



# Capteurs optiques en fibres de verre de chalcogénure dopées terres rares appliqués à la surveillance du stockage géologique de CO<sub>2</sub>

Radwan Chahal

## ► To cite this version:

Radwan Chahal. Capteurs optiques en fibres de verre de chalcogénure dopées terres rares appliqués à la surveillance du stockage géologique de CO<sub>2</sub>. Matériaux. Université de Rennes 1, 2015. Français. NNT : . tel-01219397

**HAL Id: tel-01219397**

**<https://theses.hal.science/tel-01219397>**

Submitted on 22 Oct 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Sciences des Matériaux*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

présentée par

**Radwan Chahal**

Préparée à l'unité de recherche 6226 ISCR  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

---

**Capteurs optiques en  
fibres de verre de  
chalcogénure dopées  
terres rares appliqués  
à la surveillance du  
stockage géologique  
de CO<sub>2</sub>**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 01 Octobre 2015**

devant le jury composé de :

**Anne-Marie JURDYC**

Directeur de recherche, Université de Lyon 1 / *rapporteur*

**Frédéric SMEKTALA**

Professeur, Université de Bourgogne / *rapporteur*

**Alain BRAUD**

Maitre de Conférences, ENSI Caen / *examineur*

**Jean-Luc ADAM**

Directeur de recherche, Université de Rennes 1 / *président*

**Aïcha EL KHAMLI**

Ingénieur, ADEME / *financeur*

**Karine MICHEL**

Ingénieur, BRGM / *co-financeur*

**Bruno BUREAU**

Professeur, Université de Rennes 1 / *directeur de thèse*

**Virginie NAZABAL**

Directeur de recherche, Université de Rennes 1 /  
*co-directeur de thèse*



*A ma famille,*

*A mes amis,*

*A Carole*



## **Remerciements**

*Une thèse, c'est trois années accompagnées de périodes de réussites, de concrétisations mais aussi d'échecs et de doutes. Sans l'aide et le soutien des personnes citées, ce travail de thèse n'aurait pas la même saveur. C'est pourquoi je souhaite remercier toutes ces personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au déroulement de cette thèse.*

*Tout d'abord je souhaite remercier Jean-Luc Adam ainsi que Xiang-Hua Zhang pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser mes travaux de thèse au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes dans l'équipe Verres & Céramiques.*

*Je remercie chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Anne-Marie Jurdyc, directeur de recherche CNRS à l'Université de Lyon et Frédéric Smektala, professeur à l'Université de Bourgogne pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'être rapporteurs. J'adresse également ma reconnaissance à Alain Braud, maître de conférences à l'ENSI Caen, à Karine Michel, Ingénieur BRGM ainsi qu'Aïcha El Khamlichi, Ingénieur ADEME.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer tout au long de ces trois années de thèse. Merci à Patrice Camy, Anne-Laure Pelé et plus particulièrement Jean-Louis Doualan de l'ENSI Caen pour leur aide précieuse sur la spectroscopie des ions de terres rares. Un grand merci à Lionel Quétel, Jean-Baptiste Briand et Clément Dauphin de la société IDIL Fibres Optiques pour le développement du capteur, à Samuel Marre et Sandy Morais de l'ICMCB pour les mesures en fluide supercritique, à Petr Nemec de l'Université de Pardubice pour les mesures d'ellipsométrie, à Alain Moréac de l'Institut de Physique de Rennes pour la spectroscopie Raman, à Grégory Tricot de l'Université de Lille pour les mesures RMN, à Angela Trapananti de l'ESRF et Carmelo Prestipino de l'Université de Rennes 1 pour les mesures EXAFS.*

*Je souhaite bien évidemment à remercier chaleureusement Virginie Nazabal, tout juste promue directeur de recherche CNRS au sein de l'équipe Verres & Céramiques pour avoir co-encadré mon travail de thèse. Merci pour ta grande aide dans ce travail de thèse, ta contribution à la qualité de ce manuscrit, tes précieux conseils, tes encouragements, ta gentillesse et surtout ta disponibilité que tu as merveilleusement bien gérée malgré plusieurs thèses à co-encadrer. J'ai réellement apprécié partager le bureau avec toi durant ces trois années.*

*Un grand merci également à mon directeur de thèse Bruno Bureau, professeur à l'Université de Rennes 1, pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses conseils avisés ainsi que sa contribution à la qualité du manuscrit.*

*Merci à vous deux, ce fut un réel plaisir de travailler sous votre direction.*

*Je tiens aussi à remercier Florent Starecki, post-doctorant avec qui j'ai pris énormément de plaisir à travailler durant la thèse et qui m'a beaucoup apporté en spectroscopie. Toujours prêt à monter des manip invraisemblables, j'espère qu'on pourra retravailler ensemble un jour.*

*Un grand merci à Catherine Boussard-Plédel, avec qui j'ai passé du temps à fibrer (quand ça ne cassait pas...) de nombreux verres. J'ai vraiment apprécié ta gentillesse et ton souci du bien-être des doctorants au laboratoire.*

*Je souhaite remercier Thierry Jouan pour sa disponibilité, son écoute et surtout ses compétences à réparer les fours à la vitesse de l'éclair.*

*Je remercie également Thierry Pain, notre souffleur de verre, pour sa gentillesse ainsi que tous les montages préparés, sans quoi la synthèse de nombreux verres n'aurait pas pu être effectuée.*

*Merci aux doctorants de ma génération, Fifi et Loulou : On a un peu traîné en chemin mais on y est arrivé !! Ce fût un plaisir de préparer de succulents mets qui ont fait notre renommée au laboratoire... Dommage que l'on ne puisse pas en dire autant de notre chef d'œuvre cinématographique !*

*Merci aussi à ceux qui prendront la relève : Tic et Tac, Baptiste, Claudia, Elie, Julien... Bon courage pour la suite, le meilleur reste à venir !*

*Merci à tous pour les parties endiablées de mots fléchés qui ont rythmé nos midis.*

*Mes remerciements vont à mes amis du basket, qui sont devenus bien plus que des coéquipiers et avec qui j'ai vécu des grands moments de gloire... mais aussi de solitude ! Un grand merci à mes potes de Jean-jean, Lahib, Marwan, Nico, Pti Seb, Waël et j'en passe.*

*Merci à la bande de copains : Carole, Vincent, Sarah, Ludo, Nath, Nico, Charline, Aymeric, Emilie, Marie, Charlie, Thomas...*

*Merci aux rennais Elise, Vince, LeDam et surtout Claire pour votre soutien et la relecture du manuscrit... Merci aux nantais Pauline et Sam.*

*Un énorme MERCI à toute ma famille, ma mère, mon père et mes frères, Karim, Nabil et Marwan, qui ont toujours été là pour me soutenir tout au long de ma thèse même s'ils ne comprenaient pas toujours tout. Merci à ma famille au Liban à qui je dois beaucoup...*

*Merci à ma belle-famille pour m'avoir aussi bien accueilli, pour leur soutien ainsi que leur sympathie*

*Enfin, je ne pouvais terminer sans te remercier, Carole, pour tout ce que tu m'apportes chaque jour ainsi que pour tes encouragements, surtout dans les moments difficiles de la thèse. Merci.*

# SOMMAIRE

---



## SOMMAIRE

---

|                                    |          |
|------------------------------------|----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE .....</b> | <b>1</b> |
|------------------------------------|----------|

### **CHAPITRE 1 : CAPTAGE, STOCKAGE ET VALORISATION DU CO<sub>2</sub>**

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 CAPTAGE, STOCKAGE GEOLOGIQUE ET VALORISATION DU CO<sub>2</sub> : UNE NECESSITE? .....</b> | <b>7</b>  |
| 1.1 L'AUGMENTATION DES EMISSIONS DE CO <sub>2</sub> DANS L'ATMOSPHERE .....                    | 7         |
| 1.2 LE CAPTAGE ET STOCKAGE DE CO <sub>2</sub> .....                                            | 10        |
| <b>2 LE STOCKAGE DU CO<sub>2</sub> .....</b>                                                   | <b>11</b> |
| 2.1 LES SITES DE STOCKAGE ET LEURS CAPACITES .....                                             | 11        |
| 2.2 TRANSPORT ET INJECTION DE CO <sub>2</sub> .....                                            | 14        |
| 2.3 SURVEILLANCE DU STOCKAGE DE CO <sub>2</sub> .....                                          | 16        |
| <b>3 VALORISATION DU CO<sub>2</sub> .....</b>                                                  | <b>18</b> |
| 3.1 LES VOIES DEJA INDUSTRIALISEES .....                                                       | 20        |
| 3.2 LES VOIES COURT-TERME .....                                                                | 20        |
| 3.3 LES VOIES MOYEN-TERME .....                                                                | 21        |
| 3.4 LES VOIES LONG-TERME .....                                                                 | 21        |
| <b>4 REVUE DES DIFFERENTS DETECTEURS DE CO<sub>2</sub> .....</b>                               | <b>22</b> |
| 4.1 LES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES .....                                                        | 22        |
| 4.2 LES CAPTEURS A SEMI-CONDUCTEURS .....                                                      | 22        |
| 4.3 LES CAPTEURS INFRAROUGES .....                                                             | 22        |
| <b>5 BILAN ET OBJECTIF DE CETTE THESE .....</b>                                                | <b>23</b> |
| <b>REFERENCES .....</b>                                                                        | <b>24</b> |

### **CHAPITRE 2 : DES VERRES DE SULFURE POUR LA DETECTION DE CO<sub>2</sub>**

|                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUCTION .....</b>                               | <b>29</b> |
| <b>2 L'ETAT VITREUX .....</b>                             | <b>29</b> |
| 2.1 LES VERRES DE CHALCOGENURE .....                      | 30        |
| 2.2 LE DOPAGE AVEC DES TERRES RARES .....                 | 31        |
| <b>3 PREPARATION DE VERRE DE SULFURE .....</b>            | <b>32</b> |
| 3.1 VERRES A BASE DE SOUFRE .....                         | 32        |
| 3.2 SOURCE DE POLLUTION DES VERRES DE CHALCOGENURE .....  | 33        |
| <b>4 PROPRIETES GENERALES DES VERRES DE SULFURE .....</b> | <b>36</b> |
| 4.1 LA TRANSPARENCE DU VERRE .....                        | 36        |

## SOMMAIRE

|                                                                                                       |                                                                        |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2                                                                                                   | LE COEFFICIENT DE DILATATION LINEAIRE .....                            | 42         |
| 4.3                                                                                                   | TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE .....                               | 43         |
| 4.4                                                                                                   | INDICE DE REFRACTION .....                                             | 45         |
| <b>5</b>                                                                                              | <b>ETUDE STRUCTURALE DANS LE SYSTEME GA-GE-SB-S .....</b>              | <b>50</b>  |
| 5.1                                                                                                   | ETAT DE L'ART .....                                                    | 50         |
| 5.2                                                                                                   | SPECTROSCOPIE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETAT SOLIDE ..... | 51         |
| 5.3                                                                                                   | SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN .....                                 | 55         |
| 5.4                                                                                                   | SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X .....                           | 61         |
| <b>6</b>                                                                                              | <b>GENERALITES SUR LES GUIDES D'ONDES DOPES .....</b>                  | <b>68</b>  |
| 6.1                                                                                                   | LE FIBRAGE .....                                                       | 68         |
| 6.2                                                                                                   | MESURE D'ATTENUATION .....                                             | 69         |
| 6.3                                                                                                   | PROPAGATION DANS LES FIBRES .....                                      | 70         |
| 6.4                                                                                                   | ORIGINE DES PERTES OPTIQUES .....                                      | 72         |
| 6.5                                                                                                   | FIBRES DE CHALCOGENURES DOPEES TERRES RARES .....                      | 73         |
| <b>7</b>                                                                                              | <b>CONCLUSION .....</b>                                                | <b>79</b>  |
|                                                                                                       | <b>REFERENCES .....</b>                                                | <b>81</b>  |
| <br><b>CHAPITRE 3 : LA SPECTROSCOPIE DES IONS DE TERRES RARES DANS LES<br/>VERRES DE CHALCOGENURE</b> |                                                                        |            |
| <b>1</b>                                                                                              | <b>INTRODUCTION .....</b>                                              | <b>89</b>  |
| <b>2</b>                                                                                              | <b>NIVEAUX D'ENERGIE DES IONS DE TERRES RARES .....</b>                | <b>89</b>  |
| 2.1                                                                                                   | LA CONFIGURATION ELECTRONIQUE .....                                    | 89         |
| 2.2                                                                                                   | L'HAMILTONIEN DE L'ION LIBRE .....                                     | 90         |
| 2.3                                                                                                   | LES PERTURBATIONS DU CHAMP CENTRAL .....                               | 91         |
| 2.4                                                                                                   | LE CHAMP CRISTALLIN .....                                              | 92         |
| <b>3</b>                                                                                              | <b>LES TRANSITIONS DES IONS DE TERRES RARES DANS LES SOLIDES .....</b> | <b>93</b>  |
| 3.1                                                                                                   | LES REGLES DE SELECTION .....                                          | 93         |
| 3.2                                                                                                   | LES TRANSITIONS RADIATIVES .....                                       | 94         |
| 3.3                                                                                                   | LES TRANSITIONS NON RADIATIVES .....                                   | 97         |
| 3.4                                                                                                   | CONCLUSION .....                                                       | 100        |
| <b>4</b>                                                                                              | <b>ANALYSES DES TRANSITIONS OPTIQUES .....</b>                         | <b>100</b> |
| 4.1                                                                                                   | ANALYSE DE JUDD-OFELT .....                                            | 100        |
| 4.2                                                                                                   | CALCUL DES SECTIONS EFFICACES .....                                    | 105        |

## SOMMAIRE

|          |                                                                                                                                                                                              |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5</b> | <b>RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSE DE JUDD-OFELT APPLIQUEE AU <math>\text{Nd}^{3+}</math>, <math>\text{Dy}^{3+}</math> ET <math>\text{Pr}^{3+}</math> DANS DES MATRICES SULFURES.....</b> | <b>108</b> |
| 5.1      | MESURES EXPERIMENTALES.....                                                                                                                                                                  | 108        |
| 5.2      | DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES DU NEODYME SUIVANT LA THEORIE DE JUDD-OFELT.....                                                                                               | 117        |
| 5.3      | DETERMINATION DES SECTIONS EFFICACES D'EMISSION DU NEODYME .....                                                                                                                             | 118        |
| 5.4      | ANALYSE DE JUDD-OFELT POUR LE DYSPROSIUM.....                                                                                                                                                | 122        |
| 5.5      | ANALYSE DE JUDD-OFELT POUR LE PRASEODYME .....                                                                                                                                               | 124        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                                                                                                                                                      | <b>127</b> |
|          | <b>REFERENCES .....</b>                                                                                                                                                                      | <b>129</b> |

## CHAPITRE 4 : DETECTION DE $\text{CO}_2$ PAR FLUORESCENCE DU DYSPROSIUM DANS LA BANDE 3-5 $\mu\text{m}$

|          |                                                                                                                     |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                                                                           | <b>135</b> |
| <b>2</b> | <b>SCHEMA DU CAPTEUR .....</b>                                                                                      | <b>136</b> |
| 2.1      | ETAT DE L'ART .....                                                                                                 | 136        |
| 2.2      | CONCEPTION DU CAPTEUR .....                                                                                         | 137        |
| 2.3      | TEST DU CAPTEUR.....                                                                                                | 145        |
| 2.4      | CONVERSION DE FREQUENCE POUR UNE DETECTION TOUT OPTIQUE.....                                                        | 153        |
| <b>3</b> | <b>PRINCIPE DU MICROSYSTEME GEOLOGIQUE ET OBJECTIF DE CARACTERISATION <i>IN SITU</i> PAR MOYEN INFRAROUGE .....</b> | <b>157</b> |
| 3.1      | PRINCIPE DU MICROSYSTEME .....                                                                                      | 159        |
| 3.2      | APPLICATION DE REVETEMENT SUR LA FIBRE OPTIQUE .....                                                                | 160        |
| 3.3      | ESSAIS DE DETECTION DE $\text{CO}_2$ DANS LE MICROSYSTEME GEOLOGIQUE .....                                          | 163        |
| 3.4      | CONCLUSION .....                                                                                                    | 164        |
| <b>4</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                                                                             | <b>165</b> |
|          | <b>REFERENCES .....</b>                                                                                             | <b>166</b> |

## CHAPITRE 5 : SYSTEMES OPTIQUES EN VERRES DE CHALCOGENURE DOPES PRASEODYME FONCTIONNANT DANS LE MOYEN INFRAROUGE

|          |                                                                                        |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                                              | <b>173</b> |
| <b>2</b> | <b>DETECTION D'UN POLLUANT LIQUIDE PAR LA SPECTROSCOPIE PAR ONDE EVANESCENTE .....</b> | <b>173</b> |
| 2.1      | ETAT DE L'ART .....                                                                    | 173        |
| 2.2      | PRINCIPE DE LA DETECTION.....                                                          | 173        |

## SOMMAIRE

---

|          |                                                                                                    |                |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 2.3      | DETECTION DE CHLOROFORME .....                                                                     | 175            |
| <b>3</b> | <b>DETECTION TOUT OPTIQUE VIA LE COUPLE D'ION <math>\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}</math> .....</b> | <b>180</b>     |
| 3.1      | PRINCIPE DE CONVERSION DE FREQUENCE POUR LE COUPLE $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ .....           | 180            |
| 3.2      | DEPLACEMENT DU BAND GAP POUR LA CONVERSION DE FREQUENCE.....                                       | 182            |
| 3.3      | CONCLUSION .....                                                                                   | 186            |
| <b>4</b> | <b>DEVELOPPEMENT DE VERRES A BASE DE SELENIUM DOPES PRASEODYME .....</b>                           | <b>187</b>     |
| 4.1      | PREPARATION DES VERRES DE SELENIURE.....                                                           | 187            |
| 4.2      | PROPRIETES GENERALES DES VERRES DE SELENIURE .....                                                 | 188            |
| 4.3      | ETUDE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN .....                                       | 190            |
| 4.4      | FIBRAGE DE VERRES DE SELENIURE DOPES .....                                                         | 192            |
| <b>5</b> | <b>MINIATURISATION DU CAPTEUR OPTIQUE SOUS FORME DE GUIDE PLANAIRE .....</b>                       | <b>193</b>     |
| 5.1      | FABRICATION DE CIBLES .....                                                                        | 194            |
| 5.2      | DEPOT DE COUCHES MINCES.....                                                                       | 195            |
| 5.3      | DEPOTS DE FILMS MINCES MULTICOUCHES .....                                                          | 198            |
| 5.4      | DEPOTS DE COUCHES MINCES EN UTILISANT DES PLOTS .....                                              | 199            |
| 5.5      | GRAVURE DES COUCHES MINCES.....                                                                    | 200            |
| 5.6      | BILAN SUR LES COUCHES MINCES .....                                                                 | 204            |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                                                            | <b>205</b>     |
|          | <b>REFERENCES.....</b>                                                                             | <b>206</b>     |
|          | <br><b>CONCLUSION GENERALE.....</b>                                                                | <br><b>211</b> |
|          | <b>ANNEXE.....</b>                                                                                 | <b>215</b>     |

# **INTRODUCTION GENERALE**

---



La lutte contre le changement climatique, déclenchée par l'augmentation importante de nos émissions de CO<sub>2</sub> depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle, est un défi sans précédent. Depuis le début de l'ère industrielle, la température de la Terre est montée de 0,74°C en moyenne, dont une élévation de 0,65°C durant la seule période 1956-2006.

Conséquence de ce réchauffement, le niveau des mers s'est élevé de 10 à 20 centimètres selon les endroits du globe. La répartition des précipitations s'est modifiée au cours du XX<sup>ème</sup> siècle et la surface des glaces de mer a connu une décroissance très rapide, passant de 8,5 millions de km<sup>2</sup> en 1975 à 5,5 millions de km<sup>2</sup> en 2010. Enfin, les calottes polaires ont vu leur épaisseur diminuer et les phénomènes climatiques extrêmes comme les tsunamis ou les tempêtes tropicales sont devenus plus fréquents.

Le captage, stockage géologique et la valorisation du CO<sub>2</sub> (CSCV) est une technologie prometteuse qui, alliée à d'autres solutions, permettrait à terme de réduire massivement la quantité de CO<sub>2</sub> émis par l'industrie manufacturière et de production d'électricité. Le CO<sub>2</sub> doit être injecté à une profondeur suffisante dans le sous-sol afin d'atteindre les conditions de pression et de température qui déterminent son passage à l'état supercritique (plus de 31°C à 74 bars de pression). Dans cet état, le CO<sub>2</sub> est plus dense et occupe moins de volume. La profondeur nécessaire pour atteindre l'état supercritique dépend de la température locale en profondeur. Elle se situe à au moins 800 mètres de profondeur. Plusieurs sites, gérés par des grandes entreprises pétrolières telles que BP, Statoil, Total sont opérationnels à travers le monde, notamment en Norvège (Sleipner et Snøhvit), en Algérie (In Salah) et en Amérique du Nord (Weyburn – Midale). Sur ce site, le CO<sub>2</sub> est capté en sortie d'usine pour être injecté dans des gisements de pétroles en cours d'exploitation afin de faciliter l'extraction de pétrole. Pour que le stockage soit efficace, il faut bien sûr s'assurer que le CO<sub>2</sub> reste bien confiné au sein de ces sites et qu'aucune fuite n'intervienne. Ceci nécessite de développer des techniques de suivi et de contrôle au cours du temps et *in situ*.

Ces travaux de thèse en sciences des matériaux s'inscrivent dans cette stratégie. Ils sont cofinancés par l'Agence De l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et le Bureau des Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Ils visent à développer des techniques optiques robustes permettant la détection du CO<sub>2</sub> à grande distance et dans des conditions sévères, grâce à sa signature dans le moyen infrarouge.

En effet, la molécule de CO<sub>2</sub> absorbe les rayonnements électromagnétiques à environ 4.3 µm dans le moyen infrarouge. L'objet de ce travail est de développer des sources optiques déportées sous forme de fibres optiques ou de guides planaires fonctionnant dans cette gamme de longueurs d'onde. Les matériaux retenus pour effectuer ce travail sont les verres de chalcogénure, qui présentent une forte transparence dans le moyen infrarouge, et une grande capacité à être mis en forme, notamment de fibre optique. L'idée centrale consistera à doper ces verres par des terres rares de façon à transformer ces fibres en sources de lumière infrarouge. Le manuscrit se compose de 6 chapitres qui détaillent les différentes étapes de ce travail.

Le premier chapitre vise à contextualiser le travail en précisant les différents aspects du captage, stockage géologique et valorisation du CO<sub>2</sub> (CSCV), en présentant les activités à l'origine du réchauffement climatique ainsi que les conséquences auxquelles nous sommes confrontés aujourd'hui. Un point sur les différents projets de CSCV existants dans le monde sera également présenté.

Le second chapitre présente une étude permettant de sélectionner le verre le mieux adapté pour le développement des fibres optiques. La synthèse de verre ainsi que les propriétés générales des verres de sulfure seront ainsi détaillées. Une étude structurale du verre, à travers des analyses par résonance magnétique nucléaire du solide (RMN), par spectroscopie EXAFS et par spectroscopie Raman est également exposée.

Le troisième chapitre aborde la spectroscopie des ions de terres rares dans les verres de chalcogénure. A travers ce chapitre, les mécanismes d'absorption et d'émission de la lumière par les terres rares seront expliqués. Une analyse des transitions énergétiques par la méthode de Judd-Ofelt sera également abordée. Les résultats de mesures spectroscopiques expérimentales pour le néodyme seront présentés.

Le quatrième chapitre traite du développement d'un prototype permettant la détection du CO<sub>2</sub> par fluorescence de l'ion dysprosium dans la bande 3-5  $\mu\text{m}$ . Ce développement est également l'objet du programme COPTIK financé par l'ADEME et implique la société IDIL Fibres Optiques, le BRGM et le CIMAP à Caen. Ce chapitre présentera le mode de fonctionnement du capteur ainsi que des résultats de détection sur site naturel réalisés au LSBB (Laboratoire Sous-terrain à Bas Bruit). Un autre système, toujours basé sur la fluorescence du dysprosium, a également été développé dans le cadre de l'ANR SEED CGS  $\mu\text{Lab}$  en partenariat avec l'ICMCB à Bordeaux. Le fonctionnement de ce microsystème de détection de CO<sub>2</sub> à l'état de fluide supercritique est également décrit dans ce chapitre.

Le cinquième et dernier chapitre est d'abord consacré au développement et à la mise en œuvre de fibres dopées terres rares mais fonctionnant par ondes évanescents. Ce mode de fonctionnement est plus particulièrement adapté à l'étude d'échantillons liquides, et les premiers résultats jamais obtenus par fluorescence et ondes évanescents seront montrés. Pour cette première, nous avons travaillé à partir de fibres dopées par le praséodyme. Cette terre rare est également à l'origine des premiers dépôts de couches minces ouvrant la voie à la réalisation de guides planaires dopés.

# **CHAPITRE 1 : CAPTAGE, STOCKAGE ET VALORISATION DU CO<sub>2</sub>**

---



## SOMMAIRE

|          |                                                                                                  |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>CAPTAGE, STOCKAGE GEOLOGIQUE ET VALORISATION DU CO<sub>2</sub> : UNE NECESSITE?</b>           | <b>7</b>  |
| 1.1      | L'AUGMENTATION DES EMISSIONS DE CO <sub>2</sub> DANS L'ATMOSPHERE                                | 7         |
| 1.2      | LE CAPTAGE ET STOCKAGE DE CO <sub>2</sub>                                                        | 10        |
| 1.2.1    | <i>Le captage en postcombustion</i>                                                              | 10        |
| 1.2.2    | <i>Le captage par oxycombustion</i>                                                              | 10        |
| 1.2.3    | <i>Le captage en précombustion</i>                                                               | 10        |
| <b>2</b> | <b>LE STOCKAGE DU CO<sub>2</sub></b>                                                             | <b>11</b> |
| 2.1      | LES SITES DE STOCKAGE ET LEURS CAPACITES                                                         | 11        |
| 2.1.1    | <i>Les réservoirs de stockage</i>                                                                | 11        |
| 2.1.2    | <i>Les capacités de stockage</i>                                                                 | 13        |
| 2.2      | TRANSPORT ET INJECTION DE CO <sub>2</sub>                                                        | 14        |
| 2.2.1    | <i>La compression</i>                                                                            | 14        |
| 2.2.2    | <i>Le transport</i>                                                                              | 15        |
| 2.2.3    | <i>L'injection</i>                                                                               | 15        |
| 2.3      | SURVEILLANCE DU STOCKAGE DE CO <sub>2</sub>                                                      | 16        |
| 2.3.1    | <i>Techniques de surveillance de l'atmosphère et de la zone souterraine proche de la surface</i> | 16        |
| 2.3.2    | <i>Techniques de surveillance des couches recouvrant les réservoirs</i>                          | 17        |
| 2.3.3    | <i>Techniques de surveillance des réservoirs</i>                                                 | 18        |
| <b>3</b> | <b>VALORISATION DU CO<sub>2</sub></b>                                                            | <b>18</b> |
| 3.1      | LES VOIES DEJA INDUSTRIALISEES                                                                   | 20        |
| 3.2      | LES VOIES COURT-TERME                                                                            | 20        |
| 3.3      | LES VOIES MOYEN-TERME                                                                            | 21        |
| 3.4      | LES VOIES LONG-TERME                                                                             | 21        |
| <b>4</b> | <b>REVUE DES DIFFERENTS DETECTEURS DE CO<sub>2</sub></b>                                         | <b>22</b> |
| 4.1      | LES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES                                                                    | 22        |
| 4.2      | LES CAPTEURS A SEMI-CONDUCTEURS                                                                  | 22        |
| 4.3      | LES CAPTEURS INFRAROUGES                                                                         | 22        |
| <b>5</b> | <b>BILAN ET OBJECTIF DE CETTE THESE</b>                                                          | <b>23</b> |
|          | <b>REFERENCES</b>                                                                                | <b>24</b> |



# 1 Captage, stockage géologique et valorisation du CO<sub>2</sub> : une nécessité?

## 1.1 L'augmentation des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère

Nous sommes de plus en plus nombreux sur terre. Les scénarios énergétiques élaborés par les experts internationaux prévoient une augmentation de la demande planétaire de 50% d'ici 20 ans à la vue de l'évolution de la population mondiale, qui passera de 7 à 9 milliards d'êtres humains d'ici 2050.

Tout le monde s'accorde dorénavant pour dire que les activités humaines perturbent le cycle du carbone de notre planète. Pendant 10 000 ans et jusqu'à la révolution industrielle, ce cycle parfaitement réglé, qui consiste en un échange naturel de carbone entre la géosphère, la biosphère, les océans et l'atmosphère, a maintenu une valeur modérée de la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (autour de 280 ppm, soit 0,028%). Mais depuis plus d'un siècle, les activités humaines ont provoqué un accroissement des émissions de gaz à effet de serre. Parmi ces gaz, le CO<sub>2</sub> est le gaz à effet de serre (GES) produit en plus grande quantité par les activités humaines, essentiellement lors de la combustion de sources fossiles (charbon, pétrole, gaz) pour la production d'électricité, le chauffage, l'industrie et le transport a fait régulièrement grimper la quantité de CO<sub>2</sub> émise dans l'atmosphère pour atteindre une concentration d'environ 380 ppm depuis le début de l'ère industrielle [1].

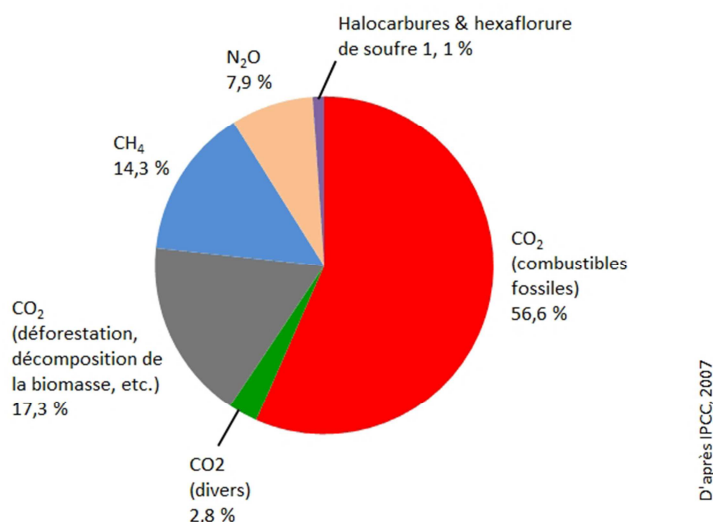


Figure 1: Emissions anthropiques mondiales de gaz à effet de serre [1]

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) provient essentiellement de l'utilisation des combustibles fossiles (Figure 1) comme le pétrole, le gaz ou le charbon. Cependant d'autres gaz sont également responsables de l'effet de serre :

- le méthane (CH<sub>4</sub>) a pour origine l'utilisation des combustibles fossiles, l'élevage des ruminants, la culture du riz et les ordures ménagères

- les halocarbures (CFC, PFC, HFC, HCFC) sont des produits utilisés comme réfrigérants dans les systèmes de climatisation et la production de froid. Ils sont également utilisés dans certains procédés industriels
- le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) provient de l'utilisation des engrais azotés et de la combustion des énergies fossiles
- l'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>) est utilisé dans les applications électriques (transformateurs par exemple)

Même si le CO<sub>2</sub> n'a pas le pouvoir de réchauffement global (PRG) le plus important (cf. Tableau 1), la quantité de ses émissions fait de lui le GES le plus nuisible. Le PRG représente l'effet sur le climat d'1kg d'un gaz, sur une durée de 100 ans, et en prenant comme référence la valeur 1 pour le CO<sub>2</sub>.

**Tableau 1: Pouvoir de réchauffement global (PRG) de plusieurs gaz à effet de serre**

|     | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> O | HFC         | PFC         | SF <sub>6</sub> |
|-----|-----------------|-----------------|------------------|-------------|-------------|-----------------|
| PRG | 1               | 21              | 310              | 140 à 11700 | 6500 à 9200 | 23900           |

Tous les gaz ne contribuent pas à l'effet de serre dans les mêmes proportions : le CO<sub>2</sub>, à lui seul, est responsable de 55% de l'effet de serre résultant des activités de l'homme, devant le méthane (15%), les gaz fluorés (10%) et le protoxyde d'azote (5%) [1].

Les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> liées aux activités humaines atteignent 30 milliards de tonnes (Gt) par an, ce qui correspond à 8,1 Gt\* de carbone : 6,5 Gt (soit 80 %) proviennent de la combustion d'énergies fossiles (pour le chauffage, l'éclairage, les transports et l'industrie) et 1,6 Gt (20 %) de la déforestation et des pratiques agricoles. Ces émissions anthropiques ne sont qu'à moitié résorbées par les puits de carbone : 2,5 Gt par les océans et 2 Gt par la végétation et les sols. Ce sont donc chaque année 3,6 Gt de carbone qui viennent s'accumuler dans l'atmosphère et perturber le climat.

**\*Conversion** : 1 tonne de CO<sub>2</sub> = 0,27 tonnes de carbone

Entré en vigueur le 16 février 2005, le Protocole de Kyoto prévoyait pour les pays industrialisés une réduction de 5,2 % des émissions de gaz à effet de serre (GES) en 2012 par rapport à 1990.

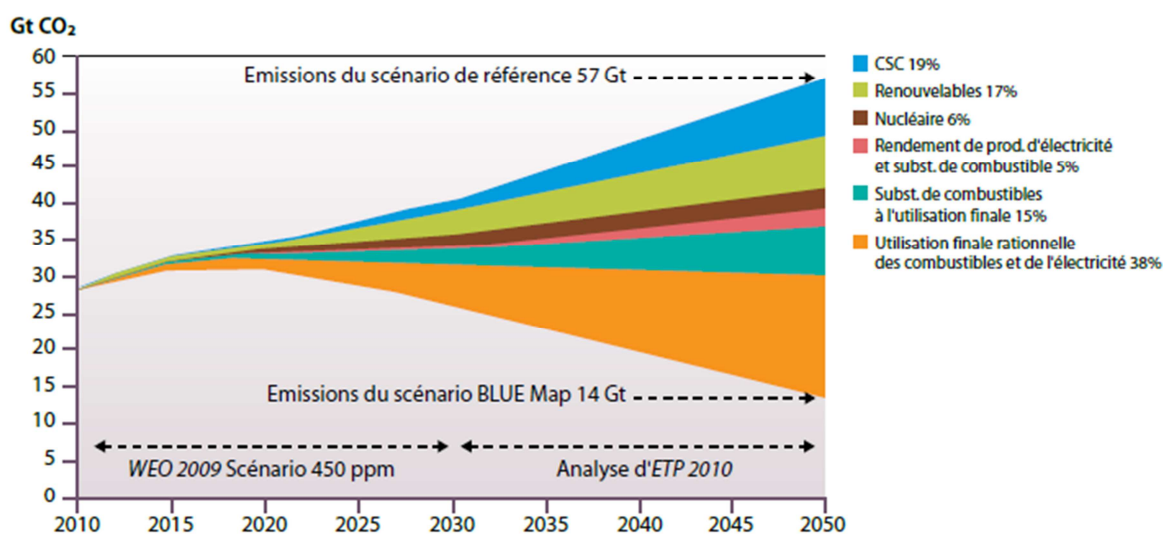
Ce protocole est un point de départ qui a été suivi par d'autres actions et d'autres engagements. Ainsi, les européens se sont engagés à réduire d'ici 2020 les émissions de GES de 20 % avec le paquet « énergie – climat ». A l'époque, les plus gros émetteurs (États-Unis et Chine) ne se sont cependant pas mobilisés. Toutefois, au sommet des Nations Unies en Décembre 2011 à Durban, ces deux pays ont finalement accepté de commencer à réduire leurs émissions de GES volontairement jusqu'à la ratification d'un nouveau pacte prévu pour 2020, les obligations liées au Protocole de Kyoto prenant fin en 2012.

Plusieurs mesures peuvent être mises en place en parallèle afin de contrôler les émissions de CO<sub>2</sub> liées à la consommation d'énergie.

- réduction de la consommation énergétique dans les bâtiments, les transports, l'industrie...

- utilisation d'énergies décarbonées ou à bas carbone (solaire, éolien, énergie hydraulique, géothermie, nucléaire...)
- utilisation d'énergies fossiles moins émettrices pour une même production (l'utilisation du gaz naturel à la place du charbon permet de réduire les émissions jusqu'à 40%)
- amélioration du rendement énergétique des moyens de production d'électricité à partir d'énergies fossiles (gaz ou charbon), en utilisant les meilleures technologies disponibles pour concevoir de nouvelles centrales, et en augmentant le rendement des centrales existantes (par des réhabilitations par exemple)
- développement des puits naturels de carbone
- captage, stockage géologique et valorisation du CO<sub>2</sub>.

Le captage, stockage géologique et valorisation du CO<sub>2</sub> (CSCV) consiste à récupérer le CO<sub>2</sub> émis en grande quantité lors de processus industriels tels que la production d'électricité, d'acier ou de ciment, pour le stocker dans le sous-sol afin de l'isoler de l'atmosphère, ou le réutiliser. Le CO<sub>2</sub> ainsi capté ne vient donc plus s'accumuler dans l'atmosphère et ne contribue plus à l'effet de serre ni au changement climatique.



**Figure 2: Exemple de scénario de modélisation de l'apport des différentes mesures de réduction des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> [2]**

Sur la Figure 2 on observe deux scénarios, le scénario BLUE Map et un scénario de référence, correspondant à des estimations d'émissions mondiales de CO<sub>2</sub> entre 2010 et 2050. Le scénario de référence, publié par le Conseil Mondial de l'Energie (CIE), représente les estimations d'émissions mondiales de CO<sub>2</sub> d'ici 2050 sans réelles mesures pour les réduire. Le deuxième scénario, BLUE Map a été publié par l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) en 2011 et présente une estimation bien plus faible des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> en raison de plusieurs mesures afin de réduire ces émissions. Ces mesures concernent entre autres les améliorations de l'efficacité énergétique des bâtiments, des appareils ménagers, des transports, de l'industrie et de la production d'électricité ainsi

que l'utilisation du captage et stockage de CO<sub>2</sub> pour la production d'électricité dans des centrales alimentées aux combustibles fossiles. On peut voir qu'avec ces différentes mesures entreprises, dont le captage et stockage de CO<sub>2</sub>, il serait possible de diviser par deux les émissions en 2050, comparées aux émissions actuelles [2].

### 1.2 Le captage et stockage de CO<sub>2</sub>

Il existe trois phases dans le processus de CSCV. Tout d'abord, il y a la phase de captage. Le CO<sub>2</sub> est séparé des autres gaz produits lors de l'utilisation des combustibles fossiles pour la production d'électricité et d'autres procédés industriels. Seul le CO<sub>2</sub> des fumées industrielles (centrales électriques, industries pétrochimiques, raffineries...) émises en grande quantités peut être capté.

On distingue actuellement trois grands types de captage du CO<sub>2</sub>, la postcombustion, l'oxycombustion et la précombustion (Figure 3) [3, 4].

#### 1.2.1 Le captage en postcombustion

Le captage en postcombustion vise à séparer le CO<sub>2</sub> des fumées de combustion à l'aide de technologies d'absorption (solvants chimiques type amines, solvants physiques, ammoniac refroidi...), de cryogénie. Cette technique présente l'avantage de pouvoir s'adapter aux installations existantes. Elle a cependant un coût élevé et représente une consommation d'énergie relativement importante.

#### 1.2.2 Le captage par oxycombustion

Le captage par oxycombustion consiste à réaliser une combustion en présence d'oxygène à la place de l'air pour produire des fumées plus concentrées en CO<sub>2</sub>, que l'on peut alors séparer, par refroidissement, de la vapeur d'eau avec laquelle il est mélangé. L'oxygène utilisé peut être produit de manière conventionnelle, par distillation cryogénique, ou en utilisant un oxyde métallique. Cette technologie consiste à utiliser un oxyde métallique pour fournir l'oxygène nécessaire à la combustion. Concrètement, nous sommes en présence de deux réacteurs reliés entre eux. Dans le premier, un métal s'oxyde au contact de l'air. Cet oxyde métallique est injecté dans le second, la chambre de combustion, en présence du combustible. Le combustible consomme alors l'oxygène porté par le métal et le transforme en un mélange de CO<sub>2</sub> et d'eau, facilement séparables. Le métal ainsi régénéré est réinjecté dans le premier réacteur, et un nouveau cycle peut commencer. Cette solution permet de réduire les dépenses énergétiques et les coûts de captage. Elle est cependant encore à un stade de recherche et n'a été testée qu'à échelle réduite en laboratoire mais elle présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre sur des installations existantes.

#### 1.2.3 Le captage en précombustion

Le captage en précombustion est spécifique aux filières de reformage du gaz, de gazéification du charbon ou de biomasse. Plutôt que de subir une combustion directe, le combustible est transformé en gaz de synthèse, un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, converti ensuite en un mélange de CO<sub>2</sub> et d'hydrogène. La séparation du CO<sub>2</sub>, plus aisée que dans les fumées de combustion, génère de l'hydrogène qui peut ensuite être brûlé pour produire de l'électricité ou être

utilisé dans la production chimique ou la production de carburant. Cette technique est déjà utilisée à échelle industrielle. Elle est moins énergivore que la postcombustion, mais requiert des équipements spécifiques encore en cours de développement. Elle doit donc être prévue dès l'origine, et sa fiabilité doit être améliorée.

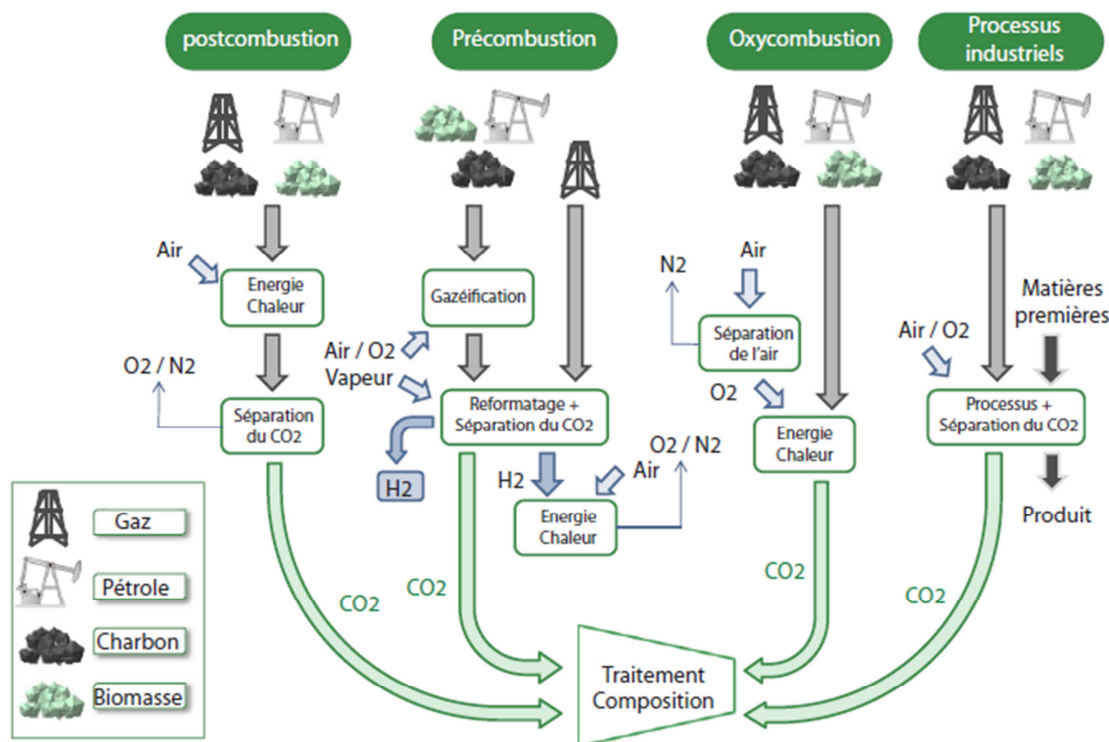


Figure 3: Différents types de captage du CO<sub>2</sub> [3]

Les deux autres phases du CSCV, à savoir le stockage et la valorisation du CO<sub>2</sub>, sont abordées dans les points suivants.

## 2 Le stockage du CO<sub>2</sub>

### 2.1 Les sites de stockage et leurs capacités

Le CO<sub>2</sub> ne peut pas être injecté n'importe où dans le sous-sol. Il faut d'abord identifier des formations rocheuses adaptées. Dans le monde entier, il existe un grand nombre de réservoirs potentiels pour le stockage de CO<sub>2</sub>. Leur capacité permettrait de contribuer significativement aux efforts de lutte contre le changement climatique provoqué par l'homme.

#### 2.1.1. Les réservoirs de stockage

Injecté dans une roche-réservoir adaptée, le CO<sub>2</sub> vient se loger dans les interstices entre les grains (pores) et dans les fractures, déplaçant et remplaçant le fluide déjà présent (gaz, eau ou pétrole). Il faut donc que la roche destinée au stockage géologique de CO<sub>2</sub> ait une porosité élevée et une perméabilité suffisante, c'est-à-dire une capacité satisfaisante à transmettre un fluide. Ces formations rocheuses sont généralement situées dans ce qui est appelé des bassins sédimentaires.

Les réservoirs potentiels de stockage du CO<sub>2</sub> doivent répondre à de nombreux critères [5] :

- Une porosité, perméabilité et capacité de stockage suffisantes
- La présence d'une couche écran perméable appelée « couverture » (argiles, sel, etc.) empêchant le CO<sub>2</sub> de remonter.
- La présence de « structures pièges », comme par exemple une couverture en forme de dôme, contrôlant la migration latérale du CO<sub>2</sub> dans la formation de stockage.
- Une profondeur de plus de 800 mètres, où la pression et la température sont suffisamment élevées pour permettre le stockage du CO<sub>2</sub> sous forme de fluide dense, et donc de maximiser la quantité stockée.
- L'absence d'eau potable : le CO<sub>2</sub> ne doit pas être injecté dans des eaux propres à la consommation et aux activités humaines.

Ainsi, on dénombre trois possibilités de stockage de CO<sub>2</sub> (Figure 4):

1. Les gisements de pétrole et de gaz naturel épuisés. Ils sont bien connus grâce à l'exploration et à l'exploitation des hydrocarbures. Ils offrent des possibilités immédiates de stockage de CO<sub>2</sub>. Ce sont les candidats les plus cités pour y séquestrer du CO<sub>2</sub>. L'injection de CO<sub>2</sub> dans des gisements pétroliers étant d'ailleurs déjà pratiquée depuis des décennies (surtout au Texas), à des fins de récupération assistée, le CO<sub>2</sub> aide à récupérer une partie du pétrole résiduel de gisements difficiles ou en baisse de production. C'est une option attrayante pour les pétroliers qui espèrent pouvoir compenser les coûts économiques et énergétiques du stockage par la récupération de pétrole supplémentaire qui serait extrait après injection de CO<sub>2</sub>. À Weyburn (Canada) depuis 2000, on injecte et stocke dans un champ pétrolier le dioxyde de carbone produit par une unité de gazéification du charbon située aux Etats-Unis. Le CO<sub>2</sub> capté aux USA est transporté par pipeline au Canada pour appliquer la technologie CO<sub>2</sub>-EOR (enhanced oil recovery). L'application de cette technologie devrait permettre d'extraire 130 millions de barils de plus, le gisement restant actif jusqu'en 2030. Ce dioxyde de carbone, à raison d'1,5 million de tonnes par an, permet d'augmenter la production de pétrole (et donc de dioxyde de carbone, indirectement). L'injection de dioxyde de carbone a commencé en l'an 2000 et a atteint depuis un rythme d'environ 1,8 million de tonnes par an avec pour but d'injecter plus de 20 millions de tonnes de CO<sub>2</sub>.

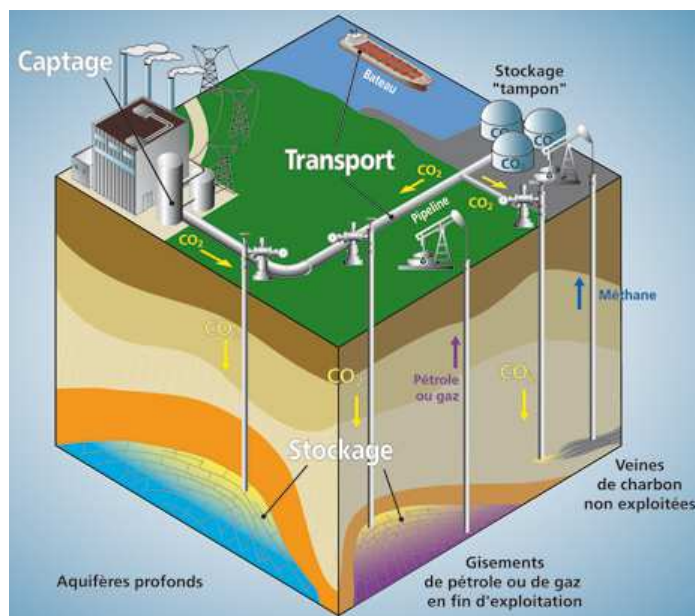


Figure 4: Différentes options possibles pour le stockage géologique du CO<sub>2</sub> [5]

2. Les aquifères salins. Ils offrent un potentiel de stockage plus important, mais ne sont généralement pas aussi bien connus. Plusieurs mécanismes de piégeage (structural, capillaire, par dissolution et par minéralisation) semblent pouvoir y immobiliser le CO<sub>2</sub>, avec moins de risques de fuites que dans les bassins houillers ou certains champs pétrolifères criblés de puits et parfois victimes d'affaissements. Leur répartition homogène dans le monde diminuerait les besoins de transport du CO<sub>2</sub>, mais ils sont mal connus et leurs saumures ne semblent pas pouvoir être vendues pour rentabiliser l'opération comme on peut le faire dans les champs gaziers et pétrolifères avec le gaz ou le pétrole poussés par le CO<sub>2</sub> injecté. Les sites de Sleipner (Norvège), In Salah (Algérie) et plus récemment Snøhvit (Norvège) sont de bons exemples du stockage en aquifères salins.
  
3. Les veines de charbon non exploitées. C'est une option d'avenir, une fois que le problème de l'injection de larges volumes de gaz malgré la faible perméabilité du charbon aura été résolu. Le méthane, des veines de charbon non exploitées, pourrait être exploité et remplacé par du CO<sub>2</sub>, la vente du méthane finançant alors le stockage du CO<sub>2</sub>. Réinjecter du gaz dans les pores du charbon est théoriquement possible si les couches ne se sont pas tassées après extraction. Des pilotes expérimentaux testent cette solution, qui pourrait éventuellement être associée à la gazéification du charbon, si des méthodes probantes et sécurisées étaient développées.

#### 2.1.2. Les capacités de stockage

Les estimations de capacité de stockage sont généralement très approximatives et dépendent de l'échelle considérée. En théorie, la capacité de stockage d'une formation peut être calculée en multipliant sa surface par son épaisseur, sa porosité et la densité moyenne du CO<sub>2</sub> à la profondeur du

réservoir. Mais comme les pores sont déjà occupés par de l'eau, seule une petite partie d'entre eux peut être utilisée pour le stockage de CO<sub>2</sub>, généralement entre 1 et 3%. Ce coefficient de capacité de stockage est ensuite appliqué pour obtenir la capacité volumétrique.

Il est possible d'obtenir des estimations de capacité plus réalistes sur les différents sites de stockage grâce à des investigations plus détaillées. L'épaisseur des formations n'est pas constante et les propriétés des réservoirs peuvent varier sur de courtes distances. En connaissant la taille, la forme et les propriétés géologiques des structures, il est possible de réduire les incertitudes lors du calcul du volume. Sur la base de ces informations, sont effectuées des simulations informatiques pour prévoir l'injection du CO<sub>2</sub> et son déplacement à l'intérieur du réservoir afin d'obtenir une estimation réaliste de la capacité de stockage.

Il faut aussi tenir compte des facteurs socio-économiques pour déterminer si un site propice au stockage du CO<sub>2</sub> sera utilisé ou non. Par exemple, l'acheminement du CO<sub>2</sub> depuis la source jusqu'au site de stockage sera régi par les coûts de transport. La capacité dépendra également de la pureté du CO<sub>2</sub>, car la présence d'autres gaz réduit le volume disponible pour le CO<sub>2</sub>. Enfin, les choix politiques et l'opinion publique auront le dernier mot pour décider ou non de l'exploitation des capacités disponibles.

Pour conclure sur l'aspect du stockage du CO<sub>2</sub>, on sait que la capacité mondiale de stockage serait entre 400 et 10 000 Milliards de tonnes (Gt), selon l'Agence Internationale de L'Energie, pour les formations salines, 920 Gt pour les gisements de pétroles et 5 à 150 Gt pour les veines de charbon non exploitées [6]. Lorsque l'on sait qu'environ 30 Gt/an de CO<sub>2</sub> sont émis dans le monde, le stockage possède des atouts indéniables pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>. Ainsi, de nombreuses nations comme les Etats-Unis, la Norvège, l'Australie le Japon et bien d'autres sont très impliquées dans des projets qui visent à améliorer le stockage du CO<sub>2</sub>. Ces projets de recherche concernent aussi l'amélioration du transport et de l'injection du CO<sub>2</sub> dans les sites ainsi que leur surveillance.

### **2.2 Transport et Injection de CO<sub>2</sub>**

Une fois capté, le CO<sub>2</sub> est comprimé, transporté avant d'être injecté dans le réservoir par l'intermédiaire d'un ou plusieurs puits. Ce processus complexe nécessite d'être optimisé pour pouvoir stocker plusieurs millions de tonnes de CO<sub>2</sub> par an [5].

#### **2.2.1 La compression**

Après son captage dans une installation industrielle, le CO<sub>2</sub> très concentré est déshydraté et comprimé afin d'améliorer l'efficacité du transport et du stockage. Le CO<sub>2</sub> est comprimé sous forme d'un fluide dense qui occupe nettement moins d'espace que sous forme de gaz. La compression a lieu en même temps que la déshydratation lors d'un processus à plusieurs étapes comprenant des cycles répétés de compression, refroidissement et séparation de l'eau. La pression, la température et la teneur en eau doivent être adaptées au mode de transport et aux conditions de pression requises par le site de stockage.

### 2.2.2 Le transport

Le CO<sub>2</sub> peut être transporté par navire ou par canalisation. Actuellement, le transport du CO<sub>2</sub> par navire n'est utilisé qu'à très petite échelle (10 000 à 15 000 m<sup>3</sup>) à des fins industrielles, mais il pourrait devenir une solution intéressante pour les projets de CSCV où la source et le réservoir sont éloignés l'un de l'autre mais proches des côtes. Les navires utilisés pour le transport du gaz de pétrole liquéfié (GPL) peuvent parfaitement transporter du CO<sub>2</sub>. Les navires de transport de GPL les plus récents atteignent des volumes de 200 000 m<sup>3</sup> et sont capables de transporter 230 000 tonnes de CO<sub>2</sub>. Toutefois, le transport par navire ne permet pas un flux continu entre source et réservoir et nécessite des installations de stockage intermédiaires au niveau du port pour le rechargement de CO<sub>2</sub>.

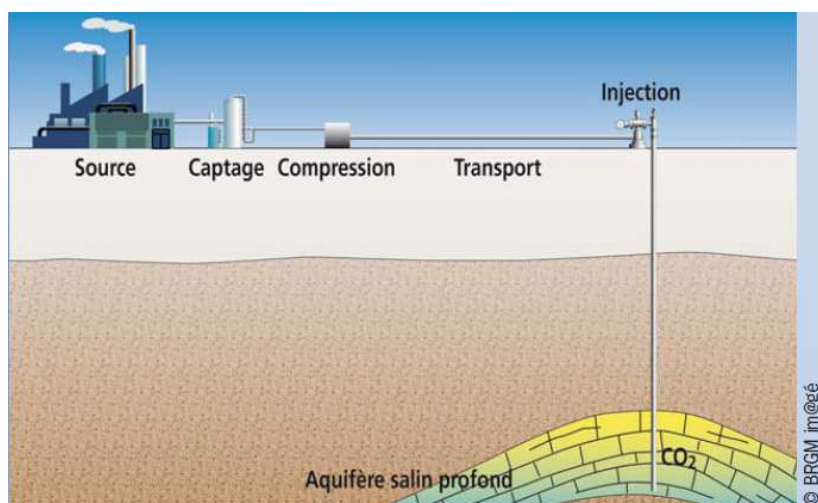
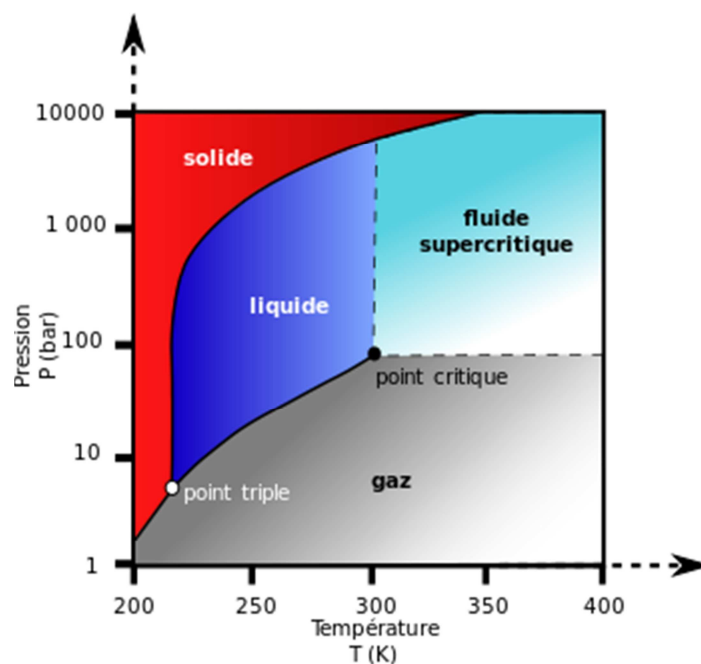


Figure 5: Etapes du stockage géologique du CO<sub>2</sub> [5]

Le transport par canalisation (Figure 5) est actuellement utilisé pour tout le CO<sub>2</sub> nécessaire aux compagnies pétrolières dans le cadre de la récupération assistée de pétrole. Ce mode de transport est plus rentable que le transport par navire et permet un flux continu entre l'installation de captage et le site de stockage. Les canalisations de CO<sub>2</sub> existantes fonctionnent toutes à haute pression dans des conditions supercritiques dans lesquelles le CO<sub>2</sub> se comporte comme un gaz tout en ayant la densité d'un liquide. Trois facteurs clés déterminent le débit d'une canalisation : son diamètre, la pression le long du parcours et, par conséquent, l'épaisseur de ses parois.

### 2.2.3 L'injection

Quand le CO<sub>2</sub> arrive sur le site de stockage, il y est injecté sous pression. La pression d'injection doit être sensiblement plus élevée que celle du réservoir pour pouvoir repousser le fluide déjà présent dans celui-ci (par exemple le pétrole dans le cas de récupération assistée d'hydrocarbures). Lors de l'injection, le CO<sub>2</sub> est soumis à une forte pression et à une température qui font qu'il devient un fluide supercritique dense (Figure 6), c'est-à-dire un fluide ayant des propriétés physiques (viscosité, densité) intermédiaires entre celles du liquide et du gaz. Son volume diminue drastiquement, passant de 1000 m<sup>3</sup> à 2,7 m<sup>3</sup> à 2 km de profondeur. C'est un des facteurs qui rend le stockage géologique de CO<sub>2</sub> en grandes quantités si intéressant. Le principal objectif étant le stockage à long terme de CO<sub>2</sub>, il faut être absolument certain de l'intégrité hydraulique de la formation.

Figure 6: Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>

### 2.3 Surveillance du stockage de CO<sub>2</sub>

Tous les sites de stockage doivent faire l'objet d'une surveillance, et ce pour différentes raisons. Celles-ci sont tout d'abord opérationnelles, car elles permettent de contrôler et optimiser le processus d'injection. Des raisons sécuritaires et environnementales poussent à surveiller les sites de stockage pour minimiser ou éviter tout impact sur les êtres humains, la faune et les écosystèmes situés à proximité d'un site de stockage. Il est nécessaire de surveiller ces sites pour des raisons sociétales, afin de fournir au public les informations nécessaires pour comprendre comment est assurée la sécurité du stockage et ainsi obtenir son soutien. Des raisons économiques sont également à noter, afin d'obtenir la confiance des marchés au sujet de la technologie du CSCV et de vérifier les volumes effectivement stockés afin de pouvoir les comptabiliser comme des émissions évitées.

Les techniques de monitoring actuellement appliquées au stockage de CO<sub>2</sub> sont regroupées en trois familles selon leur zone d'application [7] :

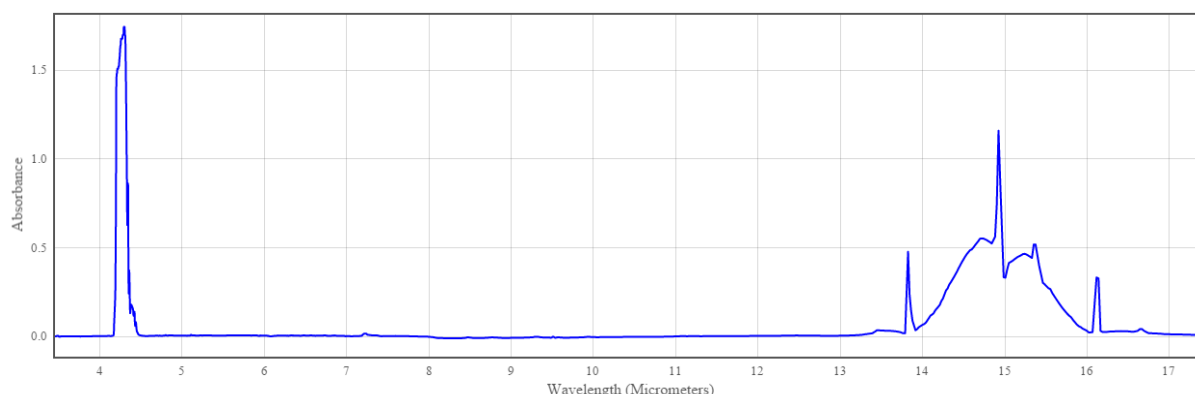
- L'atmosphère et la zone souterraine proche de la surface
- Les couches recouvrant les réservoirs
- Le réservoir

#### 2.3.1 Techniques de surveillance de l'atmosphère et de la zone souterraine proche de la surface

La surveillance aéroportée et satellitaire a pour but de mesurer des variations de concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et la zone souterraine au-dessus du site de stockage, ainsi que d'observer d'éventuelles modifications de surface pouvant être corrélées à des fuites de CO<sub>2</sub> afin d'assurer la sécurité de la population environnante. Avec cette technique, des mesures sur plusieurs km<sup>2</sup> sont possibles mais de façon ponctuelles uniquement.

La microbiologie est également utilisée pour observer l'impact d'un polluant, et notamment le CO<sub>2</sub>, sur l'environnement et la biodiversité.

La technologie de détection par spectroscopie infrarouge est également utilisée pour détecter le CO<sub>2</sub> au niveau du sol. Elle repose sur l'absorption du CO<sub>2</sub> à 4,23 µm (Figure 7). Typiquement, ce genre de mesure s'effectue au-dessus du site de stockage. Les équipements actuels permettent de sonder le sol à des profondeurs peu importantes (de l'ordre du mètre) pour s'affranchir du CO<sub>2</sub> provenant de la décomposition de matière organique par exemple. Des besoins existent concernant des mesures plus profondes pour obtenir des mesures de concentrations à des profondeurs plus importantes.



**Figure 7: Spectre d'absorption du CO<sub>2</sub> dans l'infrarouge [8]**

### 2.3.2 Techniques de surveillance des couches recouvrant les réservoirs

Plusieurs techniques sont employées pour surveiller les couches recouvrant les réservoirs. Tout d'abord, il y a l'imagerie sismique, qui est couramment utilisée dans l'industrie pétrolière pour suivre l'évolution des propriétés des réservoirs au cours de leur production. L'imagerie sismique consiste à mesurer les temps de trajet d'ondes sonores envoyées dans le sol. Ces vibrations se propagent dans toutes les directions. Dès lors qu'elles rencontrent une couche géologique, une partie des ondes est réfléchiée et repart vers la surface. L'autre partie continue à aller plus profondément avant de rencontrer une seconde couche géologique et de repartir vers la surface. Ces ondes sont récupérées et enregistrées selon leur ordre d'arrivée. Les premières à arriver sont celles qui se sont déplacées en surface, puis viennent celles qui se sont réfléchiées sur la première couche géologique, puis celles réfléchiées sur la suivante, et ainsi de suite. On mesure ainsi le temps qu'a mis une onde réfléchiée sur une couche géologique pour se déplacer de l'émetteur au récepteur. En déplaçant émetteur et récepteur de nombreuses fois, on peut établir une cartographie du sous-sol. Cette technique a été utilisée sur le réservoir de stockage de CO<sub>2</sub> du site norvégien de Sleipner (Mer du Nord) [9, 10]. Malheureusement, cette technique est très coûteuse et ne peut être répétée qu'une fois par an en raison de la surface à étudier, du type de terrain ainsi que de la précision recherchée qui induit un temps d'acquisition relativement long [11]. La microgravimétrie, associée à des méthodes électriques et électromagnétiques, permet également de rendre compte de la modification structurale du sol traduisant la présence de fuites dans les sites de stockage de CO<sub>2</sub>.

L'analyse dans les sols de certains gaz libres comme O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Rn et He permet de détecter des anomalies de fuites associées à des discontinuités structurales dans la croûte terrestre.

### 2.3.3 Techniques de surveillance des réservoirs

La géochimie est extrêmement utilisée pour étudier les interactions entre l'eau, la roche et le CO<sub>2</sub> dans le réservoir. Elle ne s'applique donc qu'en milieu aqueux. On peut alors observer des variations de pH, de composition isotopique et chimique. Sont également utilisés des traceurs chimiques comme le perfluorocarbène. Il a été utilisé afin de suivre la migration du CO<sub>2</sub> injecté dans le réservoir dans le but d'observer d'éventuelles fuites (Projet Weyburn). D'autres traceurs comme l'hexafluorure de soufre s'appliquent aux milieux gazeux.

Les différentes techniques de surveillance évoquées précédemment sont explicitées dans la figure ci-dessous.

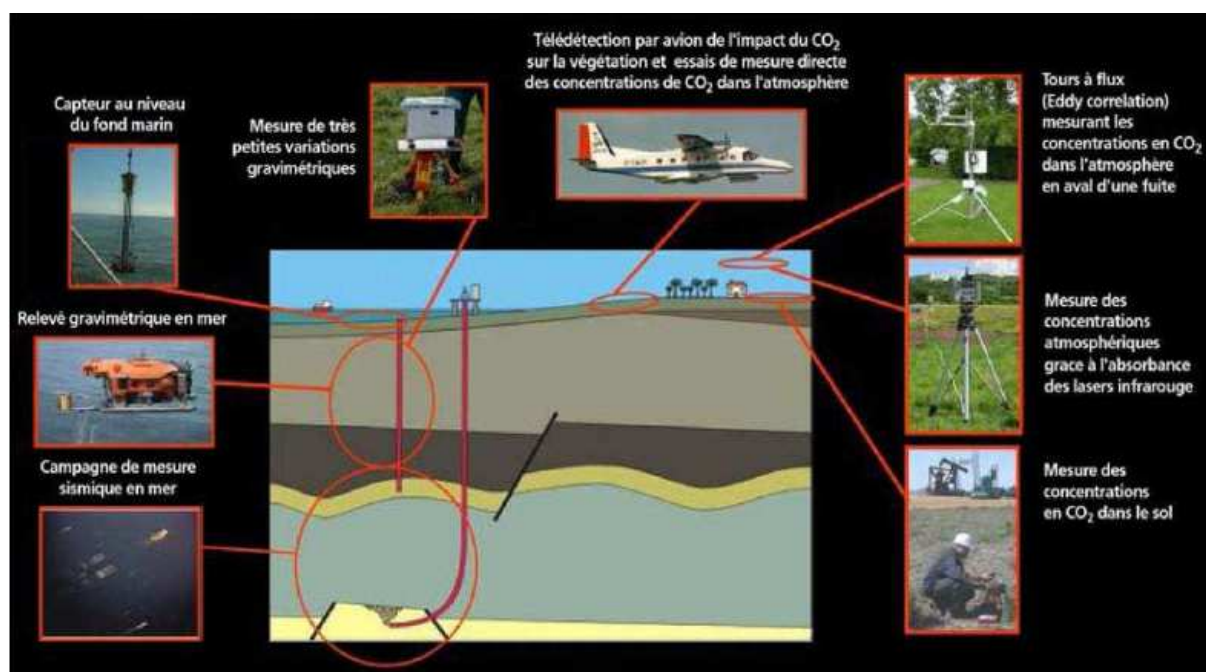
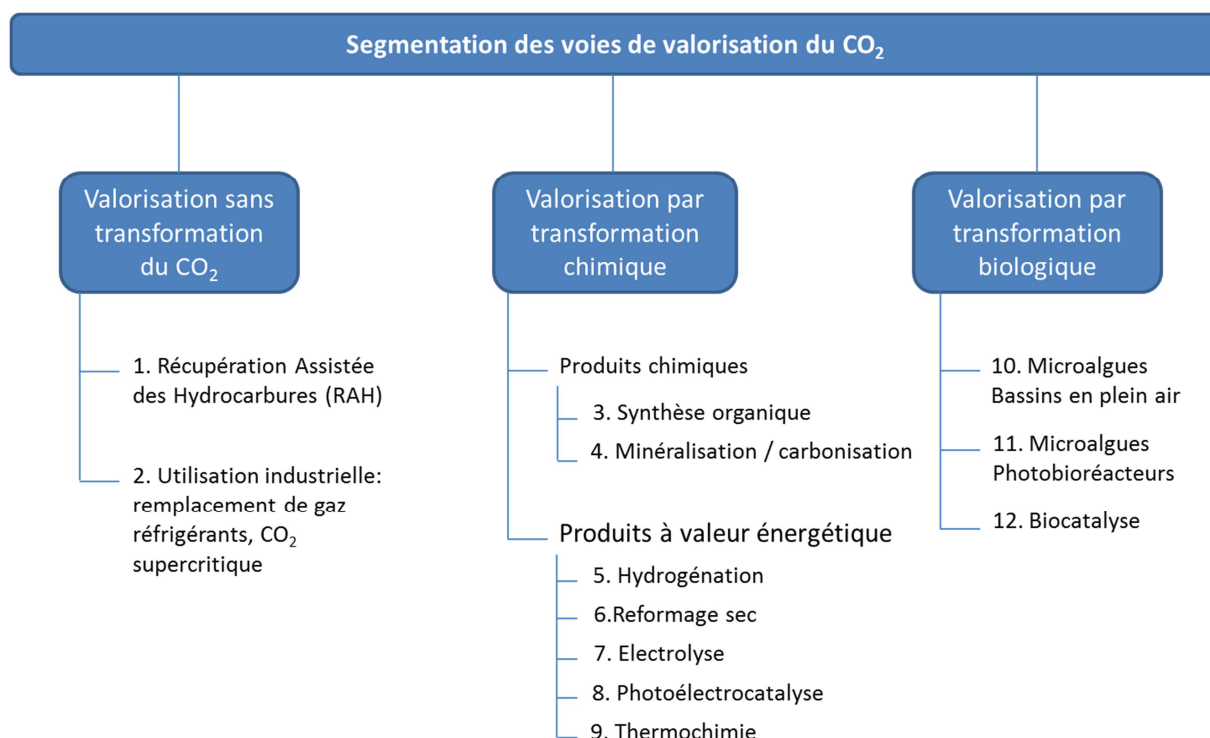


Figure 8: Techniques disponibles pour surveiller différentes parties d'un site de stockage de CO<sub>2</sub> [5]

## 3 Valorisation du CO<sub>2</sub>

Depuis les années 80, de nombreux travaux de recherche ont étudié les voies potentielles d'utilisation du CO<sub>2</sub> comme matière première.

Plusieurs voies de valorisation du CO<sub>2</sub> après captage existent. Il y a tout d'abord la valorisation sans transformation du CO<sub>2</sub> (récupération assistée d'hydrocarbures, utilisation industrielle : remplacement des gaz réfrigérants, utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique comme solvant...). Il existe aussi la valorisation par transformation chimique pour la synthèse de produits chimiques ou de produits à valeur énergétique et la valorisation par transformation biologique (algues, biocatalyse...). Toutes ces valorisations sont détaillées dans la figure ci-dessous [2].



**Figure 9: Les différentes voies de valorisation du CO<sub>2</sub>**

Les différentes voies de valorisation du CO<sub>2</sub> identifiées sont scientifiquement plus ou moins bien connues et présentent des niveaux de maturité hétérogènes. La Figure 10 présente une estimation des potentiels d'émergence industrielle au niveau industriel des différentes voies, au niveau mondial. Ces estimations font ressortir quatre groupes distincts [12]:

- Les voies déjà industrialisées
- Les voies court-terme (première installation envisageable d'ici 5 ans)
- Les voies moyen-terme (première installation envisageable d'ici 5 à 10 ans)
- Les voies long-terme (première installation non envisageable avant au moins 15-20 ans)

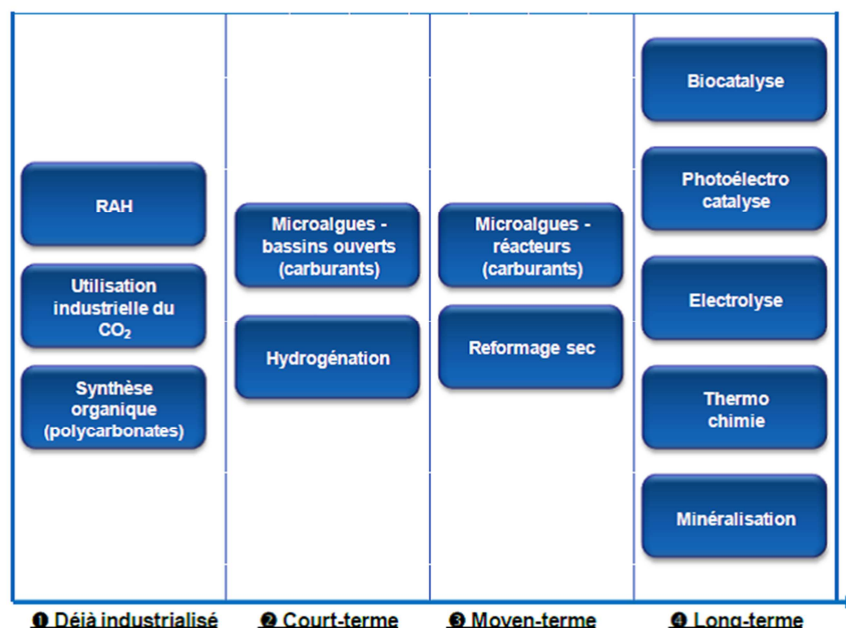


Figure 10: Potentiel d'émergence industrielle des différentes voies [12]

### 3.1 Les voies déjà industrialisées

Plusieurs voies sont bien connues et déjà déployées à l'échelle industrielle. C'est le cas de la Récupération Assistée des Hydrocarbures (RAH) qui est largement utilisée avec du CO<sub>2</sub> provenant des stockages naturels et un projet utilise du CO<sub>2</sub> capté des fumées industrielles à l'heure actuelle (Projet Weyburn).

La majorité des utilisations industrielles du CO<sub>2</sub> dans l'industrie agro-alimentaire (boissons gazeuses, surgélation, etc.), dans le traitement des eaux ou dans l'industrie chimique utilise du CO<sub>2</sub> valorisé issu des émissions industrielles. Le potentiel de croissance de ces applications est limité et elles devraient continuer de représenter à terme des volumes de CO<sub>2</sub> faibles (une dizaine de million de tonnes par an dans le monde). Cependant certaines applications se développent comme l'utilisation plus large de CO<sub>2</sub> supercritique pour obtenir des hydrates de carbone qui peuvent être utilisés en tant que réfrigérants dans des installations industrielles par exemple. Par ailleurs, la production des polycarbonates à partir de CO<sub>2</sub> et d'époxyde est également développée industriellement depuis quelques années. Des recherches sont en cours pour améliorer les voies de synthèses ainsi que pour identifier de nouvelles réactions utilisant le CO<sub>2</sub>.

### 3.2 Les voies court-terme

L'hydrogénation du CO<sub>2</sub> et la culture de microalgues en bassins ouverts pour la production de biocarburants disposent toutes deux de quelques unités pilotes dans le monde. Ces unités prouvent la faisabilité technique de telles installations. Le principal verrou est aujourd'hui économique. Concernant l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> permettant d'obtenir du méthane, une unité pilote de production au Japon annonce des coûts de production trois fois plus élevés que pour la production classique de méthane. Un projet pilote concernant la production de biocarburant à partir de CO<sub>2</sub> capté des fumées

industrielles et transformé à l'aide de microalgues élevées en bassins ouverts existe en Israël. Ces projets sont en passe de devenir rentable économiquement. L'hydrogénation du CO<sub>2</sub> et la culture de microalgues en bassins ouverts pourraient ainsi atteindre un stade industriel d'ici 5 ans.

### 3.3 Les voies moyen-terme

Certaines voies s'appuient sur de solides connaissances scientifiques depuis plusieurs années mais leur déploiement nécessite de lever des verrous clairement identifiés (productivité, dépense énergétique...). C'est le cas de la culture de microalgues en photobioréacteurs, déjà utilisée dans l'industrie pharmaceutique, qui pourrait être utilisée pour produire des biocarburants. Le reformage sec du méthane avec du CO<sub>2</sub> pour produire des gaz de synthèses (CO + H) est également à l'étude. Malheureusement, sa consommation énergétique est encore trop élevée. Néanmoins, ces technologies pourraient être industriellement prêtes dans 5 à 10 ans.

### 3.4 Les voies long-terme

Les voies suivantes ont des potentiels d'émergence au niveau industriel supérieurs à 10 ans pour différentes raisons :

La minéralisation du carbone, qui consiste à convertir le CO<sub>2</sub> en matériau inerte en le faisant réagir avec un oxyde afin d'obtenir un carbonate, est étayée par de bonnes connaissances scientifiques, mais son développement est ralenti par des verrous majeurs (consommation énergétique, faibles débouchés...). L'échéance de déploiement industriel de cette technologie n'est envisagée qu'à très long terme car rien ne permet de lever ces verrous à ce jour.

La technologie utilisée par la voie thermochimique (four solaire) a en premier lieu, été dédiée à la production de carburants par thermochimie solaire du CO<sub>2</sub>. Cette technique consiste à convertir du CO<sub>2</sub> avec de l'eau en monoxyde de carbone et en hydrogène avec un apport d'énergie solaire. Ces produits de la réaction peuvent ensuite être utilisés pour fabriquer des hydrocarbures destinés à être utilisés dans des moteurs thermiques classiques. En revanche, les travaux sur la thermolyse conjointe de l'eau et du CO<sub>2</sub> sont peu nombreux et relativement récents. Ils nécessitent encore des efforts de recherche importants.

L'ensemble des technologies liées au cassage des liaisons de la molécule de CO<sub>2</sub> par électrolyse, photoélectrolyse, ou biocatalyse, demande encore de nombreux développements. Ces dernières technologies s'inspirent des réactions photosynthétiques naturelles et leur rentabilité (productivité, robustesse, coût) n'est pas du tout acquise.

Pour conclure sur cette partie concernant la valorisation, il faut avoir en tête que la valorisation du CO<sub>2</sub> est une filière au début de son développement. Néanmoins, le sujet excite la communauté scientifique et la production sur ce sujet (articles, conférences...) augmente fortement depuis quelques années. De nombreux pays investissent de gros moyens dans des projets pilotes, comme les Etats-Unis, le Japon ou encore la Chine. En Europe et en France, plusieurs projets de recherche ont également démarré ces cinq dernières années. On peut citer le consortium DECHEMA ou bien des acteurs

privés tels que BASF, Bayer ou encore Siemens qui sont tous très impliqués dans la valorisation du CO<sub>2</sub> en Allemagne. En France, des projets existent concernant le stockage avant tout avec le projet France Nord par exemple. Ce projet consiste à démontrer la faisabilité du captage, transport et stockage de CO<sub>2</sub> des sources industrielles du nord de la France dans les aquifères salins du bassin parisien.

### 4 Revue des différents détecteurs de CO<sub>2</sub>

Afin de détecter le CO<sub>2</sub>, plusieurs méthodes subsistent actuellement selon le niveau de précision recherché. Il existe les capteurs électrochimiques, les capteurs infrarouges et les capteurs à semi-conducteurs.

#### 4.1 Les capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont en fait des piles. Une réaction électrochimique entre un électrolyte, (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> appelé Nasicon) et une électrode de travail en carbonate de lithium va être utilisée pour détecter le CO<sub>2</sub>. Au cours de cette réaction, une différence de potentiel va être induite. Cette différence dépend de la température ainsi que de la pression de CO<sub>2</sub>. Comme ces capteurs fonctionnent à une température connue relativement élevée (de l'ordre de plusieurs centaines de degrés), il est possible de détecter le CO<sub>2</sub>. Ces capteurs, destinés au secteur industriel avant tout, sont peu onéreux (quelques dizaines d'euros) mais présentent l'inconvénient de travailler à température élevée. De plus, leur durée de vie est faible (2 à 5 ans).

#### 4.2 Les capteurs à semi-conducteurs

Ces capteurs ont commencé à être développés dans un souci de miniaturisation. Ils sont réalisés à partir d'un oxyde semi-conducteur, dont on mesure le changement de résistance sous l'effet d'un gaz adsorbé, en l'occurrence ici le CO<sub>2</sub>, à la surface des grains du matériau. Pour cela il est nécessaire de travailler à température élevée (150 à 500°C) pour mettre en jeu les liaisons chimiques avec échanges d'électrons entre le gaz et le semi-conducteur afin de modifier sa conductivité. Les matériaux semi-conducteurs utilisables les plus connus sont l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> sur lesquels on ajoute des catalyseurs tels que le platine, l'or ou bien encore le palladium pour améliorer leurs propriétés. Ces capteurs sont très peu chers (quelques euros) mais ils sont malheureusement très peu sélectifs et risquent de fausser les résultats en détectant plusieurs gaz au lieu d'un seul.

#### 4.3 Les capteurs infrarouges

Le principe de ces capteurs consiste à détecter le CO<sub>2</sub> à partir de rayonnements infrarouges. Ces rayons infrarouges vont être en partie absorbés par le CO<sub>2</sub> au niveau de sa bande d'absorption située à 4,23 µm. Le signal infrarouge est donc atténué à cette longueur d'onde. L'intensité de la lumière infrarouge, après passage dans une cuve contenant du CO<sub>2</sub>, dépend de différents paramètres que sont:

- L'absorption molaire du CO<sub>2</sub>
- La longueur de la cuve
- La concentration en CO<sub>2</sub>

Connaissant les deux premiers paramètres, on peut alors déterminer la concentration en CO<sub>2</sub>.

Ces capteurs sont de loin les plus performants en termes de détection de CO<sub>2</sub> mais ils présentent un coût élevé (plusieurs centaines d'euros minimum) et un encombrement important. Malgré tout, il est possible de réduire leur coût et leur encombrement en utilisant la luminescence des terres rares dans des fibres en verres de chalcogénure.

### **5 Bilan et objectif de cette thèse**

Le captage, stockage et valorisation du CO<sub>2</sub> est clairement un moyen pouvant contribuer efficacement à la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> responsables en grande partie du réchauffement climatique. La Terre présente dans son sous-sol un grand nombre de zones de stockage permettant le stockage du CO<sub>2</sub> produit pendant des centaines d'années. Néanmoins, le CSCV est une solution parmi beaucoup d'autres. Une réduction drastique des émissions de CO<sub>2</sub> passe également par des efforts combinés au niveau de la consommation énergétique des bâtiments et transports ainsi qu'une amélioration des rendements énergétiques de moyens de production d'électricité. La question de la sécurité des sites de stockage est également un sujet de première importance. Il est nécessaire de s'assurer de la bonne tenue du stockage et de se prémunir de tout incident intervenant durant le transport ou même durant le stockage lui-même. La population, les écosystèmes et les eaux souterraines pourraient être affectés. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse. Ils concernent l'élaboration d'un capteur optique de CO<sub>2</sub> fonctionnant dans l'infrarouge basé sur la fluorescence des terres rares dans ce domaine spectral. Ce capteur doit permettre une analyse déportée en continu et réversible à des profondeurs de plusieurs centaines de mètres. Un seuil de détection suffisamment bas est nécessaire afin de détecter le plus efficacement possible d'éventuelles fuites provenant des sites de stockage.

## Références

1. Ademe, <http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/>.
2. Ademe, *Le captage, transport, stockage géologique et la valorisation du CO<sub>2</sub> - Feuille de route stratégique*. 2011.
3. J. Henderson, N.C., *Capture et stockage du CO<sub>2</sub> : Perspectives et contraintes* - ENEA Consulting. 2009.
4. Total, <http://www.total.com/fr/societe-environnement/environnement/climat-et-co2/capter-et-stocker-le-co2/comment-ca-marche/les-techniques-de-captage-du-co2?%FFbw=kludge1%FF>.
5. CO<sub>2</sub>GeoNet, *Que signifie vraiment le stockage géologique de CO<sub>2</sub> ?* . 2008.
6. IFPEN, <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-grands-debats/Comment-lutter-contre-le-changement-climatique/Capter-et-stocker-le-CO2/Le-stockage-geologique-du-CO2>.
7. Winthagen, P., R. Arts, and B. Schroot, *Monitoring subsurface CO<sub>2</sub> storage*. Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles, 2005. **60**(3): p. 573-582.
8. NIST. Carbon dioxide. Available from: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI%2F&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>.
9. K. Labat, N.D., V. Clochard, P. Ricarte, *4D Joint stratigraphic inversion of prestack seismic data : Application to the CO<sub>2</sub> storage reservoir (Utsira sand formation) at Sleipner site*. Oil & Gas Sciences and Technology - Rev. IFP Energies Nouvelles, 2012. **67**: p. 329-340.
10. Blackford, J., et al., *Detection and impacts of leakage from sub-seafloor deep geological carbon dioxide storage*. Nature Climate Change, 2014. **4**(11): p. 1011-1016.
11. A. Abou Akar, N.A., P. Audigane, D. Bonijoly, C. Carnec, I. Czernichowski, N. Debeglia, H. Fabriol, E. Foerster, I. Gaus, Y. Le Nindre, K. Michel, D. Morin, S. Roy, B. Sanjuan, D. Sayedi, *Stockage géologique du CO<sub>2</sub> : analyse des risques, surveillance et mesures - Rapport final - BRGM*. 2005.
12. Ademe, M.d.l.E., de l'Energie, du Developpement durable et de la Mer, *Panorama des voies de valorisation du CO<sub>2</sub>*. 2010.

## **CHAPITRE 2 : DES VERRES DE SULFURE POUR LA DETECTION DE CO<sub>2</sub>**

---



## SOMMAIRE

|          |                                                                                                             |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                                                                   | <b>29</b> |
| <b>2</b> | <b>L'ETAT VITREUX .....</b>                                                                                 | <b>29</b> |
| 2.1      | LES VERRES DE CHALCOGENURE .....                                                                            | 30        |
| 2.2      | LE DOPAGE AVEC DES TERRES RARES .....                                                                       | 31        |
| <b>3</b> | <b>PREPARATION DE VERRES DE SULFURE .....</b>                                                               | <b>32</b> |
| 3.1      | VERRES A BASE DE SOUFRE .....                                                                               | 32        |
| 3.2      | SOURCE DE POLLUTION DES VERRES DE CHALCOGENURE .....                                                        | 33        |
| <b>4</b> | <b>PROPRIETES GENERALES DES VERRES DE SULFURE .....</b>                                                     | <b>36</b> |
| 4.1      | LA TRANSPARENCE DU VERRE .....                                                                              | 36        |
| 4.1.1    | <i>L'absorption électronique.....</i>                                                                       | <i>37</i> |
| 4.1.2    | <i>L'absorption multiphonon .....</i>                                                                       | <i>40</i> |
| 4.2      | LE COEFFICIENT DE DILATATION LINEAIRE .....                                                                 | 42        |
| 4.3      | TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE.....                                                                     | 43        |
| 4.4      | INDICE DE REFRACTION .....                                                                                  | 45        |
| <b>5</b> | <b>ETUDE STRUCTURALE DANS LE SYSTEME GA-GE-SB-S.....</b>                                                    | <b>50</b> |
| 5.1      | ETAT DE L'ART .....                                                                                         | 50        |
| 5.2      | SPECTROSCOPIE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETAT SOLIDE.....                                       | 51        |
| 5.2.1    | <i>Introduction.....</i>                                                                                    | <i>51</i> |
| 5.2.2    | <i>Résonance Magnétique Nucléaire du <sup>71</sup>Ga.....</i>                                               | <i>52</i> |
| 5.3      | SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN .....                                                                      | 55        |
| 5.3.1    | <i>Principe.....</i>                                                                                        | <i>55</i> |
| 5.3.2    | <i>Intensité réduite .....</i>                                                                              | <i>57</i> |
| 5.3.3    | <i>Etude du système Ga-Ge-Sb-S .....</i>                                                                    | <i>57</i> |
| 5.4      | SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X .....                                                                | 61        |
| 5.4.1    | <i>Principe.....</i>                                                                                        | <i>61</i> |
| 5.4.2    | <i>Préparation des échantillons.....</i>                                                                    | <i>63</i> |
| 5.4.3    | <i>Etude du verre Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> dopé Na<sup>3+</sup> .....</i> | <i>64</i> |
| 5.4.4    | <i>Conclusion .....</i>                                                                                     | <i>67</i> |
| <b>6</b> | <b>GENERALITES SUR LES GUIDES D'ONDES DOPES .....</b>                                                       | <b>68</b> |
| 6.1      | LE FIBRAGE.....                                                                                             | 68        |
| 6.2      | MESURE D'ATTENUATION .....                                                                                  | 69        |
| 6.3      | PROPAGATION DANS LES FIBRES .....                                                                           | 70        |
| 6.3.1    | <i>Phénomène de réflexion totale interne .....</i>                                                          | <i>70</i> |

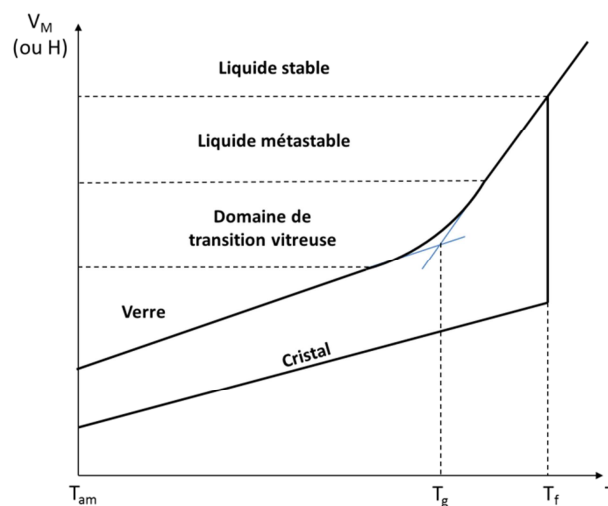
|       |                                                                    |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------|----|
| 6.3.2 | <i>Propagation de la lumière dans les fibres monoindices</i> ..... | 71 |
| 6.4   | ORIGINE DES PERTES OPTIQUES .....                                  | 72 |
| 6.5   | FIBRES DE CHALCOGENURE DOPEES TERRES RARES.....                    | 73 |
| 6.5.1 | <i>Fibres de sulfure dopées néodyme</i> .....                      | 73 |
| 6.5.2 | <i>Fibres de sulfure dopées praséodyme</i> .....                   | 75 |
| 6.5.3 | <i>Fibres de sulfure dopées dysprosium</i> .....                   | 76 |
| 6.5.4 | <i>Fibres de sulfure dopées erbium</i> .....                       | 78 |
| 7     | CONCLUSION .....                                                   | 79 |
|       | REFERENCES .....                                                   | 81 |

## 1 Introduction

Le verre est présent autour de nous depuis des centaines d'années mais son histoire remonte à des milliers d'années lorsque l'obsidienne, un verre volcanique naturel, était taillée par l'homme pour créer des armes. Avec le temps, l'homme a commencé à fabriquer du verre, par fusion de sable, de soude et de chaux sous l'action du feu pour donner une matière fluide et élastique qui peut se modeler à convenance. C'est ainsi que l'on retrouve du verre dans de nombreux objets de la vie quotidienne comme les emballages ou le mobilier de maison. Il sert également de matériau pour la construction de bâtiments et leur isolation thermique. L'état vitreux, a été défini en sciences des matériaux par Zarzycki [1] comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. ». Les matériaux vitreux sont communément utilisés pour leurs propriétés optiques, que ce soit pour le vitrage dans les bâtiments, ou pour le transport d'information grâce à des fibres optiques en silice. Mais le verre est aussi depuis de nombreuses années, l'objet d'études plus fondamentales. Ainsi, d'autres familles de verres ont été découvertes comme les halogénures, les chalcogénures, dont les verres de sulfures font partie, les verres organiques et les verres métalliques.

## 2 L'état vitreux

L'état vitreux est obtenu par figeage d'un liquide surfondu. Lors de ce figeage, ou trempe, le liquide surfondu est refroidi très rapidement (autour de 1°C/s) générant une structure désordonnée et dépourvue d'ordre à longue distance, mais gardant un ordre à courte distance. Au cours de ce refroidissement, la viscosité du liquide augmente progressivement jusqu'à arriver à la solidification totale du verre. Le verre atteint dès lors une viscosité comprise entre  $10^{12}$  et  $10^{14}$  poises. Le processus de solidification du verre et le phénomène de transition vitreuse peuvent être décrits en suivant l'évolution du volume spécifique d'un liquide avec la diminution de la température (Figure 11).



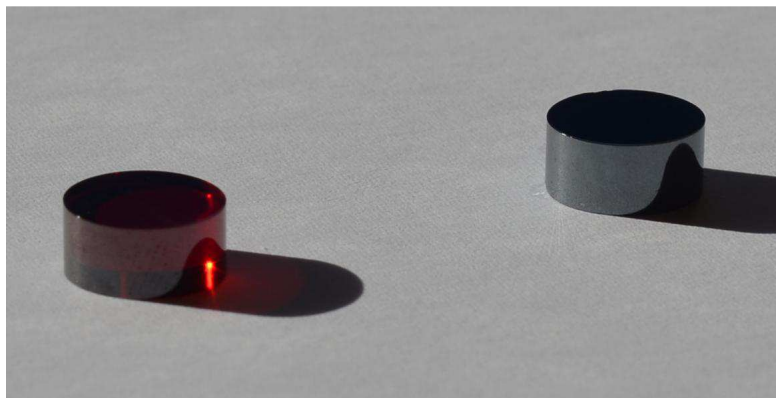
**Figure 11: Evolution du volume molaire en fonction de la température pour un matériau cristallin et pour un verre**

A partir de la phase liquide à haute température, le volume molaire  $V_M$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température. Au voisinage de la température de fusion  $T_f$ , lors d'un refroidissement lent, en général

le liquide forme un cristal dont le volume molaire est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cet état cristallisé correspond à l'état thermodynamique le plus stable pour un mélange donné. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, la nucléation ne peut s'effectuer et le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante  $T_{am}$ . Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition vitreuse. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température qui dépend de la nature des constituants du verre ainsi que de la vitesse de refroidissement du verre. Plus celle-ci est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. La température de transition vitreuse  $T_g$  est aussi définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Finalement, la trempe d'un verre permet de figer le liquide surfondu afin d'éviter tout réarrangement structural dans le verre. Cet aspect est très important car en chauffant le verre au-dessus de sa température de transition vitreuse, il devient suffisamment malléable pour pouvoir le mettre en forme.

## **2.1 Les verres de chalcogénure**

Les éléments du groupe 16 (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes 13 (Ga, In), 14 (Ge, Si), 15 (Sb, As) ou 17 (F, Cl, Br ou I). La découverte de ces verres appelés « verres de chalcogénure », date du début des années 1950 [2-5]. Ces matériaux stables chimiquement, se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge : certaines compositions transmettent au-delà de 20  $\mu\text{m}$ . Leur transparence, partielle ou nulle dans le visible, est à l'origine de la couleur rouge des verres de sulfure et de la couleur noire des verres de séléniure et tellures respectivement (Figure 2).



**Figure 12: Verre de sulfure (à gauche) et verre de séléniure (à droite)**

De plus, les propriétés viscoplastiques des verres de chalcogénure permettent une mise en forme aisée : réalisation de lentilles pour caméras infrarouges [6-8], de guides d'ondes planaires pour l'optique intégrée [9, 10] ou de fibres optiques en tant que capteurs infrarouges [11-13]. Les verres de chalcogénure constituent donc des matériaux incontournables pour la fabrication de capteurs optiques fonctionnant dans le moyen infrarouge, en particulier pour le monitoring du dioxyde de carbone. Les systèmes optiques basés sur des verres de chalcogénure peuvent être classés selon deux

catégories : les systèmes passifs et actifs. Les systèmes passifs reposent sur la large transparence des verres de chalcogénure dans le moyen infrarouge. Ainsi, ces verres peuvent être utilisés en tant que capteur (bio)chimique en guidant simplement la lumière [14, 15].

Concernant les systèmes actifs, l'atout majeur des verres de chalcogénure réside dans leur faible énergie de phonon et leur indice de réfraction élevé. Un rendement quantique important pour les terres rares peut ainsi être espéré suivant les transitions considérées ce qui rend ces matériaux pertinents pour une utilisation impliquant des transitions sensibles à la relaxation multiphonon [16]. Les verres de chalcogénure présentent également un indice de réfraction non linéaire élevé ce qui leur procure un fort potentiel en optique non linéaire [17].

La détection d'espèce chimique et notamment le CO<sub>2</sub>, avec un mode de fonctionnement en optique passive, a déjà été étudié en détail dans la thèse de F. Charpentier [18]. La voie active présente un intérêt pour le déport de la mesure, qui peut être beaucoup plus grand qu'avec le mode de fonctionnement en passif. C'est ce type de capteur basé sur la fluorescence dans le moyen infrarouge, adapté à la détection du CO<sub>2</sub> à 4,23  $\mu\text{m}$ , qui est l'objet du présent travail de thèse.

### 2.2 Le dopage avec des terres rares

Le nom des terres rares provient de leur découverte à la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle dans des minerais qui étaient des oxydes réfractaires au feu ce qui leur a donné le nom de « terre ». Ces minerais étaient très peu courants en Europe et les chercheurs de l'époque estimaient qu'il devait donc y en avoir peu dans le reste du monde d'où l'appellation finale de « terre rare ». Les terres rares étaient avant tout une curiosité scientifique du tableau de Mendeleïev jusqu'en 1962 avec l'avènement du laser. Depuis cette date et jusqu'en 1988, l'utilisation des terres rares s'est développée autour des lasers pompés par des lampes de types « corps noirs » en mettant à contribution l'ion néodyme trivalent (Nd<sup>3+</sup>). Un laser très prisé dans les laboratoires de physique à cette époque est en effet le laser YAG:Nd (Yttrium Aluminium Garnet : Néodyme). Il est également utilisé de manière appliquée pour des soudures, le perçage, la médecine, etc. En 1988, une ère nouvelle consacrée au développement de sources de pompage monochromatiques a commencé. Ces sources, associées au confinement de la lumière grâce à des fibres optiques, ont permis le développement de lasers et amplificateurs optiques basés sur d'autres ions de terres rares et plus particulièrement l'erbium (Er<sup>3+</sup>), très utilisé dès les années 90 dans les télécommunications optiques à grandes distances.

Concernant notre objectif de détection dans la bande II (3-5  $\mu\text{m}$ ), nous avons fait le choix de travailler avec le dysprosium (Dy<sup>3+</sup>), le praséodyme (Pr<sup>3+</sup>), le néodyme (Nd<sup>3+</sup>) et l'erbium (Er<sup>3+</sup>) qui, par leur émissions, couvrent toute cette plage spectrale. Le dysprosium et le praséodyme présentent une émission dans le moyen infrarouge englobant la bande d'absorption du CO<sub>2</sub> (4,23  $\mu\text{m}$ ). Le néodyme et l'erbium, eux, possèdent à la fois des bandes d'émissions de part et d'autre de la bande d'absorption du CO<sub>2</sub> mais ont également la capacité d'absorber les émissions de la bande II intéressantes pour nos applications de détection de gaz. Une fois cette émission de lumière du moyen infrarouge absorbée, ces ions peuvent potentiellement réémettre de la lumière à une longueur d'onde plus courte (visible –

proche infrarouge). Ils jouent alors le rôle de convertisseur de lumière, point essentiel dans le schéma de détection tout optique.

### **3 Préparation de verres de sulfure**

#### **3.1 Verres à base de soufre**

Les verres à base de soufre présentent l'avantage d'être transparents dans le visible. Ceci permet de détecter, à l'œil nu, la présence de défauts dans le barreau de verre comme de la cristallisation ou des bulles. De plus, en transmettant dans le visible, ce type de verre est indispensable pour pouvoir exciter certaines terres rares à des longueurs d'ondes proches du visible. Il permet également un dopage relativement important en terres rares (jusqu'à 5000 ppm) ce qui n'est pas forcément le cas pour les verres de sélénium. L'énergie de phonon des verres sulfure est, par ailleurs, tout à fait compatible avec l'émission dans le domaine spectral envisagé pour cette étude.

Malgré l'arrivée de nouvelles voies de synthèses de verres de chalcogénure comme la mécanosynthèse [19], la méthode dite de fusion trempe utilisée reste la méthode la plus adéquate pour nos applications optiques. Elle consiste à fondre les éléments constitutifs du verre dans une ampoule en silice placée sous vide afin d'éviter toute contamination liée à l'eau ou l'oxygène. Cette méthode reste celle qui génère le moins d'impuretés, essentiellement des oxydes ou des espèces hydrogénées, au sein du verre. Ces impuretés génèrent des bandes d'absorption affectant les propriétés de transmission optique du verre dans l'infrarouge. Le montage en silice est tout d'abord nettoyé à l'acide fluorhydrique (HF) pour éliminer toute trace d'impureté provenant du montage, puis séché sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar).

Les différents éléments constitutifs du verre sont pesés et introduits dans le montage sous atmosphère inerte pour éviter tout contact avec l'eau ou l'oxygène. Il faut noter que ces produits sont stockés eux-mêmes sous atmosphère inerte pour éviter leur oxydation notamment. Le soufre, préalablement purifié (cf paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), est donc introduit dans un filtre tandis que les autres éléments (gallium, germanium, antimoine et éventuellement les terres rares sous formes de sulfures) sont insérés dans le tube réactionnel (Figure 13). Le montage est d'abord scellé au niveau de la flèche 1 puis placé sous vide secondaire pendant une vingtaine d'heures. Ensuite, le montage est scellé au niveau de la flèche 2 et placé dans un four possédant une zone de chauffe et une zone froide permettant la distillation statique du soufre. Le soufre est ainsi distillé en zone chaude à 350°C afin de s'affranchir des résidus de carbone mais aussi de la présence de particules de silice provenant de l'ouverture de l'ampoule contenant le soufre lors de sa purification. Le soufre se condense en zone froide avec les autres éléments. Le tube réactionnel est ainsi scellé au niveau de la flèche 3 puis placé dans un four basculant. Le mélange est fondu et maintenu à 950°C pendant 30 min, puis pendant 12h à 850°C. Lors de la montée en température, un palier est effectué à 450°C pendant 4h pour éviter que le verre n'explose en limitant la pression dans l'ampoule liée à la tension de vapeur élevée du soufre et en commençant à initier la formation des sulfures. La température du four est ensuite réduite à 750°C et l'oscillation du four est stoppée en position verticale afin de diminuer la pression de vapeur au-dessus du bain fondu et de faciliter la trempe pour obtenir

un barreau de verre cylindrique. Pour éviter la cristallisation et ainsi augmenter le domaine de composition vitrifiable, le verre est trempé à l'eau, ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ .

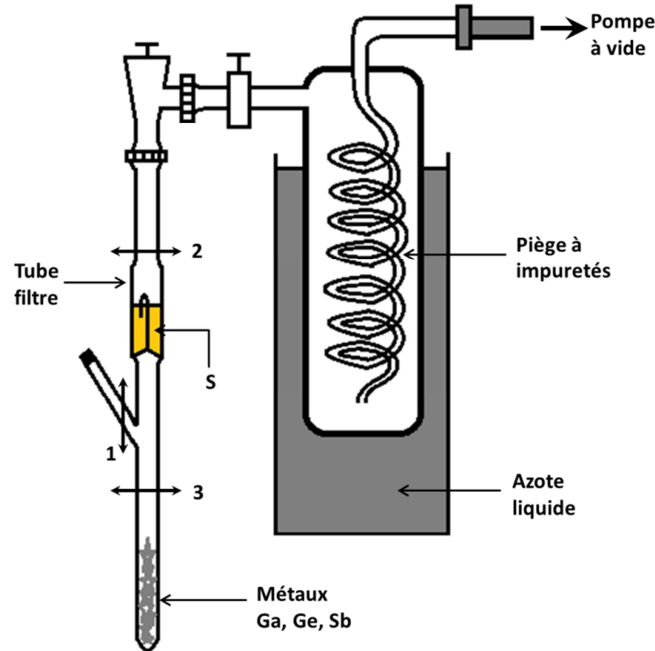


Figure 13: Montage expérimental de préparation des verres du système Ga-Ge-Sb-S

Cependant, une telle vitesse de trempe provoque des tensions mécaniques importantes à l'intérieur du verre à l'origine d'une grande fragilité du matériau. Un recuit de plusieurs heures autour de la température de transition vitreuse ( $-T_g - 5^{\circ}\text{C}$ ) va permettre de diminuer ces contraintes. La  $T_g$  étant de  $295^{\circ}\text{C}$ , le recuit se fait donc à  $290^{\circ}\text{C}$ . Une fois refroidi à température ambiante, le barreau de verre est ensuite mis en forme (découpe et polissage du verre).

### 3.2 Source de pollution des verres de chalcogénure

Pour une utilisation de guide d'ondes, les verres de chalcogénure doivent présenter le moins d'impuretés possible afin d'abaisser les pertes optiques durant la traversée du guide par le faisceau lumineux. Ainsi, il est nécessaire de purifier certains éléments susceptibles d'altérer la transmission des échantillons.

Lors de la synthèse de nos verres, nous avons utilisé des produits commerciaux de grande pureté :

- 99,99999% pour le gallium (7N),
- 99,999% pour le germanium, l'antimoine et le soufre (5N),
- 99,9% pour les terres rares (3N).

Malgré ce niveau de pureté des éléments initiaux, les spectres de transmission des verres synthétisés sans purification supplémentaire présentent des bandes d'absorption parasites.

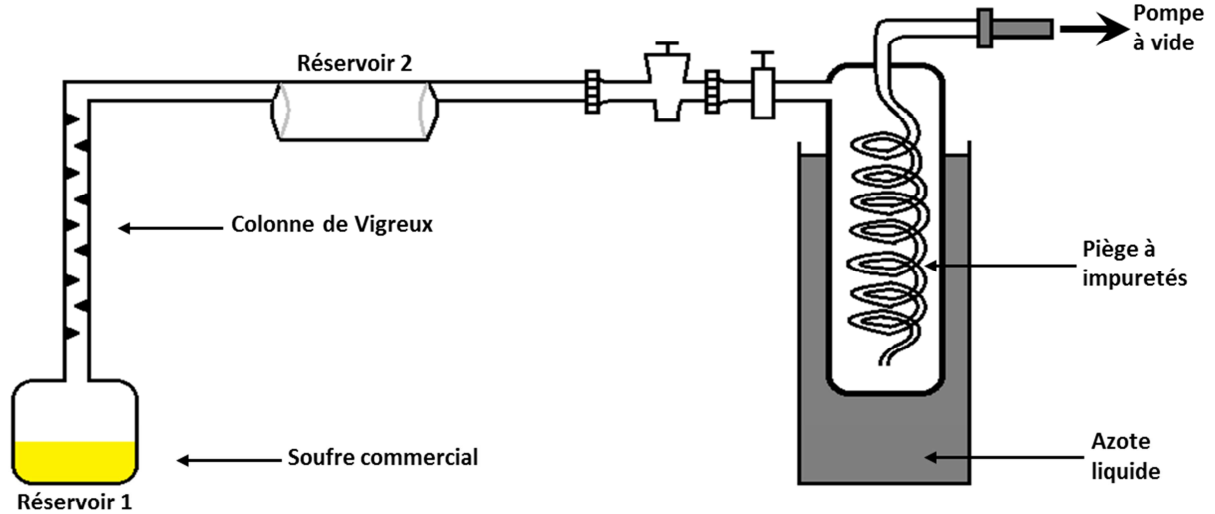
**Tableau 2: Position des principales bandes d'absorption parasites dans les verres étudiés**

| Impureté              | O-H         | S-H        | CO <sub>2</sub> | Se-H             | C-S         | CS <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Ga-O | Se-O | Ge-O      |
|-----------------------|-------------|------------|-----------------|------------------|-------------|-----------------|------------------|------|------|-----------|
|                       | 1,44        | 2,5        | 4,26            | 2,30             | <b>4,94</b> | 6,65            | 2,29             | 9,1  | 10,4 | 7,49      |
|                       | 1,92        | 3,1        |                 | 3,45             |             |                 | 2,32             |      | 13,9 | 7,90-8,10 |
| Position(s)<br>λ (μm) | <b>2,92</b> | 3,7        |                 | 3,55             |             |                 | 2,83             |      |      |           |
|                       |             | <b>4,0</b> |                 | <b>4,30-4,90</b> |             |                 | <b>6,32</b>      |      |      |           |
|                       |             |            |                 |                  |             |                 | 7,50             |      |      |           |

Pour la détection du dioxyde de carbone, il est nécessaire d'avoir le moins d'impuretés possible dans la bande II (3-5 μm) qui contient la bande d'absorption du CO<sub>2</sub> afin d'optimiser la sensibilité lors de la détection. Ainsi, une purification du soufre permet de réduire considérablement la bande S-H.

Les principales bandes d'absorption parasites dans les verres au soufre sont liées à la présence d'oxygène, d'hydrogène et de carbone (O-H, S-H, CO<sub>2</sub> et C-S). Ces pollutions proviennent du soufre commercial qui, malgré une pureté annoncée de 99,999%, contient encore des traces d'humidité et de composés carbonés nuisibles à la qualité optique des verres de soufre. Afin de réduire la quantité de ces traces polluantes, le soufre est donc purifié.

Lors de cette purification, le soufre commercial est porté à fusion puis en ébullition à 140°C sous vide secondaire pendant 24h (Figure 14) : le reflux du soufre le long de la colonne de Vigreux permet d'éliminer les impuretés volatiles (eau et anhydride sulfureux). En créant un gradient thermique entre le réservoir 1 (180°C) et le réservoir 2 (110°C), le soufre est distillé dynamiquement et les impuretés les moins volatiles (carbone et traces de métaux) sont éliminées. Le soufre ainsi purifié est maintenu sous vide dans une ampoule en silice avant d'être conservé dans une boîte sous atmosphère neutre. L'ouverture de l'ampoule est à l'origine d'une contamination du soufre par des particules de silice. L'étape de distillation statique du soufre lors de la synthèse, décrite dans le paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, permet de s'en affranchir.



**Figure 14: Montage expérimental de purification du soufre commercial**

L'efficacité de la purification est déterminée par le taux d'hydrogène présent dans le soufre, via l'intensité de la bande d'impureté du groupement S-H. La concentration massique en groupement S-H est reliée au coefficient d'absorption  $\alpha$  (exprimé en m<sup>-1</sup> ou dB/m) par la loi de Beer-Lambert. La technique consiste donc à enregistrer le spectre de transmission d'un échantillon massif de verre au soufre d'épaisseur  $l$  (en m) dans le domaine de longueur d'onde correspondant à la bande d'absorption S-H. Les équations 2.1 et 2.2 permettent de calculer les valeurs de coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

$$\alpha_{m^{-1}}(\lambda) = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I} \quad 2.1$$

$$\alpha_{dB/m}(\lambda) = \alpha_{m^{-1}} \times \frac{10}{\ln(10)} \quad 2.2$$

Où  $I_0$  représente l'intensité du faisceau lumineux incident et  $I$  l'intensité transmise. La concentration massique en groupement S-H est ensuite calculée à partir de la relation suivante (Eq. 2.3):

$$[S - H] = \frac{\alpha_{dB/m}(\lambda)}{\varepsilon_{dB/m/ppm}(\lambda)} \quad 2.3$$

Où  $\varepsilon_{dB/m/ppm}(\lambda)$  correspond au coefficient d'extinction de la bande d'absorption du groupement S-H à la longueur d'onde  $\lambda$ . Ce coefficient, déterminé par Devyatykh *et al.* [20], vaut 2,3 dB/m/ppm à 4,01  $\mu$ m. Cette méthode de purification a permis de diminuer le taux d'impuretés S-H dans les verres de sulfure de plus de 700 ppm à moins de 20 ppm. Pour les compositions exemptes de gallium et de terres rares, il est possible de procéder à une distillation complète du verre après synthèse afin de réduire le taux de S-H à quelques ppm seulement. Malheureusement, le gallium, les terres rares et

leurs dérivés sulfurés présentent des tensions de vapeurs faibles et ne peuvent pas être distillés aux températures d'utilisation de la silice vitreuse, qui est utilisée pour les montages expérimentaux. Une distillation de l'ensemble du verre ne peut donc être envisagée. Par ailleurs, la difficulté à maîtriser de façon reproductible la concentration de terres rares dans la matrice hôte nous a conduits après quelques essais infructueux à conserver une distillation du soufre séparément des autres éléments.

## 4 Propriétés générales des verres de sulfure

Dans ce paragraphe, les propriétés générales des verres de sulfure, telles que leur transparence, leur température de transition vitreuse ou encore leur indice de réfraction seront abordées. Ces propriétés ont été étudiées sur plusieurs compositions du système Ga-Ge-Sb-S. Cette étude a été menée dans le but de faire varier le band gap de ces verres afin d'obtenir un maximum de transparence dans le visible. Cette transparence accrue dans le visible est recherchée pour générer de la luminescence dans le visible et le proche-infrarouge sans réabsorption par la matrice et limiter les pertes lors du pompage dans le proche-infrarouge des fibres optiques (cf. chapitres 4 et 5).

### 4.1 La transparence du verre

Les verres de sulfure présentent la particularité d'être transparents dans le visible et l'infrarouge. Leur transparence s'étend ainsi jusqu'à 11  $\mu\text{m}$  lorsque l'on considère un verre massif de quelques millimètres (Figure 15). Certains verres de chalcogénure sont même transparents jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  mais ne vont pas forcément présenter de transparence dans le visible et proche-infrarouge. Les verres sont donc choisis suivant les applications visées pour les domaines associés à leur fenêtre de transparence.

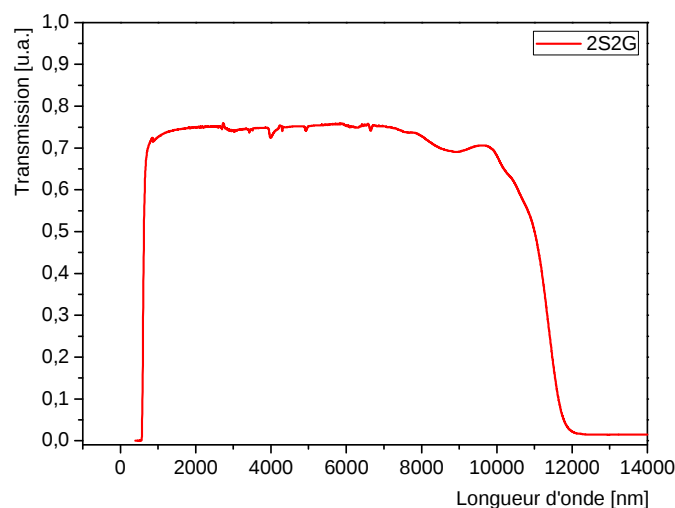


Figure 15: Domaine de transmission des verres de sulfure

La transparence d'un verre de chalcogénure est limitée par trois phénomènes physiques : l'absorption électronique aux courtes longueurs d'ondes, l'absorption multiphonon aux grandes longueurs d'ondes et la diffusion Rayleigh entre les deux précédentes.

#### 4.1.1 L'absorption électronique

Les verres de chalcogénure sont généralement considérés comme des semi-conducteurs amorphes bien que ces matériaux vitreux, sans dopage extrinsèque particulier, restent relativement isolants notamment les sulfures. Lorsque l'on considère la structure électronique des atomes composant la matrice vitreuse, celle-ci inclut les électrons de valence qui participent (ou non) à la formation des liaisons covalentes dans le réseau vitreux. Le recouvrement des orbitales atomiques donne lieu à la formation de liaisons et, en conséquence, à la création des orbitales moléculaires : les orbitales liantes, stables à plus basses énergies et les orbitales anti-liantes, à plus hautes énergies. Dès lors que l'on raisonne à l'échelle macroscopique d'un matériau, ces niveaux d'énergie discrets vont se superposer pour finalement ne former qu'une continuité de niveaux formant des bandes continues d'énergie. Ces bandes sont cependant séparées, dans le cas des isolants et des semi-conducteurs, par une bande interdite qui est une zone énergétiquement non permise séparant la bande de valence de la bande de conduction. Ainsi, ces matériaux possèdent un gap d'énergie caractéristique  $E_g$  défini comme la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence (dernière bande d'énergie remplie par les électrons de valence, qui auront tendance à occuper la bande permise d'énergie la plus basse, d'où sa dénomination) et le bas de la bande de conduction (première bande d'énergie vide) appelée bande interdite ou band gap. Dans le cas où la valeur du gap d'énergie  $E_g$  est suffisamment faible, des électrons situés dans la bande de valence peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour passer dans la bande de conduction créant des paires électron-trou. Ceci peut se produire lorsque les photons ont une énergie suffisante pour permettre aux électrons de franchir cette bande interdite, ils sont alors absorbés par la matrice vitreuse. Cette absorption définit la limite de transmission aux courtes longueurs d'ondes (Eq. 2.4).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad 2.4$$

Avec  $E_g$  : énergie du gap en eV  
 $h$  : constante de Planck en eV.s  
 $c$  : vitesse de la lumière en m.s<sup>-1</sup>  
 $\lambda$  : longueur d'onde en m

Il est à noter que dans les verres, l'absence d'ordre à longue distance et donc de périodicité ne permet pas d'appliquer le théorème de Bloch ce qui empêche de déterminer la structure de bandes de façon précise. L'UPS (Spectrométrie de photoélectron UV), l'XPS (Spectroscopie de photoélectron X) et le XANES (Spectroscopie d'absorption des rayons X) peuvent permettre d'obtenir des informations expérimentales sur la structure électronique et la densité d'états électroniques des verres. Dans le cas de la silice, l'énergie maximale de la bande de valence correspond aux orbitales occupées par les électrons non-liants de l'atome d'oxygène. Si l'on remplace l'oxygène par le soufre, l'énergie des orbitales associées aux électrons non-liants diminue. Le haut de la bande de valence est ainsi occupée par les électrons 4p des paires libres des atomes de soufre (Ne 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>), suivis par les états liants 3p associés aux liaisons Ga-S, Ge-S et Sb-S situés très proches des états liants 3p des éventuelles liaisons S-S [21]. Il existe également une paire non liante qui doit se trouver dans le haut de la bande de valence constituée par les électrons de valence 5s de l'antimoine (Kr 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>3</sup>),

ceux-ci ne participant pas directement aux liaisons avec les atomes voisins. Selon la littérature, il peut y avoir également un recouvrement au niveau du haut de la bande de valence avec les électrons 5p liants participant à la formation des liaisons Sb-Sb. Les états électroniques 4p du germanium (Ar 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>2</sup>) associés aux atomes participant aux liaisons Ge-Ge et Ge-Sb devraient être légèrement plus bas en énergie. Il faut souligner que, dans le cas des verres massifs, ces liaisons sont relativement peu nombreuses. Aussi, l'écart d'énergie entre les deux bandes de valence et de conduction dépend essentiellement de l'énergie des électrons associés aux paires libres. La présence d'atomes de gallium et d'antimoine dans le réseau vitreux a tendance à réduire sensiblement le band gap du verre comparativement à un verre GeS<sub>2</sub> stœchiométrique, la liaison dative du gallium et les électrons non-liants de l'antimoine doivent jouer un rôle non négligeable ; la variation du caractère iono-covalent des liaisons formées est quant à elle sans doute assez minime sauf pour l'introduction croissante en Ga.

De ce fait, si l'on diminue l'énergie nécessaire pour franchir la bande interdite, on augmente la longueur d'onde de coupure de l'UV (silice) vers le visible (verres de sulfure) et vers l'infrarouge (verres de sélénium). Cette longueur d'onde de coupure  $\lambda$  peut être déterminée en se basant sur la loi de Beer-Lambert qui définit l'absorption de lumière de la part d'un échantillon ayant une épaisseur donnée (Eq. 2.5) :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad 2.5$$

On en déduit :

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{T_{max}}{T} \right) \quad 2.6$$

Avec : I : intensité transmise par le verre à la longueur donnée

I<sub>0</sub> : intensité incidente

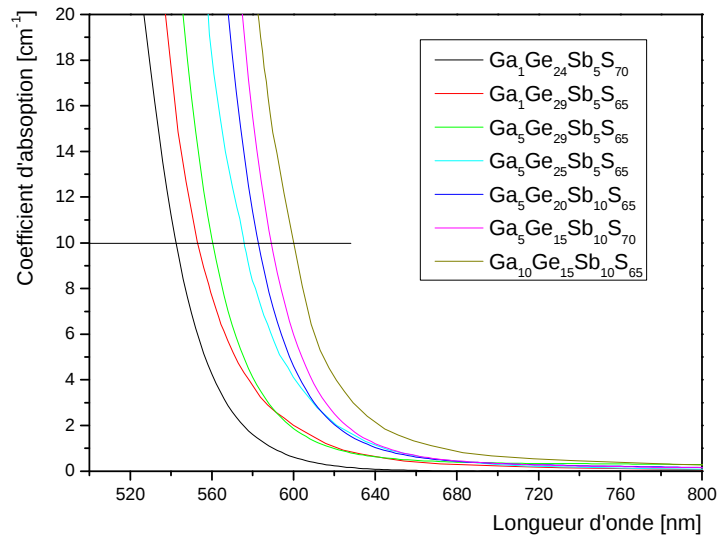
$\alpha$  : coefficient d'absorption (cm<sup>-1</sup>)

x : épaisseur de l'échantillon

T : valeur de la transmission de l'échantillon à la longueur donnée

T<sub>max</sub> : valeur de la transmission maximale de l'échantillon

Le band gap E<sub>g</sub> est généralement défini pour des coefficients d'absorption de l'ordre de 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> où les transitions obéissent à la loi d'Urbach, c'est-à-dire une dépendance exponentielle du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons. En pratique, les spectrophotomètres ne permettent de caractériser que des densités optiques de l'ordre de 6-8 pour l'absorbance des échantillons d'épaisseur de l'ordre du millimètre. Aussi, la longueur d'onde de coupure d'un verre est définie lorsque le coefficient d'absorption  $\alpha$  atteint la valeur de 10 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 16: Coefficient d'absorption pour les différentes compositions étudiées**

La Figure 16 présente les coefficients d'absorption pour différentes compositions étudiées près de la zone d'absorption électronique du band gap. On observe ainsi une corrélation entre le déplacement du band gap vers les plus grandes longueurs d'ondes et l'augmentation du taux de gallium et d'antimoine. Ces deux éléments chimiques modifient profondément la structure électronique du verre à base de sulfure de germanium qui présente une couleur jaune dans la mesure où il est stœchiométrique ou sur-stœchiométrique en soufre. L'introduction du gallium et/ou de l'antimoine vient modifier l'écart énergétique entre la bande de valence et de conduction aboutissant à une diminution de l'énergie du band gap optique et donc un déplacement de la longueur d'onde de coupure vers des longueurs d'onde plus grandes [22]. Les verres deviennent de plus en plus rouges à mesure que le taux en antimoine et gallium augmente.

**Tableau 3: Electronégativité des différents éléments constitutifs de la matrice vitreuse étudiée**

| Eléments  | Electronégativité |
|-----------|-------------------|
| <b>Ga</b> | 1,81              |
| <b>Ge</b> | 2,01              |
| <b>Sb</b> | 2,05              |
| <b>S</b>  | 2,58              |

D'après la Figure 16, les verres Ga<sub>1</sub>Ge<sub>24</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub> et Ga<sub>1</sub>Ge<sub>29</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub> sont ceux qui présentent la longueur d'onde de band gap la plus basse avec respectivement 542 et 553 nm. Ces basses longueurs d'ondes de band gap sont dues à la faible teneur en gallium de ces verres (1%). Si on regarde la composition de ces deux verres de plus près, on peut noter que le verre ayant le plus de soufre possède une longueur d'onde de band gap plus faible que l'autre, ce qui est en accord avec les valeurs d'électronégativité des atomes (Tableau 3). Ces deux verres ne diffèrent que par une substitution de germanium par du soufre. Compte-tenu de l'électronégativité plus élevée du soufre vis-

à-vis du germanium, la délocalisation des électrons non liants du soufre sera moins importante. De ce fait, l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction va augmenter de façon à déplacer le band gap vers de plus basses longueurs d'ondes.

**Tableau 4: Longueur d'onde de band gap pour différentes compositions étudiées**

| Composition                                                        | Longueur d'onde de band gap (nm) ( $\pm 2$ nm) |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <b>Ga<sub>1</sub>Ge<sub>24</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub></b>   | 542                                            |
| <b>Ga<sub>1</sub>Ge<sub>29</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub></b>   | 553                                            |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub></b>   | 560                                            |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>25</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub></b>   | 575                                            |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>70</sub></b>  | 589                                            |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b>  | 581                                            |
| <b>Ga<sub>10</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b> | 601                                            |

Le Tableau 4 présente la longueur d'onde de band gap pour les différentes compositions étudiées. Les verres avec 5% de gallium sont ceux pour lesquels la longueur d'onde de coupure est un peu plus élevée. Enfin, on retrouve le verre contenant 10% de gallium avec une longueur d'onde de band gap à 601 nm. En s'attardant sur les verres contenant 5% de gallium, on observe que le verre Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub> présente une longueur d'onde de band gap bien plus faible (560 nm) que les autres verres avec 5% de gallium (575, 589 et 581 nm). Si on le compare avec le verre de composition Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>, on remarque que seuls les teneurs en antimoine et soufre changent. Compte-tenu de leur importante différence d'électronégativité ( $\chi_{\text{Sb}} < \chi_{\text{S}}$ ), il est normal de trouver une longueur d'onde de band gap plus élevée pour le verre ayant moins de soufre et plus d'antimoine.

#### 4.1.2 L'absorption multiphonon

La coupure de transmission aux grandes longueurs d'ondes est déterminée par l'absorption multiphonon. Celle-ci est régie par les harmoniques des résonances vibrationnelles du réseau atomique qui dépendent des masses atomiques ainsi que des forces de liaisons. On peut quantifier ces modes de vibrations grâce à l'énergie de phonon, exprimée en cm<sup>-1</sup> (Tableau 5). Plus cette valeur est faible, plus la coupure de transmission interviendra loin dans l'infrarouge. Pour des verres ayant de gros atomes avec de faibles liaisons, ce qui est le cas pour les verres de chalcogénure, la résonance vibrationnelle survient à de plus basses fréquences, ce qui va engendrer un déplacement de la coupure de transmission infrarouge vers de plus grandes longueurs d'ondes.

**Tableau 5: Energies de phonon pour différentes matrices vitreuses**

| Matrice vitreuse  | Energie de phonon (cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|---------------------------------------|
| <b>Silicates</b>  | 1100                                  |
| <b>Fluorures</b>  | ~ 400-600                             |
| <b>Sulfures</b>   | ~ 300-450                             |
| <b>Séléniures</b> | ~ 150-300                             |
| <b>Tellurures</b> | ~ 100-160                             |

La Figure 17 présente le domaine de transparence des différentes familles de verres. La silice (SiO<sub>2</sub>) est un verre représentatif de la transparence des verres d'oxyde bien que les gallates et germanates présente une transparence un peu plus étendue. Le ZBLAN est un verre de fluorure classique à base de ZrF<sub>4</sub>. Les verres sulfures (à titre d'exemple l'As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> non purifié), les verres sélénieux (TeAsSe (TAS), à base de sélénium majoritairement et les verres tellurures sont des verres de chalcogénure. La silice est transparente dans le visible et jusqu'à 4 µm. Ce n'est pas le cas des verres de chalcogénure, qui ont une transparence faible ou nulle dans le visible mais qui s'étend beaucoup plus loin dans l'infrarouge moyen selon la composition. On observe bien le décalage progressif de la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'onde, qui est lié, outre la force des liaisons, à la taille des éléments constitutants de ces verres et donc à leur masse molaire :

$$M(\text{Oxygène}) < M(\text{Fluor}) < M(\text{Soufre}) < M(\text{Sélénium}) < M(\text{Tellure})$$

Il faut préciser que les verres de chalcogénure présentent des constantes de force de liaison relativement faibles ce qui favorise la transmission dans l'infrarouge certes, mais les propriétés thermomécaniques sont en conséquence réputées pour être passables.

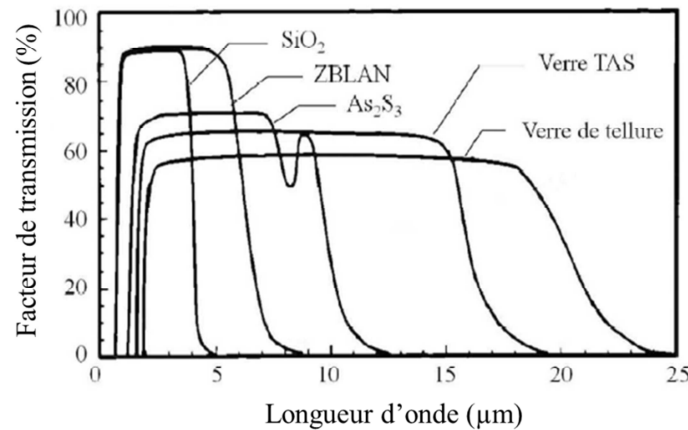


Figure 17: Domaine de transparence de différentes familles de verres.

Le maximum du facteur de transmission dans la zone de transparence du verre varie également en fonction de la famille de verre. Cela est dû aux pertes par réflexion (ou pertes de Fresnel) sur chaque dioptre plan qui limitent le maximum de transmission optique des verres polis. Comme l'indique l'équation 2.7, ces pertes, caractérisées par la réflectivité  $R$  à chaque interface matériau-air pour une incidence normale, sont à relier aux indices de réfraction linéaires des verres considérés comme linéaires, homogènes et isotropes et définies par la formule de Fresnel pour deux milieux non-absorbants :

$$R = \left( \frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 = \frac{1 - T_0}{1 + T_0} \quad 2.7$$

$T_0$  étant la transmission maximale et  $n$  l'indice de réfraction du verre à une longueur d'onde considérée. Les forts indices de réfractons linéaires des verres de chalcogénure sont à l'origine de pertes de Fresnel importantes. Par exemple, les verres à base de soufre transmettent au maximum

75% d'un faisceau en incidence normale. Les verres à base de sélénium présentent une polarisabilité plus importante qui leur confère un indice de réfraction plus important. De ce fait, les pertes par réflexion sont plus importantes et le maximum de transmission atteint seulement environ 65%.

#### 4.2 Le coefficient de dilatation linéaire

Avec la température, le volume d'un matériau a tendance à augmenter à pression constante via le phénomène de dilatation thermique. A basse température, les atomes d'un solide possèdent une faible énergie thermique et vibrent légèrement au niveau de leur position moyenne. En augmentant la température, on augmente l'énergie thermique et donc les vibrations des atomes. Ceci engendre un déplacement de la position moyenne des atomes générant le phénomène de dilatation thermique. Le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$  permet de quantifier la variation de longueur et donc de volume dans le cas d'un matériau isotrope et ainsi de comparer différents matériaux entre eux. Il exprime la variation de longueur d'un échantillon pour un changement de température de 1K.

Les mesures de coefficient de dilatation des verres ont été réalisées avec le dilatomètre TMA 2940 CE de TA Instruments. Ainsi, des échantillons de 4 à 6 mm présentant deux faces parallèles sont préparés. Ces échantillons sont donc chauffés selon une loi de chauffe bien précise de 2°C/min jusqu'à  $T_g - 30^\circ\text{C}$  pour rester dans le domaine de variation linéaire de l'allongement en fonction de la température. Une canule en silice vitrocéramique placée à la surface de l'échantillon permet de mesurer très précisément les variations d'épaisseur de l'échantillon au cours du traitement thermique en appliquant une force de 0,1N sur l'échantillon de façon à toujours observer un contact à la surface de l'échantillon. Le support est également en silice vitrocéramique, ayant un très faible coefficient de dilatation, de façon à ne pas interférer la mesure. La relation suivante permet de remonter à la valeur du coefficient de dilatation (exprimé en  $\text{K}^{-1}$ ) corrigée de l'allongement de la canule en silice (Eq. 2.8).

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \times \Delta T} + \alpha_{\text{silice}} \quad 2.8$$

Avec :  $l_0$  : épaisseur de l'échantillon à température ambiante

$\Delta l$  : variation de l'épaisseur de l'échantillon observée au cours d'une variation de température  $\Delta T$

$\alpha_{\text{silice}}$  : coefficient de dilatation du capteur de déplacement

Il en ressort que plus le coefficient de dilatation est élevé, plus sa résistance aux chocs thermiques est faible.

Tableau 6: Coefficients de dilatation des différentes compositions vitreuses étudiées

| Composition                                                        | $\alpha (\pm 0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>25</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub></b>   | 12,5                                             |
| <b>Ga<sub>10</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b> | 13,1                                             |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b>  | 15,6                                             |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub></b>   | 17,1                                             |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>70</sub></b>  | 18,4                                             |
| silice                                                             | 0,6 [23]                                         |
| Pyrex                                                              | 3,2 [24]                                         |
| ZBLAN                                                              | 2 [25]                                           |
| ZnSe                                                               | 7,1 [26]                                         |

Globalement, le coefficient de dilatation des verres issus de la matrice GaGeSbS est plus élevé que pour la silice, le Pyrex, les ZBLAN et le ZnSe (Tableau 6). Si l'on s'intéresse uniquement à la matrice GaGeSbS, on remarque une diminution de ce coefficient avec l'introduction croissante de gallium et de germanium avec une coordinence quatre pour ces deux atomes. Cette diminution de coefficient s'accompagne également d'une augmentation de la température de transition vitreuse (voir paragraphe 4.3). Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la réticulation ainsi que des forces de liaisons. Le coefficient de dilatation a tendance à augmenter quand le nombre moyen de coordination diminue (voir Tableau 6, paragraphe 4.3).

### 4.3 Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de début de cristallisation ( $T_c$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ) sont trois données qui caractérisent une composition vitreuse.

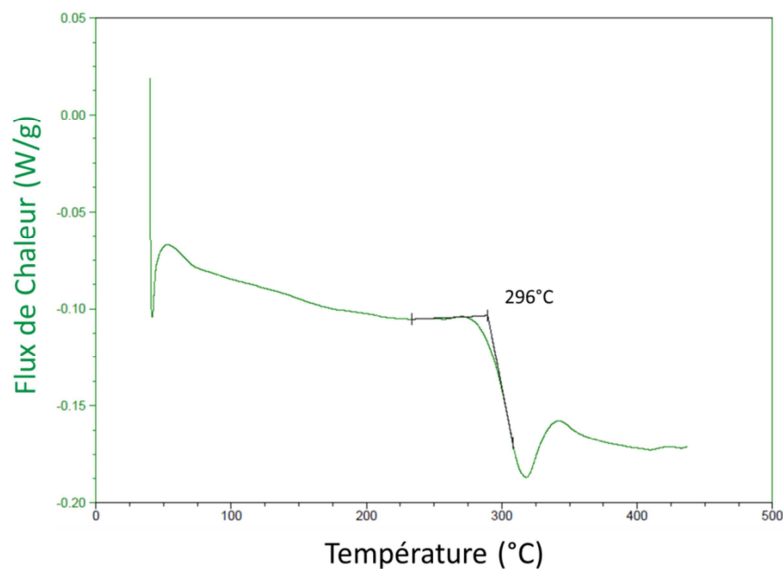


Figure 18: Thermogramme DSC d'un verre Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>

Ces valeurs sont obtenues par analyse calorimétrique différentielle (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) ou analyse thermique différentielle (ATD) (Figure 18). Ces appareils mesurent les flux de chaleur et les températures liées aux transitions du matériau. Les analyses effectuées au cours de ces travaux ont été réalisées avec une DSC Q20 de TA Instrument.

La température de transition vitreuse est la caractéristique essentielle du verre : avant cette température, la viscosité du verre est infinie. A  $T_g$ , la viscosité est de  $10^{13}$  poises (définition de la  $T_g$ ) et au-delà, la viscosité devient faible, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation. La cristallisation a des répercussions sur le verre, notamment la perte de ses propriétés viscoplastiques et la perte de ses propriétés de transparence optique. On obtient la  $T_g$  en traçant la tangente à la courbe et la tangente au point d'inflexion, l'intersection permet de déterminer la  $T_g$ .

Le nombre de coordination moyen  $Z$  ainsi que l'écart à la stœchiométrie  $R$  ont été calculés afin de pouvoir discuter des résultats. Pour un verre de composition  $Ga_wGe_xSb_yS_z$ , le nombre de coordination moyen  $Z$  est défini par la relation suivante :

$$Z = wN_c(Ga) + xN_c(Ge) + yN_c(Sb) + zN_c(S)$$

Avec  $N_c(A)$ , le nombre de coordination de l'atome A ;  $N_c(Ga)=4$ ,  $N_c(Ge)=4$ ,  $N_c(Sb)=3$  et  $N_c(S)=2$

$w$ ,  $x$ ,  $y$  et  $z$ , les fractions molaires avec  $w+x+y+z=1$ .

Le paramètre  $R$  qui permet de déterminer l'écart à la stœchiométrie des atomes chalcogènes par rapport aux éléments non chalcogènes est défini comme :

$$R = \frac{zN_c(S)}{wN_c(Ga) + xN_c(Ge) + yN_c(Sb)}$$

A travers les résultats de ces échantillons, on peut relever une corrélation entre le taux de germanium dans le verre et la température de transition vitreuse. On remarque que lorsque le rapport Ge/S augmente, la température de transition augmente, tout comme le nombre de coordination moyen  $Z$ . On trouve dans la littérature des études montrant une corrélation entre le taux de germanium et la température de transition vitreuse dans le système  $Ge_xS_{(1-x)}$  [27-29]. La température de transition vitreuse a tendance à augmenter en fonction du rapport Ge/S pour des valeurs inférieures à 0,5. Lorsque ce rapport est égal à 0,5, on obtient une stœchiométrie parfaite pour  $GeS_2$ , formé uniquement de tétraèdres  $[GeS_{4/2}]$  qui vont engendrer une température de transition vitreuse maximale. D'un point de vue structural, en dehors de cette valeur du rapport Ge/S, il y a formation de liaisons homopolaires Ge-Ge et/ou S-S qui sont moins énergétiques et vont donc par conséquent avoir pour effet d'abaisser la température de transition vitreuse. Dans le cas de nos verres, le rapport Ge/S est inférieur à 0,5 dans tous les cas et la  $T_g$  augmente en fonction de ce rapport, sauf pour une composition.

Tableau 7: Température de transition vitreuse, rapport Ge/S, écart à la stœchiométrie des atomes chalcogènes R et nombre moyen de coordination Z calculés pour différentes compositions étudiées

| Composition                                                        | T <sub>g</sub> (±2°C) | Rapport Ge/S | R    | Z    |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------|------|------|
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>70</sub></b>  | 265                   | 0,21         | 1,27 | 2,5  |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub></b>   | 286                   | 0,28         | 1,22 | 2,55 |
| <b>Ga<sub>10</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b> | 292                   | 0,23         | 1    | 2,6  |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b>  | 296                   | 0,30         | 1    | 2,6  |
| <b>Ga<sub>1</sub>Ge<sub>24</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub></b>   | 300                   | 0,34         | 1,22 | 2,55 |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>25</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub></b>   | 360                   | 0,38         | 0,96 | 2,65 |
| <b>Ga<sub>1</sub>Ge<sub>29</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub></b>   | 372                   | 0,44         | 0,96 | 2,65 |

Le paramètre R nous permet de distinguer les compositions sur-stœchiométriques possédant des liaisons S-S d'une part, et les compositions sous-stœchiométriques possédant des liaisons Ge-Ge ou Sb-Sb d'autre part. On observe globalement une augmentation de la température de transition vitreuse avec une augmentation du nombre moyen de coordination Z ainsi qu'avec une diminution de la stœchiométrie des atomes chalcogènes R.

De façon générale, les trois températures T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub> et T<sub>f</sub> permettent d'évaluer si un verre est stable par rapport à la cristallisation. On peut quantifier cette stabilité grâce à l'indice de Hruby [30]. Cet indice est décrit selon l'équation 2.9 :

$$H_r = \frac{T_c - T_g}{T_f - T_c} \quad 2.9$$

Le verre sera ainsi d'autant plus stable que l'indice de Hruby est élevé. Malheureusement, les thermogrammes DSC ne nous permettent pas toujours d'avoir accès aux trois températures caractéristiques T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub> et T<sub>f</sub>, plus particulièrement la température de fusion T<sub>f</sub>. Ainsi, on peut évaluer la stabilité d'un verre en calculant la différence ΔT=T<sub>c</sub>-T<sub>g</sub>. Si celle-ci est supérieure à 100°C, on considère le verre comme suffisamment stable pour envisager de le mettre en forme, tel que par fibrage. Dans le cas des verres étudiés, la température de cristallisation n'a pas été observée lors des analyses calorimétriques différentielles alors que le thermogramme allait jusqu'à 150°C au-dessus de la T<sub>g</sub>. On peut en déduire que l'ensemble des verres étudiés sont thermiquement stables.

#### 4.4 Indice de réfraction

La propagation de la lumière dans un matériau est définie par l'indice de réfraction, qui correspond au rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide (c) et la vitesse de la lumière dans le milieu transparent (v).

$$n = \frac{c}{v} \quad 2.10$$

La lumière se propage plus lentement dans un milieu dense que dans un milieu qui l'est moins, l'indice de réfraction rend compte de cet effet. Cette différence de célérité s'explique par la théorie électromagnétique où l'on admet que la transmission de l'onde lumineuse dans un corps peu conducteur est régie par la propagation des oscillations du champ électrique. Dans le verre cette propagation est conditionnée par la présence de couples noyau/électron et cation/anion formant des dipôles qui se comportent comme des oscillateurs et créent un champ électrique de sens opposé à celui de l'onde lumineuse. Chacun de ces dipôles est soumis à la fois au champ électrique macroscopique de l'onde lumineuse et aux champs locaux produits par les dipôles qui l'entourent. Plus la polarisabilité et la concentration de ces dipôles sont grandes et plus l'onde lumineuse est ralentie, c'est-à-dire plus  $n$  est grand.

Plusieurs techniques, ne nécessitant pas de mise en forme particulière si ce n'est un disque de quelques millimètres d'épaisseur, existent pour mesurer l'indice de réfraction d'un verre avec une précision de l'ordre de  $5.10^{-2}$  à  $1.10^{-3}$  suivant la technique utilisée :

- Par spectrophotométrie, à partir des spectres de transmission et de réflexion
- Par ellipsométrie VASE (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry)
- Par la technique de réfractométrie par couplage de prisme

L'indice de réfraction peut être estimé à partir de la courbe de transmission et de réflexion. Il suffit pour cela de mesurer la transmission et/ou réflexion du verre à une longueur d'onde  $\lambda$  dans la zone de parfaite transparence du verre. Cette transmission maximale  $T_0$  est en effet reliée par l'indice de réfraction  $n$  du matériau en raison des pertes de Fresnel (pertes optiques par réflexion). On utilise alors la formule de Fresnel citée précédemment (Eq. 2.7). Cette technique reste toutefois moins précise que les techniques suivantes et la diffusion peut jouer un rôle non négligeable.

La technique de réfractométrie par couplage de prisme (Metricon) consiste à coupler la lumière traversant un prisme d'indice de réfraction supérieur à celui du matériau que l'on veut analyser. Le faisceau incident émis par le laser frappe la surface d'entrée du prisme avec un angle d'incidence variable  $\theta$  et est réfracté à l'intérieur de celui-ci. Ce rayon réfracté arrive ensuite sur l'interface prisme/verre où il est totalement réfléchi et ressort par la dernière face du prisme pour être collecté par le photodétecteur Ge jusqu'à ce que l'angle d'incidence atteigne la valeur de l'angle critique  $\theta_c$  défini par la relation de Snell-Descartes (Eq. 2.11). La valeur de l'angle critique  $\theta_c$  peut ainsi être déterminée sur la courbe représentant l'intensité lumineuse enregistrée par le photodétecteur en fonction de l'angle d'incidence. Connaissant l'indice de réfraction du prisme  $n_p$ , on peut déterminer l'indice de réfraction  $n$  de l'échantillon à l'aide de la relation suivante :

$$\theta_c = \text{Arcsin}\left(\frac{n}{n_p}\right) \quad 2.11$$

Les mesures sont effectuées à cinq longueurs d'ondes ( $\lambda = 633, 825, 1060, 1311$  et  $1551$  nm). Les résultats des mesures d'indices de réfraction sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 8: Indice de réfraction des verres étudiés mesurés au Metricon

| Composition                                                        | Indice de réfraction ( $\pm 1 \times 10^{-3}$ ) |                            |                             |                             |                             |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                                    | $\lambda = 633 \text{ nm}$                      | $\lambda = 825 \text{ nm}$ | $\lambda = 1060 \text{ nm}$ | $\lambda = 1311 \text{ nm}$ | $\lambda = 1551 \text{ nm}$ |
| <b>Ga<sub>1</sub>Ge<sub>24</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub></b>   | 2,233                                           | 2,180                      | 2,155                       | 2,145                       | 2,139                       |
| <b>Ga<sub>1</sub>Ge<sub>29</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub></b>   | 2,239                                           | 2,192                      | 2,169                       | 2,157                       | 2,151                       |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub></b>   | 2,254                                           | 2,205                      | 2,180                       | 2,168                       | 2,161                       |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>25</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub></b>   | 2,284                                           | 2,234                      | 2,208                       | 2,196                       | 2,189                       |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b>  | 2,368                                           | 2,302                      | 2,272                       | 2,258                       | 2,251                       |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>70</sub></b>  | 2,373                                           | 2,308                      | 2,277                       | 2,262                       | 2,254                       |
| <b>Ga<sub>10</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b> | 2,388                                           | 2,325                      | 2,294                       | 2,279                       | 2,271                       |

L'indice de réfraction linéaire, peu importe la composition, diminue lorsque  $\lambda$  augmente en suivant une dispersion chromatique normale (Figure 19).

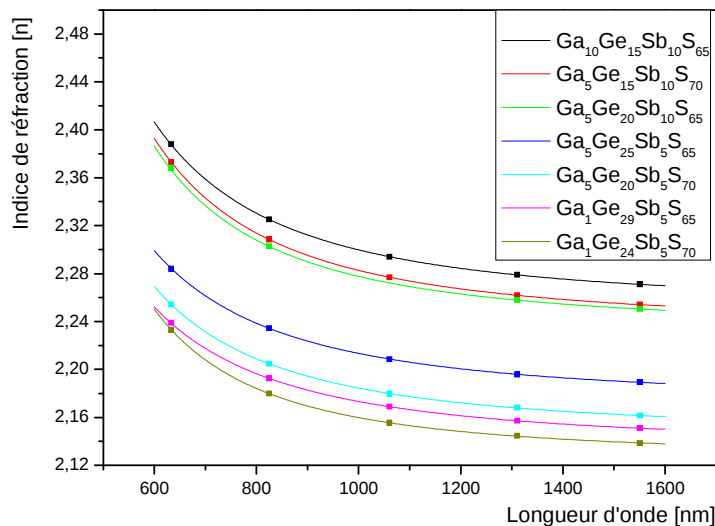


Figure 19: Indices de réfraction calculés à partir de la loi de Cauchy pour différentes compositions de la matrice Ga-Ge-Sb-S

Si l'on s'intéresse de près aux compositions, on remarque qu'en augmentant le taux de gallium, on augmente l'indice de réfraction. De plus, à taux de gallium équivalent (par exemple  $x(\text{Ga})=5$ ) on observe que l'ajout d'antimoine augmente nettement l'indice de réfraction [31]. Ces deux éléments possèdent un pouvoir polarisant, lié à leur charge électronique et leur rayon ionique, supérieur aux autres éléments constitutifs du verre et ont donc par conséquent une influence importante sur les indices de réfraction des verres étudiés.

Un autre moyen de déterminer les indices de réfraction sur des verres est d'utiliser l'ellipsométrie. Il s'agit d'une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane. Une onde lumineuse polarisée est

envoyée sur l'échantillon et la modification de polarisation introduite par l'échantillon est analysée. Le principe est présenté dans la figure ci-dessous.

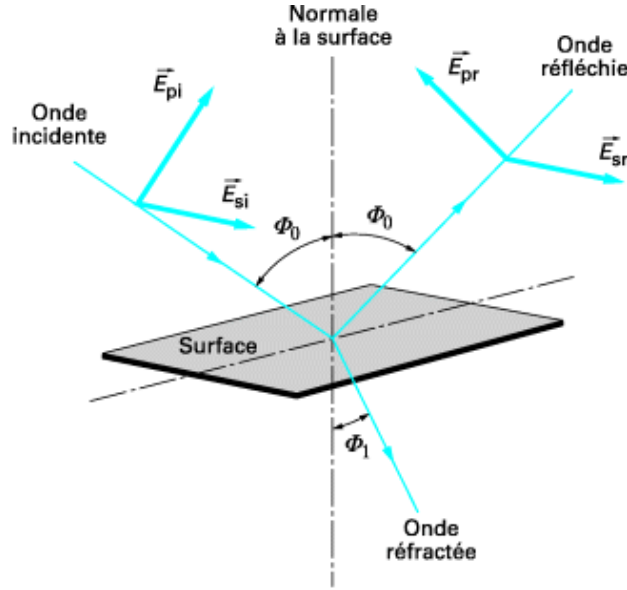


Figure 20: Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon [32]

Le champ électrique  $\vec{E}_i$  de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes :

- l'un  $\vec{E}_{pi}$ , parallèle au plan d'incidence
- l'autre  $\vec{E}_{si}$  perpendiculaire au plan d'incidence

avec indices : p pour parallèle, s pour perpendiculaire (de l'allemand senkrecht), i pour incident.

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (devenu champ  $\vec{E}_r$ ) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :  $r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p)$
- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :  $r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s)$

Les deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$  sont complexes. Leur module  $r_p, r_s$  représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase,  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

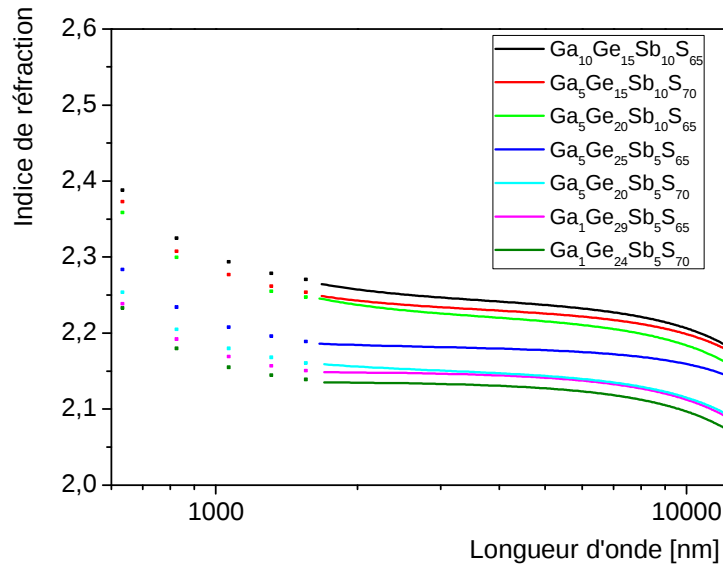
$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(j\Delta) = \rho \quad 2.12$$

avec:

$\tan \Psi$  : rapport des modules

$\Delta$  : différence de phase introduite par la réflexion

Ces mesures d'ellipsométrie permettent de calculer certaines constantes optiques, et notamment l'indice de réfraction des verres étudiés. L'ellipsométrie que nous avons pu utiliser en collaboration avec Petr Némec de l'université de Pardubice (Rep. Tchèque) permet d'avoir une mesure de la dispersion chromatique dans le moyen infrarouge. L'utilisation de cette méthode a tout d'abord été validée en comparant les données ellipsométriques avec celles de verres commerciaux As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et Ge<sub>28</sub>Sb<sub>12</sub>Se<sub>60</sub> [33].



**Figure 21: Indices de réfraction obtenus par réfraction (pointillé) et ellipsométrie (trait plein) pour plusieurs échantillons du système Ga-Ge-Sb-S dans la gamme spectrale du visible à l'infrarouge**

Les résultats en ellipsométrie (Figure 21) montrent une diminution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, ce qui est en accord avec la dispersion normale avec un bon accord entre les mesures faites par réfractométrie dans le domaine du visible et proche infrarouge et celle provenant de l'ellipsométrie dans le moyen IR. La dispersion chromatique de l'indice de réfraction possède une allure relativement proche pour chaque échantillon mesuré avec des variations.

La dispersion chromatique est évaluée à partir du nombre d'Abbe modifié avec  $V_{3-5}$  la nombre d'Abbe pour la fenêtre atmosphérique 3-5  $\mu\text{m}$  et  $n_x$  l'indice de réfraction à différentes longueurs d'ondes en  $\mu\text{m}$  (Eq. 2.13).

$$V_{3-5} = \frac{n_4 - 1}{n_3 - n_5} \quad 2.13$$

Les valeurs pour les différentes compositions étudiées sont répertoriées dans le Tableau 9. Un haut nombre d'Abbe signifie une faible dispersion chromatique.

Tableau 9: Nombre d'Abbe modifié calculé pour différentes compositions étudiées

| Composition                                                        | Nombre d'Abbe modifié ( $\pm 1 \times 10^{-3}$ )<br>$V_{3-5}$ |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Ga<sub>1</sub>Ge<sub>29</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub></b>   | 215,906                                                       |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>25</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub></b>   | 196,593                                                       |
| <b>Ga<sub>1</sub>Ge<sub>24</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub></b>   | 197,663                                                       |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub></b>   | 163,652                                                       |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b>  | 154,557                                                       |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>70</sub></b>  | 147,253                                                       |
| <b>Ga<sub>10</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b> | 125,912                                                       |

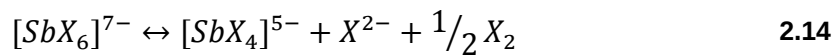
Il est relativement délicat de tirer une tendance de ces résultats. Il semble néanmoins que le nombre d'Abbe soit assez sensible au taux de gallium et de germanium dans le verre. De façon globale, il semble diminuer lorsque le taux en germanium décroît et également lorsque le taux de gallium augmente.

## 5 Etude structurale dans le système Ga-Ge-Sb-S

### 5.1 Etat de l'art

Les verres de sulfure sont très répandus dans les applications liées à l'optique. Ainsi, le système Ge-S est bien connu pour être formé essentiellement par des tétraèdres GeS<sub>4</sub> liés par leurs sommets et partiellement par leurs arêtes dans le cas du verre stœchiométrique GeS<sub>2</sub>. Lorsque les verres sont déficitaires en soufre, certains tétraèdres sont alors liés par des liaisons homopolaires Ge-Ge formant des entités de nature GeS<sub>4-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x =1, 2, 3 voire 4) ou des unités structurales de types éthane-like S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub>. Inversement, lorsque les verres sont riches en soufre, les tétraèdres sont alors liés entre eux par des chaînes de soufre plus ou moins longues et ramifiées, pouvant jusqu'à présenter en leur sein des cycles de soufre engendrant des liaisons homopolaires S-S [34].

Le système Ge-Sb-S, dont le système Ga-Ge-Sb-S est dérivé, est connu, d'après la spectroscopie photoélectronique X (XPS), pour présenter des liaisons Ge-S formant de tétraèdres GeS<sub>4</sub> liés par arêtes et par sommets [35] pouvant donner lieu à des liaisons S-S, observées au Raman, pour les compositions plus riches en soufre [36]. Des liaisons homopolaires Ge-Ge ont également été mises en évidence dans des entités S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub> pour des verres déficitaires en soufre. Ceci est également vrai pour des verres à base de sélénium [37]. L'antimoine peut exister en tant qu'ion Sb<sup>3+</sup> et Sb<sup>5+</sup>. Par exemple, l'équation d'oxydo-réduction de l'antimoine dans le système vitreux est R<sub>2</sub>O-, R'O-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38] avec R= Li, Na, K et R'= Ca, Sr, Ba est exprimé par l'équation 2.14 :



Avec X un oxygène ou un chalcogène. Les oxydes R<sub>2</sub>O ou R'O jouent un rôle d'apport d'oxygène O<sup>2-</sup> pour faire passer les ions Sb<sup>3+</sup> en Sb<sup>5+</sup>. Au contraire, avec un verre de composition molaire 5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

95% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'équation est favorisée vers la droite et seulement des ions Sb<sup>3+</sup> existent [39]. Dans le cas d'un cristal à base de soufre R<sub>2</sub>AuSbS<sub>4</sub> [40] avec R= Rb ou Cs, le système consiste en des chaînes de [SbS<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> avec des ions Sb<sup>5+</sup> dus à l'existence de composés sulfures basiques Rb<sub>2</sub>S ou Cs<sub>2</sub>S. Dans ce cas, le mode de vibration de [SbS<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> contribue à des bandes de vibration observables par spectroscopie Raman à 362, 175 et 153 cm<sup>-1</sup>. Dans le cas de Ge-Sb-S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et SbS<sub>2</sub> sont combinés avec un composé sulfure GeS<sub>2</sub> pour former un verre qui est covalent. Ainsi, seul l'état de valence +3 de l'antimoine (Sb<sup>3+</sup>) peut exister dans des verres de matrice Ge-Sb-S, ce qui donne lieu à la présence d'entités pyramidales SbS<sub>3</sub> avec une paire électronique non-liante complétant l'environnement de l'antimoine [36, 41].

Le système étudié est également dérivé du système Ga-Ge-S. Celui-ci est constitué essentiellement de tétraèdres GeS<sub>4</sub> et GaS<sub>4</sub> liés par arêtes et sommets, d'après la spectroscopie d'absorption des rayons X [42]. Des entités de type « ethane like » S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub> et S<sub>3</sub>Ga-GaS<sub>3</sub> ont aussi été mises en évidence par la spectroscopie Raman. Ces entités sont rendues possibles par l'existence de liaisons homopolaires Ge-Ge et Ga-Ga [43, 44]. Le but de cette étude est donc d'essayer d'identifier les polyèdres de coordination constitutifs du réseau et leur mode de connexion dans le système quaternaire Ga-Ge-Sb-S.

## 5.2 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide

### 5.2.1 Introduction

Depuis une trentaine d'années, la résonance magnétique nucléaire appliquée à l'étude des matériaux solides connaît un développement important grâce aux progrès technologiques qui ont permis la montée en champ des spectromètres (cryo-aimants supraconducteurs), le développement des techniques impulsives (amplificateurs radio-fréquence haute puissance), l'utilisation de sondes à rotation à l'angle magique et le traitement des spectres (transformée de Fourier rapide, filtrage numérique, etc.). Dans ces conditions, la RMN du solide est devenue un outil d'investigation structurale efficace. C'est notamment le cas dans les matériaux amorphes où les limites des techniques traditionnelles (rayons X, neutrons, EXAFS) sont rapidement atteintes.

Il existe trois principaux types d'interactions entre spins nucléaires dans les solides :

- L'interaction de déplacement chimique : Elle est due à l'effet d'écran induit par les électrons environnants sur le champ magnétique appliqué. L'échelle de déplacement chimique  $\delta$  permet de déterminer la position des raies sur le spectre et de différencier ainsi les espèces chimiques ou les sites. Elle s'exprime ainsi :

$$\delta_{iso}(ppm) = \frac{\nu_0 - \nu^{ref}}{\nu^{ref}} \times 10^6 \quad 2.15$$

Où  $\nu_0$  est la fréquence de Larmor à laquelle a lieu la résonance, définie par :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \tilde{\sigma}) \quad 2.16$$

Avec  $\gamma$  le facteur gyromagnétique du noyau,  $B_0$  le champ magnétique externe et  $\tilde{\sigma}$  le tenseur rendant compte de l'écrantage de  $\vec{B}_0$ .

- L'interaction dipolaire : Elle est associée au couplage entre deux dipôles magnétiques. Elle est nuisible à la résolution et l'on cherche généralement à s'en affranchir en mettant en œuvre des méthodes dites « haute résolution ».
- L'interaction quadripolaire : Elle n'intervient que dans le cas de noyaux de spin strictement supérieurs à  $\frac{1}{2}$ . Ceux-ci possèdent en effet un moment quadripolaire électrique résultant de la distribution non sphérique des charges électriques au sein du noyau. Elle est régie par :
  - le gradient de champ électrique autour du noyau
  - le moment quadripolaire intrinsèque au noyau

La forme des raies « quadripolaires » est gouvernée par deux paramètres :

- la fréquence de couplage quadripolaire  $\nu_Q$  rendant compte de la largeur de la raie et directement proportionnelle à l'intensité de l'interaction avec :

$$\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I - 1)} \quad 2.17$$

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

- Le paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  rendant compte de la forme de la raie avec :

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 0 \leq \eta_Q \leq 1 \quad 2.18$$

Avec  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  les principaux composants du tenseur de gradient de champ électrique. Il caractérise l'écart à la symétrie cylindrique de ce tenseur.

Par convention,  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$

Et  $V_{zz} = eq$  : le gradient de champ électrique

Ces paramètres d'interaction quadripolaire renseignent sur la distribution des charges autour du noyau, c'est-à-dire sur sa coordinence et sa symétrie.

Une description plus détaillée de la résonance magnétique nucléaire se trouve dans les ouvrages [45, 46].

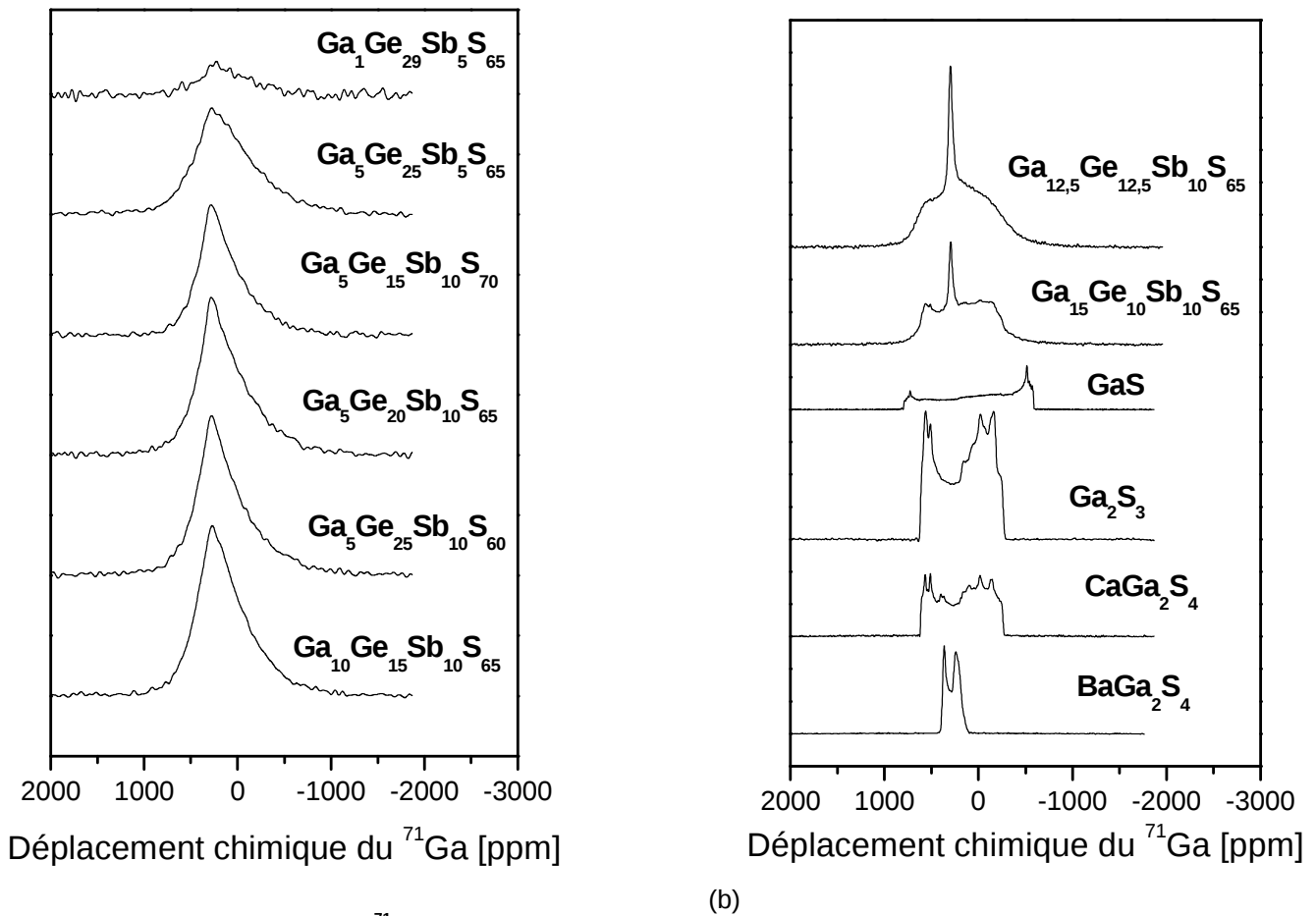
### 5.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire du <sup>71</sup>Ga

Les noyaux présents dans les verres du système Ga-Ge-Sb-S ne sont pas simples à exploiter par RMN. Les <sup>73</sup>Ge ( $Q = -20,10^{-30} \text{ m}^2$ ), <sup>121</sup>Sb ( $Q = -36,10^{-30} \text{ m}^2$ ) sont très fortement quadripolaires, le <sup>33</sup>S l'est beaucoup moins ( $Q = -7,10^{-30} \text{ m}^2$ ) mais il est très faiblement abondant (0,76%) et résonne à basse fréquence (23 MHz sur un spectromètre de 300 MHz). Le noyau le plus simple à appréhender est le

<sup>71</sup>Ga, bien qu'étant déjà assez fortement quadripolaire ( $Q=11,10^{-30} \text{ m}^2$ ). Il est par contre très abondant (40%) et l'acquisition de tels spectres ne pose pas de problème particulier dès lors que le champ statique du spectromètre est suffisamment élevé pour réduire l'interaction quadripolaire. Notons que le <sup>69</sup>Ga est plus abondant (60%) mais surtout beaucoup plus impacté par l'interaction quadripolaire, raison pour laquelle le <sup>71</sup>Ga est quasi systématiquement privilégié.

Ainsi, les spectres RMN du <sup>71</sup>Ga ont été enregistrés par G. Tricot à l'Université de Lille à température ambiante à l'aide d'un spectromètre très haut champ de 18,8 T soit 800 MHz, opérant à 244,04 MHz.

On trouve dans la littérature quelques travaux concernant la RMN du <sup>71</sup>Ga dans des matériaux tels que les verres de chalcogénure. Le gallium est notamment connu comme étant capable de se lier à quatre atomes de soufre, formant des entités GaS<sub>4</sub> [47-52].



**Figure 22: Spectres RMN <sup>71</sup>Ga des verres du système Ga-Ge-Sb-S (a) ainsi que de plusieurs composés de références (b)**

Les spectres RMN de la Figure 22a ont été enregistrés à partir des différentes compositions vitreuses. Des spectres RMN de composés cristallisés tels que BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et GaS ainsi que des composés vitrocéramiques Ga<sub>12,5</sub>Ge<sub>12,5</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> et Ga<sub>15</sub>Ge<sub>10</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> sont proposés afin de comparer ces signaux RMN avec ceux des verres étudiés (Figure 22b).

Tout d'abord, considérant les spectres dans leur ensemble, on observe que les raies sont fortement structurées par l'interaction quadripolaire, que ce soit dans les verres ou pour les cristaux.

La forme de raie observée pour BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> est caractéristique d'un environnement chimique unique pour le gallium, en accord avec les données structurales de ce composé qui ne contient effectivement qu'un seul site cristallographique. La structure de ce cristal est issue d'un agencement tridimensionnel de tétraèdres GaS<sub>4</sub> connectés les uns aux autres par sommets [50-52]. La faible largeur de la raie est cohérente avec la symétrie élevée de ce composé. Pour CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et GaS, les raies sont plus larges et sont le résultat de la superposition de plusieurs contributions (au moins deux). Effectivement, CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> présente deux sites cristallographiques pour le gallium, avec un agencement bidimensionnel des tétraèdres en feuillets. Ces tétraèdres sont liés par sommets et forment également des dimères liés par les arêtes. Le soufre est donc en coordinence 2 ou 3. Notons qu'il est impossible de rendre compte du spectre en ne considérant que deux contributions. La présence de signaux parasites peut être due à des pollutions par des oxydes. L'allure générale du spectre de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ressemble beaucoup au précédent. La variété la plus courante de ce composé présente également deux sites cristallographiques (Figure 23). La symétrie locale autour du gallium dans ces deux phases cristallisées est très semblable. La structuration en feuillets, commune aux deux, est peut-être la raison de la forte ressemblance entre ces deux spectres même s'il arrive de trouver trois sites cristallographiques, notamment dans la phase α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

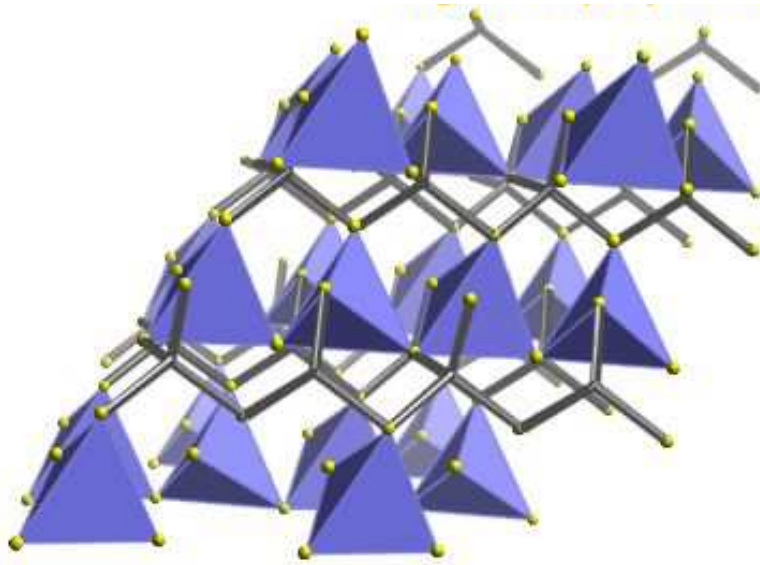


Figure 23: Structure de α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [53]

Concernant GaS, on observe une raie unique très bien cristallisée avec une interaction quadripolaire en symétrie axiale. Il est plutôt cohérent d'observer cette symétrie axiale puisque l'environnement du Ga se trouve fortement impacté par la liaison Ga-Ga unidirectionnelle. Par ailleurs, la raie est significativement plus large que les précédentes, et en particulier celle dans les verres résultant d'une distribution de paramètres quadripolaires. On peut donc conjecturer que dans les verres Ge-Ga-Sb-S étudiés, on ne retrouve pas dans cette distribution les paramètres quadripolaires très spécifiques de ce type d'environnement associé à une liaison homopolaire. En d'autres termes, on n'observe pas la signature d'une telle liaison Ga-Ga, qui peut s'expliquer par le fait qu'elles ne soient attendues qu'en faible proportion.

Les deux derniers spectres de la Figure 22b concernent des composés vitrocéramiques. Selon une étude par thermodiffraction sur poudres, un verre Ge-Ga-Sb-S contenant 3-5% de gallium va cristalliser préférentiellement les phases orthorhombique  $\beta$ -GeS<sub>2</sub> et monocliniques  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> puis  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [54]. Ces deux vitrocéramiques riches en gallium (10 et 15%) présentent également ces mêmes phases. Elles présentent donc naturellement une partie cristallisée et une partie amorphe sur le spectre RMN du <sup>71</sup>Ga, ce que l'on distingue bien sur chaque spectre RMN où l'on identifie une contribution large structurée et une contribution plus fine au centre. Paradoxalement, nous sommes tentés d'attribuer la partie large du spectre à la phase cristallisée. Elle ressemble en effet beaucoup aux formes de raie observée dans les cristaux précédents, BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Rappelons que pour les noyaux quadripolaires tel le <sup>71</sup>Ga, la largeur de raie est le reflet de la symétrie du site et non pas du désordre structural. La contribution fine qui émerge au centre correspond donc à des atomes de gallium se trouvant dans des sites cristallographiques de haute symétrie, typiquement cubiques. On rencontre couramment cette situation dans des matériaux amorphes au sein desquels le désordre local distribue les paramètres quadripolaires, avec, en faible proportion, une représentation de ces situations de haute symétrie. La partie la plus large de la raie, correspondant au site de plus basse symétrie, est ici masquée par la contribution de la phase cristallisée. Les formes de raies résultant de la distribution continue des paramètres quadripolaires sont celles observées sur la Figure 22a. Cette forme est classique et systématiquement observée pour des noyaux fortement quadripolaires tel que le <sup>71</sup>Ga, <sup>27</sup>Al et <sup>23</sup>Na par exemple, dans des verres. Dans ce type de matériaux, la distribution des paramètres quadripolaires attendue a été déterminée par Czjzek [48]. Les formes de raies observées ici correspondent parfaitement à de telles distributions. On observe peu d'évolution entre les spectres des différents verres. Les largeurs et positions restent semblables et du même ordre de grandeur que ce qui est observé dans les cristaux et vitrocéramiques. Ceci tend à confirmer que dans ces phases amorphes, le gallium reste au centre d'un tétraèdre de soufre GaS<sub>4</sub>. En particulier, pour les compositions déficitaires en soufre, on n'observe aucune signature d'éventuelle liaison homopolaire Ga-Ga. Cette information est importante pour l'interprétation des spectres Raman.

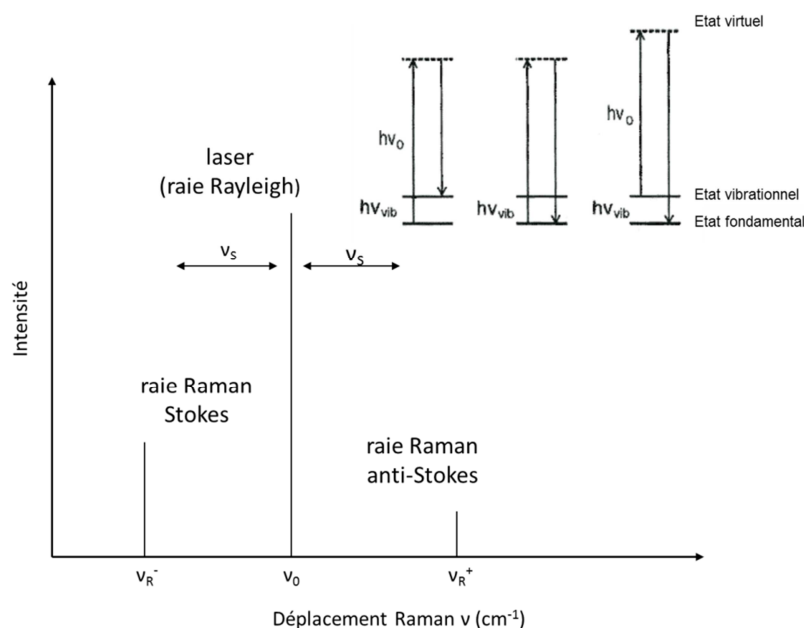
Enfin, notons que le spectre du verre ne contenant que 5% d'antimoine est légèrement plus large que les autres témoignant d'un plus grand désordre dans l'environnement du gallium. Ceci tend à confirmer le rôle important de formateur de verre joué par l'antimoine. Cette hypothèse va être vérifiée avec un verre sans antimoine et contenant 5% de gallium.

### 5.3 Spectroscopie de diffusion Raman

#### 5.3.1 Principe

La spectroscopie de diffusion Raman permet de caractériser la structure locale des verres et ainsi de pouvoir interpréter l'évolution des différentes propriétés physiques, thermiques et optiques. Elle est basée sur la diffusion inélastique de la lumière par les molécules. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique d'énergie  $h\nu_0$  avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 sur 10 000 photons seront diffusés élastiquement par les molécules (sans changement d'énergie) : on appelle cette diffusion la diffusion Rayleigh. La molécule réémet

alors le quantum d'énergie  $h\nu_0$ . Occasionnellement, un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 100 000 000) avec une légère perte en énergie (diffusion Raman) correspondant à une transition vibrationnelle. A température ambiante, les molécules sont majoritairement dans un état vibrationnel fondamental. De par la diffusion inélastique de la lumière, elles se retrouvent dans un état excité, et le quantum réémis est  $h\nu_R^- = h\nu_0 - h\nu_s$ ,  $\nu_s$  étant l'énergie d'excitation vibrationnelle de la molécule. Selon Boltzmann, une faible proportion des molécules se trouve déjà dans l'état excité à température ambiante, le quantum d'énergie réémis devient  $h\nu_R^+ = h\nu_0 + h\nu_s$ . En effet, la molécule étant dans un état excité, elle peut se désexciter en donnant de l'énergie au photon qui possèdera alors l'énergie  $h\nu_R^+$ . Cela conduit à l'apparition de raies de diffusion Stokes et anti-Stokes énergétiquement équidistantes à celles de la raie Rayleigh (Figure 24). Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires. L'échantillon soumis à une lumière de fréquence  $\nu_0$  émet une forte bande Rayleigh à la fréquence de la radiation excitatrice et de petites raies à des fréquences décalées de  $\nu_s$  par des quanta d'énergie, c'est le spectre Raman décrit sur la Figure 24. La composante Raman Stokes est utilisée par défaut en raison de sa plus forte probabilité (intensité) vis-à-vis de la composante Raman anti-Stokes.



**Figure 24: Schématisation d'un spectre Raman, mettant en évidence la raie Rayleigh ( $\nu_0$ ) et les deux raies Raman Stokes et anti-Stokes ( $\nu_R^-$  et  $\nu_R^+$ )**

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre de diffusion Raman HR800 de chez Jobin-Yvon/Horiba ayant pour source d'excitation une raie laser émettant à 785nm, un objectif de microscope x100, un filtre permettant une atténuation de la densité de puissance adapté à l'échantillon pour éviter toute influence photoinduite. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Alain Moreac de l'IPR (plateforme SIR-ScanMAT).

### 5.3.2 Intensité réduite

Les verres présentent, à basses fréquences, un comportement vibrationnel qui se distingue de ce que prédit la loi de Debye pour les cristaux, appelé pic de Boson [55]. Le pic de Boson est attribué à l'existence d'un excès de modes de vibrations aux basses fréquences dans les verres par rapport aux valeurs calculées pour un solide élastique homogène selon le modèle de Debye. Le modèle de Debye est une explication du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Afin d'atténuer l'effet du pic de Boson, on peut calculer des intensités Raman réduites [56], définies par :

$$I_{red}(\omega) = \frac{I(\omega) \cdot \omega}{[n(\omega) - 1]} \quad 2.19$$

Avec : -  $I(\omega)$  l'intensité Raman expérimentale

-  $\omega$  la pulsation

-  $n(\omega)$  le facteur de Bose-Einstein

Ce facteur de Bose-Einstein est défini comme :

$$n(\omega) = \left[ \exp\left(\frac{\hbar \cdot \omega}{k_B \cdot T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad 2.20$$

### 5.3.3 Etude du système Ga-Ge-Sb-S

Les différentes compositions du système Ga-Ge-Sb-S évoquées précédemment ont été étudiées en spectroscopie Raman (Figure 25).

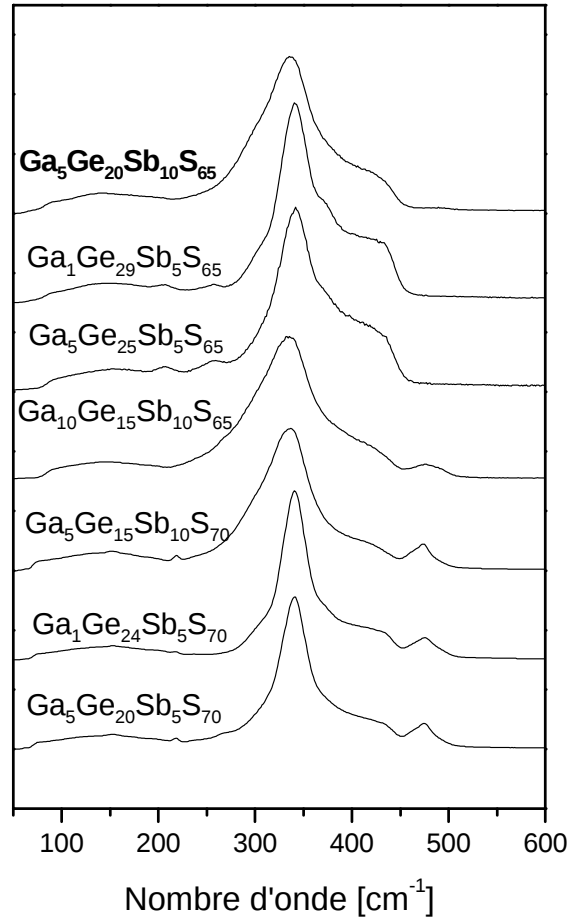


Figure 25: Spectres Raman des différentes compositions étudiées du système Ga-Ge-Sb-S

On observe tout d'abord une bande principale, commune à tous les verres étudiés et située à 340 cm<sup>-1</sup>. Elle correspond au mode de vibration d'élongation symétrique  $\nu_1$  ( $A_1$ ) de tétraèdres  $[\text{GeS}_{4/2}]$  connectés par sommets [57]. Un épaulement est aussi observé à 370 cm<sup>-1</sup> : il est connu pour être la bande compagnon ( $A_1^c$ ). Cette bande est souvent attribuée à la vibration de la liaison Ge-S pour des tétraèdres  $[\text{GeS}_{4/2}]$  connectés par arête [58]. Néanmoins, l'attribution de cette bande est toujours sujette à débat.

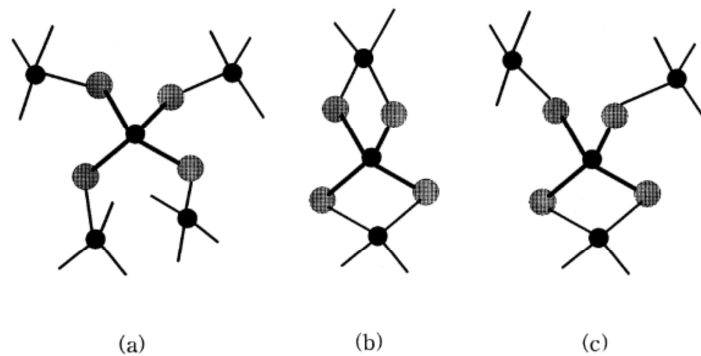


Figure 26: Connexions possibles de tétraèdres  $\text{XY}_4$ , à savoir connexions par sommets (a), par arêtes (b) et arêtes et sommets partagés (c)

On observe également un élargissement de la bande principale, visible sur les compositions les plus riches en gallium, lié au mode d'étirement symétrique des tétraèdres [GaS<sub>4/2</sub>] à environ 320 cm<sup>-1</sup> [59].

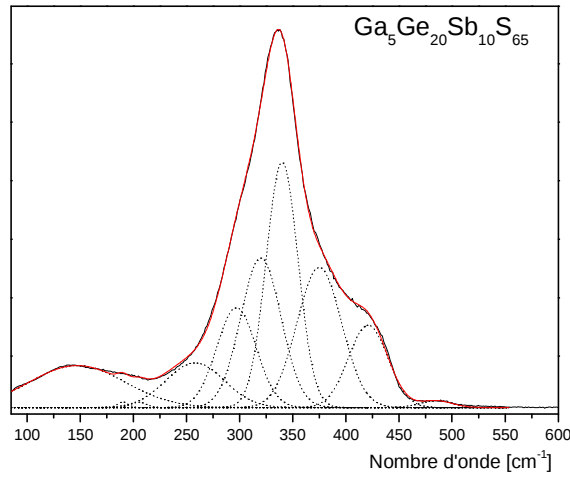
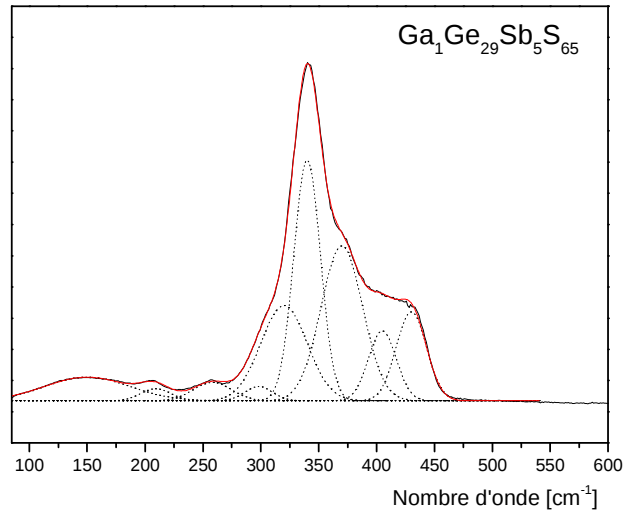


Figure 27: Spectre Raman de l'échantillon Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>

Un épaulement lié à un mode d'étirement symétrique d'entités pyramidales [SbS<sub>3/2</sub>] est observé à 293 cm<sup>-1</sup> [59].

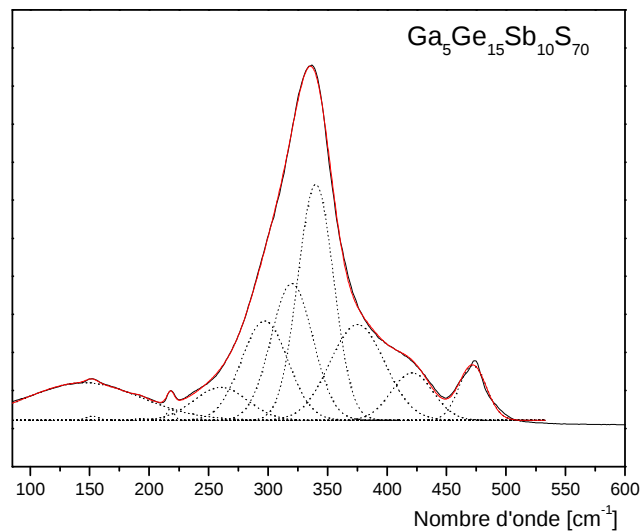
Tableau 10: Modes de vibration caractéristiques observés dans le système Ga-Ge-Sb-S en spectroscopie Raman

| Nombre d'onde            | Allure du signal | Attribution                                                                                                                               | Références |
|--------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 145-150 cm <sup>-1</sup> | large bande      | mode de distorsion des tétraèdres [GeS <sub>4/2</sub> ]                                                                                   | [60]       |
| 152 cm <sup>-1</sup>     | bande            | mode de vibration de liaisons homopolaires Sb-Sb                                                                                          | [61, 62]   |
| 190 cm <sup>-1</sup>     | légère bande     | mode de vibration de liaisons S-S des anneaux S <sub>8</sub>                                                                              | [58]       |
| 205 cm <sup>-1</sup>     | légère bande     | mode de vibration de liaisons Ge-S de cluster SGe <sub>3</sub> -S <sub>6/3</sub>                                                          | [63]       |
| 218 cm <sup>-1</sup>     | bande            | mode de vibration de liaisons S-S des anneaux S <sub>8</sub>                                                                              | [64]       |
| 258 cm <sup>-1</sup>     | légère bande     | mode d'étirement de liaisons homopolaires Ge-Ge                                                                                           | [41]       |
| 296 cm <sup>-1</sup>     | épaulement       | mode d'étirement symétrique d'entités pyramidales [SbS <sub>3/2</sub> ]                                                                   | [59]       |
| 320 cm <sup>-1</sup>     | épaulement       | mode d'étirement symétrique des tétraèdres [GaS <sub>4/2</sub> ]                                                                          | [59]       |
| 340 cm <sup>-1</sup>     | bande intense    | mode de vibration d'élongation symétrique v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> ) des tétraèdres [GeS <sub>4/2</sub> ]                           | [57]       |
| 370-375 cm <sup>-1</sup> | épaulement       | bande compagnon (A <sub>c</sub> ), mode de vibration de la liaison Ge-S dans le cas de 2 tétraèdres [GeS <sub>4/2</sub> ] liés par arête. | [58]       |
| 405 cm <sup>-1</sup>     | bande            | mode de vibration de flexion asymétrique des tétraèdres [GeS <sub>4</sub> ]                                                               | [57]       |
| 425-430 cm <sup>-1</sup> | bande            | mode de vibration des entités S <sub>3</sub> Ge-S-GeS <sub>3</sub> liées aux tétraèdres [GeS <sub>4/2</sub> ] liés par leurs sommets      | [65]       |
| 474 cm <sup>-1</sup>     | légère bande     | mode de vibration des liaisons homopolaires S-S                                                                                           | [58]       |



**Figure 28: Spectre Raman de l'échantillon Ga<sub>1</sub>Ge<sub>29</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>65</sub>**

Sur la Figure 28, on observe aussi une bande de faible intensité à 258 cm<sup>-1</sup>, associée à des modes d'étirements de liaisons homopolaires Ge-Ge, présentes dans des entités S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub> [41]. Du fait de leur masse atomique proche, il est impossible de différencier les liaisons Ge-Ge des liaisons Ga-Ga. La RMN du <sup>71</sup>Ga nous a néanmoins permis d'éliminer l'hypothèse de présence de liaisons Ga-Ga. On observe également une légère bande à 205 cm<sup>-1</sup> témoignant de la présence de clusters SGe<sub>3</sub>-S<sub>6/3</sub> présents dans GeS<sub>2</sub> [63]. La présence d'une bande à 430 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations des entités S<sub>3</sub>Ge-S-GeS<sub>3</sub> liées aux tétraèdres [GeS<sub>4/2</sub>] liés par leurs sommets.



**Figure 29: Spectre Raman de l'échantillon Ga<sub>5</sub>Ge<sub>15</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>70</sub>**

Sur les spectres correspondant aux compositions excédentaires en soufre (typiquement, les compositions avec 70% de soufre), on observe une bande à 474 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une bande à 218 cm<sup>-1</sup>

caractéristiques des vibrations des liaisons S-S [58] (Figure 29). En effet, sur ce type de compositions très riches en soufre, le soufre a tendance à se lier avec d'autres atomes de soufre formant des liaisons homopolaires S-S. Ces bandes correspondent complètement avec le soufre amorphe, qui présente des modes d'étirement à environ 470 et 430 cm<sup>-1</sup> puis des modes de flexion à environ 220 et 190 cm<sup>-1</sup> [66, 67]. On observe également à 152 cm<sup>-1</sup> un pic plus prononcé que sur les spectres précédents traduisant la présence de liaisons homopolaires Sb-Sb [61, 62].

#### 5.4 Spectroscopie d'absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption X est un outil d'analyse sélectif parfaitement adapté pour l'étude de la structure locale dans les matériaux amorphes. La spectroscopie XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) permet de caractériser la structure électronique et l'environnement de l'atome sondé (l'atome absorbeur), en précisant la nature, le nombre et la distance de liaison de premiers voisins.

##### 5.4.1 Principe

La spectroscopie d'absorption X repose sur l'effet photovoltaïque par absorption d'un photon X et excitation d'un électron généralement des couches profondes (K, L, ...) de l'atome absorbeur.

Une expérience d'absorption de rayons X en transmission consiste à mesurer l'intensité (*I*) du faisceau qui traverse un échantillon d'épaisseur (*x*) en fonction de l'énergie (*E*) des photons incidents. L'intensité incidente *I*<sub>0</sub> et transmise *I* est reliée au coefficient d'absorption linéaire  $\mu(E)$  du matériau selon l'équation 2.21:

$$I = I_0 \exp^{-\mu(E)x} \quad 2.21$$

Le spectre d'absorption du rayonnement X représente la variation du coefficient d'absorption  $\mu$  en fonction de l'énergie *E* (Figure 30). Ce coefficient  $\mu(E)$  présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, appelés seuils d'absorption correspondant aux énergies associées à l'excitation d'un électron depuis un niveau de cœur particulier (1s, 2s, 2p...) vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi.

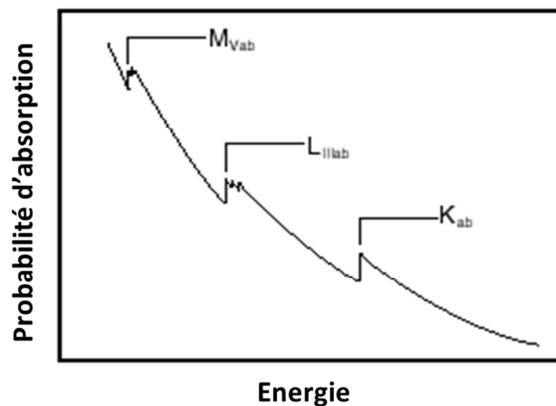
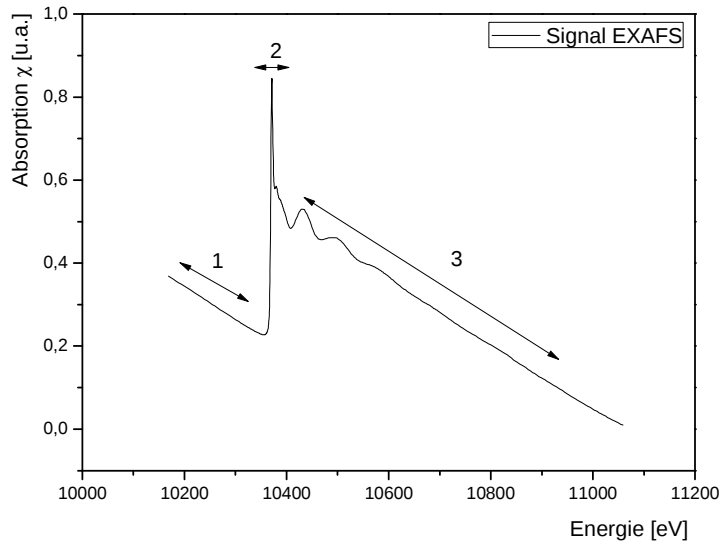


Figure 30: Probabilités d'absorption en fonction de l'énergie

Pour des énergies de photons situées avant un seuil (région 1, Figure 31), l'absorption est faible. Elle est due à la diffusion Rayleigh, l'effet Compton et l'absorption par des seuils d'énergies plus faibles (par exemple seuil L, M, etc.). Cette région, appelée fond continu, présente une décroissance monotone.

Lorsque l'énergie de photons atteint le seuil d'absorption (c'est-à-dire l'énergie de liaison des électrons du seuil K), on observe un saut dans le spectre d'absorption, qui traduit la transition des électrons K vers les états vides juste au-dessus du niveau de Fermi. La forme spectrale proche du seuil d'absorption dépend fortement de la structure électronique de l'échantillon. La région qui s'étend sur 50 eV immédiatement après le seuil (région 2, Figure 31) est appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et son interprétation est complexe car elle nécessite un calcul de la structure électronique.



**Figure 31: Spectre d'absorption correspondant au seuil K du Ga**

Pour des énergies de photons de 50 à 1000 eV au-dessus du seuil, on observe des oscillations décroissantes (région 3, Figure 31). C'est la région de l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) où les électrons sont éjectés dans un continuum d'états vides et diffusent dans le solide. Ces oscillations sont dues à l'interférence entre l'onde émise associée à l'électron qui a subi la transition électronique depuis un niveau de cœur vers un état vide et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Cette région est intéressante car il est possible de la reproduire par des fonctions paramétriques, dépendant des informations sur la structure locale du matériau. La partie oscillante du coefficient d'absorption  $\chi_i(k)$ , pour l'atome  $i$  normalisée par rapport à l'absorption idéal de la valeur atomique isolée  $\mu_0(k)$  est donnée par l'équation 2.22) :

$$\chi_i(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad 2.22$$

Avec  $k$  est le vecteur d'onde du photoélectron  $k = \sqrt{2m/\hbar^2 (E - E_0)}$  et

L'équation liant  $\chi_i(k)$  aux paramètres structuraux est donnée par la relation suivante:

$$\chi_i(k) = -S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) e^{(-2k^2\sigma_j^2)} e^{(-2R_j/\lambda(k))} \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k)) \quad 2.23$$

Avec  $A_j(k)$  l'amplitude de diffusion provenant de chacun des  $N_j$  atomes voisins de type  $j$  possédant un facteur de Debye-Waller de  $\sigma_j$  (pour tenir-compte des vibrations liées à la température et du désordre statistique) à une distance  $R_j$  (E).  $\phi_{ij}(k)$  est le déphasage total subit par le photoélectron par effet du potentiel autour des atomes  $i$  et  $j$ .  $\lambda$  est le libre parcours moyen du photoélectron.  $S_0^2$  est le facteur de réduction d'amplitude dus aux effets d'interaction à plusieurs corps.

#### 5.4.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est très importante car elle est spécifique à chaque élément étudié. En effet, chaque élément possède un pouvoir d'absorption plus ou moins élevé et nécessite donc un dosage précis afin de pouvoir optimiser la détection de rayon X transmise. Les verres préparés sont broyés finement de manière à obtenir de la poudre. Cette poudre est diluée en quantité précise, selon l'élément à observer et sa concentration dans l'échantillon, avec de la cellulose (agglomérant) pour être pastillée. La quantité de poudre à diluer est calculée afin d'avoir une absorbance suffisante de l'élément à étudier sans qu'elle ne soit totale. Pour chaque échantillon, il est donc nécessaire de préparer une pastille par élément à observer. Ces pastilles sont ensuite placées dans un porte-échantillon en aluminium présentant des fenêtres pour chaque échantillon à analyser (Figure 32).



Figure 32: Porte-échantillon utilisé pour la spectroscopie EXAFS

Si l'élément à investiguer est en dessous du seuil de détection de la mesure en transmission (comme c'est le cas avec le Nd<sup>3+</sup>), la mesure du spectre EXAFS se réalise en utilisant la détection par

fluorescence. Dans ce type de détection est mesurée la fluorescence spécifique de l'atome absorbeur qui est directement proportionnelle au coefficient d'absorption.

$$\mu(E) = I_{Fluo}/I_0 \quad 2.24$$

#### 5.4.3 Etude du verre Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> dopé Nd<sup>3+</sup>

Les spectres ont été enregistrés avec Angela Trapananti et Carmelo Prestipino à l'« *European Synchrotron Radiation Facility* » (ESRF) à Grenoble sur la ligne BM08 du laboratoire italien GILDA. Les distances interatomiques ont été recherchées en observant en fluorescence le seuil d'absorption K du Nd (43569 eV) et en transmission le seuil d'absorption K du Ga, Ge et Sb (10367, 11107,9 et 30491 eV respectivement). Une étude EXAFS au seuil L a déjà été réalisée pour le Dy<sup>3+</sup> ainsi que pour l'Er<sup>3+</sup>. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11. Une étude est en cours concernant le Pr<sup>3+</sup> dans des matrices sulfures et sélénures.

La Figure 33 présente le spectre EXAFS ainsi que la fonction de distribution radiale non corrigée du décalage de phase. Il correspond au terme  $\phi_{ij}(k)$  de l'équation de la partie oscillante du coefficient d'absorption et est corrigé lors du fit afin de déterminer la réelle distance interatomique. C'est pourquoi on observe une différence entre la fonction de distribution radiale et les valeurs tabulées après fit.

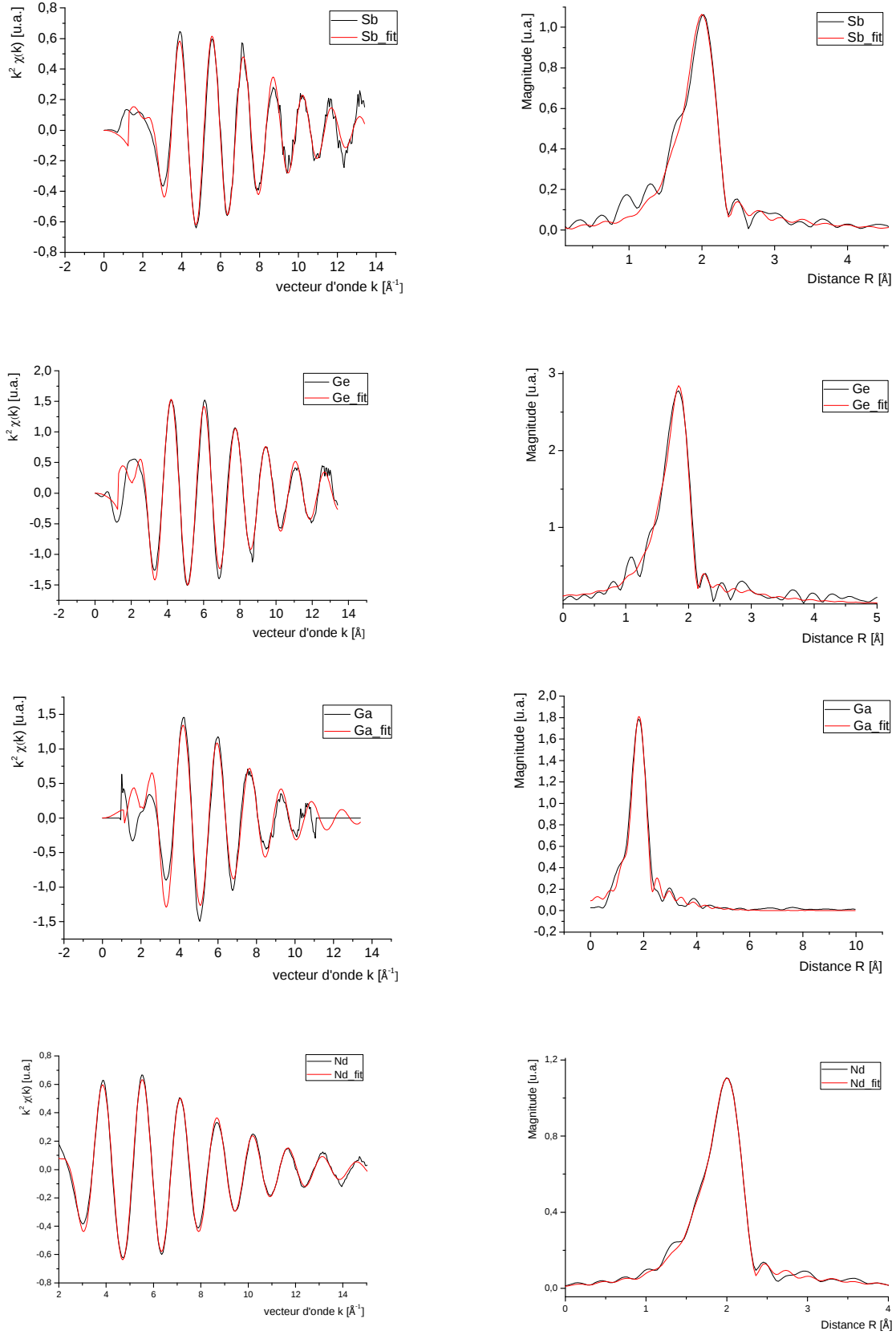


Figure 33: Spectres EXAFS représentant les oscillations (à gauche) et les fonctions de distribution radiale non corrigée du décalage de phase (à droite) pour les différents éléments observés.

Un calcul lié à la théorie des sommes de valences de liaisons (BVS) permet de juger les résultats. Ce calcul permet de déterminer la longueur d'une liaison à partir de valeurs tabulées et du nombre de coordination moyen mesuré par EXAFS, ou bien de déterminer le nombre de coordination moyen à partir de valeurs tabulées et de la longueur de liaison mesurée par EXAFS (Eq. 2.25) :

$$v_i = \exp\left(\frac{R_0 - R}{b}\right) \qquad v_i = \frac{v_x}{N_c} \qquad 2.25$$

Avec  $v_i$  = valence totale,  $R_0$  la longueur de distance tabulée,  $R$  la longueur mesurée ou calculée,  $b$  une constante empirique (0,37 dans la majorité des cas),  $v_x$  la valence de l'élément considéré et  $N_c$  le nombre de coordination moyen mesuré ou calculé.

Pour les verres de sulfure étudiés, l'EXAFS nous apporte des informations concernant l'environnement local des atomes. Les résultats montrent que le gallium est entouré en moyenne de 4,10 atomes de soufre avec une longueur de liaison Ga-S de 2,28 Å. Higuchi *et al* ont obtenu des résultats similaires en EXAFS pour des verres de type Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avec une distance Ga-S de 2,31 Å et un nombre de coordination égal à 4,2 [68]. Ces informations confirment donc les conclusions de la RMN et du Raman : les matériaux sont constitués de tétraèdres GaS<sub>4</sub>. Les valeurs obtenues par l'EXAFS sont en bon accord avec la théorie des sommes de valences de liaisons (BVS) [69]. Cette théorie prévoit pour un tétraèdre GaS<sub>4</sub> une distance de liaison de 2,27 Å et un nombre de coordination moyen de 4,12 atomes.

Le germanium est entouré de 4,14 atomes de soufre avec une longueur de liaison Ge-S de 2,23 Å, confirmant la coordinence 4 du germanium et la forte proportion de tétraèdres GeS<sub>4</sub>. Ces valeurs sont très proches de ce que l'on peut trouver dans la littérature (Ge-S= 2,21 Å avec un nombre de coordination environ égal à 4,2 pour des verres de type Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [68]) et sont en bon accord avec la distance de 2,23 Å et le nombre de coordination moyen ( $N_c=4,14$ ) prévus par la BVS pour un tétraèdre GeS<sub>4</sub>.

L'antimoine est entouré par 3,0 atomes de soufre avec une longueur de liaison Sb-S de 2,47 Å, en parfait accord avec la BVS (2,47 Å et  $N_c=2,97$ ) corroborant la présence d'entités pyramidales SbS<sub>3</sub>. La valeur diffère néanmoins d'autres études sur les liaisons Sb-S donnant des longueurs de liaisons de 2,34 Å anormalement courtes dans le cas de verres Ge-Sb-S-Te avec un nombre de coordination estimé à 2,4 [70]. Une telle différence est probablement due à une différence d'organisation structurale entre ces deux verres, provoquant des entités pyramidales quelque peu déformées.

Le néodyme est entouré de 10,83 atomes de soufre avec une longueur de liaison Nd-S de 2,95 Å. La littérature propose peu de données sur la structure locale du néodyme dans ce type de verres, cependant, la coordination du néodyme semble surévaluée si l'on se réfère aux estimations de la BVS ( $N_{calc}=8,63$  et  $R_{calc}=3,03$  Å). Ceci peut s'expliquer par la qualité moyenne des données collectées due à la dilution du Nd<sup>3+</sup> dans la matrice et la difficulté de travailler à très haute énergie. Le nombre de coordination est généralement le plus impacté lorsque les données expérimentales sont de médiocre qualité.

**Tableau 11: Paramètres structuraux obtenus par spectroscopie EXAFS pour le verre Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> dopé Nd<sup>3+</sup> et comparaison avec d'autres terres rares**

| Liaison                  | N mesuré | N <sub>calc</sub><br>(BVS) | R mesuré<br>(Å) | R <sub>calc</sub> (Å)<br>(BVS) | $\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) | R-factor* |
|--------------------------|----------|----------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------------------|-----------|
| <b>Ga-S</b>              | 4,10     | 4,12                       | 2,28            | 2,27                           | 0,0077                       | 0,014     |
| <b>Ge-S</b>              | 4,14     | 4,14                       | 2,23            | 2,23                           | 0,0034                       | 0,004     |
| <b>Sb-S</b>              | 2,97     | 2,97                       | 2,47            | 2,47                           | 0,0051                       | 0,008     |
| <b>Nd-S</b>              | 10,83    | 8,63                       | 2,95            | 3,03                           | 0,0121                       | 0,008     |
| <b>Dy-S (2S2G) [65]</b>  | 7,9      | 8,11                       | 2,84            | 2,83                           | 0,0137                       | -         |
| <b>Er-S (GaLaS) [68]</b> | 6,2      | 6,87                       | 2,78            | 2,74                           | -                            | -         |
| <b>Er-S (2S2G) [59]</b>  | 7,08     |                            | 2,80            |                                | 0,0114                       |           |

\*Le R-factor permet de quantifier l'erreur relative aux valeurs obtenues.

Le bon accord avec les valeurs de la BVS et les valeurs extrêmement basses du facteur de Debye-Waller comparables aux valeurs rencontrées dans des solides cristallins est lié au désordre statique dans les verres. Ces résultats suggèrent la présence, pour le gallium, le germanium et l'antimoine, d'une structure de première coordination rigide et bien définie. Par contre pour le néodyme, la valeur de  $\sigma^2$  est bien plus élevée. Ceci peut être dû à une corrélation mathématique pendant le fit avec le nombre de coordination ou une certaine hétérogénéité des sites.

#### 5.4.4 Conclusion

Ces différentes méthodes d'études structurales nous ont permis de définir l'environnement local de la matrice quaternaire Ga-Ge-Sb-S. Cette matrice est composée d'entités tétraédriques GaS<sub>4</sub> et GeS<sub>4</sub> pouvant donner lieu à des liaisons Ge-Ge uniquement sans liaisons Ga-Ga, formant des entités S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub>. Des entités pyramidales SbS<sub>3</sub> composent également ces verres, avec une apparition de liaisons Sb-Sb dans le cas de verres riches en antimoine. Les verres excédentaires en soufre présentent l'apparition de liaisons S-S susceptibles de former dans un premier temps des chaînes de soufre puis dans un second temps des anneaux S<sub>8</sub>. Pour ce qui est de l'incorporation du néodyme, d'après l'analyse EXAFS, il est entouré de 10,8 atomes de soufre, ce qui est sans doute surévalué comparé aux autres terres rares déjà étudiées et qui possèdent en moyenne 6 à 8 atomes de soufre voisins pour le dysprosium et l'erbium. Par contre, le rayon ionique est relativement proche de ceux observés pour le dysprosium et l'erbium bien que plus élevé du fait de la contraction des lanthanides (2,95 Å contre 2,84 Å et 2,78 Å respectivement). Les calculs de BVS montrent des résultats cohérents vis-à-vis des résultats expérimentaux (Tableau 11).

Cette matrice vitreuse est étudiée dans le but d'en obtenir des fibres optiques permettant une détection optique de polluants comme le CO<sub>2</sub>. Le prochain paragraphe traite des généralités sur les guides d'ondes que sont les fibres optiques.

## 6 Généralités sur les guides d'ondes dopés

Les verres synthétisés au laboratoire sont destinés à des applications de détection optique impliquant un guidage de lumière grâce à des fibres optiques obtenues à partir de barreaux de verre nommés préformes.

### 6.1 Le fibrage

L'élaboration de fibres optiques s'effectue grâce à une tour de fibrage entièrement conçue au laboratoire [71]. La préforme est placée verticalement dans l'enceinte de fibrage à l'aide d'une pince, de façon à ce que l'extrémité inférieure de la préforme soit au niveau du four annulaire (Figure 34). L'enceinte de fibrage est balayée pendant quelques heures avant le chauffage par un flux de gaz neutre (3L/min) dans le but d'éliminer toute présence d'air et d'humidité dans l'enceinte ainsi que sur la préforme. Durant le chauffage, ce flux de gaz neutre permet d'homogénéiser la température au sein de l'enceinte grâce à sa conduction thermique. Ainsi, l'extrémité de la préforme est chauffée lentement (10°C/min) jusqu'à la température de fibrage. En se rapprochant de cette température, on observe une contraction du verre au niveau de la zone de chauffe caractéristique de son ramollissement. Cette contraction est due à un étirement du verre lié à la gravité. Le processus de fibrage est entamé. Une goutte de verre se forme et étire donc la préforme sous l'effet de la gravité, entraînant un fil de verre que l'on fixe sur le tambour d'enroulement. Durant le fibrage, la préforme est progressivement descendue pour permettre un apport constant de matière.

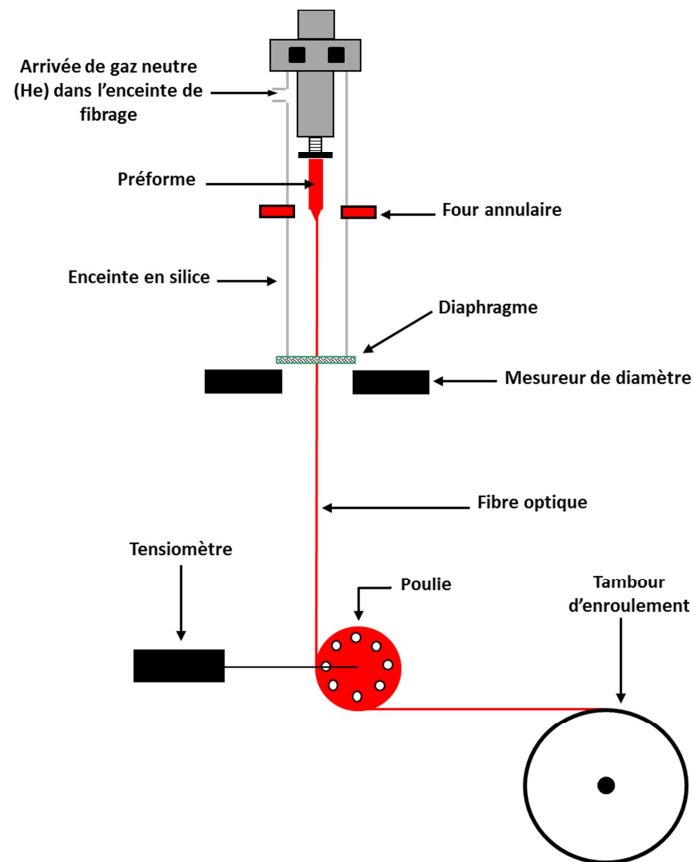


Figure 34: Schéma de principe du fibrage d'un verre de chalcogénure

Les vitesses de descente de la préforme et la vitesse de rotation du tambour d'enroulement sont des données essentielles pour obtenir le diamètre de fibre voulu. La relation suivante permet donc de calculer, en connaissant le diamètre de la préforme ( $\phi_p$ ) et en fixant la vitesse de descente de la préforme ( $v_p$ ), la vitesse de rotation du tambour d'enroulement ( $v_f$ ) pour obtenir le diamètre de fibre voulu ( $\phi_f$ ).

$$\phi_p^2 \cdot v_p = \phi_f^2 \cdot v_f \quad 2.26$$

Pour s'assurer de la valeur du diamètre de la fibre, deux mesureurs de diamètre sont placés sous le four et au-dessus de la poulie. Cette poulie est nécessaire pour mesurer ce qu'on appelle la tension appliquée sur la fibre. Typiquement, lors d'un fibrage, cette tension prend une valeur comprise entre 20 et 35 g. Si cette tension devient trop forte, le verre est trop rigide et la fibre risque de casser. Au contraire, si cette tension est trop faible, le verre est qualifié de trop fluide et le diamètre n'est alors pas contrôlable. Pour contrôler cette tension et éviter toute casse durant le fibrage, il faut jouer sur la viscosité du verre grâce à la température. Plus le verre est chaud, plus la viscosité est faible et de fait, plus la tension est faible. Lors du fibrage, le verre doit avoir une viscosité comprise autour de 10<sup>6</sup> poises, ce qui correspond à une température de 520°C environ pour un verre de matrice Ga-Ge-Sb-S et plus de 2000°C pour la silice [72]. Ainsi, en ajustant la température, on assure une tension optimale pour un fibrage permettant un bon contrôle du diamètre de fibre sans provoquer la rupture de la fibre.

## 6.2 Mesure d'atténuation

La mesure d'atténuation est une caractéristique essentielle d'une fibre optique. Elle permet d'évaluer les pertes optiques à la traversée de la fibre.

L'atténuation du signal dans une fibre peut être évaluée par la méthode du « cut-back » [73]. Tout d'abord, la fibre est clivée à ses deux extrémités, c'est-à-dire que l'on opère une coupure franche afin d'obtenir une surface lisse et perpendiculaire à l'axe de la fibre. Un signal lumineux est injecté à l'entrée de la fibre d'une longueur  $L_1$ . Les paramètres d'injection sont optimisés pour que l'intensité de l'onde transmise par la fibre soit maximale. Le spectre de transmission  $I_1(\lambda)$  est enregistré grâce à un détecteur mesurant l'intensité lumineuse en sortie de fibre. Un morceau de fibre est ensuite coupé au niveau de la sortie du signal lumineux (afin de conserver les paramètres d'injection optimisés). Un nouveau spectre de transmission  $I_2(\lambda)$ , correspondant à une longueur de fibre  $L_2$ , est enregistré. A partir de ces enregistrements, l'atténuation de la fibre  $\alpha$  (en dB/m) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est déterminée grâce à l'équation 2.27 :

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_1 - L_2} \log_{10} \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda)} \quad 2.27$$

Dans ces travaux, les mesures d'atténuation ont été réalisées sur des fibres optiques de plusieurs mètres de long à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker Tensor 37. Pour chaque longueur de fibre optique considérée, plusieurs mesures ont été effectuées et moyennées dans le calcul de l'atténuation.

### 6.3 Propagation dans les fibres

Selon leur structure, les fibres de chalcogénure peuvent être réparties en trois catégories :

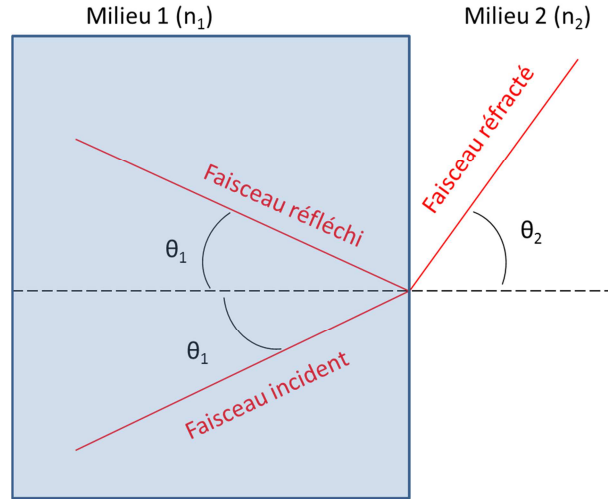
- Les fibres optiques monoindices sont constituées d'un seul matériau : la lumière est guidée par réflexion totale à l'interface entre le verre et l'air ( $n_{\text{verre}} \gg n_{\text{air}}$ )
- Les fibres à saut d'indice se composent d'un cœur entouré d'une gaine optique : la lumière est guidée par réflexion totale à l'interface entre le cœur et la gaine ( $n_{\text{cœur}} > n_{\text{gaine}}$ )
- Les fibres à cristaux photoniques peuvent être schématisées par un agencement périodique d'inclusions (des trous d'air par exemple) entourant le cœur : la lumière est guidée dans ce cœur dont l'indice est supérieur à l'indice moyen du milieu qui l'entoure.

Afin de comprendre la propagation de la lumière dans un matériau diélectrique il est nécessaire de considérer un paramètre caractéristique: l'indice de réfraction du matériau. La lumière se propage plus lentement dans un milieu dense que dans un milieu qui l'est moins, l'indice de réfraction rend compte de cet effet. Cette différence de célérité s'explique par la théorie électromagnétique où l'on admet que la transmission de l'onde lumineuse dans un corps peu conducteur est régie par la propagation des oscillations du champ électrique. Dans le verre cette propagation est conditionnée par la présence de couples noyau/électron et cation/anion formant des dipôles qui se comportent comme des oscillateurs et créent un champ électrique de sens opposé à celui de l'onde lumineuse. Chacun de ces dipôles est soumis à la fois au champ électrique macroscopique de l'onde lumineuse et aux champs locaux produits par les dipôles qui l'entourent. Plus la polarisabilité et la concentration des dipôles sont grandes et plus l'onde lumineuse est ralentie, c'est-à-dire plus  $n$  est grand.

#### 6.3.1 Phénomène de réflexion totale interne

Lorsqu'un faisceau lumineux heurte la surface qui sépare deux milieux d'indices de réfraction différents, il se sépare en deux : il est partiellement réfléchi et partiellement réfracté (Figure 35). L'angle du faisceau réfléchi fait un angle  $\theta_1$  par rapport à la normale et est ainsi égal à l'angle d'incidence du faisceau. L'angle du faisceau réfracté quant à lui est noté  $\theta_2$  et est déterminé par la loi de Snell-Descartes donnée par l'équation 2.28 :

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad 2.28$$



**Figure 35: Réflexion et réfraction d'un faisceau lumineux à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents  $n_1$  et  $n_2$  avec  $n_1 > n_2$**

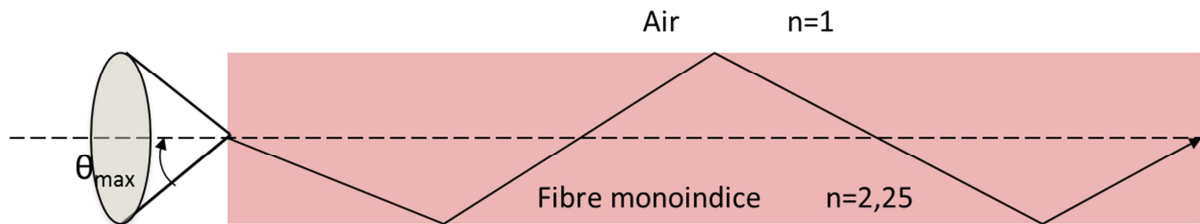
Le rayon incident, provenant du milieu d'indice  $n_1$ , sera totalement réfléchi à la condition que l'angle d'incidence  $\theta_1$  soit supérieur à l'angle critique. En effet, pour que le rayon lumineux soit totalement réfléchi, il faut que  $\theta_2$  soit supérieur ou égal à  $90^\circ$ . La relation définissant l'angle critique  $\theta_c$  est donnée dans l'équation 2.29:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad 2.29$$

Il y a donc réflexion totale pour tout angle d'incidence supérieur à  $\theta_c$ . Cette propriété permet de canaliser un faisceau lumineux dans une fibre optique. Une fibre optique présente ainsi un indice de réfraction  $n_{\text{verre}}$  supérieur à l'indice de l'air  $n_{\text{air}}$ , qui est égal à 1. Ce cas correspond aux fibres monomodales, fibres qui ont été utilisées dans ces travaux de thèse.

### 6.3.2 Propagation de la lumière dans les fibres monomodales

Un rayon lumineux est guidé s'il parvient à l'entrée de la fibre sous incidence normale dans un cône d'acceptance défini par l'angle  $\theta_{\text{max}}$ . Les rayons ne se trouvant pas dans ce cône, sont progressivement perdus par réfraction dans la fibre. L'angle d'acceptance dépend de l'indice de réfraction du matériau de la fibre ( $n_{\text{verre}}$ ) et de l'indice de l'air ( $n_{\text{air}}$ ), ce qui permet de définir l'ouverture numérique (O.N.) de la fibre (Figure 36) :



**Figure 36: Ouverture numérique permettant le guidage de la lumière par réflexion totale**

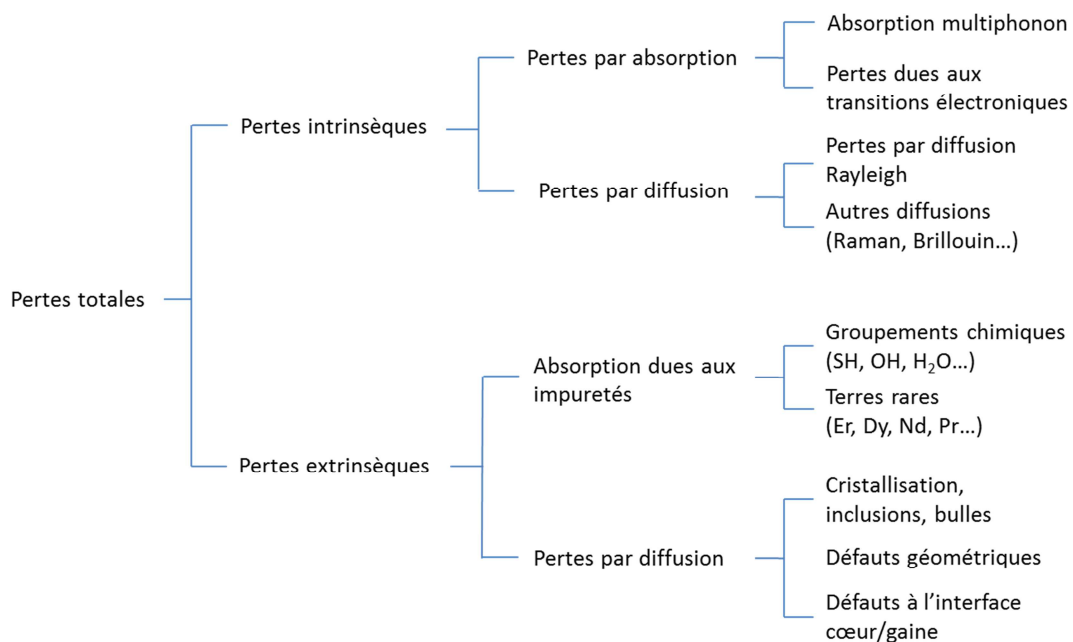
$$O.N. = \sin(\theta_{max}) = \sqrt{n_{verre}^2 - n_{air}^2} \quad 2.30$$

Les indices de réfraction des verres de chalcogénure étant supérieurs à 2, tous les rayons lumineux parvenant à l'entrée de fibres monoindices sont guidés.

#### 6.4 Origine des pertes optiques

Plusieurs paramètres contribuent à la diminution de la transmission d'une fibre optique. Les principaux phénomènes à l'origine de ces pertes optiques sont la diffusion et l'absorption. Les pertes optiques dans les fibres optiques en verre de chalcogénure peuvent être dissociées en deux catégories (Figure 37) :

- Les pertes intrinsèques qui sont inhérentes au matériau constituant la matrice de la fibre. Elles comportent des pertes par absorption et par diffusion.
- Parmi les pertes extrinsèques, on retrouve les pertes dues à la présence de défauts. Elles comprennent les pertes par absorption causées par les impuretés et les pertes par diffusion dues aux imperfections structurales.



**Figure 37: Pertes optiques dans les verres de chalcogénure**

Les pertes intrinsèques par diffusion Rayleigh sont dues aux fluctuations locales de l'indice de réfraction qui diffuse la lumière dans toutes les directions. Elles sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde est courte, et sont proportionnelles à  $1/\lambda^4$ . Ceci explique pourquoi les communications optiques se font dans l'infrarouge. Ce type de diffusion étant intrinsèque, il détermine la limite ultime de pertes atteignables dans une fibre.

La diffusion extrinsèque est associée à des centres diffusants discrets comme des particules ou des cristallites. Les défauts occasionnent des changements ponctuels de l'indice de réfraction et créent de

la diffusion. Les pertes par diffusion dépendent de la longueur d'onde du faisceau diffusé et de la taille des centres diffusants. La présence de particules de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente crée de la diffusion de Mie [74] qui varie en  $1/\lambda^2$ . Si les particules sont plus grosses (bulles de gaz ou cristallites), la diffusion est indépendante de la longueur d'onde.

Les pertes par absorption dues aux impuretés, abordées dans le paragraphe 3.2, peuvent être importantes à certaines longueurs d'onde. Dans le moyen infrarouge, ces bandes d'absorption sont principalement attribuées aux vibrations des liaisons d'entités chimiques de type O-H, S-H, Se-H, CO<sub>2</sub>, C-S ou H<sub>2</sub>O.

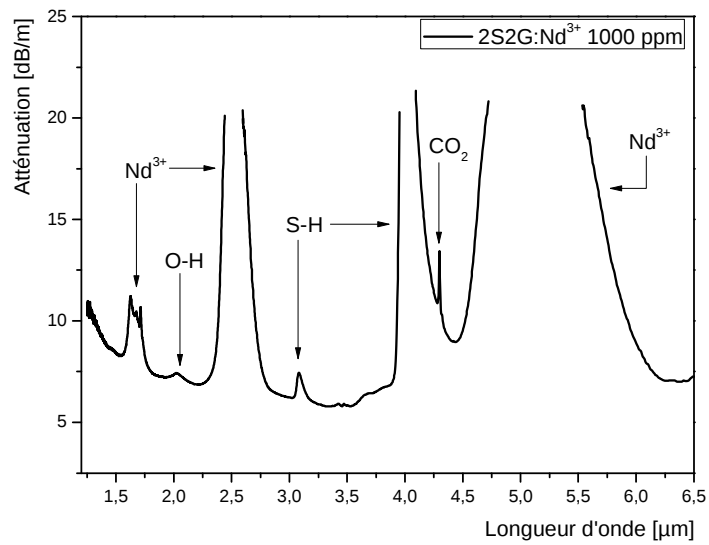
Dans le cadre des verres de chalcogénure, les pertes extrinsèques sont prédominantes et la synthèse des préformes nécessite donc d'être réalisée avec soin et avec des produits de départ de grande pureté.

## **6.5 Fibres de chalcogénure dopées terres rares**

Les fibres de compositions Ga-Ge-Sb-S ont la particularité de pouvoir accueillir des terres rares afin de générer de la luminescence guidée dans la fibre via la désexcitation de la terre rare. Cette luminescence est exploitée dans différents contextes, en fonction également de la terre rare sélectionnée et incorporée.

### **6.5.1 Fibres de sulfure dopées néodyme**

Le néodyme est une terre rare connue pour être utilisée dans des lasers YAG:Nd<sup>3+</sup>. Ici, le néodyme est utilisé à la fois pour ses propriétés d'absorption et d'émission de lumière. En absorbant dans le moyen infrarouge, le néodyme est capable d'émettre ensuite de la lumière dans le proche infrarouge, formant ainsi ce qu'on appelle un convertisseur de fréquence. Cette application sera détaillée dans le chapitre 5. Pour observer ses bandes d'émission, le néodyme peut être excité à 815 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ ), 890 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ ), 1,6  $\mu\text{m}$  ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), 2,5  $\mu\text{m}$  ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ) et 5  $\mu\text{m}$  ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ). Ces transitions sont détaillées dans le chapitre 3. Compte-tenu de l'émission dans le proche infrarouge dans le cadre de la conversion de fréquence ( $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ), il est indispensable de travailler avec une matrice transparente après fibrage dans cette gamme spectrale. Les matrices à base de soufre sont, pour une grande majorité, partiellement transparentes dans le visible. Les matrices à base de sélénium ou de tellure par exemple ne sont pas appropriées car non transparentes dans le visible et ne pourrait pas être utilisées pour exploiter la luminescence du néodyme pour la conversion de fréquence.



**Figure 38 : Courbe d'atténuation d'une fibre 2S2G dopée 1000 ppm Nd<sup>3+</sup>**

La Figure 38 présente la courbe d'atténuation d'une fibre de composition 2S2G dopée avec 1000 ppm de Nd<sup>3+</sup>. On observe une largeur de transmission sur fibre s'étendant de 1 à 7 μm sur fibre contre 0,6 μm à 12 μm sur massif. Sur cette courbe, on observe plusieurs bandes d'absorption correspondant au néodyme ainsi qu'aux impuretés O-H et S-H. Une petite bande d'absorption dans le pied de la bande S-H correspond à du CO<sub>2</sub> atmosphérique présent dans l'air lors de la mesure.

### 6.5.2 Fibres de sulfure dopées praséodyme

Le praséodyme est une terre rare connue pour ses propriétés d'amplification optique dans des fibres. Nous l'utiliserons pour ses propriétés d'émission dans le moyen infrarouge car il présente une large bande d'émission entre 3,5 et 5,5  $\mu\text{m}$  correspondant à deux transitions énergétiques ( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$  et  $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ). Il couvre donc idéalement la bande d'absorption du CO<sub>2</sub>, mais aussi la bande du CO (4,7  $\mu\text{m}$ ). Ces fibres de sulfure dopées praséodyme seront utilisées dans un dispositif de détection tout optique de CO<sub>2</sub> présenté dans le chapitre 5. Le praséodyme présente des bandes d'absorption : quatre bandes d'absorption centrées à 1, 1,5, 1,6, 2, 2,2, et 4,4  $\mu\text{m}$  correspondant aux transitions énergétiques entre le niveau fondamental  $^3\text{H}_4$  et les niveaux  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_2$ ,  $^3\text{H}_6$  et  $^3\text{H}_5$  ce qui lui permet d'être exploité dans des fibres de sulfure ou de séléniure. La Figure 39 représente la position des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans une matrice 2S2G.

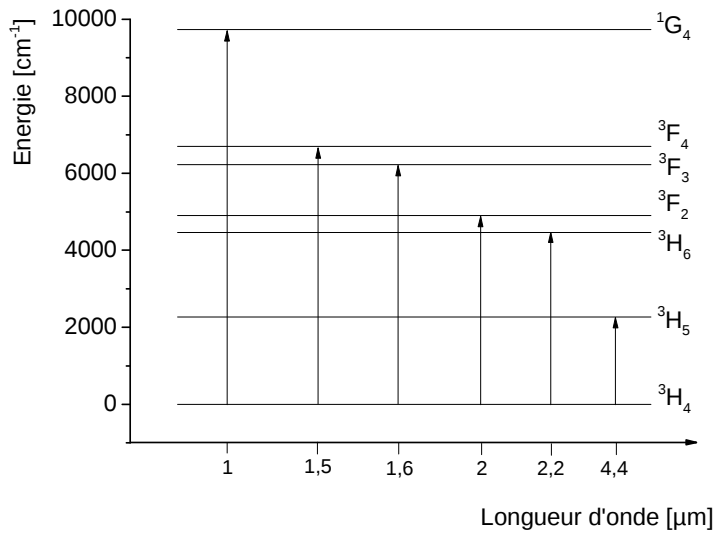
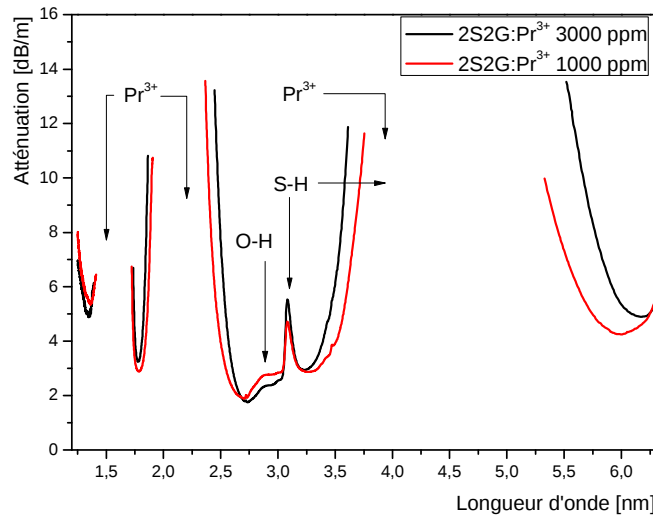


Figure 39: Position des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans les verres de sulfure



**Figure 40 : Courbes d'atténuation de fibres 2S2G dopées 1000 et 3000 ppm Pr<sup>3+</sup>**

La Figure 40 présente les courbes d'atténuation de fibres 2S2G dopées 1000 et 3000 ppm de praséodyme. On n'observe que très peu de différence au niveau du fond continu entre un dopage de 1000 ppm et un dopage de 3000 ppm. On constate que les bandes d'absorption de la terre rare sont plus fines pour un dopage plus faible. En effet, si la concentration en ions terre rare est plus faible, les bandes d'absorption liées à celle-ci auront tendance à être plus fines et surtout moins intenses. L'intensité maximale des pics d'absorption ne sont pas toujours observables lors d'une atténuation. C'est le cas de tous les pics ayant une intensité maximale supérieure à 60 dB/m, correspondant à la majorité des cas.

### 6.5.3 Fibres de sulfure dopées dysprosium

Le dysprosium est une terre rare plutôt connue, comme un grand nombre de terres rares, pour ses propriétés magnétiques. Néanmoins, il possède des propriétés d'émission intéressantes pour la détection de CO<sub>2</sub> entre autres. Il présente une bande d'émission concernant la transition du niveau <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> vers le niveau <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> entre 4 et 4,7 μm englobant également la bande d'absorption du CO<sub>2</sub>, le rendant lui aussi pertinent pour notre travail. Le spectre présente sept bandes d'absorption représentées sur le diagramme d'énergie du dysprosium à 0,76, 0,81, 0,92, 1,1, 1,3, 1,7 et 2,8 μm correspondant aux transitions énergétiques entre le niveau fondamental <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> et les niveaux <sup>6</sup>F<sub>3/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>5/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>9/2</sub> + <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>11/2</sub> + <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>, <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> respectivement (Figure 41) (cf. chapitre 3).

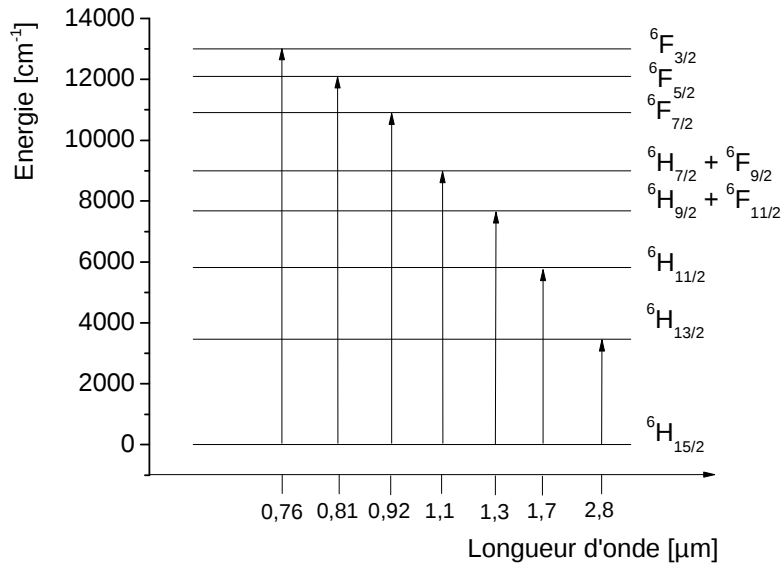


Figure 41: Position des niveaux d'énergie de l'ion Dy<sup>3+</sup> dans les verres de sulfure

Comme dans le cas du néodyme, il est nécessaire de travailler dans une matrice sulfure dans le cas d'une excitation à une longueur d'onde inférieure à 1 μm.

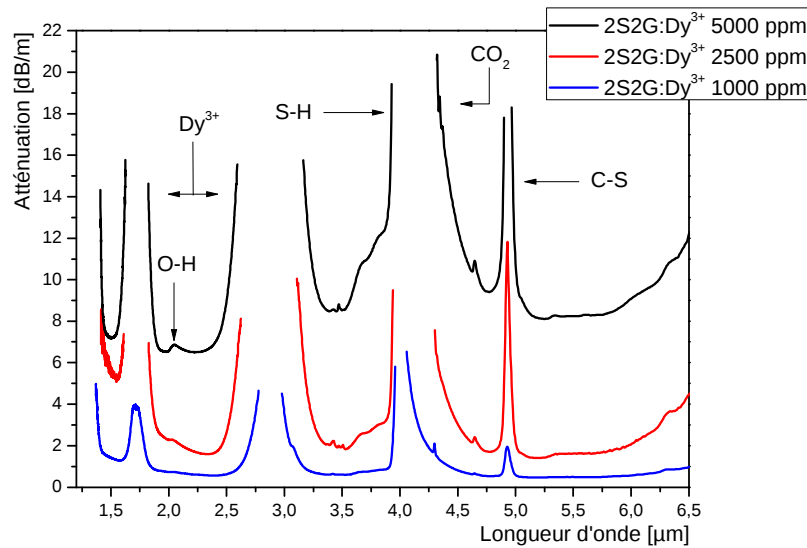


Figure 42 : Courbes d'atténuation de fibres 2S2G dopées 1000, 2500 et 5000 ppm Dy<sup>3+</sup>

La Figure 42 présente les courbes d'atténuation de fibres 2S2G dopées 1000, 2500 et 5000 ppm au dysprosium. En augmentant le taux de dopage, on augmente la concentration en impuretés diffusantes dans le verre, via les sulfures de terre rare. Ceci a pour conséquence d'augmenter les pertes optiques du fond continu. On observe toujours les mêmes impuretés, à savoir les O-H, S-H et C-S. On notera toutefois que la bande C-S augmente en fonction de la concentration en ion dopant, preuve que le sulfure de terre rare apporte des particules de carbone, source d'impuretés. On observe

aussi, comme dans le cas du praséodyme, un élargissement, tout à fait cohérent, des bandes d'absorption du dysprosium en fonction de sa concentration dans la matrice vitreuse. Il est important d'avoir une bande S-H la plus faible possible pour ne pas interférer avec l'émission du dysprosium, qui recouvre en partie cette bande d'impuretés S-H. Les purifications détaillées dans les paragraphes **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, permettent d'abaisser le taux de groupement S-H à une dizaine de ppm.

#### 6.5.4 Fibres de sulfure dopées erbium

L'erbium est, dans le domaine des télécoms, très connu pour amplifier le signal optique à 1,55  $\mu\text{m}$ . Les fibres dopées  $\text{Er}^{3+}$  sont donc utilisées comme répéteur optique de signal. Le but de ce travail concernant l'erbium est de réussir à convertir un signal absorbé à 4,4  $\mu\text{m}$  (émis par le dysprosium) en un signal proche infrarouge (810 nm) dans un but de détection tout optique (cf chapitre 4). Le contexte est donc le même que pour le néodyme. Pour observer les bandes d'émission de l'erbium dans le moyen IR, celui-ci est généralement excité à 810 nm (transition du  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ).

L'erbium présente des bandes d'absorption quatre bandes d'absorption centrées à 1533, 986, 811 et 663 nm correspondant aux transitions énergétiques entre le niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  et les niveaux  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$  et  $^4\text{F}_{9/2}$ . La Figure 43 représente la position des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans une matrice 2S2G.

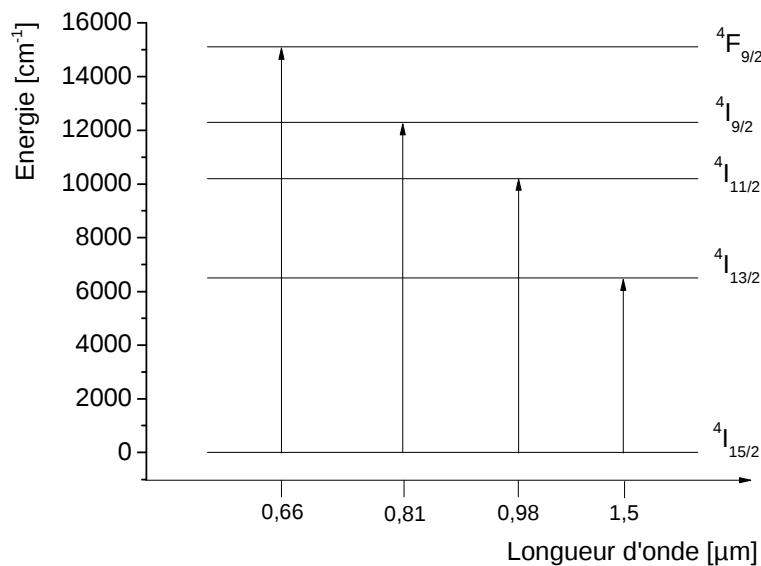


Figure 43: Position des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans les verres de sulfure

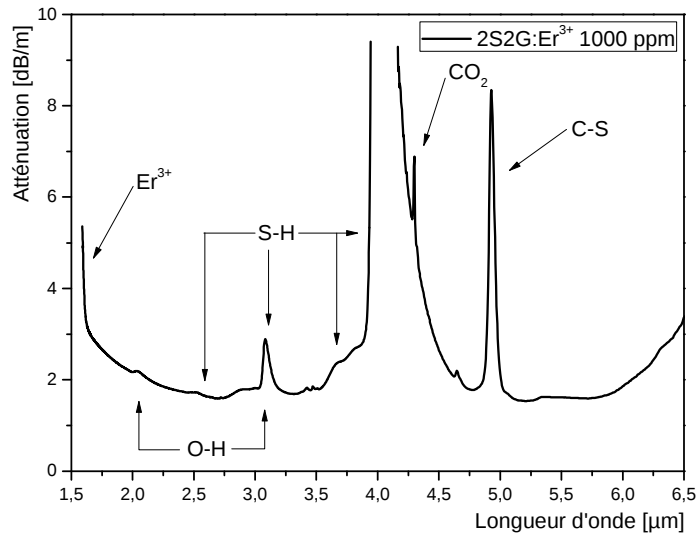


Figure 44 : Courbe d'atténuation d'une fibre 2S2G dopée 1000 ppm Er<sup>3+</sup>

La Figure 44 montre tout d'abord un fond continu de l'atténuation d'environ 2 dB/m. On observe toujours les mêmes bandes d'absorption liées aux impuretés O-H, S-H et C-S ainsi que le CO<sub>2</sub> atmosphérique.

## 7 Conclusion

Ce chapitre présente les propriétés générales des verres de chalcogénure, à savoir leur transparence étendue dans l'infrarouge ainsi que leurs propriétés thermomécaniques. L'étude du système Ga-Ge-Sb-S a permis de faire varier ces propriétés, notamment leur transparence dans la zone d'absorption électronique correspondant au band gap optique. Cette étude nous a permis de retenir deux matrices pour des études de luminescence via un dopage de terre rare. Il s'agit des compositions Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> ainsi que Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub>. Les températures de transitions vitreuses sont également très variées en fonction de la composition, ce qui implique des différences structurales au niveau de l'ordre local du verre. C'est pourquoi, une étude structurale poussée a été réalisée sur ces verres afin de mieux comprendre l'organisation des polyèdres de coordination au sein du verre. L'EXAFS, couplé à la spectroscopie Raman et à la RMN <sup>71</sup>Ga nous ont permis de confirmer que les matrices Ga-Ge-Sb-S étaient composées de tétraèdres GaS<sub>4</sub> et GeS<sub>4</sub> ainsi que d'entités pyramidales SbS<sub>3</sub>. Ces polyèdres peuvent être reliés entre eux par des ponts sulfure par exemple dans le cas de S<sub>3</sub>Ge-S-GeS<sub>3</sub> pour des verres plus riches en soufre. Ces techniques nous ont apporté des informations sur l'évolution de la structure en faisant varier le taux de soufre ou d'antimoine par exemple, permettant de mettre en évidence l'apparition de liaisons Sb-Sb et S-S. L'EXAFS nous a permis de corroborer les informations obtenues en spectroscopie Raman et en RMN du <sup>71</sup>Ga concernant les nombres de coordination de chaque atome constituant la matrice Ga-Ge-Sb-S ainsi que d'évaluer l'environnement du néodyme. L'étude de variation de la composition avait pour but, entre autres, d'étendre la transmission du verre dans le visible, au niveau du band gap, pour avoir le maximum de transmission une fois la fibre obtenue. Comme le passage sur fibre optique a tendance à réduire la plage de

transmission, notamment au niveau de la zone d'absorption électronique, en étant le plus transparent dans le visible, on augmentera la transparence de la fibre optique aux courtes longueurs d'ondes. Les fibres optiques dopées avec des terres rares présentent l'intérêt de pouvoir guider la lumière provenant de la fluorescence spontanée de la terre rare et se révèlent être des candidats très intéressants pour la détection de molécules polluantes (applications abordées dans les chapitres 4 et 5). Afin d'optimiser au mieux le dopage pour obtenir une efficacité maximale de la luminescence, il est nécessaire d'étudier les transitions énergétiques intervenant lors de l'excitation d'une terre rare. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

## Références

1. Zarzycki, J., *Les verres et l'état vitreux*. Masson ed. 1982.
2. Hilton, A.R., *Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials*. Applied Optics, 1966. **5**(12): p. 1877-1882.
3. Frerichs, R., *NEW OPTICAL GLASSES WITH GOOD TRANSPARENCY IN THE INFRARED*. Journal of the Optical Society of America, 1953. **43**(12): p. 1153-1157.
4. Hilton, C.E.J.M.B.A.R., *New high temperature infrared transmitting glasses*. Infrared Physics, 1964. **4**(4): p. 213.
5. Savage, S.N.J.A., *Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 [μm] -- a state of the art review*. Infrared Physics, 1965. **5**(4): p. 195-204.
6. Bureau, B., et al., *Recent advances in chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345**: p. 276-283.
7. Zhang, X.H., Y. Guimond, and Y. Bellec, *Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging*. Xiiith International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses Pts 1 and 2, ed. M. Frumar, et al. 2002, Pardubice: Univ Pardubice. 686-689.
8. Guimond, Y., *Nouveaux verres à base de sulfures de germanium pour des applications infrarouges actives et passives*. 1999, Université de Rennes 1.
9. Watts, R.K., M.D. Wit, and W.C. Holton, *NONOXIDE CHALCOGENIDE GLASS-FILMS FOR INTEGRATED OPTICS*. Applied Optics, 1974. **13**(10): p. 2329-2332.
10. Nazabal, V., et al., *Chalcogenide coatings of Ge<sub>15</sub>Sb<sub>20</sub>S<sub>65</sub> and Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>*. Applied Optics, 2008. **47**(13): p. C114-C123.
11. Michel, K., et al., *Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2004. **101**(1-2): p. 252-259.
12. Le Coq, D., et al., *Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions*. Comptes Rendus Chimie, 2002. **5**(12): p. 907-913.
13. Keirsse, J., et al., *IR optical fiber sensor for biomedical applications*. Vibrational Spectroscopy, 2003. **32**(1): p. 23-32.
14. Anne, M.L., *Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques*. 2007, Université de Rennes 1.
15. Michel, K., *Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau*. 2003, Université de Rennes 1.
16. Adam, J.L., *Non-oxide glasses and their applications in optics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **287**(1-3): p. 401-404.
17. Eggleton, B.J., B. Luther-Davies, and K. Richardson, *Chalcogenide photonics*. Nature Photonics, 2011. **5**(3): p. 141-148.
18. Charpentier, F., *Développement de fibres optiques et guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des sites de stockage du CO<sub>2</sub>*. 2009, Université de Rennes 1.
19. L. Calvez, X.H.Z., M. Hubert and G. Delaizir, *Process for obtaining a glass-ceramic material that is optically transparent in the infrared*. 2012.
20. G. G. Devyatykh, M.F.C., I. V. Scripachev, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, *Middle infrared As-S, As-Se, Ge-As-Se chalcogenide glass fibers*. International Journal of Optoelectronics, 1992. **7**(2): p. 237.
21. Golovchak, R., et al., *Short-range order evolution in S-rich Ge-S glasses by X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(7): p. 1797-1803.
22. Adam, J.L.Z., X., *Chalcogenide glasses, preparation, properties and applications*. 2014: Woodhead Publishing Limited.
23. Newport. Matériaux optiques. Available from: <http://www.newport.com/Mat%C3%83%C2%A9riaux-optiques/144943/1036/content.aspx>.
24. ceramics, S., *Fiche matière Pyrex*.
25. Moncke, D., et al., *Structure and properties of mixed phosphate and fluoride glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 2005. **46**(2): p. 67-71.
26. Optics, E., *Optiques Infrarouges*. 2013.
27. Nakane, Y., et al., *Second harmonic generation from thermally poled Ge-S glass system*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2005. **113**(1323): p. 728-732.
28. Malek, J., et al., *Heat capacity of vitreous GeS<sub>2</sub>*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2015. **81**: p. 101-108.
29. Chovanec, J., et al., *Thermodynamic model and viscosity of Ge-S glasses*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014. **116**(2): p. 581-588.

30. Hruby, A., *EVALUATION OF GLASS-FORMING TENDENCY BY MEANS OF DTA*. Czechoslovak Journal of Physics Section B, 1972. **B 22**(11): p. 1187-&.
31. Seddon, A.B., *CHALCOGENIDE GLASSES - A REVIEW OF THEIR PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **184**: p. 44-50.
32. C. Defranoux, J.P.P., F. Bernoux, P. Boher, J.L. Stehlé, J.H. Lecat, B. Castellon, *Ellipsométrie - Théorie - Principe de la mesure*. Techniques de l'ingénieur, 2003.
33. Němec, P., et al., *Optical properties of (GeSe<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>x</sub> glasses in near- and middle-infrared spectral regions*. Materials Research Bulletin, 2014. **51**(0): p. 176-179.
34. Bytchkov, A., et al., *Unraveling the atomic structure of Ge-rich sulfide glasses*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(22): p. 8487-8494.
35. Shpotyuk, O., et al., *Radiation induced functionality of chalcogenide glasses probed by high resolution XPS*. Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B, 2008. **49**(6): p. 314-316.
36. Takebe, H., et al., *Thermal stability and structure of Ge-Sb-S glasses*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003. **111**(8): p. 572-575.
37. Lucovsky, G., et al., *IDENTIFICATION OF FUNDAMENTAL VIBRATIONAL MODES OF TRIGONAL ALPHA-MONOCLINIC AND AMORPHOUS SELENIUM*. Solid State Communications, 1967. **5**(2): p. 113-&.
38. Masuda, H., Y. Ohta, and K. Morinaga, *STRUCTURE OF BINARY ANTIMONY OXIDE GLASS*. Journal of the Japan Institute of Metals, 1995. **59**(1): p. 31-36.
39. Hasegawa, H., M. Sone, and M. Imaoka, *X-RAY-DIFFRACTION STUDY OF STRUCTURE OF VITREOUS ANTIMONY OXIDE*. Physics and Chemistry of Glasses, 1978. **19**(2): p. 28-33.
40. Hanko, J.A. and M.G. Kanatzidis, *Polythioantimonate flux synthesis of the low-dimensional compounds A(2)AuSbS(4) (A = Rb, Cs)*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **280**(1-2): p. 71-76.
41. Petit, L., et al., *Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge-Sb-S*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **97**(1): p. 64-70.
42. Loireau-Lozach, A.M., F. KellerBesrest, and S. Benazeth, *Short and medium range order in Ga-Ge-S glasses: An X-ray absorption spectroscopy study at room and low temperatures*. Journal of Solid State Chemistry, 1996. **123**(1): p. 60-67.
43. Povolotskiy, A., et al., *Er<sup>3+</sup> as glass structure modifier of Ga-Ge-S chalcogenide system*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2009. **96**(4): p. 887-891.
44. Song, J.H., Y.G. Choi, and J. Heo, *Ge and GaK-edge EXAFS analyses on the structure of Ge-Ga-S-CsBr glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(5): p. 423-428.
45. Abragam, A., *Les principes du magnétisme nucléaire*. 1961: Presses universitaires de France.
46. Mackenzie, M.E.S.a.K.J.D., *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*. 2002.
47. Aitken, B.G., C.W. Ponader, and R.S. Quimby, *Clustering of rare earths in GeAs sulfide glass*. Comptes Rendus Chimie, 2002. **5**(12): p. 865-872.
48. Le Caer, G., B. Bureau, and D. Massiot, *An extension of the Czjzek model for the distributions of electric field gradients in disordered solids and an application to NMR spectra of Ga-71 in chalcogenide glasses*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2010. **22**(6): p. 17.
49. Mao, A.W., et al., *Structure and bonding characteristics of chalcogenide glasses in the system BaSe-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub>*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. **375**: p. 40-46.
50. Mao, A.W., et al., *Structure of Glasses in the Pseudobinary System Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub>: Violation of Chemical Order and 8-N Coordination Rule*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(51): p. 16594-16601.
51. Youngman, R.E. and B.G. Aitken, *Structure and properties of GeGaP sulfide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345**: p. 50-55.
52. Ledemi, Y., et al., *Ga-71 NMR in chalcogenide and chalcogen-halide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014. **383**: p. 216-221.
53. WebElements. *digallium trisulphide*. 2015; Available from: [https://www.webelements.com/compounds/gallium/digallium\\_trisulphide.html](https://www.webelements.com/compounds/gallium/digallium_trisulphide.html).
54. Moizan, V., *Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres de chalcogénures*. 2008, Université de Rennes 1.
55. Kittel, C., *Physique de l'état solide*. 1998: Dunod. 610.
56. R. Shuker, R.W.G., *Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials*. Physical Review Letters, 1970. **25**(4): p. 222-225.
57. Lucovsky, G., Deneufvi.Jp, and F.L. Galeener, *STUDY OF OPTIC MODES OF GE<sub>0.30</sub>SO<sub>0.70</sub> GLASS BY INFRARED AND RAMAN-SPECTROSCOPY*. Physical Review B, 1974. **9**(4): p. 1591-1597.

58. Sugai, S., *STOCHASTIC RANDOM NETWORK MODEL IN GE AND SI CHALCOGENIDE GLASSES*. Physical Review B, 1987. **35**(3): p. 1345-1361.
59. Pangavhane, S.D., et al., *Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry of erbium-doped Ga-Ge-Sb-S glasses*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2014. **28**(11): p. 1221-1232.
60. Guo, H.T., et al., *The third-order optical nonlinearities of Ge-Ga-Sb(In)-S chalcogenide glasses*. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(5): p. 765-770.
61. Liu, B., et al., *Raman spectra and XPS studies of phase changes in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films*. Chinese Physics, 2004. **13**(11): p. 1947-1950.
62. Wei, W.H., et al., *Transition threshold in GexSb<sub>10</sub>Se<sub>90-x</sub> glasses*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(11): p. 11.
63. Kavetsky, T.S., *Radiation-induced structural changes in chalcogenide glasses as revealed from Raman spectroscopy measurements*. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2013. **16**(1): p. 27-36.
64. Steudel, R., *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I*. 2003: p. 95.
65. Charpentier, F., et al., *Mid-IR luminescence of Dy<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> doped Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S(Se)(65) bulk glasses and fibers*. Materials Letters, 2013. **101**: p. 21-24.
66. White, S.N., *Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals*. Chemical Geology, 2009. **259**(3-4): p. 240-252.
67. Steudel, R., *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II*. 2004.
68. Higuchi, H., et al., *Local structures of Er<sup>3+</sup> containing Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass*. Physics and Chemistry of Glasses, 1999. **40**(3): p. 122-125.
69. Brown, I.D., *The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding*. Structure and Bonding in Crystals II 1981: p. 1-30.
70. Fabian, M., et al., *Reverse Monte Carlo modeling of the neutron and X-ray diffraction data for new chalcogenide Ge-Sb-S(Se)-Te glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013. **74**(10): p. 1355-1362.
71. Smektala, F., *Fibres optiques infrarouges en verres d'halogénures*. 1992, Université de Rennes 1.
72. Coulombier, Q., *Fibres microstructurées en verres de chalcogénures pour la génération de supercontinuum et le transport de puissance dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 μm*. 2010, Université de Rennes 1.
73. Jinguji, K., M. Horiguchi, and T. Manabe, *SPECTRAL LOSS MEASUREMENT SYSTEM FOR IR OPTICAL FIBERS*. Applied Optics, 1982. **21**(4): p. 571-572.
74. Hulst, H.C.V.D., *Light scattering by small particles*. Dover Publication inc., New York, 1981.



# **CHAPITRE 3 : LA SPECTROSCOPIE DES IONS DE TERRES RARES DANS LES VERRES DE CHALCOGENURE**

---



## SOMMAIRE

|          |                                                                                                                                                              |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                                                                                                                    | <b>89</b>  |
| <b>2</b> | <b>NIVEAUX D'ENERGIE DES IONS DE TERRES RARES .....</b>                                                                                                      | <b>89</b>  |
| 2.1      | LA CONFIGURATION ELECTRONIQUE .....                                                                                                                          | 89         |
| 2.2      | L'HAMILTONIEN DE L'ION LIBRE.....                                                                                                                            | 90         |
| 2.3      | LES PERTURBATIONS DU CHAMP CENTRAL.....                                                                                                                      | 91         |
| 2.3.1    | <i>Les niveaux d'énergie .....</i>                                                                                                                           | <i>91</i>  |
| 2.3.2    | <i>Les couplages .....</i>                                                                                                                                   | <i>92</i>  |
| 2.4      | LE CHAMP CRISTALLIN .....                                                                                                                                    | 92         |
| <b>3</b> | <b>LES TRANSITIONS DES IONS DE TERRES RARES DANS LES SOLIDES.....</b>                                                                                        | <b>93</b>  |
| 3.1      | LES REGLES DE SELECTION.....                                                                                                                                 | 93         |
| 3.2      | LES TRANSITIONS RADIATIVES.....                                                                                                                              | 94         |
| 3.2.1    | <i>L'absorption.....</i>                                                                                                                                     | <i>95</i>  |
| 3.2.2    | <i>L'émission spontanée .....</i>                                                                                                                            | <i>95</i>  |
| 3.2.3    | <i>L'émission stimulée .....</i>                                                                                                                             | <i>96</i>  |
| 3.3      | LES TRANSITIONS NON RADIATIVES.....                                                                                                                          | 97         |
| 3.3.1    | <i>La relaxation multiphonon .....</i>                                                                                                                       | <i>98</i>  |
| 3.3.2    | <i>Les transferts d'énergie.....</i>                                                                                                                         | <i>98</i>  |
| 3.4      | CONCLUSION .....                                                                                                                                             | 100        |
| <b>4</b> | <b>ANALYSES DES TRANSITIONS OPTIQUES.....</b>                                                                                                                | <b>100</b> |
| 4.1      | ANALYSE DE JUDD-OFELT.....                                                                                                                                   | 100        |
| 4.1.1    | <i>Principe.....</i>                                                                                                                                         | <i>100</i> |
| 4.1.2    | <i>Les transitions dipolaires électriques.....</i>                                                                                                           | <i>101</i> |
| 4.1.3    | <i>Les transitions dipolaires magnétiques.....</i>                                                                                                           | <i>102</i> |
| 4.1.4    | <i>Détermination des coefficients de Judd-Ofelt .....</i>                                                                                                    | <i>103</i> |
| 4.1.5    | <i>Calcul de temps de vie radiatif et des rapports de branchement.....</i>                                                                                   | <i>104</i> |
| 4.1.6    | <i>Conclusion .....</i>                                                                                                                                      | <i>104</i> |
| 4.2      | CALCUL DES SECTIONS EFFICACES .....                                                                                                                          | 105        |
| 4.2.1    | <i>Sections efficaces d'absorption .....</i>                                                                                                                 | <i>105</i> |
| 4.2.2    | <i>Sections efficaces d'émission.....</i>                                                                                                                    | <i>106</i> |
| <b>5</b> | <b>RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSE DE JUDD-OFELT APPLIQUEE AU ND<sup>3+</sup>, DY<sup>3+</sup> ET PR<sup>3+</sup> DANS DES<br/>MATRICES SULFURES.....</b> | <b>108</b> |
| 5.1      | MESURES EXPERIMENTALES.....                                                                                                                                  | 108        |
| 5.1.1    | <i>Spectre d'absorption .....</i>                                                                                                                            | <i>108</i> |

### CHAPITRE 3 : LA SPECTROSCOPIE DES IONS DE TERRES RARES DANS LES VERRES DE CHALCOGENURE

---

|       |                                                                                                |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.2 | <i>Spectre d'émission</i> .....                                                                | 111 |
| 5.1.3 | <i>Durées de vie</i> .....                                                                     | 115 |
| 5.2   | DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES DU NEODYME SUIVANT LA THEORIE DE JUDD-OFELT..... | 117 |
| 5.3   | DETERMINATION DES SECTIONS EFFICACES D'EMISSION DU NEODYME .....                               | 118 |
| 5.3.1 | <i>Méthode de Füchtbauer-Ladenburg</i> .....                                                   | 118 |
| 5.3.2 | <i>Méthode de McCumber</i> .....                                                               | 121 |
| 5.4   | ANALYSE DE JUDD-OFELT POUR LE DYSPROSIUM.....                                                  | 122 |
| 5.5   | ANALYSE DE JUDD-OFELT POUR LE PRASEODYME .....                                                 | 124 |
| 6     | <b>CONCLUSION</b> .....                                                                        | 127 |
|       | <b>RÉFÉRENCES</b> .....                                                                        | 129 |

## 1 Introduction

Les terres rares sont les éléments de la famille des lanthanides et forment une série de quinze éléments métalliques allant du lanthane ( $Z=57$ ) au lutécium ( $Z=71$ ) (Figure 45). Du fait de leurs propriétés chimiques voisines, l'yttrium et le scandium sont associés à des terres rares, ce qui porte leur nombre à 17. L'adjectif « rare » n'est pas représentatif de leur abondance sur Terre, puisqu'on les retrouve en quantité importante mais de façon diluée dans les minerais, le terme rare fait référence à leur extraction et leur séparation difficile. Néanmoins le plus abondant, le cérium, est plus répandu que le cuivre et le plus rare, le thulium, est quatre fois plus abondant que l'argent. Ces dernières années, l'augmentation constante de leurs applications dans les nouvelles technologies en font des éléments stratégiques pouvant faire l'objet de tensions internationales.

Numéro atomique : 6 C Symbole de l'élément  
 Principaux nombres d'oxydation : +2, +4 (le plus fréquent est en gras)  
 Masse atomique : 12,01  
 Électronégativité : 2,55  
 Nom : Carbone

(2s) : deux électrons célibataires  
(3p) : trois paires d'électrons

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18  
 (1s) (2s) (3s) (3p) (4s) (4p) (5s) (5p) (6s) (6p) (7s) (7p) (8s) (8p) (9s) (9p) (10s) (10p) (11s) (11p) (12s) (12p) (13s) (13p) (14s) (14p) (15s) (15p) (16s) (16p) (17s) (17p) (18s) (18p) (19s) (19p) (20s) (20p) (21s) (21p) (22s) (22p) (23s) (23p) (24s) (24p) (25s) (25p) (26s) (26p) (27s) (27p) (28s) (28p) (29s) (29p) (30s) (30p) (31s) (31p) (32s) (32p) (33s) (33p) (34s) (34p) (35s) (35p) (36s) (36p) (37s) (37p) (38s) (38p) (39s) (39p) (40s) (40p) (41s) (41p) (42s) (42p) (43s) (43p) (44s) (44p) (45s) (45p) (46s) (46p) (47s) (47p) (48s) (48p) (49s) (49p) (50s) (50p) (51s) (51p) (52s) (52p) (53s) (53p) (54s) (54p) (55s) (55p) (56s) (56p) (57s) (57p) (58s) (58p) (59s) (59p) (60s) (60p) (61s) (61p) (62s) (62p) (63s) (63p) (64s) (64p) (65s) (65p) (66s) (66p) (67s) (67p) (68s) (68p) (69s) (69p) (70s) (70p) (71s) (71p) (72s) (72p) (73s) (73p) (74s) (74p) (75s) (75p) (76s) (76p) (77s) (77p) (78s) (78p) (79s) (79p) (80s) (80p) (81s) (81p) (82s) (82p) (83s) (83p) (84s) (84p) (85s) (85p) (86s) (86p) (87s) (87p) (88s) (88p) (89s) (89p) (90s) (90p) (91s) (91p) (92s) (92p) (93s) (93p) (94s) (94p) (95s) (95p) (96s) (96p) (97s) (97p) (98s) (98p) (99s) (99p) (100s) (100p) (101s) (101p) (102s) (102p) (103s) (103p) (104s) (104p) (105s) (105p) (106s) (106p) (107s) (107p) (108s) (108p) (109s) (109p) (110s) (110p) (111s) (111p) (112s) (112p) (113s) (113p) (114s) (114p) (115s) (115p) (116s) (116p) (117s) (117p) (118s) (118p) (119s) (119p) (120s) (120p) (121s) (121p) (122s) (122p) (123s) (123p) (124s) (124p) (125s) (125p) (126s) (126p) (127s) (127p) (128s) (128p) (129s) (129p) (130s) (130p) (131s) (131p) (132s) (132p) (133s) (133p) (134s) (134p) (135s) (135p) (136s) (136p) (137s) (137p) (138s) (138p) (139s) (139p) (140s) (140p) (141s) (141p) (142s) (142p) (143s) (143p) (144s) (144p) (145s) (145p) (146s) (146p) (147s) (147p) (148s) (148p) (149s) (149p) (150s) (150p) (151s) (151p) (152s) (152p) (153s) (153p) (154s) (154p) (155s) (155p) (156s) (156p) (157s) (157p) (158s) (158p) (159s) (159p) (160s) (160p) (161s) (161p) (162s) (162p) (163s) (163p) (164s) (164p) (165s) (165p) (166s) (166p) (167s) (167p) (168s) (168p) (169s) (169p) (170s) (170p) (171s) (171p) (172s) (172p) (173s) (173p) (174s) (174p) (175s) (175p) (176s) (176p) (177s) (177p) (178s) (178p) (179s) (179p) (180s) (180p) (181s) (181p) (182s) (182p) (183s) (183p) (184s) (184p) (185s) (185p) (186s) (186p) (187s) (187p) (188s) (188p) (189s) (189p) (190s) (190p) (191s) (191p) (192s) (192p) (193s) (193p) (194s) (194p) (195s) (195p) (196s) (196p) (197s) (197p) (198s) (198p) (199s) (199p) (200s) (200p) (201s) (201p) (202s) (202p) (203s) (203p) (204s) (204p) (205s) (205p) (206s) (206p) (207s) (207p) (208s) (208p) (209s) (209p) (210s) (210p) (211s) (211p) (212s) (212p) (213s) (213p) (214s) (214p) (215s) (215p) (216s) (216p) (217s) (217p) (218s) (218p) (219s) (219p) (220s) (220p) (221s) (221p) (222s) (222p) (223s) (223p) (224s) (224p) (225s) (225p) (226s) (226p) (227s) (227p) (228s) (228p) (229s) (229p) (230s) (230p) (231s) (231p) (232s) (232p) (233s) (233p) (234s) (234p) (235s) (235p) (236s) (236p) (237s) (237p) (238s) (238p) (239s) (239p) (240s) (240p) (241s) (241p) (242s) (242p) (243s) (243p) (244s) (244p) (245s) (245p) (246s) (246p) (247s) (247p) (248s) (248p) (249s) (249p) (250s) (250p) (251s) (251p) (252s) (252p) (253s) (253p) (254s) (254p) (255s) (255p) (256s) (256p) (257s) (257p) (258s) (258p) (259s) (259p) (260s) (260p) (261s) (261p) (262s) (262p) (263s) (263p) (264s) (264p) (265s) (265p) (266s) (266p) (267s) (267p) (268s) (268p) (269s) (269p) (270s) (270p) (271s) (271p) (272s) (272p) (273s) (273p) (274s) (274p) (275s) (275p) (276s) (276p) (277s) (277p) (278s) (278p) (279s) (279p) (280s) (280p) (281s) (281p) (282s) (282p) (283s) (283p) (284s) (284p) (285s) (285p) (286s) (286p) (287s) (287p) (288s) (288p) (289s) (289p) (290s) (290p) (291s) (291p) (292s) (292p) (293s) (293p) (294s) (294p) (295s) (295p) (296s) (296p) (297s) (297p) (298s) (298p) (299s) (299p) (300s) (300p) (301s) (301p) (302s) (302p) (303s) (303p) (304s) (304p) (305s) (305p) (306s) (306p) (307s) (307p) (308s) (308p) (309s) (309p) (310s) (310p) (311s) (311p) (312s) (312p) (313s) (313p) (314s) (314p) (315s) (315p) (316s) (316p) (317s) (317p) (318s) (318p) (319s) (319p) (320s) (320p) (321s) (321p) (322s) (322p) (323s) (323p) (324s) (324p) (325s) (325p) (326s) (326p) (327s) (327p) (328s) (328p) (329s) (329p) (330s) (330p) (331s) (331p) (332s) (332p) (333s) (333p) (334s) (334p) (335s) (335p) (336s) (336p) (337s) (337p) (338s) (338p) (339s) (339p) (340s) (340p) (341s) (341p) (342s) (342p) (343s) (343p) (344s) (344p) (345s) (345p) (346s) (346p) (347s) (347p) (348s) (348p) (349s) (349p) (350s) (350p) (351s) (351p) (352s) (352p) (353s) (353p) (354s) (354p) (355s) (355p) (356s) (356p) (357s) (357p) (358s) (358p) (359s) (359p) (360s) (360p) (361s) (361p) (362s) (362p) (363s) (363p) (364s) (364p) (365s) (365p) (366s) (366p) (367s) (367p) (368s) (368p) (369s) (369p) (370s) (370p) (371s) (371p) (372s) (372p) (373s) (373p) (374s) (374p) (375s) (375p) (376s) (376p) (377s) (377p) (378s) (378p) (379s) (379p) (380s) (380p) (381s) (381p) (382s) (382p) (383s) (383p) (384s) (384p) (385s) (385p) (386s) (386p) (387s) (387p) (388s) (388p) (389s) (389p) (390s) (390p) (391s) (391p) (392s) (392p) (393s) (393p) (394s) (394p) (395s) (395p) (396s) (396p) (397s) (397p) (398s) (398p) (399s) (399p) (400s) (400p) (401s) (401p) (402s) (402p) (403s) (403p) (404s) (404p) (405s) (405p) (406s) (406p) (407s) (407p) (408s) (408p) (409s) (409p) (410s) (410p) (411s) (411p) (412s) (412p) (413s) (413p) (414s) (414p) (415s) (415p) (416s) (416p) (417s) (417p) (418s) (418p) (419s) (419p) (420s) (420p) (421s) (421p) (422s) (422p) (423s) (423p) (424s) (424p) (425s) (425p) (426s) (426p) (427s) (427p) (428s) (428p) (429s) (429p) (430s) (430p) (431s) (431p) (432s) (432p) (433s) (433p) (434s) (434p) (435s) (435p) (436s) (436p) (437s) (437p) (438s) (438p) (439s) (439p) (440s) (440p) (441s) (441p) (442s) (442p) (443s) (443p) (444s) (444p) (445s) (445p) (446s) (446p) (447s) (447p) (448s) (448p) (449s) (449p) (450s) (450p) (451s) (451p) (452s) (452p) (453s) (453p) (454s) (454p) (455s) (455p) (456s) (456p) (457s) (457p) (458s) (458p) (459s) (459p) (460s) (460p) (461s) (461p) (462s) (462p) (463s) (463p) (464s) (464p) (465s) (465p) (466s) (466p) (467s) (467p) (468s) (468p) (469s) (469p) (470s) (470p) (471s) (471p) (472s) (472p) (473s) (473p) (474s) (474p) (475s) (475p) (476s) (476p) (477s) (477p) (478s) (478p) (479s) (479p) (480s) (480p) (481s) (481p) (482s) (482p) (483s) (483p) (484s) (484p) (485s) (485p) (486s) (486p) (487s) (487p) (488s) (488p) (489s) (489p) (490s) (490p) (491s) (491p) (492s) (492p) (493s) (493p) (494s) (494p) (495s) (495p) (496s) (496p) (497s) (497p) (498s) (498p) (499s) (499p) (500s) (500p) (501s) (501p) (502s) (502p) (503s) (503p) (504s) (504p) (505s) (505p) (506s) (506p) (507s) (507p) (508s) (508p) (509s) (509p) (510s) (510p) (511s) (511p) (512s) (512p) (513s) (513p) (514s) (514p) (515s) (515p) (516s) (516p) (517s) (517p) (518s) (518p) (519s) (519p) (520s) (520p) (521s) (521p) (522s) (522p) (523s) (523p) (524s) (524p) (525s) (525p) (526s) (526p) (527s) (527p) (528s) (528p) (529s) (529p) (530s) (530p) (531s) (531p) (532s) (532p) (533s) (533p) (534s) (534p) (535s) (535p) (536s) (536p) (537s) (537p) (538s) (538p) (539s) (539p) (540s) (540p) (541s) (541p) (542s) (542p) (543s) (543p) (544s) (544p) (545s) (545p) (546s) (546p) (547s) (547p) (548s) (548p) (549s) (549p) (550s) (550p) (551s) (551p) (552s) (552p) (553s) (553p) (554s) (554p) (555s) (555p) (556s) (556p) (557s) (557p) (558s) (558p) (559s) (559p) (560s) (560p) (561s) (561p) (562s) (562p) (563s) (563p) (564s) (564p) (565s) (565p) (566s) (566p) (567s) (567p) (568s) (568p) (569s) (569p) (570s) (570p) (571s) (571p) (572s) (572p) (573s) (573p) (574s) (574p) (575s) (575p) (576s) (576p) (577s) (577p) (578s) (578p) (579s) (579p) (580s) (580p) (581s) (581p) (582s) (582p) (583s) (583p) (584s) (584p) (585s) (585p) (586s) (586p) (587s) (587p) (588s) (588p) (589s) (589p) (590s) (590p) (591s) (591p) (592s) (592p) (593s) (593p) (594s) (594p) (595s) (595p) (596s) (596p) (597s) (597p) (598s) (598p) (599s) (599p) (600s) (600p) (601s) (601p) (602s) (602p) (603s) (603p) (604s) (604p) (605s) (605p) (606s) (606p) (607s) (607p) (608s) (608p) (609s) (609p) (610s) (610p) (611s) (611p) (612s) (612p) (613s) (613p) (614s) (614p) (615s) (615p) (616s) (616p) (617s) (617p) (618s) (618p) (619s) (619p) (620s) (620p) (621s) (621p) (622s) (622p) (623s) (623p) (624s) (624p) (625s) (625p) (626s) (626p) (627s) (627p) (628s) (628p) (629s) (629p) (630s) (630p) (631s) (631p) (632s) (632p) (633s) (633p) (634s) (634p) (635s) (635p) (636s) (636p) (637s) (637p) (638s) (638p) (639s) (639p) (640s) (640p) (641s) (641p) (642s) (642p) (643s) (643p) (644s) (644p) (645s) (645p) (646s) (646p) (647s) (647p) (648s) (648p) (649s) (649p) (650s) (650p) (651s) (651p) (652s) (652p) (653s) (653p) (654s) (654p) (655s) (655p) (656s) (656p) (657s) (657p) (658s) (658p) (659s) (659p) (660s) (660p) (661s) (661p) (662s) (662p) (663s) (663p) (664s) (664p) (665s) (665p) (666s) (666p) (667s) (667p) (668s) (668p) (669s) (669p) (670s) (670p) (671s) (671p) (672s) (672p) (673s) (673p) (674s) (674p) (675s) (675p) (676s) (676p) (677s) (677p) (678s) (678p) (679s) (679p) (680s) (680p) (681s) (681p) (682s) (682p) (683s) (683p) (684s) (684p) (685s) (685p) (686s) (686p) (687s) (687p) (688s) (688p) (689s) (689p) (690s) (690p) (691s) (691p) (692s) (692p) (693s) (693p) (694s) (694p) (695s) (695p) (696s) (696p) (697s) (697p) (698s) (698p) (699s) (699p) (700s) (700p) (701s) (701p) (702s) (702p) (703s) (703p) (704s) (704p) (705s) (705p) (706s) (706p) (707s) (707p) (708s) (708p) (709s) (709p) (710s) (710p) (711s) (711p) (712s) (712p) (713s) (713p) (714s) (714p) (715s) (715p) (716s) (716p) (717s) (717p) (718s) (718p) (719s) (719p) (720s) (720p) (721s) (721p) (722s) (722p) (723s) (723p) (724s) (724p) (725s) (725p) (726s) (726p) (727s) (727p) (728s) (728p) (729s) (729p) (730s) (730p) (731s) (731p) (732s) (732p) (733s) (733p) (734s) (734p) (735s) (735p) (736s) (736p) (737s) (737p) (738s) (738p) (739s) (739p) (740s) (740p) (741s) (741p) (742s) (742p) (743s) (743p) (744s) (744p) (745s) (745p) (746s) (746p) (747s) (747p) (748s) (748p) (749s) (749p) (750s) (750p) (751s) (751p) (752s) (752p) (753s) (753p) (754s) (754p) (755s) (755p) (756s) (756p) (757s) (757p) (758s) (758p) (759s) (759p) (760s) (760p) (761s) (761p) (762s) (762p) (763s) (763p) (764s) (764p) (765s) (765p) (766s) (766p) (767s) (767p) (768s) (768p) (769s) (769p) (770s) (770p) (771s) (771p) (772s) (772p) (773s) (773p) (774s) (774p) (775s) (775p) (776s) (776p) (777s) (777p) (778s) (778p) (779s) (779p) (780s) (780p) (781s) (781p) (782s) (782p) (783s) (783p) (784s) (784p) (785s) (785p) (786s) (786p) (787s) (787p) (788s) (788p) (789s) (789p) (790s) (790p) (791s) (791p) (792s) (792p) (793s) (793p) (794s) (794p) (795s) (795p) (796s) (796p) (797s) (797p) (798s) (798p) (799s) (799p) (800s) (800p) (801s) (801p) (802s) (802p) (803s) (803p) (804s) (804p) (805s) (805p) (806s) (806p) (807s) (807p) (808s) (808p) (809s) (809p) (810s) (810p) (811s) (811p) (812s) (812p) (813s) (813p) (814s) (814p) (815s) (815p) (816s) (816p) (817s) (817p) (818s) (818p) (819s) (819p) (820s) (820p) (821s) (821p) (822s) (822p) (823s) (823p) (824s) (824p) (825s) (825p) (826s) (826p) (827s) (827p) (828s) (828p) (829s) (829p) (830s) (830p) (831s) (831p) (832s) (832p) (833s) (833p) (834s) (834p) (835s) (835p) (836s) (836p) (837s) (837p) (838s) (838p) (839s) (839p) (840s) (840p) (841s) (841p) (842s) (842p) (843s) (843p) (844s) (844p) (845s) (845p) (846s) (846p) (847s) (847p) (848s) (848p) (849s) (849p) (850s) (850p) (851s) (851p) (852s) (852p) (853s) (853p) (854s) (854p) (855s) (855p) (856s) (856p) (857s) (857p) (858s) (858p) (859s) (859p) (860s) (860p) (861s) (861p) (862s) (862p) (863s) (863p) (864s) (864p) (865s) (865p) (866s) (866p) (867s) (867p) (868s) (868p) (869s) (869p) (870s) (870p) (871s) (871p) (872s) (872p) (873s) (873p) (874s) (874p) (875s) (875p) (876s) (876p) (877s) (877p) (878s) (878p) (879s) (879p) (880s) (880p) (881s) (881p) (882s) (882p) (883s) (883p) (884s) (884p) (885s) (885p) (886s) (886p) (887s) (887p) (888s) (888p) (889s) (889p) (890s) (890p) (891s) (891p) (892s) (892p) (893s) (893p) (894s) (894p) (895s) (895p) (896s) (896p) (897s) (897p) (898s) (898p) (899s) (899p) (900s) (900p) (901s) (901p) (902s) (902p) (903s) (903p) (904s) (904p) (905s) (905p) (906s) (906p) (907s) (907p) (908s) (908p) (909s) (909p) (910s) (910p) (911s) (911p) (912s) (912p) (913s) (913p) (914s) (914p) (915s) (915p) (916s) (916p) (917s) (917p) (918s) (918p) (919s) (919p) (920s) (920p) (921s) (921p) (922s) (922p) (923s) (923p) (924s) (924p) (925s) (925p) (926s) (926p) (927s) (927p) (928s) (928p) (929s) (929p) (930s) (930p) (931s) (931p) (932s) (932p) (933s) (933p) (934s) (934p) (935s) (935p) (936s) (936p) (937s) (937p) (938s) (938p) (939s) (939p) (940s) (940p) (941s) (941p) (942s) (942p) (943s) (943p) (944s) (944p) (945s) (945p) (946s) (946p) (947s) (947p) (948s) (948p) (949s) (949p) (950s) (950p) (951s) (951p) (952s) (952p) (953s) (953p) (954s) (954p) (955s) (955p) (956s) (956p) (957s) (957p) (958s) (958p) (959s) (959p) (960s) (960p) (961s) (961p) (962s) (962p) (963s) (963p) (964s) (964p) (965s) (965p) (966s) (966p) (967s) (967p) (968s) (968p) (969s) (969p) (970s) (970p) (971s) (971p) (972s) (972p) (973s) (973p) (974s) (974p) (975s) (975p) (976s) (976p) (977s) (977p) (978s) (978p) (979s) (979p) (980s) (980p) (981s) (981p) (982s) (982p) (983s) (983p) (984s) (984p) (985s) (985p) (986s) (986p) (987s) (987p) (988s) (988p) (989s) (989p) (990s) (990p) (991s) (

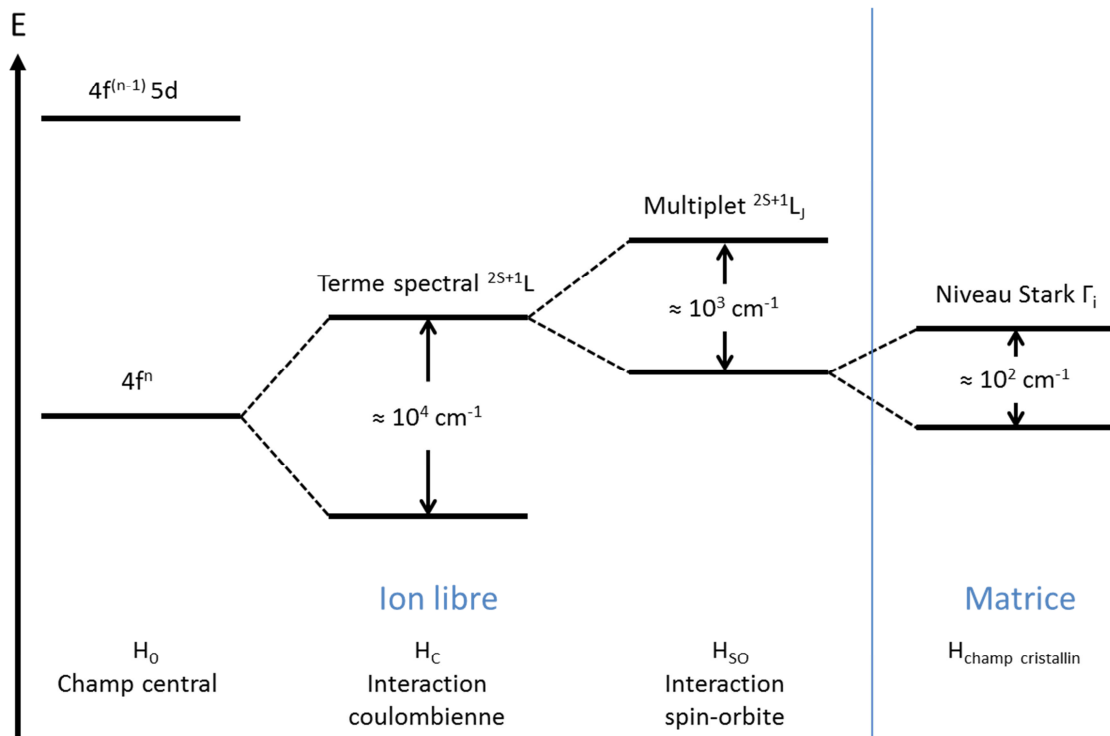
La principale caractéristique des ions de terres rares réside dans la faible expansion radiale de leurs orbitales 4f liée à un phénomène de contraction de ces orbitales. De ce fait, le rayon ionique diminue lorsque le nombre d'électrons (ainsi que la masse atomique) augmente. Elles sont placées au cœur du nuage électronique et protégées par les couches 5s et 5p. Ainsi, la sous-couche 4f est peu perturbée par l'environnement chimique de l'ion et les transitions intraconfigurationnelles 4f varient peu en fonction de la matrice hôte.

## 2.2 L'Hamiltonien de l'ion libre

Les niveaux d'énergie électroniques possibles de l'ion libre correspondent aux énergies associées aux fonctions propres de l'opérateur  $\hat{H}$ , l'Hamiltonien. Ils sont déterminés par la résolution de l'équation de Schrödinger (Eq. 3.1) :

$$\hat{H} \cdot |\Psi\rangle = E \cdot |\Psi\rangle \quad 3.1$$

L'Hamiltonien décrit les différentes interactions permettant d'établir les niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice. Ces contributions sont décrites dans la Figure 46, et provoquent des levées de dégénérescence successives de la configuration 4f, aboutissant à l'établissement des termes spectraux, multiplets et niveaux Stark.



**Figure 46: Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare dus aux différents termes de l'Hamiltonien**

L'Hamiltonien total, représentant les différentes interactions vues par les électrons de l'ion de terre rare dans la matrice, est la somme de l'Hamiltonien de l'ion libre regroupant le terme de champ

central, de l'interaction coulombienne de répulsion électron-électron et de l'interaction spin-orbite, et de l'Hamiltonien d'interaction avec le champ électrostatique dû à l'environnement cristallin (Eq. 3.2) :

$$\hat{H} = \hat{H}_{ion\ libre} + \hat{H}_{champ\ cristallin} \quad 3.2$$

Avec donc:

$$\hat{H}_{ion\ libre} = \hat{H}_{champ\ central} + \hat{H}_c + \hat{H}_{so} \quad 3.3$$

Dans l'équation 3.3 le premier terme décrit les énergies cinétiques des N électrons et l'interaction électron-noyau, ce qui distingue la configuration 4f de la configuration 5d.

$$\hat{H}_{champ\ central} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad 3.4$$

Le second terme, Hamiltonien électrostatique correctif, représente les répulsions coulombiennes entre électrons, ce qui provoque une levée de la dégénérescence de la configuration 4f en termes spectraux ( $^{2S+1}L$ ) :

$$\hat{H}_c = \sum_{i,j(i>j)}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 3.5$$

Le troisième et dernier terme, Hamiltonien de couplage spin-orbite, est lié à l'interaction spin-orbite entre le moment angulaire de spin et le moment angulaire orbital (Eq. 3.5). Cette interaction autorise un couplage entre les différents niveaux LS et fait apparaître le moment cinétique total J. Cette levée de dégénérescence est à l'origine de l'apparition de multiplets à partir d'un terme spectral ( $^{2S+1}L_J$ )

$$\hat{H}_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i l_i) \quad 3.6$$

Cette levée de dégénérescence fait apparaître les nombres quantiques S, L et J correspondant au moment cinétique propre, au moment cinétique orbital et au moment cinétique total avec :

$$S = \sum m_s \quad |L - S| \leq J \leq L + S \quad L = \sum m_l$$

Les nombres quantiques S, L et J permettent de définir des termes spectroscopiques, chacun caractérisant un état électronique.

### 2.3 Les perturbations du champ central

#### 2.3.1 Les niveaux d'énergie

Si l'on prend le cas du néodyme, sa configuration électronique est [Xe] 4f<sup>4</sup> 6s<sup>2</sup>, donc l'ion Nd<sup>3+</sup>, privé de trois électrons, possède une configuration électronique de la forme [Xe] 4f<sup>3</sup>, donc n=3. Pour une

sous-couche f ( $l=3$ ),  $m_l$  peut prendre des valeurs entières comprises entre +3 et -3. On se retrouve avec 3 électrons célibataires avec chacun un moment de spin  $m_s=1/2$ .

On peut maintenant calculer le terme spectroscopique fondamental.

$$S = \sum m_s = 3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \text{ donc } 2S+1=4$$

$$L = \sum m_l = 3 + 2 + 1 + 0 = 6 \text{ donc un terme fondamental nomenclaturé I}$$

Pour une sous-couche moins qu'à demi-remplie  $J = |L - S| = \left|6 - \frac{3}{2}\right| = \frac{9}{2}$ , le terme spectroscopique fondamental du néodyme est donc  $^4I_{9/2}$ .

### 2.3.2 Les couplages

Différents modèles pour décrire les niveaux d'énergie existent en fonction de la taille du noyau. Il y a tout d'abord le couplage pur ou de Russell Saunders, qui implique que les forces électrostatiques entre électrons soient beaucoup plus fortes que les interactions électrons-noyaux. Le couplage spin-orbite entraîne un éclatement de chaque terme spectroscopique en multiplets notés  $^{2S+1}L_J$ . Ceci arrive pour des atomes légers (typiquement les séries jusqu'à 3d). Pour les atomes lourds (typiquement les séries 4d, 5d), on se retrouve avec une domination des interactions électrons-noyaux liée à la charge du noyau qui crée un champ si important que le couplage spin-orbite se trouve largement supérieur aux forces électrostatiques (couplage j-j). Entre ces deux cas, il existe un couplage intermédiaire (ce qui est le cas des ions de terres rares), avec une interaction spin-orbite de même ordre de grandeur que les interactions électrostatiques ce qui peut s'interpréter comme un mélange d'états ayant la même valeur de J. Les états propres des niveaux d'énergie s'en retrouvent légèrement modifiés par rapport au cas de Russels Saunders et peuvent se décomposer linéairement sur la base des états de Russell Saunders (Eq. 3.7):

$$|4f^n \alpha [SL] J\rangle = \sum_{\alpha' S' L'} C(\alpha' S' L') |4f^n \alpha' [S' L']\rangle \quad 3.7$$

Les coefficients  $C(\alpha' S' L')$  sont tabulés et accessibles dans la littérature [1]. Ils sont déterminés par diagonalisation de la matrice d'énergie de l'Hamiltonien de l'ion libre et par ajustement des niveaux d'énergie calculés aux niveaux mesurés expérimentalement.

## 2.4 Le champ cristallin

Lors de l'insertion de l'ion de terre rare dans une matrice hôte, les niveaux électroniques vont subir une dernière perturbation liée au champ cristallin. Elle décrit l'influence du champ électrique créé par les charges qui entourent la terre rare. Le champ cristallin environnant va influencer la position des niveaux d'énergie et ce champ est fonction du potentiel électrostatique créée par les ligands. Cependant dans le cas des terres rares, comme les orbitales 5s et 5p ont tendance à écranter les orbitales 4f, l'influence du champ cristallin reste relativement faible et peut être considérée comme une

perturbation de l'Hamiltonien de l'ion libre. Le champ électrique provoque, à cet endroit, une levée de la dégénérescence du niveau en niveaux Stark (Figure 46). Dans un cristal, l'environnement de l'ion de terre rare présente une symétrie bien définie. La levée de dégénérescence d'un multiplet  $^{2S+1}L_J$  donné dépendra de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion de terre rare. Dans le cas des matrices vitreuses, le terme champ cristallin demeure employé bien que mal approprié et il est généralement admis que l'ion entouré de ses ligands se trouve dans une symétrie très basse [2, 3]. Ceci implique une levée totale de la dégénérescence en  $2J+1$  niveaux Stark dans le cas d'ions comptant un nombre pair d'électrons, et en  $J+1/2$  pour les ions comptant un nombre impair d'électrons avec une levée partielle de la dégénérescence en doublet pour chaque niveaux Stark, comme le  $Nd^{3+}$  ([Xe]  $4f^3$ ).

### 3 Les transitions des ions de terres rares dans les solides

La luminescence dans les ions de terres rares provient des transitions de nature dipolaire électriques et magnétiques au sein de la couche 4f. Il existe aussi des transitions quadripolaires électriques et magnétiques mais celles-ci sont négligeables par rapport aux transitions dipolaires. Ces transitions électroniques sont de nature radiative ou non radiative suivant les énergies de réseau de la matrice hôte. Les transitions radiatives obéissent à des règles de sélection qui vont être discutées à présent.

#### 3.1 Les règles de sélection

Lorsqu'un ion de terre rare est porté dans un état excité, il apparait des transitions de type dipolaire électrique ou dipolaire magnétique [4]. Les transitions dipolaires électriques ont lieu entre deux niveaux si elles respectent les règles de Laporte, à savoir :

$$\Delta l = \pm 1, |\Delta l| \leq 2l$$

$$\Delta S = 0$$

Les transitions intra-configurationnelles 4f sont donc interdites. Néanmoins, le champ cristallin induit un mélange partiel des configurations 4f et 5d : ces transitions deviennent, dans une certaine mesure, possibles. On parle alors de transitions dipolaires électriques forcées, qui ne sont autorisées que lorsque :

$$|\Delta J| \leq 2l$$

Ce phénomène est d'autant plus important que la symétrie est basse, ce qui est le cas des verres.

Quant aux transitions dipolaires magnétiques, elles sont autorisées entre deux niveaux de même parité, mais doivent donc respecter les trois règles de sélection suivantes :

$$\Delta l = \Delta L = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta J| = 0 \pm 1$$

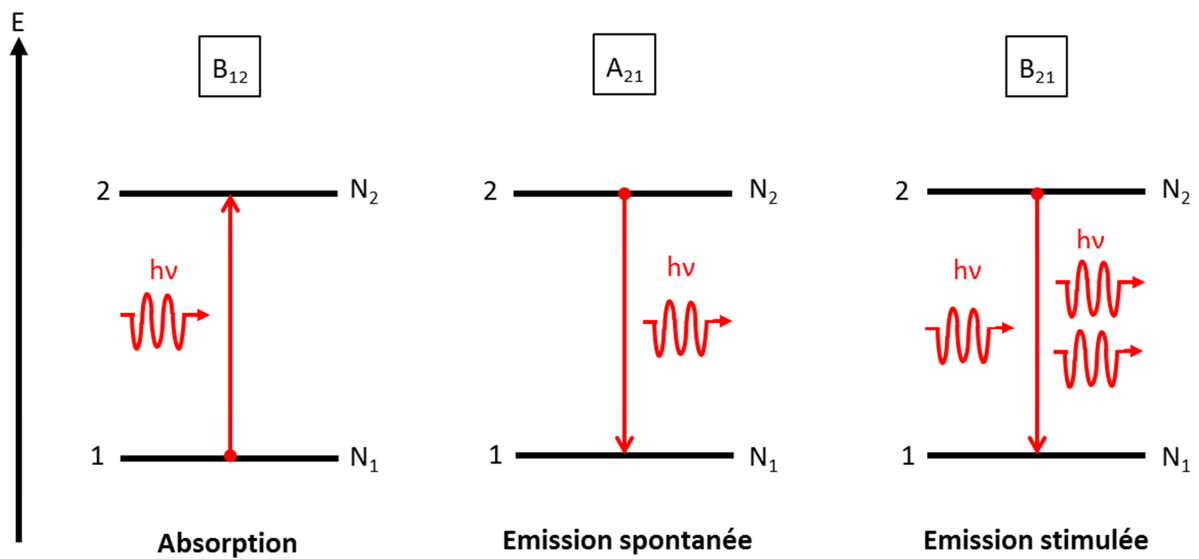
Les transitions dipolaires magnétiques sont moins probables que les transitions dipolaires électriques et sont donc nettement moins intenses. Ces deux types de transitions sont observables dans les

verres et les différents processus mettant en jeu des transitions radiatives vont être à présent discutés.

### 3.2 Les transitions radiatives

Il existe deux types de transitions électroniques entre les niveaux d'énergie : les transitions radiatives, qui impliquent l'absorption ou l'émission, et les transitions non radiatives.

On dénombre trois types de transitions radiatives : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée (Figure 47).



**Figure 47: Différentes transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie**

Lors de l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  par l'ion de terre rare, celui-ci se retrouve dans un état excité. La constante de proportionnalité, notée  $B_{12}$ , est le coefficient d'absorption stimulée d'Einstein souvent dénommé probabilité d'absorption car simplement relié à celle-ci par la densité d'énergie du rayonnement à la fréquence  $\nu$ .

Pour une émission spontanée, l'ion se trouve dans un état excité et peut alors se désexciter de manière spontanée en émettant un photon d'énergie  $h\nu$  dans une direction aléatoire avec une phase quelconque, caractérisé par un temps de vie radiatif  $\tau_{rad}$  du niveau excité. Le coefficient d'émission spontanée est notée  $A_{21}$  et exprime la probabilité de transition par atome et par unité de temps.

L'émission stimulée intervient lorsqu'un ion de terre rare est dans un niveau excité au départ et qu'un autre photon de même énergie se présente. Il peut alors se désexciter en émettant un photon ayant exactement les mêmes caractéristiques (fréquence, phase, direction et polarisation) que le photon incident, ce qui est représenté par le coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée  $B_{21}$ .

Ces trois mécanismes d'interactions radiatives sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### 3.2.1 L'absorption

Le phénomène d'absorption intervient lorsqu'un ion, alors dans un état énergétique  $E_1$ , est porté dans un état excité  $E_2$  par l'absorption d'un photon incident d'énergie  $h\nu$ . Ce phénomène n'apparaît que lorsque l'énergie entre les deux niveaux  $\Delta E$  soit égale à l'énergie apportée par le photon, soit  $\Delta E = h\nu$ . La capacité intrinsèque d'un ion à absorber une longueur d'onde est caractérisée par la section efficace d'absorption de l'ion pour la matrice hôte donnée,  $\sigma_{12}$ . La probabilité d'absorption  $W_{12}$  (en  $s^{-1}$ ) est reliée à la section efficace d'absorption  $\sigma_a$  (en  $cm^2$ ) par la relation suivante :

$$W_{12}(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{I(\nu)}{h\nu} \quad 3.8$$

Où  $I$  (en  $W.cm^{-2}$ ) représente l'intensité incidente du rayonnement à la fréquence  $\nu$ .

Si l'on considère que l'absorption se fait à partir de l'état fondamental de l'ion de terre rare, la section efficace d'absorption se déduit directement du coefficient d'absorption  $\alpha$  par la relation (Eq. 3.9) :

$$\alpha(\lambda) = N \cdot \sigma_{12}(\lambda) \quad 3.9$$

Où  $\sigma_{12}$ , noté plus simplement  $\sigma_a$ , est la section efficace d'absorption d'un niveau donné vers un niveau supérieur (en  $cm^2$ ) et  $N$  est le nombre d'ions de terres rares par unité de volume (en  $cm^{-3}$ )

La détermination expérimentale des sections efficaces d'absorption, grâce au spectre de transmission  $T(\lambda)$  est basée sur l'intensité transmise lorsqu'un faisceau de longueur d'onde  $\lambda_a$  a traversé un milieu absorbant d'épaisseur  $l$  (en cm) (Eq. 3.10) :

$$I(\lambda_a) = I_0(\lambda_a) e^{-\sigma_a N l} = I_0(\lambda_a) e^{-\alpha(\lambda_a) l} \quad 3.10$$

Avec  $I_0$  l'intensité du faisceau lumineux incident et  $\alpha$  le coefficient d'absorption, exprimé en  $cm^{-1}$  et déterminé expérimentalement par mesure de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde (Eq. 3.11) :

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda_a)}{I_0(\lambda_a)} = e^{-\alpha l} \quad 3.11$$

Ainsi, il est possible de remonter, par le calcul, à la section efficace d'absorption expérimentale du niveau fondamental (voir paragraphe 4.2.1).

### 3.2.2 L'émission spontanée

Le phénomène d'émission spontanée est un processus dans lequel un ion dans l'état excité passe à un état d'énergie inférieur par l'émission d'un photon. Un ion à l'état excité cherche naturellement à se stabiliser *in fine* par un retour à sa configuration d'énergie fondamentale. Avant de subir cette désexcitation, l'ion excité va rester pendant un temps très court à son état excité. C'est ce que l'on appelle la durée de vie du niveau d'énergie concerné, notée  $\tau_{rad}$ .

Si l'on considère deux niveaux 1 et 2, la population du niveau 2 correspondant à l'état excité de plus haute énergie varie donc de la quantité  $dN_2$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  suivant la loi (Eq. 3.12) :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad 3.12$$

En intégrant l'équation différentielle, on obtient :

$$N_2 = N_2^0 e^{-A_{21}t} \quad 3.13$$

Cette dernière équation permet de relier la probabilité d'émission spontanée  $A_{21}$  comme étant l'inverse de la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  d'un niveau 2 dans un système à deux niveaux.

Les transitions spontanées peuvent avoir lieu à partir du niveau d'énergie le plus haut vers différents niveaux d'énergie inférieurs. Ainsi, chacune de ces transitions est caractérisée par son coefficient  $A_{jj'}$ , la probabilité d'émission spontanée par unité de temps du niveau J vers le niveau J' ( $E_J > E_{J'}$ ). De ce fait, la probabilité totale de désexcitation est la somme de toutes ces probabilités et la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  du niveau J s'écrit donc (Eq 3.14) :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{j'} A_{jj'}} = A_j \quad 3.14$$

Le rapport de branchement  $\beta_{jj'}$  est défini pour une transition d'un niveau J vers un niveau J' par la relation (Eq 3.15) :

$$\beta_{jj'} = \frac{A_{jj'}}{\sum_{j'} A_{jj'}} = \tau_{rad}(j) \cdot A_{jj'} \quad 3.15$$

Ce rapport de branchement représente la proportion de désexcitation de l'ion dans l'état J vers l'état J' par rapport à la somme des désexcitations vers les niveaux inférieurs. Il s'exprime usuellement en pourcentage. On a donc la somme de rapport de branchements qui doit être égale à 1. Ces durées de vies radiatives et rapports de branchements des différents niveaux excités d'un ion de terre rare peuvent être calculés grâce à la théorie de Judd-Ofelt, ce qui va être détaillé dans le paragraphe 4.1.

Il faut noter que la durée de vie radiative est différente de la durée de vie réelle du niveau d'énergie considéré. Le temps de fluorescence représente aussi les phénomènes de désexcitations non radiatifs (Eq. 3.16) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad 3.16$$

### 3.2.3 L'émission stimulée

Le phénomène d'émission est à la base du principe d'amplification optique et de l'effet laser. Il intervient lorsqu'un photon incident d'énergie  $\Delta E = h\nu$  interagit avec un ion à l'état excité, provoquant

une désexcitation de la part de cet ion vers un niveau d'énergie inférieure. Cette désexcitation se fait par l'émission d'un photon, appelé photon stimulé, identique en tout point au photon incident, dont l'énergie s'ajoute donc à celle de l'onde incidente. La probabilité d'émission stimulée  $W_{21}$  (en  $s^{-1}$ ) peut s'exprimer, tout comme dans le cas de l'absorption, en considérant la section efficace d'émission  $\sigma_e$  (en  $cm^2$ ) et  $I(\nu)$  qui représente l'intensité du faisceau incident (Eq. 3.17):

$$W_{12}(\nu) = \sigma_e(\nu) \frac{I(\nu)}{h\nu} \quad 3.17$$

Contrairement aux sections efficaces d'absorption, qui sont calculables à partir des spectres d'absorption, les sections efficaces d'émissions ne sont pas calculables directement à partir des spectres d'émissions. Deux méthodes principales permettent de déterminer les sections efficaces d'émissions [1] (cf paragraphe 4.2.2) :

- La méthode de McCumber
- La méthode de Füchtbauer-Ladenburg

### 3.3 Les transitions non radiatives

Lorsqu'un ion de terre rare est excité, il va chercher à se désexciter en engendrant généralement une transition radiative. Comme vu précédemment, il peut aussi se désexciter à l'aide de mécanismes non radiatifs comme la relaxation multiphononique ou les transferts d'énergie. La probabilité de désexcitation totale  $W_T$  (en  $s^{-1}$ ) d'un ion de terre rare de l'état  $J$  à l'état  $J'$  est donnée par la somme des probabilités de relaxation radiative  $A_{JJ'}$  et non radiative  $W_{nr}$  (Eq. 3.18) :

$$W_T = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{nr} = \frac{1}{\tau_{fluor}} \quad 3.18$$

Avec  $\tau_{fluor}$  (en s) représentant la durée de vie expérimentale de l'état excité.

Le rendement quantique du niveau émetteur, qui correspond au temps de vie de fluorescence, est défini comme étant le rapport entre la probabilité de désexcitation radiative de ce niveau et la probabilité de désexcitation totale. Il représente la proportion de luminescence radiative (Eq. 3.19) :

$$\eta = \frac{\sum_{J'} A_{JJ'}}{W_T} = \frac{\tau_{fluor}}{\tau_{rad}} \quad 3.19$$

Lors des transitions non radiatives, l'énergie provenant de la désexcitation de l'ion de terre rare peut être récupérée par la matrice ou un ion voisin, correspondant à deux catégories :

- La relaxation multiphonon, qui correspond à une interaction entre l'ion et la matrice, donnant lieu à un couplage électrons-phonons, indépendamment de la concentration en terre rare.
- Les transferts d'énergie de type dipôle-dipôle entre ions de terres rares voisins ou vers les centres pièges.

### 3.3.1 La relaxation multiphonon

Les transferts d'énergie de type dipôle-dipôle sont faibles pour une faible concentration en terres rares. Dans ce cas, la probabilité de désexcitation non radiative correspond à la probabilité de relaxation multiphonon. Plus précisément, la relaxation multiphonon correspond à une désexcitation non radiative d'un niveau excité vers le niveau le plus proche. L'énergie maximale  $\hbar\omega_{max}$  que peut prendre un phonon dans une matrice hôte donnée est connue grâce à la spectroscopie Raman (cf chapitre 2 paragraphe 5.3). L'écart d'énergie entre les deux niveaux 1 et 2 détermine le nombre de phonons  $p$  nécessaires pour obtenir la même énergie  $\Delta E$  que la transition radiative du niveau 2 vers le niveau 1 ( $p = \Delta E / \hbar\omega_{max}$ ). Cette transition non radiative est caractérisée par la probabilité de relaxation multiphonon  $W_{mp}$  ( $s^{-1}$ ) et décrite par la loi exponentielle suivante appelée couramment la « loi du gap » (Eq. 3.20) : [5]

$$W_{mp}(T, \Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \cdot \left( \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right)^p \quad 3.20$$

Où  $C$  (en  $s^{-1}$ ) et  $\alpha$  (en  $cm$ ) sont des constantes caractéristiques de la matrice hôte et indépendantes de l'ion de terres rares considéré et des niveaux électroniques mis en jeu. Ces constantes sont déterminées par comparaison des valeurs de durées de vie radiative et expérimentale pour une même matrice en fonction de l'écart entre les niveaux d'énergie [6].

Ainsi, la probabilité  $W_{mp}$  est d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau est élevée ou que les niveaux 1 et 2 soient proches en énergie. On considère même que lorsque le nombre de phonons  $p$  nécessaires à la transition est supérieur à 5, la transition non radiative n'entre pas en compétition avec l'émission radiative (Tableau 12)

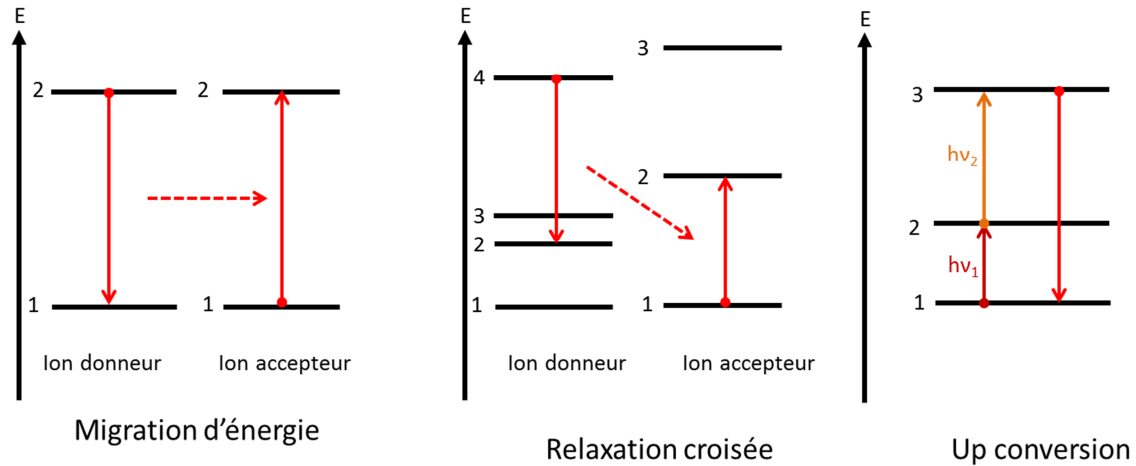
**Tableau 12: Energies de phonons pour différentes matrices**

| Matrice              | Energie de phonon ( $cm^{-1}$ ) |
|----------------------|---------------------------------|
| <b>Bromures</b>      | 140 à 175                       |
| <b>Chlorures</b>     | 200 à 260                       |
| <b>Chalcogénures</b> | 250 à 350                       |
| <b>Fluorures</b>     | 350 à 560                       |
| <b>Oxydes</b>        | 800 à 1100                      |

### 3.3.2 Les transferts d'énergie

Les transferts d'énergie sont des mécanismes d'interactions entre ions voisins et sont fonction de la distance inter-ionique. Ils commencent à intervenir pour des distances de l'ordre de quelques nanomètres. Cette dernière diminue lorsque la concentration en terres rares augmente. Lors de ces processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un ion accepteur conduisant à différents mécanismes comme le transfert d'énergie résonant ou le transfert d'énergie assisté par phonons. D'autres processus permettent d'atteindre des énergies supérieures au pompage optique

correspondant à l'absorption du photon incident, notamment les phénomènes d'« up-conversion ». Les transferts successifs ont une chance de rencontrer un centre piègeur, comme la liaison S-H par exemple, de façon à dissiper l'énergie de façon non radiative ce qui atténue fortement la luminescence [7] (Figure 48).



**Figure 48 : Différents processus de transfert d'énergie**

➤ Transfert d'énergie résonant

Dans le cas de transfert d'énergie résonants, on considère deux ions voisins. L'ion donneur, dans l'état excité, va se désexciter vers un niveau inférieur et donc libérer de l'énergie. L'ion accepteur va alors absorber cette énergie et passer dans l'un de ses niveaux excités.

Les transferts d'énergie assistés par phonons ont lieu dans les cas où l'énergie entre les niveaux concernés n'est pas exactement identique. Ainsi, un ou plusieurs phonons peuvent être absorbés ou émis par la matrice afin de faciliter ce transfert d'énergie. Ces processus se retrouvent notamment dans des cas de conversion de fréquence.

➤ Relaxation croisée

La relaxation croisée intervient lorsqu'un ion à l'état excité se désexcite vers un autre niveau excité d'énergie plus faible. L'ion accepteur peut se trouver à l'état fondamental comme dans un état excité. Ce phénomène est généralement rencontré dans des cas de co-dopages, mais peut également se rencontrer dans des cas de dopage avec des ions de même nature. On parle alors d'auto-extinction. Dans les fibres également, des phénomènes de réabsorption sont plus que probables pour une émission mettant en jeu le niveau fondamental.

➤ Processus d'« up-conversion »

Le processus d'« up-conversion » intervient lorsque les deux ions sont, au départ, dans un état excité. L'ion donneur va se désexciter et générer un photon qui va être absorbé par l'ion absorbeur. Celui-ci va passer d'un état excité 2 à un état excité 3 (Figure 48) avant de se désexciter en émettant un photon à une longueur d'onde plus courte que celle du pompage optique. On rencontre principalement

deux types d'« up-conversion » : l'absorption séquentielle à deux photons et l'addition de photons par transfert d'énergie.

Dans l'absorption séquentielle de deux photons, un état réservoir est peuplé par un premier photon puis un second photon d'énergie différente va alimenter le niveau supérieur par absorption dans l'état excité intermédiaire. Cette absorption peut mettre en jeu deux photons de même énergie ou bien d'énergies différentes [8].

L'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) est un processus se produisant lorsque deux ions sont assez proches l'un de l'autre, notamment dans des matrices fortement concentrées en ions de terres rares ou en présence d'agrégats. Premièrement, deux ions voisins se retrouvent dans un état excité intermédiaire. Deuxièmement, l'ion donneur va, en se désexcitant, transférer son énergie à l'ion accepteur qui va se retrouver dans un état excité supérieur. L'APTE est un processus parfois assisté par des phonons [7].

### 3.4 Conclusion

L'incorporation des ions de terres rares dans des matrices hôtes implique des interactions entre l'ion et la matrice provoquant un éclatement des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare. Ainsi, apparaissent différents types de transitions, radiatives ou non, conduisant à des phénomènes tels que l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée pour les transitions radiatives. La relaxation multiphonon ainsi que les transferts d'énergie peuvent intervenir pour les transitions non radiatives. L'absorption est caractérisée par la section efficace d'absorption  $\sigma_a$ , tandis que les propriétés d'émission sont caractérisées par les temps de vie de fluorescence et radiatif, les rapports de branchement et les sections efficaces d'émission  $\sigma_e$ . Les méthodes permettant le calcul de ces différentes grandeurs sont détaillées dans le paragraphe suivant.

## 4 Analyses des transitions optiques

Pour prévoir la luminescence de l'ion de terre rare, il est nécessaire de connaître les paramètres spectroscopiques caractéristiques pour un couple matrice/ion de terre rare. En utilisant les spectres d'absorption et d'émission, il est possible de déterminer par calcul les durées de vies radiatives des différents niveaux émetteurs ainsi que les rapports de branchements grâce à l'analyse de Judd-Ofelt. Les sections efficaces d'émissions, calculées à partir des méthodes de Füchtbauer-Ladenburg et McCumber, permettent de quantifier l'efficacité de l'émission d'un ion de terre rare dans une matrice donnée.

### 4.1 Analyse de Judd-Ofelt

#### 4.1.1 Principe

L'analyse de Judd-Ofelt a été mise au point séparément par Judd et Ofelt en 1962 [9-11] pour déterminer les probabilités de transitions radiatives des ions de terres rares dans une matrice à partir de la spectroscopie d'absorption du matériau, et ce par l'intermédiaire des coefficients de Judd-Ofelt

( $\Omega_t$  avec  $t=2,4$  et  $6$ ). Ces paramètres reflètent l'influence de la matrice hôte sur l'ion de terre rare, comme l'interaction du champ des ligands ou encore la structure locale autour de l'ion de terre rare.

La théorie de Judd-Ofelt a pour but de déterminer la force de transition dipolaire électrique théoriquement interdite ( $S^{DE}$ ) entre deux multiplets de la bande 4f. La probabilité d'émission spontanée s'exprime en fonction des éléments de matrice des différents processus de transition dipolaires électriques et magnétiques. Il est ainsi possible de calculer la probabilité d'émission spontanée  $A_{JJ'}$  entre deux niveaux  $J$  et  $J'$  (Eq 3.21).

Finalement, ces calculs permettent d'estimer la durée de vie radiative d'un niveau ainsi que ses rapports de branchements. Malgré les approximations concédées par cette théorie, celle-ci permet de calculer des transitions de l'état excité qui ne sont pas aisément mesurables expérimentalement.

La probabilité d'émission spontanée par unité de temps est définie comme (Eq. 3.21) [12] :

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\bar{\lambda}^3(2J+1)} [\chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} + \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE}] \quad 3.21$$

Avec  $h$  la constante de Planck,  $\bar{\lambda}$  la longueur d'onde centrale de la transition,  $e^2$  une unité réduite,  $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ , où  $q$  est la charge de l'électron et  $S^{DM}$  et  $S^{DE}$  les forces de transitions dipolaires magnétiques et électriques respectivement.

$\chi_{DM}$  et  $\chi_{DE}$  sont les corrections de champs locaux associés aux composantes dipolaires magnétiques et électriques. Ils dépendent de l'indice de réfraction et ont pour valeur (Eq 3.22 et 3.23) :

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad 3.22$$

$$\chi_{DM} = n^3 \quad 3.23$$

La longueur d'onde centrale  $\bar{\lambda}$  de la transition est calculée, à partir de la section efficace d'absorption, comme étant le barycentre de chaque bande d'absorption (Eq 3.24) :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \lambda \cdot \sigma_a^{JJ'}(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \sigma_a^{JJ'}(\lambda) \cdot d\lambda} \quad 3.24$$

#### 4.1.2 Les transitions dipolaires électriques

Comme mentionné précédemment, les transitions dipolaires électriques entre états de mêmes configurations sont interdites car elles ne vérifient pas la règle de Laporte ( $\Delta l = \pm 1$ ). Néanmoins, le champ cristallin de la matrice hôte permet une interaction de configurations mélangeant les niveaux 4f<sup>n</sup> à des niveaux 5d provenant de la configuration 4f<sup>n-1</sup> 5d, les rendant ainsi possibles et observables.

Pour obtenir l'expression des forces de transitions dipolaires électriques, Judd et Ofelt ont fait deux approximations :

- Les niveaux Stark d'un multiplet sont peuplés équitablement.
- L'écart en énergie entre la bande 5d et n'importe quel niveau 4f est constant, pour obtenir un dénominateur commun.

Finalement, la force de transition dipolaire électrique  $(S_{JJ'}^{DE})^{calc}$  s'exprime en fonction des coefficients de Judd-Ofelt  $\Omega_t$  et des éléments de matrice réduits  $U^{(t)}$  d'opérateurs tensoriels (avec  $t=2,4$  et  $6$ ) (Eq. 3.25).

$$(S_{JJ'}^{DE})^{calc} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot \langle \psi_J | U^{(t)} | \psi_{J'} \rangle^2 \quad 3.25$$

Avec  $|\psi_J\rangle$  représentant l'état fondamental de la configuration 4f et  $|\psi_{J'}\rangle$  représentant l'état excité.

Les éléments de matrice réduits dépendent essentiellement de l'ion de terre rare et ont été calculés dans la matrice  $\text{LaF}_3$  [13, 14]. Le changement de matrice n'a que peu d'effet sur les éléments de matrice réduits [7].

Les trois coefficients  $\Omega_t$  sont caractéristiques du couple formé par l'ion de terre rare et la matrice hôte. Ils décrivent l'intensité et la symétrie du champ électrostatique créé par les plus proches voisins de l'ion de terre rare (ligands). Ces paramètres  $\Omega_t$  sont ajustés par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs de section efficace d'absorption intégrées pour un nombre suffisant de transitions, d'au moins trois.

#### 4.1.3 Les transitions dipolaires magnétiques

La force de transition dipolaire magnétique s'écrit (Eq 3.26) :

$$S_{JJ'}^{DM} = \left( \frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \cdot \frac{\langle \psi_J | \vec{L} + 2\vec{S} | \psi_{J'} \rangle^2}{\hbar^2} \quad 3.26$$

Les éléments de matrice  $\frac{\langle \psi_J | \vec{L} + 2\vec{S} | \psi_{J'} \rangle^2}{\hbar^2}$  calculés pour l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  sont reportés dans l'Annexe 1. Ces éléments de matrice sont déterminés pour chaque transition (cf paragraphe 2.3), d'un état de nombres quantiques  $S, L, J$  vers un état  $S', L', J'$ , selon que  $J'$  vaille  $J, J-1$  ou  $J+1$  (Eq 3.27) :

$$\text{Si } J'=J \quad \frac{\langle \psi_J | \vec{L} + 2\vec{S} | \psi_{J'} \rangle^2}{\hbar^2} = \sqrt{\frac{(2J+1)}{4J(J+1)}} [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)] \quad 3.27$$

$$\text{Si } J'=J-1 \quad \frac{\langle \psi_J | \vec{L} + 2\vec{S} | \psi_{J'} \rangle^2}{\hbar^2} = \sqrt{\frac{[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{4J}}$$

$$\text{Si } J'=J+1 \quad \frac{\langle \psi_J | \vec{L} + 2\vec{S} | \psi_{J'} \rangle^2}{\hbar^2} = \sqrt{\frac{[(S+L+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{4(J+1)}}$$

Cette force de transition dipolaire magnétique est à retirer de la force de transition totale en assumant que le reste provient de la contribution dipolaire électrique, calculée par les coefficients de Judd-Ofelt.

#### 4.1.4 Détermination des coefficients de Judd-Ofelt

Les forces de transitions peuvent être déterminées à partir d'un spectre d'absorption calibré en section efficace. L'intégrale d'une transition est reliée à la force de transition dipolaire par la relation suivante [12] (Eq 3.28) :

$$\int \sigma_{JJ'}(\lambda) \cdot d\lambda = \frac{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}}{3hc \cdot g \cdot n^2} \cdot [\chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} + \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE}] \quad 3.28$$

La force de transition dipolaire électrique s'écrit alors (Eq 3.29) :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{mes} = \frac{1}{\chi_{DE}} \cdot \left( \frac{3hc \cdot g \cdot n^2}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}} \cdot \int \sigma_{JJ'}(\lambda) \cdot d\lambda - \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} \right) \quad 3.29$$

Avec l'équation 3.29, on peut donc écrire pour chaque transition :

$$\begin{aligned} (S_{JJ'}^{DE})^{mes} &= \frac{1}{\chi_{DE}} \cdot \left( \frac{3hc \cdot g \cdot n^2}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}} \cdot \int \sigma_{JJ'}(\lambda) \cdot d\lambda - \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} \right) \\ &= \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot \langle \psi_{J'} | U^{(t)} | \psi_J \rangle^2 \end{aligned} \quad 3.30$$

Ce qui permet d'obtenir autant d'équation d'ajustement que de transitions mesurables. La détermination des coefficients de Judd-Ofelt consiste à un ajustement de ces coefficients  $\Omega_{2,4,6}$  par la méthode des moindres carrés. Ces coefficients ont la même unité que les forces de transition. Un coefficient  $\Omega_t$  peut être négatif, ce qui n'a pas de sens physique, car cela peut conduire à des probabilités de désexcitation par unités de temps négatives.

Le calcul de la valeur quadratique moyenne (RMS) permet d'estimer de la qualité de l'ajustement (Eq 3.31) :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (S_{calc}^{DE} - S_{mes}^{DE})^2}{N - P}} \quad 3.31$$

Avec  $i$  l'indice de la transition considérée,  $P$  le nombre de paramètres ajustables (3 coefficients  $\Omega$ ), et  $N$  le nombre d'équations utilisées pour l'ajustement.

#### 4.1.5 Calcul de temps de vie radiatif et des rapports de branchement

La connaissance des paramètres de Judd-Ofelt permet alors de calculer les différentes probabilités d'émission  $J' \rightarrow J$  et de remonter aux caractéristiques spectroscopiques de l'ion de terre rare au sein de la matrice hôte. Le temps de vie radiatif d'un niveau, les rapports de branchements ou encore la probabilité d'absorption dans l'état excité peuvent être calculés (Eq. 3.32). Le temps de vie radiatif d'un niveau ( $\tau$ ) est défini comme le temps au bout duquel la population de l'état excité n'est plus que de  $1/e$  (37%).

$$\tau_{J'} = \frac{1}{\sum_J A_{J'J}} \quad 3.32$$

Le temps de vie d'un état excité tient compte des probabilités de désexcitations radiatives et non radiatives ainsi que des transferts d'énergies pouvant dépeupler ce niveau (cf paragraphe 3.3.2). L'analyse de Judd-Ofelt permet de calculer la partie radiative et ainsi d'avoir une estimation de l'efficacité.

Les rapports de branchements  $\beta$  rendent compte de la probabilité de désexcitation d'un niveau vers un niveau inférieur en particulier. Il est représenté comme le rapport entre la probabilité de désexcitation radiative vers le niveau concerné et la probabilité totale de désexcitation radiative (Eq. 3.33) :

$$\beta_{J'J} = \frac{A_{J'J}}{\sum_J A_{J'J}} \quad 3.33$$

#### 4.1.6 Conclusion

La méthode de Judd-Ofelt permet donc de déterminer les propriétés spectroscopiques d'émission des ions de terres rares dans un matériau à partir du spectre de transmission du matériau dopé. Néanmoins, des incertitudes élevées subsistent dues à des approximations nécessaires pour ces calculs, notamment pour les valeurs de durées de vie. De plus, ces calculs ne nous permettent pas d'accéder directement aux sections efficaces d'émission. Pour cela, il est nécessaire de combiner les valeurs de temps de vie et de rapports de branchements obtenus via la méthode de Judd-Ofelt aux méthodes spectroscopiques de Füchtbauer-Ladenburg, basée sur le spectre de fluorescence, et de « réciprocity » de McCumber, basée sur le spectre d'absorption.

## **4.2 Calcul des sections efficaces**

Le calcul des sections efficaces d'absorption et d'émission permet de jauger l'efficacité d'absorption et d'émission d'un ion de terre rare dans une matrice donnée. Ces valeurs sont intrinsèques au couple TR/matrice et permettent ensuite de comparer des matrices entre elles afin de confronter l'efficacité d'absorption ou d'émission de l'ion de terre rare dans deux matrices différentes par exemple.

### **4.2.1 Sections efficaces d'absorption**

La section efficace d'absorption se calcule à partir du spectre de transmission. Le spectre de transmission nous donne la valeur de l'intensité d'un faisceau lumineux traversant un échantillon en fonction de la longueur d'onde (Eq. 3.34) :

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)l} \quad \mathbf{3.34}$$

Avec  $I_0$  l'intensité du faisceau lumineux incident (avant la traversée de l'échantillon),  $I$  l'intensité transmise et  $\alpha(\lambda)$  le coefficient d'absorption de l'échantillon (en  $\text{cm}^{-1}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau. En s'affranchissant au préalable des réflexions de Fresnel sur les deux faces du verre massif, on peut alors calculer les valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  (Eq. 3.35) :

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln[T(\lambda)] = N \cdot \sigma_a(\lambda) \quad \mathbf{3.35}$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  est fonction du nombre de centres absorbants et de leur section efficace d'absorption. En considérant que l'absorption se fait de l'état fondamental du centre absorbant considéré, ce qui est le cas des ions de terres rares, la section efficace d'absorption se calcule à partir des valeurs du coefficient d'absorption suivant la relation (Eq. 3.36) :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad \mathbf{3.36}$$

Avec  $\sigma_a(\lambda)$  la section efficace d'absorption en  $\text{cm}^2$  et  $\alpha(\lambda)$  le coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$ .

$N$  est le nombre d'ions actifs par unité de volume (en  $\text{cm}^{-3}$ ) et s'exprime suivant la relation (Eq. 3.37) :

$$N = \frac{x}{100} \cdot \frac{N_A \cdot d}{M} \quad \mathbf{3.37}$$

Où  $x$  est le pourcentage atomique d'ions dopant dans la matrice,  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $6.02214 \cdot 10^{23} \text{ ions.mol}^{-1}$ ),  $d$  la masse volumique de l'échantillon (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) et  $M$  la masse molaire de l'échantillon (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ).

#### 4.2.2 Sections efficaces d'émission

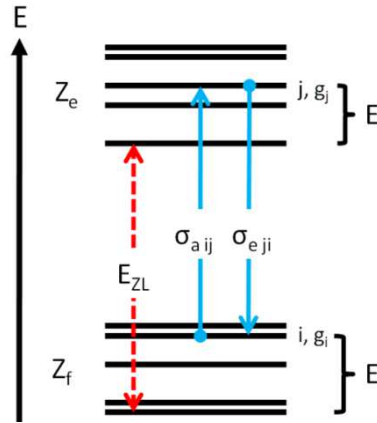
Plusieurs méthodes calculatoires existent pour déterminer une section efficace d'émission. A partir des spectres d'absorption, c'est la méthode de réciprocity de McCumber qui peut être utilisée. La méthode de Füchtbauer-Ladenburg est basée, elle, sur le spectre d'émission.

- Réciprocité de McCumber

Cette méthode consiste à déduire la section efficace d'émission  $\sigma_e(\nu)$  du spectre d'absorption et de la connaissance de la structure énergétique de l'ion dans la matrice [15] (Eq. 3.38) :

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \cdot \frac{Z_f}{Z_e} \cdot \exp\left(\frac{hc}{k_B \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{ZL}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right) \quad 3.38$$

Avec  $Z_f$  et  $Z_e$  les fonctions de partition de l'état fondamental et excité respectivement,  $\sigma_a(\lambda)$  la section efficace d'absorption,  $\lambda_{ZL}$  la longueur d'onde de la zéro line et  $\lambda$  la longueur d'onde considérée (Figure 49).



**Figure 49: Représentation de la longueur d'onde de la zéro line**

La différence d'énergie entre les deux composantes les plus basses des niveaux Stark de chaque multiplet  $i$  et  $j$  correspond à l'énergie de la Zero Line  $E_{ZL}$ . La longueur d'onde de la zéro line est délicate à déterminer et est souvent calculée dans le cas des verres en prenant la moyenne des longueurs d'onde au maximum des pics d'absorption et d'émission à température ambiante.

Les fonctions de partition  $Z_f$  et de ces multiplets sont calculables à partir de la formule (Eq. 3.39) :

$$Z_{f(e)} = \sum_{i(j)} Z_{i(j)} = \sum_{i(j)} g_{i(j)} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{i(j)}}{k_B \cdot T}\right) \quad 3.39$$

Où  $i$  parcourt les niveaux Stark. Avec  $g_i$  la dégénérescence du multiplet,  $\Delta E_i$  la différence d'énergie entre le niveau  $i$  et le niveau Stark le plus bas du multiplet fondamental  $f$  et  $\Delta E_j$  la différence d'énergie entre le niveau  $j$  et le niveau Stark le plus bas du multiplet excité  $e$ .

Ainsi, la dégénérescence expérimentale  $g_i$  peut être définie comme étant le rapport du nombre de niveaux Stark théoriques (ou nombre de doublet) et du nombre de niveaux Stark mesurés. Cependant pour déterminer  $E_i$  et  $E_j$ , il est fait l'hypothèse que les niveaux Stark sont équidistants, ce qui est usuellement admis dans le cas des matrices vitreuses. Le  $\Delta\lambda$  est mesuré entre la longueur d'onde de la zéro line et la longueur d'onde pour laquelle l'intensité d'émission correspond à 5% de l'émission totale. Cette valeur est divisée par le nombre de niveaux Stark pour obtenir la différence d'énergie entre deux sous-niveaux.

A partir de l'équation 3.38, il est possible de construire le spectre de section efficace d'émission à partir d'un spectre de section efficace d'absorption expérimental, en connaissant les positions des niveaux Stark. Pour cela, il peut être utile de passer par des spectres à basse température où la largeur à mi-hauteur des bandes est réduite, ce qui rend leur position plus facilement identifiable. La méthode de McCumber est moins fiable dans le domaine des grandes longueurs d'onde. En effet, les derniers niveaux Stark du niveau fondamental sont faiblement peuplés thermiquement et les sections efficaces d'absorption sont donc faibles dans le domaine des grandes longueurs d'onde.

Lorsque les transitions ne mettent pas en jeu le niveau fondamental, il est plus commode d'utiliser la méthode Füchtbauer-Ladenburg encore appelée  $\beta - \tau$ .

- Füchtbauer-Ladenburg

Pour simplifier les calculs, la méthode de Füchtbauer-Ladenburg fait l'hypothèse que les niveaux Stark de chaque multiplet sont peuplés de manière similaire, ce qui expérimentalement exclut le calcul de section efficace d'émission à partir de spectres réalisés à basse température.

Cette méthode permet le calcul de la section efficace d'émission de multiplet à multiplet, et nécessite la connaissance préalable du rapport de branchement  $\beta$  de la transition concernée, la durée de vie  $\tau_{rad}$  du niveau émetteur ainsi que l'indice de réfraction (Eq. 3.40).

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n(\lambda)^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad 3.40$$

$\lambda_1$  et  $\lambda_2$  délimitent le domaine de longueur de la transition et la longueur d'onde moyenne de l'émission  $\bar{\lambda}$  se calcule de la même façon que dans le paragraphe 4.1.1 (Eq. 3.41).

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \lambda \cdot I(\lambda) \cdot d(\lambda)}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} I(\lambda) \cdot d(\lambda)} \quad 3.41$$

Il faut noter que cette méthode reste approximative pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les temps de vie radiatifs ainsi que les rapports de branchements utilisés proviennent souvent des résultats de la théorie de Judd-Ofelt, qui présentent déjà un certain nombre d'approximation. De plus, il se peut qu'il y ait un recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission aux courtes longueurs d'onde, ce

qui peut engendrer des phénomènes de réabsorption et donc induire des erreurs sur les aires mesurées sur le spectre d'émission. Pour la transition infrarouge entre 3,8 et 5  $\mu\text{m}$  du praséodyme, plusieurs bandes d'émission de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  se recouvrent. L'identification des transitions passe alors par la désomation du spectre de fluorescence.

## 5 Résultats expérimentaux et analyse de Judd-Ofelt appliquée au $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ et $\text{Pr}^{3+}$ dans des matrices sulfures

Ce paragraphe présente la détermination de paramètres importants pour la compréhension des transitions énergétiques qui apparaissent suite à une excitation d'ion de terres rares tel que le néodyme, le dysprosium ou le praséodyme.

Dans un premier temps, les sections efficaces d'absorption et d'émission seront déterminées à partir de mesures expérimentales et de calculs ainsi que les temps de vie radiatifs des niveaux excités du néodyme et les rapports de branchements. Une étude comparative entre deux matrices assez proches va être menée tout le long de ce paragraphe.

Dans un second temps, les sections efficaces d'absorption ainsi que les durées de vies et rapports de branchements seront discutés dans le cas du praséodyme et du dysprosium.

### 5.1 Mesures expérimentales

Les mesures expérimentales ont été réalisées pour la composition  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (2S2G) avec un dopage au néodyme.

#### 5.1.1 Spectre d'absorption

Les spectres d'absorption ont été mesurés entre 320 et 3200 nm à l'aide d'un spectrophotomètre double-faisceau Perkin Elmer Lambda 1050. Les mesures entre 2,5 et 15  $\mu\text{m}$  ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Bruker Tensor 37. La Figure 50 présente le spectre d'absorption étendu du verre investigué.

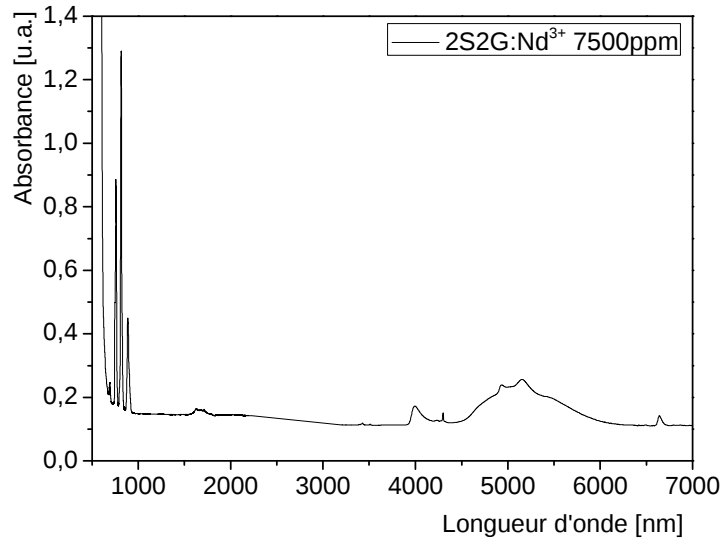


Figure 50: Spectre d'absorption représentatif d'un verre sulfure dopé par du néodyme (2S2G :7500 ppm)

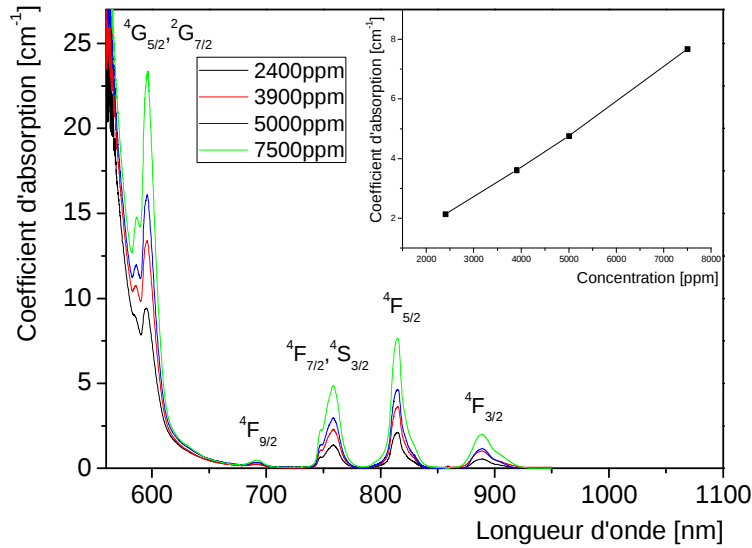


Figure 51: Evolution du coefficient d'absorption de verres 2S2G en fonction de la concentration en Nd<sup>3+</sup>

Sur la Figure 51, les différentes bandes d'absorption du néodyme sont observées. Ces dernières apparaissent dans la région du proche infrarouge et correspondent aux niveaux <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> + <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> + <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> et <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> visibles respectivement à 597, 692, 757, 818 et 893 nm. Ces bandes d'absorption augmentent de façon linéaire en fonction de la longueur d'onde. La figure en encart dans la Figure 51 permet d'illustrer cette tendance. Cette droite est définie par les maximums de la bande d'absorption du niveau <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> pour chaque taux de dopage réalisé. Cette courbe de calibration permet ainsi de vérifier aisément si le dopage voulu correspond bien à ce qui a été réalisé expérimentalement. Il faut savoir que la masse de sulfure de terre rare, en l'occurrence ici Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, incorporé dans le verre est relativement faible (entre 20 et 80 mg selon la masse de verre et la

concentration voulue) ce qui rend difficile l'obtention du dopage escompté et une vérification a posteriori s'impose.

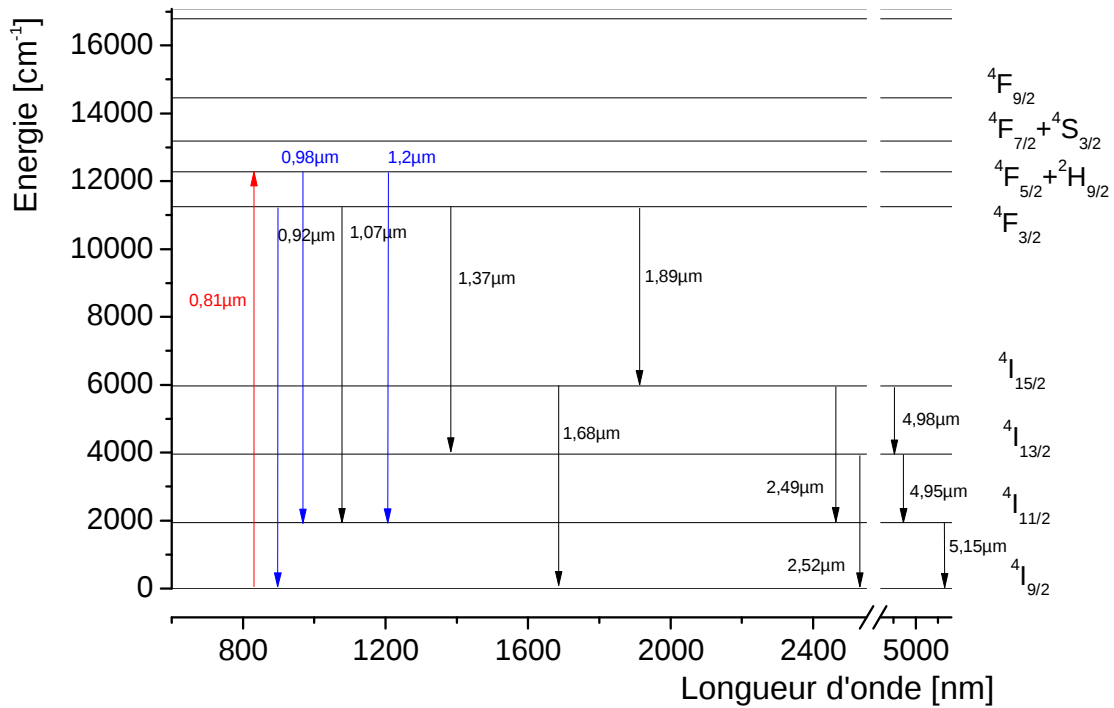


Figure 52: Diagramme d'énergie du néodyme

Il est possible, à partir du spectre d'absorption (comme vu dans le paragraphe 4.2.1) de déterminer par calcul la section efficace d'absorption. La Figure 53 présente les sections efficaces d'absorption du néodyme dans une matrice 2S2G.

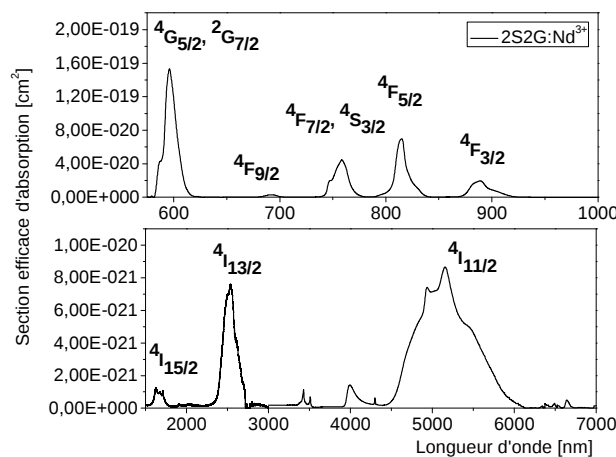


Figure 53 : Sections efficaces d'absorption du néodyme dans une matrice 2S2G

**Tableau 13 : Sections efficaces d'absorption du niveau  $^4F_{5/2}$  pour différentes matrices dopées Nd<sup>3+</sup>**

|                                                                                                            | YLaO [16] | GaLaS [17] | GaGeSbS [18] | 2S2G |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|--------------|------|
| <b>Section efficace d'absorption (<math>10^{-20} \text{ cm}^2</math>) du niveau <math>^4F_{5/2}</math></b> | 2,5       | 3,8        | 2,1          | 8,2  |

Les sections efficaces d'absorption déterminées par Yang pour la matrice YLaO, Kadono sur la matrice GaLaS et Ichikawa sur la matrice GaGeSbS pour le niveau  $^4F_{5/2}$  sont inférieures à celles déterminées pour les matrices 2S2G (Tableau 13).

### 5.1.2 Spectre d'émission

#### Dispositif expérimental :

Des spectres d'émission ont été enregistrés au laboratoire CIMAP à Caen en collaboration avec Jean-Louis Doualan. Les échantillons utilisés sont des morceaux de verre polis d'une épaisseur d'environ 1 mm. Des émissions sur fibre ont également été réalisées. Les fibres utilisées possédaient un diamètre de 300  $\mu\text{m}$  et une longueur de 3 cm. D'autres longueurs ont également été utilisées pour comparer l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur de fibre.

Le néodyme a été excité à l'aide d'un laser Ti:Saphir à 814 nm pour venir peupler le niveau  $^4F_{5/2}$ . Le spectre d'émission est enregistré grâce à un monochromateur Oriel et un détecteur InSb refroidi (Figure 54). L'émission du néodyme est focalisée sur le détecteur grâce à une lentille en  $\text{CaF}_2$  et filtrée en entrée de monochromateur grâce à des filtres adéquats pour enlever le faisceau provenant de la pompe et d'éventuels signaux optiques parasites. La fréquence de modulation imposée au faisceau de pompe par le modulateur acousto-optique est utilisée comme référence pour la détection synchrone reliée au détecteur. Comme la réponse spectrale du détecteur et du monochromateur sont dépendant de la longueur d'onde, les spectres d'émission sont calibrés en longueur d'onde ainsi qu'en intensité à l'aide d'une lampe tungstène-halogène et d'une source de chaleur jouant le rôle d'un corps noir. Pour éviter tous parasites, notamment l'absorption du  $\text{CO}_2$ , le monochromateur a été purgé à l'azote.

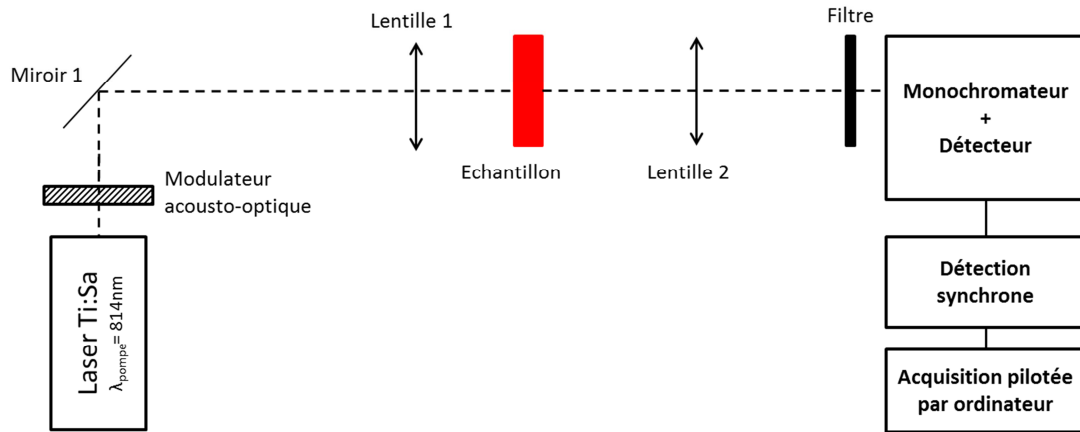


Figure 54: Montage de mesure des spectres d'émission

Résultats :

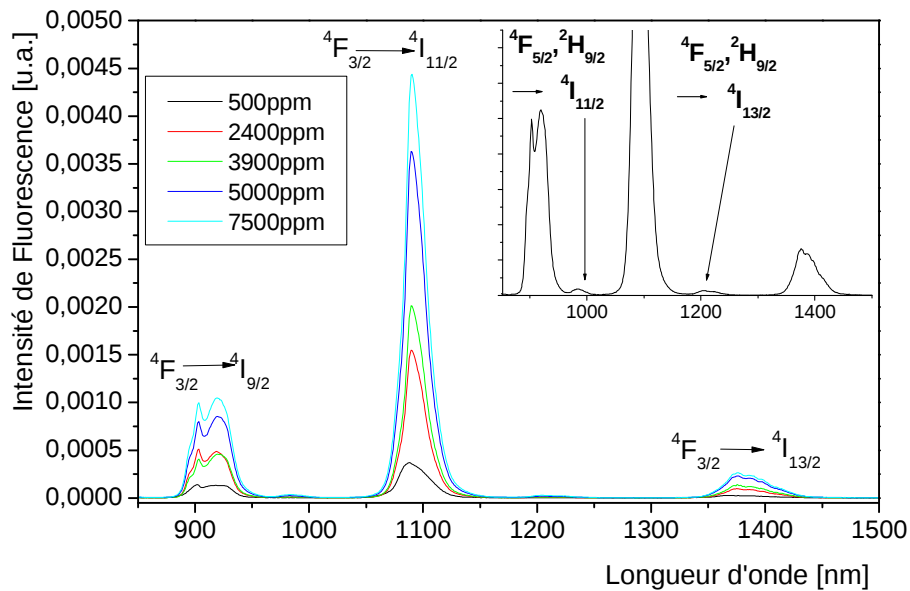


Figure 55: Spectre d'émission du néodyme dans une matrice 2S2G ( $\lambda_{ex}=814\text{nm}$ , laser Ti:Saphir)

Le spectre d'émission du néodyme présente six bandes d'émission majeures correspondant aux transitions radiative du niveau  $^4F_{3/2}$  vers les niveaux  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{15/2}$  ainsi que les transitions des niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{11/2}$  vers le niveau  $^4I_{9/2}$  apparaissant à 920, 1077, 1378, 1916, 2536 et 5208 nm respectivement. La Figure 55 présente des bandes d'émission entre 850 et 1500 nm, correspondant à des transitions radiatives existantes dans la région du proche infrarouge. On constate que les intensités de fluorescence augmentent en fonction de la concentration en ions néodyme présents dans la matrice.

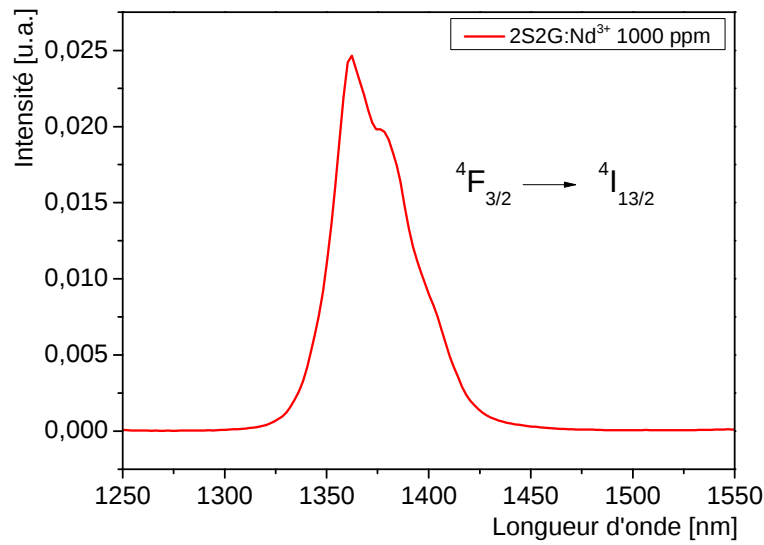


Figure 56: Spectre d'émission de la transition  $^4F_{3/2}$  vers  $^4I_{13/2}$  d'un échantillon 2S2G dopé 1000 ppm  $Nd^{3+}$  ( $\lambda_{ex}=814nm$ , laser Ti:Saphir)

Les Figure 56 et Figure 57 présentent les spectres de fluorescence d'une fibre dopée avec 1000 ppm de  $Nd^{3+}$ .

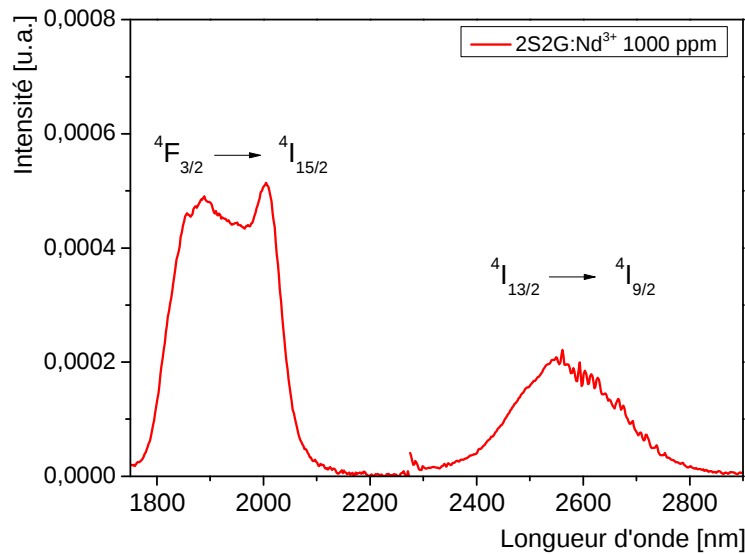
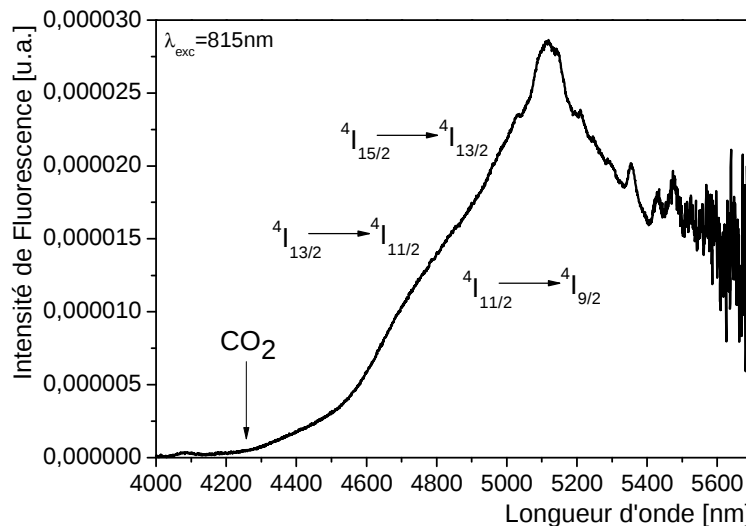


Figure 57: Spectre d'émission des transitions  $^4F_{3/2}$  vers  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{13/2}$  vers  $^4I_{9/2}$  d'une fibre 2S2G dopée 1000 ppm  $Nd^{3+}$  ( $\lambda_{ex}=814nm$ , laser Ti:Saphir)

La Figure 57 présente deux bandes d'émissions centrées à environ 1,9  $\mu m$  et 2,6  $\mu m$ . La bande d'émission à 1,9  $\mu m$  correspond vraisemblablement à la transition  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . La largeur de la bande ainsi que sa structuration doivent être liées à l'éclatement des niveaux Stark des niveaux  $^4F_{3/2}$  et  $^4I_{15/2}$ . En effet, si l'on observe les écarts d'énergie extrêmes entre ces deux niveaux à l'aide du spectre d'absorption, on détermine un écartement de la bande d'émission concernant ces deux niveaux de

plus de 300 nm correspondant typiquement à la largeur de la bande d'émission  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Ceci tend à confirmer que cette bande d'émission observée résulte bien de la transition radiative  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  malgré un rapport de branchement défavorable à une telle transition. En s'intéressant à la seconde bande d'émission observée sur la Figure 57, on observe une large bande entre 2,4 et 2,8  $\mu\text{m}$  correspondant aux transitions  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  et  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ . Si l'on regarde de plus près ces deux niveaux émetteurs, on se rend compte que le niveau  $^4I_{13/2}$  est beaucoup plus peuplé par les niveaux supérieurs ( $^4F_{5/2}$ ,  $^2H_{9/2}$  et  $^4F_{3/2}$ ) que le niveau  $^4I_{15/2}$  du fait de rapports de branchements favorables (voir Tableau 15). De plus, le rapport de branchement de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  (67%) est supérieur à celui de la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  (54%). Ces résultats vont dans le sens d'une émission majoritaire pour la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ . Un phénomène de relaxation croisée mettant en jeu les niveaux discutés a tendance à peupler le niveau  $^4I_{13/2}$  et dépeupler le niveau  $^4I_{15/2}$  ce qui va dans le sens d'une transition majoritaire à 2,5  $\mu\text{m}$  pour la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  même si la transition la  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  est présente minoritairement.

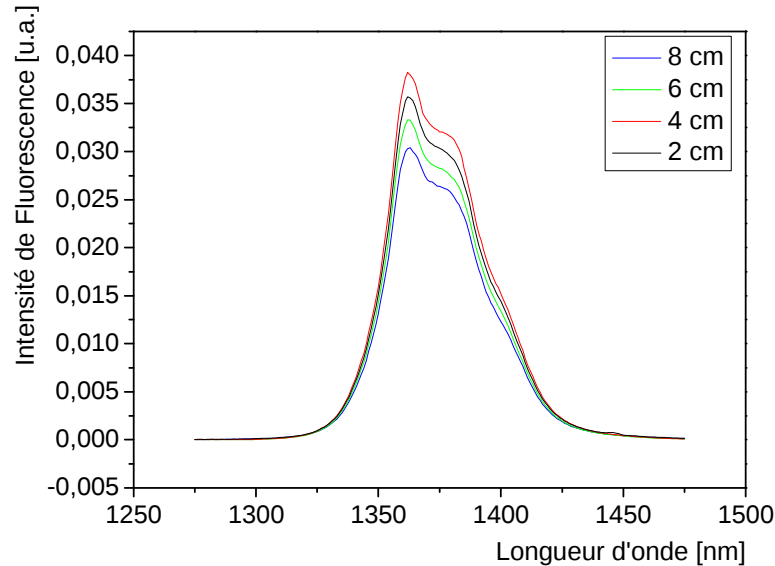


**Figure 58: Spectre d'émission du néodyme dans une matrice 2S2G dopée 3900ppm ( $\lambda_{\text{exc}}=814\text{nm}$ , laser Ti:Saphir)**

Le néodyme possède une large bande d'émission s'étendant de 4,2 à plus de 5,6  $\mu\text{m}$  avec un maximum d'intensité à 5,1  $\mu\text{m}$  (Figure 58). Cette bande possède potentiellement 3 bandes d'émission distinctes correspondant aux transitions  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  et  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ . Compte tenu du faible peuplement du niveau  $^4I_{15/2}$  et du faible rapport de branchement de la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  (18%), il est fort probable que cette transition ne soit attendue qu'en faible proportion. La transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  présente un rapport de branchement de 33% avec un niveau émetteur majoritairement peuplé vis-à-vis du niveau  $^4I_{15/2}$ . Finalement, du fait du peuplement important du niveau  $^4I_{11/2}$  de la part des niveaux supérieurs ( $^4F_{3/2}$  et  $^4I_{15/2}$ ), la transition  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  se présente comme la transition majoritaire de cette large bande d'émission observée à 5  $\mu\text{m}$ .

#### Comparaison de longueur de fibres :

Une comparaison de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'une fibre 2S2G a été réalisée (Figure 59).



**Figure 59: Comparaison de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'une fibre de composition  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (2S2G)**

Globalement, l'intensité d'émission ne varie pas de façon drastique. Néanmoins, le maximum d'intensité de fluorescence constaté correspond à 4 cm de fibre, avec un minimum d'intensité pour 8 cm. Il a été également noté une intensité plus élevée pour 2 cm que pour 6 cm et 8 cm de longueur de fibre.

#### *5.1.3 Durées de vie*

##### Dispositif expérimental

Les déclins de fluorescence ont été enregistrés en excitant les échantillons à l'aide d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par un laser Nd :YAG à 815 nm et délivrant des impulsions courtes de 5 ns à une fréquence de 10 Hz et une énergie de 5 mJ/impulsion (Figure 60).

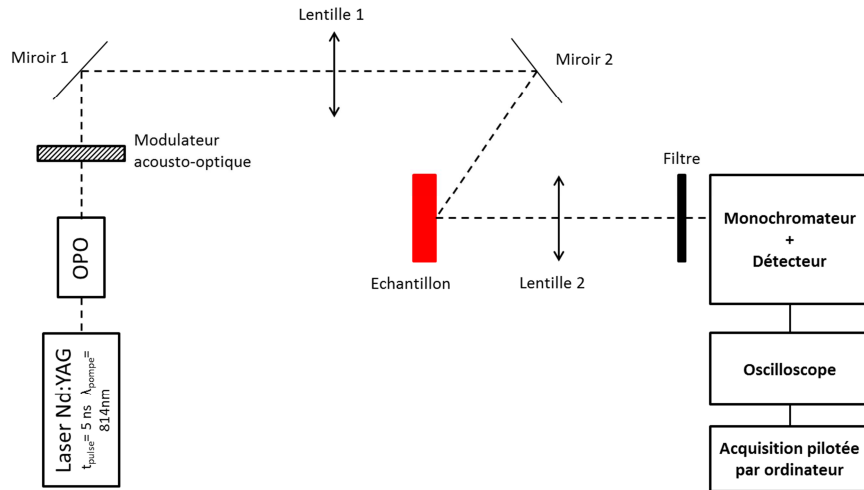


Figure 60: Montage de mesure des durées de vie

La fluorescence obtenue est récoltée par une lentille  $\text{CaF}_2$  qui focalise le signal sur la fente du monochromateur. Le signal est ensuite observé sur un oscilloscope. Dans le but d'augmenter le rapport signal/bruit, chaque déclin de fluorescence est moyenné sur 512 acquisitions.

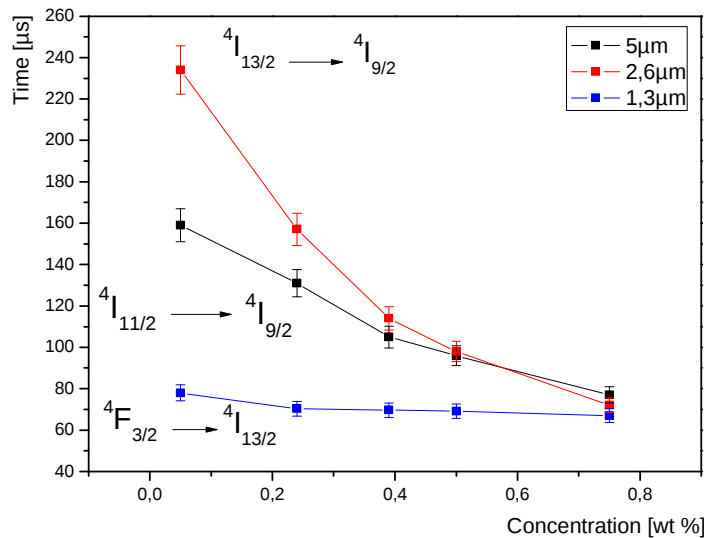


Figure 61: Mesure de durée de vie pour différentes transitions énergétiques du néodyme ( $\lambda_{\text{exc}}=814\text{nm}$ , laser Saphir:Ti, incertitude de 5%)

Sur la Figure 61, la durée de vie du niveau  $^4\text{F}_{3/2}$  est extrêmement courte, de l'ordre de 70  $\mu\text{s}$  environ. La littérature ne présente que très peu de valeurs de durées de vies pour le néodyme. Néanmoins, le niveau  $^4\text{F}_{3/2}$  est le seul niveau observé présentant des durées de vies de l'ordre de 80-85  $\mu\text{s}$  dans une matrice GaLaS [19, 20], 90  $\mu\text{s}$  dans une matrice GaGeAsS [21], 105  $\mu\text{s}$  pour une matrice  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  [22] et 270  $\mu\text{s}$  pour une matrice fluorophosphate [23]. Une tendance de diminution de la durée de vie en fonction de la concentration est également observée particulièrement pour les niveaux  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$ . Cette tendance n'a pas pu être comparée à d'autres travaux en l'absence de publications sur les

durées de vies des niveaux  $^4I_{11/2}$  et  $^4I_{13/2}$ . Ce comportement suggère la présence de transfert d'énergie assisté entre ions  $Nd^{3+}$ , ce qui accélère le phénomène de relaxation croisée [24, 25].

## 5.2 Détermination des paramètres spectroscopiques du néodyme suivant la théorie de Judd-Ofelt

La détermination des paramètres spectroscopiques à partir de la théorie de Judd-Ofelt pour n'importe quel échantillon dopé nécessite de mesurer son spectre d'absorption afin de calculer, après calibration du spectre d'absorption et soustraction des réflexions de Fresnel, les sections efficaces d'absorption des transitions impliquées dans le cas du néodyme (cf. Figure 53). Chacune des bandes d'absorption est intégrée afin de déterminer les forces de transitions totales (cf. 4.1.3). Toutes les transitions sont majoritairement de nature dipolaire électrique, sauf la transition  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  qui présente une contribution dipolaire magnétique non négligeable. Dans ce cas, la force de transition dipolaire magnétique  $S_{JJ'}^{DM}$  est calculée à partir de l'équation 3.26 et des éléments de matrices déduits de l'opérateur  $L+2S$  (Annexe 1). Elle est soustraite à la force de transition totale pour obtenir la force de transition dipolaire électrique mesurée  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ . Ensuite, les forces de transitions dipolaires électriques sont calculées à partir de la formule les exprimant en fonction des éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $U^{(t)}$  (Annexe 1). Ces valeurs sont ajustées à celles mesurées pour la méthode des moindres carrés (cf. 4.1.4). Les résultats des paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) sont présentés dans le Tableau 14. La valeur positive du  $\Omega_2$  et la faible valeur quadratique moyenne ( $\delta_{RMS} = 0,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour la matrice 2S2G) permet de valider le jeu de paramètres obtenus

**Tableau 14: Paramètres spectroscopiques de Judd-Ofelt calculés pour le néodyme dans une matrice 2S2G**

| Matrice                                                                             | $\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$ | $\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$ | $\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| <b>2S2G</b>                                                                         | 9,2                                | 9,1                                | 4,7                                |
| <b>Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [18]</b> | 6,8                                | 5,7                                | 5,1                                |
| <b>GaLaS [26]</b>                                                                   | 9,2                                | 7,3                                | 4,9                                |
| <b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27]</b>                                              | 8,8                                | 9,8                                | 4,4                                |

On constate que les paramètres de Judd-Ofelt déterminés par Lima sur le verre GaLaS et Kadono sur le verre Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont assez proches de ceux calculés pour le verre 2S2G (Tableau 14). Le paramètre  $\Omega_2$  est connu pour représenter le haut degré de covalence des liaisons dans la matrice hôte [28, 29]. Il est plus difficile d'interpréter l'évolution des paramètres  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  en fonction de la matrice. Les verres de chalcogénure sont connus pour former essentiellement des liaisons covalentes, ce qui est observable avec des valeurs de  $\Omega_2$  élevées comparé à des matrices oxydes.

A partir des paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_t$ , il est possible de calculer les paramètres radiatifs du néodyme tels que les rapports de branchements  $\beta$  et les durées de vie radiatives  $\tau$  des différentes transitions dans la matrice 2S2G (Tableau 15).

**Tableau 15 : Rapports de branchement et durées de vies des transitions radiatives du néodyme dans une matrice 2S2G**

| transition                                                    |                                | $\lambda$ (nm) | $\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\beta$ (%) | $\tau$ (μs) |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|-------------|-------------|
| <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>                                | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 5208           | 1920                           | 100         | 26424       |
| <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>                                | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> | 4943           | 2023                           | 33          | 7654        |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 2536           | 3943                           | 67          |             |
| <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>                                | <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> | 4908           | 2038                           | 28          | 6978        |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> | 2463           | 4061                           | 54          |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 1672           | 5981                           | 18          |             |
| <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>                                 | <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 1917           | 5217                           | 0           | 70          |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> | 1378           | 7255                           | 6           |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> | 1078           | 9278                           | 39          |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 893            | 11198                          | 55          |             |
| <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> , <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> | <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>  | 9740           | 1027                           | 0           | 59          |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 1602           | 6244                           | 5           |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> | 1207           | 8282                           | 17          |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> | 970            | 10305                          | 14          |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 818            | 12225                          | 63          |             |

Il est aussi intéressant de comparer les valeurs de durées de vie radiatives calculées par Judd-Ofelt avec les valeurs obtenues expérimentalement. La durée de vie radiative calculée du niveau <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> est en adéquation avec les valeurs obtenues expérimentalement (cf. paragraphe 5.1.3). On obtient 70 μs une matrice 2S2G tandis qu'expérimentalement on obtient 66 μs (Figure 61), ce qui est extrêmement proche. Concernant les autres transitions <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, des écarts assez importants apparaissent entre l'expérience et le calcul. En effet, les durées de vie calculées sont beaucoup plus longues que celles obtenues par expérience. De plus, ces durées de vies ont tendance à chuter en fonction de la concentration en néodyme. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la migration entre les ions Nd<sup>3+</sup> ainsi que d'une probabilité plus importante de rencontrer un centre piègeur qui va avoir tendance à dépeupler les niveaux émetteurs. On assiste alors à une chute de la durée de vie.

### 5.3 Détermination des sections efficaces d'émission du néodyme

Les sections efficaces d'émission ont été calculées pour la matrice 2S2G avec la méthode de Füchtbauer-Ladenburg et la méthode de réciprocité de McCumber.

#### 5.3.1 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

La section efficace d'émission du néodyme dans une matrice 2S2G pour la transition <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> est de 1,3x10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> à 920 nm (Figure 62). Elle est deux fois plus importante que pour une matrice oxyde de type germanate (0,68x10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) [30]. Concernant la transition <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, sa section efficace d'émission est de 1,4x10<sup>-19</sup> cm<sup>2</sup> à 1077 nm. Elle est bien plus élevée que ce que l'on peut observer sur une matrice GaLaS (5,9x10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) [20] ou dans une matrice germanate (2,09x10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) [30]. La transition <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> présente une section efficace d'émission de 2,8x10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> à 1378 nm. Elle est de nouveau plus grande que pour une matrice germanate (0,66x10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) [30]. La transition <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> présente une section efficace d'émission de 8x10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup> à 2015 nm. La transition <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> présente une section efficace d'émission de 8,5x10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup> à 5208 nm. Elle est supérieure à celle

rencontrée dans des fluorophosphates ( $4,51 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) [23]. La transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  présente une section efficace d'émission de  $3,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  à 2536 nm.

### CHAPITRE 3 : LA SPECTROSCOPIE DES IONS DE TERRES RARES DANS LES VERRES DE CHALCOGENURE

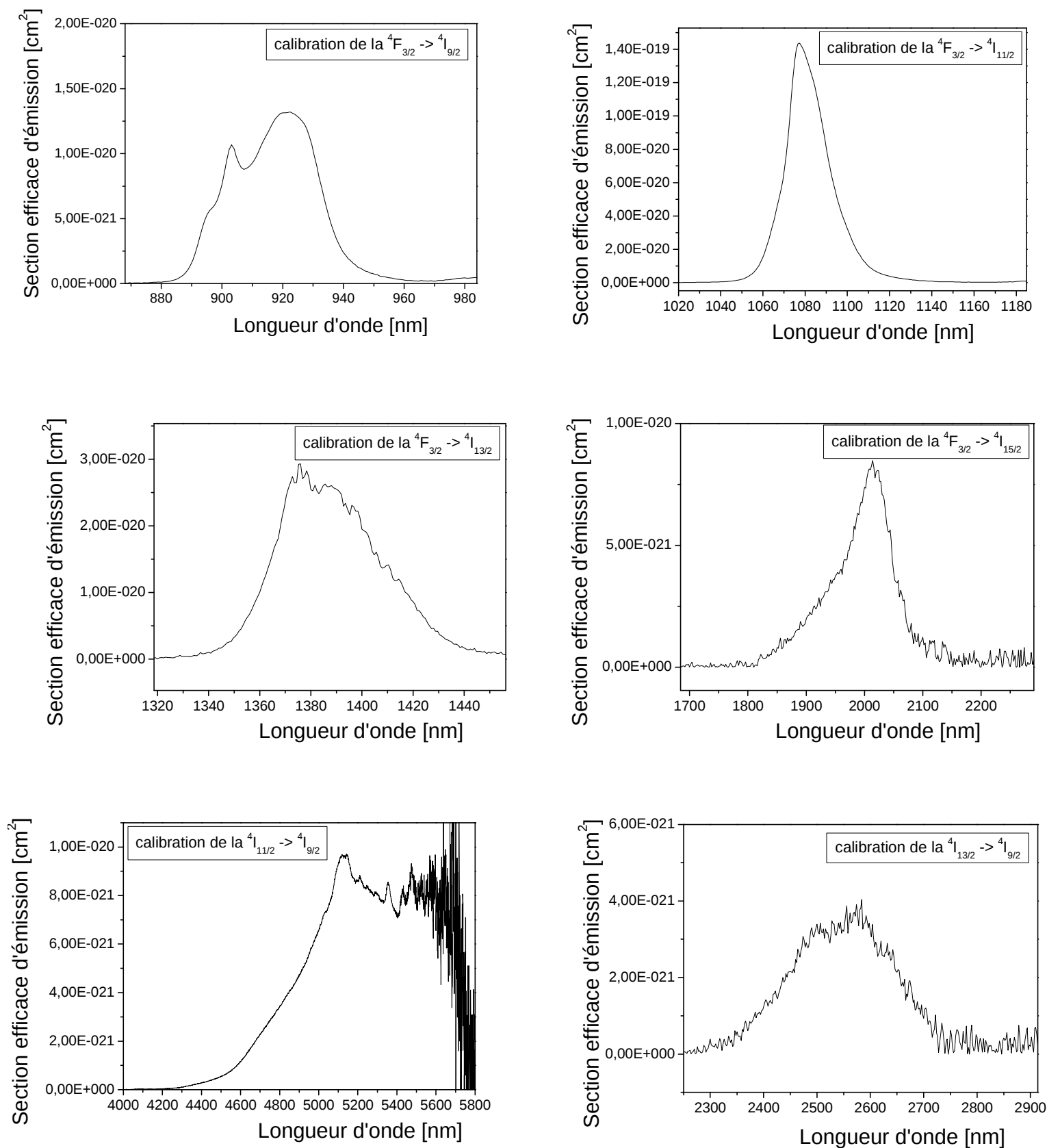
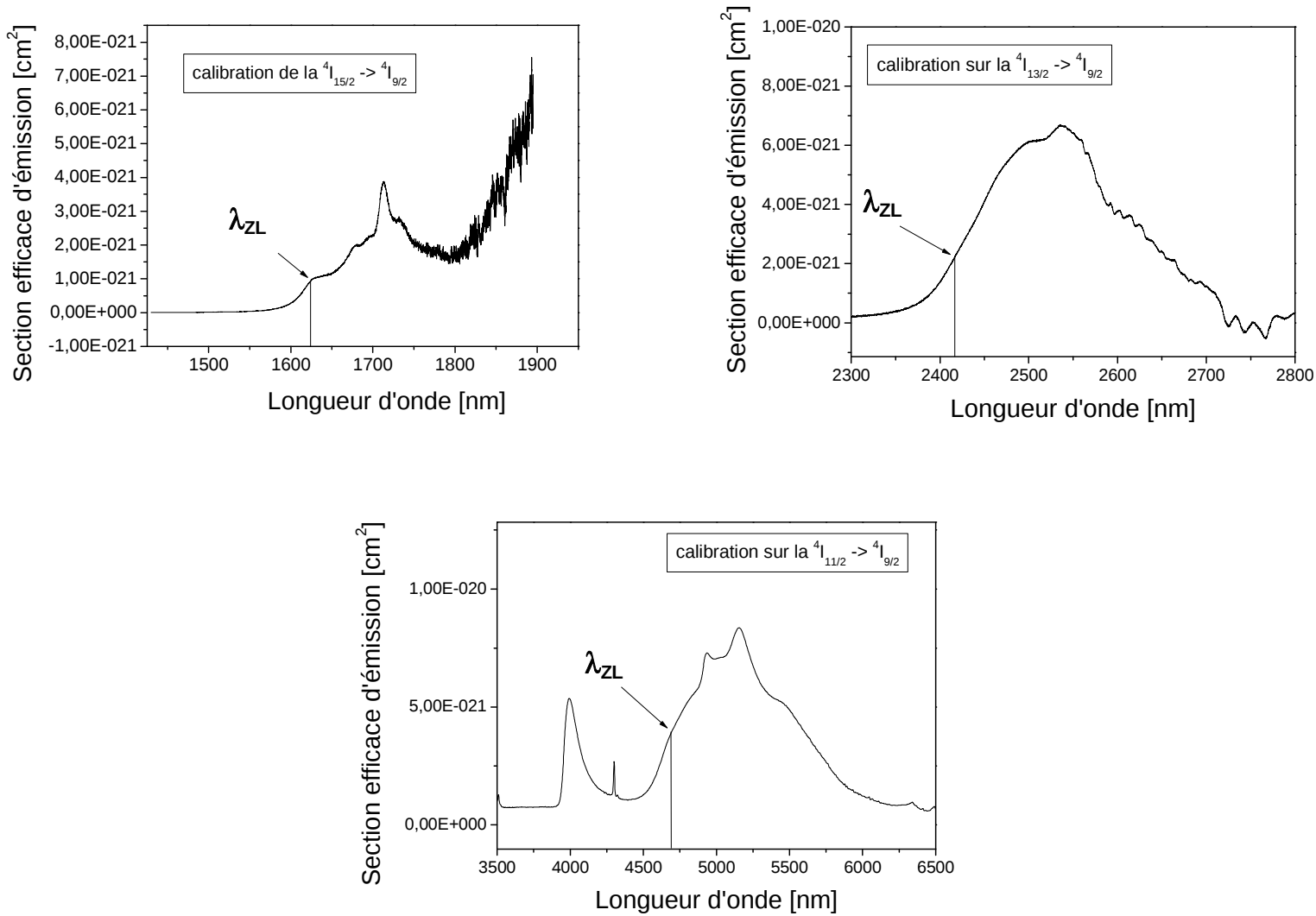


Figure 62: Sections efficaces d'émission calculées par la méthode de Füchtbauer-Ladensburg

La comparaison des valeurs de sections efficaces d'émission avec des données de la littérature n'est pas une chose aisée compte tenu de la faible richesse de la littérature concernant les sections efficaces d'émission du néodyme dans des matrices sulfures.

### 5.3.2 Méthode de McCumber

Le calcul de la section efficace d'émission par la méthode de McCumber implique de connaître la section efficace d'absorption ainsi que la longueur d'onde de la zéro line (cf. paragraphe 4.2.2). La longueur d'onde de la zéro line est habituellement déterminée grâce au spectre d'absorption à basse température. Dans le cas présent, les spectres d'absorptions à basse température n'ont pas été enregistrés. Ainsi les valeurs de longueur d'onde de la zéro line ont été prises à partir de valeurs tabulées dans un ouvrage de Kaminskii [14]. La longueur d'onde de la zéro line est ici de 1625 nm pour la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , 2413 nm pour la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  et 4683 nm pour la transition  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ .



**Figure 63: Sections efficaces d'émission calculées par la méthode de McCumber**

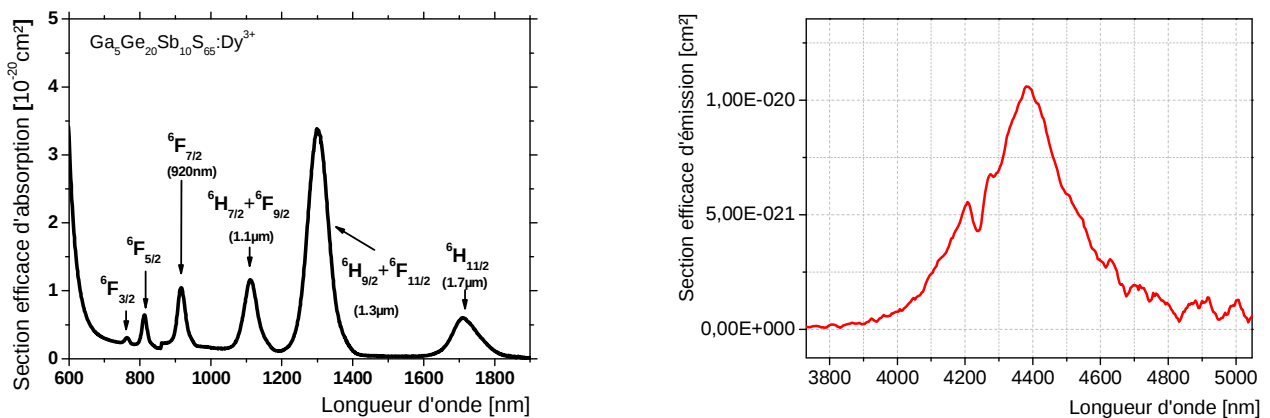
La section efficace d'émission du néodyme dans une matrice 2S2G pour la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  est de  $3,8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  à 1712 nm (Figure 63). Elle vaut  $6,6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  à 2535 nm pour la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , ce qui est nettement supérieur à ce qui a été calculé par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg ( $3,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  à 2558 nm). Le calcul de la section efficace d'émission par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg implique d'utiliser l'aire sous la courbe de la section efficace d'absorption à 2,5  $\mu\text{m}$  dans le cas présent. Or, le néodyme présente deux transitions très proches vers 2,5  $\mu\text{m}$  ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  et  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ) ce qui fausse l'aire sous la courbe de la section efficace d'absorption. Cette aire est donc surévaluée et va faire tendre la section efficace d'émission calculée par Füchtbauer-Ladenburg vers une valeur plus basse que la valeur escomptée puisque l'aire sous la courbe de la section efficace d'absorption est placée en tant que de dénominateur (cf. paragraphe 4.2.2).

La section efficace d'émission calculée pour la transition  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  est de  $8,3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , ce qui est dans le même ordre de grandeur que ce qui a été calculé par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg.

Par la suite, une analyse Judd-Ofelt a été réalisée sur des échantillons dopés dysprosium et praséodyme afin de déterminer les paramètres spectroscopiques de Judd-Ofelt ainsi que les rapports de branchements et les durées de vie des niveaux énergétiques.

#### 5.4 Analyse de Judd-Ofelt pour le dysprosium

Le comportement de l'ion dysprosium dans une matrice 2S2G a été étudié avec la théorie de Judd-Ofelt pour interpréter les différentes transitions énergétiques observées. La Figure 64 représente le spectre de section efficace d'absorption pour le dysprosium ainsi que la section efficace d'émission dans le moyen infrarouge pour une matrice 2S2G. Les longueurs d'onde de pompage pour le dysprosium sont plus élevées que le néodyme pour obtenir une émission entre 4 et 5  $\mu\text{m}$ . Il n'est donc pas nécessaire pour cet ion de tenter d'ouvrir le band gap comme cela a pu être fait dans le cas du néodyme en sélectionnant une matrice ayant une longueur d'onde de coupure déplacée vers les longueurs d'onde plus courtes. La matrice 2S2G sulfure est bien maîtrisée pour le fibrage et est donc sélectionnée pour les applications de détection.



**Figure 64: Section efficace d'absorption du dysprosium dans une matrice 2S2G (à gauche) et section efficace d'émission dans le moyen infrarouge par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (à droite)**

### CHAPITRE 3 : LA SPECTROSCOPIE DES IONS DE TERRES RARES DANS LES VERRES DE CHALCOGENURE

Pour une émission dans le moyen infrarouge (transition du niveau  ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ), différentes sources de pompages sont envisageables pour le dysprosium, à 920, 1111, 1302 et 1718 nm correspondant à une excitation du niveau fondamental  ${}^6\text{H}_{15/2}$  vers les niveaux excités  ${}^6\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$  et  ${}^6\text{H}_{11/2}$  respectivement. La situation la plus favorable consiste à peupler directement le niveau  ${}^6\text{H}_{11/2}$  en utilisant une source de pompe à 1,7  $\mu\text{m}$ . Mais il est également possible de tirer profit de la section efficace d'absorption avantageuse du multiplet  ${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$  autour de 1,3  $\mu\text{m}$  couplée à de faibles pertes de propagation à la longueur de pompe (quelques dB/m) qui font que ce pompage paraît plus adapté pour l'émission dans le moyen infrarouge [31]. La section efficace d'émission de la transition  ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  dans une matrice 2S2G vaut  $1,06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  à 4384 nm.

**Tableau 16: Rapports de branchement et durées de vies des transitions radiatives du dysprosium dans une matrice 2S2G**

| transition                                |                       | $\lambda$ (nm) | $\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\beta$ (%) | $\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) |
|-------------------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| ${}^6\text{H}_{13/2}$                     | ${}^6\text{H}_{15/2}$ | 2888,0         | 3462,6                          | 100         | 7030                     |
| ${}^6\text{H}_{11/2}$                     | ${}^6\text{H}_{13/2}$ | 4243,7         | 2356,5                          | 8,8%        | 2310                     |
|                                           | ${}^6\text{H}_{15/2}$ | 1718,5         | 5819                            | 91,2%       |                          |
| ${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$ | ${}^6\text{H}_{13/2}$ | 2370,9         | 4217,8                          | 8,5%        | 190                      |
|                                           | ${}^6\text{H}_{15/2}$ | 1302,0         | 7680,5                          | 90,8%       |                          |
| ${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$  | ${}^6\text{H}_{13/2}$ | 1805,6         | 5538,3                          | 35,3%       | 230                      |
|                                           | ${}^6\text{H}_{15/2}$ | 1111,0         | 9000,9                          | 60,7%       |                          |
| ${}^6\text{F}_{7/2}$                      | ${}^6\text{H}_{11/2}$ | 1966,1         | 5086,2                          | 15,96%      | 200                      |
|                                           | ${}^6\text{H}_{13/2}$ | 1343,6         | 7442,7                          | 8,62%       |                          |
|                                           | ${}^6\text{H}_{15/2}$ | 917,0          | 10905,1                         | 72,1%       |                          |

Les paramètres spectroscopiques de Judd-Ofelt calculés pour le dysprosium dans une matrice 2S2G sont  $\Omega_2 = 11,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 3,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  [32]. Ces valeurs obtenues par calcul sont comparables à celles calculées pour d'autres matrices sulfures [33, 34].

D'après les résultats des calculs de Judd-Ofelt concernant les rapports de branchements (Tableau 16), les transitions vers le fondamental sont très largement favorisées. Concernant la transition énergétique qui intéresse pour la détection de  $\text{CO}_2$  ( ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ), celle-ci présente une durée de vie comparable à ce qui est observé dans la littérature [35] et n'est que peu favorisée (8,8%) mais permet néanmoins d'observer le  $\text{CO}_2$  (cf chapitre 4). Des durées de vies expérimentales ont été mesurées par Anne-Laure Pelé durant sa thèse (Tableau 6).

**Tableau 6: Durées de vies expérimentales du dysprosium dans une matrice 2S2G**

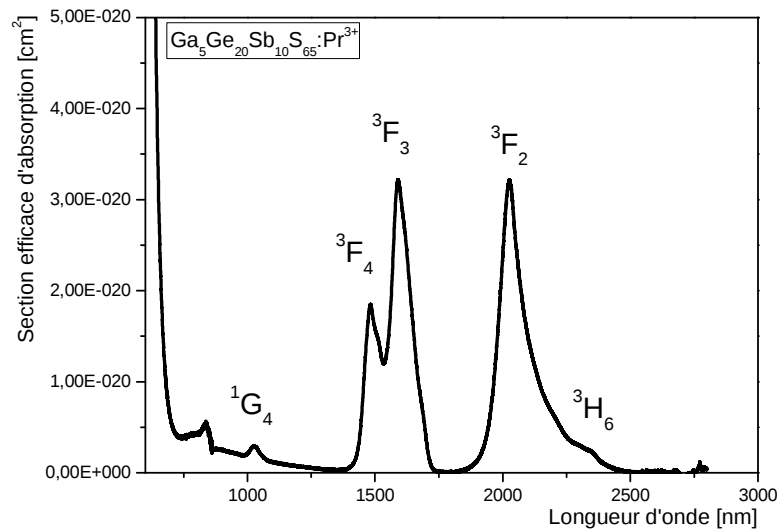
| Longueur d'onde observée | ${}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$ | ${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$ | ${}^6\text{H}_{11/2}$ | ${}^6\text{H}_{13/2}$ |
|--------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1000 ppm                 | 0,0037 ms                                 | 0,049 ms                                   | 1,46 ms               | 6,75 ms               |
| 5000 ppm                 | 0,0037 ms                                 | 0,039 ms                                   | 1,37 ms               | 5,04 ms               |
| 10000 ppm                | 0,0037 ms                                 | 0,025 ms                                   | 0,88 ms               | 3,05 ms               |

Les durées de vies sont en adéquation avec la théorie pour les niveaux  ${}^6\text{H}_{11/2}$  et  ${}^6\text{H}_{13/2}$ . Pour les niveaux plus élevés en énergie, les durées de vies sont bien plus courtes que la théorie. De plus, une

diminution de la durée de vie est observée pour un même niveau en fonction de la concentration en terre rare. Ceci est probablement dû à un effet de quenching entraînant des transferts d'énergie entre les ions de terre rare.

### 5.5 Analyse de Judd-Ofelt pour le praséodyme

De la même manière que pour l'ion dysprosium, l'ion praséodyme dans une matrice 2S2G a été étudié avec la théorie de Judd-Ofelt pour interpréter les différentes transitions énergétiques observées. La Figure 65 représente le spectre de section efficace d'absorption du praséodyme dans une matrice 2S2G.



**Figure 65: Section efficace d'absorption du praséodyme dans une matrice 2S2G**

Deux longueurs d'onde de pompages sont envisageables à 1,5 et 2  $\mu\text{m}$  en excitant le niveau fondamental vers les niveaux  $^3F_4$  et  $^3F_2$  respectivement. Le niveau  $^3F_2$  présente néanmoins une section efficace d'absorption presque deux fois plus élevée ( $1,8 \times 10^{-20}$  contre  $3,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) et peut se révéler plus adapté pour une émission dans le moyen infrarouge. Les calculs de Judd-Ofelt, dans le Tableau 7, présentent les rapports de branchements et les durées de vies calculées.

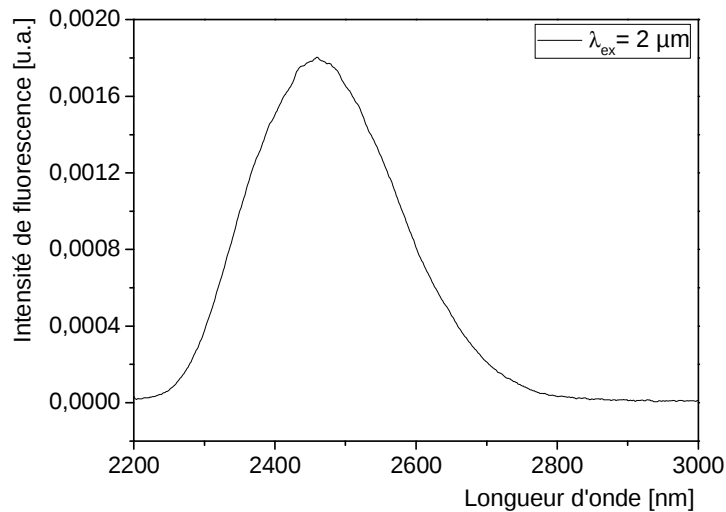
### CHAPITRE 3 : LA SPECTROSCOPIE DES IONS DE TERRES RARES DANS LES VERRES DE CHALCOGENURE

**Tableau 7: Rapports de branchement et durées de vies des transitions radiatives du praséodyme dans une matrice 2S2G**

| transition                  |                             | $\lambda$ (nm) | $\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\beta$ (%) | $\tau(\mu s)$ |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------|--------------------------------|-------------|---------------|
| <sup>3</sup> H <sub>5</sub> | <sup>3</sup> H <sub>4</sub> | 4412,0         | 2266,5                         | 100,00%     | 15749,88      |
| <sup>3</sup> H <sub>6</sub> | <sup>3</sup> H <sub>5</sub> | 4541,9         | 2201,7                         | 41,27%      | 8053,61       |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>4</sub> | 2238,0         | 4468,3                         | 58,73%      |               |
| <sup>3</sup> F <sub>2</sub> | <sup>3</sup> H <sub>6</sub> | 22805,2        | 438,5                          | 0,02%       | 587,34        |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>5</sub> | 3787,6         | 2640,2                         | 10,89%      |               |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>4</sub> | 2038,0         | 4906,8                         | 89,08%      |               |
| <sup>3</sup> F <sub>3</sub> | <sup>3</sup> F <sub>2</sub> | 7598,8         | 1316                           | 0,05%       | 358,97        |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>6</sub> | 5699,6         | 1754,5                         | 1,77%       |               |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>5</sub> | 2527,7         | 3956,2                         | 21,14%      |               |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>4</sub> | 1607,0         | 6222,8                         | 77,04%      |               |
| <sup>3</sup> F <sub>4</sub> | <sup>3</sup> F <sub>3</sub> | 21246,5        | 470,7                          | 0,00%       | 533,31        |
|                             | <sup>3</sup> F <sub>2</sub> | 5597,0         | 1786,7                         | 0,23%       |               |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>6</sub> | 4494,0         | 2225,2                         | 6,96%       |               |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>5</sub> | 2258,9         | 4427                           | 23,40%      |               |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>4</sub> | 1494,0         | 6693,4                         | 69,42%      |               |
| <sup>1</sup> G <sub>4</sub> | <sup>3</sup> F <sub>4</sub> | 3295,8         | 3034,2                         | 4,20%       | 462,47        |
|                             | <sup>3</sup> F <sub>3</sub> | 2853,2         | 3504,8                         | 0,91%       |               |
|                             | <sup>3</sup> F <sub>2</sub> | 2074,3         | 4820,9                         | 0,22%       |               |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>6</sub> | 1901,4         | 5259,3                         | 26,32%      |               |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>5</sub> | 1340,3         | 7461                           | 62,64%      |               |
|                             | <sup>3</sup> H <sub>4</sub> | 1028,0         | 9727,6                         | 5,71%       |               |

Les paramètres spectroscopiques de Judd-Ofelt calculés pour le praséodyme dans une matrice 2S2G sont  $\Omega_2=11,5 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>,  $\Omega_4=1,0 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>,  $\Omega_6=8,4 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature concernant une matrice sulfure Ga-Ge-S, relativement proche de la matrice 2S2G ( $\Omega_2=12,8 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>,  $\Omega_4=4,3 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>,  $\Omega_6=7,7 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) [36].

En excitant l'ion Pr<sup>3+</sup> à 2  $\mu$ m, une bande d'émission centrée à 2,45  $\mu$ m est observée correspondant à la transition entre les niveaux (<sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, (Figure 66).



**Figure 66: Spectre d'émission du praséodyme centrée à 2,3  $\mu$ m correspondant au recouvrement des transitions entre les niveaux (<sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>3</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> et <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> avec une excitation à 1,5  $\mu$ m**

La bande d'émission présente dans le moyen infrarouge est composée des transitions suivantes :  $(^3F_2, ^3H_6) \rightarrow ^3H_5$  et  $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$  (Figure 67).

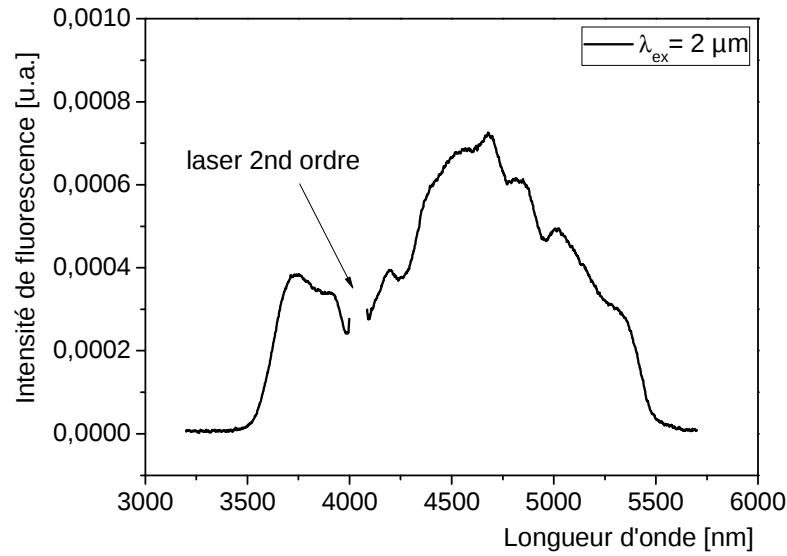


Figure 67: Spectre d'émission du praséodyme pour la bande d'émission dans le moyen infrarouge

La structure de cette bande d'émission est similaire à la littérature [37, 38]. La section efficace d'émission de la transition  $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$  est calculée en utilisant la méthode de réciprocité, et reste alors la transition  $(^3F_2, ^3H_6) \rightarrow ^3H_5$  qui après soustraction de la dernière contribution peut être calibré en utilisant la méthode de Füchtbauer-Ladenburg basée sur les calculs de Judd-Ofelt.

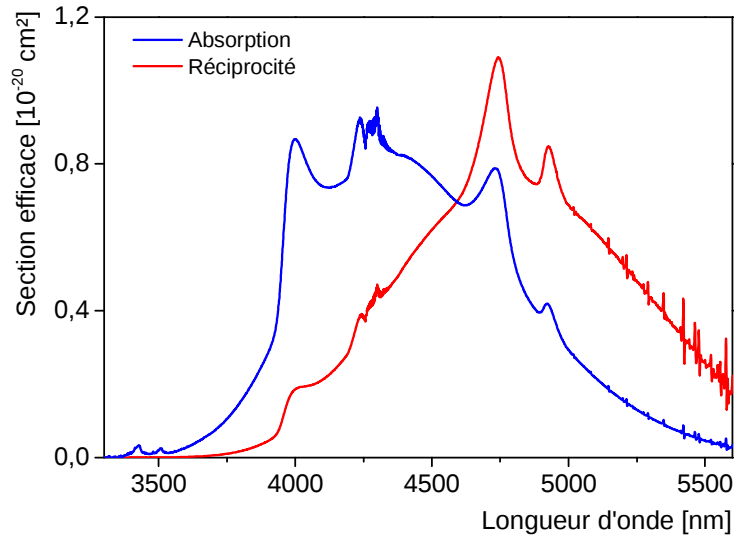


Figure 68: Section efficace d'absorption et d'émission de la transition  $^3H_5$  vers  $^3H_4$  du praséodyme

La section efficace d'émission vaut  $1,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  à 4750 nm. En comparant à d'autres matrices sélénures, on trouve des valeurs proches, de l'ordre de  $0,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  [35]

**Tableau 8: Durées de vie expérimentales du praséodyme dans une matrice 2S2G**

| Longueur d'onde observée | $^3F_3$           | $^3F_3$           | $^3F_3$           | $^3F_2$           | $^3H_6$           |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Filtre                   | 2,2 $\mu\text{m}$ | 4 $\mu\text{m}$   |                   | 4,4 $\mu\text{m}$ |                   |
| <b>500 ppm</b>           | 108 $\mu\text{s}$ | 166 $\mu\text{s}$ | 261 $\mu\text{s}$ | 234 $\mu\text{s}$ | 208 $\mu\text{s}$ |
| <b>1000 ppm</b>          | 95 $\mu\text{s}$  | 150 $\mu\text{s}$ | 185 $\mu\text{s}$ | -                 | -                 |
| <b>3000 ppm</b>          | 73 $\mu\text{s}$  | 108 $\mu\text{s}$ | 138 $\mu\text{s}$ | -                 | -                 |

Plusieurs durées de vies ont été observées à 1,6  $\mu\text{m}$  ( $^3F_3 \rightarrow ^3H_4$ ), 2  $\mu\text{m}$  ( $^3F_2 \rightarrow ^3H_4$ ) et 2,2  $\mu\text{m}$  ( $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ ) (Tableau 8). Plusieurs filtres ont été positionnés pour ne pas observer d'autres transitions radiatives provenant des désexcitations vers des niveaux émetteurs (filtre à 2,2  $\mu\text{m}$  pour  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ , 4  $\mu\text{m}$  pour le ( $^3F_2, ^3H_6$ )  $\rightarrow ^3H_5$ , 4,4  $\mu\text{m}$  pour le  $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$ )

Les durées de vie observées sont bien plus courtes que celles calculées par Judd-Ofelt et certaines n'ont pas pu être observées. De plus, un effet de quenching a été parfois observé comme pour le cas du dysprosium dans le paragraphe précédent.

Des travaux sont en cours afin de comprendre pourquoi les durées de vie expérimentales sont si faibles et pourquoi certaines n'ont pas été observées.

## 6 Conclusion

Les différentes transitions induites par l'interaction d'un ion de terre rare avec les rayonnements électromagnétiques incidents ont été abordés. Les différentes techniques et méthodes d'analyses des propriétés spectroscopiques, telles que l'analyse de Judd-Ofelt, la méthode de Füchtbauer-Ladenburg ainsi que la méthode de réciprocité de McCumber ont également été décrites. Par la suite, les propriétés spectroscopiques de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans une matrice 2S2G ( $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ) ont été étudiées.

Grâce à l'analyse de Judd-Ofelt, les probabilités de transitions radiatives, ainsi que les durées de vies radiatives ont été déterminées. Les spectres d'absorption et d'émission ont permis de remonter, par calcul, aux sections efficaces d'absorption et d'émission via les méthodes de Füchtbauer-Ladenburg et McCumber. Ces données ont été confrontées aux résultats expérimentaux, notamment concernant les durées de vies. Celles-ci ont tendance à chuter en fonction de la concentration, montrant un phénomène de migration entre les ions  $\text{Nd}^{3+}$  ainsi qu'une probabilité plus importante de rencontrer un centre piègeur dépeuplant les niveaux émetteurs.

Une analyse de Judd-Ofelt a également été réalisée pour le dysprosium et le praséodyme, qui sont deux ions qui seront abordés plus en détail dans les chapitres 4 et 5 dans le cadre des applications de détection. Le praséodyme présente deux longueurs d'ondes de pompage correspondant aux niveaux  $^3F_2$  et  $^3F_4$ . Le niveau  $^3F_2$  possède une section efficace d'absorption plus importante que le niveau  $^3F_4$ . L'émission du praséodyme est compliquée à investiguer en raison d'un fort recouvrement entre les différentes contributions. Des calculs impliquant la réciprocité et la méthode de Füchtbauer-Ladenburg sont nécessaires pour déterminer exactement les sections

efficaces d'émission de chaque transition. A partir de ces calculs, une section efficace d'émission de  $1,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  à 4750 nm pour la transition  ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  a été déterminée.

Les résultats concernant l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  et plus particulièrement la transition  ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  à 4,4  $\mu\text{m}$  montrent une durée de vie radiative de 2,31 ms du niveau émetteur et un rapport de branchement pour cette transition de 8,8%. Ces résultats sont intéressants concernant le développement d'une source infrarouge pour un capteur de  $\text{CO}_2$ , présenté dans le chapitre suivant.

## Références

1. Kaminskii, A., *Laser crystals: Their physics and properties*. 1990: Springer-Verlag Berlin New-York.
2. Huang, Y.D., M. Mortier, and F. Auzel, *Stark level analysis for Er<sup>3+</sup>-doped ZBLAN glass*. *Optical Materials*, 2001. **17**(4): p. 501-511.
3. Mann, M.M. and L.G. DeShazer, *Energy Levels and Spectral Broadening of Neodymium Ions in Laser Glass*. *Journal of Applied Physics*, 1970. **41**(7): p. 2951-2957.
4. Nieboer, E.J., C. K.; Peacock, R. D.; Reisfeld, R. , *Rare earths*. 1975: Springer Berlin Heidelberg.
5. Moos, H.W., *Spectroscopic relaxation processes of rare earth ions in crystals*. *Journal of Luminescence*, 1970. **1-2**(0): p. 106-121.
6. Shaw, L.B., et al., *Radiative and multiphonon relaxation of the Mid-IR transitions of Pr<sup>3+</sup> in LaCl<sub>3</sub>*. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, 1996. **32**(12): p. 2166-2172.
7. Auzel, F., *Propriétés optiques des terres rares*. Techniques de l'ingénieur, 1980.
8. Pele, A.L., et al., *Wavelength conversion in Er<sup>3+</sup> doped chalcogenide fibers for optical gas sensors*. *Optics Express*, 2015. **23**(4): p. 4163-4172.
9. Judd, B.R., *OPTICAL ABSORPTION INTENSITIES OF RARE-EARTH IONS*. *Physical Review*, 1962. **127**(3): p. 750-&.
10. Ofelt, G.S., *INTENSITIES OF CRYSTAL SPECTRA OF RARE-EARTH IONS*. *Journal of Chemical Physics*, 1962. **37**(3): p. 511-&.
11. Walsh, B.M., *Judd-Ofelt theory: Principles and practices*. *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, ed. B. DiBartolo and O. Forte. Vol. 231. 2006, Dordrecht: Springer. 403-433.
12. Walsh, B.M., N.P. Barnes, and B. Di Bartolo, *Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> ions in LiYF<sub>4</sub>*. *Journal of Applied Physics*, 1998. **83**(5): p. 2772-2787.
13. Carnall, W.T., P.R. Fields, and B.G. Wybourne, *SPECTRAL INTENSITIES OF TRIVALENT LANTHANIDES AND ACTINIDES IN SOLUTION .I. PR<sup>3+</sup>, ND<sup>3+</sup>, ER<sup>3+</sup>, TM<sup>3+</sup>, AND YB<sup>3+</sup>*. *Journal of Chemical Physics*, 1965. **42**(11): p. 3797-&.
14. Kaminskii, A., *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*. 1996.
15. Schweizer, T., et al., *Spectroscopic data of the 1.8-, 2.9-, and 4.3-μm transitions in dysprosium-doped gallium lanthanum sulfide glass*. *Optics Letters*, 1996. **21**(19): p. 1594-1596.
16. Yang, Q.H., et al., *Preparation and laser performance of Nd-doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramic*. *Optical Materials*, 2011. **33**(5): p. 692-694.
17. Kadono, K., et al., *Radiative and non-radiative relaxation of rare-earth ions in Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. **259**: p. 39-44.
18. Ichikawa, M., et al., *Near- and mid-infrared emissions from Dy<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>-doped Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass*. *Optical Materials*, 2013. **35**(11): p. 1914-1917.
19. Aoki, T., et al., *Quadrature frequency resolved spectroscopy (QFRS) of radiative transitions of Er<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> ions in chalcogenide glasses (ChGs)*, in *16 Iscomp: Progress in Solid State and Molecular Electronics, Ionics and Photonics*. Iop Publishing Ltd: Bristol.
20. Mairaj, A.K., et al., *Laser performance and spectroscopic analysis of optically written channel waveguides in neodymium-doped gallium lanthanum sulphide glass*. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2002. **8**(6): p. 1381-1388.
21. Belykh, A., et al., *Spectral and luminescence properties of neodymium in chalcogenide glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997. **213**: p. 238-244.
22. Kalaycioglu, H., et al., *Lasing at 1065 nm in bulk Nd(3+)-doped telluride-tungstate glass*. *Optics Communications*, 2008. **281**(24): p. 6056-6060.
23. Tian, Y., et al., *Optical absorption and near infrared emissions of Nd<sup>3+</sup> doped fluorophosphate glass*. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **98**: p. 355-358.
24. Sontakke, A.D., et al., *Concentration quenched luminescence and energy transfer analysis of Nd<sup>3+</sup> ion doped Ba-Al-metaphosphate laser glasses*. *Applied Physics B-Lasers and Optics*. **101**(1-2): p. 235-244.
25. Sontakke, A.D. and K. Annapurna, *Spectroscopic properties and concentration effects on luminescence behavior of Nd<sup>3+</sup> doped Zinc-Boro-Bismuthate glasses*. *Materials Chemistry and Physics*, 2013. **137**(3): p. 916-921.
26. Lima, S.M., et al., *Spectroscopy, thermal and optical properties of Nd<sup>3+</sup>-doped chalcogenide glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001. **284**(1-3): p. 274-281.

27. Singh, G., V.S. Tiwari, and P.K. Gupta, *Spectroscopic analysis on the basis Judd-Ofelt theory of Nd<sup>3+</sup> in (Y<sub>0.985</sub>Nd<sub>0.015</sub>)(<sub>2</sub>O-<sub>3</sub>): A transparent laser-host ceramic*. Materials Research Bulletin, 2014. **60**: p. 838-842.
28. Adam, J.L., *Lanthanides in non-oxide glasses*. Chemical Reviews, 2002. **102**(6): p. 2461-2476.
29. Tanabe, S., *Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **259**: p. 1-9.
30. Wei, T., et al., *Comprehensive evaluation of the structural, absorption, energy transfer, luminescent properties and near-infrared applications of the neodymium doped germanate glass*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **618**: p. 95-101.
31. Moizan, V., *Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres de chalcogénures*. 2008, Université de Rennes 1.
32. Starecki, F., et al., *Mid-IR optical sensor for CO<sub>2</sub> detection based on fluorescence absorbance of Dy<sup>3+</sup>:Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> fibers*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. **207**: p. 518-525.
33. Shin, Y.B. and J. Heo, *Mid-infrared emissions and energy transfer in Ge-Ga-S glasses doped with Dy<sup>3+</sup>*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **256**: p. 260-265.
34. Hewak, D.W., et al., *EMISSION AT 1.3-MU-M FROM DYSPROSIUM-DOPED GALAS GLASS*. Electronics Letters, 1994. **30**(12): p. 968-970.
35. Sojka, L., et al., *Study of mid-infrared laser action in chalcogenide rare earth doped glass with Dy<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>*. Optical Materials Express, 2012. **2**(11): p. 1632-1640.
36. Wei, K., et al., *PR<sup>3+</sup>-DOPED GE-GA-S GLASSES FOR 1.3-MU-M OPTICAL-FIBER AMPLIFIERS*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **182**(3): p. 257-261.
37. Park, B.J., et al., *Mid-infrared (3.5-5.5 mu m) spectroscopic properties of Pr<sup>3+</sup>-doped Ge-Ga-Sb-Se glasses and optical fibers*. Journal of Luminescence, 2008. **128**(10): p. 1617-1622.
38. Shaw, L.B., et al., *Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 2001. **37**(9): p. 1127-1137.

## **CHAPITRE 4 : DETECTION DE CO<sub>2</sub> PAR FLUORESCENCE DU DYSPROSIUM DANS LA BANDE 3-5 $\mu\text{m}$**

---



## SOMMAIRE

|          |                                                                                                                         |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                                                                               | <b>135</b> |
| <b>2</b> | <b>SCHEMA DU CAPTEUR .....</b>                                                                                          | <b>136</b> |
| 2.1      | ETAT DE L'ART .....                                                                                                     | 136        |
| 2.2      | CONCEPTION DU CAPTEUR .....                                                                                             | 137        |
| 2.2.1    | <i>Description du capteur .....</i>                                                                                     | <i>137</i> |
| 2.2.2    | <i>Optimisation du dopage et de la longueur optimum par simulation .....</i>                                            | <i>142</i> |
| 2.2.3    | <i>Amélioration du capteur avec l'intégration d'un bundle de fibres .....</i>                                           | <i>144</i> |
| 2.3      | TEST DU CAPTEUR.....                                                                                                    | 145        |
| 2.3.1    | <i>Test en laboratoire .....</i>                                                                                        | <i>145</i> |
| 2.3.2    | <i>Test sur le terrain.....</i>                                                                                         | <i>148</i> |
| 2.3.3    | <i>Conclusion .....</i>                                                                                                 | <i>153</i> |
| 2.4      | CONVERSION DE FREQUENCE POUR UNE DETECTION TOUT OPTIQUE.....                                                            | 153        |
| <b>3</b> | <b>PRINCIPE DU MICROSYSTEME GEOLOGIQUE ET OBJECTIF DE CARACTERISATION <i>IN-SITU</i> PAR MOYEN<br/>INFRAROUGE .....</b> | <b>157</b> |
| 3.1      | PRINCIPE DU MICROSYSTEME .....                                                                                          | 159        |
| 3.2      | APPLICATION DE REVETEMENT SUR LA FIBRE OPTIQUE .....                                                                    | 160        |
| 3.3      | ESSAIS DE DETECTION DE CO <sub>2</sub> DANS LE MICROSYSTEME GEOLOGIQUE .....                                            | 163        |
| 3.4      | CONCLUSION .....                                                                                                        | 164        |
| <b>4</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                                                                                 | <b>165</b> |
|          | <b>RÉFÉRENCES.....</b>                                                                                                  | <b>166</b> |



## 1 Introduction

Depuis plus d'une vingtaine d'années, des efforts considérables sont réalisés afin de trouver des solutions pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>. Parmi ces solutions, des projets de stockage de CO<sub>2</sub> dans des formations géologiques ont vu le jour afin de pallier les nuisances de ces émissions (cf. chapitre 1). Dans un souci de sécurité et pour éviter des pollutions de sols, il est nécessaire de surveiller en permanence ces sites de stockage afin de pouvoir réagir en cas fuite. Le CO<sub>2</sub> est une molécule facilement détectable grâce à sa forte bande d'absorption caractéristique à 4,23 µm. Cette bande d'absorption se situe dans la fenêtre atmosphérique 3-5 µm, qui est une partie du spectre électromagnétique pour laquelle l'absorption terrestre est minimale (Figure 69).

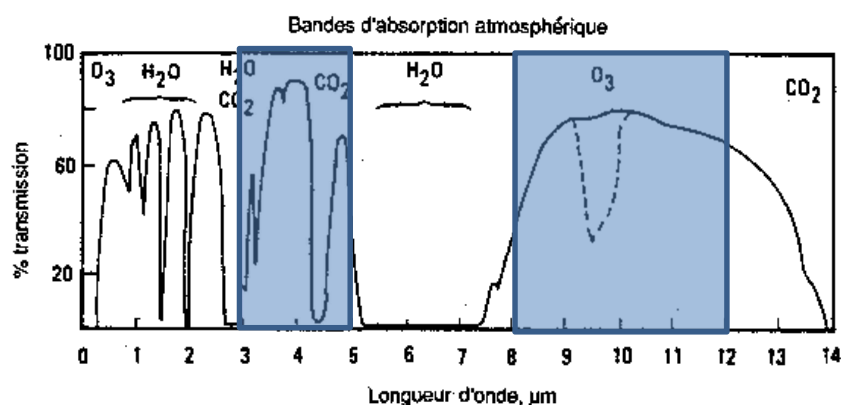


Figure 69: Transmission de l'atmosphère jusqu'à 14 µm avec les principales bandes d'absorption et les deux fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 µm

Le dysprosium est une terre rare fluorescente présentant une large bande d'émission centrée à 4,4 µm englobant la bande d'absorption du CO<sub>2</sub> [1-5]. Ce recouvrement entre la bande d'absorption du CO<sub>2</sub> et la bande d'émission du dysprosium permet de détecter la présence de CO<sub>2</sub> en observant la variation de l'intensité de fluorescence du dysprosium après passage de la lumière dans un milieu contenant du CO<sub>2</sub> (Figure 70).

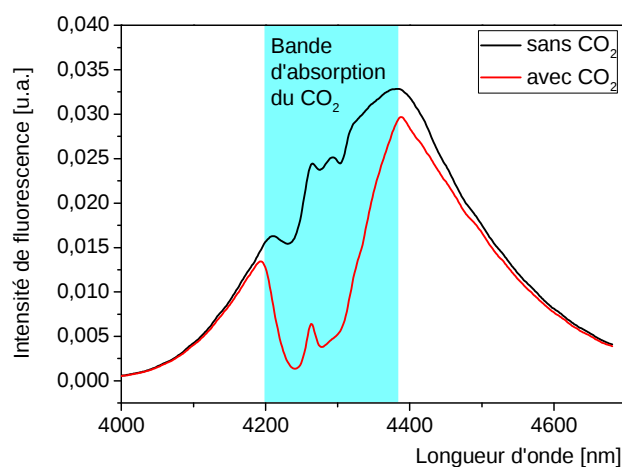


Figure 70: Emission du dysprosium dans le moyen infrarouge impactée par la bande d'absorption de CO<sub>2</sub>

Le capteur présenté dans ce chapitre est basé sur ce principe. Le chapitre traite donc de la présentation du capteur, des différentes mesures réalisées en laboratoire, ainsi qu'en condition réelle lors de campagne de mesure menée sur le terrain pour valider la détection de CO<sub>2</sub>. Par ailleurs, un autre type de capteur, un microsystème sur puce, concernant la détection de CO<sub>2</sub> en phase liquide sera également abordé dans ce chapitre.

## **2 Schéma du capteur**

### **2.1 Etat de l'art**

Diverses voies de détection optique du CO<sub>2</sub> ont été étudiées ces dernières années à travers des projets comme l'ANR « Optique CO<sub>2</sub> » (2008-2012) ou bien le projet COPTIK (2014-2017) actuellement financé par l'ADEME. Au cours du programme « Optique CO<sub>2</sub> », différents moyens de détection ont été étudiés, notamment le FEWS pour Fiber Evanescent Wave Spectroscopy qui correspond à une spectroscopie par onde évanescente (cf chapitre 5), la détection par absorption du signal infrarouge se propageant dans une petite cavité située entre deux fibres infrarouge et la détection par absorption de la luminescence infrarouge d'ions de terres rares. Ces techniques basées sur l'utilisation de fibres optiques infrarouges présentent l'avantage de déporter de façon plus ou moins importante suivant la méthode utilisée le signal infrarouge du spectromètre vers le lieu d'analyse et permettent des analyses in-situ rapide et en continu.

Le FEWS tire profit des ondes évanescentes s'échappant de quelques micromètres à la surface de la fibre lorsque celle-ci est parcourue par un faisceau de lumière infrarouge. L'absorption de ces ondes évanescentes lors de la mise en contact avec la substance à analyser en permet la détection. Des travaux réalisés dans la thèse de F. Charpentier en 2009 [6] ont montré une réelle possibilité de détection de CO<sub>2</sub> mais avec une limite de détection trop élevée ainsi qu'une irréversibilité de la méthode. Plusieurs géométries de fibres ont été essayées. Tout d'abord des fibres effilées sur 10 cm de composition Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub> ont été utilisées pour détecter du CO<sub>2</sub> gazeux avec un seuil de détection de 10%. Des essais de détection avec des fibres microstructurées de composition As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> et GeSe<sub>4</sub> ont également montré des problèmes de réversibilité. Finalement, la technique de détection de CO<sub>2</sub> gazeux ayant permis d'abaisser le seuil de détection concerne la détection par transmission du signal infrarouge entre deux fibres. La détection par transmission du signal infrarouge entre deux fibres est une technique consistant à transmettre un faisceau infrarouge entre deux fibres, tandis que dans l'espace laissé libre, circule le dioxyde de carbone. Cette technique a déjà été utilisée pour la détection de gaz d'échappement [7, 8]. C'est aussi celle qui a été utilisée avec succès dans la thèse de F. Charpentier [6]. Elle permet une mesure en continu, de façon réversible avec un seuil de détection de 0,5% de CO<sub>2</sub> en laboratoire et 3,5% de CO<sub>2</sub> avec des variations de 1% sur site naturel, en utilisant des fibres GeSe<sub>4</sub> et As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> [9-11]. Les inconvénients sont la source qui n'est autre qu'un corps noir de puissance modeste, et surtout ce sont des fibres de chalcogénures de quelques mètres intrinsèquement fragiles qui doivent transporter le signal de la source vers la zone de travail.

La détection du CO<sub>2</sub> peut aussi être réalisée par absorption de la luminescence infrarouge émise directement par des ions de terres rares incorporés dans la fibre de chalcogénure. Cette méthode

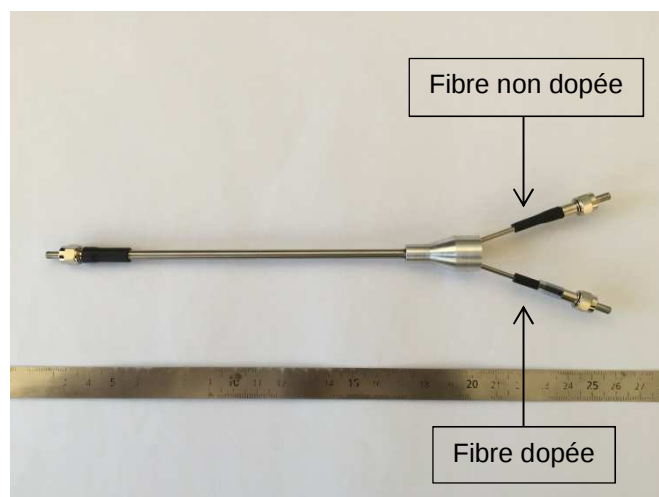
présente l'avantage d'utiliser une source laser émettant dans le proche infrarouge, typiquement 920 nm pour pomper le dysprosium qui pourra alors émettre le signal infrarouge. Cette gamme de longueurs d'onde permet d'utiliser des fibres classiques en silice pour le transport du signal de pompe. Celles-ci sont mécaniquement beaucoup plus résistantes et présentent de faibles pertes. Si l'on ne considère que l'aspect de pompage de la fibre chalcogénure luminescente, on peut donc envisager de déporter la mesure sur des kilomètres sans aucune difficulté. Ainsi, l'utilisation du verre de chalcogénure est réservée à la fabrication de la fibre optique dopée qui servira de source lumineuse émettant dans le moyen infrarouge in-situ. Sur la base de ce concept et de travaux préliminaires en laboratoire, un brevet a été déposé [12]. Des travaux de terrain ont ensuite démontré la faisabilité de cette détection grâce au développement d'un premier prototype de capteur testé dans un puits de 100m dans le cadre du projet ANR [13].

Le projet COPTIK (2014-2017) accompagne mes travaux de thèse. L'objectif est de développer un prototype de capteur optique pour la détection de CO<sub>2</sub> répondant à des contraintes d'analyses en continu, déportées, sensibles et sans altération du milieu à sonder. Ce travail partenarial regroupe l'ISCR pour le développement des verres et des fibres optiques, le CIMAP pour les modélisations et caractérisations spectroscopiques, la société IDIL Fibres Optiques pour le packaging et la commercialisation et le BRGM pour son expertise dans l'étude des phénomènes sous-terrain.

## **2.2 Conception du capteur**

### *2.2.1 Description du capteur*

Le capteur est composé de deux fibres chalcogénures placées dans un éclateur (Figure 71). L'une des deux fibres est dopée au dysprosium.



**Figure 71: Photo d'un éclateur rigide contenant une fibre chalcogénure pure et une fibre chalcogénure dopée Dy<sup>3+</sup>**

Cette fibre dopée est placée dans un bras de l'éclateur et est reliée à une diode laser lui permettant d'être excitée afin d'émettre dans l'infrarouge (Figure 72). A l'extrémité de cet éclateur, on retrouve une cellule de détection comprenant une lentille permettant de focaliser le faisceau lumineux et un miroir réglable, pour varier la longueur de l'espace libre, permettant de renvoyer le signal dans la fibre

chalcogénure non dopée. Cette fibre non dopée est placée dans le second bras de l'éclateur et permet de transporter le signal vers un détecteur pyroélectrique, intégrant un filtre Fabry-Pérot [14].

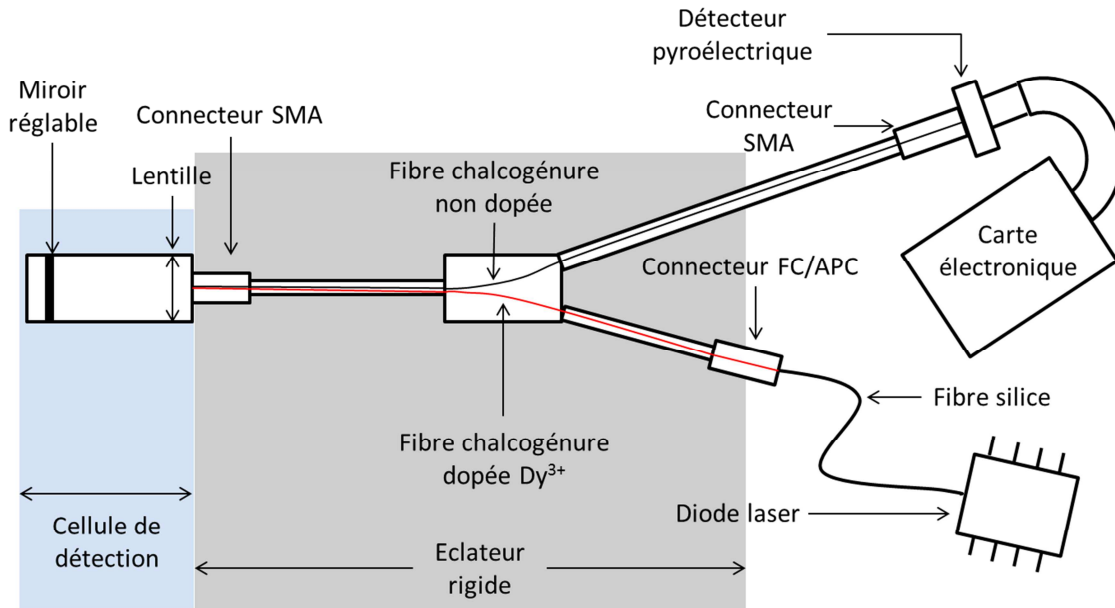


Figure 72: Schéma descriptif du capteur optique intégré dans le système tout en un

Un filtre Fabry-Pérot se compose de deux miroirs partiellement réfléchissants se faisant face. Le premier miroir peut se déplacer le long d'une glissière. Le second possède des réglages en rotation très précis, de façon à le rendre parallèle au premier. Ces deux miroirs peuvent être librement traversés par la lumière [15].

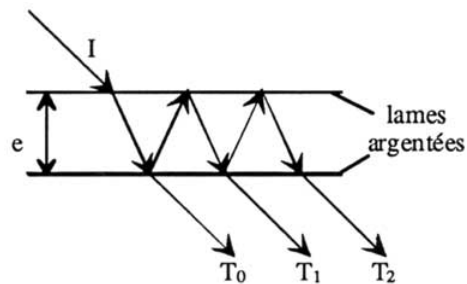
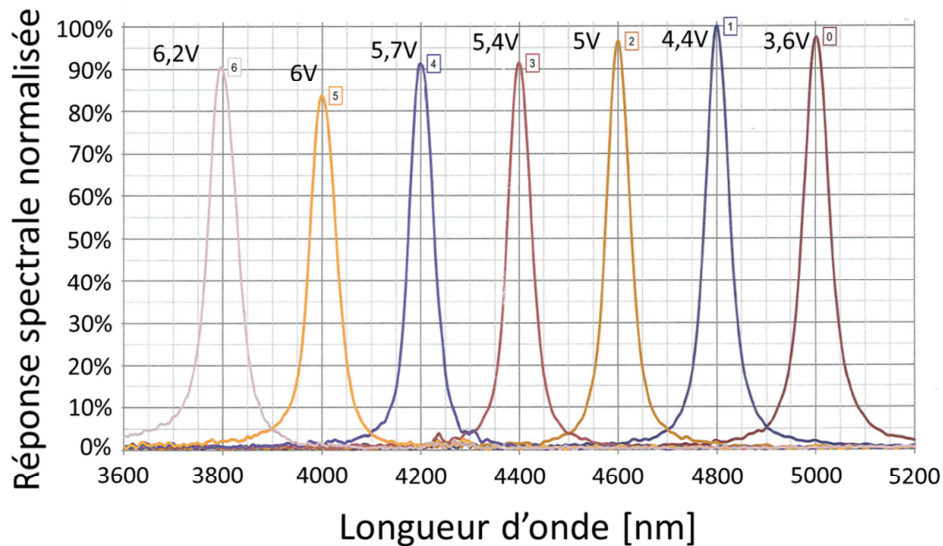


Figure 73: Principe de fonctionnement du filtre Fabry-Pérot

Un faisceau incident arrivant sur le premier miroir est divisé en une multitude de faisceaux de plus faible intensité. Le faisceau  $I$  traverse le premier miroir. Une partie de son énergie est transmise par le second miroir, le reste étant réfléchi vers le premier, qui à son tour réfléchit une partie de l'énergie vers le second, et ainsi de suite. A chaque passage, une partie du faisceau s'échappe et donne naissance aux faisceaux secondaires  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ , etc. (Figure 73). Ces faisceaux se superposent tous. Leur superposition donne lieu à des interférences qui établiront selon le cas des zones d'ombre ou de lumière. Chaque faisceau secondaire est séparé du précédent par un aller et retour entre les deux miroirs. Ce retard va se traduire par un décalage des maxima des deux ondes, en fonction de la distance parcourue, qui dépend de l'angle d'incidence du faisceau ainsi que de l'épaisseur séparant

les deux miroirs. Si le décalage correspond à un nombre entier de périodes de l'onde lumineuse, les interférences seront constructives. Par contre s'il subsiste un décalage d'une demi-période, les interférences seront destructives. Par conséquent certaines couleurs seront libres de traverser le Fabry-Pérot, tandis que d'autres seront détruites sous l'effet des interférences destructives. Le Fabry-Pérot agit donc comme un filtre.



**Figure 74: Réponse spectrale normalisée en sortie du filtre Fabry-Pérot en fonction de la tension en sortie du détecteur et de la longueur d'onde**

Ce filtre va permettre de sélectionner les longueurs d'ondes voulues en fonction de la tension appliquée sur celui-ci, pour observer l'atténuation de signal résultant de la présence de CO<sub>2</sub> (Figure 74). Ainsi, en faisant varier continuellement la tension sur le filtre Fabry-Pérot, il est possible d'obtenir un monochromateur sur une gamme de longueur d'onde donnée.

Le détecteur et le filtre sont reliés à une carte électronique développée par Clément Dauphin d'IDIL Fibres Optiques (Figure 75) qui gère l'application de la tension dans le but de faire déplacer le filtre Fabry-Pérot sur la plage de longueur d'onde voulue. La tension théorique de la carte électronique est limitée à une tension de 6V en théorie. De ce fait, les longueurs d'ondes inférieures à 4  $\mu\text{m}$  ne seront pas observables et le spectre d'émission du dysprosium n'est pas entièrement retranscrit. Il faut également noter que la réponse du filtre Fabry-Pérot n'est pas linéaire. Par conséquent, le spectre s'en retrouve déformé.

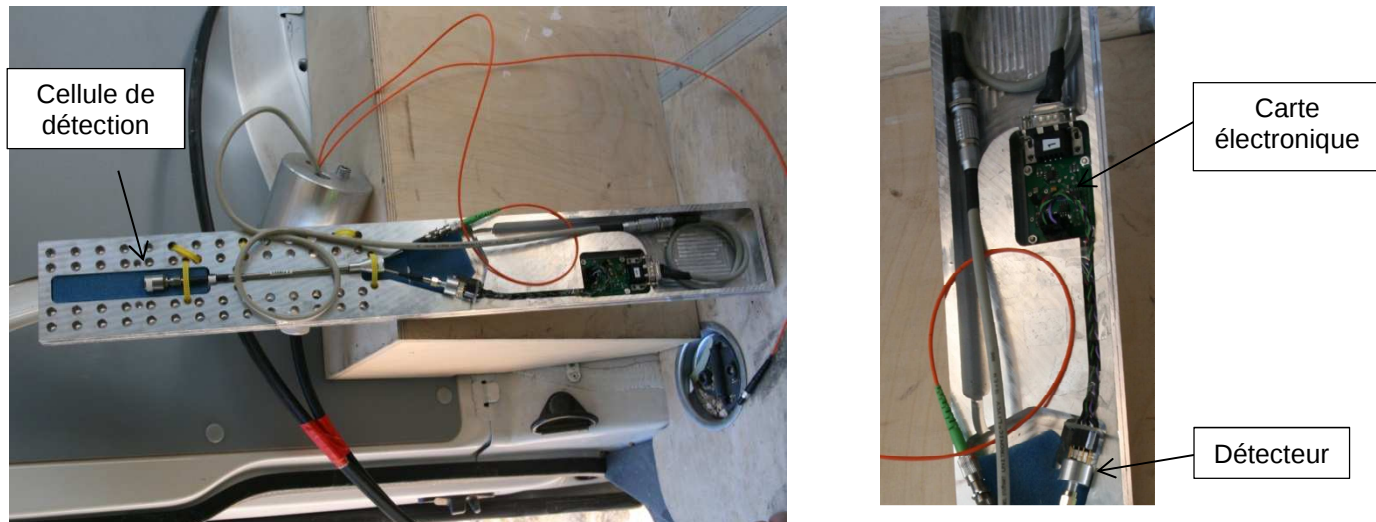


Figure 75: Intégration du capteur dans un système tout-en-un

La carte électronique est ensuite reliée à un câble électrique mesurant 350 m. Ce câble permet d'alimenter la carte électronique ainsi que de faire remonter le signal électrique vers l'ordinateur, en passant par une carte d'acquisition NI-USB6341. Le détecteur pyroélectrique, qui contient un filtre Fabry-Pérot, est piloté par une application LabVIEW développée par Florent Starecki (ISCR). Cette application permet également de contrôler la modulation de la diode laser et l'enregistrement du signal en sortie du détecteur.

Les détecteurs pyroélectriques sont constitués de lames cristallines ou polycristallines qui, sous l'action d'un échauffement dû au rayonnement infrarouge, produisent des charges électriques de surface. La variation de température du cristal donne une variation de polarisation des charges. Cette variation génère un courant électrique qui permet de se rendre compte de la variation du signal infrarouge [16]. Ces détecteurs présentent l'avantage d'avoir une détectivité spectrale indépendante de la longueur d'onde (Figure 76). De plus il n'est pas nécessaire de les refroidir durant leur fonctionnement. Ce type de détecteur possède une longue durée de vie et ne coûte pas cher, comparé à d'autres détecteurs tels que les détecteurs photoconducteurs par exemple [17]. Néanmoins, leur sensibilité est faible comparée à des détecteurs photoconducteurs tel que PbSe par exemple. Ce sont des détecteurs pour lesquels l'observation du signal correspond à la mesure de la conductivité d'un réseau cristallin, due à la création d'électrons semi-libres par absorption du rayonnement incident. Les plus connus sont les détecteurs PbS, PbSe, PbTe, InSb, AsGa, InAs, HgCdTe, etc. Chacun d'entre eux possède des caractéristiques précises en termes de domaine spectral de sensibilité. Il existe aussi d'autres détecteurs infrarouges tels que les bolomètres de la famille des détecteurs thermiques classiques, les détecteurs photovoltaïques ou les détecteurs IRCCD notamment utilisés pour la thermographie infrarouge [16].

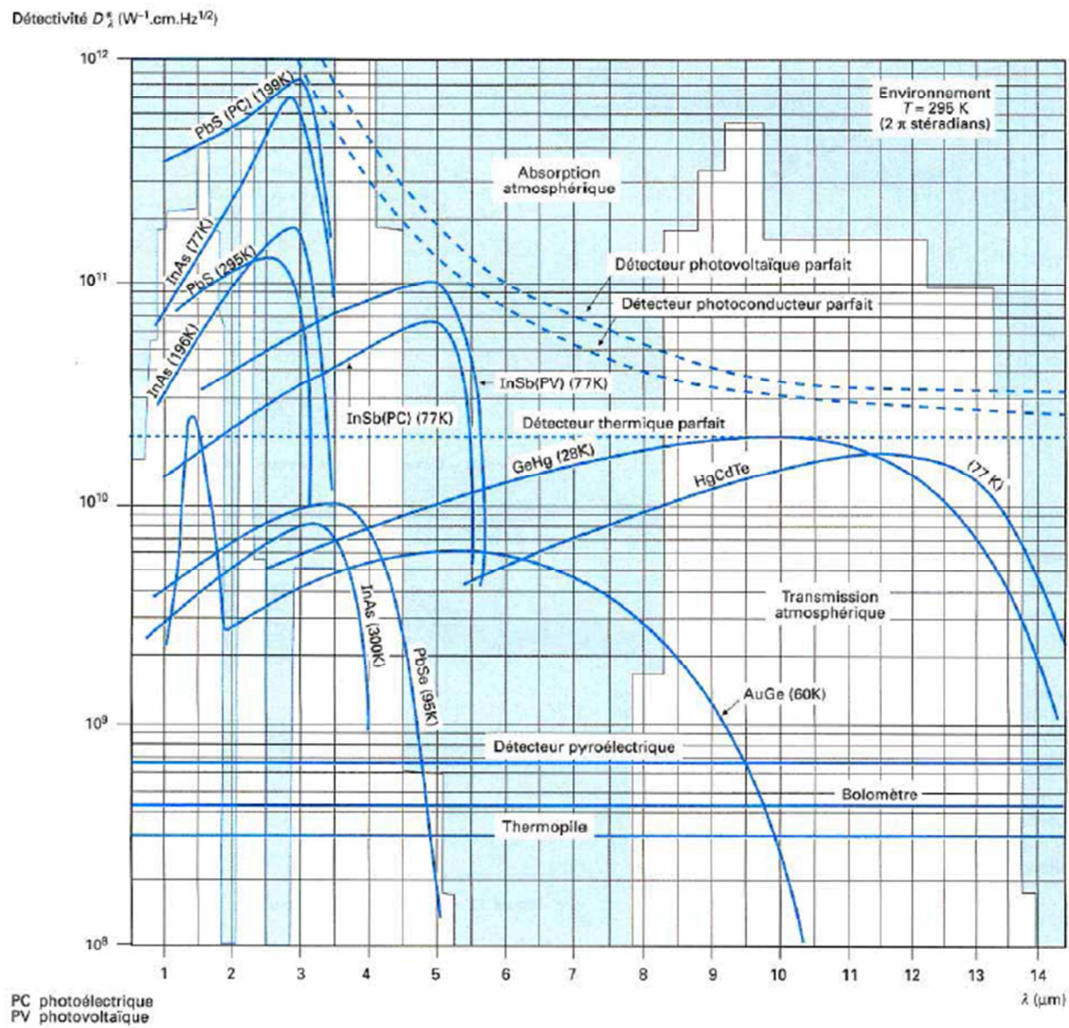


Figure 76: Détectivité spécifique en fonction de la longueur d'onde [16]

L'éclateur en forme de Y est placé dans une enveloppe protectrice en aluminium. Cette enveloppe possède des orifices placés à plusieurs endroits afin de pouvoir se remplir de gaz aisément. Celle-ci comprend une plaque accueillant l'éclateur ainsi que les composants électroniques nécessaires au traitement du signal (Figure 77).

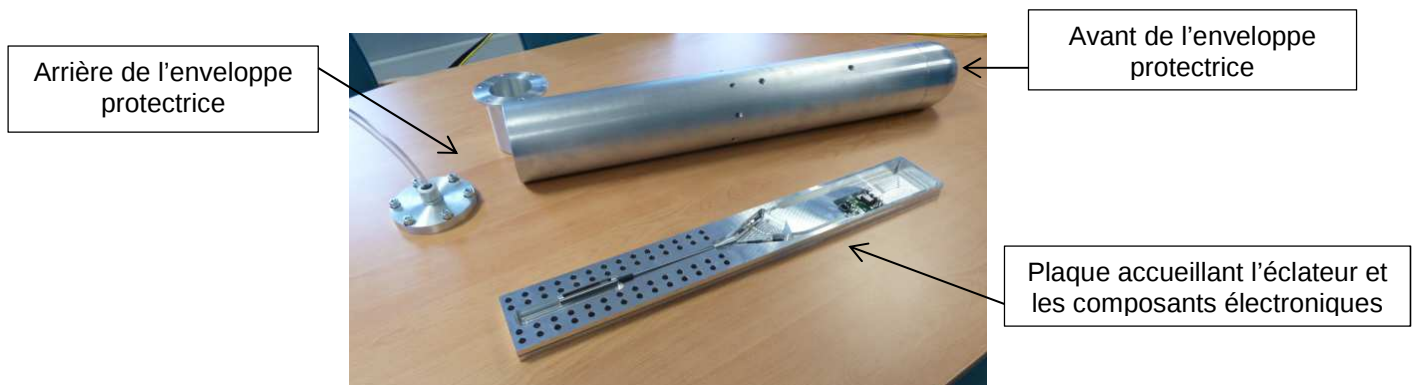


Figure 77: Différentes pièces de l'enveloppe protectrice faisant partie intégrante du capteur

Cette plaque est ajourée sur la moitié de sa longueur afin de générer une circulation de gaz au sein du capteur. L'arrière de l'enveloppe sert à amener les différents câblages nécessaires au bon fonctionnement du capteur. Elle comprend également un système d'arrimage permettant de bien fixer le capteur aux câbles pour éviter une désolidarisation entre les câbles et le capteur. L'intégration de l'ensemble a été assurée par Jean-Baptiste Briand d'IDIL Fibres Optiques.

### 2.2.2 Optimisation du dopage et de la longueur optimum par simulation

Le fonctionnement du capteur dépend donc fortement de l'efficacité du rendement d'émission de la terre rare dans la fibre optique en verre de chalcogénure. Une étude par simulation a été réalisée en partenariat avec le CIMAP dans le cadre de la thèse d'Anne-Laure Pelé afin de comparer la puissance de fluorescence à 4,3  $\mu\text{m}$  en fonction du taux de dopage et de la longueur de fibre (Figure 78). Pour cela, on considère, pour chaque concentration en dysprosium, une fibre de diamètre 400  $\mu\text{m}$  pompée à 916 nm avec une puissance  $P_0 = 1\text{W}$ .

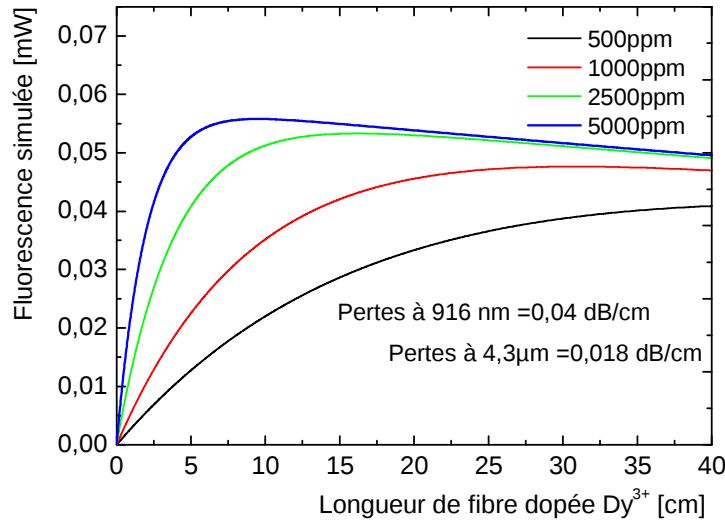


Figure 78: Variation de la puissance de fluorescence du dysprosium à 4,3  $\mu\text{m}$  en fonction de la concentration en dysprosium et la longueur de fibre à  $P_0 = 1\text{W}$

On observe pour chaque dopage un maximum qui se déplace vers de plus courtes longueurs de fibres lorsque la concentration du dopage augmente. On note cependant que pour le dopage à 500 ppm, le maximum de puissance de fluorescence émise à 4,3  $\mu\text{m}$  se situe vraisemblablement au-delà de 40 cm. Ceci résulte de la superposition de deux phénomènes distincts : d'abord l'absorption de la pompe sur une distance plus courte suivie de pertes à 4,3  $\mu\text{m}$  sur la partie non-pompée de la fibre. On constate également qu'au-delà de 30 cm de fibre, la puissance émise converge vers une même valeur quel que soit le taux de dopage.

Le modèle développé par le CIMAP et l'expérience ont été comparés pour deux concentrations de 1000 et 5000 ppm (Figure 79 et Figure 80). Des mesures de puissance de fluorescence ont été réalisées sur des fibres chalcogénures dopées 1000 et 5000 ppm pour plusieurs longueurs de fibres dopées.

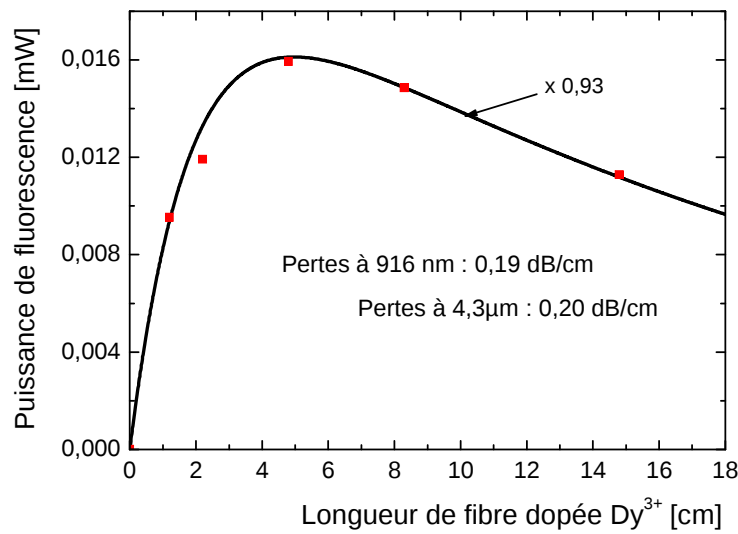


Figure 79: Puissance de fluorescence simulée et expérimentale à 4,3  $\mu\text{m}$  pour une fibre de chalcogénure dopée 5000 ppm de dysprosium

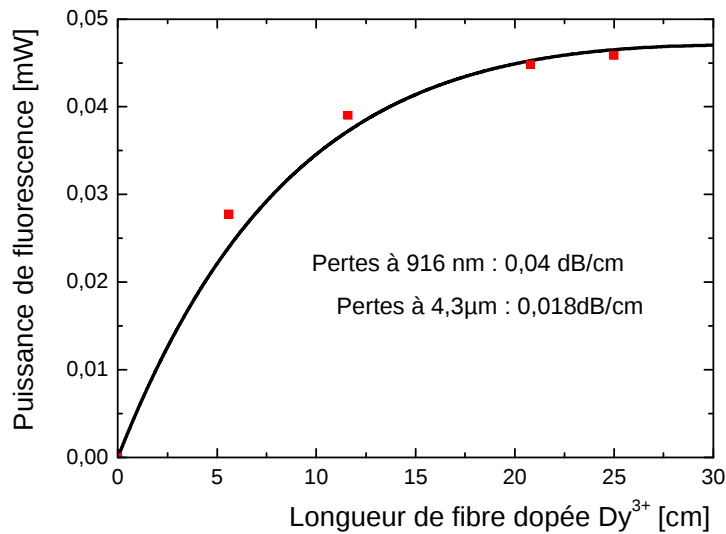


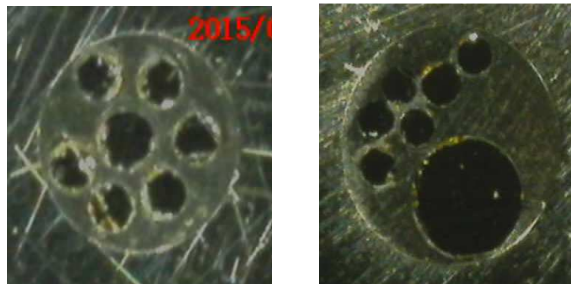
Figure 80: Puissance de fluorescence simulée et expérimentale à 4,3  $\mu\text{m}$  pour une fibre de chalcogénure dopée 1000 ppm de dysprosium

On constate que les mesures expérimentales suivent la tendance des résultats de la simulation. Un facteur correctif est par contre nécessaire pour concorder avec les points expérimentaux. Par contre, on observe des pertes plus élevées à 4,3  $\mu\text{m}$  dans le cas d'un fort dopage (0,20 dB/cm pour 5000 ppm) que dans le cas d'un dopage plus faible (0,018 dB/cm pour 1000 ppm). Mais le point le plus intéressant concerne la différence de puissance de fluorescence entre la fibre dopée 1000 ppm et la fibre dopée 5000 ppm de dysprosium. En effet, la fibre dopée 1000 ppm possède une puissance de fluorescence expérimentale supérieure à celle dopée 5000 ppm (0,045 mV contre 0,016 mV). Outre le net accroissement des pertes à 916nm et 4,3  $\mu\text{m}$ , l'augmentation du taux de dopage (passage de 1000 à 5000 ppm) joue un rôle non négligeable en augmentant la concentration en ions de terres

rares. Ceci a pour effet d'augmenter la probabilité de processus de transfert d'énergie entre ions de terres rares pouvant donner lieu à des phénomènes de quenching [18]. Ces phénomènes correspondant à des relaxations non-radiatives vers le niveau fondamental, ils donnent lieu à des extinctions de fluorescence. Ces extinctions de fluorescence peuvent être à l'origine d'une efficacité de fluorescence moindre pour la fibre dopée 5000 ppm comparé à la fibre dopée 1000 ppm. Des travaux sont en cours, notamment avec le CIMAP à Caen, pour comprendre les processus exacts intervenant dans ces cas. Pour chacune des deux courbes, on observe une longueur optimum en termes de puissance. Pour la fibre dopée 5000 ppm, la longueur optimum est de 5-6 cm tandis que pour une fibre dopée 1000 ppm, la longueur optimum se situe aux environs de 24-26 cm. Il a donc été choisi de travailler par la suite avec un dopage de 1000 ppm avec une longueur de fibre aux alentours de 22 à 25 cm.

### 2.2.3 Amélioration du capteur avec l'intégration d'un bundle de fibres

Dans le but d'améliorer la sensibilité du capteur, une disposition particulière avec plusieurs fibres collectrices de lumière autour d'une fibre émettrice a été étudiée par Lionel Quétel d'IDIL Fibres Optiques. Cette géométrie a été imaginée dans le but de pouvoir collecter plus de lumière une fois celle-ci réfléchi par le miroir dans la cellule de mesure (Figure 81).



**Figure 81: Différentes géométries de disposition entre une fibre émettrice dopée (au milieu et plus grosse) entourée par plusieurs fibres collectrices non dopées**

Des essais de détection ont été réalisés en utilisant la même puissance de laser en entrée pour quantifier l'efficacité du bundle. Les essais réalisés au laboratoire ont montré des puissances en sorties bien inférieures à celles obtenues avec une seule fibre collectrice. Plusieurs raisons sont avancées. Tout d'abord, il faut savoir que les cellules de détection utilisées n'étaient pas adaptées à ce schéma de collection. En effet, les cellules de détection possèdent un miroir qui doit être réglé selon la configuration géométrique des fibres de collection. Aussi, la préparation de ces bundles de fibre est plus difficile que pour un éclateur classique avec une fibre émettrice et une fibre collectrice. Des problèmes de casse durant le montage sont apparus. De plus, la probabilité de casse des fibres dans l'éclateur rigide est accrue par la présence de plus de fibres ainsi que par une disposition géométrique qui rend l'intégralité du bundle plus fragile. Des améliorations sont en cours au sein de la société IDIL Fibres Optiques pour améliorer ce montage. Un travail sur le diamètre optimum des fibres de collection est aussi en cours afin de pouvoir couvrir le maximum de surface avec les fibres de collection de façon à maximiser la collection de signal.

## 2.3 Test du capteur

### 2.3.1 Test en laboratoire

Afin de s'assurer du bon fonctionnement du capteur, une série de manipulations a été réalisée en laboratoire à l'aide du montage présenté sur la figure 82. Le capteur utilisé présente une géométrie classique, à savoir une seule fibre émettrice de diamètre 300  $\mu\text{m}$  et une fibre collectrice de même diamètre.

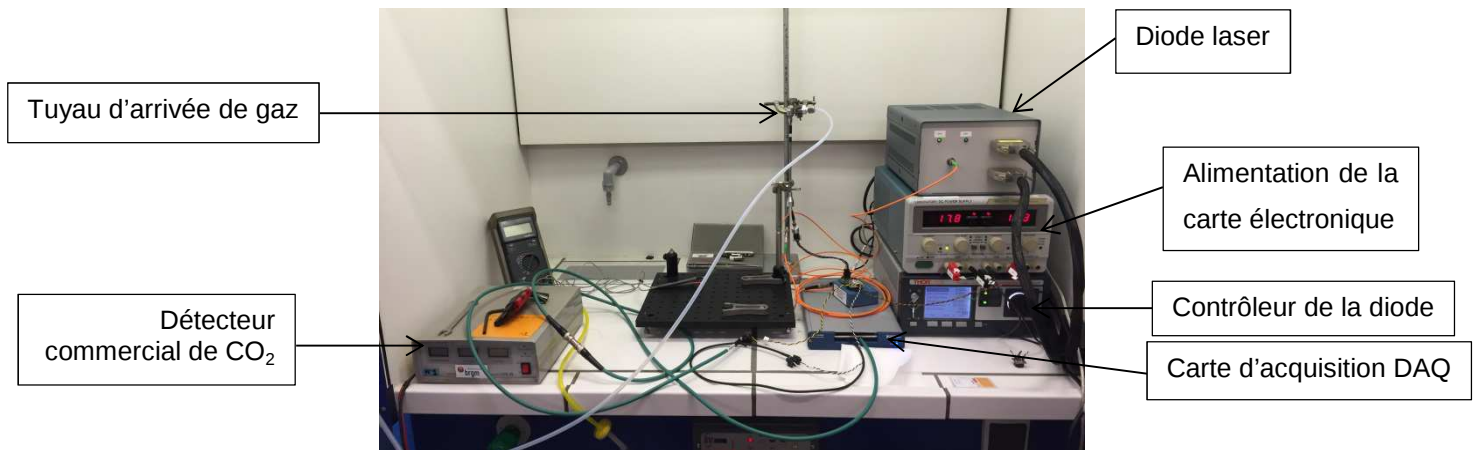


Figure 82: Montage expérimental pour la détection de CO<sub>2</sub> en laboratoire

Dans un premier temps, un détecteur PbSe a été utilisé en lieu et place du détecteur pyroélectrique. En utilisant un détecteur PbSe bien plus sensible qu'un détecteur pyroélectrique, un réglage plus fin de la cellule de mesure est désormais possible afin d'optimiser le signal observé en sortie de détecteur. La cellule de mesure contient un miroir qui permet de réfléchir la luminescence provenant de la fibre chalcogénure dopée au dysprosium. En pivotant doucement cette cellule, et donc en jouant légèrement sur la position du miroir, il est possible d'optimiser l'injection du signal réfléchi dans la fibre collectrice et donc d'augmenter la quantité de signal guidé jusqu'au détecteur. Une fois cette optimisation réalisée, plusieurs mesures ont été enregistrées avec différents taux de CO<sub>2</sub> (Figure 83). Ces expériences ont été réalisées avec des câbles électriques courts (environ 1 mètre). Le câble utilisé en condition de terrain sera bien plus long (380 mètres). Il faut noter que l'éclateur (en forme de Y) est positionné horizontalement pour ces mesures. C'est un détail qui va avoir son importance par la suite. Chaque mesure de taux de CO<sub>2</sub> est suivie d'une purge du circuit d'injection à l'argon. Ceci est visible sur la Figure 83 avec une légère augmentation du signal avant une stabilisation une fois la purge terminée.

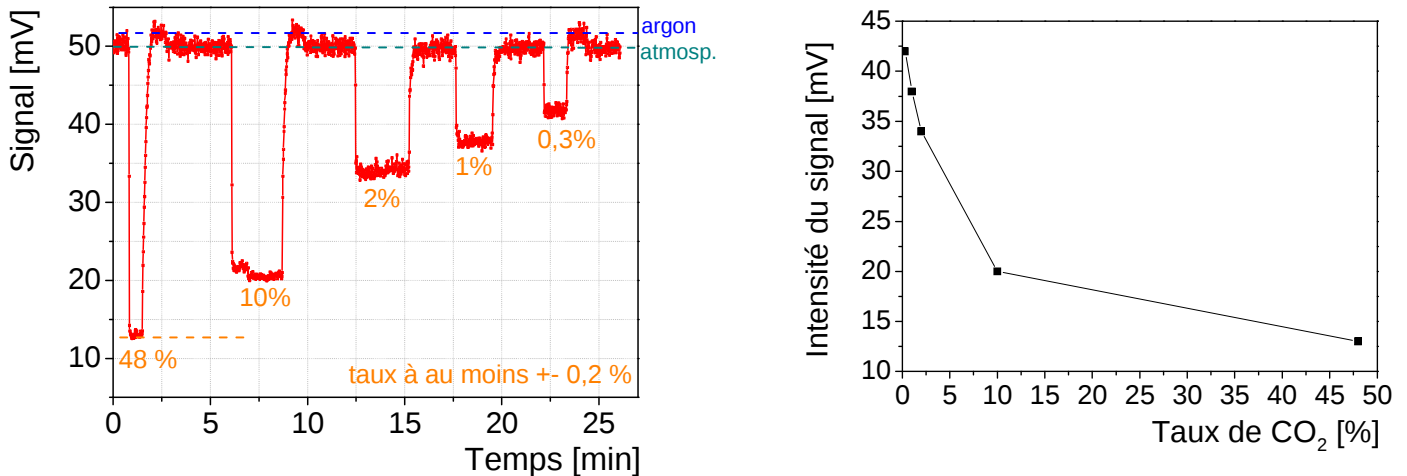
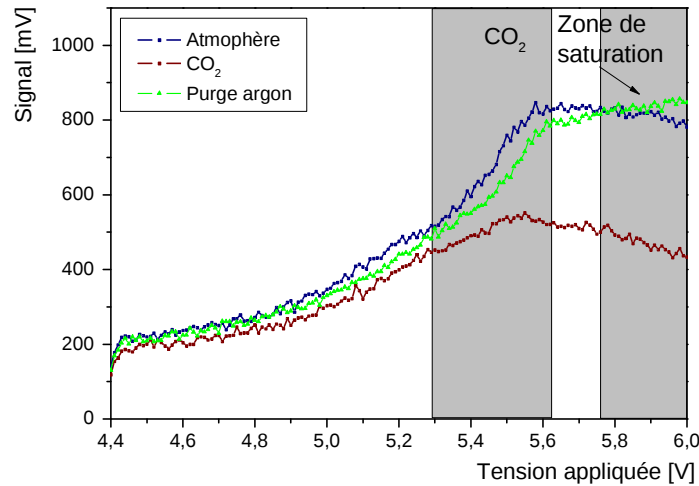


Figure 83: Variation de l'amplitude du signal en sortie de détecteur PbSe pour différents pourcentages en teneur de CO<sub>2</sub> avec une puissance de 0,8W (gauche) et évolution de la tension mesurée en sortie de détecteur en fonction du taux de CO<sub>2</sub> (droite)

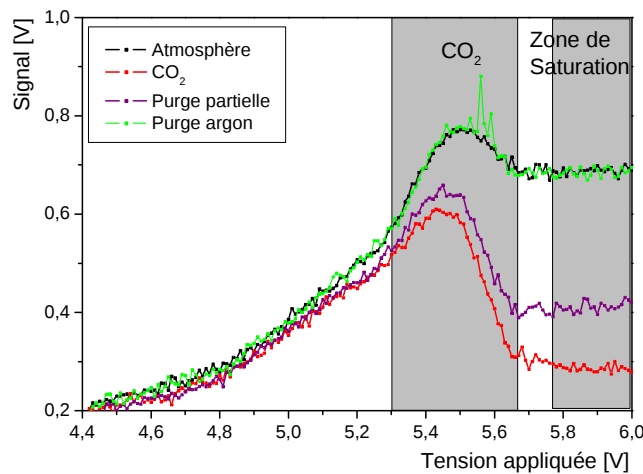
Les différentes concentrations de CO<sub>2</sub> ont été déterminées en utilisant un détecteur de CO<sub>2</sub> commercial appartenant au BRGM. En observant les variations de signal en fonction des différents taux de CO<sub>2</sub>, on observe un comportement quadratique du signal en fonction du taux de CO<sub>2</sub>. L'écart de tension entre le signal à 2% et celui à 10% (13mV) est plus important que celui entre 10% et 48% de CO<sub>2</sub> (9mV). Ceci montre que l'évolution du signal en fonction du taux de CO<sub>2</sub> n'est pas linéaire (Figure 83). Cette courbe montre une sensibilité du détecteur plus grande pour les faibles concentrations que pour les fortes concentrations en CO<sub>2</sub>.

Une fois la cellule réglée, le détecteur PbSe a été remplacé par le détecteur pyroélectrique destiné aux mesures sur le terrain. Des mesures en laboratoire à concentration atmosphérique ainsi qu'en présence d'argon et de CO<sub>2</sub> ont été réalisées, en position verticale avec la cellule de mesure vers le haut et sont présentées dans la Figure 84. La position verticale avec la cellule de mesure vers le haut se rapproche de la position du capteur en condition de surveillance du taux de CO<sub>2</sub> dans un puits.



**Figure 84: Test de détection sur table optique avec une puissance laser de 1W**

On observe nettement l'influence du CO<sub>2</sub> sur l'atténuation du signal. Pour ces premiers essais, le taux de CO<sub>2</sub> exact n'a pas été mesuré. On observe également un effet de saturation lié au filtre Fabry-Pérot à partir de 5,7V ce qui ne nous permet pas d'avoir entièrement la bande d'émission du dysprosium.



**Figure 85: Test du capteur en condition de terrain avec un câble électrique de 380m ainsi qu'une puissance laser de pompage de 1W**

Une fois le capteur placé en condition de terrain, c'est-à-dire avec l'enveloppe de protection ayant la forme d'un obus (Figure 77), de nouvelles mesures sont réalisées afin de vérifier le bon fonctionnement du capteur dans l'enveloppe protectrice. Ces essais ont été réalisés avec un câble électrique de 380 mètres qui sera utilisé lors des expériences au Laboratoire Sous-terrain à Bas Bruit (LSBB). La Figure 85 présente les résultats de détection réalisés avec l'enveloppe protectrice. Dans ce cas de figure, l'arrivée de gaz se fait directement dans l'enveloppe protectrice afin de simuler une présence dans un puits rempli de CO<sub>2</sub>. Premièrement, on observe bien une chute du signal entre 5,4 et 5,7 V ce qui correspond à la zone d'absorption du CO<sub>2</sub> entre 4,2 et 4,4  $\mu$ m (cf. Figure 74). L'ajout

d'argon dans l'enveloppe protectrice fait légèrement remonter ce signal dans le cas d'une purge partielle, correspondant à un mélange d'argon et de CO<sub>2</sub>. Dans le cas d'une purge totale d'argon, le signal revient à son maximum ce qui démontre une réversibilité de la mesure, ce qui est une compétence demandée pour ce type de capteur. On s'aperçoit également que l'allure de la courbe n'est plus tout à fait la même que précédemment. Il faut préciser que la mesure précédente a été réalisée juste après avoir placé l'éclateur en position verticale. La mesure réalisée en condition de terrain s'est faite quelques heures après. Ainsi, il est fort probable que le filtre Fabry-Pérot ne fonctionne pas de la même manière lorsqu'il est en position horizontale ou verticale et qu'il présente un temps d'adaptation entre la position horizontale et verticale. Ceci explique aussi la présence d'une zone de saturation légèrement décalée. Cette constatation aura son importance par la suite. C'est pourquoi toutes les mesures ultérieures seront effectuées de manière verticale avec la cellule de mesure vers le haut.

### 2.3.2 Test sur le terrain

Le capteur a été testé en conditions réelles au laboratoire sous-terrain à bas bruit (LSBB) situé à Rustrel (84). Il s'agit d'un ensemble de galeries souterraines creusées dans le massif calcaire de la Grande Montagne, en bordure sud du plateau d'Albion qui possède de nombreuses qualités environnementales naturelles et géologiques préservées ainsi que des infrastructures héritées d'un site militaire. Lors de ces expériences, il a été question de vérifier la détection du CO<sub>2</sub> grâce au capteur, sa réversibilité, et son comportement à la verticale dans un puits de forage. Dans un premier temps, des essais de détection ont été réalisés dans un tunnel en simulant une détection déportée en utilisant un câble électrique de 380m reliant le capteur à l'ordinateur.

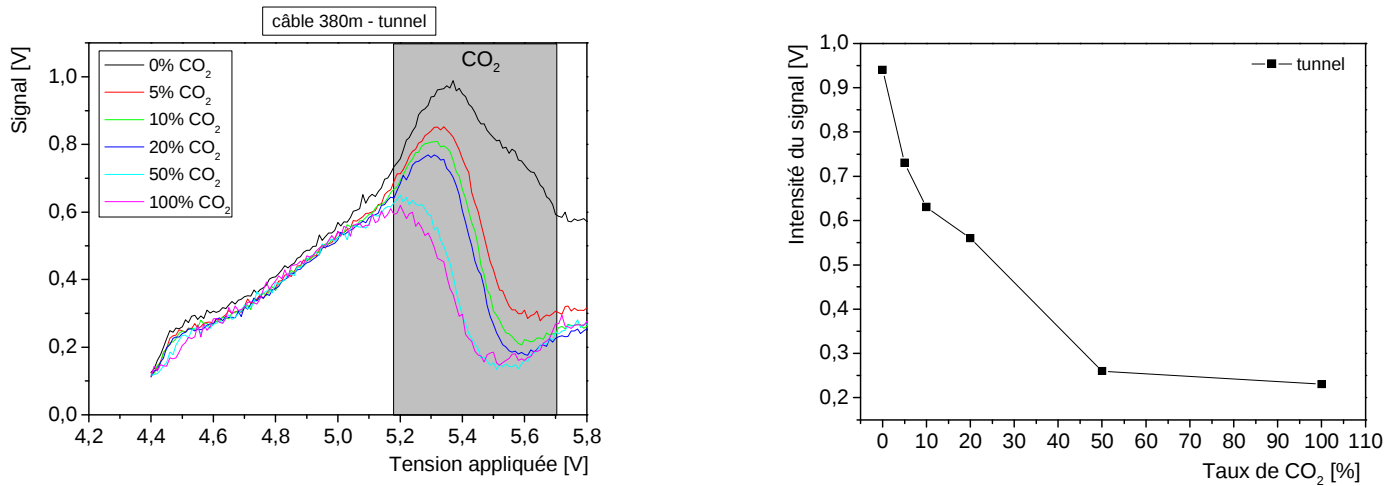
#### Tunnel :

Les premières expériences sur site ont eu lieu dans un tunnel long de plusieurs kilomètres. Ces premières mesures ont permis de vérifier ce qui avait été observé auparavant en laboratoire. La grande longueur du tunnel nous a également permis de dérouler les quelques 380 mètres de câblage afin de se placer au maximum dans des conditions de détection dans un puits (Figure 86).



**Figure 86: Installation pour les mesures de détection de CO<sub>2</sub> dans le tunnel**

Les mélanges de gaz sont injectés dans le capteur au niveau d'un point d'entrée situé à mi-hauteur de l'enveloppe protectrice. Les résultats sont présentés dans la Figure 87.



**Figure 87: Variation de l'amplitude du signal en sortie de détecteur pour différents pourcentages en teneur de CO<sub>2</sub> avec une puissance de 1W mesurés dans un tunnel (gauche) et évolution de la tension mesurée en sortie de détecteur en fonction du taux de CO<sub>2</sub> à 5,4V de tension appliquée (droite)**

Les résultats montrent bien une détection de CO<sub>2</sub>, révélée par une atténuation de l'intensité du signal dans la zone d'absorption du CO<sub>2</sub>. Comme lors des tests en laboratoire, on constate encore un comportement non linéaire de la détection de CO<sub>2</sub>. La Figure 87 (droite) présente l'intensité du signal pour une tension appliquée de 5,4V correspondant à la zone d'absorption du CO<sub>2</sub>. Cette courbe permet de mettre en évidence le comportement non-linéaire avec une sensibilité élevée pour des concentrations situées entre 0 et 10%. A titre de comparaison, le CO<sub>2</sub> atmosphérique se situe aux alentours de 390 ppm ce qui correspond à 0,039%.

#### Puits de 30 mètres :

Le LSBB possède un puits de 30 mètres de profondeur qui a la particularité d'être à l'extrémité du tunnel ce qui permet d'avoir un accès au fond du puits permettant de contrôler le taux de CO<sub>2</sub> au sein du capteur avec une mesure simultanée à l'aide d'un détecteur commercial (Figure 88). Le test dans un puits de 30 mètres permet de se placer en conditions similaires à celles rencontrées dans un puits tout en ayant accès au capteur et permettant une mesure parallèle via le détecteur commercial du taux en CO<sub>2</sub>, placé au fond du puits avec le détecteur.



Figure 88: Configuration du puits de 30 mètres utilisé pour des mesures de détection du CO<sub>2</sub>

Pendant les mesures, des personnes présentes au fond du puits régulaient le taux de CO<sub>2</sub> dans le capteur. Lors de la première mesure, nous avons tenté de saturer le capteur pour obtenir 100% de CO<sub>2</sub>. Malheureusement, le détecteur commercial, installé au fond du puits et mesurant le taux de CO<sub>2</sub> dans l'enceinte du capteur, n'indiquait que 85% de CO<sub>2</sub> (Figure 89). Ceci pourrait être dû à de l'azote resté emprisonné dans le capteur. Pour des raisons techniques, notamment afin de ne pas perturber le filtre Fabry-Pérot, le capteur n'a pas été ouvert. De l'azote a donc ensuite été injecté dans le capteur afin d'abaisser le taux de CO<sub>2</sub>.

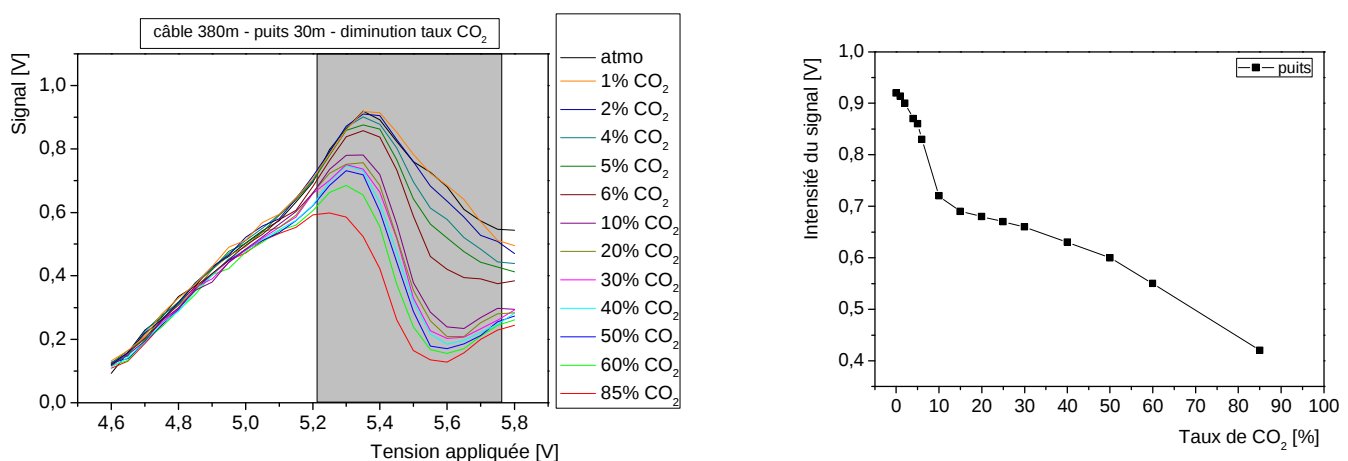
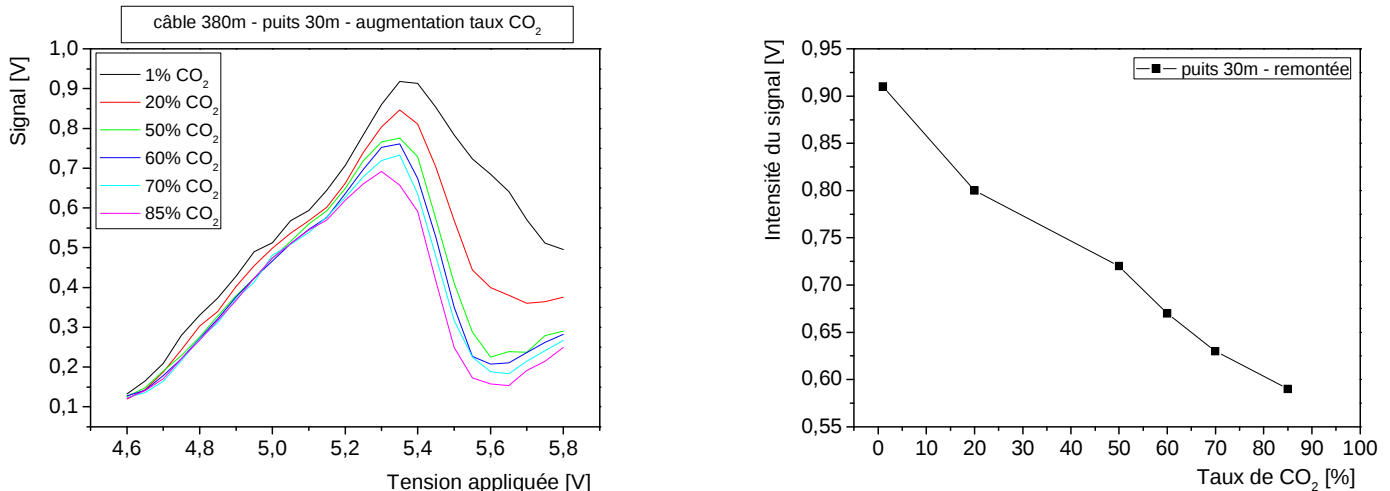


Figure 89: Variation de l'amplitude du signal en sortie de détecteur pour différents pourcentages en teneur de CO<sub>2</sub> avec une puissance de 1W mesurés dans un puits de 30 mètres (gauche) et évolution de la tension mesurée en sortie de détecteur en fonction du taux de CO<sub>2</sub> à 5,4V de tension appliquée (droite)

Les résultats montrent toujours une variation de signal et l'évolution non-linéaire de celui-ci est toujours présente (Figure 89). On observe dans ce cas trois pentes correspondant aux concentrations inférieures à 10%, celles comprises entre 10 et 50% et celles supérieures à 50%.

Une fois le taux de CO<sub>2</sub> réduit à 1%, du CO<sub>2</sub> a été réinjecté afin de vérifier la réversibilité du système en condition de terrain. La Figure 90 montre un comportement bien plus linéaire que sur les résultats précédemment observée en laboratoire. Malgré tout, cette tendance est à nuancer car peu de points ont été enregistrés, notamment dans la zone à de très faibles concentrations de CO<sub>2</sub> (entre 1 et 20%).



**Figure 90: Variation de l'amplitude du signal en sortie de détecteur pour différents pourcentages en teneur de CO<sub>2</sub> avec une puissance de 1W mesurés dans un puits de 30 mètres en remontée de taux de CO<sub>2</sub> (gauche) et évolution de la tension mesurée en sortie de détecteur en fonction du taux de CO<sub>2</sub> à 5,4V de tension appliquée (droite)**

#### Puits de 100m :

Le LSBB possède également un puits de 100 mètres que nous avons pu utiliser pour réaliser nos expériences de détection de CO<sub>2</sub> (Figure 91). La configuration de ce puits est totalement différente du puits précédent puisque le fond de celui-ci n'est pas accessible. Lors de ces mesures, le CO<sub>2</sub> a été injecté dans le puits, et non pas directement dans le capteur comme précédemment, pour pouvoir observer s'il y avait bien une diffusion du CO<sub>2</sub> dans le capteur. De ce fait, un double tuyau a été attaché le long du capteur permettant une injection de CO<sub>2</sub> au fond du puits à partir d'une partie du tuyau. L'autre partie du tuyau a servi à la mesure de CO<sub>2</sub> *in situ* avec le détecteur commercial. Le capteur a été introduit jusqu'à 85 mètres de profondeur car le fond du puits était rempli d'eau (environ 5 à 10m). Malheureusement, nous ne disposons pas de cette information le puits étant normalement à sec. Lors de la première introduction dans le puits le capteur a été immergé, ce qui a endommagé le filtre Fabry-Pérot. Un décalage en tension a été observé. Finalement, plusieurs mesures de CO<sub>2</sub> ont pu être effectuées dans le puits sans problème insoluble. Par ailleurs, la tension appliquée a été légèrement augmentée afin de réussir à observer un domaine de longueur d'onde compatible avec la détection du CO<sub>2</sub> et reproduisant mieux la totalité de l'émission de l'ion dysprosium. Ce test a été effectué à la fin des essais car il y avait un risque de casse de la carte électronique en appliquant une

## CHAPITRE 4 : DETECTION DE CO<sub>2</sub> PAR FLUORESCENCE DU DYSPROSIUM DANS LA BANDE 3-5 $\mu\text{m}$

tension trop élevée. Le suivi du taux de CO<sub>2</sub> dans ce puits a été beaucoup plus compliqué qu'auparavant car le détecteur commercial était situé en haut du puits. Aussi, un certain temps de latence de l'ordre de quelques minutes existait entre le taux de CO<sub>2</sub> mesuré et affiché par le détecteur commercial et le taux de CO<sub>2</sub> réel dans le puits qui lui était détecté par le capteur optique quasiment en temps réel. Une calibration directe lors de la mesure de terrain réalisée par le détecteur optique pâtit de cette inertie du système commercial mais démontre l'intérêt de ce nouvel outil.



Figure 91: Photographie du puits de 100 mètres et des installations utilisées pour les expériences de détection de CO<sub>2</sub>

Pour cette détection de CO<sub>2</sub> dans un puits de 100m, le taux de CO<sub>2</sub> a été augmenté progressivement pour arriver à 100% de CO<sub>2</sub> dans le puits. Les mesures effectuées sont présentées dans la Figure 92.

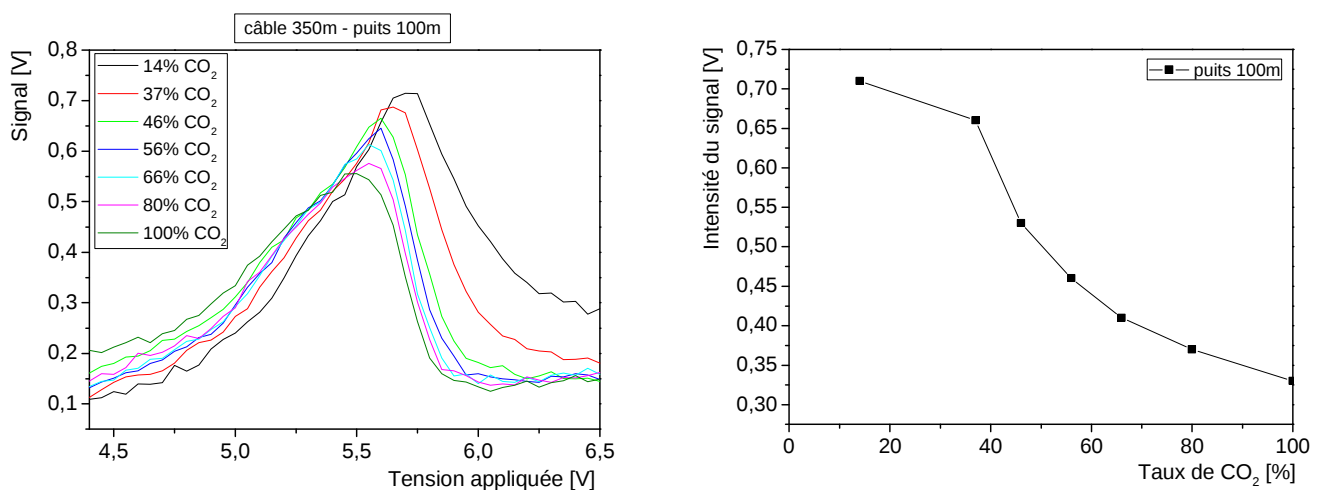


Figure 92: Variation de l'amplitude du signal en sortie de détecteur pour différents pourcentages en teneur de CO<sub>2</sub> avec une puissance de 1W mesurés dans un puits de 100 mètres de profondeur.

Ces résultats valident la détection du CO<sub>2</sub> par le capteur lorsque le gaz n'est pas directement injecté à l'intérieur du capteur en se rapprochant des conditions réelles. Comme indiqué précédemment, la tension a été volontairement augmentée afin de tester les limites du capteur. Néanmoins, malgré l'augmentation de la tension, la bande d'émission du dysprosium n'a pas été intégralement observée. Il est possible que le contact du filtre avec l'eau ait engendré un décalage au niveau du déplacement de celui-ci. Le fait de devoir démonter le capteur a également fait changer l'orientation du filtre Fabry-Pérot. Comme ces mesures ont été relevées juste après le démontage, le filtre Fabry-Pérot a probablement subi un décalage vers les plus grandes tensions (et donc les plus petites longueurs d'onde) à cause de son changement d'orientation, ce qui explique la difficulté à couvrir totalement le spectre d'émission du dysprosium. De plus, l'intensité du signal aux basses tensions (4,5V), ce qui correspond aux grandes longueurs d'ondes (environ 4,8  $\mu\text{m}$ ), n'est pas restée stable. Ces mesures montrent bien les limites de ce système de détection (détecteur pyroélectrique couplé à un filtre Fabry-Pérot) pour des conditions aussi drastiques que les puits profonds.

### *2.3.3 Conclusion*

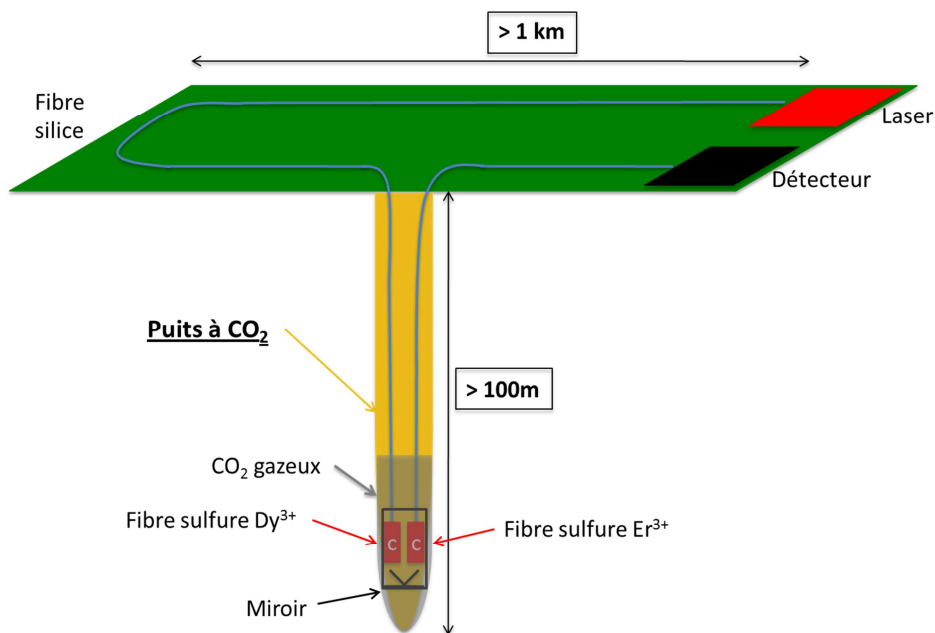
Les différents tests réalisés avec le capteur sont très encourageants. La détection est aussi efficace avec un câble électrique de 380 mètres sur site qu'au laboratoire avec un câble électrique très court (environ 1 mètre). L'évolution du taux de CO<sub>2</sub> est tout à fait observable, que ce soit au laboratoire qu'en condition de terrain pour des taux de CO<sub>2</sub> inférieurs à 10-20%. Par contre le filtre Fabry-Pérot, est un élément du capteur optique qui pose problème. En effet, sa réponse n'est pas la même selon sa position (horizontale ou verticale) avec, de plus, une inertie importante de l'ordre d'une ou deux heures avant de trouver sa position d'équilibre lors d'un changement de position (passage d'une orientation horizontale à verticale par exemple). Le filtre Fabry-Pérot a également été choisi pour pouvoir faire une mesure différentielle, à savoir faire deux mesures en alternance à deux points différents, soit deux voltages ou autrement dit deux longueurs d'onde, du signal. Un point de mesure sert de référence, placé à un endroit du spectre n'étant pas affecté par le CO<sub>2</sub>. Le second point de mesure correspondant à l'endroit du spectre le plus affecté par l'absorption du CO<sub>2</sub>. En faisant ces deux mesures quasi-simultanément, il est possible de s'affranchir de tout changement d'intensité de la courbe en globalité puisque l'écart de signal lié à l'absorption du CO<sub>2</sub> restera alors le même. Lors de ces expériences, cette mesure différentielle était prévue mais la réactivité du Fabry-Pérot n'était pas suffisamment élevée pour réaliser des mesures fiables. La brique élémentaire correspondant à la détection a été repensée suite aux expériences sur le terrain et de nouveaux tests sont envisagés au LSBB au premier trimestre de 2016 pour valider la nouvelle configuration.

## **2.4 Conversion de fréquence pour une détection tout optique**

La conversion de fréquence du signal infrarouge transmis par la sonde optique en lumière visible ou proche infrarouge peut être envisagée comme une solution prometteuse [19, 20]. En adoptant une détection tout optique, on s'affranchit de tout équipement électronique dans la zone de détection et d'utiliser des fibres de silice pour le transport de la pompe d'excitation et le signal optique contenant l'information associée à la détection du CO<sub>2</sub>. Tout l'aspect conversion du signal lumineux en signal électrique pourra alors être réalisé par un détecteur Si placé à des centaines de mètres voire

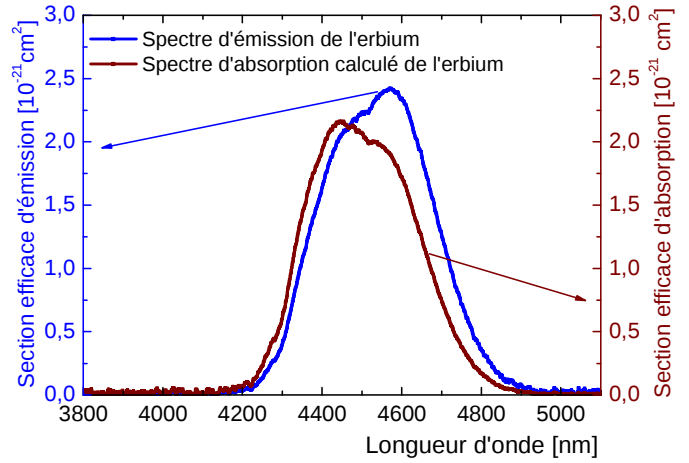
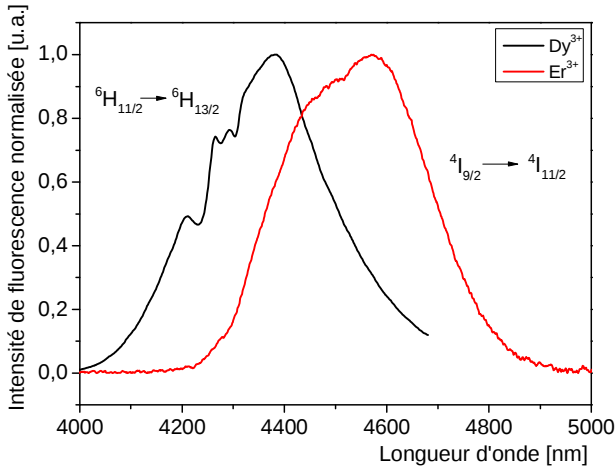
kilomètres de la sonde de mesure, réalisant à la fois la détection et la conversion de fréquence (Figure 93). En outre, un détecteur Si offre une sensibilité plus élevée et le bruit électronique est limité en comparaison avec des détecteurs infrarouges standards. Ceci n'est pas rendu possible par le capteur infrarouge présenté dans le paragraphe précédent (cf. paragraphe 2.2.1) puisque la détection du signal se fait dans le domaine du moyen infrarouge et ne peut permettre de déporter le détecteur infrarouge loin de la zone de mesure par des fibres chalcogénures aux pertes optiques trop importantes (au mieux 0,25-0,5 dB/m [21]) ou par des fibres de silice totalement opaques à ces longueurs d'onde. L'usage de câbles électriques nécessaires pour remonter le signal électrique depuis le détecteur infrarouge vers la surface sur plusieurs kilomètres n'est pas idéal en termes d'efficacité de transport de signal et d'encombrement lié aux câbles électriques : la sensibilité de la mesure pourrait s'en trouver réduite.

Lors de la détection de CO<sub>2</sub>, le signal observé est aux alentours de 4,3  $\mu\text{m}$ . Ainsi, il est indispensable de pouvoir convertir ce signal en un signal visible ou proche infrarouge pour être transmis par une fibre en silice. Le couple Dy<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> dans une matrice chalcogénure devrait permettre cette conversion du signal moyen infrarouge vers un signal proche infrarouge.



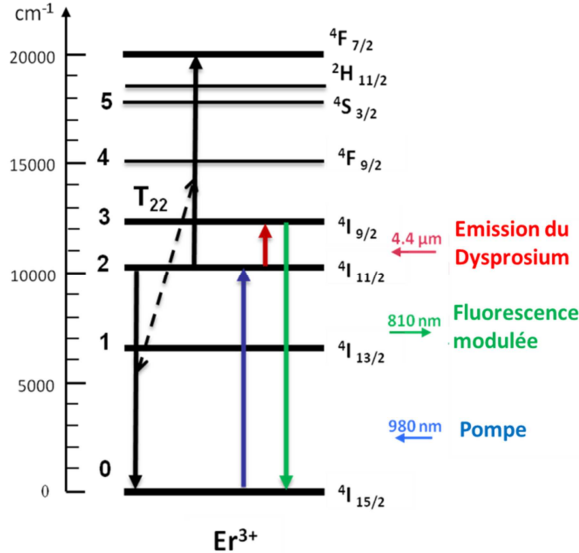
**Figure 93: Schéma du dispositif de détection de CO<sub>2</sub> tout optique**

Le dysprosium présente une bande d'émission entre 4 et 4,5  $\mu\text{m}$ . Comme nous avons pu le voir, c'est cette bande qui sert à détecter le CO<sub>2</sub> qui possède une bande d'absorption centrée autour de 4,3  $\mu\text{m}$ . Il s'avère que cette bande d'émission correspond à l'écart d'énergie entre les niveaux  $^4I_{11/2}$  et  $^4I_{9/2}$  de l'erbium (cf. Figure 95). L'erbium présente une émission décalée dans le moyen infrarouge comparativement à celle du dysprosium (Figure 94a) [22]. Du fait du décalage de Stokes, l'erbium doit par contre présenter un avantageux recouvrement de sa section efficace d'absorption dans l'état excité avec la section efficace d'émission du dysprosium (Figure 94b).



**Figure 94: Fluorescence dans le moyen infrarouge du dysprosium et de l'erbium (a) et spectres d'émission du niveau  $^4I_{9/2}$  vers le niveau  $^4I_{11/2}$  et absorption calculée dans l'état excité (ESA) pour des échantillons GaGeSbS dopés Er<sup>3+</sup> après excitation directe du niveau  $^4I_{9/2}$  à 806 nm (b)**

Ainsi, en venant exciter l'ion erbium de manière à peupler le niveau  $^4I_{11/2}$  à l'aide d'un laser à 980 nm, l'émission du dysprosium entre 4 et 4,5 µm peut être utilisée pour faire passer des ions erbium vers le niveau  $^4I_{9/2}$ . En se désexcitant, les ions erbium vont émettre de la lumière à 810 nm, validant le processus de conversion de fréquence du moyen infrarouge vers le visible.



**Figure 95 : Diagramme d'énergie de l'erbium et mécanisme de conversion de fréquence par up-conversion**

L'expérience en laboratoire pour démontrer ce principe a été réalisée par Anne-Laure Pelé (CIMAP). En premier lieu, elle a consisté à irradier un échantillon de verre 2S2G dopé 10000 ppm Er<sup>3+</sup> par une émission modulée du corps noir à 4,4 µm. Aucune émission à 810 nm n'a été observée. Dans un second cas, l'échantillon a été irradié par un laser de pompe à 980 nm uniquement. Comme pour le premier cas, aucune émission à 810 nm n'a également été observée. Par contre, en irradiant

l'échantillon à l'aide du corps noir modulé à 4,4  $\mu\text{m}$  ainsi que du laser à 980 nm, une émission à 810 nm a été observée et témoigne de la réussite de la conversion du moyen infrarouge vers le visible (Figure 96) [20].

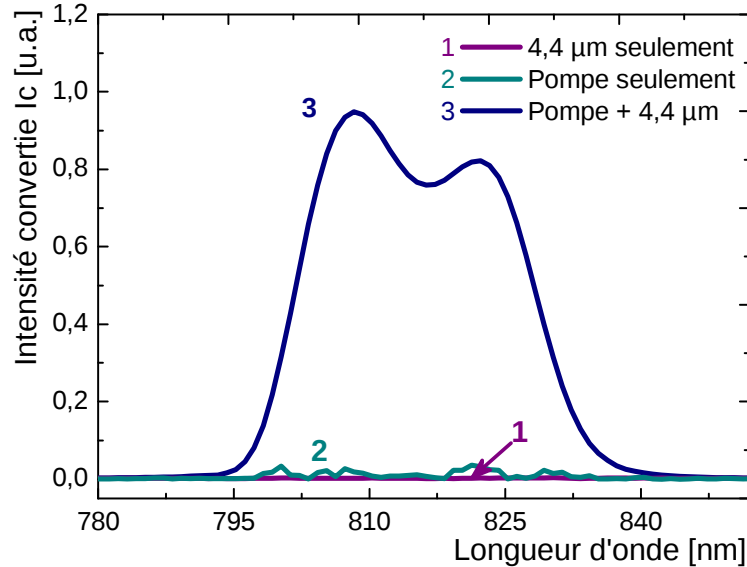


Figure 96 : Spectre d'émission enregistré pour un échantillon 2S2G:Er<sup>3+</sup> 10000 ppm

Deux mécanismes concurrents uniquement dus au du pompage à 980 nm sont identifiés [23]. Le premier est un phénomène de transfert d'énergie par up-conversion T<sub>22</sub> dans lequel deux ions Er<sup>3+</sup> au niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> interagissent entre eux en excitant un ion vers le niveau <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> quand l'autre ion se retrouve à l'état fondamental. Le deuxième processus est l'absorption à l'état excité à la longueur d'onde de pompage excitant les ions Er<sup>3+</sup> du niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> vers le niveau <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>. Ce processus d'absorption dans l'état excité est sensible à la longueur d'onde de pompage étant donné que la longueur d'onde correspond aux deux transitions <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> vers <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> vers <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>. Les ions Er<sup>3+</sup> sont excités dans le niveau <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> puis se désexcitent vers le niveau <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, à partir duquel une partie significative des ions excités finissent au niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> à travers des phénomènes de transitions radiatives ou de relaxation croisée [24]. Par conséquent, la population du niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> dans notre expérience peut être due à l'émission modulée du corps noir à 4,4  $\mu\text{m}$  à travers le processus de conversion détaillé dans la Figure 95 ou au pompage du niveau suivant soit le phénomène d'up conversion T<sub>22</sub> ou l'absorption dans l'état excité liée à au pompage [20]. L'utilisation d'une modulation de l'émission modulée du corps noir à 4,4  $\mu\text{m}$  permet de s'affranchir de ces processus lors de la conversion.

Cette démonstration permet d'entrevoir des possibilités intéressantes d'évolution pour le développement d'un capteur tout optique pour la détection de CO<sub>2</sub> via le couple Dy<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> (Figure 97), renforcé par le fait que tout dernièrement une démonstration de conversion entre deux fibres Dy<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> a été réalisée avec succès au CIMAP.

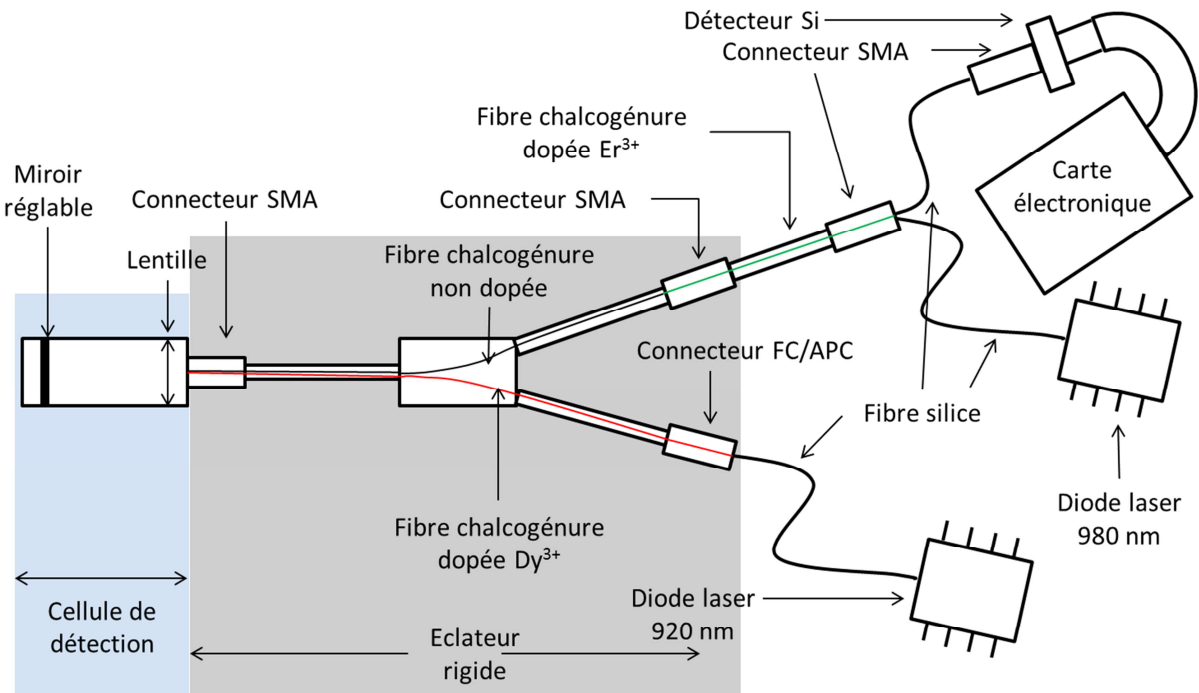


Figure 97: Schéma de principe du capteur de gaz avec une option « tout optique »

En absence de CO<sub>2</sub>, le signal d'émission du dysprosium à 4,4  $\mu\text{m}$  n'est pas atténué. On se retrouve donc, après conversion, avec un signal à 810 nm qui est maximal. En présence de CO<sub>2</sub>, le signal d'émission du dysprosium est atténué par l'absorption du CO<sub>2</sub>. Dans ce cas, le signal converti à 810 nm est plus faible. C'est la variation d'intensité du signal à 810 nm qui témoigne de la présence plus ou moins importante de CO<sub>2</sub>.

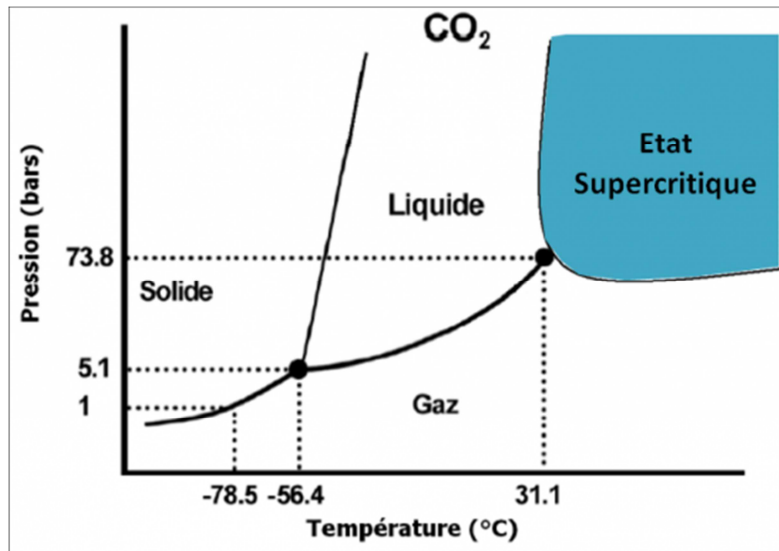
### 3 Principe du microsystème géologique et objectif de caractérisation *in-situ* par moyen infrarouge

Avec le développement des études expérimentales sur les processus géologiques réalisées à des micro-échelles, les chercheurs ont évolué vers des systèmes de plus en plus complexes, en intégrant le contrôle des paramètres régissant les processus avec des techniques de caractérisation *in situ*. Aussi, un des objectifs du vaste projet ANR CGS $\mu$ Lab, (ANR-SEED, 2013-2016) porté essentiellement par l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et le BRGM, est le développement d'un capteur luminescent à fibre miniaturisé (ISCR) devant répondre à la contrainte de pression et température pour pouvoir s'intégrer dans ces microréacteurs artificiels. Le projet de recherche fondamentale CGS $\mu$ Lab est basé sur des approches originales de microfluidique supercritique appliquées au stockage géologique du CO<sub>2</sub> (CGS) en aquifère salin. Il met en œuvre le concept innovant de micro-laboratoires géologiques sur puce (GLoC : Geological Laboratories on Chips) pour reproduire la complexité des réservoirs géologiques. Ce nouvel espace d'observation et d'analyse des mécanismes élémentaires permet d'opérer finement les couplages pertinents entre les processus thermo-hydro-chimio-bio-géologiques (THBC). Le but principal du projet CGS $\mu$ Lab est de fournir une échelle d'observation de la microcomplexité du milieu géologique poreux, adaptée pour

enrichir et valider les outils de modélisation numérique, et offrant un nouveau regard sur des verrous scientifiques identifiés par les nombreuses études précédentes, dont celles soutenues par l'ANR.

Les microsystèmes fluidiques sont de plus en plus utilisés pour surveiller les processus de synthèses chimiques. Parmi les microsystèmes fluidiques existants, les microréacteurs à base de silicium/Pyrex présentés dans ce paragraphe sont capables de résister à des régimes de hautes pressions et températures [25]. La quantification de CO<sub>2</sub> dissout dans de l'eau, dans des systèmes microfluidiques, peut être réalisée par spectroscopie Raman confocale [26] en comparant le signal du CO<sub>2</sub> et la bande d'étirement de l'eau. Par contre, ce principe de détection ne permet que des analyses *ex situ*. La technique développée en collaboration avec Yves Garrabos, Samuel Marre, Sandy Morais et Carole Lecoutre (ICMCB), dans le cadre de ce programme, permet de passer à des analyses *in situ* avec un système d'intégration avancée.

Cette intégration de fibres optiques chalcogénures a été réalisée en collaboration avec Florent Starecki (ISCR, post-doctorant) et Sandy Morais (ICMCB, doctorante) et a pour but de développer un capteur microfluidique intégrant une détection du CO<sub>2</sub> *in situ* pour des conditions de température et de pression correspondant au domaine supercritique du CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> est enfoui sous terre à l'état de fluide supercritique pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le CO<sub>2</sub> doit être sous pression suffisamment élevée pour pouvoir repousser le fluide déjà présent dans le site de stockage (par exemple le pétrole dans le cas de récupération assistée d'hydrocarbures). Ainsi lors de son injection, le CO<sub>2</sub> est placé à une température et une pression telles qu'il devient un fluide supercritique (Figure 98).

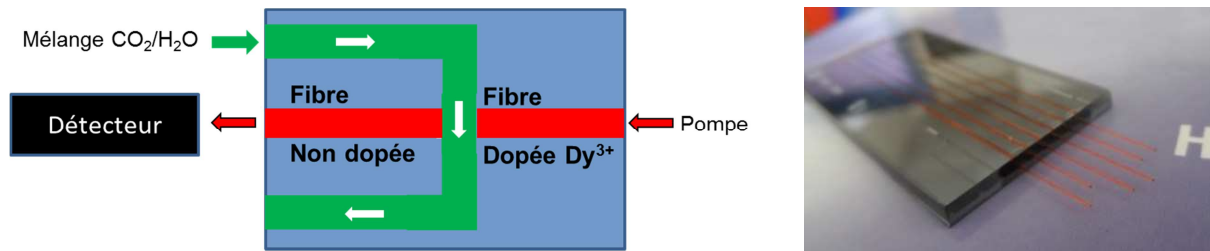


**Figure 98: Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>**

Un fluide supercritique correspond à un fluide ayant des propriétés physiques proches d'un liquide et d'un gaz. Ainsi 1000 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> gazeux ne correspondent qu'à 2,7 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> à l'état de fluide supercritique, ce qui rend le stockage géologique de CO<sub>2</sub> sous cette forme plus intéressant (cf. chapitre 1).

### 3.1 Principe du microsysteme

Le capteur décrit dans ce chapitre (Figure 99) a pour but de détecter et de mesurer in fine la concentration de CO<sub>2</sub> à travers un capillaire en utilisant les propriétés optiques d'absorption du dioxyde de carbone. Cette absorption est sondée en utilisant la luminescence provenant d'un verre de chalcogénure dopé au dysprosium (Dy<sup>3+</sup>). Globalement, plusieurs espèces chimiques comme le CO<sub>2</sub>, le CO, les NO<sub>x</sub> ou SO<sub>x</sub> possèdent des bandes d'absorption dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à une région de luminescence de certaines terres rares, qui pourront être utilisées selon le type d'espèces chimiques à détecter [27, 28].

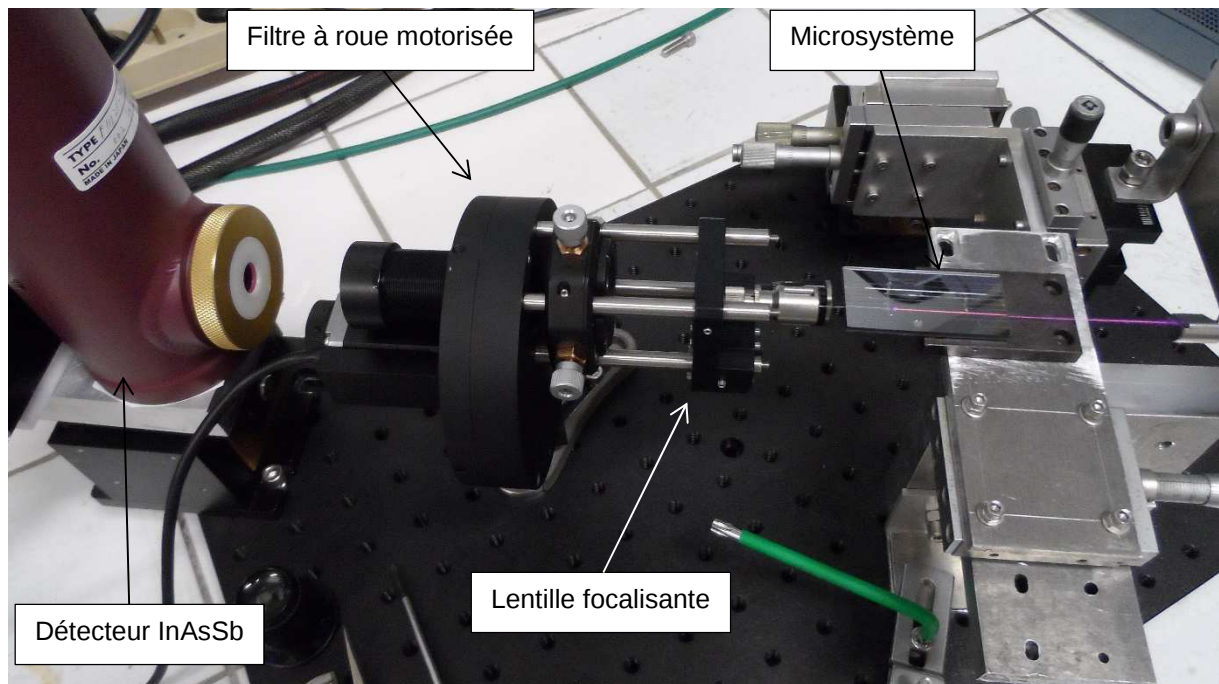


**Figure 99: Schéma du microsysteme géologique (à gauche) et photo d'un microsysteme avec des fibres de sulfure**

Le microsysteme géologique fabriqué par Sandy Morais est composé d'une plaque en Pyrex liée à une plaque gravée de silicium. Ces microsystemes, appelés aussi microréacteurs, peuvent être construits suivant plusieurs techniques de micro-fabrication de silicium, dépendant de la précision requise pour les caractéristiques micrométriques et les formes requises pour les canaux. L'approche conventionnelle débute par la structuration des canaux en silicium à la fois par des étapes de lithographie et de gravure chimique humide [26], suivie d'une liaison anodique d'une plaque de Pyrex sur le silicium afin de sceller les canaux. Cette dernière étape se fait par un processus de liaison anodique [25]. Les fluides sont injectés dans le microréacteur par une même entrée à l'aide de deux seringues haute pression (une pour le CO<sub>2</sub> et une pour l'eau). Le design du microréacteur a été adapté pour des tests de détection. Il consiste en un passage en U pour le mélange à analyser, croisé par un canal accueillant les deux fibres de chalcogénures. Les capillaires d'entrée et de sortie sont scellés en utilisant une résine UV Kloeé K-PuM01 pour empêcher les fuites en ces points. Les deux fibres de chalcogénure dopées et non dopées sont protégées par un revêtement appliqué afin de leur conférer une rigidité accrue pour résister à des pressions élevées (cf. paragraphe 3.2). Ces fibres sont ensuite insérées dans le canal puis l'alignement de celles-ci est ajusté afin d'obtenir le maximum de signal transmis entre les deux fibres. La distance entre les deux fibres est entre 350 et 450  $\mu\text{m}$  selon les expériences. Une fois l'ajustement réalisé, les fibres sont à leurs tours scellées en utilisant la même résine.

Pendant les expériences de détection, la température de fonctionnement du microréacteur est contrôlée par un système de chauffage thermoélectrique et guidé par un contrôleur de température Thorlabs TED200C. Une fine plaque de cuivre est placée entre le microréacteur et le module thermoélectrique afin d'avoir un chauffage homogène du microréacteur.

Le signal sortant de la fibre de chalcogénure non dopée est collimaté par une lentille en CaF<sub>2</sub> puis l'absorption du CO<sub>2</sub> est mesurée en utilisant un filtre Spectrogon BP-4300-200. Sa transmission recouvre la bande d'émission du dysprosium dans une matrice Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> affectée par l'absorption du CO<sub>2</sub>. Ce signal passe ensuite par un filtre à roue motorisée (Thorlabs FW103H). Une fois le signal passé à travers le filtre à roue, une deuxième lentille focalise le signal sur le détecteur InAsSb (Hamamatsu P11120-901 préamplificateur C4159-01), refroidi à l'azote liquide. Le détecteur est branché à une carte d'acquisition NI-USB6341 permettant d'enregistrer les données. Le détecteur entier est piloté par une application LabVIEW développée par Florent Starecki qui permet de contrôler la modulation de la diode laser et l'enregistrement du signal en sortie du détecteur. Le microsysteme est alors prêt pour des essais de détection.



**Figure 100: Photographie du montage de détection avec un microsysteme géologique**

Avant de présenter les résultats, la technique de dépôt sur de revêtement sur fibre est détaillée dans le paragraphe suivant.

### **3.2 Application de revêtement sur la fibre optique**

Les microsystemes sont amenés à être exposés à des pressions importantes. C'est pourquoi, il est nécessaire de rigidifier les fibres pour éviter qu'elles cassent et ne guident plus la lumière. Le but ici est donc d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres de sulfure sans altérer leurs propriétés de guidage de la lumière en déposant une résine transparente dans la bande 3-5  $\mu$ m servant de revêtement. La résine utilisée est une colle UV Kloe-K-CI-050 issue d'un processus sol-gel incluant des précurseurs organo-minéraux et basée sur du méthacrylate.

La fibre est placée de façon bien tendue dans une filière. La résine est ajoutée dans le creux de la filière, puis la translation est lancée avec une vitesse précise. Lors de la descente de la fibre, la résine

est entraînée à la surface de la fibre générant une couche protectrice. La résine déposée à la surface de la fibre est polymérisée par le biais d'une lumière UV (Figure 101).

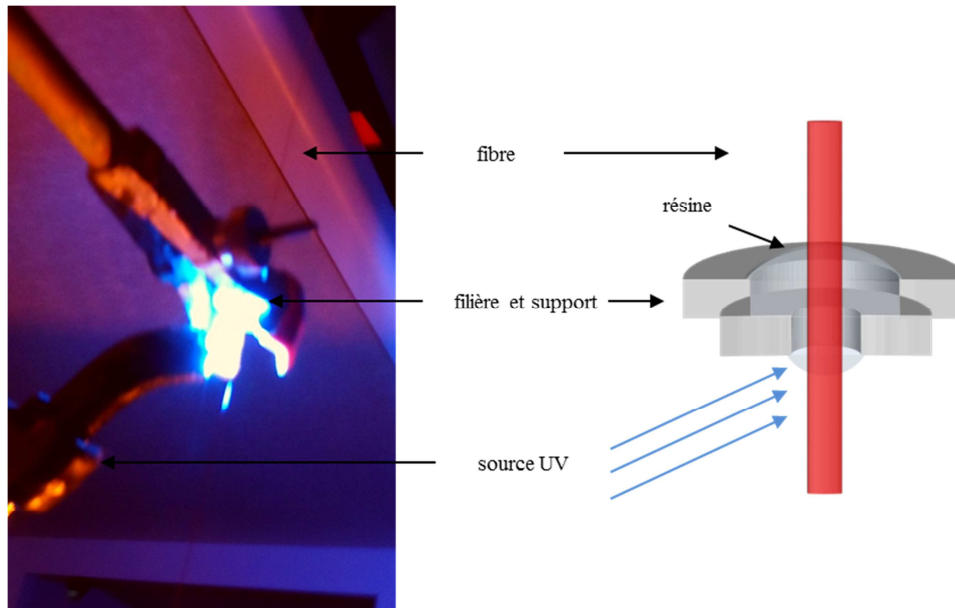


Figure 101: Etape de polymérisation de la résine autour de la fibre et schéma du montage de dépôt de revêtement

La régularité de l'épaisseur a été vérifiée le long d'une fibre avec revêtement à l'aide d'un mesureur de diamètre.

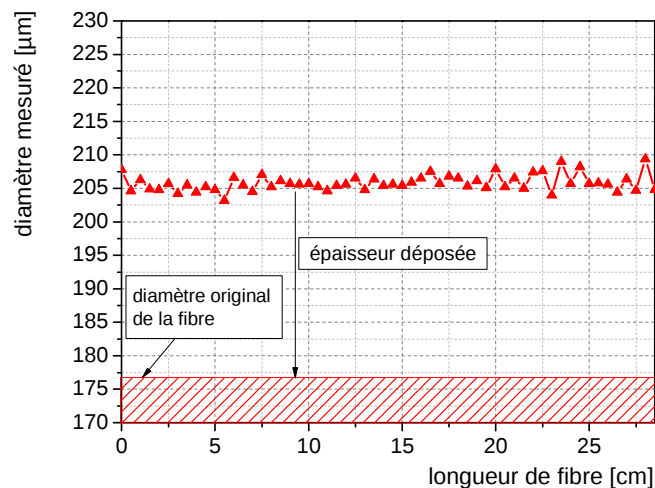


Figure 102: Evolution de l'épaisseur du revêtement le long de la fibre

La Figure 102 montre une relative régularité de l'épaisseur du revêtement déposé sur la fibre (environ 25  $\mu\text{m}$ ) sur une longueur assez conséquente pour ce genre de dépôt (plus de 25 cm). Les fibres avec revêtement destinées à être utilisées dans des microsystèmes ayant une longueur d'environ 10 cm, les revêtements réalisés montrent une régularité suffisante.

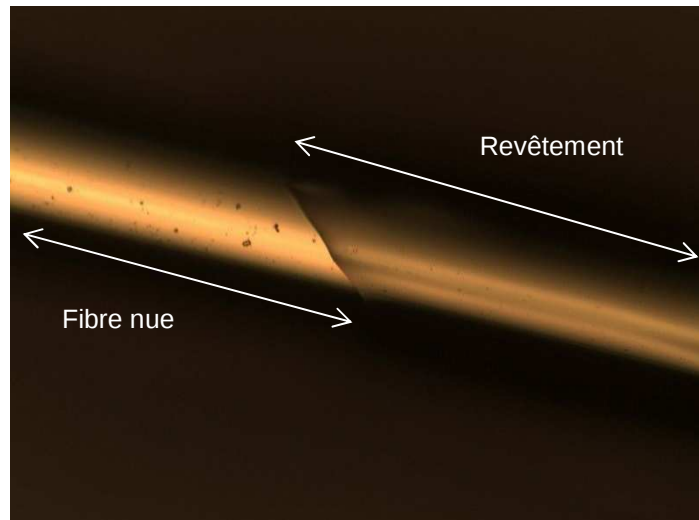


Figure 103: Photo du début de dépôt de revêtement sur la fibre

On observe sur la Figure 103 le revêtement déposé sur une partie de la fibre. De plus le centrage de la fibre est maîtrisé expérimentalement, ce qui permet d'avoir un passage efficace du faisceau laser provenant de la pompe dans la fibre dopée.

Cette étape de revêtement permet d'améliorer les propriétés mécaniques de la fibre de chalcogénure. Intrinsèquement, les fibres de chalcogénures présentent une faible résistance à la contrainte ainsi qu'un rayon de courbure bien plus faible que les fibres de silice par exemple. Avec ce revêtement, la fibre devient plus commode à manipuler, notamment pour des étapes de connectique, polissage et d'insertion dans le microsystème. De plus, cette opération ne conduit pas à des pertes optiques infrarouges puisque cette résine présente une transmission élevée entre 4 et 5  $\mu\text{m}$  (Figure 104).

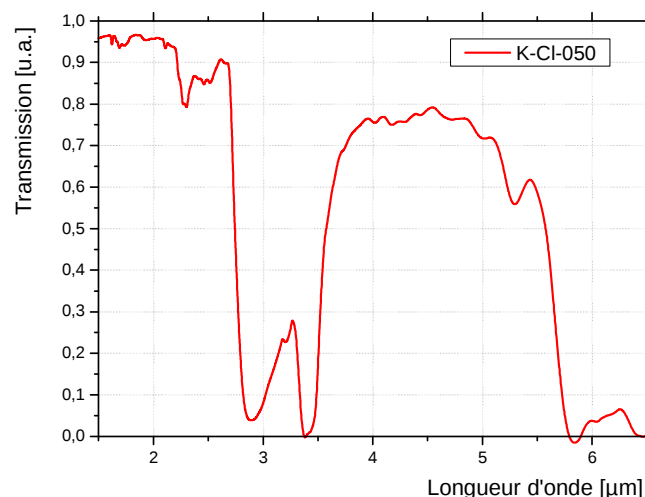


Figure 104 : Spectre de transmission infrarouge de la résine Kloe K-CI-050 (résine, 250  $\mu\text{m}$ )

La transparence entre 4 et 5  $\mu\text{m}$  conduit à une faible absorption des ondes évanescentes. Ainsi, cette configuration « cœur-gaine » avec une différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine (2,23

à 1,55  $\mu\text{m}$  pour la fibre sulfure et 1,5 à 1,55  $\mu\text{m}$  pour la résine) assure une profondeur de pénétration faible du champ évanescent. De ce fait, ce revêtement empêche des fuites optiques dues à un couplage évanescent dans la partie en silicium du microréacteur, qui comporte un indice de réfraction plus élevé et peut ainsi conduire à des pertes optiques élevées.

### 3.3 Essais de détection de CO<sub>2</sub> dans le microsystème géologique

Avant de réaliser des mesures de détection, des tests en pression sont effectués pour assurer une bonne tenue du microsystème pendant ces mesures. Le microréacteur a été pressurisé à l'eau jusqu'à 6 MPa pour s'assurer de l'absence de fuites lors des essais de détection à des pressions entre 4,5 MPa et 6 MPa. Une contre-pression a été ajustée à 0,5 MPa en dessous de la pression appliquée afin d'empêcher la formation d'un bouchon à la sortie du passage.

La première expérience présentée ici a consisté en une injection d'un flux de CO<sub>2</sub> gazeux à la pression de 5 MPa dans le microsystème. Le signal du CO<sub>2</sub> pur est enregistré (Figure 105). Par la suite, un flux d'eau à la pression de 5 MPa est injecté dans le microsystème tandis que le circuit de CO<sub>2</sub> a été fermé. Le signal correspondant à la transition entre le CO<sub>2</sub> et l'eau est présenté sur la Figure 105.

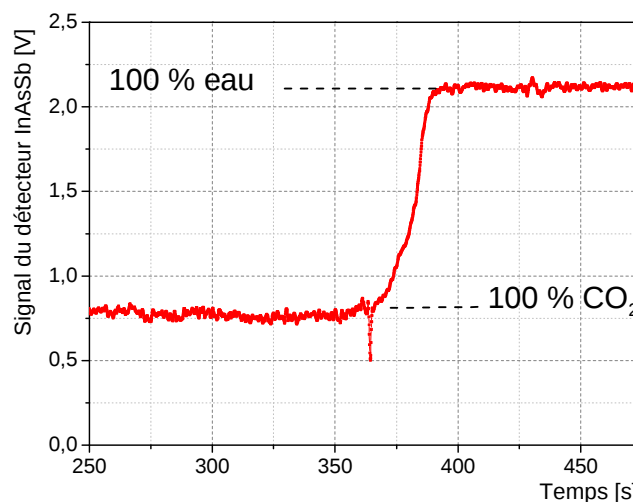
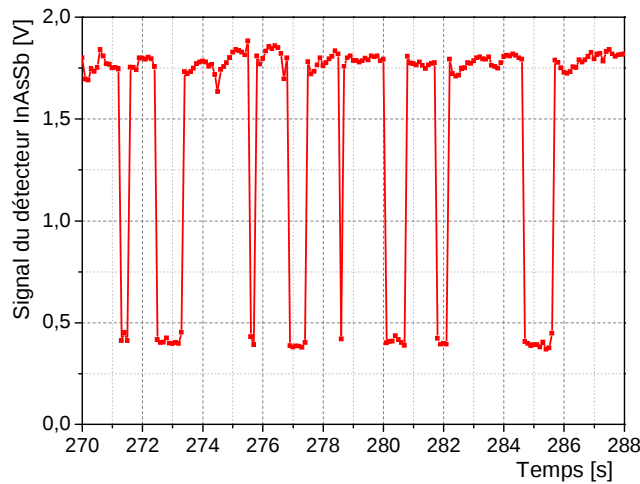


Figure 105: Signal en sortie du détecteur InAsSb en présence d'eau et de CO<sub>2</sub>

Le signal observé avec 100% de CO<sub>2</sub> (environ 0,75V) correspond à une absorption plus importante à 4,3  $\mu\text{m}$  pour le CO<sub>2</sub> que pour l'eau. Lorsque l'eau injectée dans le microsystème expulse lentement le CO<sub>2</sub> hors du système microfluidique (une vingtaine de secondes), le signal remonte vers une valeur plus élevée (environ 2,15V). Ce résultat montre la capacité de ce capteur à détecter la présence d'eau ou de CO<sub>2</sub> dans la zone de détection.

Une autre mesure a été menée afin de détecter de façon dynamique des bulles de CO<sub>2</sub> dans un système microfluidique. Comme pour l'expérience précédente, le système a été pressurisé avec un flux d'eau à 5 MPa. Une fois arrivé dans un état d'équilibre avec le microsystème entièrement pressurisé, la valve de CO<sub>2</sub> a été ouverte. Des bulles de CO<sub>2</sub> ont ensuite été générées grâce à des

pompes à flux constant programmables ainsi qu'un système de co-flux. En ajustant les taux de flux des pompes, il a été possible de contrôler la taille des bulles de CO<sub>2</sub> dans l'eau.



**Figure 106: Signal en sortie du détecteur InAsSb en présence d'eau contenant des bulles de CO<sub>2</sub>**

La Figure 106 montre que le capteur est très sensible à la présence de bulles de CO<sub>2</sub> croisant la zone de détection avec une très bonne dynamique. Des bulles de CO<sub>2</sub> de différentes tailles de l'ordre du millimètre ont pu être observées, donnant ainsi des informations quantitatives en termes de tailles de bulles de CO<sub>2</sub> présentes.

### 3.4 Conclusion

Le microsystème géologique développé en partenariat avec l'ICMCB a montré ses capacités de détection de CO<sub>2</sub>, que ce soit du CO<sub>2</sub> pur ou bien des bulles de CO<sub>2</sub> présentes dans un mélange eau / CO<sub>2</sub>. La bonne dynamique de la réponse mesurée est appréciable. Du travail reste à réaliser pour s'assurer de la tenue du système aux fortes pressions. En effet, l'objectif à long terme est de développer un capteur à CO<sub>2</sub> sous forme de microsystème afin de détecter du CO<sub>2</sub> à l'état de fluide supercritique, c'est-à-dire à des températures supérieures à 300K et des pressions supérieures à 100 bars, ce qui représente 10 MPa contre 5 MPa pour les mesures ci-dessus. Ces travaux sont actuellement en cours.

## 4 Conclusion

La détection de CO<sub>2</sub> est un enjeu important pour la surveillance des sites de stockage de CO<sub>2</sub>. Deux méthodes de détection de CO<sub>2</sub> basée sur la luminescence du dysprosium ont été expliquées dans ce chapitre. Le capteur de CO<sub>2</sub> développé en partenariat avec le CIMAP et IDIL Fibres Optiques a présenté des résultats de détections encourageants, démontrant la possibilité de développer des capteurs à CO<sub>2</sub> à court et moyen termes. Des améliorations sont encore à faire pour parvenir à réaliser un capteur résistant à des conditions drastiques tout en ayant une sensibilité importante, une certaine compacité ainsi qu'une réversibilité de la mesure. Le développement d'une évolution toute optique du capteur permettra d'obtenir un capteur bien plus résistant aux conditions difficiles qui subsistent autour des sites de stockage de CO<sub>2</sub>.

Le microsystème géologique, développé en partenariat avec l'ICMCB et basé sur la luminescence du dysprosium à 4,4  $\mu\text{m}$ , permet également la détection de CO<sub>2</sub> dans de l'eau. Grâce à sa rapidité de réponse et en améliorant les propriétés mécaniques du microsystème, des perspectives intéressantes de détection du CO<sub>2</sub> à l'état de fluide supercritique sont envisageables.

## Références

1. Schweizer, T., et al., *Spectroscopy of potential mid-infrared laser transitions in gallium lanthanum sulphide glass*. Journal of Luminescence, 1997. **72-4**: p. 419-421.
2. Shin, Y.B. and J. Heo, *Mid-infrared emissions and energy transfer in Ge-Ga-S glasses doped with Dy<sup>3+</sup>*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **256**: p. 260-265.
3. Shaw, L.B., et al., *Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2001. **37**(9): p. 1127-1137.
4. Park, B.J., et al., *Dy(3+) doped Ge-Ga-Sb-Se glasses and optical fibers for the mid-IR gain media*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008. **116**(1358): p. 1087-1091.
5. Ichikawa, M., et al., *Near- and mid-infrared emissions from Dy<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>-doped Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass*. Optical Materials, 2013. **35**(11): p. 1914-1917.
6. Charpentier, F., *Développement de fibres optiques et guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des sites de stockage du CO<sub>2</sub>*. 2009, Université de Rennes 1.
7. Mulrooney, J., et al., *Detection of carbon dioxide emissions from a diesel engine using a mid-infrared optical fibre based sensor*. Sensors and Actuators a-Physical, 2007. **136**(1): p. 104-110.
8. Mulrooney, J., et al., *A mid-infrared optical fibre sensor for the detection of carbon monoxide exhaust emissions*. Sensors and Actuators a-Physical, 2008. **144**(1): p. 13-17.
9. Charpentier, F., et al., *Infrared monitoring of underground CO<sub>2</sub> storage using chalcogenide glass fibers*. Optical Materials, 2009. **31**(3): p. 496-500.
10. Charpentier, F., et al., *CO<sub>2</sub> Detection Using Microstructured Chalcogenide Fibers*. Sensor Letters, 2009. **7**(5): p. 745-749.
11. Charpentier, F., et al., *Infrared optical sensor for CO<sub>2</sub> detection*. Optical Sensors 2009, 2009. **7356**: p. 11.
12. Camy, P. and J.-L.N. Doualan, V., *Chemical species optical sensor operating in infrared*. 2011.
13. Charpentier, F., et al., *Mid-IR luminescence of Dy<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> doped Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S(Se)(65) bulk glasses and fibers*. Materials Letters, 2013. **101**: p. 21-24.
14. Blomberg, M., et al., *Electrically tuneable micromachined Fabry-Perot interferometer in gas analysis*. Physica Scripta, 1997. **T69**: p. 119-121.
15. Gallot, G. *L'interféromètre de Fabry-Pérot*. Available from: .
16. Gaussorgues, G., *Détecteurs infrarouges*. Techniques de l'ingénieur, 1996.
17. Hamamatsu, *Thermal detectors*.
18. Truong, V.G., et al., *Relaxation properties of rare-earth ions in sulfide glasses: Experiment and theory*. Physical Review B, 2006. **74**(18).
19. Bloembergen, N., *SOLID STATE INFRARED QUANTUM COUNTERS*. Physical Review Letters, 1959. **2**(3): p. 84-85.
20. Pele, A.L., et al., *Wavelength conversion in Er<sup>3+</sup> doped chalcogenide fibers for optical gas sensors*. Optics Express, 2015. **23**(4): p. 4163-4172.
21. Toupin, P., *Fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénures pour la détection d'espèces chimiques et la conversion de longueurs d'onde*. 2013, Université de Rennes 1.
22. Moizan, V., et al., *Er<sup>3+</sup>-doped GeGaSbS glasses for mid-IR fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy*. Optical Materials, 2008. **31**(1): p. 39-46.
23. Kadono, K., et al., *Rate equation analysis and energy transfer of Er<sup>3+</sup>-doped Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **331**(1-3): p. 79-90.
24. Lozano, W., et al., *Upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup> doped Ga<sub>10</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>65</sub> glass and glass-ceramic excited in the near-infrared*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(8): p. 6.
25. Marre, S., et al., *Design and Packaging of Microreactors for High Pressure and High Temperature Applications*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(22): p. 11310-11320.
26. Liu, N., et al., *Microfluidic approach for studying CO<sub>2</sub> solubility in water and brine using confocal Raman spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 2012. **551**: p. 139-143.
27. Sanghera, J.S., et al., *Development and inf*

*rared applications of chalcogenide glass optical fibers*. Fiber and Integrated Optics, 2000. **19**(3): p. 251-274.

28. Schweizer, T., et al., *Spectroscopic data of the 1.8-, 2.9-, and 4.3- $\mu\text{m}$  transitions in dysprosium-doped gallium lanthanum sulfide glass*. Optics Letters, 1996. **21**(19): p. 1594-1596.



# **CHAPITRE 5 : SYSTEMES OPTIQUES EN VERRE DE CHALCOGENURE DOPES PRASEODYME FONCTIONNANT DANS LE MOYEN INFRAROUGE**

---



## SOMMAIRE

|          |                                                                                                    |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                                                          | <b>173</b> |
| <b>2</b> | <b>DETECTION D'UN POLLUANT LIQUIDE PAR LA SPECTROSCOPIE PAR ONDE EVANESCENTE .....</b>             | <b>173</b> |
| 2.1      | ETAT DE L'ART .....                                                                                | 173        |
| 2.2      | PRINCIPE DE LA DETECTION.....                                                                      | 173        |
| 2.3      | DETECTION DE CHLOROFORME .....                                                                     | 175        |
| 2.3.1    | <i>Protocole expérimental .....</i>                                                                | <i>176</i> |
| 2.3.2    | <i>Résultats.....</i>                                                                              | <i>178</i> |
| 2.3.3    | <i>Conclusion .....</i>                                                                            | <i>180</i> |
| <b>3</b> | <b>DETECTION TOUT OPTIQUE VIA LE COUPLE D'ION <math>\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}</math> .....</b> | <b>180</b> |
| 3.1      | PRINCIPE DE CONVERSION DE FREQUENCE POUR LE COUPLE $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ .....           | 180        |
| 3.2      | DEPLACEMENT DU BAND GAP POUR LA CONVERSION DE FREQUENCE.....                                       | 182        |
| 3.2.1    | <i>Mesures optiques .....</i>                                                                      | <i>183</i> |
| 3.2.2    | <i>Détermination des paramètres spectroscopiques de Judd-Ofelt.....</i>                            | <i>185</i> |
| 3.3      | CONCLUSION .....                                                                                   | 186        |
| <b>4</b> | <b>DEVELOPPEMENT DE VERRES A BASE DE SELENIUM DOPES PRASEODYME .....</b>                           | <b>187</b> |
| 4.1      | PREPARATION DES VERRES DE SELENIURE.....                                                           | 187        |
| 4.2      | PROPRIETES GENERALES DES VERRES DE SELENIURE .....                                                 | 188        |
| 4.2.1    | <i>Propriétés thermiques .....</i>                                                                 | <i>188</i> |
| 4.2.2    | <i>Propriétés optiques .....</i>                                                                   | <i>188</i> |
| 4.3      | ETUDE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN .....                                       | 190        |
| 4.4      | FIBRAGE DE VERRES DE SELENIURE DOPES .....                                                         | 192        |
| <b>5</b> | <b>MINIATURISATION DU CAPTEUR OPTIQUE SOUS FORME DE GUIDE PLANAIRE .....</b>                       | <b>193</b> |
| 5.1      | FABRICATION DE CIBLES .....                                                                        | 194        |
| 5.2      | DEPOT DE COUCHES MINCES.....                                                                       | 195        |
| 5.3      | DEPOTS DE FILMS MINCES MULTICOUCHES .....                                                          | 198        |
| 5.4      | DEPOTS DE COUCHES MINCES EN UTILISANT DES PLOTS .....                                              | 199        |
| 5.5      | GRAVURE DES COUCHES MINCES.....                                                                    | 200        |
| 5.5.1    | <i>Réalisation de guides gravés dopés terre rare. ....</i>                                         | <i>200</i> |
| 5.5.2    | <i>Recuits des couches minces.....</i>                                                             | <i>203</i> |
| 5.6      | BILAN SUR LES COUCHES MINCES .....                                                                 | 204        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                                                            | <b>205</b> |
|          | <b>RÉFÉRENCES.....</b>                                                                             | <b>206</b> |



## 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons l'émission du praséodyme pour différentes applications « capteur optique ». La première partie de ce chapitre concerne la détection d'une espèce chimique par spectroscopie par onde évanescente. L'émission du praséodyme peut également être utilisée dans un capteur permettant la détection tout optique d'une molécule polluante. Un exemple de conversion de fréquence sera abordé. Dans un second temps, le chapitre traitera de verres à base de sélénium. Ces verres seront étudiés en vue d'une amélioration de l'efficacité de fluorescence du praséodyme dans le moyen infrarouge. Ces verres à base de sélénium s'inscrivent dans une thématique de miniaturisation d'un capteur optique par le passage des fibres optiques aux couches minces. L'élaboration des couches minces présente plusieurs étapes distinctes qui seront détaillées dans cette dernière partie.

## 2 Détection d'un polluant liquide par la spectroscopie par onde évanescente

### 2.1 Etat de l'art

La spectroscopie par onde évanescente, ou FEWS pour Fiber Evanescent Wave Spectroscopy en anglais, est une méthode de détection se servant des ondes évanescentes qui s'échappent d'une fibre optique lorsque celle-ci est traversée par un faisceau de lumière infrarouge. Au contact d'un milieu absorbant, ces ondes évanescentes sont absorbées et l'intensité du signal en sortie de fibre est diminuée. Cette diminution de l'intensité permet la détection. Le FEWS est une technique connue pour des applications dans l'environnement [1], la biologie [2] et la médecine [3]. Dans ces cas énumérés, un émetteur largement dans le moyen infrarouge sert de source [4-7]. Les travaux exposés dans ce chapitre visent à développer une méthode alternative en utilisant la luminescence d'une terre rare au sein de la fibre comme source infrarouge pour la détection d'espèce chimique. La source de pompage est alors une simple diode laser de quelques watts émettant dans le visible ou le proche infrarouge.

### 2.2 Principe de la détection

Chaque réflexion à l'interface verre/air génère un champ électromagnétique qui induit un champ évanescent à la surface de la fibre comme indiqué sur la Figure 107 [8].

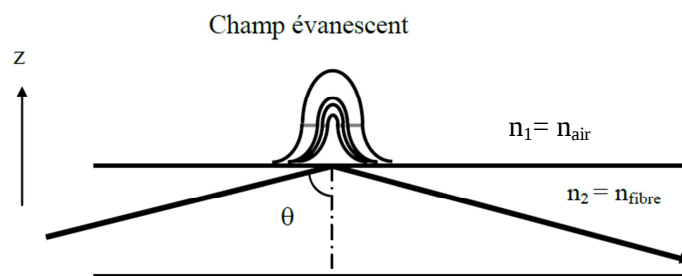


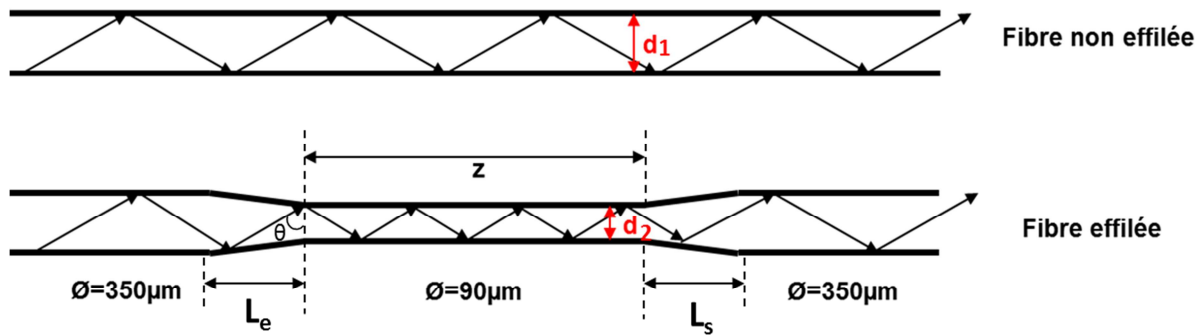
Figure 107: Représentation du champ évanescent dans un milieu non absorbant induit par réflexions totales au sein de la fibre optique

Lorsque la fibre optique est mise en contact avec un milieu absorbant, une partie de l'énergie lumineuse sera absorbée et la réflexion sera donc atténuée. La profondeur de pénétration ( $dp$ ) des ondes évanescentes dépend de plusieurs facteurs que sont la longueur d'onde, l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur de la fibre  $\theta$  et les indices des deux milieux  $n_1$  et  $n_2$ . D'après Harrick [9], on peut écrire la relation :

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_2^2 \sin^2(\theta) - n_1^2}}$$

La profondeur de pénétration dans le cas d'une fibre 2S2G est de l'ordre du micron pour des longueurs d'ondes comprises entre 2 et 12  $\mu\text{m}$ . Ainsi, le champ évanescent reste localisé au voisinage immédiat de l'interface. L'expérience montre que cette valeur est suffisante pour atteindre une sensibilité intéressante dans le cas de fibres optiques passives [1, 10-12]. L'originalité de cette étude repose sur l'utilisation de fibre dopée avec des terres rares et la fluorescence spontanée se propageant dans le moyen IR sera à l'origine même de la spectroscopie par onde évanescente sans utilisation de source de corps indispensable pour des fibres passives.

Il a été démontré que la sensibilité, dans le cas d'une détection utilisant l'absorption par onde évanescente, augmentait rapidement lorsque le diamètre de la fibre diminuait [11, 13]. Pour réduire localement le diamètre la fibre non effilée de diamètre  $d_1$  est chauffée puis étirée localement sur une certaine longueur. On obtient donc une fibre dont le diamètre est réduit sur une zone de longueur  $z$  voulue.



**Figure 108 : Schéma de propagation de la lumière dans une fibre non effilée et une fibre effilée**

Comme montré sur la Figure 108, la réduction du diamètre de la fibre permet d'augmenter le nombre de réflexions  $N$  à l'intérieur de la fibre. Ce nombre de réflexions  $N$  peut être défini selon l'équation suivante :

$$N = z \frac{\tan(90 - \theta)}{d_2}$$

Avec  $\theta$  l'angle d'incidence,  $z$  la longueur de zone effilée,  $d_2$  le diamètre de la fibre effilée.

Pour nos essais de détection, nous avons réalisé des fibres effilées sur 6 à 7 cm avec un diamètre de fibre effilée variant de 80 et 40  $\mu\text{m}$ . L'injection a été réalisée à l'entrée de la fibre présentant un diamètre de 350  $\mu\text{m}$ . Le diamètre en sortie de fibre était de la taille de l'effilement.

### 2.3 Détection de chloroforme

Les solvants chlorés sont des hydrocarbures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore. Ils peuvent être issus du méthane (chlorométhanés), de l'éthane (chloroéthanés) ou de l'éthylène (chloroéthylènes). Parmi ces solvants, le trichlorométhane  $\text{CHCl}_3$ , plus connu sous le nom de chloroforme, présente une toxicité importante. Ses effets toxiques en tant qu'anesthésiant étant connu depuis le début des années 50, il a rapidement été remplacé par d'autres produits pour cette utilisation. Dès lors, il fut principalement utilisé comme agent de synthèse en chimie organique et agent d'extraction et de purification dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique [14].

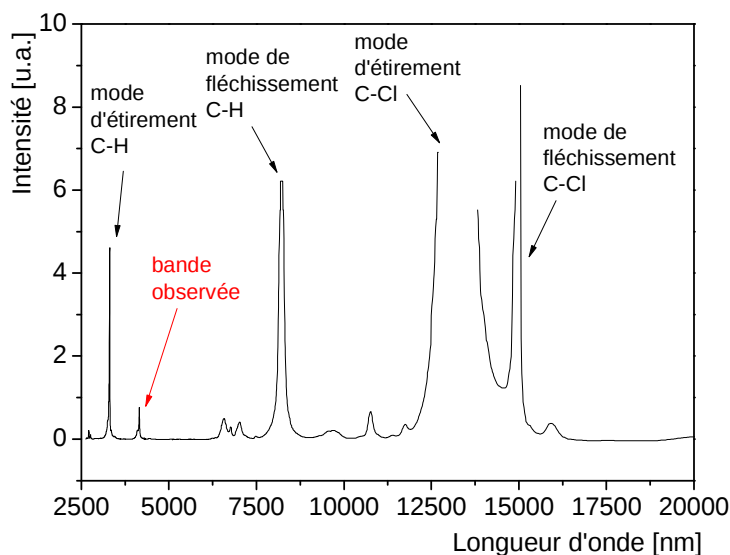


Figure 109: Spectre d'absorption du chloroforme liquide

Le chloroforme possède quatre bandes d'absorption majeures correspondant à des modes d'étiement et de fléchissement des liaisons C-H et C-Cl (Figure 109). Parmi ces bandes d'absorptions, il existe des bandes harmoniques ayant une absorption plus faible. C'est le cas de la bande observée à 4,15  $\mu\text{m}$ . Cette bande d'absorption est couverte par la fluorescence du praséodyme, générée par les transitions  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$  et  $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$  (Figure 110) ce qui permet d'envisager une détection par spectroscopie par onde évanescente en utilisant la luminescence du praséodyme. Le praséodyme est un ion présentant une très large bande d'émission dans le moyen IR sur une plage de 3,6 à 5,6  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire une bande couvrant 2  $\mu\text{m}$  ce qui le rend particulièrement attractif pour la détection comparativement aux autres terres rares tels le  $\text{Dy}^{3+}$  ou l' $\text{Er}^{3+}$  ayant des bandes d'émission plus étroites.

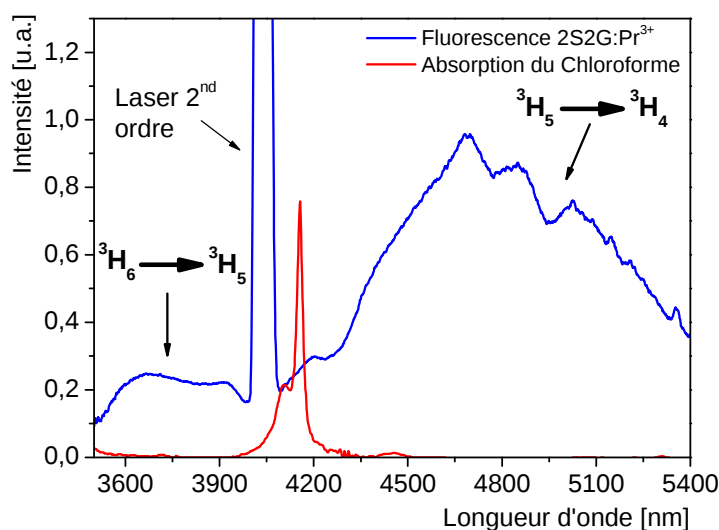
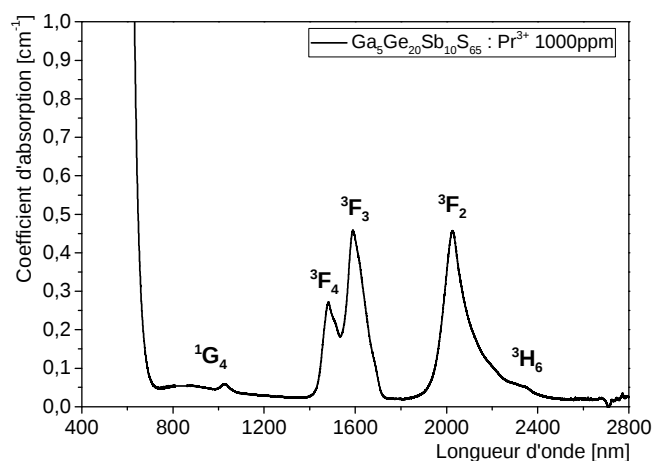


Figure 110: Spectre d'émission du praséodyme dans le moyen infrarouge et spectre d'absorption du chloroforme (CHCl<sub>3</sub>)

### 2.3.1 Protocole expérimental

Afin de générer l'émission du Pr<sup>3+</sup> dans le moyen IR, il est nécessaire de pomper la fibre optique soit à 1,5 ou 2  $\mu$ m comme le suggère son spectre d'absorption sur la Figure 111 (cf. chapitre 3 pour de plus amples détails).

(a)



(b)

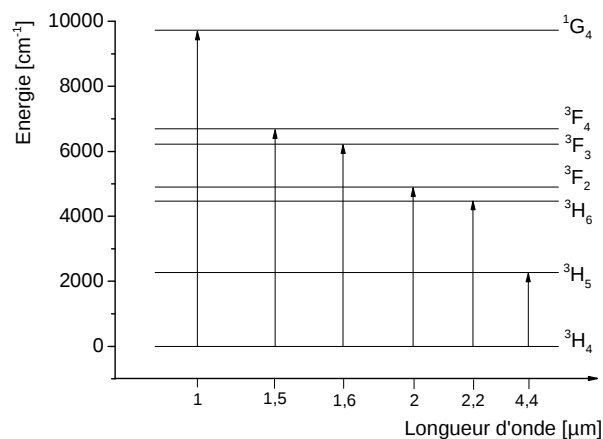


Figure 111: Spectre de coefficient d'absorption du verre Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> dopée 1000 ppm Pr<sup>3+</sup> (a) et le diagramme d'énergie du praséodyme dans une matrice sulfure (b)

Le système expérimental proposé au CIMAP est composé d'une source de pompage laser Ti:saphir à 800 nm qui va exciter une cavité laser YAG:Tm<sup>3+</sup> permettant de générer une source d'excitation à 2  $\mu$ m pour le praséodyme. Le faisceau infrarouge d'excitation est guidé en optique libre via la présence de miroirs et de lentilles focalisantes en CaF<sub>2</sub> afin d'optimiser l'injection dans la fibre dopée ainsi que la collection de lumière infrarouge en entrée du monochromateur (Figure 112).

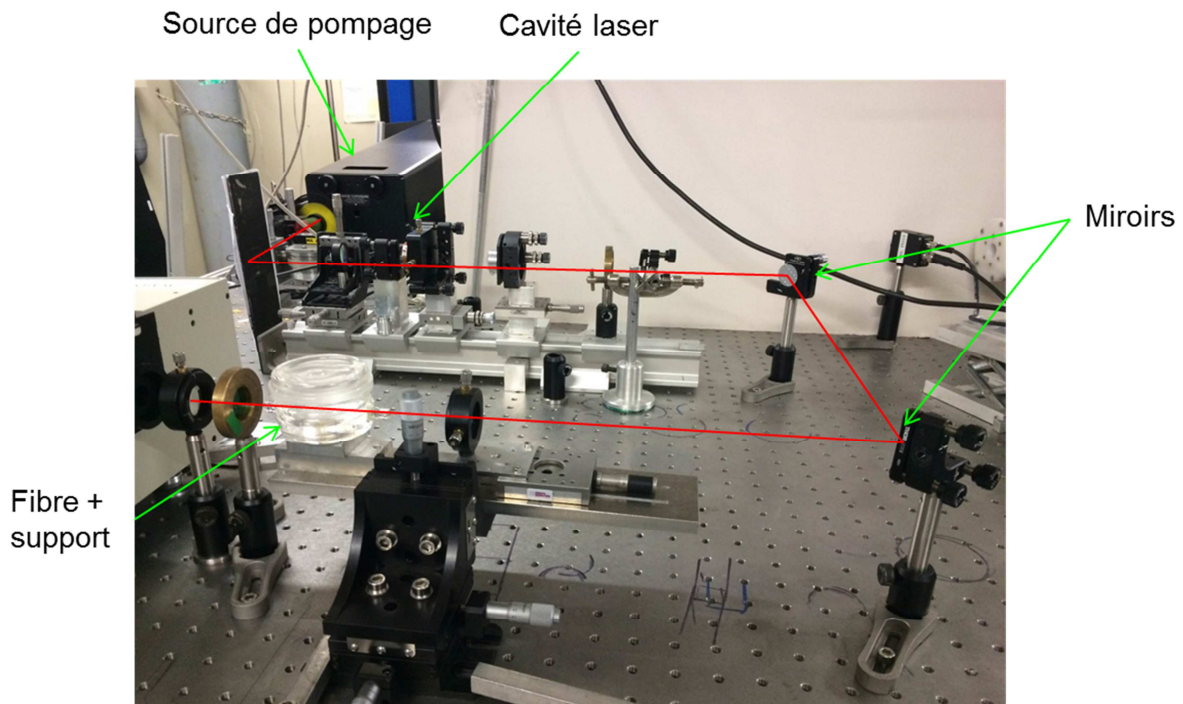


Figure 112 : Montage expérimental utilisé au CIMAP pour la détection de chloroforme

Une fibre de composition  $(\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65})$  2S2G dopée praséodyme est placée dans une cellule en verre présentant un orifice en entrée et en sortie de cellule de façon à pouvoir insérer la fibre (Figure 113). Une fois celle-ci insérée, les orifices sont bouchés par une résine photo-durcissable UV afin de rendre la cellule hermétique tout en collant la fibre à cette cellule. Le capot de la cellule étant amovible, le chloroforme est ajouté dans la cellule en quantité suffisante pour totalement immerger la fibre.



Figure 113 : Photo de la cellule hermétique permettant le maintien de la fibre en contact avec la solution à détecter

Un monochromateur, purgé à l'azote, et un détecteur InSb refroidi sont placés en sortie de cellule afin de recueillir le signal émis par la fibre dopée.

### 2.3.2 Résultats

Une série de mesures a été réalisée afin de pouvoir détecter le chloroforme ainsi qu'améliorer la sensibilité de la détection. Pour se faire, deux paramètres ont été étudiés :

- Le taux de dopage de la fibre
- Le diamètre de la fibre

Tout d'abord, deux taux de dopage ont été utilisés pour ces expériences : 500 et 1000 ppm de praséodyme. Pour chacun de ces dopages, plusieurs fibres ont été préparées, avec un diamètre de 350  $\mu\text{m}$  correspondant à une fibre non effilée, ainsi que des fibres effilées possédant un diamètre  $d_1$  de 350  $\mu\text{m}$  et un diamètre  $d_2$  de 80 et 40  $\mu\text{m}$ . Le signal observé pour chacune des courbes présentées dans les Figure 114 et Figure 115 correspond à la bande d'absorption du chloroforme sur la fluorescence émise par la fibre dopée praséodyme. Ces spectres sont obtenus en appliquant cette formule :

$$\frac{\text{signal (sans } CHCl_3) - \text{signal (avec } CHCl_3)}{\text{signal (sans } CHCl_3)}$$

Avec : signal (sans  $CHCl_3$ ), l'émission du praséodyme en absence de chloroforme et signal (avec  $CHCl_3$ ), l'émission du praséodyme en présence de chloroforme.

Ce calcul permet de s'affranchir de l'intensité de la bande d'émission du praséodyme et de ne garder que l'absorption du chloroforme sur le signal mesuré de l'émission du praséodyme. « signal (sans  $CHCl_3$ ) » correspond finalement au signal de référence qu'il faut enregistrer classiquement avec un spectrophotomètre.

Les résultats montrent un signal plus important pour une fibre effilée dopée 500 ppm que pour une fibre effilée dopée 1000 ppm de praséodyme. Cet aspect n'est pas encore bien compris. Il est possible que des effets de réabsorption ou de clusters, présents dans le praséodyme, viennent diminuer l'efficacité d'émission à partir d'un certain taux de dopage compris entre 500 et 1000 ppm. Des modèles sont en cours d'élaboration afin de mieux comprendre les raisons pour lesquelles on observe une meilleure efficacité d'émission et donc un signal plus élevé pour une fibre effilée dopée 500 ppm comparée à une fibre effilée dopée 1000 ppm.

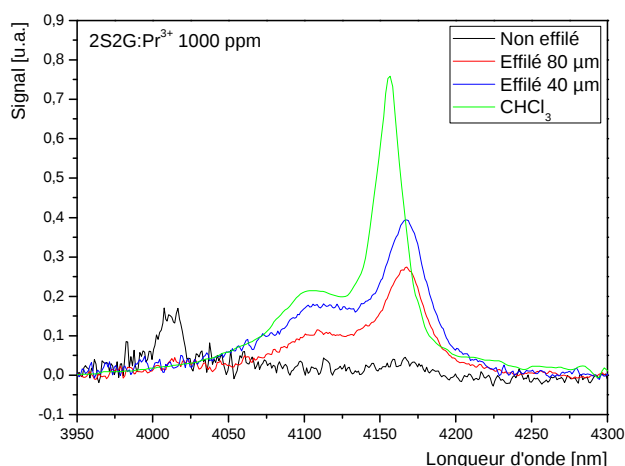


Figure 114: Signal de détection pour des fibres 2S2G dopées  $\text{Pr}^{3+}$  1000 ppm

L'autre paramètre important concerne l'effilement ces fibres permettant de vérifier la sensibilité de la fibre avec plusieurs fibres de diamètre différent au niveau de la zone de détection. Sans surprise, les résultats montrent une sensibilité plus importante dans le cas d'une fibre effilée que dans le cas d'une fibre non effilée, quel que soit le dopage. La réduction du diamètre de la fibre permet d'augmenter le nombre de réflexions à l'intérieur de la fibre, ce qui augmente le nombre de contact avec l'espèce à détecter. Ainsi, en augmentant le nombre de contact avec la solution, on augmente finalement la sensibilité de la mesure. Ainsi, une fibre effilée de 40  $\mu\text{m}$  est plus sensible qu'une fibre effilée de 80  $\mu\text{m}$ , elle-même plus sensible qu'une fibre non effilée.

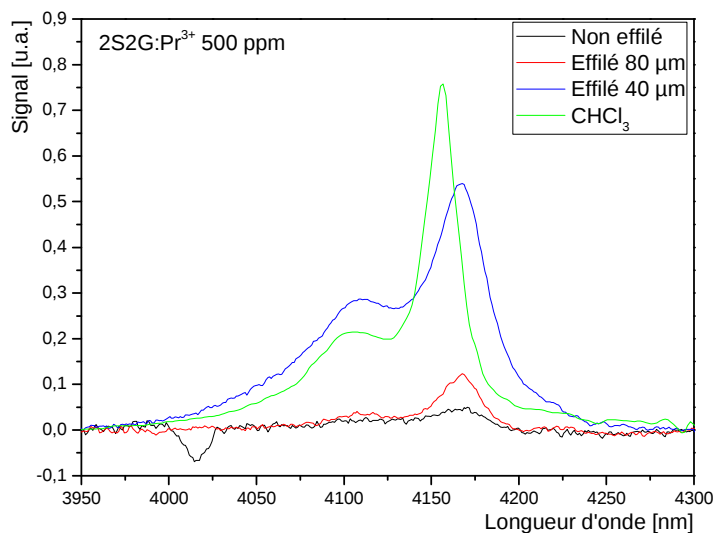


Figure 115: Signal de détection pour des fibres 2S2G dopées  $\text{Pr}^{3+}$  500 ppm

Finalement, le meilleur compromis consiste à développer une fibre effilée de 40  $\mu\text{m}$  dopée avec 500 ppm de praséodyme. De prochains essais viseront à détecter du chloroforme dilué à différentes concentrations afin de déterminer la sensibilité de la détection.

### *2.3.3 Conclusion*

La détection d'un polluant en utilisant la spectroscopie par onde évanescente est une réussite. De plus, l'utilisation de la luminescence d'ion de terre rare est une première puisqu'à ce jour aucun travail sur ce type de mesure n'a été publié à ce jour. Ces résultats montrent la faisabilité de la détection par FEWS en utilisant des fibres dopées. Cette méthode est une alternative efficace au supercontinuum puisque les sources de supercontinuum ne sont pas encore développées. Ces fibres dopées présentent aussi l'avantage d'être une source compacte pour une détection.

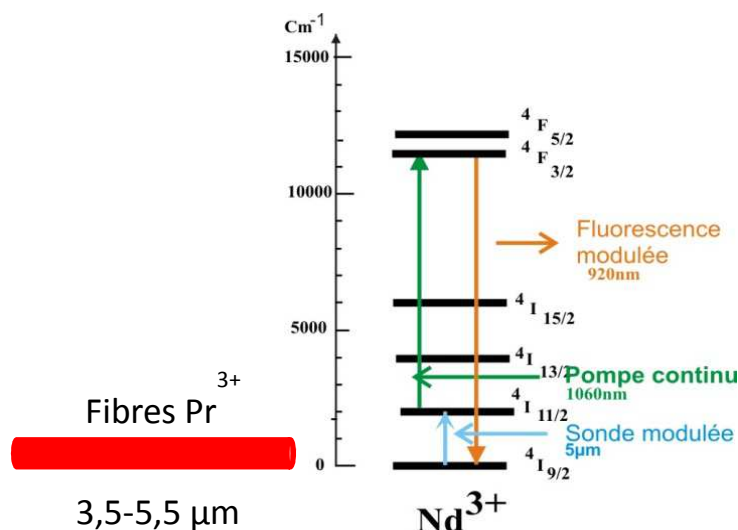
## **3 Détection tout optique via le couple d'ion $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$**

Nous avons défini dans le chapitre précédent le contexte environnemental dans le cas du  $\text{CO}_2$  provenant du stockage de celui-ci injecté dans des conditions supercritiques dans des sites géologiques dédiés et devant être surveillé en temps réel afin de détecter rapidement d'éventuelles fuites. Mais les besoins en capteurs de gaz sont bien plus étendus et deviennent de plus en plus critiques, que ce soit dans le domaine industriel ou dans les secteurs de l'environnement et de la sécurité. En effet, dans de nombreux cas, il est nécessaire d'avoir une quantification précise en temps réel des émanations de gaz toxiques sans exposer d'opérateur ou en lui permettant d'être immédiatement alerté afin d'évacuer la zone concernée. Ces besoins de détection peuvent se faire sentir dans des environnements « difficiles », que ce soit en termes d'accès (nécessité de pouvoir déporter le capteur) ou encore en termes de conditions (température, pression) tels les gaz d'échappement où l'environnement nécessite un capteur pouvant être déporté, robuste et résistant à des conditions difficiles (température, suies etc), l'exploitation minière pour détecter des départs de feu, les puits de forages pétroliers ou de gaz : dans ce contexte, c'est une surveillance de la présence du gaz au fond des puits de forages, les circuits de ventilation présents dans les parking ou tunnels pour sécuriser les personnes ayant accès aux lieux publics. Le praséodyme présente une large bande d'émission entre 3,5 et 5,5  $\mu\text{m}$  correspondant aux recouvrements des transitions  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  et  ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . La fluorescence provenant de ces bandes d'émission devrait permettre de détecter de nombreuses molécules gazeuses, comme par exemple le monoxyde de carbone (CO), dont la bande d'absorption se situe à 4,7  $\mu\text{m}$ . Il s'agit là d'une détection à travers un espace libre comme décrit pour le  $\text{CO}_2$  dans le chapitre 4, et non pas par FEWS qui est une technique peu sensible aux gaz et réservée aux liquides qui présentent une densité suffisante de molécules en contact avec la surface de la fibre. L'environnement, nécessitant un capteur déporté, de durée de vie importante et de maintenance faible, définit le cahier des charges du capteur en cours de développement dans le cadre d'un projet de transfert technologique associant la société IDIL Fibres Optiques et la SATT Valorisation. Le développement de fibres de chalcogénure dopées  $\text{Pr}^{3+}$  rentrent dans le cadre de ce projet.

### **3.1 Principe de conversion de fréquence pour le couple $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$**

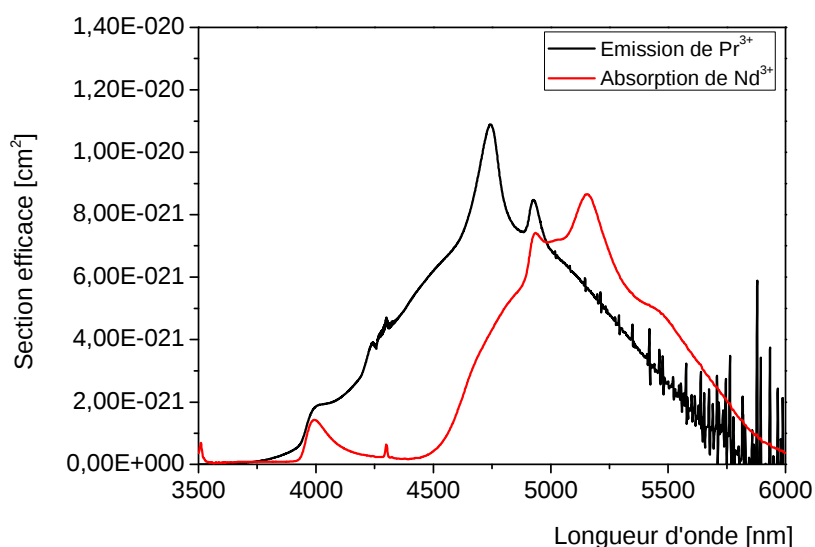
La détection de gaz en utilisant l'émission du praséodyme est investiguée ici grâce à la détection tout optique avec le couple d'ions  $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . La conversion en fréquence du moyen infrarouge vers le visible pour une détection tout optique est rendue possible par un processus d'absorption dans l'état

excité (ESA) déjà présenté avec le couple d'ions  $\text{Dy}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , dans le paragraphe 2.4 du chapitre 4. Cette conversion de fréquence offre la possibilité d'acheminer le signal de détection dans une fibre optique silice standard sur de grandes distances de façon à pouvoir déporter la détection sur des kilomètres, avec pour objectif une surveillance en continu. Alternativement au couple d'ions  $\text{Dy}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , un autre couple de terres rares devrait permettre une conversion de fréquence du moyen IR vers le proche IR. Il s'agit du couple d'ions  $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ .



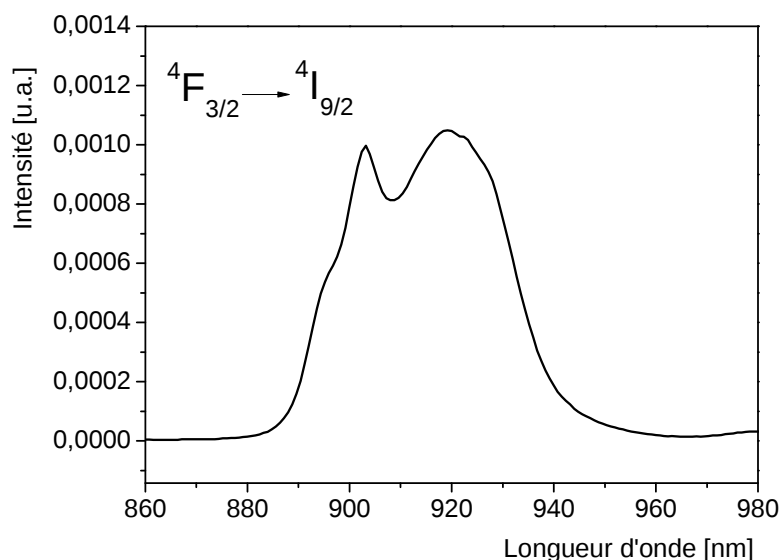
**Figure 116: Schématisation de la conversion de fréquence moyen IR avec le Néodyme**

Un pompage du praséodyme à 2  $\mu\text{m}$  va induire une émission de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  entre 3,5 et 5,5  $\mu\text{m}$ . Le signal émis par le praséodyme peut ensuite être absorbé par le néodyme, de façon à l'exciter vers l'état  $4I_{11/2}$  (Figure 116). Cette absorption par le néodyme est rendue possible par un recouvrement entre la section efficace d'émission du praséodyme et la section efficace d'absorption du néodyme (Figure 117).



**Figure 117: Section efficace d'absorption du néodyme et section efficace d'émission du praséodyme**

Un pompage continu à 1060 nm permet alors de promouvoir l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  jusqu'au niveau  $^4\text{F}_{3/2}$ . Le peuplement du niveau  $^4\text{F}_{3/2}$  entraîne une fluorescence à 920 nm liée à la désexcitation vers le niveau fondamental  $^4\text{I}_{9/2}$ . Le spectre d'émission lié à cette transition radiative est montré dans la Figure 118.



**Figure 118:** Spectre d'émission du néodyme à 920 nm, correspondant à la transition  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$

Cette conversion n'a pas encore été expérimentalement démontrée mais fait l'objet de recherches, notamment au CIMAP dans le cadre de la thèse d'Anne-Laure Pelé.

Dans le cadre d'une détection de gaz, c'est ce signal à 920 nm qui est récupéré pour obtenir l'information de présence ou non du gaz recherché. Ce signal à 920 nm est relativement proche du band gap des verres de sulfure utilisés (581 nm). Compte-tenu de l'augmentation des pertes optiques dans les fibres optiques lorsqu'on s'approche du band gap, il est important de tenter d'étendre le band gap du verre massif à de longueurs d'ondes plus courtes pour essayer de réduire les pertes optiques à 920 nm.

### 3.2 Déplacement du band gap pour la conversion de fréquence

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'intérêt de cette conversion du moyen infrarouge vers une longueur d'onde du très proche infrarouge permet d'envisager un transport de lumière à travers une fibre silice bien plus résistante et présentant une atténuation extrêmement plus faible ce qui permettrait de déporter la mesure et le traitement du signal à des kilomètres du lieu de sondage. Par souci d'optimisation de la conversion de fréquence, il est nécessaire de développer un verre dopé au néodyme qui, en plus d'accueillir la terre-rare, présente une faible énergie de phonon pour transmettre le plus possible dans le moyen infrarouge et le visible afin de favoriser au maximum la conversion du moyen infrarouge en fluorescence modulée émise à 920nm. C'est dans cette perspective applicative que les verres dopés au néodyme ont été investigués dans le but de déplacer le band gap vers de plus courtes longueurs d'onde de façon à étendre la transparence du verre dans le visible. En

augmentant la transparence dans le visible pour des verres massifs, on déplace le band gap vers de plus courtes longueurs d'ondes et l'on augmente la transmission de la fibre optique dans le domaine du visible – proche infrarouge. Ceci a pour effet de rendre les verres plus clairs (Figure 119).

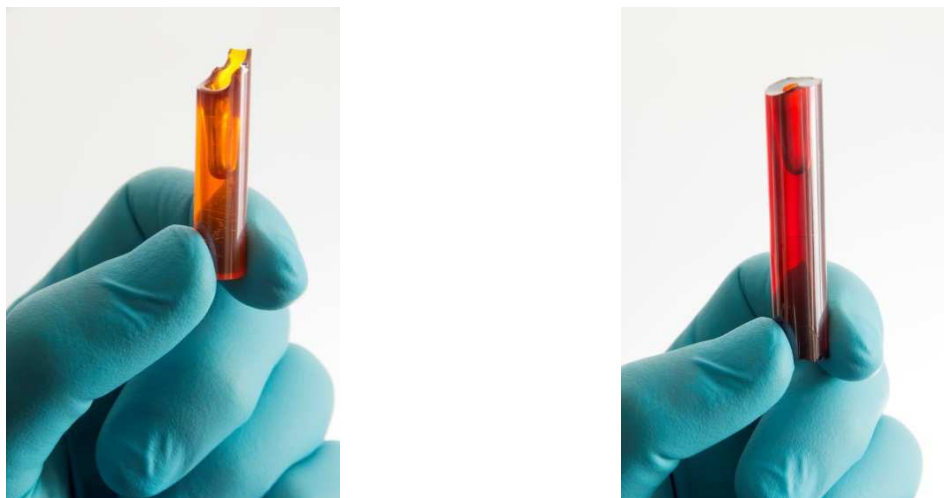


Figure 119: Verres de composition  $\text{Ga}_1\text{Ge}_{24}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$  (à gauche) et de composition  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (à droite)

Cette étude de déplacement du band gap a été présentée dans le chapitre 2. La partie qui suit présente des résultats concernant une composition ayant un band gap déplacé vers les plus courtes longueurs d'ondes afin de déterminer si cette composition permet vraiment d'obtenir de meilleurs résultats que la composition initiale  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (2S2G) en termes d'efficacité d'émission notamment.

### 3.2.1 Mesures optiques

Parmi les différents verres étudiés pour le déplacement du band gap, la composition  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$  (2S2G-S70) a été retenue pour son band gap déplacé encore plus vers le visible (560 nm contre 581 pour le verre 2S2G) ainsi que sa relative facilité à être fibré, comparé aux autres compositions ayant un band gap à des longueurs d'ondes plus faibles (Figure 120).

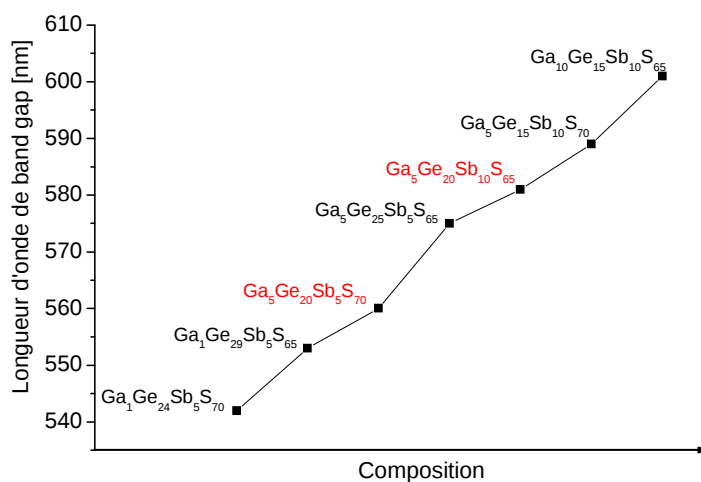


Figure 120: Evolution du band gap en fonction de la composition

La section efficace d'absorption du verre 2S2G-S70 a été calculée à partir du spectre d'absorption mesuré (Figure 121).

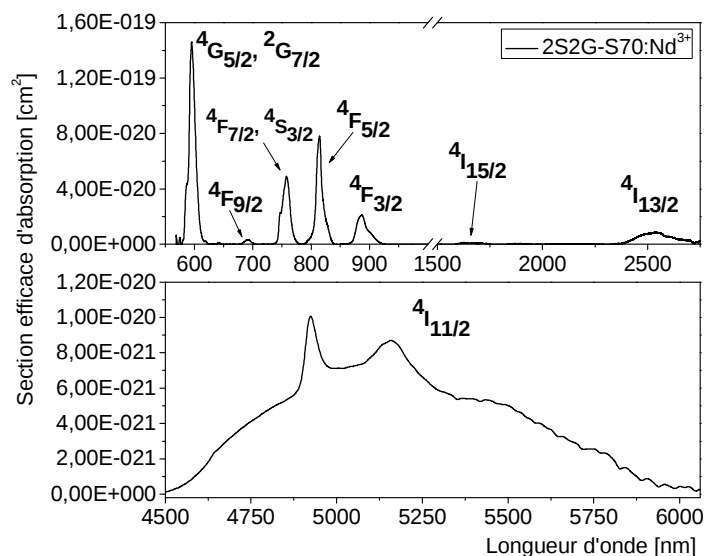


Figure 121: Section efficace d'absorption du verre 2S2G-S70

La partie de la section efficace d'absorption du verre 2S2G-S70 qui nous intéresse concerne la large bande dans le moyen infrarouge. En comparant la valeur de la section efficace d'absorption à son maximum par rapport à celle du verre 2S2G, on n'observe pas de différence importante ( $8,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour le 2S2G-S70 contre  $8,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour le verre 2S2G).

Le spectre d'émission a également été enregistré pour le verre 2S2G-S70 et comparé au verre 2S2G pour les transitions  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  (Figures 122 et 123).

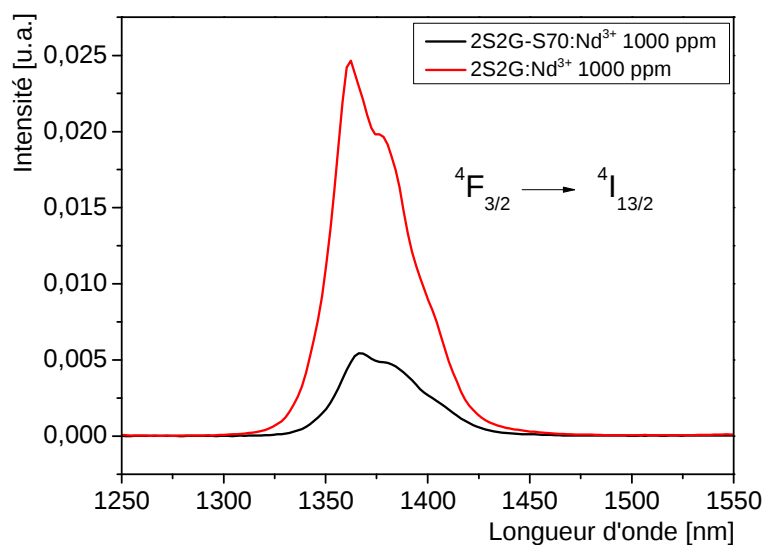


Figure 122: Comparaison du spectre d'émission de la transition  $^4F_{3/2}$  vers  $^4I_{13/2}$  entre un échantillon 2S2G et un échantillon 2S2G-S70, tous les deux dopés 1000 ppm  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}}=814\text{nm}$ , laser Ti:Saphir)

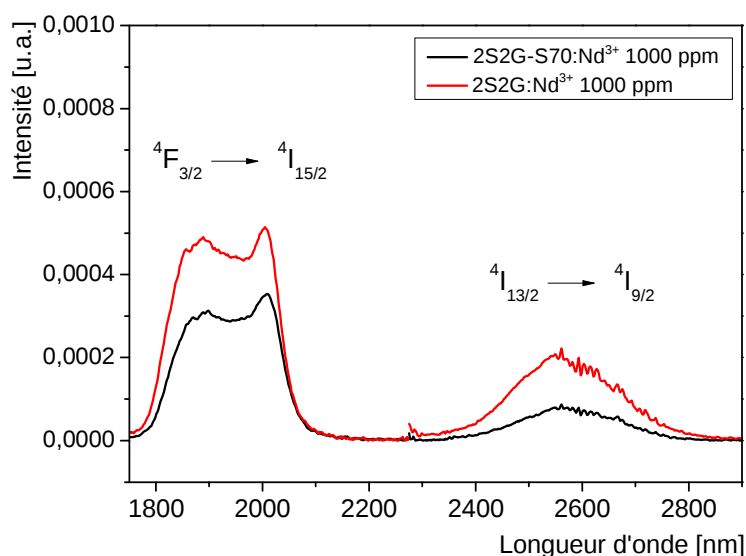


Figure 123: Comparaison du spectre d'émission des transitions  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  et  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{9/2}$  entre une fibre 2S2G et une fibre 2S2G-S70, toutes les deux dopées 1000 ppm  $Nd^{3+}$  ( $\lambda_{ex}=814nm$ , laser Ti:Saphir)

On observe une intensité de fluorescence bien plus faible dans le cas de l'échantillon 2S2G-S70 que dans l'échantillon 2S2G. Une raison possible est un début de cristallisation dans le verre, non visible à l'œil nu, générant des impuretés ou défauts dans le verre qui sont très nocifs pour la luminescence de la terre rare. Tous ces défauts sont autant de points qui vont « tuer » la luminescence et faire baisser l'efficacité d'émission. Ces échantillons présentent des taux de SH semblables (27ppm pour 2S2G et 20 ppm pour 2S2G-S70). Le taux de  $CS_2$  (observé à  $6,65 \mu m$ ) est néanmoins plus important pour le verre 2S2G-S70 que pour le verre 2S2G

### 3.2.2 Détermination des paramètres spectroscopiques de Judd-Ofelt

Les paramètres de Judd-Ofelt calculés pour le verre 2S2G-S70 sont répertoriés dans le Tableau 14. Ces paramètres sont du même ordre de grandeur que pour les autres matrices sulfures  $Ga_2S_3$ - $GeS_2$ - $Sb_2S_3$  et  $GaLaS$ , notamment le  $\Omega_2$ , plus facile à interpréter que le  $\Omega_4$  et le  $\Omega_6$  (cf. chapitre 3).

Tableau 17: Paramètres spectroscopiques de Judd-Ofelt calculés pour le néodyme dans une matrice 2S2G

| Matrice                              | $\Omega_2 (10^{-20} cm^2)$ | $\Omega_4 (10^{-20} cm^2)$ | $\Omega_6 (10^{-20} cm^2)$ |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 2S2G-S70                             | 6,9                        | 11,7                       | 4,4                        |
| 2S2G                                 | 9,2                        | 9,1                        | 4,7                        |
| $Ga_2S_3$ - $GeS_2$ - $Sb_2S_3$ [15] | 6,8                        | 5,7                        | 5,1                        |
| $GaLaS$ [16]                         | 9,2                        | 7,3                        | 4,9                        |
| $Y_2O_3$ [17]                        | 8,8                        | 9,8                        | 4,4                        |

A partir des paramètres de Judd-Ofelt, les paramètres radiatifs tels que les rapports de branchements  $\beta$  et les durées de vie radiatives  $\tau$  des différentes transitions du néodyme sont calculés (Tableau 18)

**Tableau 18 : Rapports de branchement et durées de vies des transitions radiatives du néodyme dans une matrice 2S2G-S70**

| transition                                                    |                                | $\lambda$ (nm) | $\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\beta$ (%) | $\tau$ (μs) |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|-------------|-------------|
| <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>                                | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 5190           | 1927                           | 100         | 31039       |
| <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>                                | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> | 5052           | 1979                           | 33          | 9669        |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 2560           | 3906                           | 67          |             |
| <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>                                | <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> | 4845           | 2064                           | 30          | 8520        |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> | 2473           | 4044                           | 52          |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 1675           | 5970                           | 18          |             |
| <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>                                 | <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 1885           | 5305                           | 0           | 69          |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> | 1357           | 7273                           | 5           |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> | 1070           | 9346                           | 35          |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 887            | 11274                          | 60          |             |
| <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> , <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> | <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>  | 9890           | 1011                           | 0           | 61          |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 1583           | 6317                           | 6           |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> | 1193           | 8382                           | 17          |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> | 965            | 10363                          | 15          |             |
|                                                               | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 814            | 12285                          | 62          |             |

La durée de vie radiative calculée du niveau <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> est en adéquation avec les valeurs obtenues expérimentalement. On obtient 70 et 69 μs pour les matrices 2S2G et 2S2G-S70 respectivement par calcul, tandis qu'expérimentalement on obtient 66 et 77 μs respectivement. Comme dans le cas du verre 2S2G, les autres transitions <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> présentent des durées de vie expérimentales bien plus faibles que celles obtenues par calcul. On obtient expérimentalement 179 μs contre 9669 μs pour le niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et 131 μs contre 31039 pour le niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>. On notera que ces valeurs de durées de vie sont inférieures à celles du verre 2S2G. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la matrice 2S2G-S70 présente des vibrateurs un peu plus élevés en énergie avec un mode de vibration associé aux liaisons S-S (474 cm<sup>-1</sup>) plus présentes dans le verre 2S2G-S70, davantage sur-stœchiométrique en soufre que le verre 2S2G.

### 3.3 Conclusion

La matrice 2S2G-S70 a été synthétisée dans le but d'ouvrir le band gap vers de plus basses longueurs d'onde du fait d'un pompage à 814nm pour le néodyme. Si l'on prend l'exemple de l'erbium, un pompage à 804 nm (nécessaire à une émission dans le moyen infrarouge) dans une fibre dopée Er<sup>3+</sup> nécessite un band gap suffisamment large pour ne pas avoir de pertes trop importantes aux longueurs d'onde de pompes. Ces pertes engendrent alors une baisse considérable de l'efficacité du pompage. Il a été montré dans la thèse de V. Moizan que pour un pompage inférieur à 1W, 15 cm de fibres suffisent pour atténuer la totalité de la pompe [18] ce qui affaiblit l'inversion de population à mesure que le signal progresse : le gain diminue.

Les résultats obtenus dans les travaux présentés dans ce chapitre concernant l'ouverture du band gap ne sont pas encore concluants (efficacité de fluorescence moindre et durées de vie inférieures) mais de nouvelles tentatives vont être réalisées avec des purifications plus drastiques et des essais d'optimisation de fibrage.

#### 4 Développement de verres à base de sélénium dopés praséodyme

Le verre de composition  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$  a été étudié durant ces travaux de thèse en substituant le soufre par le sélénium. Cette substitution permet d'étendre la zone de transparence optique dans l'infrarouge. Les verres de sélénure peuvent bénéficier de plus faibles taux de relaxation multiphonon et de probabilité de transition radiative plus élevée, en raison, respectivement, d'une plus faible énergie de phonon et d'un indice de réfraction plus élevé comparativement aux verres de sulfure. Par contre, lors de cette substitution, le verre perd sa transparence optique dans le visible et ne peut donc plus être excité avec des longueurs d'onde trop proches du domaine du visible. Enfin, avec le sélénium, la principale bande d'absorption liée à une impureté présente dans le verre, la bande Se-H, est située à  $4,5\text{ }\mu\text{m}$  et n'est donc pas gênante pour une détection de  $\text{CO}_2$  mais pourrait éventuellement le devenir pour d'autres gaz.

##### 4.1 Préparation des verres de sélénure

La synthèse des verres au sélénium est similaire à celle des verres de sulfure. Elle s'effectue dans le même montage en silice que pour les verres au soufre et toujours sous vide (Figure 124). Les éléments sont placés sous vide dans une ampoule en silice. Le sélénium est placé dans un tube filtre tandis que les autres métaux sont placés dans l'ampoule en silice par le biais de la patte, qui est ensuite scellée au niveau de la flèche 1.

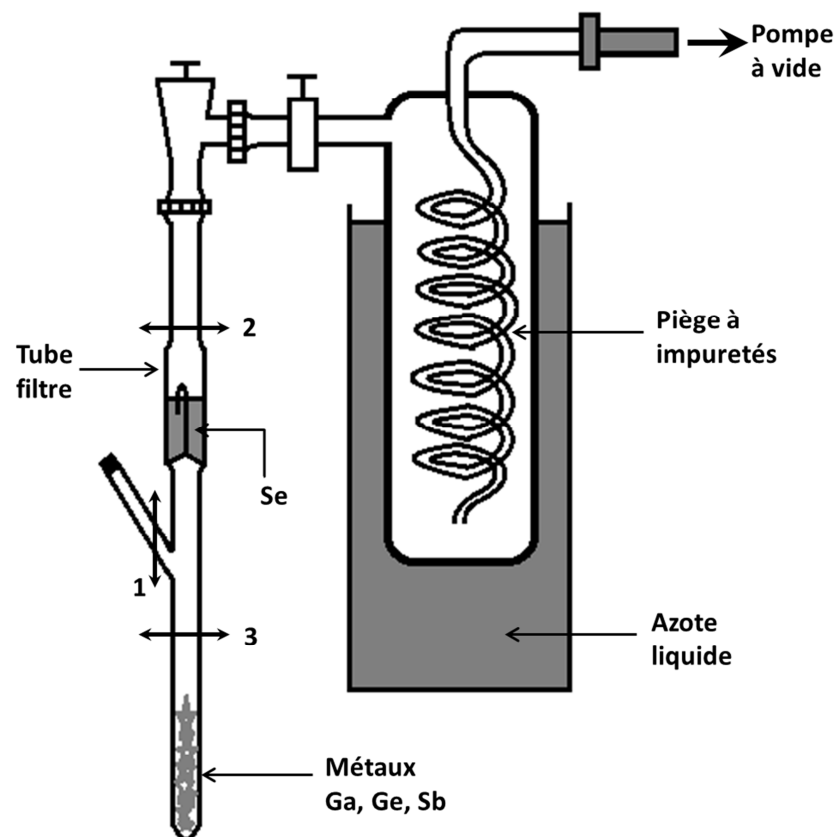


Figure 124: Montage expérimental de préparation des verres du système Ga-Ge-Sb-Se

Le sélénium utilisé, préalablement purifié par une distillation sous vide dynamique (à la manière de ce qui est réalisé pour le soufre, cf. chapitre 2), est distillé sous vide statique afin de s'affranchir des résidus de silice et de carbone encore présents dans le sélénium. Le tube réactionnel est ensuite placé dans un four basculant et chauffé pendant plusieurs heures selon le même profil thermique que pour les verres de sulfure. Après la trempe, le verre est placé pendant trois heures dans un four de recuit à une température légèrement en dessous de la température de transition vitreuse du verre ( $T_g - 5^\circ\text{C}$ ). Ensuite le barreau de verre est laissé refroidir lentement jusqu'à température ambiante.

## **4.2 Propriétés générales des verres de sélénium**

### *4.2.1 Propriétés thermiques*

Les caractéristiques thermiques des verres sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) avec une DSC Q20 de TA Instrument pour la température de transition vitreuse et avec le dilatomètre TMA 2940 CE de TA Instruments pour le coefficient de dilatation (cf. chapitre 2). Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 19.

**Tableau 19: Températures de transitions vitreuses et coefficient de dilatation pour deux verres étudiés**

| Composition                                                        | $T_g$ ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) | $\alpha$ ( $\pm 0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>Se<sub>65</sub></b> | 289                             | 14,8                                                 |
| <b>Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub></b>  | 296                             | 15,6                                                 |

### *4.2.2 Propriétés optiques*

Les spectres de transmission ont été enregistrés dans les domaines du proche infrarouge à l'aide du spectrophotomètre Perkin-Elmer et à l'aide du spectrophotomètre FTIR pour le domaine du moyen infrarouge. La transparence du verre Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>Se<sub>65</sub> s'étend de 1  $\mu\text{m}$  à un peu plus de 15  $\mu\text{m}$  comme le montre la Figure 125.

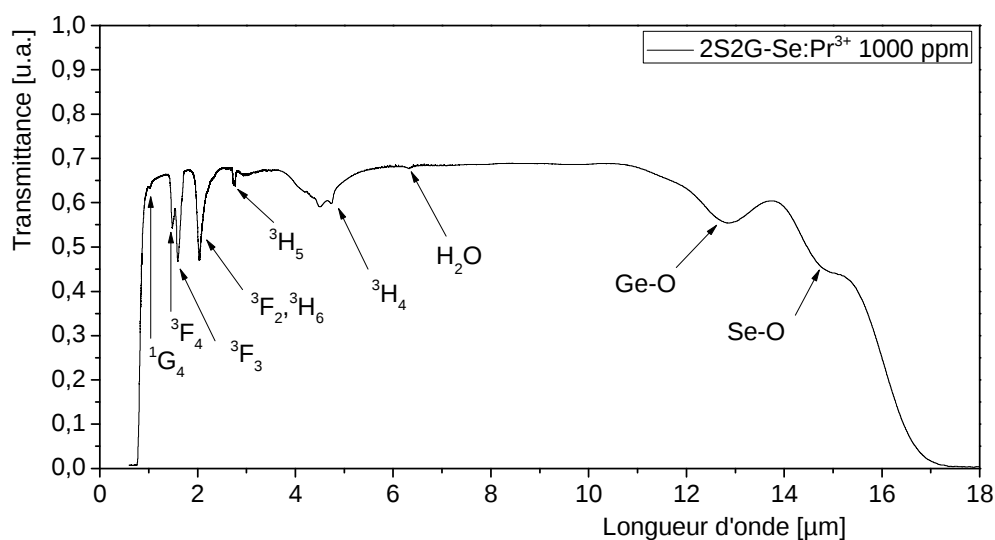


Figure 125: Spectre de transmission du verre  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$  dopé 1000 ppm de praséodyme ( $e=4,7$  mm)

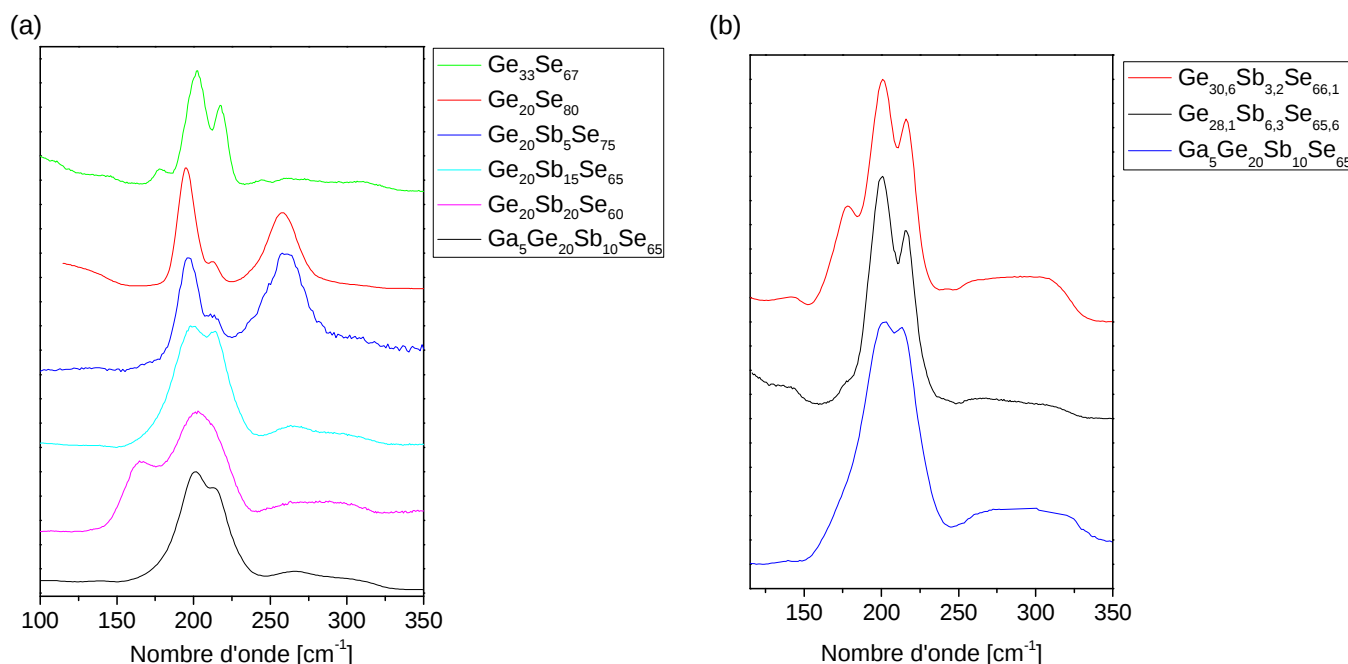
Compte-tenu de la présence de sélénium, plus lourd, en lieu et place du soufre, le verre présente une transmission étendue mais aussi des indices de réfraction plus élevés que pour le verre sulfure (Tableau 20).

Tableau 20: Comparaison des indices de réfraction entre une composition sulfure et séléniure

| Composition                                             | Indice de réfraction ( $\pm 1 \times 10^{-3}$ ) |                    |                     |                     |                     |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                                         | $\lambda = 633$ nm                              | $\lambda = 825$ nm | $\lambda = 1060$ nm | $\lambda = 1311$ nm | $\lambda = 1551$ nm |
| $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ | -                                               | -                  | -                   | 2,600               | 2,584               |
| $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  | 2,368                                           | 2,302              | 2,272               | 2,258               | 2,251               |

### 4.3 Etude structurale par spectroscopie de diffusion Raman

Une étude structurale a été réalisée sur un échantillon 2S2G-Se de composition  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$  ainsi que sur une série d'échantillon de matrice Ge-Sb-Se, qui sera utilisée par la suite dans la partie couches minces, afin de comprendre l'arrangement local des films après pulvérisation cathodique de la cible en verre. Des analyses de diffraction neutroniques et d'EXAFS ont également été réalisées et les données sont en cours de traitement.



**Figure 126: Spectres Raman de différents verres massifs issus de matrices GeSe, Ge-Sb-Se et GaGeSbSe (a) et de films de compositions  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Ge}_{30,6}\text{Sb}_{3,2}\text{Se}_{66,1}$  (Se-1) et  $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$  (Se-2) (b)**

Les spectres Raman des échantillons de verre massif issus des matrices GeSe, GeSbSe et GaGeSbSe (Figure 126a) présentent deux bandes principales à 200 et 215  $\text{cm}^{-1}$ .

On peut tout d'abord observer que la substitution du soufre par du sélénium confère au verre une énergie de phonon plus basse, c'est-à-dire autour de 200  $\text{cm}^{-1}$  pour 340  $\text{cm}^{-1}$  si l'on considère les seuls pics principaux. Ceci permet théoriquement de limiter les relaxations non radiatives des terres rares. Cet aspect est très intéressant en vue d'une amélioration de l'efficacité d'émission du praséodyme.

Notre objectif est d'étudier les conséquences de l'ajout d'antimoine sur la structure du verre. Tout d'abord, le verre  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$  largement sur-stœchiométrique en sélénium, présente deux principales bandes situées à 200  $\text{cm}^{-1}$  et 265  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la présence de tétraèdres  $\text{GeSe}_4$  liées par leurs sommets [19] et de liaisons Se-Se présentes dans des dimères tétraédriques  $\text{GeSe}_{4/2}$  où un tétraèdre est relié à un autre tétraèdre par une liaison Se-Se [20]. Un petit épaulement à 215  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la bande « compagnon » de vibration des tétraèdres  $\text{GeSe}_4$  souvent associées dans la littérature aux tétraèdres mais liés par les arêtes [19, 21]. L'ajout d'antimoine (5%) permet d'obtenir un verre de composition  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{Se}_{75}$ , toujours sur-stœchiométrique. Cette présence d'antimoine dans ce verre a pour premier effet d'élargir la bande principale à 200  $\text{cm}^{-1}$  par la formation de pyramides

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  formant des liaisons Sb-Se ayant un mode de vibration à  $190\text{ cm}^{-1}$  [22]. L'augmentation de la proportion d'antimoine dans le verre ( $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{70}$ ) n'entraîne pas de gros changements, mis à part un élargissement plus marqué de la bande à  $200\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, la présence de liaisons Se-Se, notamment dans des dimères  $\text{GeSe}_{4/2}$  diminue fortement ( $265\text{ cm}^{-1}$ ) [20] tandis que la présence des liaisons Se-Se est révélée par la présence d'une bande à  $235\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux modes d'étirement des liaisons Se-Se ainsi que des anneaux  $\text{Se}_8$  [21, 23]. Le verre avec 15% d'antimoine nous permet d'obtenir une composition stœchiométrique, sans excès de Se. Des changements assez importants sont à noter sur le spectre Raman. Tout d'abord, la stœchiométrie du verre entraîne une forte diminution du taux de liaisons Se-Se, visible par la chute de l'intensité de la bande à  $235$  et  $265\text{ cm}^{-1}$ . Deuxièmement, le taux de tétraèdres  $\text{GeSe}_4$  liés par arêtes augmente au point de devenir aussi important que le taux de tétraèdres  $\text{GeSe}_4$  liés par sommets. L'élargissement de la bande principale à  $190\text{ cm}^{-1}$  traduisant la présence de liaisons Sb-Se dans des entités pyramidales  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  est aussi la preuve de l'augmentation du taux d'antimoine dans le verre. L'augmentation à 20% de taux d'antimoine fait basculer le verre dans un état sous-stœchiométrique en sélénium. Le principal changement est à l'apparition d'une bande assez large centrée à  $165\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande recouvre deux contributions à  $155$  et  $170\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la présence de liaisons Sb-Sb [24, 25] et de liaisons Ge-Ge ou Ga-Ga présentes dans des entités  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$  et  $\text{Ga}_2\text{Se}_{6/2}$  dans le cas de verres de composition  $\text{GaGeSbSe}$  [20]. Compte-tenu de la relative proximité du gallium et du germanium en termes de masse molaire, il est très difficile de les discerner en spectroscopie Raman. C'est pourquoi leurs bandes de vibrations sont confondues [26]. La bande principale montre une légère diminution des tétraèdres  $\text{GeSe}_4$  liés par arêtes à  $215\text{ cm}^{-1}$  par rapport aux tétraèdres  $\text{GeSe}_4$  liés par sommets ( $200\text{ cm}^{-1}$ ). A  $300\text{ cm}^{-1}$ , un mode de vibration est attribué à des vibrations asymétriques de tétraèdres  $\text{GeSe}_4$  avec une contribution due à la présence d'entités  $\text{GaSe}_4$  [22].

**Tableau 21: Modes de vibration caractéristiques observés dans les systèmes GeSe, GeSbSe et Ga-Ge-Sb-Se en spectroscopie Raman**

| Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Attribution                                                                                                 | Référence |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>155</b>                         | vibration de liaison Sb-Sb dans des entités $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$                                   | [24, 25]  |
| <b>170</b>                         | vibration de liaisons Ge-Ge ou Ga-Ga                                                                        | [20, 27]  |
| <b>190</b>                         | étirement de liaisons Sb-Se dans des entités pyramidales $\text{SbSe}_{3/2}$                                | [22]      |
| <b>200</b>                         | étirement symétrique de tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ liés par sommets                                     | [19]      |
| <b>215</b>                         | mode compagnon de tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ liés par arêtes                                            | [21]      |
| <b>235</b>                         | étirements de liaisons Se-Se dans des chaînes de Se                                                         | [28]      |
| <b>245</b>                         | mode d'étirement Se-Se                                                                                      | [22]      |
| <b>240-250</b>                     | étirement de liaisons Se-Se dans des cycles $\text{Se}_n$                                                   | [28]      |
| <b>265</b>                         | vibration de liaisons Se-Se dans des dimères tétraédriques $\text{GeSe}_{4/2}$                              | [20]      |
| <b>270</b>                         | vibration de liaisons Ge-Ge dans des entités $\text{Ge-Ge}_m\text{Se}_{4-m}$ ( $m = 1, 2, 3, 4$ )           | [28]      |
| <b>300</b>                         | mode de vibration asymétrique de tétraèdres $\text{GeSe}_4$ avec contribution de tétraèdres $\text{GaSe}_4$ | [22]      |

L'ensemble de ces observations sur la structure des verres massifs est conforme aux conséquences attendues par l'introduction d'antimoine d'une part et l'appauvrissement en sélénium d'autre part.

Ces changements sont également visibles sur des couches minces de composition stœchiométrique Se-1 ( $\text{Ge}_{30,6}\text{Sb}_{3,2}\text{Se}_{66,1}$ ), Se-2 ( $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$ ) et une composition non stœchiométrique  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$  (Figure 126b). On observe quelques différences au niveau des intensités. Premièrement, on remarque une augmentation de l'amplitude de la bande à  $215\text{ cm}^{-1}$  pouvant être lié à l'augmentation du taux de tétraèdres  $\text{GeSe}_4$  liés par arêtes. On observe également un élargissement de la bande à  $170\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à des tétraèdres contenant des liaisons homopolaires  $\text{Ge-Ge}_m\text{Se}_{4-m}$  ( $m = 1, 2, 3, 4$ ) [28]. Cet élargissement peut être attribué à l'augmentation du taux d'unités structurales  $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ . Ces résultats sont corroborés par la diminution de la bande à  $265\text{ cm}^{-1}$  montrant une diminution des liaisons Se-Se dans des dimères  $\text{GeSe}_{4/2}$  liés par une liaison Se-Se à environ  $265\text{ cm}^{-1}$  [28] et traduisant un certain déficit du taux de sélénium dans les films comparés aux verres massifs dont ils sont issus. On peut également noter une large bande de faible intensité, couvrant  $\sim 230$  à  $330\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux liaisons homopolaires résiduelles Se-Se provenant de différents types d'entités (chaînes de sélénium à environ  $235\text{ cm}^{-1}$ , le mode d'étirement de Se-Se dans des cycles  $\text{Se}_n$  à environ  $245\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ ).

**Tableau 22: Ecart à la stœchiométrie pour les compositions issues de  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$**

| Composition                                  | R    |
|----------------------------------------------|------|
| $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$               | 2    |
| $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{Se}_{75}$    | 1,58 |
| $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{70}$ | 1,27 |
| $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ | 1,04 |
| $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ | 0,86 |

#### 4.4 Fibrage de verres de séléniure dopés

Le passage de compositions à base de soufre pour des compositions à base de sélénium a pour but de réduire les énergies de phonon de façon à avoir une meilleure efficacité de fluorescence dans l'infrarouge pour de la détection d'espèce chimique comme le  $\text{CO}_2$  par transmission infrarouge (cf. chapitre 4) ou bien par spectroscopie par ondes évanescentes comme vu dans le paragraphe 2. Malheureusement des difficultés sont apparues lors de nombreuses tentatives de fibrage de ce type de verre dopé, constamment marquées par des casses de la fibre durant le fibrage. Les préformes dopées n'ont pas ainsi pas pu être fibrées. Néanmoins, des préformes non dopées ont pu être fibrées (Figure 127).

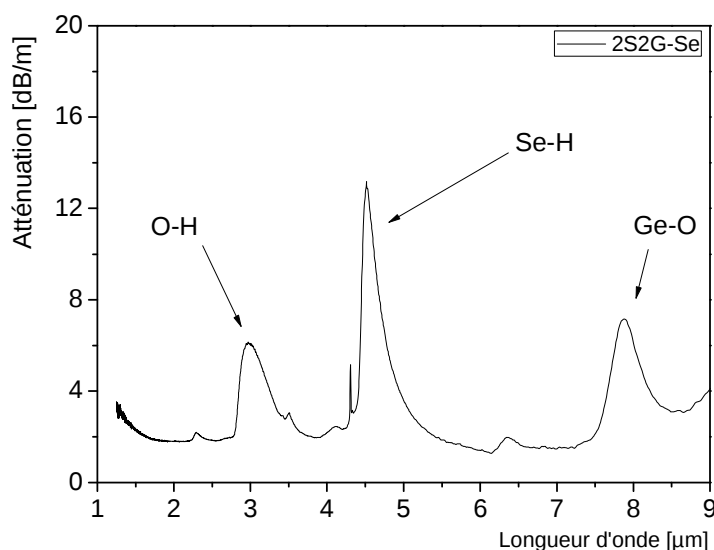


Figure 127: Atténuation d'une fibre 2S2G-Se non dopée

L'atténuation de la fibre 2S2G-Se présente un fond continu de l'ordre de 2 dB/m ce qui est correct pour une fibre issue d'une préforme qui n'a pas subi de purification poussée, permettant de descendre à moins de 1 dB/m [29].

La difficulté à obtenir des fibres dopées en verres de sélénure a poussé à envisager le passage sur couches minces pour pouvoir s'affranchir des soucis de fibrage liés au dopage terre rare notamment.

## 5 Miniaturisation du capteur optique sous forme de guide planaire

Les chapitres précédents ont été consacrés à la configuration guidante la plus connue, la fibre optique. Elle est largement utilisée dans le domaine des télécoms et se développe de plus en plus dans le domaine des capteurs optiques.

Alternativement, le développement de guides planaires est pertinent à plusieurs titres.

L'optique intégrée offre des avantages comme la compacité, la robustesse, la fiabilité et la simplicité d'alignement des différents éléments optiques. L'intérêt ici est d'utiliser ces composants intégrés pour faire une analyse déportée en utilisant des fibres optiques en entrée et sortie du guide planaire pour transporter la lumière. A terme, l'objectif est l'élaboration de sources de lumière émettant à diverses longueurs d'onde pour des applications capteurs utilisant des microlaboratoires sur puce ou autrement nommées plateformes photoniques [30].

La première étape concerne la fabrication des guides planaires à partir de cibles en verre de chalcogénure permettant la propagation de la lumière. Ces guides planaires sont ensuite gravés afin d'obtenir un confinement de la lumière se propageant dans ces canaux.

### 5.1 Fabrication de cibles

La synthèse de cibles en verre au sélénium est moins délicate que pour des cibles sulfures pour des raisons de tensions de vapeur de sélénium bien plus faible que celle du soufre (0,00013 mbar pour le sélénium [31] contre 0,1 mbar pour le soufre [32] à 170°C). La tension de vapeur élevée du soufre engendre des risques importants d'explosion. La masse de verre à synthétiser est beaucoup plus importante que pour une préforme par exemple. Une préforme nécessite entre 15 et 30g selon la longueur et le diamètre du barreau de verre tandis qu'une cible nécessite entre 120 et 150g. De plus, le diamètre n'est pas le même (7 à 10 mm pour une préforme contre 50 mm pour une cible), ce qui change certaines étapes de synthèse comme la trempe du verre. Ainsi, les éléments sont placés dans un tube en silice et mis sous vide. Le tube est ensuite scellé au niveau des flèches 1 et 2 afin d'obtenir une ampoule scellée contenant les éléments sous vide (Figure 128). Le sélénium est ensuite distillé dans un four présentant une zone chaude au niveau de la partie comprenant le sélénium et une zone froide au niveau des autres éléments. Cette distillation est nécessaire afin de s'affranchir des résidus de carbone et de silice. Lors de cette étape, le sélénium chaud passe dans un état de vapeur et se condense en zone froide avec les autres éléments.

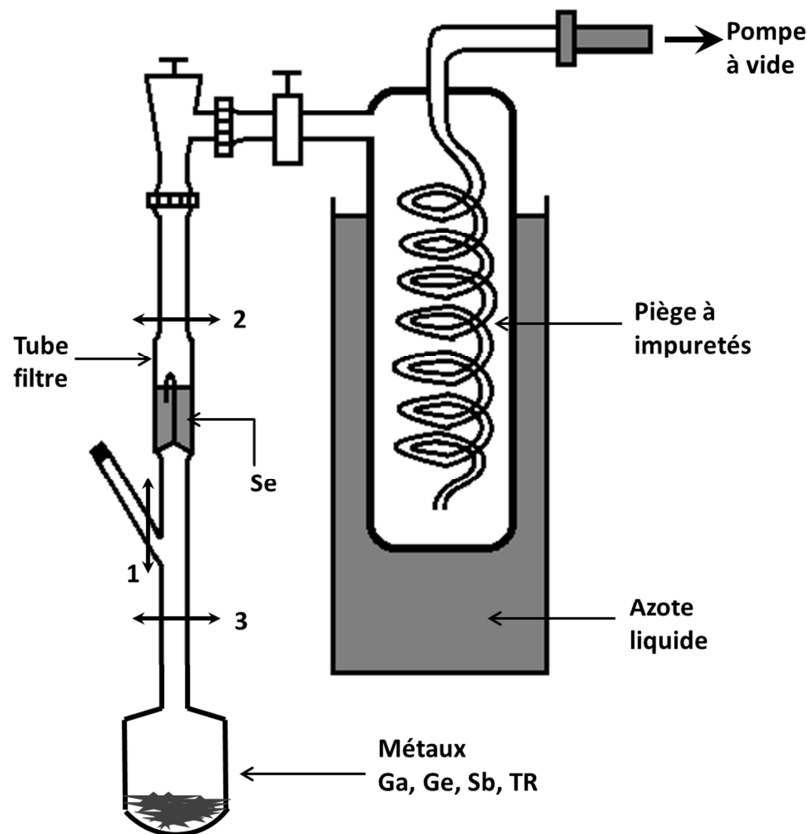
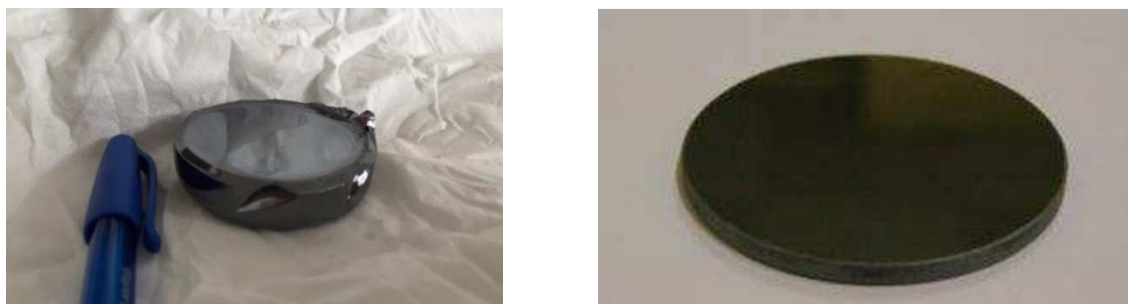


Figure 128: Montage de fabrication des cibles de verres de sélénium

Une fois la distillation terminée, l'ampoule est scellée au niveau de la flèche 3 et placée dans un four de synthèse pour homogénéiser les éléments. Les éléments sont homogénéisés durant plusieurs heures à 850°C formant un liquide surfondu qui sera trempé à l'eau une fois arrivé à 750°C de façon à

figer le liquide surfondu. Le verre formé est laissé quelques heures dans un four de recuit à une température proche de la température de transition vitreuse pour relaxer les contraintes à l'intérieur du verre, générées lors de la trempe. L'ampoule est ensuite ouverte pour récupérer le bloc de verre, qu'il va falloir découper et polir dans le but d'obtenir une cible avec une épaisseur d'environ 3mm avec des faces parallèles (Figure 129).



**Figure 129: Cible de composition 2S2G-Se avant découpage (à gauche) et après découpage et polissage (à droite)**

Une fois la cible découpée et polie, celle-ci est prête pour servir de matière à déposer sur des substrats.

## **5.2 Dépôt de couches minces**

Le dépôt de couches minces est réalisé en utilisant la technique de pulvérisation cathodique RF magnétron. Cette technique fonctionne suivant un procédé d'éjection de matériau à la surface de la cible (cathode) par un bombardement de particules ionisées et énergétiques d'argon. Par un simple choc élastique, les ions transfèrent une partie de leur énergie à un ou plusieurs atomes de la surface de la cible, rompent les liaisons et impriment une quantité de mouvement aux atomes arrachés qui se condensent ensuite sur le substrat (anode). L'arrachage des atomes de surface se produit lorsque l'énergie transférée dépasse l'énergie de liaison [33, 34]. Les ions proviennent d'un plasma où un champ électrique entre l'anode et la cathode viennent ioniser et accélérer les particules d'argon, comme le présente la Figure 130. Contrairement à la pulvérisation DC (diode continu), la pulvérisation cathodique RF (radio fréquence) est connue pour sa capacité à déposer des couches à partir de cibles isolantes et semi-conductrices. L'ajout d'aimants permanents (système magnétron) au niveau de la cathode permet d'attirer les ions argon chargés positivement vers la cible isolante en faisant circuler selon des boucles de champ les électrons proches de la cible assurant une densité d'ions Ar plus importante à proximité

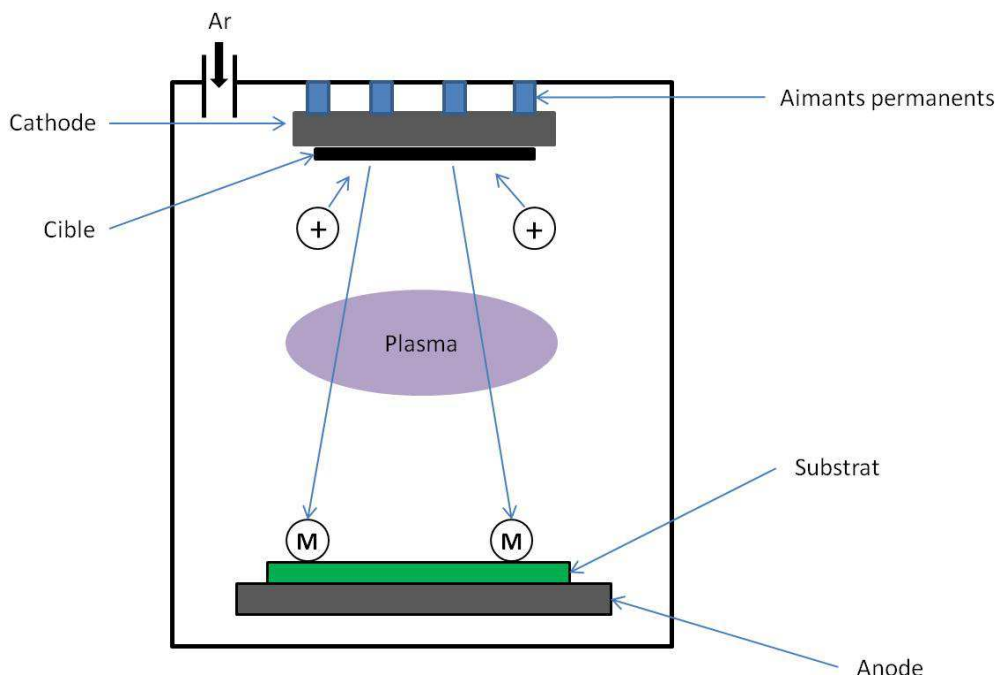


Figure 130: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique RF magnétron.

Lors de dépôt de couches minces, plusieurs paramètres sont à prendre à compte. Il y a la puissance de la cathode RF, la pression dans l'enceinte, le flux de gaz et la distance cible-substrat. Ces trois paramètres jouent sur l'aspect de la couche mince (rugosité de surface par exemple) ainsi que sur son épaisseur [35, 36].

La pression dans l'enceinte joue un rôle important sur la vitesse de dépôt. Celle-ci a tendance à chuter lorsque la pression augmente augmentant le nombre de collision et limitant le libre parcours moyens des atomes et molécules éjectés de la cible. La morphologie des couches est également affectée par la variation de pression dans l'enceinte. Pour nos dépôts, des pressions de  $5 \times 10^{-3}$  et  $1 \times 10^{-2}$  mbar ont été utilisées afin d'éviter la formation d'une couche de type colonnaire.

La puissance appliquée à la cible ne doit être ni trop élevée, ce qui peut entraîner la casse de la cible, ni trop faible, ce qui diminue drastiquement la vitesse de dépôt. En effet, les rendements de pulvérisation augmentent proportionnellement avec la densité de puissance appliquée quel que soit l'élément considéré. Les dépôts ont été réalisés avec une puissance variant entre 10 et 20 W.

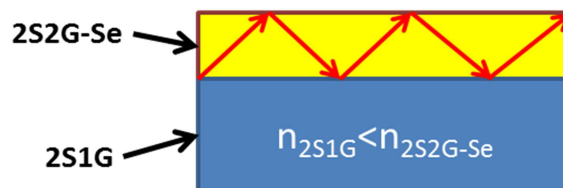
La distance cible-substrat est un paramètre clé pour la vitesse de dépôt. En effet une distance trop faible entraîne la création de défauts de surface et une faible uniformité de surface tandis qu'une distance trop élevée provoque une forte diminution de la vitesse de dépôt. C'est pourquoi la distance a été fixée à 5 cm qui donne des résultats satisfaisant avec une uniformité de l'ordre de 100% sur 15mm et une vitesse de dépôt relativement rapide puisque des couches épaisses doivent être obtenues.

Avec ces conditions de pressions, de puissance appliquée ainsi que de distance cible-substrat, les vitesses de dépôt atteignent en moyenne entre 5 et 25 nm/min.

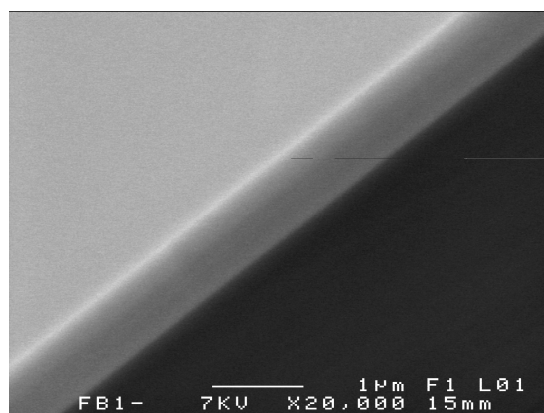
Cette technique a été utilisée car elle présente de nombreux avantages par rapport à l'ablation laser (PLD) ou l'évaporation thermique. La qualité optique et morphologique, tout comme la qualité du transfert de stoechiométrie, sont souvent supérieures à celle des films obtenus par évaporation thermique ou ablation laser. Néanmoins, les vitesses de dépôt sont plus lentes, de l'ordre de la dizaine de nm/min en raison du caractère isolant des verres de chalcogénure et leur énergie de liaison relativement faible qui impose de travailler avec de faibles puissances (quelques dizaines de Watts).

La pulvérisation cathodique RF a été utilisée pour obtenir des films multicouches de Ge-Sb-Se (2S1G) en tant que couche de confinement et Ga-Ge-Sb-Se dopées 5000 ppm de praséodyme (2S2G-Se) en tant que couche émettrice.

L'intérêt d'introduire une couche de verre 2S1G entre le silicium et le verre 2S2G-Se est d'améliorer l'efficacité du confinement de la lumière et éviter que les modes ne fuient dans le substrat de silicium possédant un indice plus élevé que les couches chalcogénures. En effet, la lumière tend à se propager dans le milieu présentant le plus fort indice de réfraction par réflexion totale interne. Dans notre système, le matériau présentant le plus fort indice de réfraction est le silicium ( $n=3,478$  à  $1,55\text{ }\mu\text{m}$ ). La couche 2S1G présente un indice de réfraction plus faible que la couche 2S2G-Se ( $2,404$  contre  $2,584$  pour la couche 2S1G à  $1,55\text{ }\mu\text{m}$ ) et aussi plus faible que le silicium. Elle isole donc la couche 2S2G du substrat en silicium et évite les fuites de lumière vers ce substrat grâce à une épaisseur de l'ordre de  $5\text{ }\mu\text{m}$  (Figure 131).

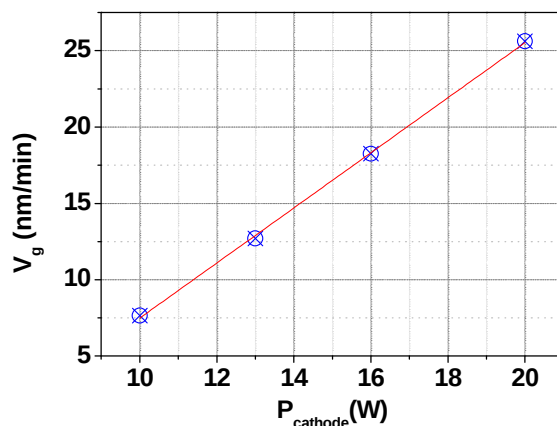


**Figure 131: Schéma représentant le confinement de la lumière pour permettre une propagation dans le moyen IR et proche IR.**



**Figure 132: Photo MEB d'une couche mince 2S2G-Se dopée  $\text{Pr}^{3+}$**

Sur la photo de la Figure 132 prise au microscope électronique à balayage (MEB), on observe une couche 2S2G-Se dopée  $\text{Pr}^{3+}$  homogène présentant une qualité de surface satisfaisante. Différentes pressions, temps de dépôts et puissances ont été testés. Il en ressort que la puissance est le paramètre gouvernant principalement la vitesse de dépôt (Figure 133).



**Figure 133: Vitesse de dépôt de couches minces de composition  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$  dopées  $\text{Pr}^{3+}$  5000 ppm en fonction de la puissance de la cathode  $P_{\text{cath}}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar**

La composition des couches minces diffère légèrement de celle de la cible. En effet, un appauvrissement en sélénium est observé. Le Tableau 23 montre que parmi les éléments Ga, Ge et Sb, les proportions sont globalement conservées. Le rendement de pulvérisation est beaucoup plus élevé dans le cas du sélénium, puis vient l'antimoine et enfin le gallium et le germanium [37-39]. La surface de la cible tends vers une composition d'équilibre qui va intégrer ces différents rendements et va permettre de conserver une stœchiométrie assez proche de la cible. On peut tout de même noter le déficit en sélénium qui est systématiquement obtenu lorsque la pression en argon est relativement basse.

**Tableau 23: Comparaison des compositions pour des verres massifs et couches minces pour les compositions 2S1G et 2S2G-Se déterminées par EDS (dépôt à  $P_{\text{cath}} = 20\text{W}$  et  $p = 5 \times 10^{-3}$  mbar pour 2S2G-Se et  $9 \times 10^{-3}$  pour 2S1G)**

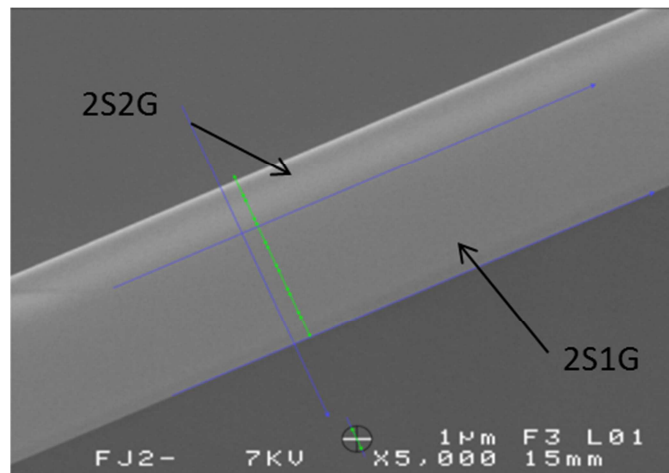
|    | 2S2G-Se (% at.) |              | 2S1G (% at.) |              |
|----|-----------------|--------------|--------------|--------------|
|    | verre massif    | couche mince | verre massif | couche mince |
| Ga | 5,3             | 5,8          | -            | -            |
| Ge | 20,3            | 21,3         | 30,6         | 31,8         |
| Sb | 10,3            | 11,8         | 3,2          | 3,1          |
| Se | 64,1            | 61,1         | 66,1         | 65,2         |

### 5.3 Dépôts de films minces multicouches

Des essais de dépôts multicouches ont également été réalisés sur silicium. Pour cela, la cible 2S2G-Se dopée  $\text{Pr}^{3+}$  de composition exacte  $\text{Ga}_{5.3}\text{Ge}_{20.3}\text{Sb}_{10.3}\text{Se}_{64.1}$  et une autre cible Ge-Sb-Se de

composition exacte  $\text{Ge}_{30,6}\text{Sb}_{3,2}\text{Se}_{66,1}$  (2S1G) ont été utilisées. On réalise d'abord le dépôt de la couche de confinement 2S1G puis la couche émettrice 2S2G-Se dopée  $\text{Pr}^{3+}$ .

Les couches minces se déposent sans difficulté et ne montrent pas de défaut visible à l'interface, comme le montre la Figure 134.



**Figure 134: Image MEB en coupe d'un dépôt 2S1G (Ge-Sb-Se) suivi d'un dépôt 2S2G-Se (Ge-Ga-Sb-Se) dopé  $\text{Pr}^{3+}$  5000ppm**

#### **5.4 Dépôts de couches minces en utilisant des plots**

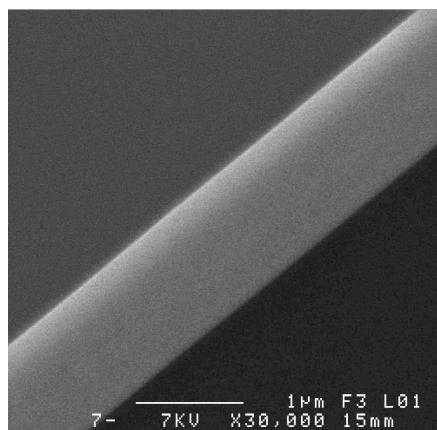
Généralement, le dopage des cibles se fait directement dans la masse de celle-ci. Nous avons tenté dans le cadre de ma thèse une nouvelle voie de fabrication pour obtenir des couches minces de verre dopées terres rares. Au lieu de partir d'une cible de verre dopée terres rares compliquée à mettre en œuvre car déstabilisée par le dopage d'ions de terre rare, nous avons pavé la surface d'une cible commerciale non dopée avec des plots de verre dopés terres rares de petit diamètre, et donc beaucoup plus facile à synthétiser. Les plots d'environ 1mm sont découpés dans un barreau synthétisé classiquement, de diamètre de l'ordre de 100 mm, beaucoup plus petit que celui d'une cible de 50 mm. Ensuite, les plots sont placés de façon à recouvrir le maximum de surface (Figure 135). Les plots de composition exacte  $\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{20,7}\text{Sb}_{10,7}\text{Se}_{65,1}$  dopés  $\text{Pr}^{3+}$  5000ppm ont été placés sur une cible commerciale  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  de composition proche de façon à obtenir des couches minces de composition la plus homogène possible.



**Figure 135: Photo montrant le positionnement des pastilles au niveau de la cathode dans le bâti de pulvérisation.**

Après avoir optimisé les paramètres de dépôts, une couche de 1  $\mu\text{m}$  a été obtenue et analysée au MEB par EDS pour contrôler son aspect et sa composition.

La couche présente une surface très peu rugueuse et uniforme, elle semble également homogène (Figure 136). Surtout, elle présente une composition moyenne contenant bien du gallium, et dont la teneur en sélénium supérieure à 60%, ( $\text{Ga}_{3,3}\text{Ge}_{23,8}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{62,9}$ ) est conforme aux compositions des cibles initiales.



**Figure 136: Image MEB de la couche déposée à partir des pastilles de verre 2S2G :Pr<sup>3+</sup>.**

Des analyses de composition plus approfondies sont en cours pour essayer de quantifier la proportion d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  présents dans la couche.

Afin d'obtenir des guides d'ondes canalisés pour guider la lumière, il est nécessaire de passer à l'étape de gravure des couches minces.

## **5.5 Gravure des couches minces**

### *5.5.1 Réalisation de guides gravés dopés terre rare.*

La gravure fluorée est adaptée aux compositions à base de Ge-Sb-Se. Ces compositions ne sont pas dopées en raison de l'absence de gallium et servent uniquement à réaliser des guides d'ondes passifs. Cette technique de gravure est maintenant bien maîtrisée et permet de réaliser des microdisques sur piédestal (Figure 137) ainsi que microdisque avec guide ruban (Figure 138).

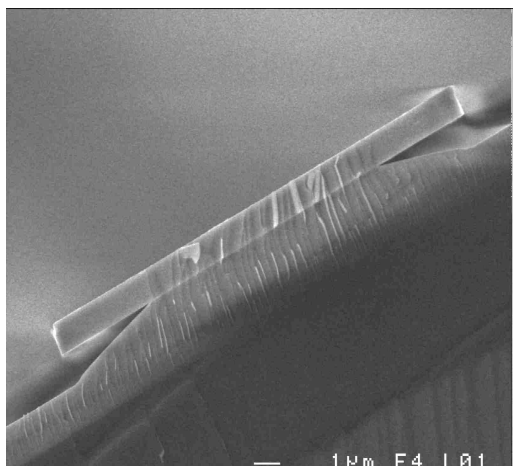


Figure 137: Image MEB de microdisque de chalcogénure avec attaque chimique  $\text{CF}_4$  pour former un piédestal.

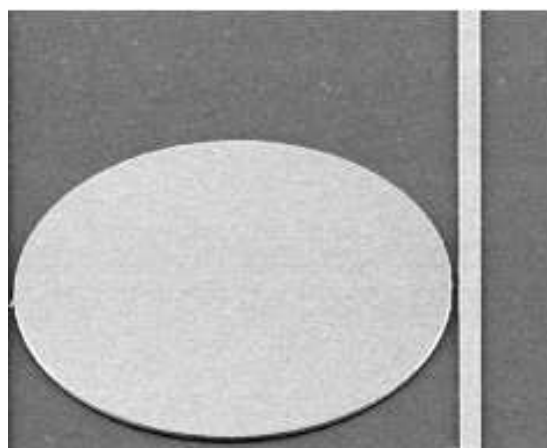


Figure 138: Image MEB de microdisque de chalcogénure et d'un guide ruban permettant le couplage de la lumière entre le microdisque et le guide par onde évanescente

Les compositions comprenant du gallium ( $\text{GaGeSbSe}$ ) sont plus facile à doper avec des ions de terre rare mais aussi plus difficile à graver. Dans un premier temps, des gravures ionique réactives RIE (Reactive-Ion Etching) en gaz fluorés ( $\text{CF}_4$ ) ont été réalisées sur des couches minces photolithographiés avec de la résine S1818 utilisée comme couche photorésistante (Figure 139) en collaboration avec Hervé Lhermite et Olivier de Sagazan de l'IETR. Les gravures en plasma fluoré se sont montrées moins efficaces pour les couches en  $\text{2S2G-Se}$ , à base de gallium, germanium, antimoine et sélénium. En effet, une rugosité importante des flancs, ainsi que des difficultés à obtenir des flancs droits ont été observées. Ceci est vraisemblablement lié à la faible volatilité du  $\text{GaF}_3$  qui ralentit très nettement la vitesse de gravure. C'est pourquoi une autre méthode, la gravure par plasma chloré (plasma  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ) a été utilisée [40]. Lors de la gravure de couches minces, on vient premièrement une couche photorésistante sur la couche mince (Figure 139). Ensuite, un masque est placé sur cette couche photorésistante qui va être exposée à une lumière UV sur les parties non protégées par le masque. En étant exposées à la lumière UV, ces parties de la couche photorésistante vont être enlevées durant l'étape de développement alors que les parties non insolées ne le seront pas. La partie de la couche mince de chalcogénure découverte de sa couche photorésistante est alors gravée par une des méthodes citées auparavant selon la composition de la couche mince. Un décapage permet ensuite d'enlever la couche photorésistante toujours présente sur la couche mince. On obtient alors une couche mince gravée.

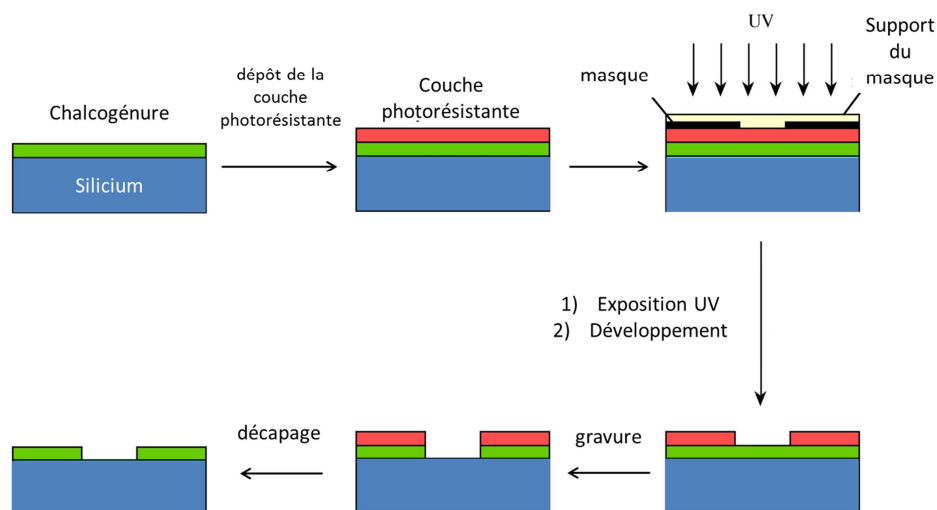


Figure 139: Différentes étapes de la photolithographie

L'utilisation de la technique de gravure par plasma chloré permet d'obtenir de meilleurs résultats (Figure 140). Les flancs sont bien verticaux, avec malgré tout un pied arrondi à la base des canaux gravés. Des développements sont en cours pour atténuer un maximum la base arrondie. Des résultats très encourageant ont été récemment obtenu au CCLO-FOTON à Lannion où un gaz  $\text{CHF}_3$  a été utilisé pour une gravure par RIE-ICP (Collaboration : Loic Boidiou, Jonathan Lemaitre et Joël Charrier). Une fois cette première étape validée, l'objectif sera de graver des structures de deux couches puis des microdisques en 2S2G-Se dans l'objectif d'obtenir des structures résonnantes pour favoriser l'émission dans le moyen IR.

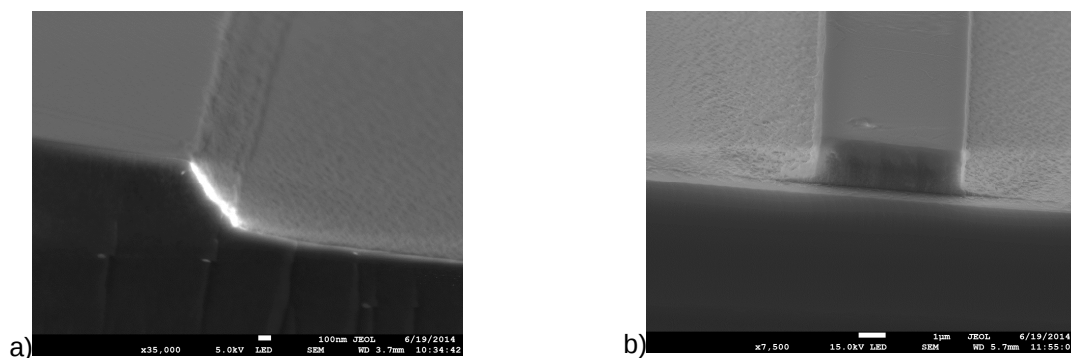
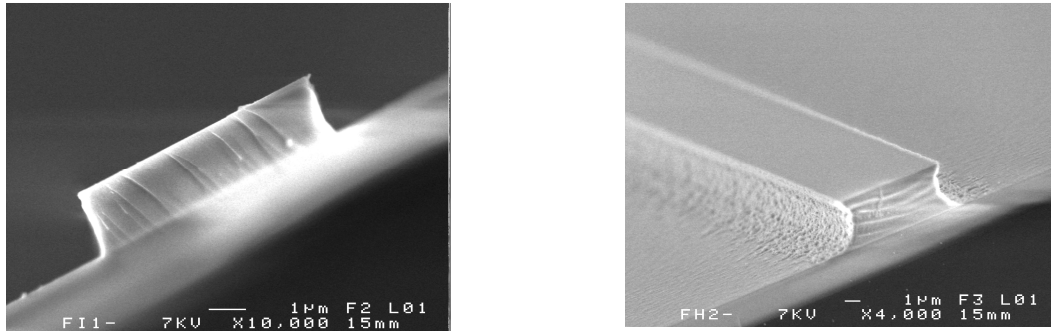


Figure 140: Gravures de guides d'ondes a) sous plasma  $\text{CF}_4$  et b) sous plasma  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  observées au microscope électronique à balayage

Les essais de gravure ont montré que la gravure chlorée a tendance à ronger la couche de chalcogénure dans le cas des couches épaisses (4 $\mu$ m) tandis que les flancs sont bien moins attaqués dans le cas de couches moins épaisses (2 $\mu$ m) (Figure 141). La sélectivité de l'attaque de la couche mince vis à vis de la résine est assez importante mais elle devra être optimisée si l'on souhaite graver des couches épaisses à base de Ga. Les vitesses de gravure généralement rencontrées dans notre cas sont de l'ordre de 500 nm/min.



**Figure 141: Essais de gravure sur des couches minces 2S2G-Se de 2  $\mu$ m (gauche) et 4  $\mu$ m d'épaisseur (droite)**

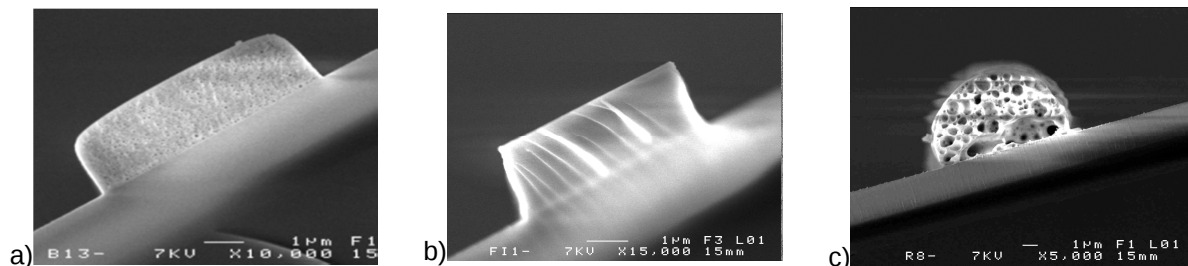
La méthode va être optimisée pour atténuer la rugosité des flancs en modifiant les paramètres régissant la gravure RIE-ICP (puissances RF et LF, ratio de gaz, flux de gaz). La gravure chlorée est néanmoins encourageante pour la suite puisque des guides droits sont obtenus pour des couches de 2  $\mu$ m. La résistance de la couche de résine semble être la cause principale de la difficulté d'obtenir des flancs droits pour des couches plus épaisses. La sélectivité de la vitesse d'attaque entre la couche et la résine n'est pas suffisante. Néanmoins notre objectif concerne la gravure de couche de 1,5 à 2  $\mu$ m. L'objectif de flancs droit est donc atteint cependant la rugosité est encore trop importante après gravure. D'autres essais vont être réalisés pour obtenir des flancs moins rugueux notamment par un retour à un gaz fluore tels le CHF<sub>3</sub> ce qui nous permettra de passer aux gravures des disques pour les micro-résonateurs.

#### 5.5.2 Recuits des couches minces

Les recuits sur les guides gravés ont deux objectifs : le premier est de diminuer la rugosité des flancs, et ainsi de diminuer les pertes de propagation dans ces guides d'onde. Le deuxième objectif est, à travers la réorganisation du réseau vitreux, de diminuer la densité de défauts au voisinage de l'ion pompé optiquement pour que le temps de fluorescence du niveau excité se rapproche du temps de vie radiatif (hors relaxation multiphonon).

Pour cela, des couches minces gravées 2S2G-Se dopées Pr<sup>3+</sup> 5000 ppm ont été placées dans un four de recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse sous atmosphère contrôlée. Le temps de recuit a également été optimisé. On observe un arrondissement des flancs lors au-dessus de la T<sub>g</sub> (349°C alors que la T<sub>g</sub> = 293°C), alors que les flancs étaient bien perpendiculaires à la surface aux arêtes nettes avec un recuit à plus basse température (337°C), signe que le fluage estompe peu à peu les rugosités. Plus le recuit est long plus ces effets sont prononcés, on observe

alors un arrondissement complet des flancs avec un évident changement de la microstructure qui devient totalement poreuse (Figure 142).



**Figure 142: Différents types de recuit: a) température proche de la  $T_g$  (349°C) durant 1h b) à plus basse température (337°C) durant 1h c) Recuit long (5h) à 337°C observés au microscope électronique à balayage**

Finalement, le meilleur compromis semble résider en un recuit court et relativement proche de la température de transition vitreuse. Une optimisation en caractérisant les durées de vie sera à réaliser en nous tournant vers les recuits flash RTA (rapid thermal annealing). Ces recuits sont connus pour relaxer les contraintes dans les films mais ont aussi donné des résultats promoteurs sur les propriétés spectroscopiques de l'Erbium dans les films de sulfure (« Multi-luminescence from visible to mid-infrared generated by an  $\text{Er}^{3+}$  sulphide micro-waveguide », publication de Florent Starecki soumise à Optical Materials 2015).

## 5.6 Bilan sur les couches minces

Deux compositions vitreuses ont été déposées selon la méthode de pulvérisation cathodique RF magnétron. La stœchiométrie est relativement bien préservée et surtout s'avère reproductible lors du dépôt bien qu'un léger déficit en sélénium soit observé pour les pressions en dessous de  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar. Les vitesses de dépôt sont définies et permettent de contrôler les épaisseurs des monocouches afin de générer les dépôts multicouches. Les gravures fluorées, destinées aux couches minces issues de compositions Ge-Sb-Se, sont tout à fait maîtrisées et permettent d'obtenir des microdisques dans les différentes configurations recherchées. Les couches minces de composition Ga-Ge-Sb-Se dopée praséodyme sont plus délicates à graver du fait de la présence du gallium. Elles nécessitent une gravure chlorée qui n'est pas encore totalement aboutie, notamment au niveau de la rugosité de flancs. Différentes pistes sont explorées pour mieux maîtriser cette étape de fabrication (recuit, gravure  $\text{CHF}_3$ , résine à haute sélectivité). L'objectif de ces guides est d'induire de la fluorescence dans le moyen IR en optique intégrée. Des mesures de fluorescence vont être réalisées au CIMAP, avec l'aide de Florent Starecki.

## 6 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, la détection d'un polluant liquide, le chloroforme, a été mise en évidence grâce à une technique classique qui est la spectroscopie par ondes évanescentes, communément appelée FEWS. Le mode de détection présente néanmoins une différence fondamentale, car la fibre de détection génère elle-même, par fluorescence du praséodyme, de la lumière infrarouge dans la zone d'absorption du chloroforme. Cette technologie permet de s'affranchir de sources lumineuses parfois coûteuses ou peu intenses (corps noirs) aux longueurs d'ondes voulues. La faisabilité d'une telle mesure a été démontrée pour la première fois à notre connaissance.

Le praséodyme peut aussi être utilisé pour une détection tout optique déportée d'une espèce absorbante entre 3,5 et 5,5  $\mu\text{m}$  en utilisant le couple  $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . La fluorescence du praséodyme peut être absorbée par le néodyme et convertie en un signal à une longueur d'onde bien plus basse ce qui ouvre des perspectives intéressantes de détection tout optique déportée, comme présenté dans le chapitre précédent avec le couple  $\text{Dy}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ . La fluorescence du praséodyme dans le moyen infrarouge se superpose bien avec l'absorption du néodyme, ce qui permet en théorie la conversion de fréquence. Des travaux sont en cours pour démontrer expérimentalement le processus. Le déplacement du band gap aux courtes longueurs d'onde pour obtenir une meilleure transmission de la fluorescence du néodyme à 920 nm a également été effectué. Les résultats ne sont pas tout à fait concluants mais encourageants pour la suite. Des efforts sont à faire sur la purification des éléments pour améliorer la fluorescence du néodyme.

Les verres de sélénium sont également des candidats intéressants pour des applications en optique active. Ils présentent l'avantage d'être plus simple à synthétiser dans le cas de cible de verre pour la pulvérisation mais présente une difficulté plus importante pour l'insertion de terres rares pour les préformes. Les essais de dépôts ont montré une stœchiométrie proche de la composition de la cible. Un léger déficit de sélénium est néanmoins observé. La gravure fluorée concernant les verres de composition  $\text{GeSbSe}$  est maîtrisée. Les verres de composition  $\text{GaGeSbSe}$  sont plus difficiles à graver du fait de la présence de gallium dans le verre, qui nécessite une gravure chlorée. Ce type de gravure n'est pas encore totalement maîtrisé au niveau de la rugosité des flancs. Des travaux sont en cours pour pouvoir améliorer cette rugosité par le biais de recuits. La réalisation de couches minces dopées au praséodyme ouvre des perspectives intéressantes pour la réalisation de micro-source de fluorescence canalisée. A terme, les méthodes avancées de gravures permettent également d'envisager la réalisation de micro-résonateurs.

## Références

1. Michel, K., et al., *Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2004. **101**(1-2): p. 252-259.
2. Le Coq, D., et al., *Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions*. Comptes Rendus Chimie, 2002. **5**(12): p. 907-913.
3. Keirsse, J., et al., *IR optical fiber sensor for biomedical applications*. Vibrational Spectroscopy, 2003. **32**(1): p. 23-32.
4. Anne, M.L., *Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques*. 2007, Université de Rennes 1.
5. Michel, K., *Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau*. 2003, Université de Rennes 1.
6. Keirsse, J., *Spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur*. 2003, Université de Rennes 1.
7. Charpentier, F., *Développement de fibres optiques et guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des sites de stockage du CO<sub>2</sub>*. 2009, Université de Rennes 1.
8. Perez, J.P.C., R.; Fleckinger, R., *Electromagnetisme*, ed. è.E. Masson. 1996.
9. Harrick, N.J., *Internal Reflection Spectroscopy*, ed. E.W. Sons. 1967.
10. Steiner, H., et al., *In situ sensing of volatile organic compounds in groundwater: First field tests of a mid-infrared fiber-optic sensing system*. Applied Spectroscopy, 2003. **57**(6): p. 607-613.
11. Katz, M., et al., *QUANTITATIVE-EVALUATION OF CHALCOGENIDE GLASS-FIBER EVANESCENT-WAVE SPECTROSCOPY*. Applied Optics, 1994. **33**(25): p. 5888-5894.
12. Sanghera, J.S., et al., *INFRARED EVANESCENT ABSORPTION-SPECTROSCOPY OF TOXIC-CHEMICALS USING CHALCOGENIDE GLASS FIBERS*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(8): p. 2198-2202.
13. Hocde, S., et al., *Recent developments in chemical sensing using infrared glass fibers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **274**(1-3): p. 17-22.
14. Dananché, B.F., J.; , *Elements techniques sur l'exposition professionnelle à cinq solvants chlorés*. 2009, Institut de Veille Sanitaire.
15. Ichikawa, M., et al., *Near- and mid-infrared emissions from Dy<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>-doped Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass*. Optical Materials, 2013. **35**(11): p. 1914-1917.
16. Lima, S.M., et al., *Spectroscopy, thermal and optical properties of Nd<sup>3+</sup>-doped chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **284**(1-3): p. 274-281.
17. Singh, G., V.S. Tiwari, and P.K. Gupta, *Spectroscopic analysis on the basis Judd-Ofelt theory of Nd<sup>3+</sup> in (Y<sub>0.985</sub>Nd<sub>0.015</sub>)(2)O-3: A transparent laser-host ceramic*. Materials Research Bulletin, 2014. **60**: p. 838-842.
18. Moizan, V., *Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres de chalcogénures*. 2008, Université de Rennes 1.
19. Matsuda, O., K. Inoue, and K. Murase, *RESONANT RAMAN-STUDY ON CRYSTALLINE GESE<sub>2</sub> IN RELATION TO AMORPHOUS STATES*. Solid State Communications, 1990. **75**(4): p. 303-308.
20. Nemec, P., et al., *Pulsed laser deposition of pure and praseodymium-doped Ge-Ga-Se amorphous chalcogenide films*. Optical Materials, 2000. **15**(3): p. 191-197.
21. Murase, K., et al., *INVESTIGATION OF STABILITY OF (GE,SN)-(S, OR SE)<sub>4/2</sub> CLUSTER BY VIBRATIONAL-SPECTRA*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **59-6**(DEC): p. 883-886.
22. Petit, L., et al., *Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge-Sb-S*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **97**(1): p. 64-70.
23. Lucovsky, G., et al., *IDENTIFICATION OF FUNDAMENTAL VIBRATIONAL MODES OF TRIGONAL ALPHA-MONOCLINIC AND AMORPHOUS SELENIUM*. Solid State Communications, 1967. **5**(2): p. 113-&.
24. Liu, B., et al., *Raman spectra and XPS studies of phase changes in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films*. Chinese Physics, 2004. **13**(11): p. 1947-1950.
25. Wei, W.H., et al., *Transition threshold in GexSb<sub>10</sub>Se<sub>90-x</sub> glasses*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(11): p. 11.
26. Nazabal, V., et al., *Optical waveguide based on amorphous Er<sup>3+</sup>-doped Ga-Ge-Sb-S(Se) pulsed laser deposited thin films*. Thin Solid Films. **518**(17): p. 4941-4947.

27. Bhosle, S., et al., *Melt Homogenization and Self-Organization in Chalcogenides-Part II*. International Journal of Applied Glass Science, 2012. **3**(3): p. 205-220.
28. Olivier, M., et al., *Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of (GeSe<sub>2</sub>)(100-x)(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)(x) glasses*. Optical Materials Express, 2014. **4**(3): p. 525-540.
29. Toupin, P., *Fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénures pour la détection d'espèces chimiques et la conversion de longueurs d'onde*. 2013, Université de Rennes 1.
30. Eggleton, B.J., B. Luther-Davies, and K. Richardson, *Chalcogenide photonics*. Nature Photonics, 2011. **5**(3): p. 141-148.
31. IFA, G. *Gestis subsatnce database*. 2010; Available from: [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_en/007340.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/007340.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
32. Atkins, P.W., Jones, L., *Principes de chimie*, ed. D.B. Superieur. 2007.
33. Wasa, K.K., I; Kotera, H;, *Handbook of Sputter Deposition Technology*. 2012.
34. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2010.
35. Richardt, A.D., A.M., *La Pratique du Vide et des Dépôts de Couches Minces*. 1995.
36. Richardt, A.D., A.M., *Le vide: les couches minces, les couches dures*, ed. I. Fine. 1994.
37. Adam, J.L.Z., X., *Chalcogenide glasses, preparation, properties and applications*. 2014: Woodhead Publishing Limited.
38. Seah, M.P., *An accurate semi-empirical equation for sputtering yields, II: for neon, argon and xenon ions*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **229**(3-4): p. 348-358.
39. Rossnagel, S., *Sputtering and sputter deposition*. 2002: William Andrew.
40. Dunaev, A.V., et al., *Plasma parameters and mechanisms of GaAs reactive plasma etching in mixtures of HCl with argon and chlorine*. Russian Microelectronics, 2013. **42**(4): p. 212-219.



## **CONCLUSION GENERALE**

---



### Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont été consacrés au développement de systèmes de détection fonctionnant dans le moyen infrarouge. Cet objectif très finalisé a demandé un travail important en amont en sciences des matériaux. Nous nous sommes focalisés sur les verres de chalcogénure, qui sont à la base de la fabrication des capteurs. Ce sont en effet des matériaux remarquables car ils présentent une large transparence optique dans l'infrarouge moyen et, grâce à leur état vitreux, peuvent être facilement mis en forme à haute température.

Les verres de sulfure étudiés présentent les propriétés optiques requises pour les applications de détection visées. L'étude structurale réalisée sur ces verres m'a permis d'utiliser des techniques et des instruments que je n'avais jamais rencontrés auparavant (RMN, Raman, Synchrotron). Cela a été une expérience très enrichissante d'un point de vue personnel. Surtout, les connaissances acquises grâce à ces outils de pointes, couplées à des mesures physiques plus traditionnelles ont grandement aidé à la sélection de la composition vitreuse la mieux adaptée à l'élaboration de fibres optiques en verre de sulfure dopées terres rares.

Ces fibres dopées ont été utilisées pour développer un capteur de CO<sub>2</sub> gazeux en collaboration avec le CIMAP à Caen, le BRGM et la société IDIL Fibres Optiques dans le cadre du projet COPTIK financé par l'ADEME. Ce projet m'a permis de travailler dans un cadre partenarial riche et stimulant. J'ai ainsi pu suivre de près la conception du capteur depuis la fabrication des fibres optiques jusqu'aux tests de détection sur le terrain, réalisés sur site naturel. Les résultats obtenus sont très encourageants. Ils ont démontré la pertinence de la démarche et le prototype est déjà en parfait état de fonctionnement. Pour la suite du projet des améliorations sont programmées, en particulier le développement d'un système de détection tout optique qui permettra de fiabiliser l'ensemble et de pouvoir déporter le capteur sur des distances encore plus grande.

Les fibres de sulfure dopées praséodyme ont également été développées et mises en œuvre pour la détection d'espèces chimiques en solution en utilisant la spectroscopie par ondes évanescentes. Ces travaux couplent pour la première fois à notre connaissance la fluorescence issue d'une fibre dopée et la spectroscopie par onde évanescente. La fibre sert donc à la fois de source et de transducteur. Les premiers tests effectués sur du chloroforme sont très encourageants. La technologie ainsi développée permet de gagner en compacité et permet l'usage de source laser monochromatique plus puissante que les corps noirs utilisés à ce jour. Ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives en termes d'applications (en biologie ou en médecine par exemple). L'utilisation d'autres terres rares permettra d'élargir encore la gamme de longueurs d'onde de travail. Il s'agit d'une alternative pertinente à la génération de supercontinuuums qui sont également l'objet d'intenses recherches, mais dont la mise en œuvre reste compliquée. Enfin, les premières couches minces à base de verres de sélénure dopés terres rares ont été réalisées. Il s'agit d'une première étape vers la réalisation de guides d'ondes planaires dopés terres rares. Le passage de fibres optiques dopées à des guides planaires dopés, permet la miniaturisation du guidage et une ouverture au développement de micro-capteurs destinés à de la détection ou de micro-résonateurs fonctionnant dans le moyen infrarouge.

Les travaux réalisés durant ces trois années ont permis des avancées importantes à tous les niveaux du développement de capteurs fonctionnant par fluorescence dans le moyen infrarouge : la faisabilité par onde évanescente, la première brique technologique pour le guidage planaire, la finalisation pour la détection du CO<sub>2</sub> par fibre optique. En plus de ces réalisations très finalisées, mes travaux ont également été une belle opportunité pour approfondir nos connaissances fondamentales sur les verres de sulfure et de séléniure qui constituent des objets de recherche passionnants.

## ANNEXE

---



## Annexe

| DEPART       | ARRIVEE      | $\lambda$ | $U^2$  | $U^4$  | $U^6$  | $(L+2S)^2$ |
|--------------|--------------|-----------|--------|--------|--------|------------|
| 4I11/2       | 4I9/2        | 5208,0    | 0,0195 | 0,1073 | 1,1653 | 19,088     |
| 4I13/2       | 4I11/2       | 4942,9    | 0,0256 | 0,1353 | 1,2379 | 25,381     |
|              | 4I9/2        | 2536,0    | 0,0001 | 0,0136 | 0,4558 | 0,000      |
| 4I15/2       | 4I13/2       | 4907,6    | 0,0196 | 0,1189 | 1,4511 | 19,202     |
|              | 4I11/2       | 2462,6    | 0,0000 | 0,0109 | 0,4184 | 0,000      |
|              | 4I9/2        | 1672,0    | 0,0000 | 0,0001 | 0,0453 | 0,000      |
| 4F3/2        | 4I15/2       | 1916,7    | 0,0000 | 0,0000 | 0,0288 | 0,000      |
|              | 4I13/2       | 1378,4    | 0,0000 | 0,0000 | 0,2085 | 0,000      |
|              | 4I11/2       | 1077,8    | 0,0000 | 0,1136 | 0,4104 | 0,000      |
|              | 4I9/2        | 893,0     | 0,0000 | 0,2293 | 0,0548 | 0,000      |
| 4F5/2, 2H9/2 | 4F3/2        | 9739,7    | 0,0795 | 0,0667 | 0,0217 | 9,598      |
|              | 4I15/2       | 1601,5    | 0,0000 | 0,2120 | 0,3074 | 0,000      |
|              | 4I13/2       | 1207,5    | 0,0387 | 0,1866 | 0,5180 | 0,000      |
|              | 4I11/2       | 970,4     | 0,0028 | 0,1685 | 0,0610 | 0,000      |
|              | 4I9/2        | 818,0     | 0,0102 | 0,2451 | 0,5127 | 0,000      |
| 4F7/2, 4S3/2 | 4F5/2, 2H9/2 | 10151,2   | 0,0733 | 0,0939 | 0,094  | 12,859     |
|              | 4F3/2        | 4970,6    | 0,007  | 0,0792 | 0      | 0,000      |
|              | 4I15/2       | 1383,3    | 0      | 0,1545 | 0,9502 | 0,000      |
|              | 4I13/2       | 1079,1    | 0      | 0,3282 | 0,3308 | 0,000      |
|              | 4I11/2       | 885,7     | 0,0006 | 0,2373 | 0,5177 | 0,000      |
|              | 4I9/2        | 757,0     | 0,001  | 0,045  | 0,6598 | 0,000      |
| 4F9/2        | 4F7/2, 4S3/2 | 8059,1    | 0,1473 | 0,0102 | 0,1053 | 9,998      |
|              | 4F5/2, 2H9/2 | 4492,5    | 0,0589 | 0,053  | 0,1138 | 0,000      |
|              | 4F3/2        | 3074,4    | 0      | 0,0048 | 0,1137 | 0,000      |
|              | 4I15/2       | 1180,6    | 0      | 0,005  | 0,4668 | 0,000      |
|              | 4I13/2       | 951,7     | 0,0035 | 0,2188 | 0,5165 | 0,000      |
|              | 4I11/2       | 798,0     | 0,0001 | 0,0345 | 0,3678 | 0,000      |
|              | 4I9/2        | 692,0     | 0,0009 | 0,0092 | 0,0417 | 0,000      |
| 4G5/2, 2G7/2 | 4F9/2        | 4348,7    | 0,0289 | 0,0584 | 0,4043 | 0,000      |
|              | 4F7/2, 4S3/2 | 2824,6    | 0,0745 | 0,3785 | 0,2903 | 0,000      |
|              | 4F5/2, 2H9/2 | 2209,7    | 0,545  | 0,1801 | 0,2664 | 0,000      |
|              | 4F3/2        | 1801,1    | 0,5647 | 0,0893 | 0      | 0,000      |
|              | 4I15/2       | 928,5     | 0      | 0,0017 | 0,1091 | 0,000      |
|              | 4I13/2       | 780,8     | 0      | 0,1374 | 0,0855 | 0,000      |
|              | 4I11/2       | 674,3     | 0,4416 | 0,4736 | 0,1452 | 0,000      |
|              | 4I9/2        | 597,0     | 0,9736 | 0,5941 | 0,0673 | 0,000      |

Annexe 1: Eléments de matrice réduits des opérateurs  $L+2S$  et  $U(t)$  ( $t=2, 4, 6$ ) de l'ion  $Nd^{3+}$

## Liste de publication:

- Chahal, R; Starecki, F; Doualan, J.L; Boussard-Plédel, C; Němec, P; Moréac, A; Trapananti, A; Prestipino, C; Tricot, G; Braud, A; Camy, P; Bureau, B; Nazabal, V.  
 "Nd<sup>3+</sup>-doped Ga-Ge-Sb-S glasses and fibers for luminescence in mid-IR: Elaboration and rare earth spectroscopy"  
*Soumis dans Optical Materials*
  
- Chahal, R; Starecki, F; Boussard-Plédel, C; Doualan, J.L; Braud, A; Camy, P; Nazabal, V; Bureau, B.  
 "Pr<sup>3+</sup>-doped Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> glass fiber emission for detection of chloroform by FEWS method"  
*Soumis dans Sensors and Actuators*
  
- Pethes, I; Chahal, R; Nazabal, V; Prestipino, C; Trapananti, A; Pantalei, C; Beuneu, B; Bureau, B; Jovari, P.  
 "Short range order in Ge-Ga-Se glasses"  
*Journal of Alloys and Compounds 651, 578-584, 2015*
  
- Shpotyuk, Y; Boussard-Plédel, C; Nazabal, V; Chahal, R; Ari,J; Pavlyk, B; Cebulski, J; Doualan, J.L; Bureau, B.  
 "Ga-modified As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Te glasses for active applications in IR photonics"  
*Optical Materials, 2015*
  
- Pelé, A.L ; Braud, A ; Doualan, J.L ; Chahal, R ; Nazabal, V ; Boussard-Plédel, C ; Bureau, B ; Moncorgé, R ; Camy, P.  
 "Wavelength conversion in Er<sup>3+</sup> doped chalcogenide fibers for optical gas sensors"  
*Optics Express, Vol. 23 Iss. 4, 2015*
  
- Starecki, F; Charpentier, F; Chahal, R; Doualan, J-L; Quétel, L ; Michel, K ; Troles, J ; Bureau, B ; Braud, A ; Camy, P ; Moizan, V ; Adam, Jean-Luc ; Nazabal, V.  
 "Mid-IR optical sensor for CO<sub>2</sub> detection based on fluorescence absorbance of Dy<sup>3+</sup>:Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> fibers"  
*Sensors and Actuators B 207, 518-525, 2015*
  
- Nazabal, V; Baudet, E; Chahal, R; Starecki, F; Boussard, C; Verger, F; Lhermite, H; Charrier, J; Adam, J-L; Bureau, B; Colas, F; Rinnert, E; Lamy de la Chapelle, M; Toury, T; Michel, K; Compère, C; Marre, S; Garrabos, Y; Kern, P; D'Amico, C; Troles, J; Martin, G; Stoian, R.  
 "Chalcogenide glasses for mid-IR photonic applications"  
*IEEE 2014 Summer Topicals Meeting Series (PHOSST 2014)*
  
- Cui, S; Chahal, R; Shpotyuk, Y; Boussard-Plédel, C and al.  
 "Selenide and telluride glasses for mid-infrared bio-sensing  
 Optical fibers and sensors for medical diagnostics and treatment application XIV"  
*Proceedings of SPIE, Vol. 8938, Art. 893805, 2014*
  
- Verger, F; Nazabal, V; Colas, F; Nemec, P; Cardinaud, C; Baudet, E; Chahal, R and al.  
 "RF sputtered amorphous chalcogenide thin films for surface enhanced infrared absorption spectroscopy"  
*Optical Materials Express, Vol.3, Iss.12, 2112-2131, 2013*

- Cui, S; Chahal, R; Boussard-Plédel, C and al.  
"From Selenium- to Tellurium-based glass optical fibers for infrared spectroscopies"  
*Molecules*, Vol. 18, Iss. 5, 5373-5388, 2013