la limite de détection de la RPE étant atteinte. Il sera donc nécessaire d'optimiser le rapport Cu/Fe de façon à introduire la quantité juste suffisante afin de limiter l'effet néfaste du Fe^{+II} qui possède lui aussi une forte bande d'absorption dans l'I.R.

D'autres couples redox ($\text{Ce}^{+III}/\text{Cu}^{+II}$ par exemple) pourront être testés en suivant l'évolution du signal RPE de Cu^{+II} dans le verre, à condition d'avoir une atmosphère totalement neutre lors de la préparation des verres.

Chapitre III : Références

- [1] P.W.France, Fluoride glass optical fibres, CRC Press Inc (1990)
- [2] Handbook of chemistry and physics, 64th ed, CRC Press Inc (1984)
- [3] B.Boulard, C.Jacoboni, Mate. Res. Bul., 25, 671 (1990)
- [4] P.W.France, S.F.Carter, J.M.Parker, Phys. Chem. Glasses, 27, 32 (1986)
- [5] T.Katsuyama, Infrared optical fibres, The Adam Hilger series on optics and optoelectronique
- [6] H.Kim, J.Lange, Phys. Rev. B17, 4207 (1978)
- [7] C.Legein, Thèse de doctorat, université du Maine (1994)

Chapitre IV

Réalisation des préformes et fibrage

1. Introduction

L'intérêt principal des verres fluorés est le développement de nouveaux amplificateurs optiques possédant un domaine de transparence et des rendements d'amplification supérieurs à ceux des fibres silice.

Les qualités recherchées pour une fibre optique sont :

- de faibles pertes par transmission,
- une largeur de bande importante et un débit élevé de transmission de données,
- une grande stabilité mécanique,
- de faibles dégradations optiques pendant l'utilisation,
- une facilité de fabrication ainsi qu'une bonne reproductibilité

La réalisation des fibres fluorées reste un exercice délicat malgré les nombreux progrès effectués sur la stabilisation des verres fluorés depuis leur découverte en 1974 [1].

2. Techniques de réalisation des préformes et fibres

La réalisation de préformes à double indice nécessite l'association d'un verre de cœur et d'un verre de gaine. Deux types de verres de gaine ont été retenus pour la réalisation des préformes :

- le verre ZBLAYN : il présente une excellente stabilité vis-à-vis de la cristallisation et son comportement visqueux est très proche de celui des verres PIG. Cependant, on peut craindre une incompatibilité chimique, la cristallographie des deux types de verre étant totalement différente.
- le verre IZSB : c'est un verre à base de fluorindate mis au point au Laboratoire des Verres et Céramiques de Rennes. Sa compatibilité chimique avec le verre PIG est a priori meilleure mais ses données thermo-mécaniques sont moins favorables que celles du verre ZBLAYN.

Il existe différentes techniques pour préparer des préformes double indice : la technique « rotational casting » et la technique « rod in tube » ou manchonnage. La première méthode permet de mieux contrôler les dimensions de la préforme mais elle est difficile à mettre en œuvre lorsque l'on veut des fibres monomodes de petit cœur.

2.1. Rotational casting

La technique de préparation par rotational casting [2] consiste à couler le verre de gaine dans un moule préalablement chauffé que l'on met immédiatement en rotation rapide ; par la force centrifuge le verre colle aux parois et on obtient un tube. Le verre de cœur est ensuite coulé dans le tube précédemment obtenu (Figure 4-2). Le tout est ensuite chauffé à une température proche de la température de transition vitreuse T_g afin de minimiser les contraintes mécaniques.

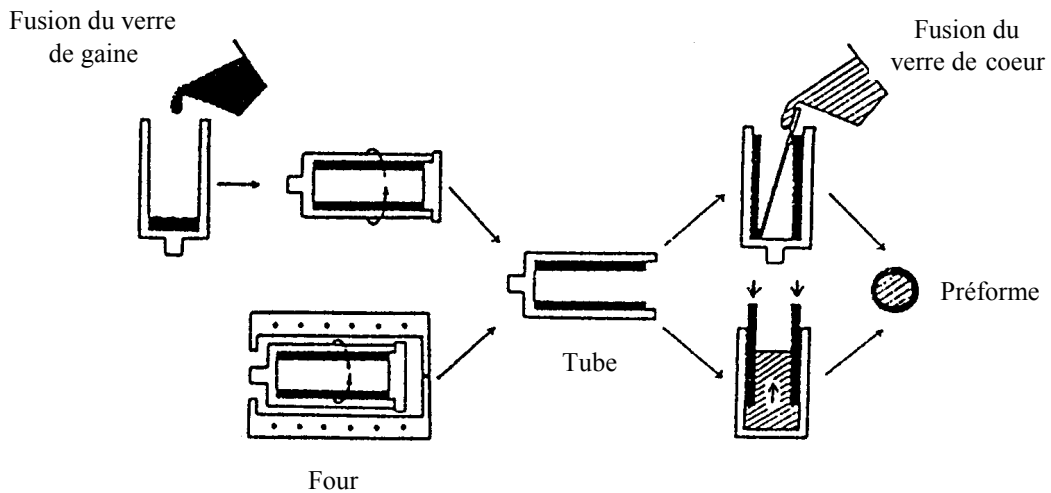


Figure 4-2 :
procédé de coulée d'une préforme par rotational casting

2.2. Manchonnage ou rod-in-tube

La technique du manchonnage consiste à préparer un tube creux et un barreau séparément. Après polissage mécanique et chimique des deux éléments, le barreau de verre de cœur est introduit manuellement à l'intérieur du tube en verre de gaine. Un léger point de colle entre les deux parties permettra un meilleur contact. On rétrécit ensuite le verre de gaine sur le verre de cœur avant ou directement pendant le fibrage (Figure 4-3).

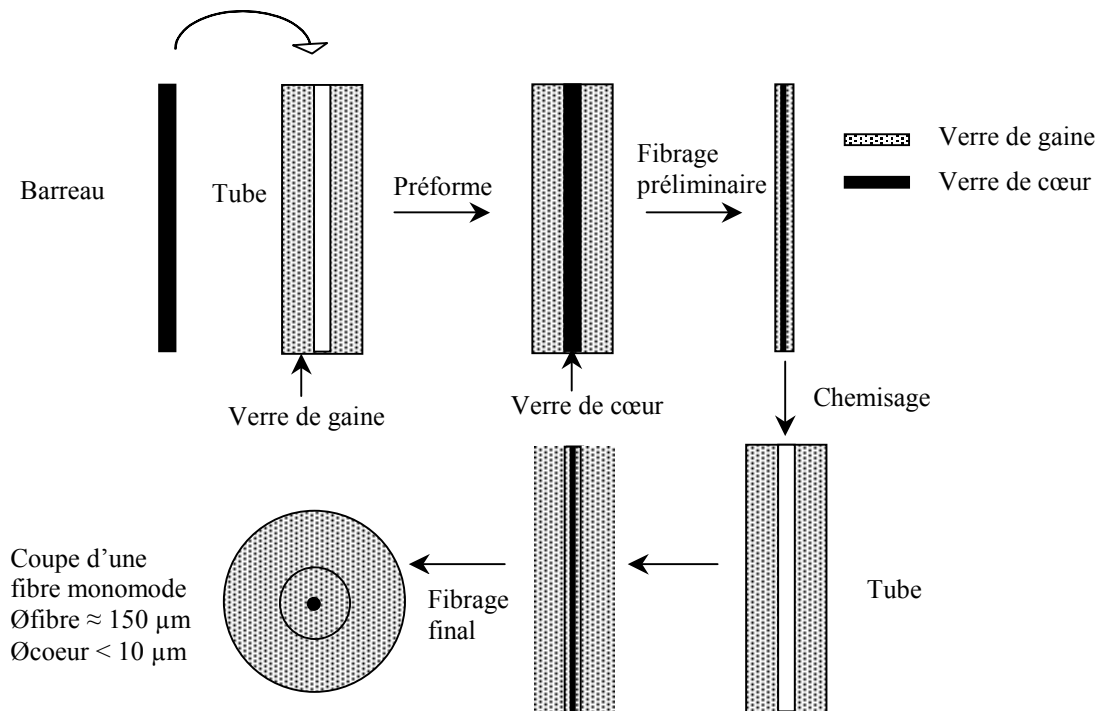


Figure 4-3 :
étapes de réalisation d'une préforme par manchonnage-retréint

On peut effectuer un nouveau manchonnage de façon à obtenir une préforme dans laquelle le rapport des diamètres de cœur et de gaine est tel que l'on obtiendra au fibrage une fibre monomode.

Cette technique nécessite une interface cœur-gaine de très bonne qualité ; le polissage chimique est alors indispensable.

2.3. Technique de fibrage

Les différents essais de fibrage ont été effectués au Laboratoire verres et céramiques de l'université de Rennes et chez Alcatel CRC à Marcoussis. Le schéma classique d'une tour de fibrage est présenté sur la Figure 4-4.

La préforme est maintenue par une pince mobile dans le four de fibrage qui est constitué d'un tube en silice d'un diamètre de 40mm et dans lequel est placée une résistance annulaire. Après avoir purgé l'ensemble sous un flux d'hélium, la préforme est chauffée jusqu'à sa température de ramollissement, proche de la T_g. Le fait d'utiliser un flux d'hélium lors du fibrage permet d'homogénéiser la température au sein du four grâce à la bonne conductivité thermique de ce gaz.

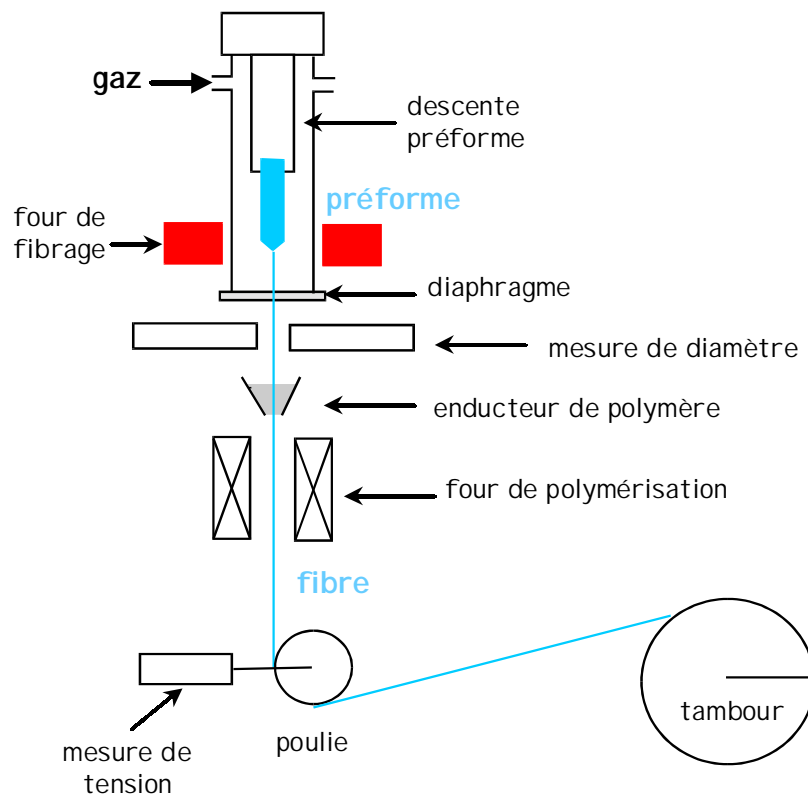


Figure 4-4 :
schéma d'une tour de fibrage

Une fois la température de ramollissement du verre atteinte, une goutte se forme qui est entraînée par son propre poids. La fibre est ensuite dirigée vers une poulie puis un tambour dont la vitesse de rotation est modulable. En général, on réalise un gainage de la fibre obtenue

par un polymère de façon à isoler celle-ci du milieu ambiant et d'améliorer ses qualités mécaniques.

En jouant sur les différents paramètres comme la vitesse de descente de la préforme, la vitesse d'enroulement du tambour ou la température du four, on peut ajuster le diamètre de la fibre.

3. Polissage chimique des verres PIG

Afin de se mettre dans les meilleures conditions pour le fibrage, un polissage chimique des barreaux PIG doit être effectué. Les solutions d'attaque classiquement utilisées pour les verres de fluorures de type ZBLAN sont des solutions acides de $ZrOCl_2$ dans HCl [3-4] et sont incompatibles avec les verres PIG en raison de leur forte teneur en PbF_2 et GaF_3 . On utilise alors une solution de diméthyl sulfoxyde DMSO saturée en chlorure de zirconium $ZrCl_4$ (la solubilité est de $2,3 \text{ g.L}^{-1}$ à température ambiante).

On peut considérer que le mécanisme de dissolution des fluorures (comme par exemple GaF_3) est le suivant :



Ceci est possible car $ZrCl_4$ est très soluble.

Les premiers essais de polissage ont été effectués sur des plaquettes de verres d'environ un gramme et de 2 millimètres d'épaisseur, sans rotation, dans 100mL de solution sous agitation en atmosphère inerte. Les conditions et les résultats de l'attaque sont rassemblés dans le Tableau 4-1.

*Tableau 4-1 :
résultats du polissage chimique de plaquettes en verre PIG1
par la solution de $ZrCl_4$ dans le DMSO*

température de la solution (°C)	temps d'attaque (mn)	épaisseur enlevée (µm)	Etat de surface
50	30	3,7	bon
50	60	6,4	bon
50	60	7,6	bon
50	90	12,3	bon
100	30	14,0	mauvais

Afin de connaître la vitesse d'attaque, l'évolution de l'épaisseur enlevée en fonction du temps à la température de 50°C est représentée sur la Figure 4-5.

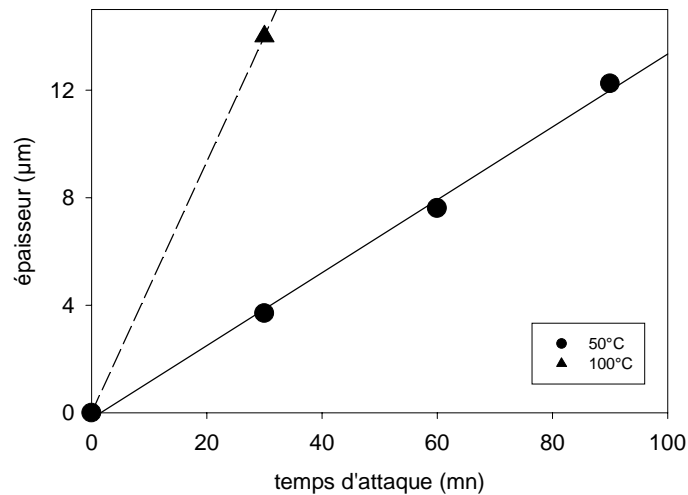


Figure 4-5 :
vitesse d'attaque du verre PIG1 dans une solution de DMSO saturée en $ZrCl_4$

La vitesse d'attaque à 50°C est d'environ $0,13 \mu\text{m}\cdot\text{mn}^{-1}$ ce qui est très faible comparé au verre ZBLAN dans les solutions aqueuses de $ZrOCl_2$, de l'ordre de $9 \mu\text{m}\cdot\text{mn}^{-1}$. Les temps de polissage des verres PIG seront donc beaucoup plus longs. Classiquement l'épaisseur à enlever avant le fibrage d'une préforme est de 200 µm.

Par la suite, nous avons testé le polissage de barreaux d'environ 6mm de diamètre et de 2mm de long, en rotation verticale dans les conditions de polissage suivantes :

- température : 50°C
- temps d'attaque : 24 h
- vitesse de rotation du barreau : $10 \text{ tours}\cdot\text{mn}^{-1}$
- épaisseur enlevée : 600 µm

Les résultats sont corrects, une image est présentée sur la photo 4-1. La rotation du barreau permet d'augmenter notablement la vitesse d'attaque (de $0,12$ à $0,42 \mu\text{m}\cdot\text{mn}^{-1}$) ; la solution est alors renouvelée à la surface de l'échantillon, ce qui permet d'éviter localement la saturation de la solution.

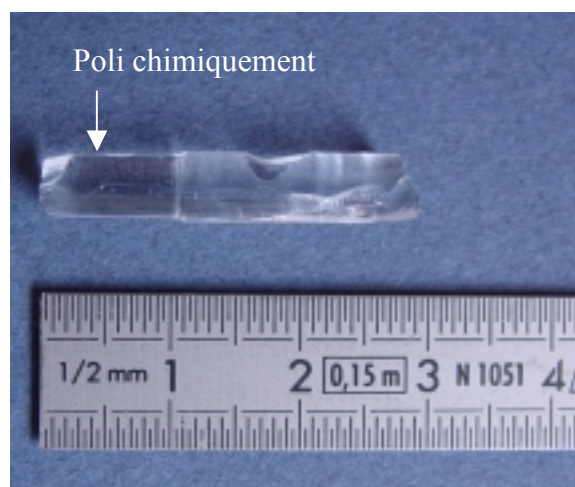


Photo 4-1 :
barreau PIG poli chimiquement

Pour des barreaux plus longs (80 mm), le polissage chimique est apparu mauvais sur toute la surface ; il révèle des stries amorcées par le polissage mécanique. Ce phénomène est probablement dû à des problèmes d'homogénéité et de saturation de la solution. Nous avons donc modifié les paramètres suivants :

- taux de dilution de la solution saturée de $ZrCl_4$ dans le DMSO
- volume de la solution d'attaque
- vitesse de rotation du barreau

Les résultats de l'attaque sont regroupés dans le Tableau 4-2. On constate que la vitesse d'attaque n'est pas proportionnelle à la concentration et que des temps d'attaque trop longs sont préjudiciables à la qualité de polissage.

*Tableau 4-2 :
résultats du polissage chimique des barreaux PIG1
pour diverses concentrations en $ZrCl_4$ (vitesse de rotation 400tr/min)*

	temps d'attaque (h)	épaisseur enlevée (μm)	état de surface
Solution saturée et diluée au 1/2 à 20°C	48	200	bon
Solution saturée et diluée au 1/2 à chaud (50°C)	48	500	mauvais-effet peau d'orange
Solution saturée et diluée au 2/3 à chaud (50°C)	72	300	mauvais-présence de stries
Solution saturée et diluée au 1/3 à 20°C	82	300	mauvais-présence de stries

Les nouvelles conditions de polissage retenues sont donc :

- Solution de DMSO saturée en $ZrCl_4$ diluée au 1/2
- Volume de solution : 500ml
- Température : 50°C
- Temps d'attaque : 48 h
- Vitesse de rotation du barreau : 400 tours. mn^{-1}
- Epaisseur enlevée : 200 μm

La vitesse d'attaque est environ six fois plus faible que précédemment. L'état de surface d'un barreau poli mécaniquement avant et après polissage chimique est de bonne qualité.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 4-3 la solubilité des principaux fluorures des verres PIG dans une solution de DMSO et dans la solution de polissage (solution de DMSO saturée en $ZrCl_4$ diluée au 1/2 à 20°C) de densité $d = 1,20$.

*Tableau 4-3 :
solubilités des principaux fluorures dans le DMSO
et dans la solution de polissage*

	Pb	In	Ga	Zn	Ca
s dans le DMSO pur (mg.l ⁻¹)	4,97	11	6.2	11	9.3
s dans la solution de polissage (mg.l ⁻¹)	10,2	475	40	46	126

On constate que l'addition de ZrCl₄ permet d'augmenter la solubilité de manière importante, surtout pour InF₃ et CaF₂.

Les analyses de la solution après polissage chimique d'un barreau de 5,7 mm de diamètre, d'une longueur de 80 mm ayant perdu une masse de 0,7128 g soit e = 90 µm sont rassemblées dans le Tableau 4-4.

*Tableau 4-4 :
quantité de fluorure présente dans les solutions après polissage*

	Pb	In	Ga	Zn
Concentration mesurée en solution (mg.l ⁻¹)	823	213	146	97
Concentration prédite (dissolution congruente) (mg.l ⁻¹)	600	172	125	78

Les quantités présentes en solution sont assez proches de la composition du verre, bien que légèrement plus importantes. L'attaque chimique du verre est congruente.

Malgré tout, le polissage chimique est moins bon sur des barreaux de plus grande dimension, ceci étant probablement dû à des problèmes de sursaturation à la surface de l'échantillon.

4. Fibrage des verres PIG1 et PIG2

Les tests de fibrage des verres PIG1 et PIG2 ont été réalisés au Laboratoire des Verres et Céramiques de Rennes. Les premiers essais ont été effectués sur des barreaux d'une vingtaine de grammes et de 10 mm de diamètre. Par la suite, et pour des raisons techniques, nous avons utilisé des barreaux d'une quinzaine de grammes pour un diamètre de 6 mm. En raison de leur faible diamètre, ceux-ci présentent alors un nombre important de bulles le long de l'axe.

Du fait du gradient thermique du four, on peut estimer que la température du four au moment du fibrage est surestimée d'une vingtaine de degrés par rapport à la température réelle à la surface du verre.

4.1 Conditions de fibrage du verre PIG1

Les barreaux ont subi un polissage mécanique classique par abrasion à l'aide de particules de SiC calibrées et poursuivi en utilisant une poudre diamantée à 1 µm puis 0.1 µm.

Le premier essai de fibrage a échoué car la goutte a été maintenue trop longtemps (environ 25 mn) à une température de 390°C (370°C en réel) ce qui a amorcé la cristallisation ($T_x = 394^\circ\text{C}$). Néanmoins, nous avons pu identifier la zone de température compatible avec le fibrage.

Nous avons effectué un deuxième essai en réduisant le temps de séjour du barreau dans la zone de température critique avec une loi de chauffe de 60°C/mn depuis l'ambiante jusqu'à 390°C suivi d'un palier de 5 minutes à 390°C pour former la goutte. La cristallisation de surface est apparue beaucoup moins importante que lors du premier essai. La viscosité du verre était assez faible, nous avons diminué la température jusqu'à 360°C, température à laquelle nous avons obtenu 10 mètres de fibre d'un diamètre de 150 µm. La tension exercée sur la fibre à cette température était de 12g, valeur relativement faible indiquant qu'il est possible de diminuer encore la température de fibrage.

Cet essai concluant démontre qu'il est possible de fibrer les compositions de type PIG1 dans les conditions suivantes:

- balayage d'hélium : 1,5 l/mn
- chauffage à 60°C/mn de l'ambiante jusqu'à 390°C
- palier de 5 mn à 390°C pour former la goutte
- température de fibrage : 360°C
- vitesse de fibrage : 2m/mn
- tension : 12g

L'analyse au MEB des points de cristallisation apparus à la surface de la goutte a révélé la présence d'oxygène (Figure 4-6). La recristallisation est donc vraisemblablement amorcée par une hydrolyse due à la présence de vapeur d'eau atmosphérique dans l'enceinte de fibrage (de l'ordre de 5ppm) et/ou d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon.

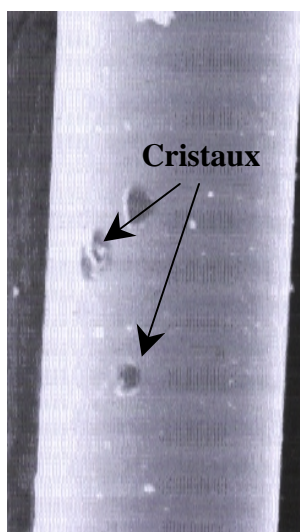


Figure 4-6 :
cliché au MEB d'une fibre
de composition PIG1

Tableau 4-3 :
résultats de l'analyse EDX d'une fibre en verre PIG1
en pourcentage atomique

	Pb	Zn	In	Ga	F	O
partie non cristallisée	9,1	3,5	3,8	6,7	70,3	0

L'analyse des parties cristallisées a montré globalement une diminution du pourcentage atomique en fluor et gallium, et une augmentation en indium, calcium et oxygène (résultats non indiqués).

La Figure 4-7 représente les caractéristiques thermiques et les conditions de fibrage du verre de composition PIG1. On voit que la zone de fibrage définie expérimentalement s'inscrit dans l'intervalle de viscosité [10^3 - 10^5 poises] classiquement admis pour le fibrage.

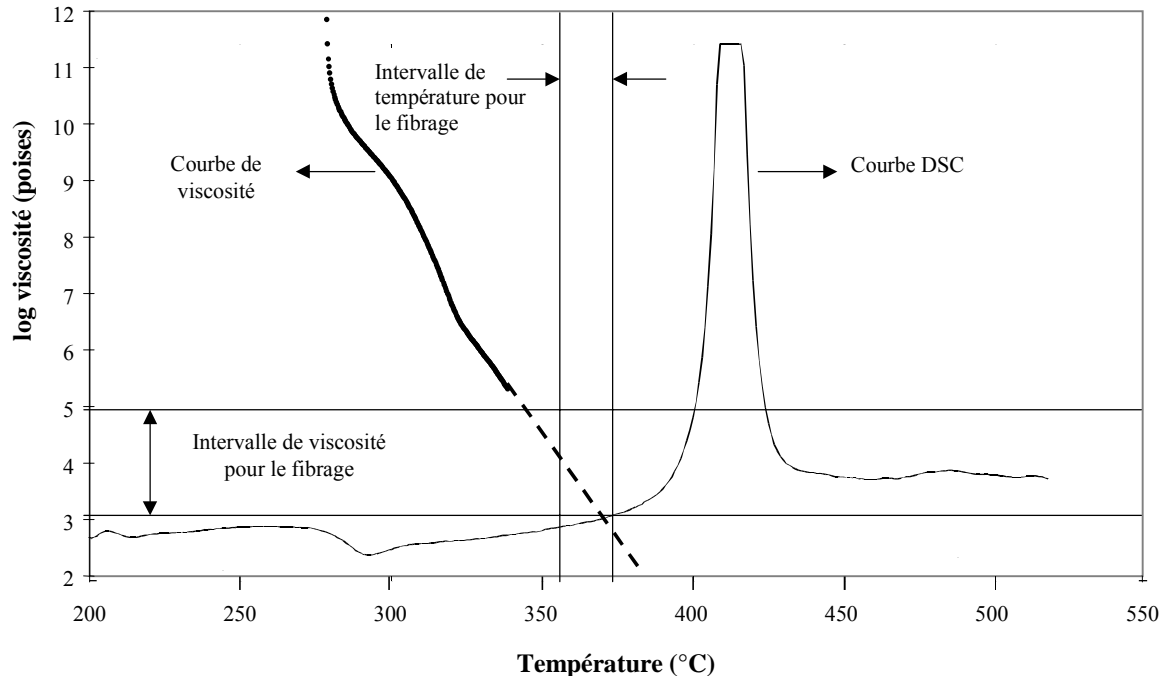


Figure 4-7 :
courbes d'analyse thermique et de viscosité du verre PIG1

4.2 Conditions de fibrage du verre PIG2

Le verre PIG2 possède une composition intéressante par rapport à PIG1 du fait de son indice de réfraction élevé ($n_D = 1,581$) et de sa meilleure compatibilité avec le verre ZBLAYN.

Les conditions du premier essai ont été calquées sur celles déterminées lors du fibrage des compositions PIG1, en diminuant de 15°C la température de formation de la goutte puisque $T_g(\text{PIG2}) = T_g(\text{PIG1}) - 15^\circ\text{C}$. L'expérience n'a pas été concluante. Nous avons observé une importante cristallisation du verre, et le fibrage n'a pas été possible.

Lors d'un deuxième essai, le barreau a été chauffé rapidement jusqu'à la température de 365°C soit environ 345°C pour la température réelle, en tenant compte du gradient thermique du four. La déformation du barreau n'étant pas suffisante pour faire tomber la goutte par gravité, il a été nécessaire de l'entraîner manuellement à l'aide d'une pince. Au bout de quelques mètres la fibre a cassé ; ceci est probablement dû à la légère cristallisation de surface au niveau de la goutte ou aux bulles présentes en quantité assez importante le long de l'axe du barreau ; le fibrage du verre PIG2 est donc plus délicat que celui du verre PIG1

La Figure 4-8 présente les caractéristiques thermiques ainsi que les conditions de fibrage du verre de composition PIG2

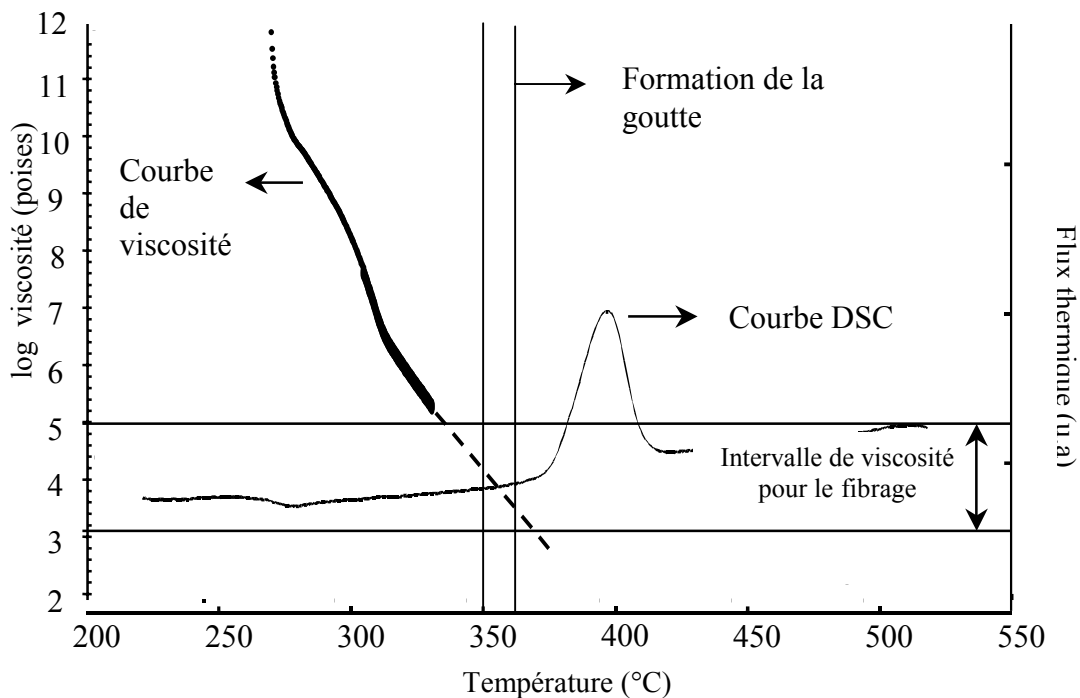


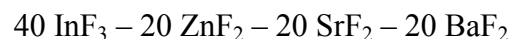
Figure 4-8 :
courbes d'analyse thermique et de viscosité du verre PIG2

5. Fibrage d'une préforme PIG1 / IZSB3

Dans le cadre du projet GEANT, le Laboratoire des Verres et Céramiques de Rennes a étudié de nouvelles compositions pour le verre de gaine, à base de fluorindate mais exemptes de PbF_2 , afin d'avoir une bonne compatibilité chimique avec les verres de cœur PIG et un indice de réfraction plus faible.

5.1. Caractéristiques des verres IZSB

La composition vitreuse IZSB est issue du diagramme ternaire $\text{BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ZnF}_2$ auquel à été ajouté un second élément modificateur de réseau, le fluorure de strontium SrF_2 . Ainsi, la composition la plus stable identifiée par la littérature [5] dans le système quaternaire $\text{InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$ est la suivante :

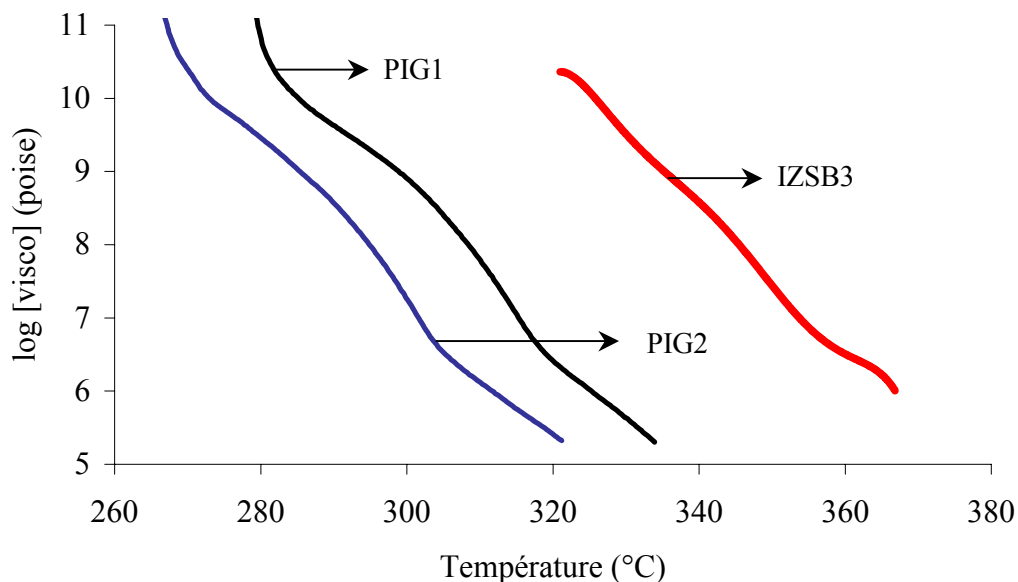


Après diverses substitutions, il a été retenu une composition notée IZSB3 [6] présentant la meilleure compatibilité avec les verres PIG au niveau des T_g ; la T_g du verre PIG1 est inférieure de 25°C à celle du verre IZSB3. Les caractéristiques thermiques et physiques de bases sont présentées dans le Tableau 4-4. Aucune mesure de coefficient de dilatation n'a été effectué ; on peut cependant considérer que les valeurs sont proches puisque la littérature donne $\alpha = 170 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ pour les verres PZG et $\alpha = 171 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ pour des verres BIG ($30 \text{ BaF}_2 - 18 \text{ InF}_3 - 12 \text{ GaF}_3 - 20 \text{ ZnF}_2 - 10 \text{ YbF}_3 - 6 \text{ ThF}_4 - 4 \text{ ZrF}_4$) [7].

*Tableau 4-4 :
caractéristiques thermiques et physiques des verres PIG et IZSB3*

Verre	Composition (mole%)	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT (°C)	n _D	ρ (g.cm ⁻³)
IZSB3	32 InF ₃ – 20 ZnF ₂ – 20 SrF ₂ – 18 BaF ₂ – 8 GaF ₃ – 2 CaF ₂	304	411	107	1,491	4,98
PIG1	29,1 PbF ₂ –21,5 GaF ₃ –17,5 InF ₃ 14,7 ZnF ₂ – 8,8 CaF ₂ – 4,8 YF ₃ 1,9 AlF ₃ – 1,7 SrF ₂	279	394	115	1,564	5,56
PIG2	34,1 PbF ₂ – 21,5 GaF ₃ – 17,5 InF ₃ 14,7 ZnF ₂ – 3,8 CaF ₂ – 4,8 YF ₃ 1,9 AlF ₃ – 1,7 SrF ₂	264	378	114	1,582	5,88

Pour préparer une préforme du type PIG/ IZSB, il est important de comparer les courbes de viscosité de ces deux types de verre (Figure 4-9). L'évolution de la viscosité avec la température est semblable pour les trois verres. Néanmoins pour une viscosité entre 10⁵ et 10⁶ poises, idéale pour le fibrage, on note un écart de température assez important : 42°C entre PIG1 et IZSB3 et 55°C entre PIG2 et IZSB3. Si l'écart semble trop important dans le cas de PIG2, une préforme PIG1 / IZSB3 peut être envisagée sachant que lors du fibrage, le verre de gaine IZSB3 fera un écran thermique au verre de cœur.



*Figure 4-9 :
courbes de viscosité des verres PIG et IZSB3*

5.2. Fibrage de la préforme PIG1 / IZSB3

La technique utilisée pour préparer la préforme PIG1 / IZSB3 est celle du « rod-in-tube ». Elle nécessite la préparation d'un tube de composition IZSB3. Cette méthode consiste à couler le verre de gaine dans un moule en laiton cylindrique, puis à vider ce moule avant la solidification complète du verre [8]. Ce procédé s'est révélé peu reproductible. Les quelques tubes obtenus par le LVC présentaient de plus une forme intérieure conique. Une seule préforme a pu être mise au point.

5.2.1. Rappel des conditions de fibrage des deux verres

Le Tableau 4-5 compare les conditions de fibrage des verres IZSB3 et PIG sur la même tour de fibrage (celle du LVC à Rennes). On trouve un écart de 40°C entre les températures de fibrage de PIG1 et IZSB3, identique au décalage des courbes de viscosité.

Tableau 4-5 :
conditions de fibrage des verres IZSB3 et PIG

Verre	Tg (°C)	Tx (°C)	T consigne (°C)	Observation
IZSB3	304	411	380	pas de déformation
			410	obtention de quelques mètres de fibre
PIG1	278	394	370	obtention d'une dizaine de mètres de fibre
PIG2	264	378	365	obtention de quelques mètres de fibre

5.2.2. Conditions de fibrage de la préforme PIG1/IZSB3

Les caractéristiques géométriques de la préforme sont :

- un tube creux en verre IZSB3 de 2mm d'épaisseur ayant subi un léger polissage mécanique puis chimique par une solution aqueuse de $ZrOCl_2$ 0,04M HCl 0,1M ; l'état de surface est médiocre (aspérités),
- un barreau de verre PIG1 de 6mm de diamètre poli mécaniquement afin de respecter au mieux les cotes intérieures du tube creux.

Après manchonnage et collage du barreau dans le tube creux au niveau de l'extrémité maintenue dans la pince du four de fibrage, trois essais de fibrage consécutifs ont été effectués ; les résultats sont présentés dans le Tableau 4.6.

Lors du premier essai, la température de consigne, probablement trop élevée, a conduit à la cristallisation partielle du verre PIG1. Pour le deuxième essai, malgré la diminution de la température de 5°C, des cristaux sont apparus à l'interface cœur-gaine (aspect terne de la préforme).

*Tableau 4.6 :
conditions expérimentales et résultats du fibrage de la préforme PIG1 / IZSB3*

Essai	vitesse de chauffe (°C/mn)	T consigne (°C)	Observations
1	12	400	déformation rapide de la préforme. difficulté pour contrôler la vitesse de fibrage cristallisation partielle du cœur.
2	10	395	descente de la goutte non contrôlée. mise en cause du diamètre du tube.
3	12	-	casse du tube au chauffage vers 300°C. abandon de l'essai.

Les essais de fibrage ont donc échoué. Outre les problèmes d'écart dans les Tg, on peut mettre en cause l'épaisseur insuffisante du tube (environ 2mm) pour permettre un rétreint correct et un gradient de température suffisant entre les verres de cœur et de gaine.

Malgré les différences importantes de Tg et de température de fibrage entre les deux verres, l'obtention de fibres à partir d'une préforme PIG1 / IZSB3 semble envisageable avec un tube plus épais et de meilleure qualité (problème de conicité).

6. Fibrage d'une préforme PIG2 / ZBLAYN

Les verres de compositions PIG possèdent un indice de réfraction élevé par rapport aux verres ZBLAYN. Dans l'optique de préparer des fibres à forte ouverture numérique, il semble intéressant d'associer ces deux systèmes.

La réalisation des préformes de type ZBLAN a été conduite par l'équipe d'Alcatel CIT à Marcoussis.

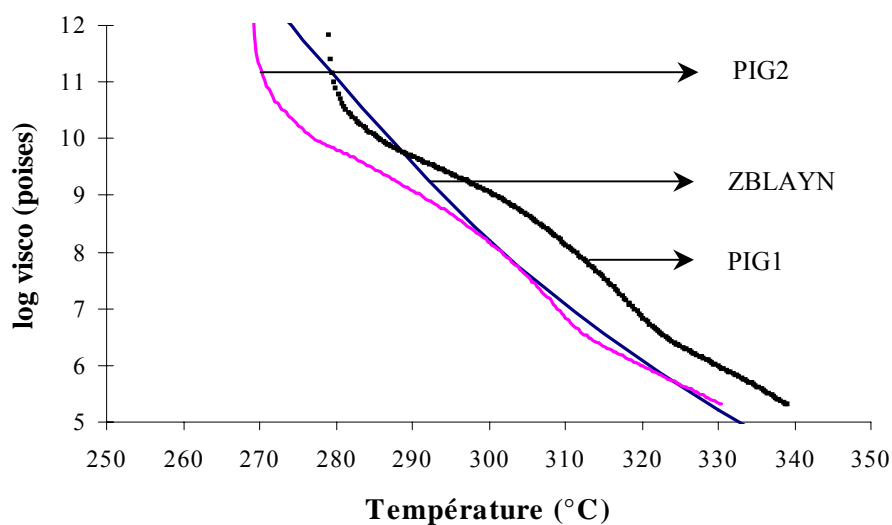
6.1. Caractéristiques du verre ZBLAYN

Il fait partie de la famille des fluorozirconates. Il est classiquement utilisé comme verre de cœur dans une préforme ZBLAYLP[9] / ZBLAYN pour les fibres à moyenne ouverture numérique et avec lequel il a été possible de réaliser des fibres monomodes possédant des pertes de 0,2 dB/m dans la zone d'amplification. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 4-7.

*Tableau 4-7 :
caractéristiques thermiques et physiques des verres PIG et ZBLAYN*

Verre	Composition	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT	n _D	d
ZBLAYN	ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -AlF ₃ YF ₃ -NaF	267	-	-	1,4956	4,37
ZBLAYLP10	56 ZrF ₄ - 19 BaF ₂ - 3.5 LaF ₃ - 2.5 AlF ₃ - 2 YF ₃ - 7 LiF - 10 PbF ₂	275	367	92	1,538	4,86
PIG0	29.1 PbF ₂ - 21.5 GaF ₃ - 17.5 InF ₃ - 14.7 ZnF ₂ - 8.8 BaF ₂ - 4.8 YF ₃ - 1.9 AlF ₃ - 1.7 SrF ₂	278	381	103	1,568	5,84
PIG1	29.1 PbF ₂ - 21.5 GaF ₃ - 17.5 InF ₃ - 14.7 ZnF ₂ - 8.8 CaF ₂ - 4.8 YF ₃ - 1.9 AlF ₃ - 1.7 SrF ₂	279	394	115	1,564	5,56
PIG2	34.1 PbF ₂ - 21.5 GaF ₃ - 17.5 InF ₃ - 14.7 ZnF ₂ - 3.8 CaF ₂ - 4.8 YF ₃ - 1.9 AlF ₃ - 1.7 SrF ₂	264	378	114	1,582	5,88

La courbe de viscosité des verres PIG est très proche de celle du verre ZBLAYN. On peut même considérer que dans la zone de viscosité idéale pour le fibrage (10⁵-10⁶ poises) les courbes de PIG2 et ZBLAYN sont superposées. La variation de Log η = f (T) est représentée sur la Figure 4-10.



*Figure 4-10 :
courbes de viscosité des verres PIG et ZBLAYN*

6.2 Fibrage de la préforme PIG2 / ZBLAYN

Les préformes ont été préparées par rotational casting et par manchonnage. Les essais de fibrage se sont déroulés sur la tour du LVC et sur celle d'Alcatel à Marcoussis.

6.2.1 Fibrage des préformes préparées par rotationnal casting

Les caractéristiques de la préforme sont les suivantes:

- coulée du verre PIG2 dans un tube de composition ZBLAYN,
- diamètre externe 16mm, interne 7mm.

L'observation de la préforme sous microscope optique et sous irradiation laser a montré l'absence de cristallisation (photo 4-2). Le fibrage a été effectué sous atmosphère contrôlée avec moins de 0,5 ppm d'eau dans l'enceinte. Les températures de fibrage n'ont pas souhaitées être communiquées par Alcatel. 220 m de fibre multimode ont été tirés. La Figure 4-11 représente le spectre de transmission mesuré sur un tronçon de 20m de fibre.



*Photo 4-2 :
cliché de la préforme PIG2/ZBLAYN préparée par rotational casting
après fibrage*

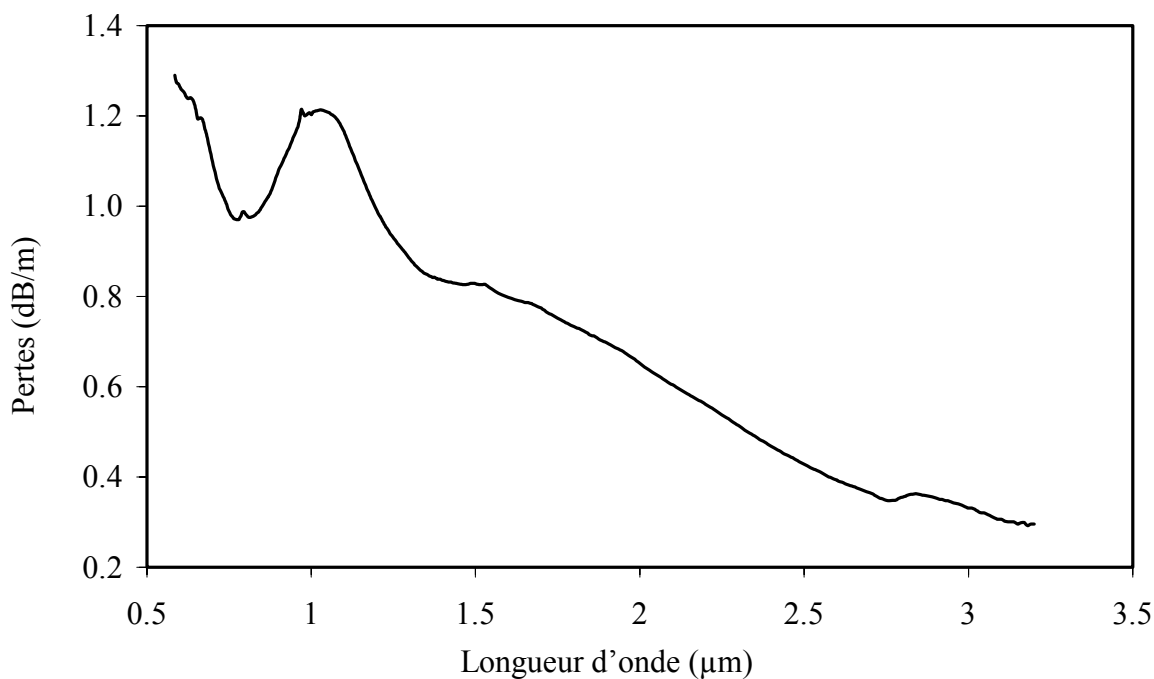


Figure 4-11 :
mesure des pertes sur un tronçon de 20m de
fibre multimode PIG2 / ZBLAYN

Les pertes observées à 1.06 μm et 1.47 μm sont importantes et sont respectivement de 1.20 et 0.82 dB/m. Après traitement du spectre et élimination des pertes dues à la diffusion à 1.47 μm, on remarque que l'origine des pertes est due à une forte contamination en ions Fe^{+II} (Figure 4-12) ; la quantité est estimée entre 6-7 ppmw.

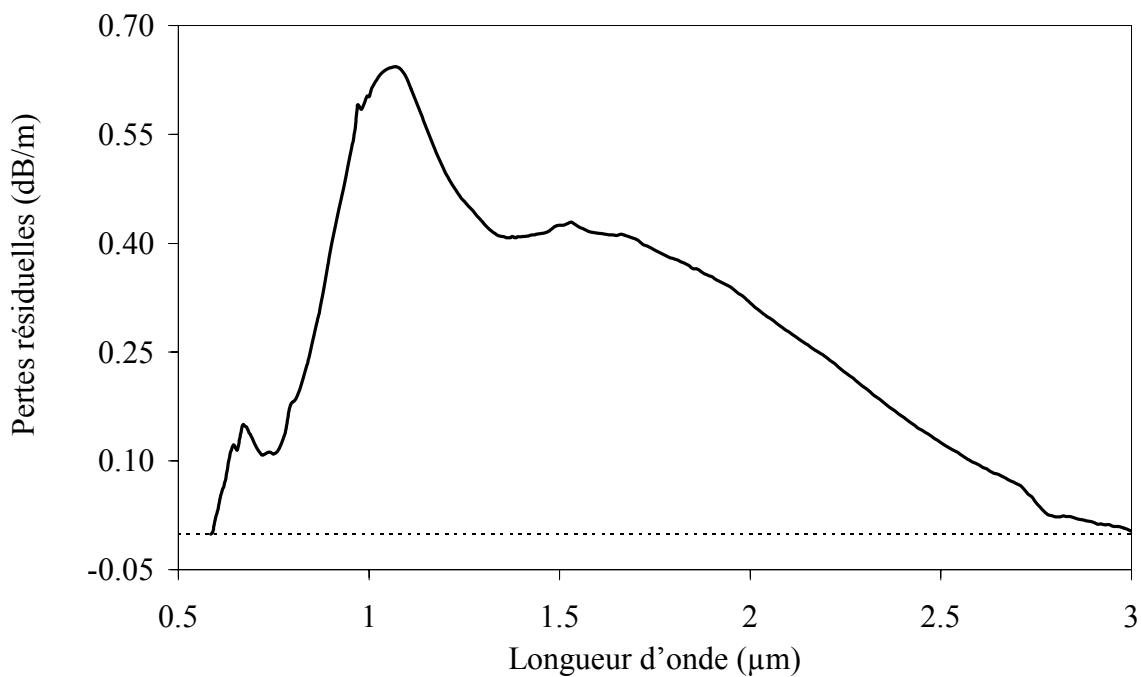
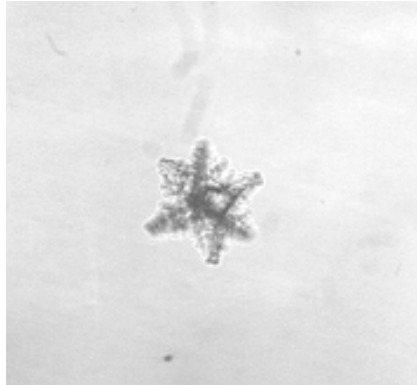


Figure 4-12 :
pertes résiduelles sur le tronçon de 20m de fibre
multimode PIG2/ZBLAYN

Afin de réduire les pertes par absorption dues aux ions Fe^{+II} , une préforme a été synthétisée sous atmosphère légèrement oxydante, l'objectif étant d'oxyder les ions Fe^{+II} en ions Fe^{+III} , qui ne possèdent pas de bande d'absorption gênante dans l'infrarouge.

L'observation de la préforme au microscope a révélé la présence de macro-cristallisation (Photo 4-3). Une analyse par EDX a montré qu'il s'agissait de cristaux de composition InF_3 . Il semble donc que l'utilisation d'oxygène lors de la phase d'affinage du verre de cœur exacerbe la cristallisation de InF_3 .



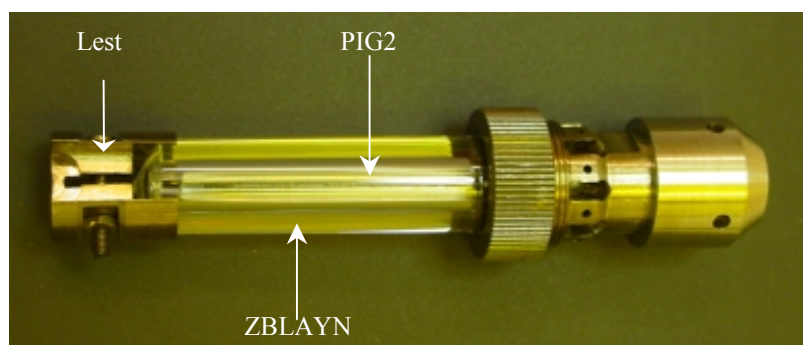
*Photo 4-3 :
observation au microscope optique d'un cristallite présent dans la préforme
PIG2/ZBLAYN dont le cœur de type PIG2 a été affiné sous oxygène.*

6.2.2. Fibrage des préformes préparées par manchonage

La technique utilisée pour préparer le tube de composition ZBLAYN est celle du rotational casting. Les caractéristiques de la préforme sont les suivantes (photos 4-4):

- tube creux en verre ZBLAYN de 16 mm de diamètre externe et 6.5 mm de diamètre interne ayant subi un polissage mécanique et chimique par une solution classique de ZrOCl_2 dans HCl .

- barreau de verre PIG2 de 5,7 mm de diamètre ayant subi un polissage mécanique puis un polissage chimique.



*Photo 4-4 :
préforme PIG2 / ZBLAYN avant fibrage*

La préforme est placée pendant une nuit dans le four de fibrage sous balayage d'hélium, afin d'avoir un taux d'humidité dans l'enceinte le plus bas possible. Deux essais de fibrage consécutifs ont été effectués avec une teneur en eau de 0,5 ppmv ; les résultats sont présentés dans le Tableau 4-8.

*Tableau 4-8 :
conditions expérimentales et résultats du fibrage
de la préforme PIG2 / ZBLAYN*

Essai	Vitesse de chauffe (°C/mn)	Observations
1	10	Déformation de la préforme en 8 minutes. Stabilisation du diamètre de la fibre à 110 µm après quelques minutes. Enduction de polymère obtention de 15 mètre de fibre, casse sur défaut cristallisé.
2	10	Déformation en 10 minutes. Quelques mètres de fibre, casse sur défaut cristallisé.

Lors du premier essai, la fibre semblait de bonne qualité avec un diamètre constant, mais un léger défaut à l'interface cœur gaine a entraîné sa rupture.

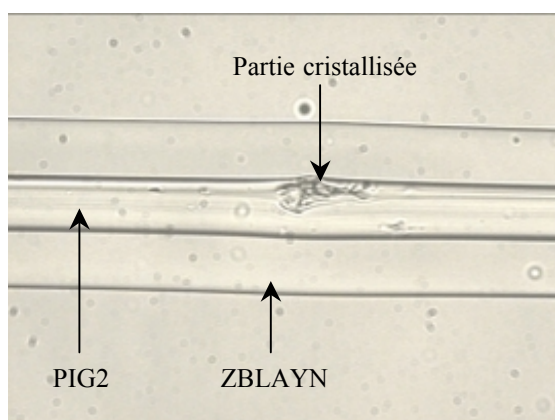
Le deuxième essai a également échoué à cause d'un défaut à l'interface cœur gaine.

On peut supposer qu'un léger défaut au niveau de la préforme soit à l'origine de ces résultats. En effet un léger voile de cristallisation avait été observé sur le barreau PIG2. De plus la qualité du polissage chimique n'était peut être pas suffisante.

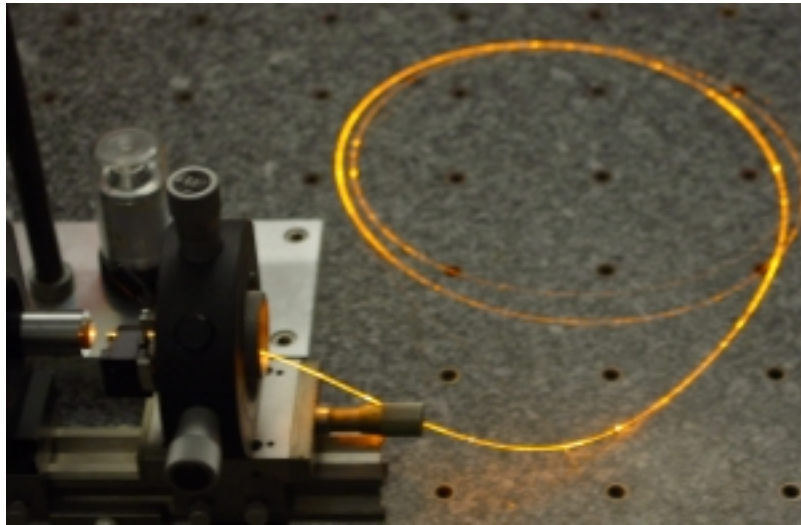
L'observation de la première goutte a révélé une importante cristallisation à l'interface cœur gaine. Par contre, l'examen de la deuxième n'a pas montré de signe de cristallisation.

➤ Caractérisation de la fibre obtenue

L'observation de la fibre au microscope optique a révélé un important phénomène de cristallisation à l'interface cœur gaine (photo 4-5). L'injection d'un faisceau laser dans les 15 mètres de fibres a mis en évidence une forte atténuation et un nombre important de point diffusants (photo 4-6).



*Photo 4-5 :
vue au microscope optique
de la fibre PIG2 / ZBLAYN
obtenue par « rod in tube »*



*Photo 4-6 :
fibre PIG2/ZBLAYN sous faisceau laser*

Le fibrage par la technique du manchonnage semble plus délicate à mettre en œuvre que la technique du rotational casting, la qualité de l'interface avant fibrage étant primordiale. Un soin particulier devra encore être apporté au niveau du polissage chimique de la préforme PIG, notamment en utilisant des volumes de solution plus importants.

7. Conclusion

Les verres de composition PIG montrent une excellente compatibilité thermique avec les verres classiques ZBLAYN. La fibrabilité de préformes cœur / gaine a été démontrée, que ce soit par la technique de rotational casting ou par manchonnage bien que cette dernière soit plus délicate. Les efforts devront désormais se porter sur la purification des matières premières afin d'éliminer les traces de Cu^{+II} et Fe^{+II} présents en quantité assez importantes dans les fibres réalisées. Des améliorations devront également être faites au niveau du polissage chimique afin d'améliorer la qualité du fibrage par manchonnage.

Chapitre IV : Références

- [1] M.Poulain, M.Poulain, J.Lucas, P.Brun, Mat. Res. Bull., 10, 23 (1975)
- [2] D.C.Tran, C.F.Fischer, G.H.Sigel, Electron. Lett, 18, 657 (1982)
- [3] G.Rault, Thèse de doctorat, Université de Rennes, (2001)
- [4] C.Charron, Thèse de doctorat, Université de Rennes, (1993)
- [5] Y.Messaddeq, Thèse de doctorat, Université de Rennes, (1990)
- [6] G.Rault, J.-L.Adam, F.Smektala, J.Lucas, J Fluorine Chem. 110, 165 (2001)
- [7] N. Rigoult, J.L. Adam, J. Lucas, Eur. J. Solid. State Inor. Chem., t30, 997 (1993)
- [8] H.Poignant, C.Falcou, J.Mellot, Glass Technol, 28, 38 (1987)
- [9] K.Fujiura, *et al*, Appl. Phys. Lett 67, 21 (1995)

Chapitre V

Réalisation de guides d'onde planaires en verre de fluorures dopés Pr³⁺

1. Introduction

Parallèlement aux études menées sur les fibres amplificatrices, nous avons étudié les conditions de réalisation de guides d'ondes planaires dopés praséodyme pour l'amplification à 1,3 μm . Les travaux sur le dépôt en phase vapeur, initiés en 1986 au laboratoire des fluorures, ont permis l'obtention des guides d'ondes en verre de fluorures PZG ($\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_3$) [1,2,3].

L'étude des conditions d'évaporation du fluorure de praséodyme et la réalisation de guides d'ondes actifs par la technique PVD (Physical Vapor Deposition) constituent l'objectif principal de cette partie.

2. Principe de l'évaporation

Le montage d'évaporation permettant le dépôt de films dopés est constitué d'une cloche en acier inox de 33 cm de diamètre, reliée à un groupe de pompage secondaire muni d'un piège à azote liquide (Figure 5-1). Trois spires haute fréquence reliées à des générateurs sont installées dans la cloche, permettant le chauffage simultané de deux creusets. Leur position est choisie de manière à ce que les cônes d'évaporation de deux d'entre eux se recouvrent. Les creusets reposent sur des tiges en céramique et un thermocouple mesure la température à leur base. Des fenêtres en CaF_2 permettent de suivre l'évolution des mélanges dans les creusets. Le porte échantillon circulaire est muni d'un enroulement de platine alimenté en courant basse tension, qui assure le chauffage du substrat. Il est mobile autour d'un axe vertical permettant de le positionner au-dessus du cône d'évaporation. Lors de l'évaporation, on le fait également tourner sur lui-même à une vitesse de l'ordre de 10 tours/mn afin d'obtenir des dépôts homogènes en épaisseur et en taux de dopage.

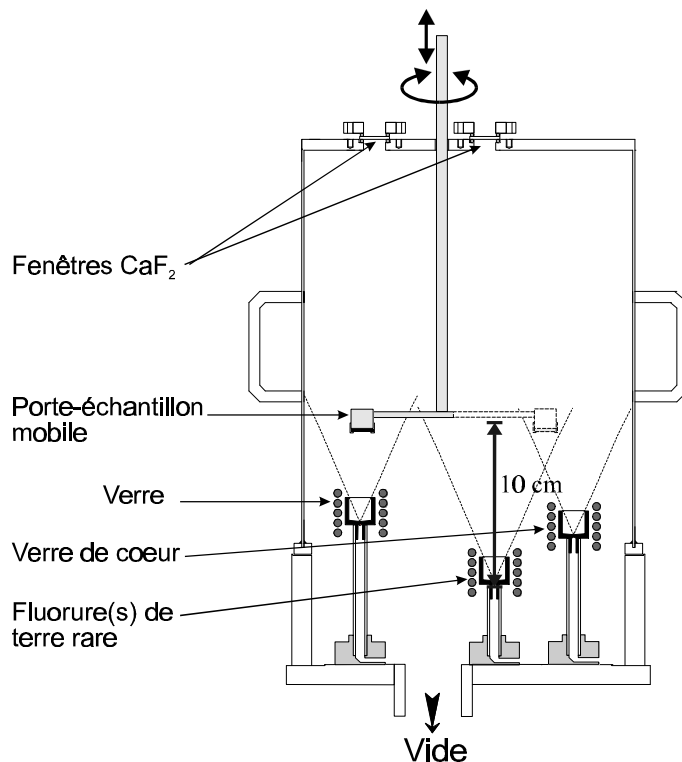


Figure 5-1 : schéma de l'enceinte d'évaporation

Les mélanges sont évaporés sur des substrats qui doivent répondre à plusieurs critères. Ils doivent être compatibles chimiquement avec le dépôt de verre PZG et leurs coefficients de dilatation thermique α doivent être proches de celui du dépôt pour permettre une bonne adhérence de ce dernier. Enfin l'indice de réfraction du substrat doit être inférieur à celui du dépôt pour observer le guidage. C'est le cas de CaF_2 monocristallin dont les données physiques ainsi que celles du verre PZG sont regroupées dans le Tableau 5-1 [4].

Tableau 5-1 :
caractéristiques physiques des substrats

Substrat	CaF_2	PZG
n_D	1,434	1,579
α (K^{-1})	$188,5 \times 10^{-7}$	170×10^{-7}

➤ Préparation des verres à évaporer

La famille des verres à base de fluorure de plomb et d'éléments de transition a été découverte au Mans en 1978 [5]. Les constituants du verre PZG (PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3) présentent l'avantage d'avoir des pressions de vapeur relativement proches comme le montre la Figure 5-2.

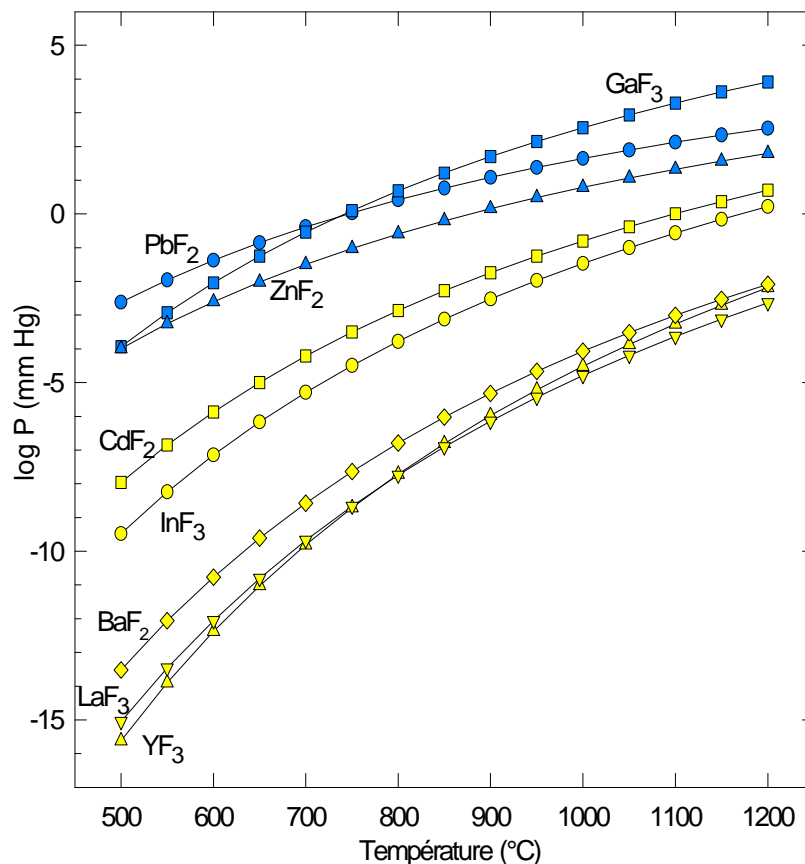


Figure 5-2 :
pression de vapeur de quelques fluorures [1]

On obtient ainsi par évaporation du verre PZG seul un dépôt amorphe de composition très variable en fonction du temps, eu égard à la différence de pression de vapeur entre PbF_2 et GaF_3 d'une part et ZnF_2 d'autre part.

Afin de maintenir une évaporation stable dans le temps, il est nécessaire que la composition du mélange à évaporer reste dans un domaine vitreux. Ce n'est pas le cas pour les verres PZG car le mélange de départ s'appauvrit en fluorures de plomb et gallium au cours de l'évaporation. La composition de ce mélange s'écarte alors du domaine vitreux, le mélange cristallise et l'évaporation s'arrête. Pour prolonger l'évaporation, les composés à évaporer sont dilués au sein d'une matrice vitreuse à bas point de fusion appelée bain. Les constituants de ce bain doivent tous avoir des pressions de vapeur plus faibles que celles de PbF_2 , GaF_3 et ZnF_2 . Le mélange résultant doit être un verre afin de se trouver dans une vallée eutectique.

La composition et les caractéristiques thermiques du bain et du verre à évaporer sont indiquées dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 :
composition du bain et du verre PZG à évaporer

	Composition (% mol)	Tg (°C)	Tx (°C)	Tf (°C)
PZG	30 PbF_2 – 50 ZnF_2 – 20 GaF_3	270	325	547
Bain Cd	22 BaF_2 – 37 InF_3 – 21 CdF_2 – 15 YF_3 – 5 LaF_3	342	376	603

Le mélange à évaporer est classiquement composé de 20 % en masse de PZG et 80 % de bain. Ces proportions permettent de garder un mélange liquide dans le creuset durant toute l'évaporation. Les poudres de fluorure sont préalablement mélangées puis fondues vers 800°C dans un four à moufle. Le mélange est ensuite coulé dans un creuset en carbone graphite.

3. Evaporation des fluorures de terre rare

Lorsque l'on compare les pressions de vapeur des fluorures de lanthanide (LaF_3 par exemple) et celle des fluorures composant le verre PZG (Figure 5-2), on constate que la seule manière de les introduire est d'utiliser une deuxième source d'évaporation à une température plus élevée. Pour établir la température optimale nécessaire à l'introduction de la concentration souhaitée d'ions de terre rare, il est nécessaire de déterminer la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la température. Les données thermodynamiques sur les fluorures de terres rares étant très réduites, il a tout d'abord fallu étudier sous vide le comportement de PrF_3 en fonction de la température.

3.1 Conditions d'évaporation

On utilise deux types de creuset pour effectuer une évaporation :

- un creuset en carbone vitreux dans lequel est introduit le mélange PZG+bain
- un petit creuset en platine (diamètre 5mm – hauteur 10mm) dans lequel est introduit l'halogénure de terre rare. Les faibles dimensions du creuset permettent de minimiser son rayonnement lors du chauffage (1100-1200°C) et donc de mieux contrôler la température de la cible.

La mesure de température se fait par un thermocouple affleurant le fond du creuset en carbone vitreux, la température est donc celle du contenu du creuset si on néglige les gradients thermiques. La géométrie du creuset en platine ne permettant pas de mesurer sa température, nous raisonnerons donc en terme de puissance imposée à la spire haute fréquence en ce qui concerne la terre rare.

Le substrat en CaF_2 est chauffé à 180°C de manière à réduire les tensions de surface du dépôt et s'assurer de sa bonne adhérence sur le substrat. A la fin de l'évaporation, on réalise une descente lente en température ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) pour éviter l'éclatement ou la fissuration du film.

3.2 Evaporation du fluorure de praséodyme

Les conditions d'évaporation du fluorure de praséodyme sont rassemblées dans le Tableau 5-3, le temps de dépôt est de 1 heure dans tous les cas, la masse de PrF_3 introduite dans le creuset est d'environ 200 mg. Une fois la puissance atteinte, le cache situé au-dessus du creuset est retiré et remis en place au bout de 30 minutes d'évaporation.

Le taux de dopage est estimé connaissant la vitesse d'évaporation du verre PZG ($0,15 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ soit $0,084 \text{ mg}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) et de PrF_3 suivant la relation :

$$\text{taux de dopage (mol\%)} = \frac{v(\text{PrF}_3)/M(\text{PrF}_3)}{v(\text{PrF}_3)/M(\text{PrF}_3) + v(\text{PZG})/M(\text{PZG})}$$

avec M la masse molaire ($M(\text{PZG}) = 170 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$)
v la vitesse d'évaporation en $\text{mg}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$

Tableau 5-3 :
résultats de l'évaporation de PrF_3

puissance (u.a)	masse de PrF_3 évaporée (mg)	masse du dépôt (mg)	vitesse d'évaporation ($\text{g}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) $\times 10^6$	taux de dopage estimé (mol %)
565	141,0	$3,5 \pm 0,1$	7,8	$7,98 \pm 0,23$
540	90,2	$2,0 \pm 0,1$	4,5	$4,55 \pm 0,23$
525	43,7	$1,1 \pm 0,1$	2,5	$2,51 \pm 0,23$
510	35,0	$0,6 \pm 0,1$	1,3	$1,37 \pm 0,23$

La Figure 5-3 représente l'évolution du taux de dopage en fonction de la puissance de chauffe de PrF_3 ; elle est linéaire.

A partir de l'équation de la droite de régression linéaire, il est possible d'estimer les taux de dopage en ions Pr^{3+} dans le verre PZG, en fonction de la puissance appliquée Tableau 5-4 .

résultats de la régression : pente = 0,123
ordonnée à l'origine = -61,6

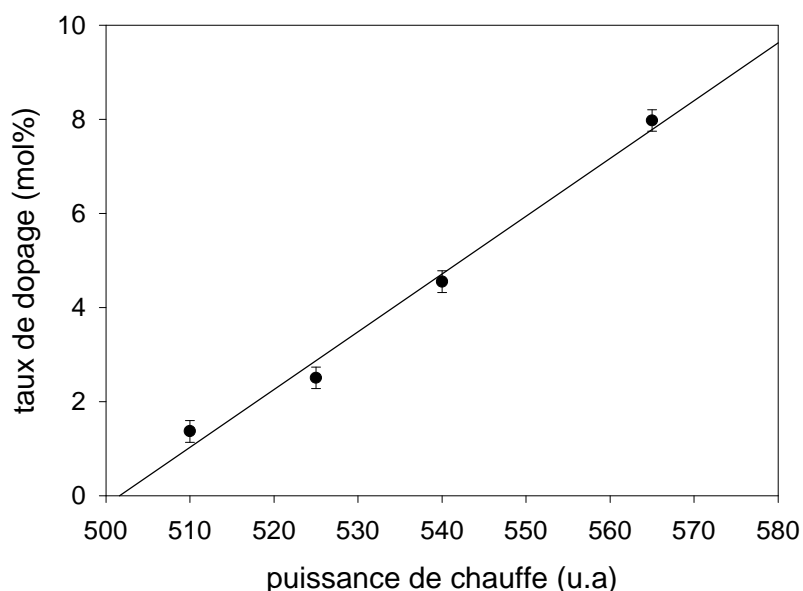


Figure 5-3 :
évolution du taux de dopage en fonction de la puissance pour PrF_3 seul

Tableau 5-4 :
estimation de la puissance en fonction du taux de dopage
pour l'évaporation de PrF_3 seul

taux de dopage (% mol)	0,1	0,2	0,5	1
puissance de chauffe	502,7	503,5	506,0	510,1

Les taux de dopage en Pr^{3+} dans les verres fluorés sont en général faibles, de l'ordre de 0,1-0,2%mol du fait du quenching. Au vu de ces résultats, il va être impossible d'ajuster précisément les taux de dopage, les puissances à appliquer étant trop rapprochées.

Afin d'avoir un meilleur contrôle de l'évaporation, des essais ont été effectués sur un mélange binaire LaF_3/PrF_3 . Le fluorure de lanthane LaF_3 est une terre rare optiquement inactive, on peut y « diluer » PrF_3 et ainsi diminuer sa vitesse d'évaporation. Il a été montré antérieurement [6,7] que PrF_3 et LaF_3 forment une solution solide continue, les deux terres rares ayant la même structure cristalline. De plus, on peut espérer diminuer les effets de quenching en améliorant la distribution de la terre rare active dans les sites disponibles de la matrice vitreuse. En effet, la répartition de la terre rare dans la phase vapeur, dans le verre obtenu par déposition sera sans doute plus homogène que dans le mélange fondu pour le verre massif.

L'analyse des dépôts montre que l'évaporation du mélange $xPrF_3 (1-x) LaF_3$ (x étant la fraction molaire) suit une loi d'évaporation congruente c'est à dire que la composition de la vapeur est la même que celle du mélange de départ (Figure 5-4) [7].

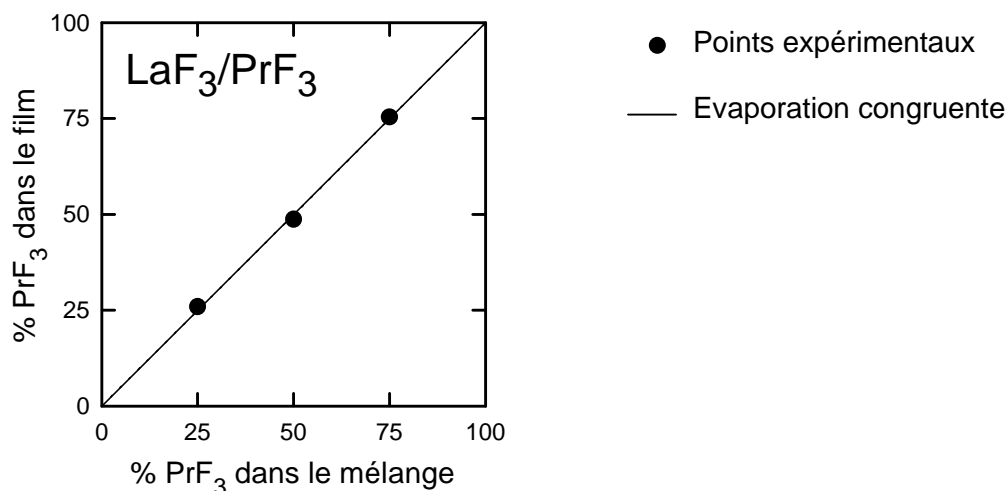


Figure 5-4 :
évolution de la composition du binaire $x\text{PrF}_3 (1-x) \text{LaF}_3$ évaporé [7]

Nous avons choisi d'étudier plus précisément le binaire $0,1\text{PrF}_3 - 0,9\text{LaF}_3$ en mole. Le mélange a été préalablement chauffé 30 minutes à une puissance $P = 450$ pour former la solution solide. Les résultats de l'évaporation du binaire $0,1\text{PrF}_3 - 0,9\text{LaF}_3$ sont rassemblés dans le Tableau 5-5 ; la masse de départ est toujours de 200mg.

Tableau 5-5 :
résultats de l'évaporation du binaire $0,1 \text{PrF}_3 - 0,9 \text{LaF}_3$

Puissance (u.a)	Temps (min)	Masse du dépôt (mg)	Vitesse d'évaporation ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) $\times 10^6$	taux de dopage estimé en Pr^{3+} (% mol)
510	60	$0,7 \pm 0,1$	1,9	$0,28 \pm 0,04$
520	48	$1,0 \pm 0,1$	3,4	$0,49 \pm 0,05$
540	32	$1,1 \pm 0,1$	5,5	$0,79 \pm 0,07$

La Figure 5-5 représente l'évolution du taux de dopage en fonction de la puissance de chauffe de PrF_3 .

Comme précédemment l'évolution est linéaire. On constate dans le Tableau 5-6 que le contrôle du taux de dopage est plus facile, les valeurs s'étalant sur une plage de puissance plus grande, notamment entre 0,1 et 0,2 % mol

résultats de la régression : pente = 0,0115
ordonnée à l'origine = -5,66

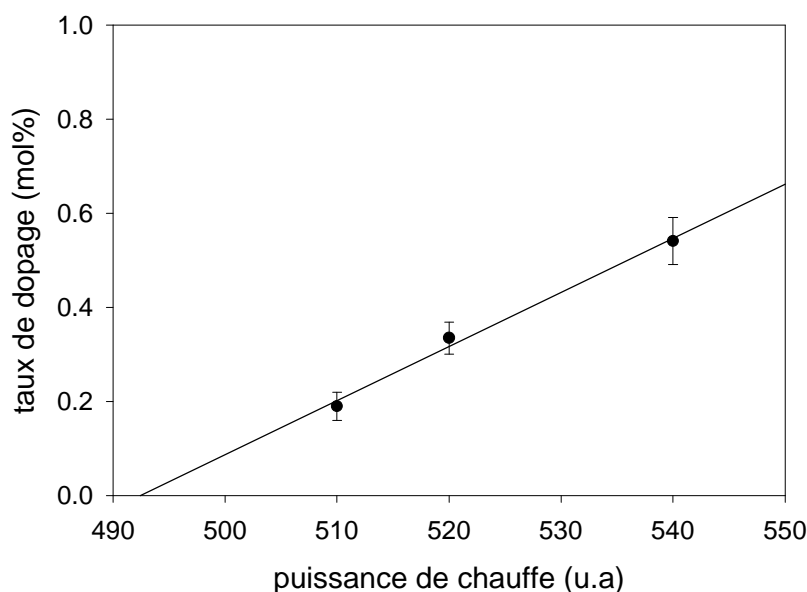


Figure 5-5 :
évolution du taux de dopage en Pr^{3+} en fonction de la puissance
pour le binaire $0,1\text{PrF}_3-0,9\text{LaF}_3$

Tableau 5-6 :
estimation de la puissance en fonction du taux de dopage
pour l'évaporation du binaire $0,1\text{PrF}_3-0,9\text{LaF}_3$

taux de dopage (% mol)	0,1	0,2	0,5	1
puissance de chauffe	501,1	509,8	535,9	579,4

Trois échantillons PZG dopés Pr^{3+} ont été préparés afin de vérifier la courbe d'étalonnage ; l'analyse en composition a été effectuée sur des plaquettes de silice placées à côté de l'échantillon durant l'évaporation. Le Tableau 5-7 rassemble les résultats des dosages pour trois échantillons ; le taux de dopage attendu a été recalculé à partir de la courbe d'étalonnage pour tenir compte des variations de la vitesse d'évaporation du verre PZG.

Les résultats sont assez satisfaisants pour les deux premiers échantillons et le rapport $\text{Pr}/\text{La} = 1/9$ est assez bien respecté. Par contre, les résultats du dernier échantillon sont très mauvais ; le taux de dopage est beaucoup trop élevé et le rapport Pr/La est proche de $1/5$. Une explication possible est que la solution solide ne s'est pas formée ; PrF_3 seul étant plus volatil que LaF_3 , le rapport Pr/La est donc plus élevé que prévu. Il aurait fallu faire réagir LaF_3 et PrF_3 dans une première étape (dans un tube en platine scellé sous argon) et vérifier par diffraction des rayons X la formation de la solution solide.

On s'aperçoit donc que le contrôle précis du taux de dopage est délicat mais la technique de coévaporation $\text{PrF}_3\text{-LaF}_3$ semble cependant prometteuse.

*Tableau 5-7 :
résultat des dosages sur les échantillons PZG dopés PrF₃*

Echantillon 1 : puissance = 642 $v(\text{PZG}) = 0,133\mu\text{m}/\text{mn}$					
	Pr	La	Pb	Zn	Ga
taux de dopage attendu (% mol)	$0,17 \pm 0,04$	$1,6 \pm 0,4$			
Résultats du dosage (% mol)	0,2	1,6	43,8	23,3	31,0
Echantillon 2 : puissance = 605 $v(\text{PZG}) = 0,200\mu\text{m}/\text{mn}$					
	Pr	La	Pb	Zn	Ga
taux de dopage attendu (% mol)	$0,13 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,3$			
Résultats du dosage (% mol)	0,2	1,5	40,7	21,2	36,3
Echantillon 3 : puissance = 561 $v(\text{PZG}) = 0,083\mu\text{m}/\text{mn}$					
	Pr	La	Pb	Zn	Ga
taux de dopage attendu (% mol)	$0,08 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,2$			
Résultats du dosage (% mol)	0,6	2,9	40,4	20,6	35,5

4. Caractérisations des guides d'onde

Deux méthodes ont été utilisées pour la caractérisation des guides d'onde, la technique m-lines qui sert à mesurer le profil d'indice de réfraction et l'analyse en champ proche qui permet de vérifier la propagation de l'onde lumineuse sur toute la longueur du guide.

4.1 Mesure m-lines

La méthode des m-lines permet de déterminer les indices effectifs des modes guidés en changeant l'angle d'incidence du faisceau laser (Figure 5-6). Il est ensuite possible de retrouver le profil d'indice en utilisant la méthode WKB inverse [8] (Figure 5-7).

La mesure a été réalisée à 5 longueurs d'onde différentes, visible et Infra-rouge sur l'échantillon 1 dopé à 0,2 % mol Pr³⁺.

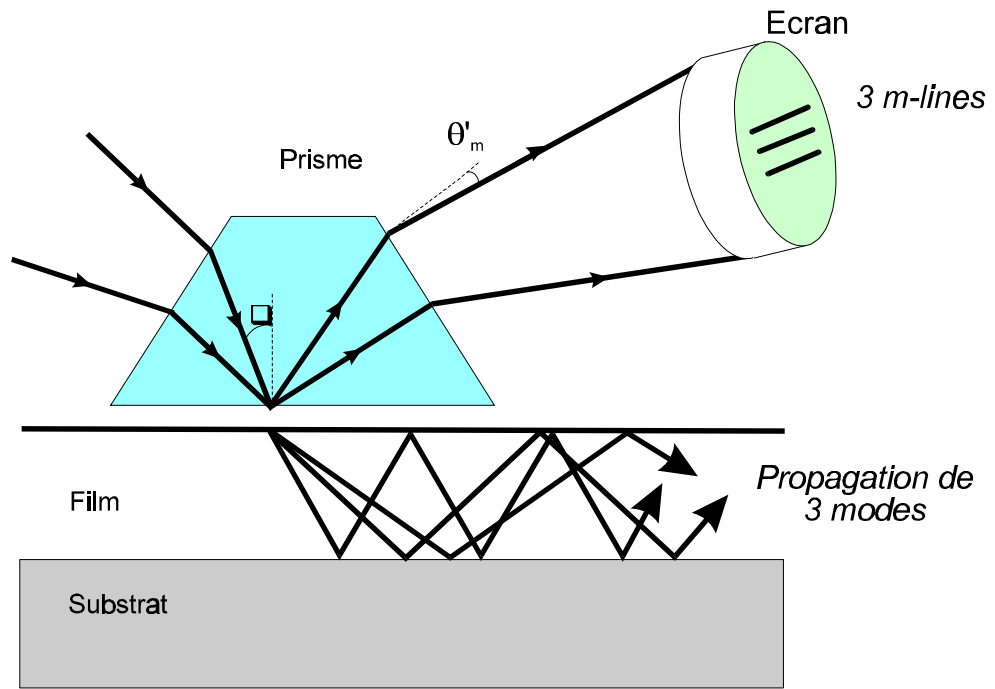


Figure 5-6 :
schéma de principe de la technique M-line.
Le couplage optique entre le guide d'onde et le prisme permet d'exciter 3 modes optiques.

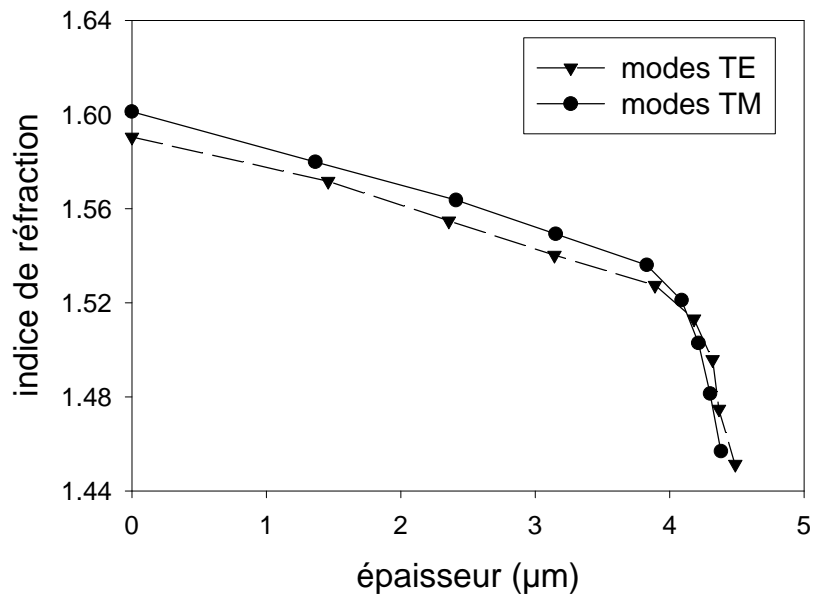


Figure 5-7 : profil d'indice d'un guide d'onde PZG dopé Pr^{3+} à $0,63\mu\text{m}$
(méthode WKB)

Le Tableau 5-8 rassemble les résultats des mesures. Les indices moyens en modes TE et TM sont différents ce qui révèle une forte anisotropie due à l'apparition de contraintes internes quand la vapeur est « trempée » à son arrivée sur le substrat ; on constate que la compacité du verre déposé est plus faible que celle du verre massif. Les contraintes peuvent être relaxées lorsque le verre subit un recuit et également quand les guides d'onde sont de largeur limitée.

Il est possible d'estimer l'indice de réfraction du verre non contraint n_o à l'aide des constantes piézo-électriques q_{11} et q_{12} à l'aide de la relation [9,10] :

$$n(TE) - n_o = n(TM) - n(TE) \frac{q_{11} + q_{12}}{q_{11} - q_{12}} = -3,25 [n(TM) - n(TE)]$$

Les valeurs des indices non contraints sont cohérentes avec celles mesurées sur des verres PZG massifs ayant un pourcentage en plomb élevé (par exemple, $n_D = 1,598$ pour un verre PZG contenant 40 % mol de PbF_2).

*Tableau 5-8 :
indices moyens TM et TE d'un guide PZG dopé Pr^{3+}
pour différentes longueurs d'onde*

λ (nm)	nombre de modes	indice moyen TE	indice moyen TM	biréfringence $\times 10^4$	n_o
543,5	9	1,577	1,583	60	1,596
632,8	8	1,559	1,569	100	1,593
1530	3	1,556	1,563	70	1,579
1600	3	1,554	1,560	60	1,574
1640	3	1,554	1,560	60	1,574

4.2 Analyse en champ proche

La technique consiste à injecter la lumière par une face clivée du guide d'onde ; la lumière est visualisée sur un écran à la sortie de la face opposée du guide d'onde, également clivée. Le banc de champ proche est équipé d'une source laser fibrée (fibre optique monomode reliée à une source laser He-Ne à 632,8nm). Le couplage fibre-guide est optimisé par des micropositionneurs xyz. La lumière sortant du guide est collectée par un objectif de microscope couplé à une caméra infrarouge reliée à un ordinateur (Figure 5-8).

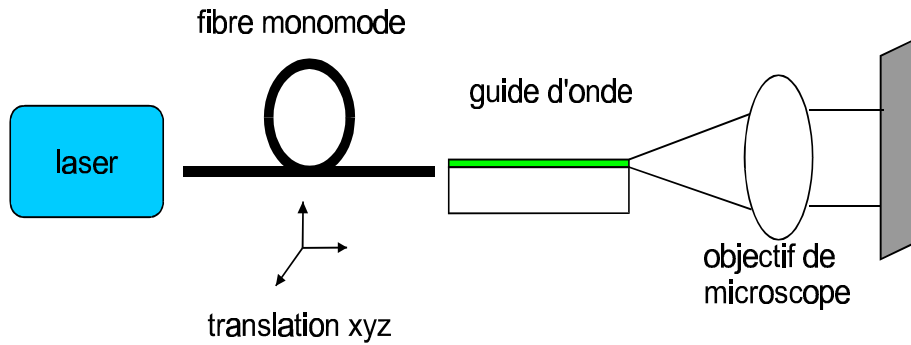


Figure 5-8 :
schéma du banc de champ proche

Les mesures ont été réalisées sur l'échantillon 1. La Figure 5-9 montre les images de l'injection du faisceau laser dans le guide d'onde planaire ainsi que le champ proche résultant. Le test de guidage est positif.

Les pertes n'ont pas été mesurées car nous n'avons pu fabriquer de guides canaux dopés Pr^{3+} , faute de substrats gravés ou lithographiés. A titre indicatif, les mesures faites sur des guides canaux PZG dans le cadre d'une autre étude ont montré que l'on pouvait atteindre des pertes assez faibles (de l'ordre de 0,4 dB/cm).

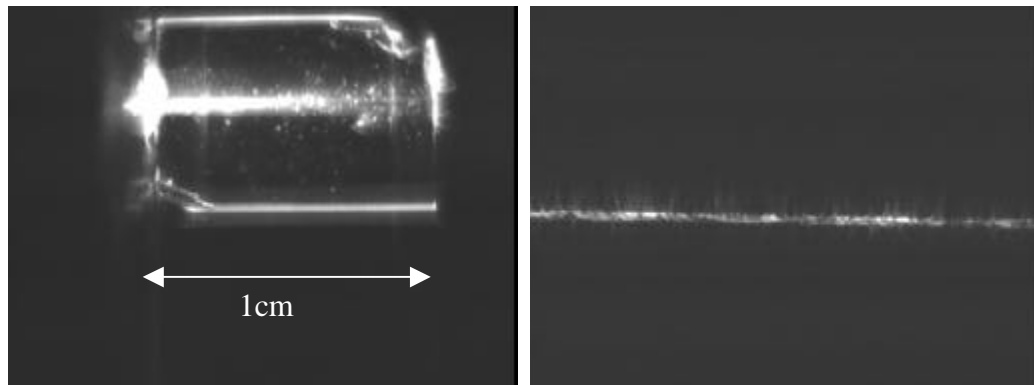


Figure 5-9 :
vue du dessus d'un guide d'onde PZG dopé 0,2 mol% Pr^{3+}
lors de l'injection et image de champ proche correspondant à $0,63\mu\text{m}$

5. Conclusion

Le contrôle du taux de dopage en PrF_3 dans les guides PZG a été amélioré par évaporation de la solution solide $\text{PrF}_3 / \text{LaF}_3$. Il sera cependant intéressant de tester d'autres rapports Pr/La plus faibles. Cette étude préliminaire devrait permettre de définir les conditions optimales de dopage dans les guides d'onde.

D'autre part, des tests de dopage par le chlorure de praséodyme ont été réalisés [11,12] puisque les études spectroscopiques ont montré une amélioration notable de la durée de vie par rapport au dopage par PrF_3 (voir chapitre VI). Du fait de la faible compacité du verre PZG déposé sur un substrat plan, les guides d'onde dopés PrCl_3 sont sensibles à l'hydrolyse ;

ils se dégradent rapidement et ne peuvent donc être étudiés optiquement. Par contre, les guides d'onde confinés ont montré une très bonne stabilité, notamment pour le dopage en ErCl_3 . Il sera nécessaire de vérifier que le comportement est identique pour les guides d'onde dopés PrCl_3 . Cette étude sera réalisée très prochainement à l'aide de substrats gravés fournis par le LETI de Grenoble.

Une fois la préparation des guides PZG dopés PrF_3 et PrCl_3 maîtrisée, une comparaison des propriétés spectroscopiques entre les ions PrF_3 et PrCl_3 en configuration guidée pourra être effectuée, afin de confirmer les résultats obtenus sur les verres massifs.

Chapitre V Références

- [1] C. Jacoboni, O. Perrot and B. Boulard, *J. of Non-Crystalline Solids*, 184, 184-189 (1995)
- [2] C. Jacoboni, B. Boulard, *Brevet PCT/FR90/00083* (1990)
- [3] Y. Gao, B. Boulard, M. Lemiti, R. Rimet, P. Loeffler and H. Poignant, *J. of Non-Crystalline Solids*, 256&257, 183-188 (1999)
- [4] *Handbook of chemistry and physics*, 64TH edition, CRC Press Inc, D186-187 (1984)
- [5] C. Jacoboni, A. Le Bail, R. De. Pape, *Glass Tech* 24, 3, 164 (1983)
- [6] O. Perrot, thèse de doctorat, Université du Maine LEMA 1008 (1994)
- [7] O. Perrot, B. Boulard and C. Jacoboni, *J. of Non-Crystalline Solids*, 161,23-26 (1993)
- [8] J.M. White and P.F. Heidrich, *Applied Optics*, 15, 151 (1976)
- [9] L. Guinvarc'h, thèse de doctorat, Université de Rennes I n°1691 (1997)
- [10] B. Boulard and L. Guinvarc'h, *Phys. Chem. Glasses*, 38(3), 120-122 (1997)
- [11] S. Coste, rapport de DEA, Université du Maine (1999)
- [12] B. Boulard, S. Coste, Y. Gao, C. Legein and C. Dugopolovski, *J. Non Cryst. solids*, 276, 72-77 (2000)

Chapitre VI
Spectroscopie des ions thulium et praséodyme
dans les matrices fluorées

1. Spectroscopie de l'ion thulium dans les verres massifs PIG

Le but de ce chapitre est d'évaluer d'un point de vue spectroscopique les différentes matrices fluorées élaborées au cour du projet GEANT, celui-ci visant à développer des amplificateurs optiques fonctionnant autour de 1,5 μm . L'ion thulium possédant une bande d'émission à 1,46 μm [1], il a été plus particulièrement étudié dans les nouvelles matrices fluorées de composition PIG et comparé aux fluorures connus de type ZBLAN. Les différentes mesures ont été réalisées au laboratoire LPCML de Lyon par A.M.Jurdyc, M.Benatsou, W.Meffre et ont ainsi permis de mieux connaître le comportement des matrices fluorées élaborées sous forme d'échantillons massifs.

Les paramètres spectroscopiques tels que σ_a et σ_e , les sections efficaces d'absorption et d'émission, τ_{rad} et τ_{mes} , les durées de vie radiatives et mesurées, et β le rapport de branchement sont essentiels pour la prédiction des paramètres de l'amplificateur. Nous avons donc enregistré les spectres d'absorption afin d'une part de comparer les sections efficaces d'absorption et d'autre part d'évaluer les probabilités d'émission radiative du thulium grâce à la théorie de Judd [2] et Ofelt [3]. Les spectres d'émission et les déclin de fluorescence des niveaux impliqués dans l'amplificateur ont également été enregistrés. Enfin, les spectres de diffusion Raman nous ont permis de déterminer l'énergie maximale des vibrations dans les différentes matrices et d'évaluer ainsi l'importance relative des processus non radiatifs.

1.1 Description du système étudié

La Figure 6-1 représente les niveaux d'énergie de l'ion thulium ainsi que les principales transitions susceptibles de nous intéresser. C'est la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ autour de 1,46 μm qui pourra permettre l'amplification.

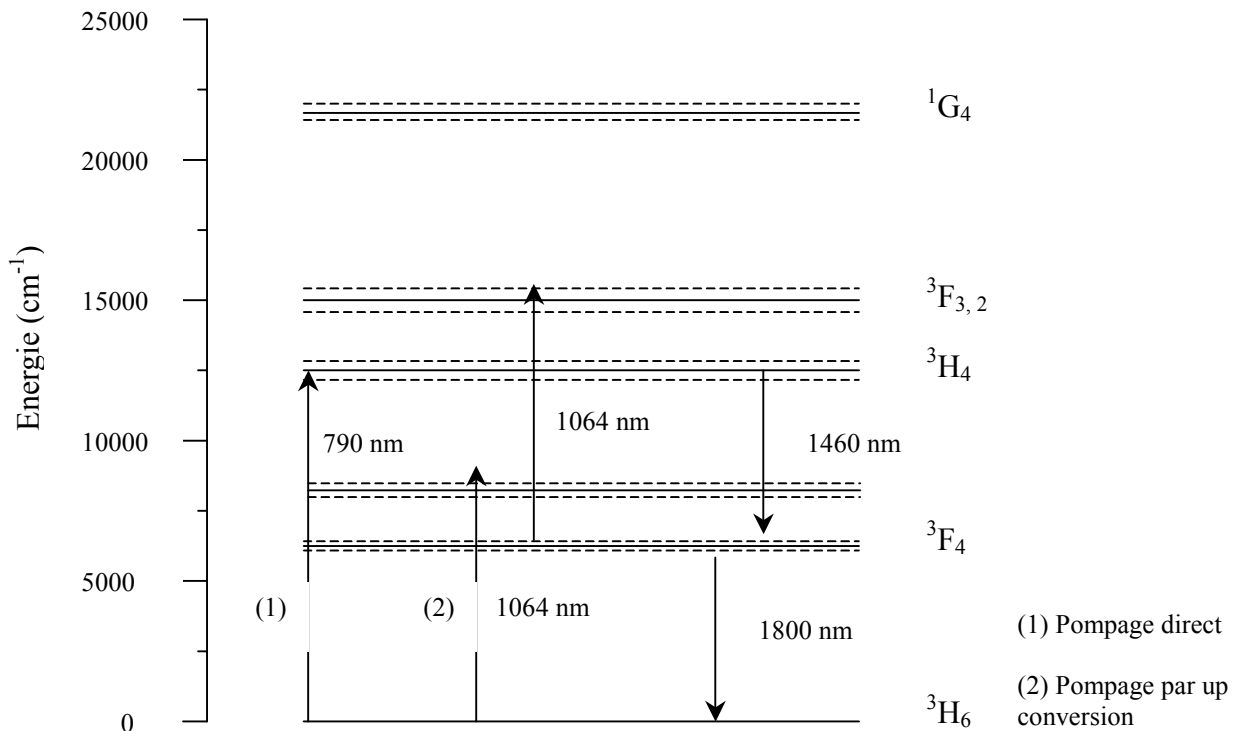


Figure 6-1 :
configuration énergétique de l'ion thulium (cas du ZBLAN)

L'émission à 1,46 μm pourra être observée en pompant directement dans le niveau $^3\text{H}_4$ à 0,8 μm ou en utilisant un pompage en plusieurs étapes dit « pompage par up-conversion » à 1,064 μm . Le second processus, bien que moins direct, présente l'avantage de dépeupler le niveau $^3\text{F}_4$ ce qui est intéressant dans le cas de l'amplification à 1,46 μm , car la population du niveau $^3\text{H}_4$ doit être supérieure à celle du niveau $^3\text{F}_4$ pour obtenir une émission stimulée à cette longueur d'onde.

1.2 Mesure des spectres d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 2300 entre 300 et 2200 nm. Ils sont présentés sur une échelle en section efficace d'absorption.

La Figure 6-2 présente le spectre d'absorption du verre PIG1 comparé à celui du verre ZBLAN, tous deux dopés Tm^{3+} à faible concentration.

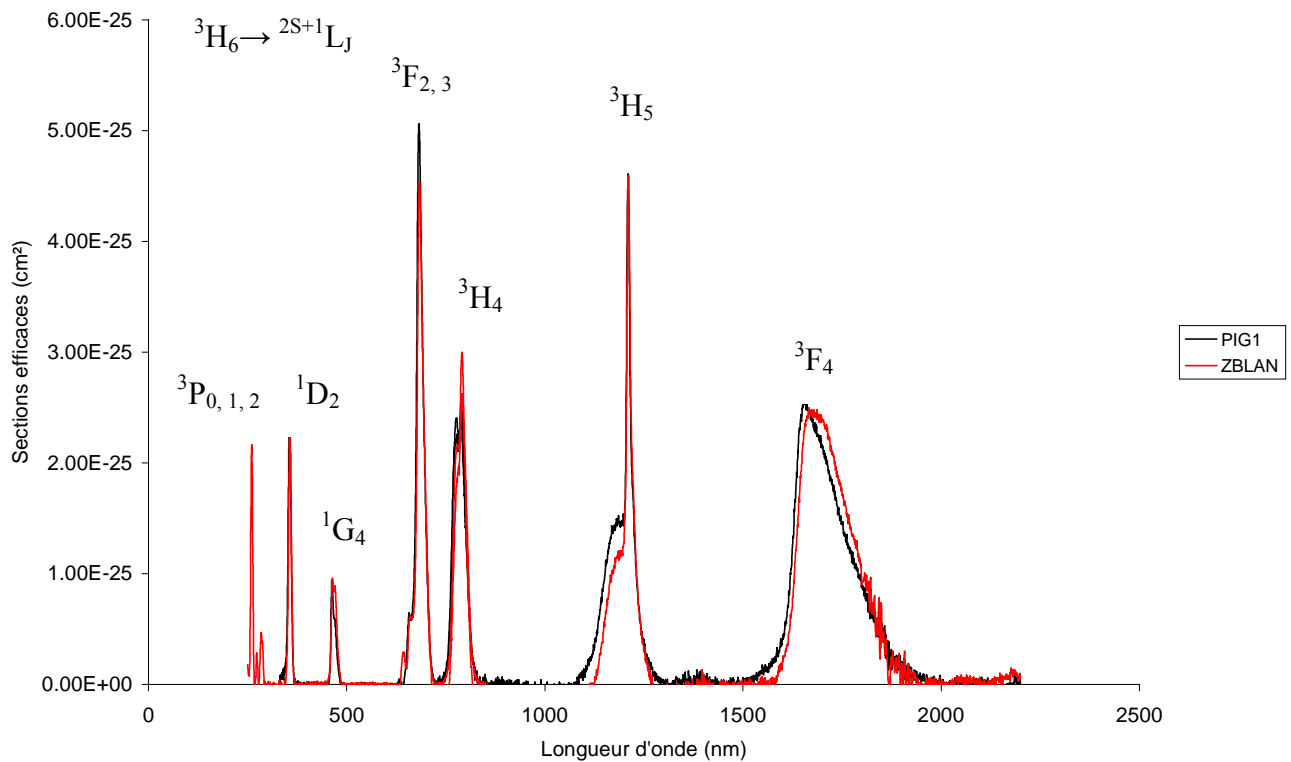


Figure 6-2 :
comparaison des sections efficaces d'absorption de l'ion Tm^{3+}
dans les matrices ZBLAN et PIG1

Aucune différence notable n'est observée entre les deux matrices quant à la forme, la position ou l'intensité des pics d'absorption. Seules les bandes d'absorption correspondant aux transitions $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ et $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ sont très légèrement différentes. La première est décalée vers les grandes longueurs d'onde et un peu moins intense ; quant à la deuxième, on observe une différence d'intensité au niveau de l'épaule. Dans toutes les matrices, les niveaux énergétiques jusqu'au $^1\text{G}_4$ (environ 470 nm) ont pu être attribués. Le niveau $^1\text{D}_2$ situé aux environs de 350 nm est également visible dans toutes les matrices mais il est plus masqué par l'absorption UV de la matrice pour les compositions PIG que dans le cas du ZBLAN, la

coupure UV se trouvant à plus haute énergie pour les verres ZBLAN. Les niveaux $^3P_{0, 1, 2}$ n'apparaissent que sur le ZBLAN à plus basse longueur d'onde.

Afin de préciser la position énergétique des niveaux du thulium dans les deux matrices, les spectres d'absorption ont également été enregistrés à la température de l'hélium liquide (4K). L'éclatement ΔE de chaque multiplet a été déterminé à 10% maximum de la bande d'absorption correspondante. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-1.

Tableau 6-1 :
niveaux d'énergie des ions Tm^{3+} (cm^{-1}) dans les matrices ZBLAN et PIG1

Transition $^3H_6 \rightarrow ^{2S+1}L_J$	ZBLAN		PIG1	
	E (cm^{-1})	$\Delta E(cm^{-1})$	E (cm^{-1})	$\Delta E (cm^{-1})$
3P_2	38536	950		
3P_1	36550	870		
3P_0	35549	-		
1I_6	34965	1140		
1D_2	28098	560	28090	800
1G_4	21566		21584	
	21070	770	21375	700
3F_2	15200	310	15169	490
3F_3	14613	420	14624	470
3H_4	12875		12897	
	12644	580	12651	610
3H_5	8539		8540	
	8267	650	8267	700
3F_4	6007		6028	
	5818	550	5878	490
3H_6	0	600	0	600

1.3 Analyse Judd-Ofelt appliquée aux ions thulium

Les calculs de Judd-Ofelt [2-3] ont permis, à partir des spectres d'absorption de nos échantillons les plus concentrés de déterminer les trois paramètres $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ (cf chapitre I). Les durées de vies radiatives τ_{rad} des niveaux excités et les rapports de branchement β des transitions ont ainsi pu être calculés.

Pour le verre ZBLAN, sept bandes d'absorption ont été considérées, les bandes $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ et $^3H_6 \rightarrow ^3F_2$ étant traitées ensemble du fait de leur proximité. Pour le verre PIG1, six bandes d'absorption ont été utilisables puisque la bande 1D_2 est légèrement masquée par l'absorption de la matrice. Les paramètres Ω ont été estimés à partir des forces expérimentales (S) des transitions considérées, leurs valeurs ainsi que les durées de vie radiatives τ_{rad} des niveaux 3H_4 et 3F_4 et le rapport de branchement β de la transition à 1,46 μm sont reportés dans le Tableau 6-2. Les sections efficaces d'absorption ont été reportées à la longueur d'onde de 790 nm.

*Tableau 6-2 :
paramètres spectroscopiques de l'ion thulium
dans les matrices fluorées*

		ZBLAN	PIG0	PIG1
SEA @ 790 nm (*10 ⁻²¹ cm ²)		3.00	2.71	2.61
Ω ₂ (*10 ⁻²⁰ cm ²)		2.17	1.68	1.81
Ω ₄ (*10 ⁻²⁰ cm ²)		1.22	1.43	1.40
Ω ₆ (*10 ⁻²⁰ cm ²)		0.94	1.20	1.08
τ ³ H ₄ (ms)	Rad	1.59	1.32	1.36
τ ³ F ₄ (ms)	Rad	8.95	7.85	7.79
E _{max} phonon (cm ⁻¹)		580	517	539

Les pertes non radiatives dues à un processus de relaxation multiphonon ont été considérées en première approximation comme constantes, quelque soit le matériau et estimées d'après une loi du gap établie pour le ZBLAN [4]. Il a ainsi été possible de déterminer la valeur prédite de la durée de vie $\tau_{\text{prédit}}$. Des mesures de diffusion Raman ont permis de vérifier cette hypothèse. L'énergie maximale des phonons est en effet plus élevée dans le cas du verre ZBLAN que dans les verres PIG (différence d'environ 40 cm⁻¹). En prenant le verre ZBLAN comme référence, on peut donc considérer que la part de désexcitation non radiative n'est pas sous estimée dans les verres PIG. En comparant les durées de vie radiatives et prédites des niveaux ³F₄ et ³H₄ on remarque qu'elles sont égales. Il n'y a donc aucun effet multiphonon qui réduit la durée de vie prédite.

Bien que le phénomène de relaxation multiphonon soit négligeable pour les niveaux ³F₄ et ³H₄, on remarque que la durée de vie du niveau émetteur ³H₄ est inférieure à celle du niveau ³F₄. Par conséquent, l'inversion de population ne pourra pas être obtenue. On peut observer une légère différence quant à la durée de vie du niveau ³H₄ pour les verres de composition PIG, sachant qu'une incertitude de calcul d'environ 10 % est envisageable.

1.4 Spectres d'émission

Les spectres d'émission dans l'infra-rouge ont été obtenus en excitant les échantillons autour de 800 nm grâce à un laser Saphir-Titane continu pompé par un laser à Argon multiraies délivrant une puissance cumulée de 10W (Coherent). Les émissions autour de 1,5 et 1,8 μm ont été enregistrées au moyen d'une cellule PbS refroidie par un Peltier à travers un monochromateur H20 (Jobin-Yvon) muni d'un réseau de 300 traits/mm et ayant une résolution de 14 nm/mm.

Les spectres d'émission autour de 1,46 μm des verres ZBLAN et PIG1 sont représentés sur la Figure 6-3. Aucune différence notable n'est observée entre les deux matrices.

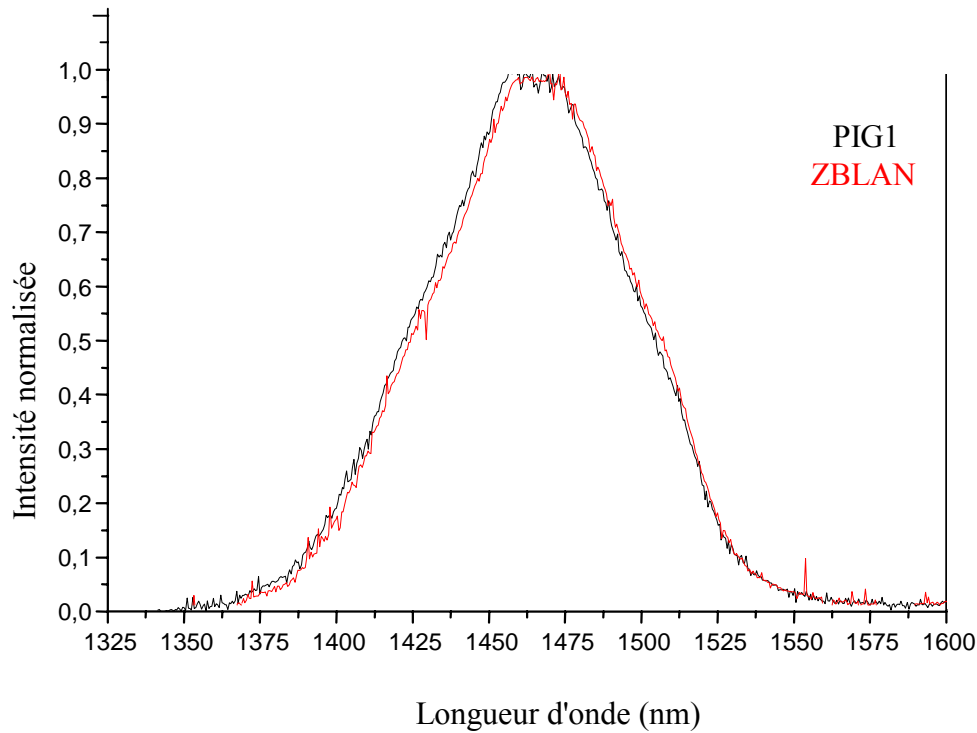


Figure 6-3 :
spectre d'émission de la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$

Les sections efficaces d'émission stimulée σ_e vers 1,46 μm ont été déterminées grâce à la méthode dite de « Ladenburg-Fuchtbauer » connaissant le spectre d'émission exprimé en fluorescence quantique (nombre de photons/nm) grâce à la formule :

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{1}{8\pi C_0 n^2} \beta \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \lambda^4 \frac{I_e(\lambda)}{\int I_e(\lambda) d\lambda}$$

où β est le rapport de branchement de la transition

n est l'indice du matériau

C_0 est la vitesse de la lumière

τ_{rad} est la durée de vie radiative du niveau émetteur

λ est la longueur d'onde moyenne de la transition

$I_e(\lambda)$ est l'intensité de la transition.

Que ce soit sur la valeur de la section efficace d'émission (SEE) ou les rapports de branchement β , peu de différences sont observées entre les matrices étudiées (Tableau 6-3). La différence la plus intéressante est celle relative à la largeur de la bande d'émission autour de 1,46 μm ; celle du verre PIG1 est plus importante de 25 cm^{-1} .

Tableau 6-3 :
bilan des mesures d'émission

	ZBLAN	PIG0	PIG1
SEE @ 800 nm ($\times 10^{-21}$ cm ²)	4,5	-	3,2
β (%) @ 800 nm	91		90
SEE @ 1460 μ m ($\times 10^{-21}$ cm ²)	1,65	1,79	1,65
β (%) @ 1460 nm	7,7	-	7,9
$\Delta\lambda$ $\frac{1}{2}$ (nm)	80	77	85
$\Delta\sigma$ $\frac{1}{2}$ (cm ⁻¹)	374	-	400
SEE @ 1800 nm ($\times 10^{-21}$ cm ²)	3,8	-	3,8

➤ Rapport d'intensité d'émission 1,46 / 1,8 μ m

En comparant les spectres de fluorescence des émissions infrarouges à 1,46 et 1,8 μ m des différents échantillons dopés à environ 10^{19} ions.cm⁻³, on observe que le rapport d'intensité entre ces deux transitions est constant quelle que soit la matrice considérée. Avec l'augmentation de la concentration en ions thulium, on remarque que l'émission à 1,46 μ m diminue de façon significative relativement à celle à 1,8 μ m. Cette évolution des spectres d'émission à 1,46 et 1,8 μ m dans le verre ZBLAN en fonction de la concentration est représentée sur la Figure 6-4. Cette évolution est identique pour le verre PIG1.

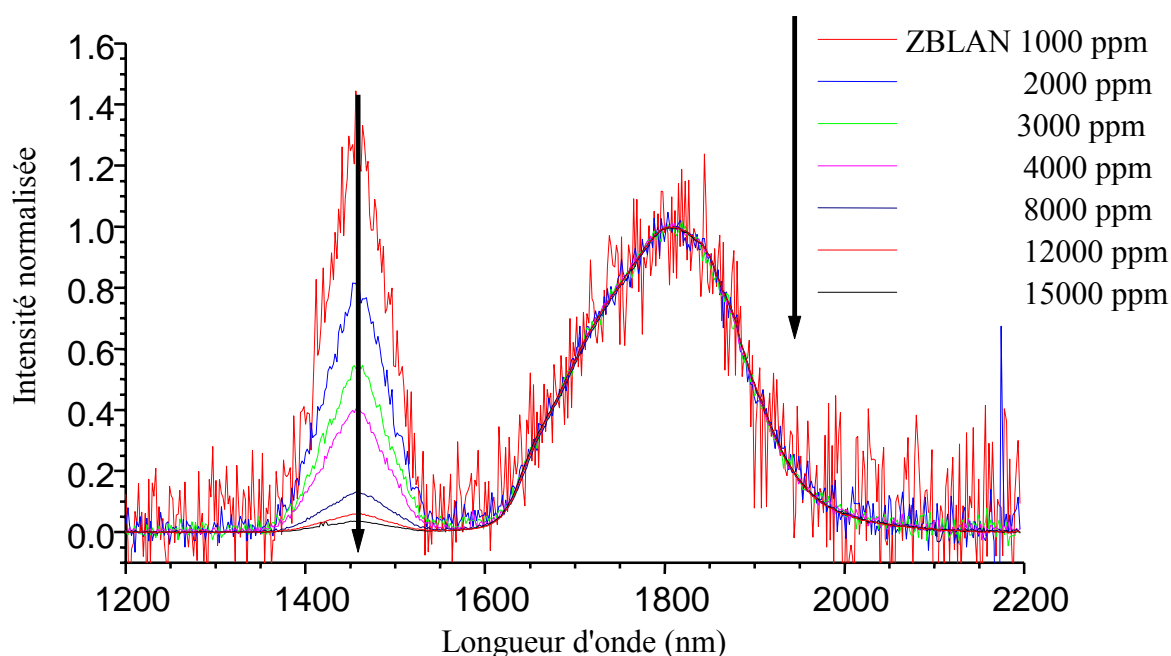


Figure 6-4 :
évolution des spectres d'émission du Tm^{3+} dans le verre ZBLAN
en fonction de la concentration

Cet effet de diminution de la fluorescence à 1,46 μm est bien connu, il est dû à un processus de relaxation croisée qui intervient lorsque la concentration en ions thulium est suffisante pour que ceux ci puissent interagir entre eux.

On remarque en effet sur la Figure 6-5 que pour les deux matrices, le rapport d'intensité des bandes d'émission à 1,46 μm et 1,8 μm diminue rapidement en fonction de la concentration. Il est à noter que pour l'échantillon PIG1 dopé à 3.10^{19} ions. cm^{-3} , une incertitude sur la concentration est probablement à l'origine du point aberrant dont nous ne tiendrons pas compte.

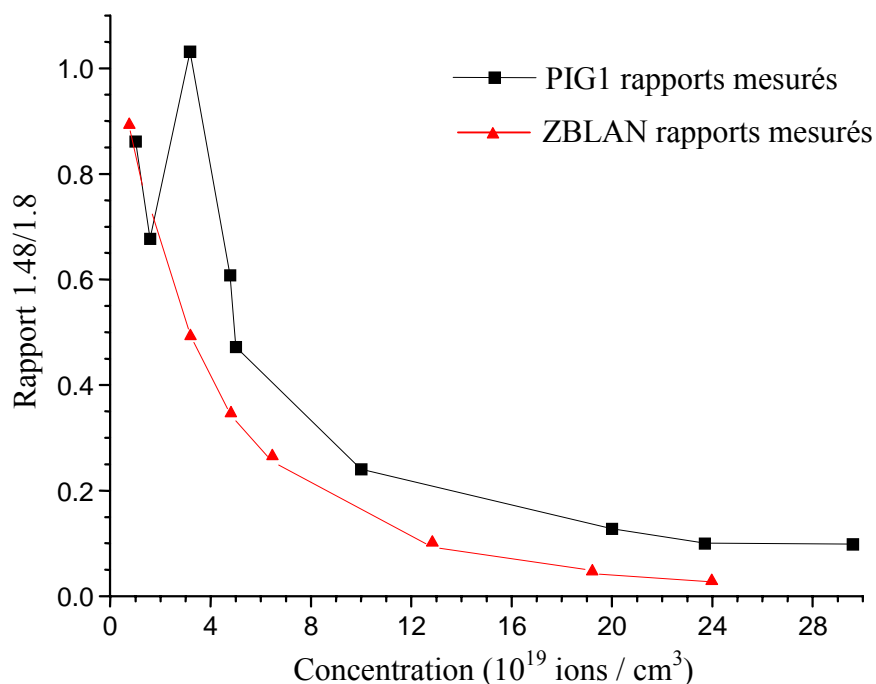


Figure 6-5 :
rapport d'intensité des émissions à 1.46 et 1.8 μm
en fonction de la concentration en ions Tm^{3+} pour les matrices ZBLAN et PIG1

En considérant deux ions thulium, l'un dans l'état excité $^3\text{H}_4$ et l'autre dans l'état fondamental $^3\text{H}_6$, la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ du premier pourra être non radiative si la distance entre ces ions est faible ; l'énergie correspondante sera alors transférée vers le deuxième ion pour l'amener dans l'état $^3\text{H}_5$ qui va se désexciter vers le $^3\text{F}_4$. Cet effet aboutit à deux ions dans l'état $^3\text{F}_4$ qui émettent ensuite à 1,8 μm comme représenté sur la Figure 6-6.

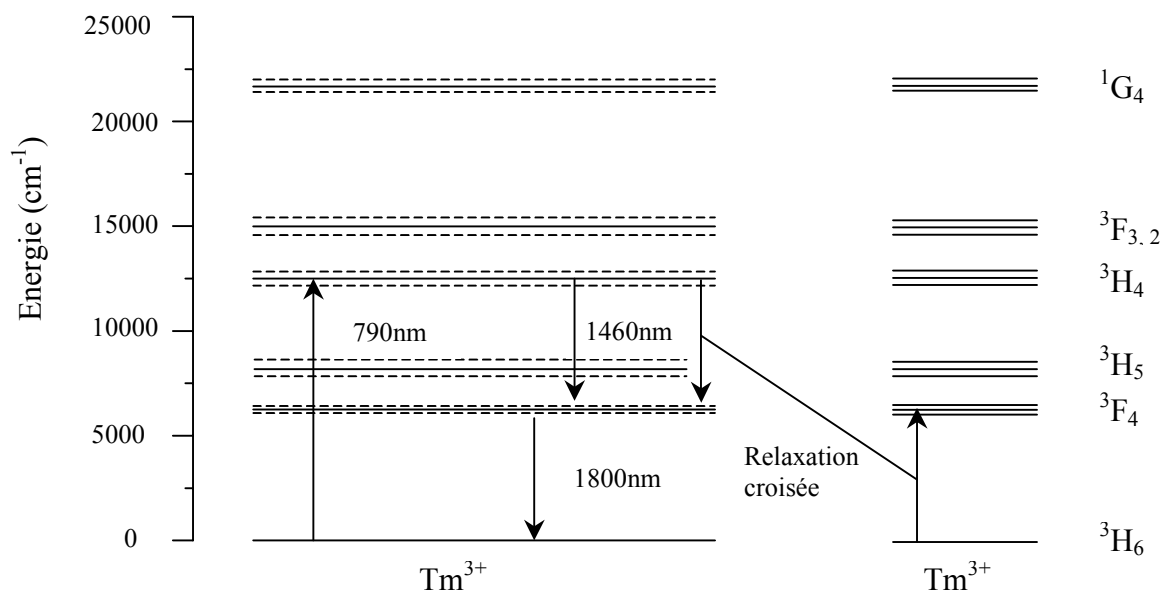


Figure 6-6 :
diagramme énergétique mettant en évidence le phénomène
de relaxation croisée entre les niveaux (${}^3H_4, {}^3H_6$) – (${}^3F_4, {}^3F_4$)

1.5 Mesures des déclin de fluorescence

Pour ces mesures, un laser à impulsions a été utilisé pour exciter les ions thulium. Afin d'obtenir des impulsions dans l'infrarouge, le faisceau visible d'un laser à colorant pompé par un laser Nd : YAG doublé en fréquence délivrant des impulsions d'environ 10 ns à une fréquence de 10 Hz a été décalé en longueur d'onde. Les déclin à 1,46 μm ont été obtenus en excitant directement les ions thulium dans le niveau 3F_4 à 1,6 μm . Les signaux ont été enregistrés par un oscilloscope numérique après avoir été détectés par une cellule germanium et préalablement filtrés par un monochromateur.

Les premières mesures ont été effectuées sur des échantillons faiblement dopés à environ 10^{19} ions. cm^{-3} c'est à dire 500 ppmw. On peut observer que le déclin de fluorescence du niveau 3H_4 vers 1,46 μm représenté sur la Figure 6-7 est très peu différent entre les matrices PIG0, PIG1 et ZBLAN.

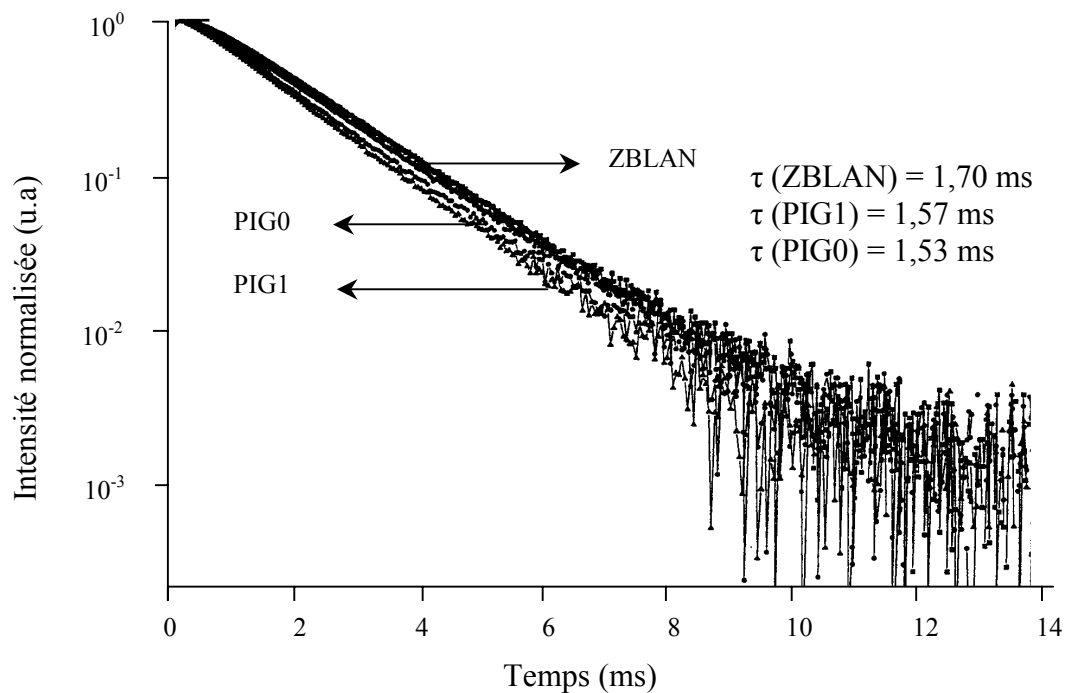


Figure 6-7 :
*déclins de fluorescence à 1,46 μm
des matrices PIG1 et ZBLAN*

Le Tableau 6-4 présente les valeurs des durées de vie radiative mesurées comparées aux valeurs de durées de vie radiative calculées par la théorie de Judd et Ofelt. On remarque que ces valeurs sont inférieures à celles mesurées. On peut considérer qu'une erreur d'environ 10 % est commise sur la mesure mais il semblerait dans ce cas que le calcul de Judd-Ofelt sous-estime légèrement la valeur de la durée de vie.

Tableau 6-4 :
*valeur des durées de vie radiative
calculées et mesurées à faible concentration*

	ZBLAN	PIG1
$\tau_{\text{rad}} \text{}^3\text{H}_4$ (ms)	1,6	1,4
$\tau_{\text{mes}} \text{}^3\text{H}_4$ (ms)	1,7	1,6
$\tau_{\text{rad}} \text{}^3\text{F}_4$ (ms)	9,0	7,8
$\tau_{\text{mes}} \text{}^3\text{F}_4$ (ms)	11,3	9,5

Afin de mieux quantifier le phénomène de relaxation croisée observé précédemment, les durées de vie des niveaux $\text{}^3\text{H}_4$ et $\text{}^3\text{F}_4$ ont été mesurées en fonction de la concentration en ions thulium. Leur évolution est reportée sur la Figure 6-8.

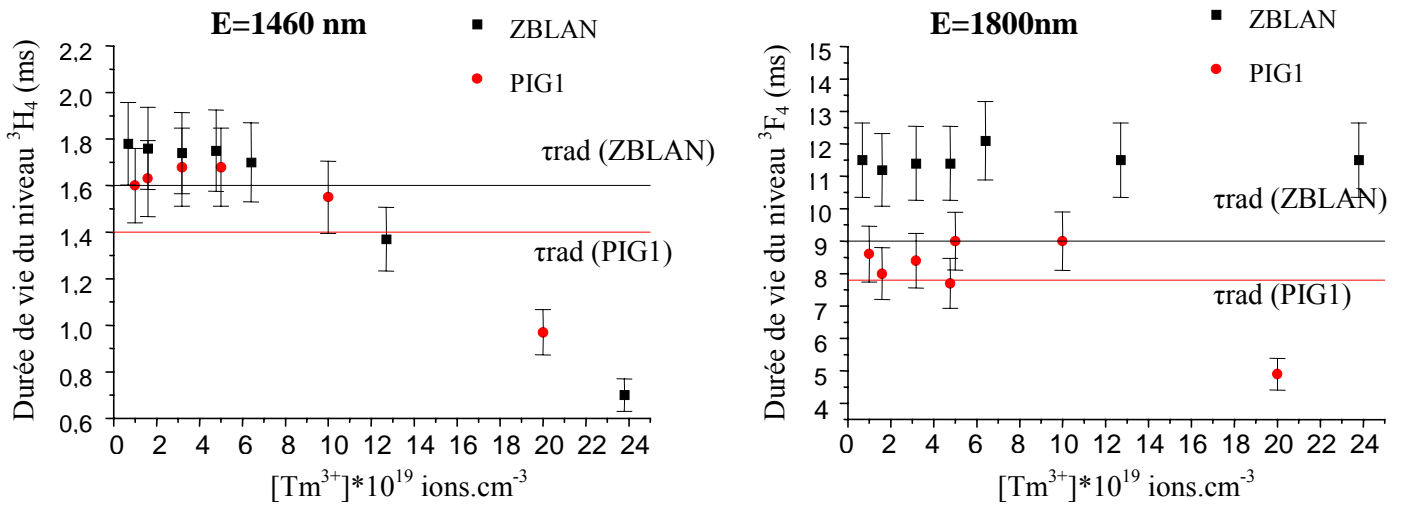


Figure 6-8 :
durées de vie des niveaux 3H_4 et 3F_4
en fonction de la concentration en ions Tm^{3+}

On peut voir que la durée de vie du niveau 3H_4 est constante dans les deux matrices jusqu'à une concentration d'environ 1.10^{20} ions.cm⁻³ puis décroît. L'augmentation de la concentration exacerbe les transferts d'énergie et favorise donc les processus tels que les relaxations croisées ou les additions de photons par transfert d'énergie (APTE) [5], ce qui diminue les durées de vie.

Quant à la durée de vie du niveau 3F_4 , elle est constante avec la concentration dans la matrice ZBLAN alors qu'elle décroît à partir d'une concentration d'environ 10.10^{19} ions.cm⁻³ dans PIG1. Dans le cas du ZBLAN, on peut attribuer ce comportement au phénomène de réabsorption de la matrice ; plus l'échantillon est dopé, plus la lumière émise sera réabsorbée.

Afin de vérifier l'hypothèse de relaxation croisée, nous avons utilisé les valeurs de durées de vie mesurées dans un modèle d'équation de population permettant de calculer le rapport des émissions à 1,46 et 1,8 μ m en fonction de la concentration, comme mesuré précédemment et représenté sur la Figure 6.5. Le taux de relaxation croisée R(C) a donc été introduit dans les équations de population. Il est défini par :

$$R(C) = \frac{1}{\tau_{mes}} - \frac{1}{\tau_0}$$

avec τ_{mes} la durée de vie du niveau 3H_4 en fonction de la concentration
 τ_0 la durée de vie mesurée du niveau 3H_4 en absence de relaxation croisée.

Nous supposons que le phénomène de relaxation croisée est négligeable pour les échantillons faiblement concentrés. L'évolution de ce paramètre en fonction de la concentration est reportée sur la Figure 6-9.

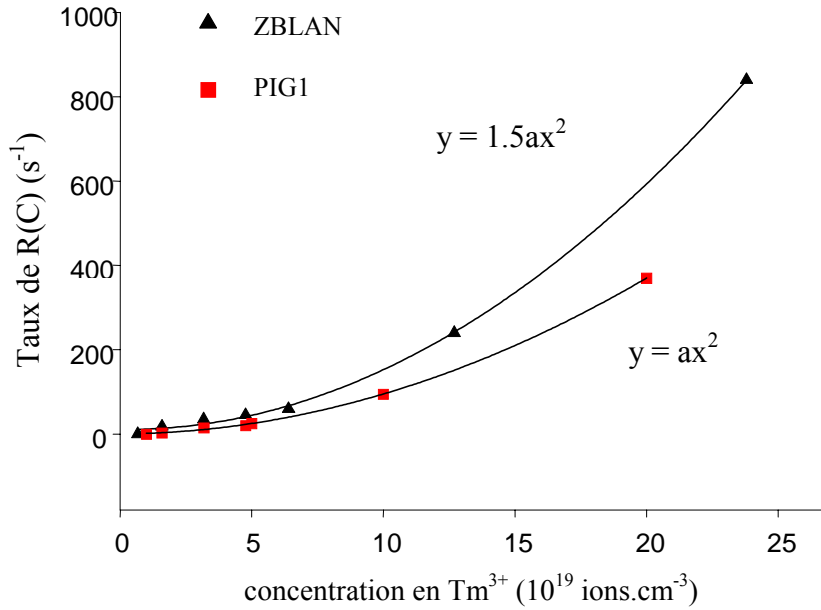


Figure 6-9 :
évolution du taux de relaxation croisée
en fonction de la concentration pour les deux matrices ZBLAN et PIG1

La variation de $R(C)$ avec la concentration est tout à fait caractéristique d'un phénomène de relaxation croisée. La constante de proportionnalité entre le carré de la concentration et le taux de relaxation croisée est un paramètre lié à ce phénomène et est indépendant de la concentration. Cette constante vaut $1,5 \cdot 10^{-38} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^6$ dans le cas du ZBLAN, mais seulement $1,0 \cdot 10^{-38} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^6$ pour PIG1. Cette différence notable pourrait s'expliquer par l'écart entre l'énergie maximale des phonons de chaque matrice (580 cm^{-1} pour ZBLAN et 540 cm^{-1} pour PIG1). En effet, le processus de relaxation croisée étant dans ce cas de Figure non résonant, l'augmentation de l'énergie des phonons le rend plus probable.

Le taux de relaxation croisée a donc été introduit dans les équations de population et le rapport des intensités d'émission $I(1,46) / I(1,8)$ a été recalculé et s'écrit :

$$R_{\text{cal}} = \frac{I_{3-1}}{I_{1-0}} = b_{3-1} \frac{W_{R3} n_3}{W_{R1} n_1}$$

avec

$$\frac{n_3}{n_1} = \frac{\tau_3(c)}{\tau_1(c) \left(1 + s(c) \tau_3(c) - b_{3-0} \frac{\tau_3(c)}{\tau_3(c)} \right)}$$

Les paramètres utilisés dans cette équation sont :

- W_{Ri} ($= \tau_{\text{rad}}^{-1}$) le taux de relaxation radiative du niveau i ,
- b_{i-j} le rapport de branchement de la transition i vers j et $\tau_i(c)$ durée de vie mesurée du niveau i à la concentration c , le niveau ${}^3\text{H}_6$ étant le niveau 0, ${}^3\text{F}_4$ le niveau 1 et ${}^3\text{H}_4$ le niveau 3.

La Figure 6-10 représente l'évolution des rapports d'intensité des émissions à 1,46 et 1,8 μm mesurés et calculés.

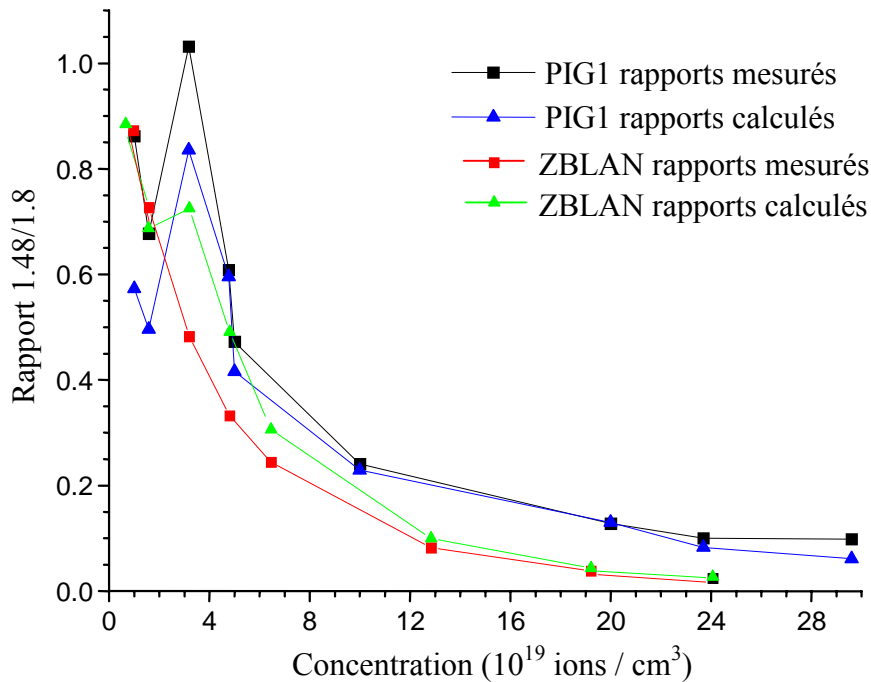


Figure 6-10 :
rapports d'intensité d'émission à 1,46 et 1,8 μm
en fonction de la concentration en ions Tm^{3+} dans les matrices PIG1 et ZBLAN

Dans le cas du verre ZBLAN on remarque, que le rapport d'émission diminue de manière quasi monotone avec l'augmentation de la concentration en ions thulium. Cette évolution est bien reproduite par le modèle élaboré. L'évolution est plus chaotique pour PIG1, mais reste prédictible par le modèle. Il est à noter que ce modèle tient compte des durées de vie mesurées et n'est donc pas purement théorique. Il semble donc qu'il s'agisse plus d'un problème de contamination des échantillons par des impuretés (notamment erbium) que d'un problème de mesure.

1.6 Conclusion

Cette étude nous a permis de déterminer les principaux paramètres nécessaires à la modélisation de l'amplificateur. Aucune différence significative n'a pu être observée entre les matrices PIG0 et PIG1. Les nouvelles matrices PIG n'apportent pas d'amélioration par rapport aux matrices ZBLAN, mais restent tout de même intéressantes, de part leur fort indice de réfraction, pour la réalisation de fibres à forte ouverture numérique. Pour clore l'étude du système au thulium des verres PIG, des matrices codopées thulium/terbium ou thulium/ytterbium pourront être synthétisées, l'addition d'un deuxième ion dopant étant une méthode alternative au pompage par up-conversion pour vider le niveau $^3\text{F}_4$.

Aucune mesure sur fibre n'a malheureusement pu être effectuée de part la mauvaise qualité optique des fibres préparées (taux d'humidité trop important dans l'enceinte de la tour de fibrage de Rennes).

2. Spectroscopie de l'ion praséodyme dans les verres PZG dopés PrF_3 et PrCl_3

Les verres fluorés dopés praséodyme présentent un intérêt pour l'amplification à $1,3\mu\text{m}$. Malheureusement, le développement de tels amplificateurs est limité par la faible efficacité de la transition à $1,3\mu\text{m}$.

Il a été montré [6] que l'introduction des ions de terre rare sous forme de fluorures ou de chlorures dans les verres fluorés pouvait avoir une influence importante sur les propriétés spectroscopiques et notamment sur les durées de vie des niveaux émetteurs. En effet l'ion chlorure possède une plus faible électronégativité que l'ion fluorure ce qui augmente la covalence des liaisons, cas favorable aux transitions radiatives. De plus l'environnement chloré de la terre rare implique des énergies de phonons plus faibles pour la matrice vitreuse ce qui diminue les probabilités de relaxation multiphonons (transitions non-radiatives). Cette étude a pour but d'explorer les différences entre chlorures et fluorures de praséodyme dans les verres PZG.

2.1 Description du système étudié

La Figure 6-11 représente les niveaux d'énergie de l'ion praséodyme ainsi que la transition exploitable pour les transmissions télécoms : c'est la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ située autour de $1,3\mu\text{m}$ qui pourra permettre l'amplification.

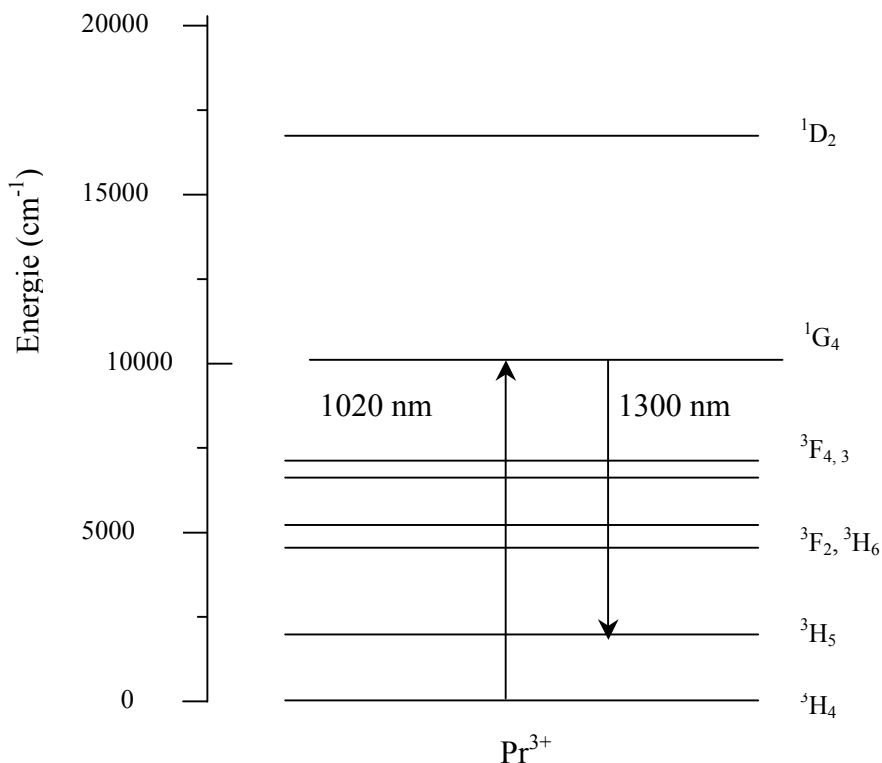


Figure 6-11 :
diagramme énergétique de l'ion praséodyme (cas du ZBLAN)

Du fait d'un gap énergétique d'environ 3000 cm^{-1} entre le niveau 1G_4 et son premier sous-niveau 3F_4 , l'émission radiative à $1,3\ \mu\text{m}$ à partir du niveau 1G_4 n'est pas visible dans les verres de silice, leurs énergies de phonon trop élevées (1100 cm^{-1}) favorisant les phénomènes de relaxation multiphonons au dépend de la transition radiative $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$. Cette transition est cependant visible dans les matrices à basse énergie de phonons comme c'est le cas des verres fluorés.

2.2 Mesure des spectres d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 2300 entre 350 nm et 2500 nm .

La Figure 6-12 présente une comparaison des spectres d'absorption des verres PZG dopés par PrF_3 et PrCl_3 .

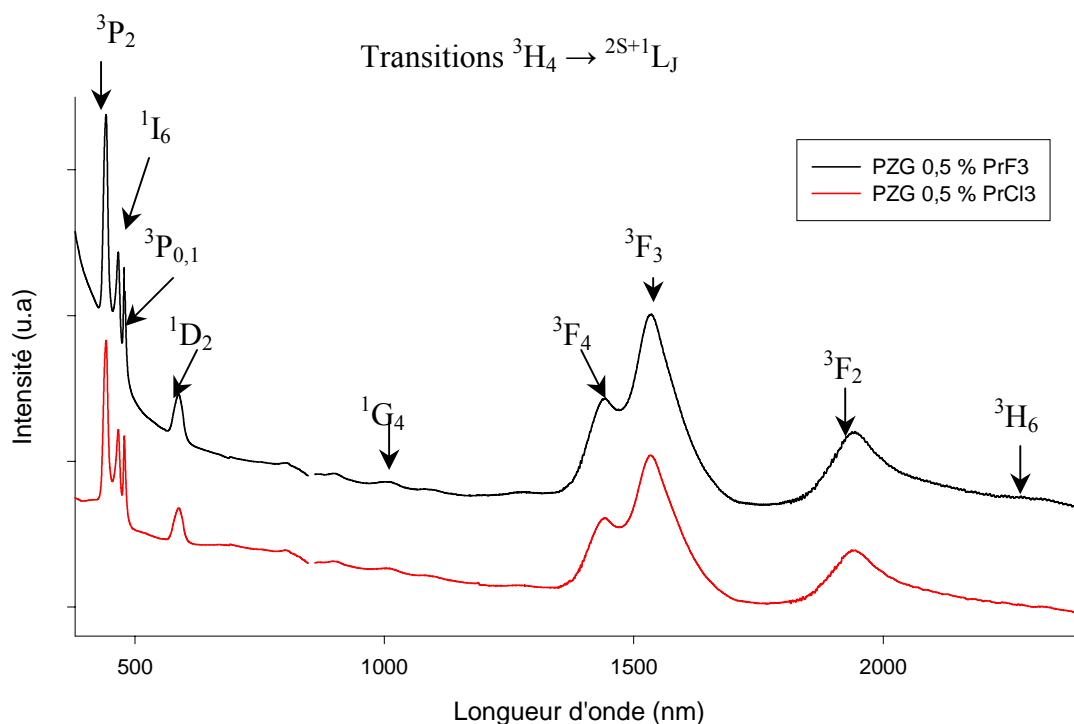


Figure 6-12 :
comparaison des spectres d'absorption de l'ion Pr^{3+} introduit sous forme de PrF_3 et PrCl_3 dans la matrice PZG

Aucune différence notable n'est observée entre les deux types de dopage. On peut remarquer la faible section efficace d'absorption du niveau 1G_4 , niveau émetteur pour la transition à $1,3\ \mu\text{m}$. C'est l'une des difficultés à surmonter pour réaliser un amplificateur à $1,3\ \mu\text{m}$ surtout en structure guide d'onde planaire. La position relative des niveaux supérieurs $^3P_{0,1,2}$ et 1I_6 est difficilement identifiable du fait de leurs faibles écarts énergétiques.

Le Tableau 6-5 donne les positions des niveaux d'énergie, déterminées à partir des spectres d'absorption.

*Tableau 6-5 :
niveaux d'énergie de l'ion Pr³⁺ (en cm⁻¹)*

transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	PZG dopé PrF ₃	PZG dopé PrCl ₃
	E _{absorption}	E _{absorption}
3P_2	22624	22624
${}^3P_2, {}^1I_6$	21413	21413
3P_0	20876	20876
1D_2	17035	17006
1G_4	9930	9940
1F_4	6930	6930
3F_3	6514	6518
3F_2	5146	5163
3H_6	≈4273	≈4316

2.3 Analyse Judd-Offelt appliquée aux ions praséodyme

L'analyse Judd-Offelt appliquée aux électrons 4f de l'ion praséodyme est connue pour donner des résultats théoriques assez éloignés des mesures expérimentales. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une des approximations de la théorie n'est pas valable dans le cas de cet ion. En effet l'ion praséodyme est l'ion de terre rare dont l'écart entre le centre de gravité des énergies des niveaux de la configuration $4f^{N-1} 5d$ et le centre de gravité des énergies des niveaux de la configuration $4f^N$ est le plus faible.

Plusieurs théories modifiées ont été proposées, notamment une technique dans laquelle sont introduits les rapports de branchement d'émission mesurés, en plus des données d'absorption [7]. Cette méthode est intéressante lorsque le nombre de bandes d'absorption est faible, ce qui est le cas pour l'ion praséodyme. Malheureusement, des précédents calculs réalisés avec cette méthode ne montrent pas de meilleurs résultats dans le cas des matrices fluorées dopées Pr³⁺ [8].

D'autres méthodes comme celle de P.Goldner et F.Auzel [9], plus stables, ont néanmoins pu être utilisées.

Le Tableau 6-6 présente les durées de vie radiative calculées pour les verres PZG dopés PrCl₃ et PrF₃ comparées au verre ZBLA dopé PrF₃ [8] à forte concentration.

*Tableau 6-6 :
durées de vies radiatives calculées pour les verres PZG dopés
PrCl₃ et PrF₃ comparées au verre ZBLA dopé PrF₃*

	ZBLA PrF ₃	PZG PrF ₃	PZG PrCl ₃
$\tau_{\text{rad}} {}^1G_4$ (μs)	2261	2120	2450

D'après les calculs, les durées de vie du niveau 1G_4 , sont sensiblement identiques mais il semble cependant que le dopage par $PrCl_3$ augmente tout de même la durée de vie.

2.4 Spectres d'émission

Les spectres d'émission dans l'infrarouge ont été obtenus en excitant les échantillons à 980 nm par un laser Ti-saphir pompé par un laser à argon multiraies.

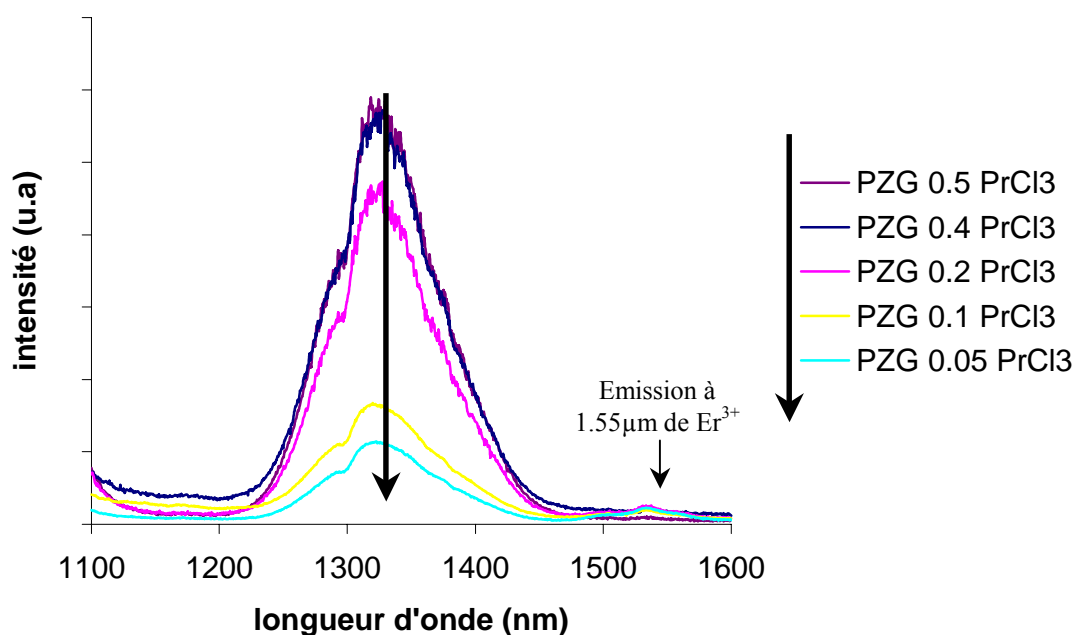
Les spectres d'émission dans le visible-proche infrarouge ont été obtenus en excitant les échantillons vers 457,9 nm grâce à un laser argon (Coherent). Les émissions vers 1,3 μ m ont été détectées avec une cellule germanium à travers un monochromateur de 21750 à 11000 cm^{-1} avec une vitesse de balayage de 5 $cm^{-1}.s^{-1}$. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire de spectroscopie de trente (Italie)

2.4.1 Spectres d'émission infrarouge

Les spectres d'émission de Pr^{3+} dans les matrices PZG dopées PrF_3 et $PrCl_3$ ont été enregistrés pour différentes concentrations :

0,05-0,2-0,5 % PrF_3 et 0,05-0,1-0,2-0,4-0,5% $PrCl_3$.

La comparaison des spectres en fonction de leur concentration en ions est présentée sur les Figures 6-13a et 6-13b.



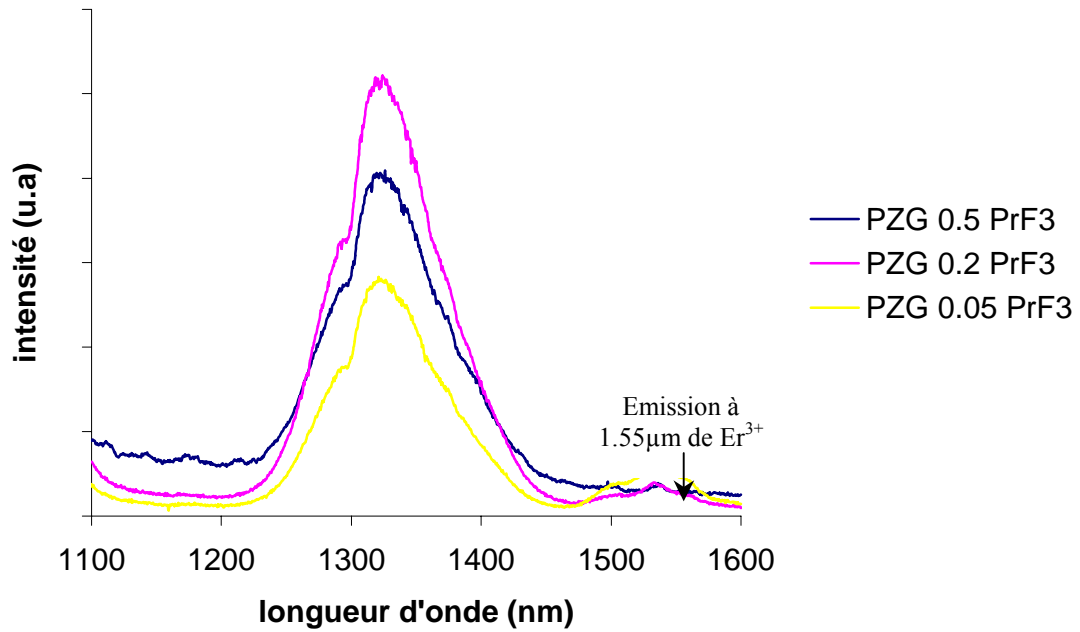


Figure 6-13 b :
évolution des spectres d'émission
en fonction de la concentration en ions PrF₃

Dans les deux cas de dopage, on peut remarquer la présence d'une bande d'émission à 1,55 µm, attribuée à l'erbium présent sous forme d'impureté dans le verre. L'intensité des spectres d'émission des verres PZG dopés PrCl₃ diminue en fonction de la concentration à partir de 0,4% mol en ions PrCl₃. En ce qui concerne les spectres d'émission des verres PZG dopés PrF₃, on peut remarquer que l'intensité est maximale pour une concentration de 0,2 % mol.

2.4.2 Spectres d'émission dans le visible

La Figure 6-14 présente les spectres d'émission dans le visible pour les matrices PZG dopés PrF_3 et PrCl_3 . Les transitions entre niveaux d'énergies sont indiquées sur le spectre.

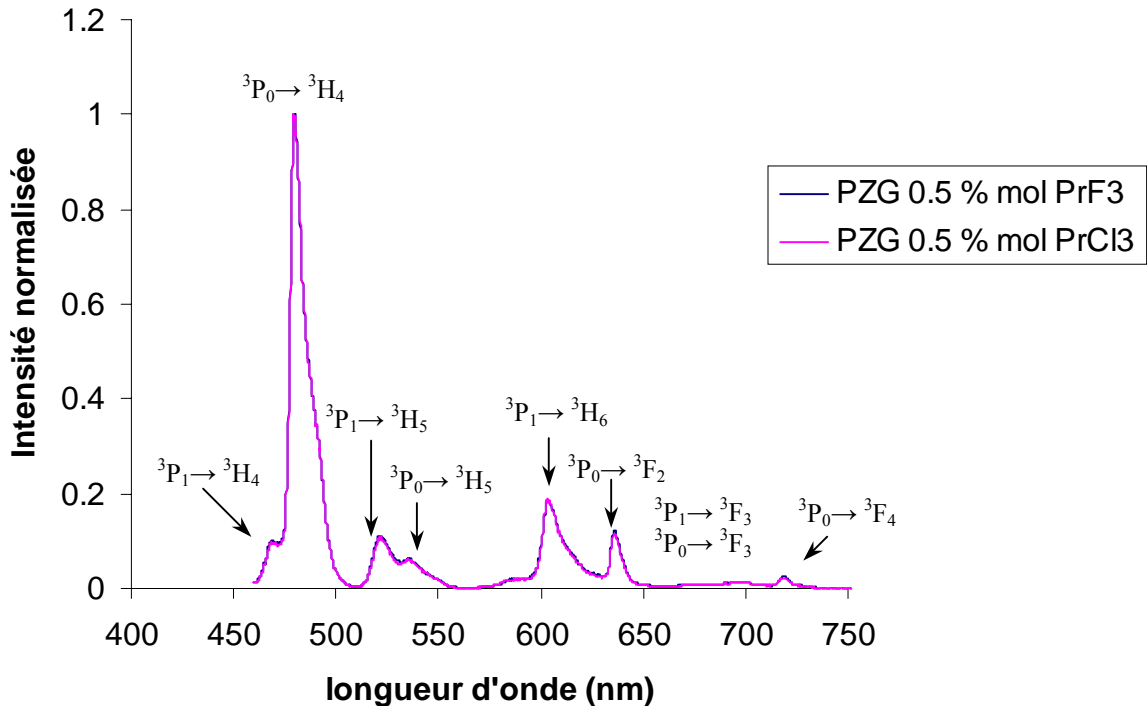


Figure 6-14 :
spectres d'émission visible dans les verres PZG dopés PrF_3 et PrCl_3

Aucune différence notable n'est observée entre le dopage PrF_3 et PrCl_3 . Les rapports d'intensité sont également identiques quelque soit la concentration.

2.5 Mesure des déclins de fluorescence

Le but de cette étude est de comparer les durées de vie du niveau $^1\text{G}_4$ pour les verres PZG dopés PrF_3 et PrCl_3 , et par la suite de corrélérer ces résultats à ceux obtenus avec d'autres fluorures et chlorures de terres rares tels que le thulium et l'erbium.

Pour ces mesures, un laser accordable OPO pompé par un laser Nd : YAG a été utilisé pour exciter les échantillons. Les déclins à 1,3 μm ont été obtenus en excitant directement dans le niveau $^1\text{G}_4$ à 1,02 μm et en observant le signal à 1,3 μm . Les signaux ont été enregistrés à l'aide d'un oscilloscope numérique après avoir été détectés par une cellule germanium et préalablement filtrés par un monochromateur.

L'évolution des déclins de fluorescence en fonction de la concentration en PrCl_3 et PrF_3 est présentée sur les Figure 6-15a et 6-15b.

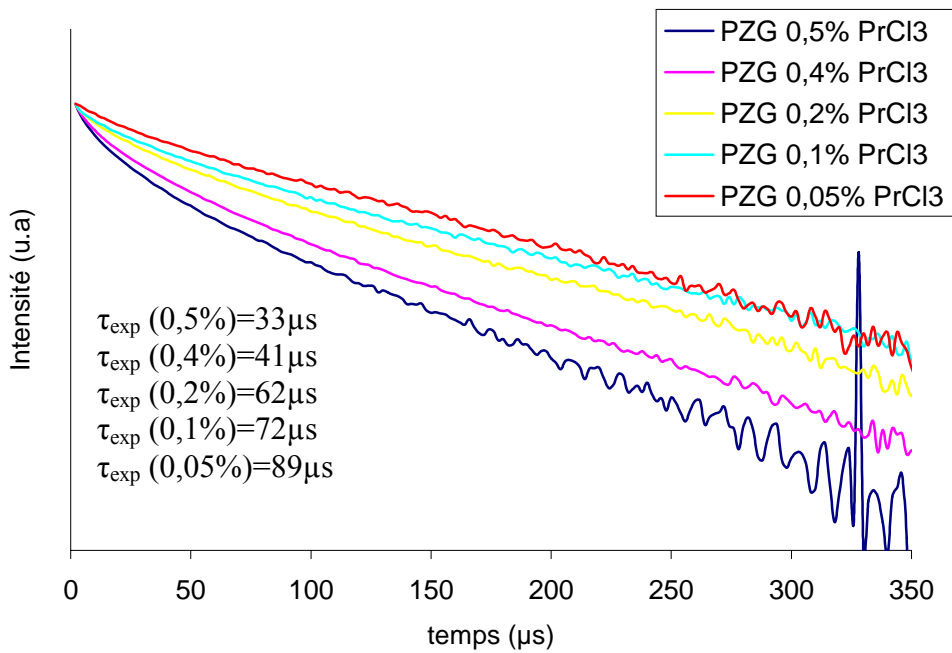


Figure 6-15 a :
*déclins de fluorescence du niveau 1G_4
pour différentes concentrations en $PrCl_3$ dans le verre PZG*

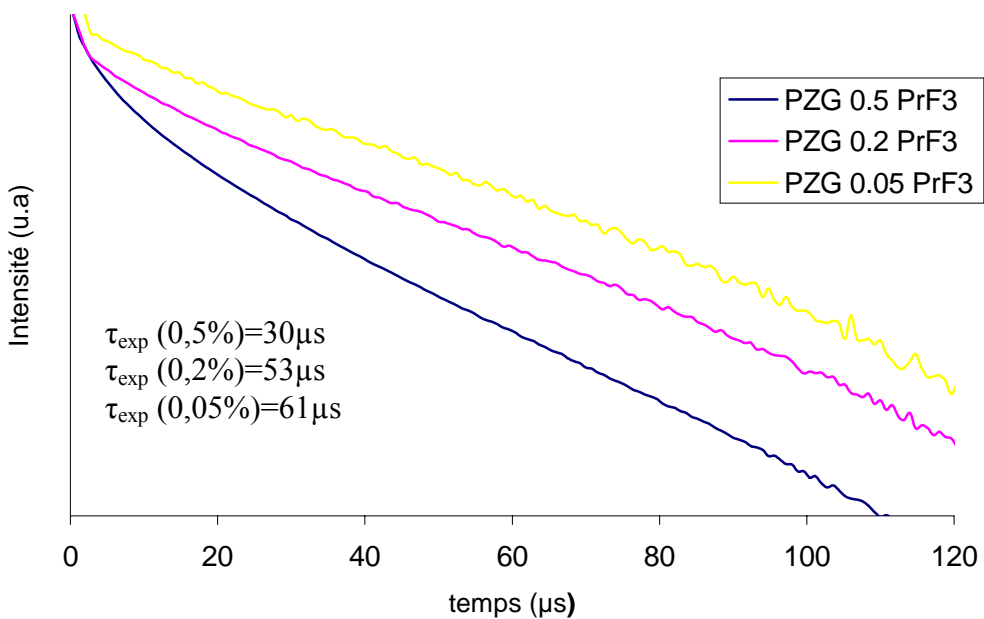


Figure 6-15 b :
*déclins de fluorescence du niveau 1G_4
pour différentes concentrations en PrF_3 dans le verre PZG*

Les courbes de déclin de fluorescence montrées présentent toutes un profil non exponentiel. On observe que l'augmentation de la concentration en ions Pr^{3+} entraîne une diminution de la durée de vie du niveau émetteur 1G_4 ; ce phénomène est dû à un transfert d'énergie entre les ions Pr^{3+} .

Les valeurs des durées de vie déterminées au temps à 1/e et par le moment d'ordre 0 (M(0)) sont présentées dans le Tableau 6-7.

Tableau 6-7 :
durée de vie du niveau 1G_4 pour différentes concentrations
en chlorure et fluorure de praséodyme

PZG dopé PrF ₃		
Concentration (% mol)	τ à 1/e (μ s)	τ M (0) (μ s)
0,05	69	61
0,2	55	53
0,5	24	30
PZG dopé PrCl ₃		
Concentration (% mol)	τ à 1/e (μ s)	τ M (0) (μ s)
0,05	82	89
0,1	62	72
0,2	52	62
0,4	34	41
0,5	26	33

La Figure 6-16 représente la variation des durées de vie à M(0) du niveau 1G_4 en fonction de la concentration en chlorure et fluorure de praséodyme.

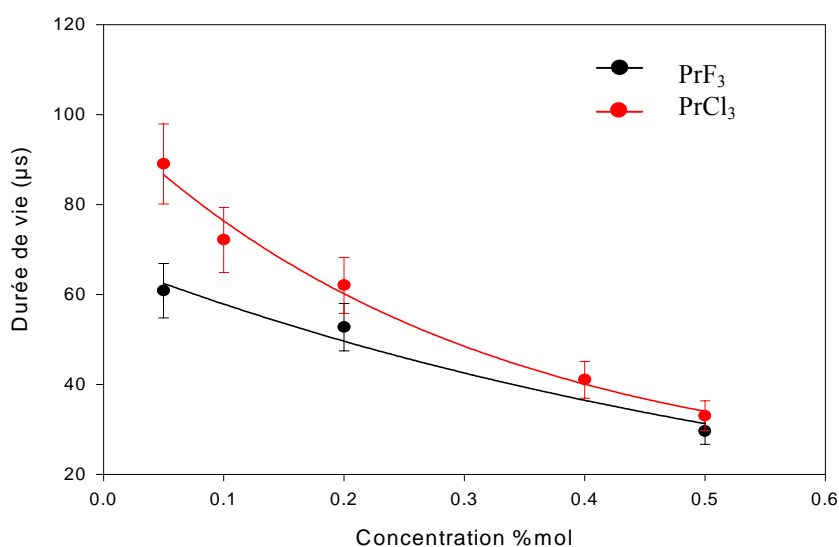


Figure 6-16 :
variation des durées de vie du niveau 1G_4
en fonction de la concentration en ions Pr³⁺.

On peut remarquer que l'incorporation de la terre rare sous forme de chlorure augmente assez nettement la durée de vie du niveau émetteur à faible concentration.

Il a été montré que l'utilisation de matrices à basse énergie de phonons telles que des verres de fluoroborate de composition type NTT38 permet d'augmenter pour une faible concentration (0,05%) la durée de vie du niveau émetteur jusqu'à 172 μs [10]. Afin de voir l'influence de la matrice sur les durées de vie du niveau 1G_4 , les mesures ont également été effectuées sur les matrices PIG1 et PIG2 dopées PrF_3 . Les courbes de déclin de fluorescence sont reportées sur les Figure 6-17a et 6-17b :

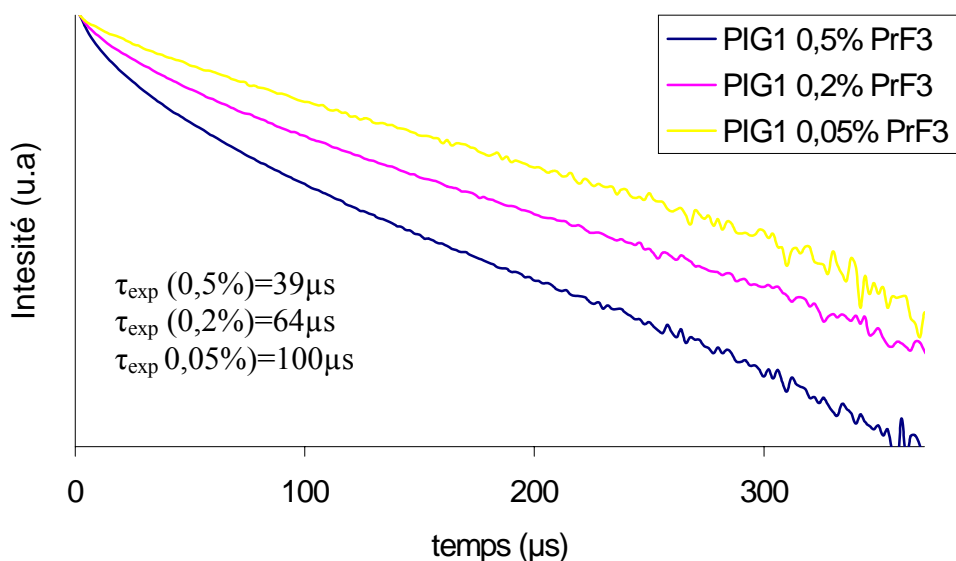


Figure 6-17 a :
 déclin de fluorescence du niveau 1G_4 dans la matrice PIG1, PrF_3

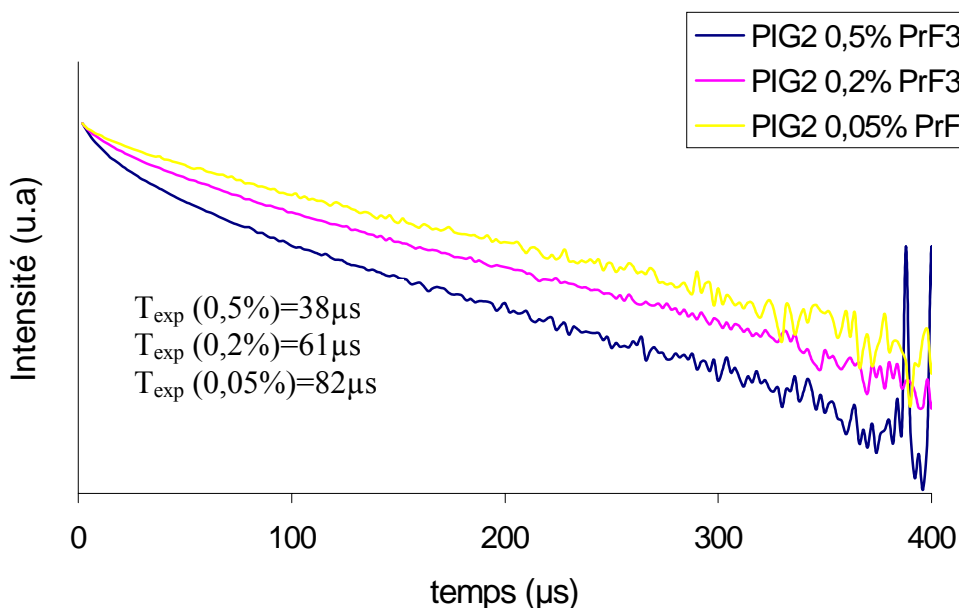


Figure 6-17 b :
 déclin de fluorescence du niveau 1G_4 dans la matrice PIG2 : PrF_3

les valeurs des durées de vie déterminées par le temps à 1/e et le moment d'ordre 0 (M(0)) sont présentées dans le Tableau 6-8.

*Tableau 6-8 :
durée de vie du niveau 1G_4 pour différentes concentration
en PrF_3 dans les matrices PIG1, PIG2 et ZBLA*

PIG1		
Concentration (% mol)	τ à 1/e (μs)	τ à M (0) (μs)
0,05	30	100
0,2	54	64
0,5	30	38
PIG2		
Concentration (% mol)	τ à 1/e (μs)	τ à M (0) (μs)
0,05	30	82
0,2	52	61
0,5	74	38
ZBLA [8]		
Concentration (% mol)	τ à 1/e (μs)	τ à M (0) (μs)
0,1	98	112
0,15	93	109
0,3	78	91
1	13	21

L'évolution de la durée de vie en fonction de la concentration en PrF_3 dans les matrices PZG, PIG1 et PIG2 est représentée sur la Figure 6-18 Les valeurs pour le verre ZLA [8] y sont également indiquées.

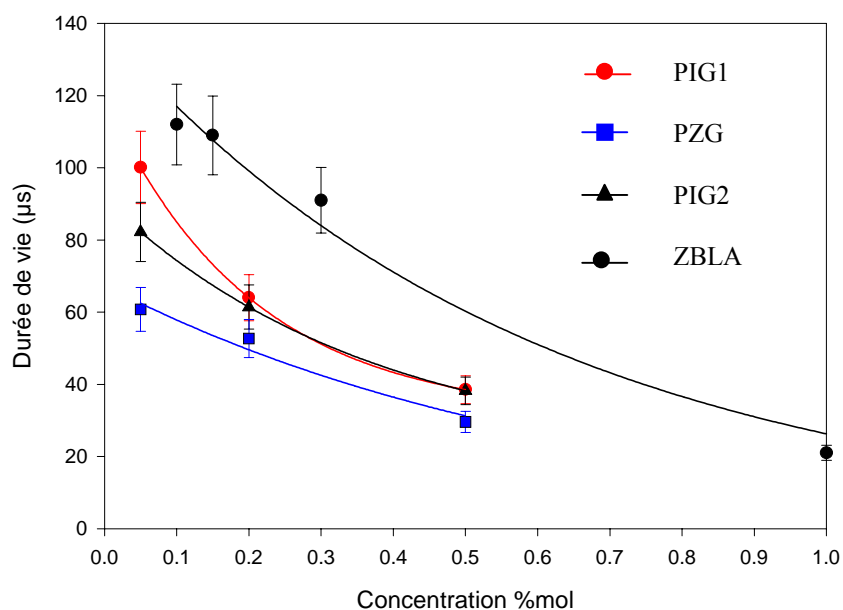


Figure 6-18 :
 évolution de la durée de vie du niveau 1G_4 de l'ion Pr^{3+}
 dans les matrices PIG1, PIG2, PZG dopées PrF_3

A faible concentration, on observe une durée de vie du niveau 1G_4 plus importante pour les verres PIG1 et PIG2 que pour le verre PZG ; en effet les verres PIG possèdent une énergie de phonons plus faible (540 cm^{-1} pour PIG contre 560 cm^{-1} pour PZG). Malgré tout, les durées de vies sont plus importantes dans le verre ZBLA. A forte concentration, elles sont quasiment identiques pour PIG et PZG, ce qui laisse donc penser que les phénomènes de quenching sont identiques entre ces matrices. Un dopage par $PrCl_3$ des verres de composition PIG augmentera probablement la durée de vie du niveau 1G_4 .

- Comparaison des durées de vie d'autres terres rares en fonction du dopage chlorures et fluorures.

W.G.Jordan a montré [9] que l'incorporation de chlorure dans les verres fluorés de type ZBLAN pour une substitution $BaF_2/BaCl_2$ et $NaF/NaCl$ permettait d'augmenter les durées de vie des ions de terre rare. Ceci pourrait s'expliquer par le caractère plus covalent de la liaison Pr-Cl, des sites de coordination différents et une diminution des phénomènes de relaxation multiphonon.

Afin de vérifier si ce phénomène se vérifie également pour d'autres terres rares, des mesures sur le thulium et l'erbium ont été effectuées.

La Figure 6-19 représente l'évolution des durées de vie des niveaux émetteurs du thulium et de l'erbium introduits sous forme de chlorure et de fluorure.

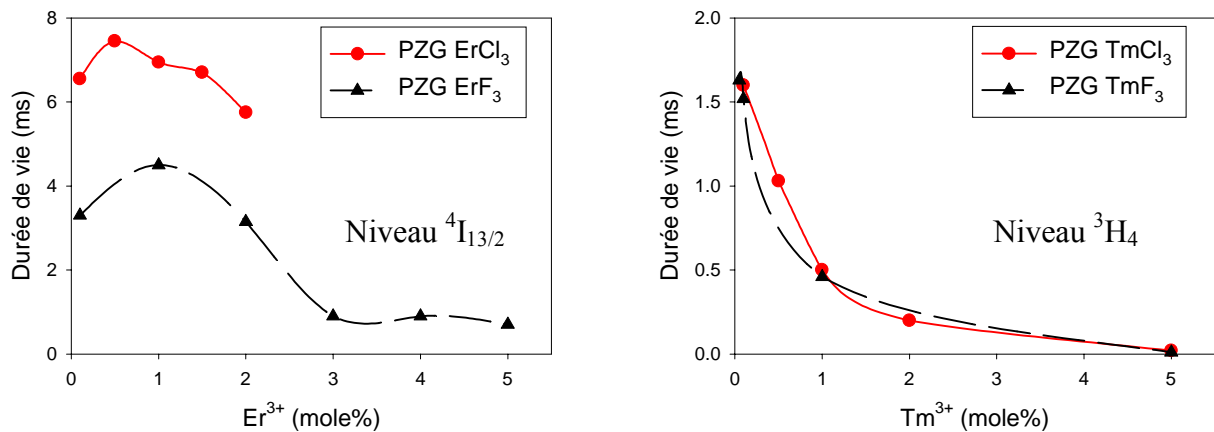


Figure 6-19 :
 évolution des durées de vie des ions erbium et thulium
 introduits sous forme fluorure et chlorure dans les matrices PZG

En ce qui concerne la luminescence de l'erbium, les mesures de durée de vie du niveau émetteur $^4I_{13/2}$ montrent que le dopage par $ErCl_3$ augmente la durée de vie : pour un taux de dopage optimal de 1 % mol, la durée de vie passe de 4,3 à 7 ms. Les expériences d'affinement de raie de luminescence résonante ont montré l'existence de deux types de sites pour la terre rare dans la matrice PZG ; un site majoritaire de durée de vie égale à 8 ms et l'autre minoritaire de durée de vie égale à 2 ms. Ceci permet d'expliquer la dépendance de la durée de vie avec la concentration.

Pour la luminescence de l'ion thulium, les résultats des mesures de durée de vie sont pratiquement identiques pour les verres dopés TmF_3 et $TmCl_3$. La durée de vie du niveau 3H_4 décroît de manière continue avec la concentration. Ce comportement est dû à un phénomène de relaxation croisée entre deux ions Tm^{3+} ; il s'accroît avec le taux de dopage. L'augmentation attendue de la durée de vie du niveau émetteur en milieu chlorure n'est pas observée ; cela pourrait s'expliquer par un effet d'agrégation des entités $TmCl_3$ qui renforcerait la relaxation croisée. Une autre explication beaucoup plus simple peut également être évoquée ; la terre rare conserve un environnement fluoré.

Malgré des rayons ioniques très proches entre l'erbium et le thulium, respectivement 0,96 et 0,95 Å, leur comportement est donc différent. Des études plus poussées au moyen de mesures EXAFS (qui sont prévues prochainement) ou des spectres PSB (phonon sideband spectroscopy) devront donc être effectués afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'environnement des différentes terres rares dans les matrices PZG.

2.6 Conclusion

L'incorporation de l'ion praséodyme sous forme de chlorure a permis d'augmenter assez nettement la durée de vie du niveau émetteur 1G_4 (environ 50%). A cause de la faible section efficace d'absorption de ce niveau, il faudra envisager de codoper la matrice fluorée avec des ions ytterbium, qui possèdent une section efficace d'absorption plus importante et peuvent donc transférer efficacement leur énergie vers les ions praséodyme.

Cependant, l'intérêt potentiel du dopage des verres de fluorure par $PrCl_3$, est minoré par le problème de la sensibilité accrue de ces verres vis à vis de l'hydrolyse.

Les mesures de durée de vie sur les verres de compositions PIG ont montré que l'utilisation d'une matrice à plus basse énergie de phonon permettait d'augmenter la durée de vie du niveau émetteur d'environ 60% par rapport aux matrices PZG. Elles sont tout de même légèrement inférieures au verre ZBLA. Par contre l'indice de réfraction plus élevé pour les verres PIG permettra d'obtenir des fibres à forte ouverture numérique, caractéristique essentielle pour le dopage aux ions praséodyme.

Chapitre VI : Références

- [1] R.Reisfeld, C.K.Jorgensen, Laser and excited states of rare earths, Springer Berlin Heidelberg, New york (1977).
- [2] B.R.Judd, Phys. Rev. Lett., 127, 750 (1962).
- [3] G.S.Ofelt, Phys. Rev. Lett., 37, 511 (1962).
- [4] J.L.Adam, N.Rigoud, E.Denoue, F.Smektala, J.Lucas, SPIE, Laser sources and amplifiers III, 1581, 155 (1991).
- [5] F.Auzel, J. Luminesc 45 341-345 (1990).
- [6] W.G.Jordan *et al*, J. Non-Cryst. Solids, 184, 5-8 (1995).
- [7] R.S.Quimby, W.J.Miniscalco, J. Appl. Phys. 75 (1) 613 (1994).
- [8] E.Lebrasseur, thèse de doctorat, université Lyon1 (1999).
- [9] P.Goldner, F.Auzel, J. Appl. Phys. 79 (10) 7972 (1996).
- [10] Y.Nishida, *et al*, IEEE Photonics Tech. Let. 9, 3 (1997).

Conclusion générale

Durant les travaux de thèse, nous nous sommes attachés à l'étude des verres de fluorure à base de fluoroborate et fluorogallate en développant plus particulièrement les points suivants:

- la recherche de nouvelles compositions vitreuses pour la préparation de fibres à forte ouverture numérique,
- l'étude des conditions de fabrication de guides d'onde planaires en verre de fluorure dopés aux ions praséodyme,
- la mesure des caractéristiques spectroscopiques des ions thulium et praséodyme dans les nouvelles matrices ainsi que l'influence du type de dopage (chlorure ou fluorure de terre rare) sur la durée de vie du niveau émetteur de l'ion praséodyme.

Les objectifs fixés au début du contrat GEANT concernant la réalisation de préformes et de fibres optiques spéciales à forte ouverture numérique ont été atteints grâce à la stabilisation des compositions PIG à base de $\text{PbF}_2\text{-GaF}_3\text{-InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-CaF}_2$, notamment par substitution du barium par le calcium dans la composition de base PIG0 issue du mélange des deux verres PZG et PBI (le ΔT atteint 114°C pour la meilleure composition PIG2), associée à l'excellente compatibilité avec le verre de gaine ZBLAYN. En effet, jusqu'ici, aucune composition vitreuse à fort indice de réfraction n'avait montré une telle adéquation au niveau viscosité avec les verres ZBLAN. L'intérêt d'une telle association réside dans le fait qu'elle ouvre la perspective d'obtenir des fibres monomodes à très forte ouverture numérique (O.N. $> 0,50$), intéressantes notamment à plus longue échéance pour l'amplification sur la bande XS à $1,3 \mu\text{m}$.

Les deux techniques de fibrage classique (manchonnage et « rotational casting ») ont été testées sur les préformes PIG/ZBLAYN. Pour le manchonnage, il a été nécessaire de développer au préalable une technique de polissage chimique compatible avec ces compositions fortement chargées en fluorure de plomb. Pour ce faire, une nouvelle solution d'attaque organique a été mise au point (mélange de DMSO et ZrCl_4) qui permet une attaque homogène des barreaux de verres de type PIG.

Les différents essais menés en collaboration avec le Laboratoire des Verres et céramiques de Rennes ont mis en évidence la « fibrabilité » des compositions de type PIG, mais ils ont aussi mis en lumière la nécessité de recourir à une atmosphère de fibrage plus stricte (taux d' $\text{H}_2\text{O} < 1\text{ppmv}$) afin de minimiser les phénomènes de cristallisation de surface fortement exacerbés par la présence de traces d'eau résiduelle. En conséquence, dans un deuxième temps, les autres essais d'association entre le verre de cœur PIG2 et la gaine ZBLAYN ont été réalisés sur la tour de fibrage d'Alcatel CIT dont l'atmosphère, et en particulier le taux d'eau résiduelle, est mieux contrôlée. Ainsi, grâce à une préforme PIG2/ZBLAYN préparée par « rotational casting », 220 m de fibre multimode blanche ont pu être obtenus. Les pertes, mesurées sur un tronçon de 20 m, sont élevées ($1,06 \text{ dB/m}$ à $1,47 \mu\text{m}$) à cause notamment d'une forte contamination en Fe^{+II} et Cu^{+II} .

La technique de Résonance Magnétique Electronique (RPE) a été mise à contribution pour l'étude de la réaction d'oxydo-réduction : $\text{Cu}^{+II} + \text{Fe}^{+II} \rightarrow \text{Cu}^{+I} + \text{Fe}^{+III}$ dans les matrices vitreuses PZG et PIG qui peut réduire les pertes par absorption. Nous avons montré que cette réaction permettait d'éliminer partiellement le Cu^{+II} par ajout d'un excès d'ions Fe^{+II} dans le mélange fondu. Cependant, la réaction n'est pas totale dans des conditions stoechiométriques,

en raison de la présence qu'une faible quantité d'oxygène (~300ppmv) dans l'atmosphère lors de la fusion, qui ré-oxyde le Cu^{I} en Cu^{II} .

Tout au long du contrat GEANT, le principal écueil à la qualité optique des fibres a été la qualité des matières premières. Nous avons en effet été confrontés à de graves problèmes d'approvisionnement en fluorure de haute pureté, notamment pour GaF_3 et InF_3 (fluorures partiellement hydratés, traces d'oxydes et/ou d'oxyfluorures, de métaux de transition fer et cuivre...). L'amélioration de la pureté de ces fluorures est donc une condition *sine qua non* pour l'utilisation des verres PIG comme verre de cœur en association avec les verres type ZBLAN.

La seconde partie de ce travail consistait à élaborer par la technique de dépôt en phase vapeur des guides d'onde planaires en verre de fluorure PZG dopé Pr^{3+} pour l'amplification optique à 1,3 μm . Après avoir étudié les conditions d'évaporation du fluorure de praséodyme seul, nous avons montré que le contrôle du taux de dopage était amélioré par l'évaporation d'une solution solide $0,1\text{PrF}_3-0,9\text{LaF}_3$. Les tests d'injection se sont révélés globalement positifs sur des guides à gradient d'indice d'environ $4\mu\text{m}$ d'épaisseur. L'étude optique des guides d'onde confinés, qui n'a pu être menée à bien faute de substrat gravé ou lithographié, devra permettre prochainement d'estimer les pertes optiques.

Dans une troisième partie, les propriétés spectroscopiques des ions de terre rare Pr^{3+} et Tm^{3+} ont été étudiées. Les caractéristiques de l'ion thulium ont été déterminées dans les matrices de composition PIG et systématiquement comparées au verre ZBLAN. Malgré des énergies de phonon plus faibles pour le verre PIG, 540 cm^{-1} contre 580 cm^{-1} pour le verre ZBLAN, aucune amélioration n'a pu être apportée pour les durées de vie des niveaux $^3\text{H}_4$ du thulium (1,4ms) et $^1\text{G}_4$ du praséodyme (100 μs).

En ce qui concerne l'ion praséodyme dans les matrices PZG, le dopage par PrCl_3 a permis d'augmenter la durée de vie du niveau émetteur d'environ 50% par rapport au dopage PrF_3 ; elle reste cependant du même ordre de grandeur que celle du verre ZBLAN. Ce phénomène s'explique par le caractère plus covalent de la liaison Pr-Cl et peut-être aussi par la diminution des énergies de vibrateurs autour de la terre rare. Des études EXAFS sont prévues afin de caractériser plus complètement l'environnement de la terre rare. Cependant, l'intérêt potentiel du dopage des verres de fluorure par PrCl_3 , est minoré par le problème de la sensibilité accrue de ces verres vis à vis de l'hydrolyse.