UNIVERSITÉ LAVAL

Développement d'un verre à base d'oxydes de métaux lourds pour applications dans l'infrarouge

Mémoire

Simon Dubuis

Maîtrise en physique - avec mémoire
Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

© Simon Dubuis, 2020

Développement d'un verre à base d'oxydes de métaux lourds pour applications dans l'infrarouge

Mémoire

Simon Dubuis

Sous la direction de:

Younès Messaddeq, directeur de recherche
Martin Bernier, codirecteur de recherche

Résumé

Les télécommunications optiques requièrent le développement de nouveaux matériaux pour augmenter les échanges d'information. Parmi les matériaux régulièrement utilisés, le verre occupe une place importante. Sa transparence permet l'envoi de signaux sur de longues distances. Son faible coût et sa fabrication simple le rendent utilisable à grande échelle.

Les verres d'oxyde courants comme les phosphates (1200 cm^{-1}), les silicates (1100 cm^{-1}) ou les borates (1400 cm^{-1}) possèdent une transmission limitée dans la région mid-IR en raison de leur énergie de phonon élevée. D'autre part, des verres sans oxyde à basse énergie de phonon et à haute transparence dans le mid-IR sont caractérisés par une stabilité thermique faible.

Pour combler ces lacunes, le verre à base d'oxyde de baryum, de germanium et de gallium (BGG) est étudié, caractérisé par une énergie de phonon faible, une large fenêtre de transmission, une grande stabilité thermique et de bonnes propriétés chimiques et mécaniques.

Le projet de maîtrise explore ses propriétés thermiques, optiques et structurelles dans le but de développer une nouvelle fibre optique pour des applications dans l'infrarouge.

La première partie de ce mémoire détermine une composition vitreuse optimale. La fenêtre de transmission est maximisée, la stabilité thermique est élevée et la composition doit soutenir une purification.

Parmi les différentes compositions, la composition $40GeO_2$ - $20Ga_2O_3$ - 40BaO a été sélectionnée pour mener l'étude du dopage au bismuth et au thulium.

La deuxième partie étudie le verre $40GeO_2$ - $20Ga_2O_3$ - 40BaO comme matrice hôte pour le dopage de ces deux ions. Le dopage avec le bismuth présente une bande de photoluminescence remarquablement large dans la gamme spectrale de 1000-1600 nm. L'analyse XPS montre que le Bi^{3+} est responsable de cette émission.

Enfin, les premiers essais de fibrage réalisés avec des échantillons de BGG montrent son potentiel pour la fabrication de fibres optiques.

Abstract

Optical telecommunications require the development of new materials to increase information exchange. Among the materials regularly used, glass occupies an important place. Its transparency allows signals to be sent over long distances. Its low cost and simple manufacture make it usable on a large scale.

Common oxide glasses such as phosphates (1200 cm^{-1}), silicates (1100 cm^{-1}) or borates (1400 cm^{-1}) have a limited transmission in the mid-IR region due to their high phonon energy. On the other hand, oxide-free glasses with low phonon energy and high transparency in the mid-IR are characterized by low thermal stability.

To fill these gaps, glass based on barium, germanium and gallium oxide (BGG) is studied, characterized by low phonon energy, wide transmission window, high thermal stability, and good chemical and mechanical properties.

The master's project explores its thermal, optical and structural properties with the aim of developing a new optical fiber for infrared applications.

The first part of this master's thesis determines an optimal glass composition. The transmission window is maximized, the thermal stability is high, and the composition must support purification.

Among the various compositions, the composition $40GeO_2$ - $20Ga_2O_3$ - 40BaO was selected to carry out the study of bismuth and thulium doping.

The second part studies $40GeO_2$ - $20Ga_2O_3$ - 40BaO glass as a host matrix for the doping of these two ions. Doping with bismuth exhibits a remarkably wide photoluminescence band in the spectral range of 1000-1600 nm. XPS analysis shows that the Bi^{3+} is responsible for this issue.

Finally, the first optical fiber tests carried out with samples of BGG show its potential for the manufacture of optical fibers.

Table des matières

Résumé ii

Abstract iii

Table des matières iv

Liste des tableaux vi

Liste des figures vii

Liste des abréviations x

Remerciements xiii

Introduction 1

1 Notions théoriques sur les verres et les verres BGG 3
- 1.1 État de l'art du système BaO - GeO_2 - Ga_2O_3 . . . 3
- 1.2 Théorie du verre . . . 4
  - 1.2.1 Qu'est-ce qu'un verre ? . . . 4
  - 1.2.2 Phénomène de transition vitreuse . . . 6
  - 1.2.3 Cristallisation . . . 6
- 1.3 Techniques expérimentales . . . 7
  - 1.3.1 Méthode de fabrication des verres *fusion-trempe* . . . 7
  - 1.3.2 Spectres de transmission et d'absorption . . . 8
  - 1.3.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) . . . 9
  - 1.3.4 Indice de réfraction par coupleur de prisme . . . 10
  - 1.3.5 Mesure de la densité par immersion . . . 11
  - 1.3.6 Spectroscopie Raman . . . 12
  - 1.3.7 Mesure de la photoluminescence . . . 12
  - 1.3.8 Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) . . . 13
  - 1.3.9 Système optique pour imager les stries dans un verre . . . 14

2 Étude et optimisation du système vitreux BaO - GeO_2 - Ga_2O_3 15
- 2.1 Étude de l'optimisation des conditions de synthèse . . . 17
  - 2.1.1 Détermination de la température et du temps de synthèse . . . 17
  - 2.1.2 Détermination de la température de recuit et de T_g . . . 17
  - 2.1.3 Influence du creuset de synthèse sur le verre . . . 18
- 2.2 Purification et stabilité thermique . . . 19

2.2.1 Transmission dans l'infrarouge . . . 19
2.2.2 Substitution du BaO par du fluorure de baryum (BaF_2) . . . 21
2.2.3 Substitution du BaO par du carbonate de baryum ($BaCO_3$) . . . 23
2.2.4 Détermination du taux de refroidissement . . . 24
2.3 Conclusion partielle . . . 26

3 Verre BGG dopé au bismuth **28**
3.1 Méthodologie pour la fabrication des verres 40 BaO - 20 GaO_2 - 40 Ge_2O_3 dopés au bismuth . . . 30
3.1.1 Influence du creuset sur les verres BGG dopés au bismuth . . . 31
3.2 Caractérisations thermiques et optiques . . . 32
3.2.1 Températures caractéristiques . . . 32
3.2.2 Indice de réfraction . . . 33
3.2.3 Spectres d'absorption UV-VIS-NIR . . . 34
3.3 Étude structurelle par spectroscopie Raman . . . 36
3.4 Photoluminescence . . . 37
3.5 Détermination des états d'oxydation par XPS . . . 40
3.6 Influence de la coulée sur les verres BGG dopés au bismuth . . . 42
3.6.1 Influence de la température de recuit sur la fluorescence . . . 44
3.7 Conclusion partielle . . . 45

4 Verre BGG dopé au thulium **46**
4.1 Préparation du verre . . . 46
4.2 Mesures optiques et thermiques . . . 47
4.2.1 Températures caractéristiques . . . 47
4.2.2 Indice de réfraction et densité . . . 48
4.2.3 Spectres d'absorption UV-VIS-NIR . . . 48
4.3 Photoluminescence . . . 49
4.4 Fabrication de fibre optique à partir des verres 40 BaO - 20 GaO_2 - 40 Ge_2O_3 dopés au thulium . . . 51
4.4.1 Spectre d'absorption de la fibre optique BGG dopée au Tm mesuré par *Cut-back* . . . 54

Conclusion **57**

Bibliographie **60**

Liste des tableaux

2.1 Compositions explorées dans des travaux antérieurs. 16
2.2 Résumé des conditions de synthèses optimales pour les compositions 65 GeO_2 - 17.5 Ga_2O_3 - 17.5 BaO et 40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO. 19
2.3 Évolution de T_g et T_x en fonction de chaque famille et de l'ajout de BaF_2. 23

3.1 Pourcentage molaire détecté par EDX pour chaque élément de la matrice de verre. . . 31

4.1 Températures caractéristiques des verres 40Ge dopés au thulium. 48
4.2 Densité des verres 40Ge dopés au thulium. 49

Liste des figures

1.1 Représentation schématique du réseau vitreux du formateur SiO_2 dont le modificateur Na_2O a été ajouté. Le réseau comporte des oxygènes aux liaisons brisées qui sont non pontants. . . . 5
1.2 Variation de volume ou d'enthalpie d'un liquide refroidi. À la température de fusion, soit le liquide se cristallise et subit une discontinuité dans le volume ou l'enthalpie, soit il devient de plus en plus visqueux (liquide surfondu) jusqu'à former un verre sans qu'il n'y ait de chute drastique du volume ou de l'enthalpie. . . . 6
1.3 a) Vue de l'intérieur d'un four à moufle. b) Four à induction dont un réfractaire est positionné au centre de la bobine. . . . 8
1.4 Vue en coupe d'un four de DSC avec deux porte-échantillons dont leur chaleur respective est mesurée à l'aide d'un thermocouple. . . . 9
1.5 Profil de calorimétrie différentielle à balayage d'un échantillon BGG. Chaque température caractéristique est visible par l'inflexion de la courbe. Le graphique en bas à gauche est une vue agrandie de la région autour de T_g et T_x. . . . 10
1.6 Mesure de la T_g et de la T_x d'un échantillon à partir d'un scan DSC. La valeur de ΔT est l'écart entre T_x et T_g. . . . 11
1.7 Coupleur de prisme et représentation schématique de la loi de Snell-Descartes. . . . 11
1.8 Schéma de montage du *Renishaw inVia* pour spectroscopie Raman. . . . 12
1.9 Schéma de montage du spectrofluorimètre *Nanolog* de *Horiba*. . . . 13
1.10 Schéma de montage du système 4f permettant d'élargir un faisceau laser et éclairer la surface totale d'un échantillon de verre. . . . 14

2.1 Domaine de vitrification du BGG et ses différentes régions. Tous les points représentent un verre fabriqué. Les points rouges sont les deux compositions qui ont été conservées pour la suite du projet de maîtrise. . . . 15
2.2 Verres BGG contaminés à l'or . . . 18
2.3 Spectres de transmission des échantillons de la famille 65Ge et 40Ge servant à explorer leurs caractéristiques optiques. . . . 20
2.4 a) Spectres de transmission des échantillons de la famille 65Ge dont le BaO a été substitué par le BaF_2. b) Spectres de transmission des échantillons de la famille 40Ge dont le BaO a été substitué par le BaF_2. . . . 22
2.5 Spectres de transmission des échantillons de la famille 40Ge avec $BaCO_3$ en substitution au BaO. . . . 24
2.6 Stries présentes à l'intérieur du verre BGG causé par sa viscosité élevée. . . . 25
2.7 Utilisation d'une lampe polarisante pour accentuer les contrastes et observer les stries dans deux préformes. Le verre du haut présente des inhomogénéités. Les stries ont pu être retirées de la préforme du bas. . . . 25

2.8 Image et profil d'intensité des échantillons de la famille 40Ge dont la coulée est normale à gauche et dont le taux de refroidissement est de 1°C/min. à droite. 26

3.1 Série de verres 40Ge dopés à l'oxyde de bismuth selon trois atmosphères de synthèse différentes. 32
3.2 Températures caractéristiques des verres 40Ge dopés au bismuth sous atmosphère contrôlée O_2N_2. 32
3.3 a) Indices de réfraction selon le bismuth ajouté sous O_2N_2, N_2 et H_2N_2, de gauche à droite. b) Indices de réfraction à 532 nm des 18 échantillons de verre dopés au bismuth. 34
3.4 a) Spectres d'absorption de verres 40Ge dopés à l'oxyde de bismuth sous l'atm. O_2N_2, N_2 et H_2N_2, de haut en bas. Deux bandes d'absorption sont visibles à 470 nm et à 850 nm avec l'ajout de bismuth. b) Bande interdite des échantillons en fonction de l'ajout de bismuth dans la matrice. L'atmosphère de synthèse n'a pas d'impact sur cette propriété. 35
3.5 a) Spectre Raman des échantillons sans ajout de bismuth. b) Représentation schématique des liaisons présentes dans le BGG selon l'analyse Raman. c) Spectre Raman des échantillons avec 8% mol. d'ajout de bismuth. d) Évolution des oxygènes non pontants dans les verres avec l'ajout de bismuth. 37
3.6 Diagrammes des niveaux d'énergie suggérés du bismuth tiré de [1]. 38
3.7 a) Spectre de fluorescence des échantillons sous O_2N_2. b) Spectre de fluorescence des échantillons sous N_2. c) Spectre de fluorescence des échantillons sous H_2N_2. d) Mesures de la largeur à mi-hauteur de l'émission à 1300 nm. e) Évolution des maximums de fluorescence en fonction de la quantité de Bi ajoutée. 39
3.8 Intensité maximale d'absorption des bandes OH^- dans les échantillons dopés au bismuth selon les trois atmosphères contrôlées. 40
3.9 a) Analyse XPS de l'échantillon 1 Bi O_2N_2. Les pics du Bi^0 et du Bi^{3+} sont visibles par paire par niveau d'énergie. b) Concentration de l'ion Bi^0 dans les verres. Il n'y a aucune relation ce qui confirme que le Bi^0 n'est pas la cause de la fluorescence. c) Concentration de l'ion Bi^{3+} dans les échantillons en fonction de la quantité de Bi ajoutée. La corrélation est linéaire et identique dans les trois atmosphères. 41
3.10 Intensité de fluorescence en fonction de la concentration de l'ion Bi^{3+} dans les verres fabriqués sous atmosphère contrôlée. L'évolution est similaire, mais l'intensité varie en fonction de l'atmosphère. 43
3.11 Verres dopés au bismuth réalisés en four à moufle pour être coulés. Une coloration presque noire survient dès 1% mol. d'ajout de Bi_2O_3. 44
3.12 Échantillons de verre dopés à 0.75% de Bi qui ont été recuits à des températures différentes. Une coloration brune apparaît à partir de 650°C et devient de plus en plus foncée jusqu'à 700°C. 44
3.13 Intensité de fluorescence en fonction de la température de recuit. Le maximum est atteint à 670°C et diminue drastiquement à plus haute température. 45

4.1 Bandes de fluorescence dans l'infrarouge de lasers fibrés dopés aux terres rares. [2] . 47
4.2 Série de verres 40Ge dopés à l'oxyde de thulium pour caractérisation de la fluorescence. 47
4.3 Indices de réfraction de la série de verres 40Ge dopés à l'oxyde de thulium. 49
4.4 a) Spectres d'absorption de la série de verres 40Ge dopés à l'oxyde de thulium. Chaque pic d'absorption est identifié au bon niveau d'énergie. b) Diagramme d'énergie du thulium tiré de [3]. L'émission à 1800 nm survient lors de la transition du niveau $^3F_4$ vers le niveau $^3H_6$. 50

4.5 Spectres d'émission des verres dopés au thulium. L'intensité de fluorescence atteint un maximum à 1% mol. avant de diminuer. 51
4.6 Barreau de verre BGG obtenu pour la fabrication de fibre optique. 52
4.7 Tour à fibre utilisée pour les barreaux de verre BGG au COPL. 54
4.8 a) Fibre optique de la matrice vitreuse BGG vue au microscope. b) Vue en coupe d'une fibre de BGG dopée au thulium. La surface semble présenter une forme de cristallisation. 55
4.9 Spectre d'atténuation d'un échantillon de 46 cm non gainé de BGG dopé à 1% mol. de Tm_2O_3. 55

Liste des abréviations

La liste suivante contient les abréviations utilisées dans le mémoire.

atm.	Atmosphère
BE	Énergie de liaison
BGG	Réseau vitreux composé des oxydes de baryum, germanium et gallium
BO	Oxygène pontant
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
$\mathbf{E}_g$	Bande interdite
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FWHM	Largeur à mi-hauteur
IFR	Infrarouge
MCVD	*Modified chemical vapor deposition*
mid-IR	Moyen infrarouge
NBO	Oxygène non-pontant
NIR	Proche infrarouge
PMT-IR	Tube photomultiplicateur infrarouge
SEM	Microscopie électronique à balayage
$\mathbf{T}_f$	Température de fusion
$\mathbf{T}_g$	Température de transition vitreuse
$\mathbf{T}_x$	Température de cristallisation
TP	Température pièce
UV	Ultraviolet
VIS	Visible
XPS	Spectroscopie photoélectronique par rayons X
α_{OH^-}	Coefficient d'absorption de la bande OH^-
μ**m**	Micromètre
% mol.	Pourcentage molaire

À Bertrand, Hélène, Marie-Eve et
Jeremie, mon futur époux

Il ne t'est jamais donné un désir sans que te soit donné le pouvoir de le rendre réalité

Richard Bach

Remerciements

J'aimerais remercier tous ceux et celles qui ont participé de près ou de loin au projet de maîtrise. Younès et Sandra, je souhaite vous dire merci du fond du coeur de m'avoir offert toutes ces opportunités, que ce soit une liberté dans mes travaux de recherche, une chance de présenter dans un congrès international et participer à l'une des meilleures écoles d'été qui soit. Je sors de cette aventure avec un bagage de connaissances et d'expériences qui n'auraient pas pu être vécues sans vous.

Merci à Wagner d'avoir été vaillant et d'avoir envoyé des résultats aux petites heures du matin. Tu m'as toujours épaté avec ton aisance sur Origin sans jamais avoir eu besoin de faire Ctrl+Z (même si cette fonctionnalité n'existe pas avec ce logiciel).

J'aimerais remercier Arnaud pour son travail en tant que stagiaire pour avoir poussé la recherche encore plus loin. On n'a pas eu un sujet facile avec le bismuth qui nous a causé beaucoup de maux tête, mais on peut être fier d'avoir pu répondre à de multiples questions, même s'il en restera toujours.

Merci au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), à la Fondation canadienne pour l'Innovation (FCI), à la Chaire d'excellence en recherche du Canada (CERC), au Ministère du Développement économique, de l'Innocation et de l'Exportation (MDEIE), aux Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQNT), à l'unité de recherche internationale en photonique Québec - Brésil, à l'Université d'État de Sao Paulo (Unsep), à l'Université Laval et finalement au Centre d'optique, photonique et laser (COPL) pour le soutien économique du projet de maîtrise.

Introduction

Qu'ils soient utilisés pour jeter un oeil de l'autre côté d'un mur, pour permettre à certains d'y voir plus clair ou encore de propulser les échanges d'un point à l'autre du globe, les verres sont largement répandus sur la Terre. Ce ne sont là que quelques exemples de la polyvalence de ce matériel. Une application particulièrement importante du verre porte sur les télécommunications. Avec le développement toujours plus intense de nouvelles technologies de communication, le transfert d'information doit se faire de façon rapide et efficace. Pour satisfaire cette demande, l'électron cède peu à peu sa place au photon. Par sa transparence sur des fenêtres élargies de longueur d'onde, le verre courant à base de silice permet de transmettre efficacement les signaux lumineux avec peu de pertes.

Toutefois, chaque famille de verre possède sa propre fenêtre de transparence et du même coup, est limitée par l'absorption électronique dans l'ultraviolet (UV) et multiphonon dans l'infrarouge (IR). Pour plusieurs applications dans le domaine des télécommunications, l'infrarouge est employé à des longueurs d'onde qui dépassent la fenêtre de transmission d'une grande quantité de verres. Toute une communauté scientifique dirige cependant ses efforts vers la recherche de nouvelles compositions vitreuses dont leur transmission s'étend dans l'infrarouge, idéalement en étant le moins coûteux possible, et permettant d'atteindre des performances convaincantes avec peu de pertes. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de maîtrise.

Un verre d'oxydes de métaux lourds, composé des oxydes de germanium, de gallium et de baryum attire l'attention pour ses bonnes propriétés optiques, thermiques et mécaniques. Il reste cependant plusieurs pistes à explorer avant d'appliquer ce verre à grande échelle, puisque la littérature qui porte sur ce verre reste encore limitée et n'attend qu'à être élargie. L'objectif général de ce mémoire est dirigé vers l'obtention de verres gallo-germanates transparents dans la région du proche et moyen infrarouge.

Dans un premier temps, une série de verres sont synthétisés pour mesurer leurs propriétés optiques et thermiques afin de déterminer quelle composition est optimale pour la suite des travaux. Dans un second temps, deux éléments générant une photoluminescence dans l'infrarouge, le bismuth et le thulium, sont ajoutés pour étudier la relation entre l'intensité de fluorescence en fonction de la quantité ajoutée. Des mesures spectroscopiques et structurelles ont été réalisées pour tenter de comprendre les phénomènes en jeu dans la photoluminescence observée par l'ajout de bismuth qui restent encore débattus dans la littérature.

Mais avant de présenter ces résultats, un survol théorique et un état de l'art dans le domaine du verre d'intérêt est proposé de façon à comprendre le contexte précis dans lequel s'inscrit ce travail.

Chapitre 1

Notions théoriques sur les verres et les verres BGG

1.1 État de l'art du système BaO - GeO_2 - Ga_2O_3

Le verre BGG a été mentionné pour la première fois en 1991 dans un article sur les verres à base de germanates [4]. Les chercheurs tentaient de développer un verre dont la limite de transmission est repoussée dans l'infrarouge tout en diminuant au maximum les pertes. L'utilisation de la silice empêche d'atteindre ces objectifs spécifiques, d'où l'utilisation d'éléments avec une plus grande masse qui permettent de déplacer la limite à des longueurs d'onde plus élevées. L'emploi des métaux lourds Ge et Ga forment la matrice de base du verre. Plusieurs modificateurs sont ajoutés, dont l'oxyde de baryum. C'est avec le BaO que les propriétés optiques sont les meilleures et la fabrication de cette composition s'avère prometteuse pour l'application sous forme de fibres.

Deux ans plus tard, un nouvel article est publié faisant état de tests supplémentaires sur le réseau vitreux GeO_2-Ga_2O_3-BaO [5]. Plusieurs séries sont fabriquées pour obtenir des informations additionnelles sur les propriétés optiques, thermiques et mécaniques. En se basant sur ces travaux, de plus en plus d'articles portant sur le verre BGG sont répertoriés. Une multitude de dopants sont ajoutés pour observer des propriétés de photoluminescence [6, 7] et certains tests de fibrage sont même réalisés [8, 9]. Par exemple, Wen & al. [10] ont dopé adéquatement un verre BGG avec l'oxyde de thulium pour le mettre en fibre optique et présenter une fluorescence autour de 1800 nm. De plus, Skopak & al. [11] ont étudié les phénomènes impliqués en lien avec la cristallisation du BGG avec l'ajout du potassium dans le verre. Bérubé & al. [12] suggèrent aussi que le verre BGG s'emploie pour des applications en guide d'onde. Dans cette étude, un laser femtoseconde a pu inscrire des guides d'onde de différentes dimensions dans le BGG.

En revanche, sa fabrication nécessite du matériel de haute qualité et des outils performants. Pour ces raisons, cette composition n'est pas à la portée de tous les laboratoires de recherche et laisse encore de nombreuses questions en suspens qui ne demandent qu'à être élucidées. Fort heureusement, le

laboratoire du professeur Messaddeq possède des fours de haute température pouvant atteindre les conditions de fabrication de ce verre. La porte est ouverte pour découvrir de nouveaux aspects de ce verre prometteur.

1.2 Théorie du verre

1.2.1 Qu'est-ce qu'un verre ?

Il est important de comprendre les principes fondamentaux qui expliquent comment les verres peuvent prendre forme avant de passer à leur fabrication. Dans sa définition la plus simple, le verre « est un solide non cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse. » [13] Bien qu'il soit solide, le verre ne présente pas d'ordre à longue distance dans sa structure moléculaire, tout comme les liquides et les gaz. Les distances entre les liaisons atomiques sont aléatoires ; il y a une absence totale de périodicité, contrairement à un cristal accompagné de plans cristallographiques et de mailles élémentaires.

Tous les composés organiques ou inorganiques ne forment pas tous des verres. Il y a un bon nombre de critères et d'exceptions qui donnent un aperçu sur la possibilité d'obtenir un verre avec les matériaux de départ, nommés les précurseurs. Le but ici n'est pas d'étaler tous les critères avec leurs règles et leurs applications, mais plutôt de relever ceux qui sont d'intérêt dans le cadre de ce projet. Il sera mention des critères de Zacharisen.

Zacharisen s'est intéressé à la structure des oxydes, qu'ils soient sous forme cristalline ou vitreuse. De là, il a établi quatre règles strictes pour les oxydes, tirées de [13]. Pour former un verre, un oxyde doit satisfaire simultanément toutes ces règles :

— Le nombre d'oxygènes entourant l'atome A doit être petit.

— Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations A.

— Les polyèdres peuvent avoir des sommets communs, mais pas d'arêtes ni de faces communes.

— Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

L'application de ces règles permet de réduire grandement le nombre de précurseurs pouvant former un verre d'oxydes. Tous les oxydes de type A_2O et AO ne peuvent pas former de verre, car la stoechiométrie ne peut pas être respectée, à l'exception de H_2O sous des conditions extrêmes. Les oxydes de type AO_2, AO_3, A_2O_3, A_2O_5 et A_2O_7 vont donner du verre en respectant certaines conditions qui sont propres à chaque groupe d'oxydes.

Trois familles permettent de classifier davantage les composés. En premier lieu, il y a les formateurs qui peuvent à eux seuls former un verre. Par exemple, l'oxyde de germanium (GeO_2) et l'oxyde de silicium (SiO_2) sont deux formateurs et un verre composé à 100% d'un de ces deux composés est facile à fabriquer.

En deuxième lieu, les modificateurs sont ceux qui viennent briser certaines liaisons dans le réseau vitreux, principalement les oxygènes pontants, et donnent plusieurs particularités au verre. Avec les

modificateurs, il est possible d'agir sur l'indice de réfraction, la solubilité d'ions ou sur d'autres propriétés optiques et thermiques pour n'en nommer que quelques-unes. L'oxyde de baryum (BaO) est un exemple d'un modificateur.

En dernier lieu, les intermédiaires agissent à la fois comme formateur ou comme modificateur en fonction de l'environnement dans lequel ils se retrouvent. Couplé au GeO_2, l'oxyde de gallium (Ga_2O_3) agit comme formateur. Le schéma 1.1 illustre un réseau vitreux de silice dans lequel le modificateur d'oxyde de sodium a été ajouté. Une première remarque porte sur l'ordre à longue distance qui est complètement absent, car les tétraèdres de silice sont répartis de manière totalement aléatoire. Une deuxième remarque pointe sur l'ajout du sodium qui s'insère en ions Na^+ dans la matrice de verre et vient briser de nombreuses liaisons d'oxygène. Plusieurs atomes d'oxygène ne sont plus entièrement liés et sont dits non pontants. Cette représentation est une vue 2D d'un réseau vitreux, mais toutes ces modifications prennent place dans un volume en trois dimensions. Il est à noter que la représentation schématique n'est pas à l'échelle.

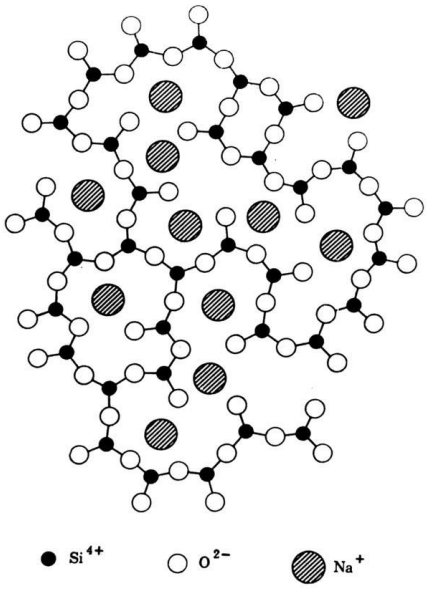


FIGURE 1.1 – Représentation schématique du réseau vitreux du formateur SiO_2 dont le modificateur Na_2O a été ajouté. Le réseau comporte des oxygènes aux liaisons brisées qui sont non pontants.

Concernant le verre BGG, il est connu que le GeO_2 est un bon formateur de verre, analogue à la silice. Il est structurellement similaire à la silice dont les unités tétraédriques SiO_4 sont connectées par des oxygènes pontants aux coins. Le Ga_2O_3 est un oxyde intermédiaire, il ne peut pas former de verre seul, mais seulement lorsqu'il est combiné à un autre oxyde formateur de réseau. Le gallium s'insère au sein de la matrice vitreuse occupant des sites tétraédriques sous la forme [GaO_4]. L'oxyde de baryum participe dans ce réseau comme un ion Ba^{2+} et réagit comme un modificateur de réseau ainsi qu'un compensateur de charge de deux tétraèdres [MO_4], où M = Ge ou Ga. Avec l'ajout du Ba, une dépolymérisation du réseau tétraédrique et la formation d'oxygènes non pontants (M-O) sont attendues [14]. La figure 1.1 représente la structure proposée du réseau vitreux.

1.2.2 Phénomène de transition vitreuse

Le phénomène de transition vitreuse est une caractéristique unique et nécessaire à un solide pour être considéré comme du verre. Pour expliquer ce phénomène, la notion d'enthalpie ou analogiquement de volume est utilisée ; c'est donc un processus totalement thermodynamique (voir la figure 1.2). Lorsqu'un liquide est refroidi et atteint une certaine température qui est appelée température de fusion T_f, deux changements peuvent se produire. Dans le premier cas, le liquide se cristallise, devient solide et l'enthalpie subit une discontinuité. Dans le second cas, le liquide passe à l'état surfondu en évitant la cristallisation, son enthalpie ne présente pas de discontinuité, mais continue de diminuer. À une certaine température, la valeur de la pente de l'enthalpie change. La température à laquelle ce coude dans la courbe se produit indique la transformation du liquide surfondu en verre et s'appelle la température de transition vitreuse, T_g.

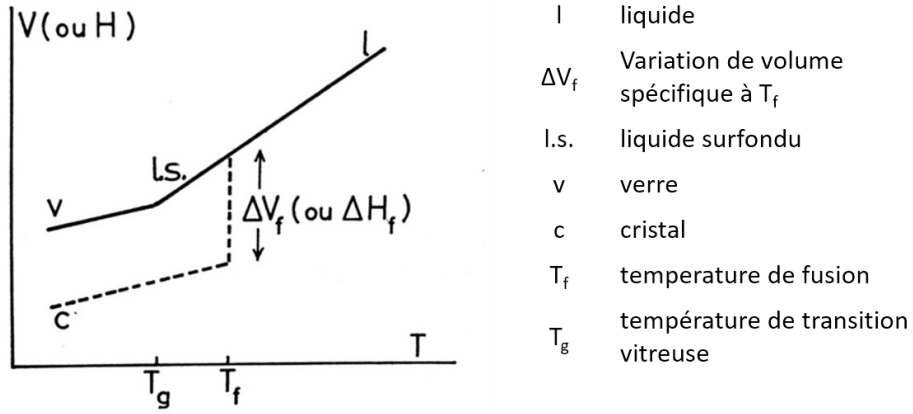


FIGURE 1.2 – Variation de volume ou d'enthalpie d'un liquide refroidi. À la température de fusion, soit le liquide se cristallise et subit une discontinuité dans le volume ou l'enthalpie, soit il devient de plus en plus visqueux (liquide surfondu) jusqu'à former un verre sans qu'il n'y ait de chute drastique du volume ou de l'enthalpie.

1.2.3 Cristallisation

D'un point de vue thermodynamique, un verre a un excédent d'énergie par rapport à son cristal correspondant et se trouve dans un état dit hors équilibre.

Le mécanisme de la cristallisation s'appuie sur les principes de nucléation et de croissance. Durant la première étape, celle de nucléation, des agglomérations se forment aléatoirement dans le verre avec les fluctuations à même le liquide en fusion. Ces amas peuvent être les points de départ de structures ordonnées, donc de cristaux. Si la taille de ces agglomérats est suffisamment grande, le terme germe est alors employé et la deuxième étape du processus de cristallisation, la croissance, entre en jeu. En fonction de la température, ces amas prennent de l'expansion et empêchent d'obtenir un verre homogène jusqu'à la limite d'être complètement cristallisé. Un verre au-dessus de sa T_g est susceptible de développer de la cristallisation.

La vitesse à laquelle les agglomérations apparaissent, dite de germination et la vitesse à laquelle ces particules vont grossir, dite de croissance dépendent toutes deux de la température. Si ces deux vitesses sont non nulle à une même température, cela signifie que la cristallisation emplira éventuellement tout le volume, car chaque amas créé pourra grossir en cristal. Il est donc tout à son intérêt de refroidir rapidement un verre pour éviter le domaine de températures où ces vitesses surviennent en même temps. En réchauffant un morceau de verre, il y aura une libération maximale d'énergie à la température où la formation de cristaux atteint son apogée. Cette température caractéristique est appelée la température de cristallisation T_x.

Si le taux de refroidissement est suffisamment élevé, le verre obtenu aura une fraction cristallisée très petite et peut-être même négligeable selon la situation. De manière générale, un seuil est fixé à une fraction de l'ordre de 10^{-6}, car il correspond à la limite de détection de la diffraction par rayons X qui permet d'observer des phases cristallines. Avec les bonnes équations, le taux de refroidissement critique pour un verre est calculé. À titre d'exemple, l'oxyde de germanium a une vitesse de trempe critique de 7×10^{-2} °K/s, ce qui signifie que le verre de GeO_2 peut être refroidi d'un degré Kelvin par 14.3 secondes environ sans qu'il ne développe une cristallisation suffisante pour être détectée.

Ensemble, T_x et T_g dressent un portrait de la stabilité thermique du verre. En soustrayant la température de transition vitreuse de la température de cristallisation, le paramètre ΔT prend forme.

$$\Delta T = T_x - T_g \quad [^\circ C] \tag{1.1}$$

Il s'agit de cette différence de température qui fournit un indice sur la possibilité de mettre un verre sous forme de fibres. Ce critère empirique veut que si ΔT est supérieur à 100°C, le verre a de très bonnes chances de pouvoir être transformé. À quelques exceptions près, cet indice reste fiable et largement utilisé pour confirmer le potentiel d'un verre.

En résumé, plusieurs critères doivent être pris en compte avant d'entreprendre la fabrication d'un verre. Ces règles précédemment décrites permettent de guider les choix à faire pour sélectionner les bons précurseurs. Dans le cadre de ce projet, deux oxydes de métaux lourds, GeO_2 et Ga_2O_3, ainsi que le modificateur BaO sont utilisés pour fabriquer de nombreux échantillons. Afin d'éviter la cristallisation, il convient de refroidir rapidement et efficacement un liquide en fusion pour permettre une vitrification totale. Chaque verre possède différentes températures clés qui permettent de les distinguer, soit la température de transition vitreuse, T_g, de cristallisation, T_x et de fusion T_f. Ces températures donnent des renseignements sur la stabilité thermique d'un verre, servent à sélectionner le bon procédé de fabrication et indiquent si un verre est un bon candidat pour la fabrication de fibres optiques.

1.3 Techniques expérimentales

1.3.1 Méthode de fabrication des verres *fusion-trempe*

La méthode classique pour fabriquer un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour qu'il devienne progressivement solide en évitant la cristallisation (voir section 1.2.3).

En ne nécessitant que quelques heures pour fabriquer un verre, cette méthode est la plus rapide pour synthétiser un nombre élevé d'échantillons. Afin d'accélérer le processus de recherche, la méthode *fusion-trempe* est utilisée dans le cadre de la maîtrise. Elle consiste à peser les précurseurs sous forme solide et de les mélanger dans un mortier en agate de manière homogène. Les poudres sont placées dans un creuset et insérées dans un four à haute température. Une fois le mélange homogène, le liquide fondu est coulé dans un moule. Le tout est ensuite placé dans un four de recuit à plus faible température afin de libérer les stress internes causés par les contraintes mécaniques imposées lors de la coulée.

Fours

Dans le laboratoire Messaddeq, deux types principaux de fours sont disponibles. Le premier est le four à moufle qui est constitué d'une enceinte chauffée par des éléments chauffants (voir figure 1.3a)). Des réfractaires tapissent tous les murs pour assurer une meilleure homogénéité et inertie thermique. La porte du four est ouverte pour permettre de déposer ou de retirer le creuset.

Le deuxième est le four à induction qui est constitué d'une bobine qui génère un champ magnétique intense permettant de chauffer une pièce de métal placée en son centre (voir figure 1.3b)). À l'aide d'un réfractaire cylindrique creux, il est possible d'y déposer le creuset en métal à l'intérieur pour assurer une meilleure homogénéité et inertie thermique. Un pyromètre laser pointe sur le creuset de métal pour permettre de mesurer la température. Un tube de verre est ajouté entre le creuset et la bobine pour isoler le creuset. Un couvercle relié à la ventilation est déposé au sommet du tube pour rediriger les vapeurs potentielles au bon endroit.

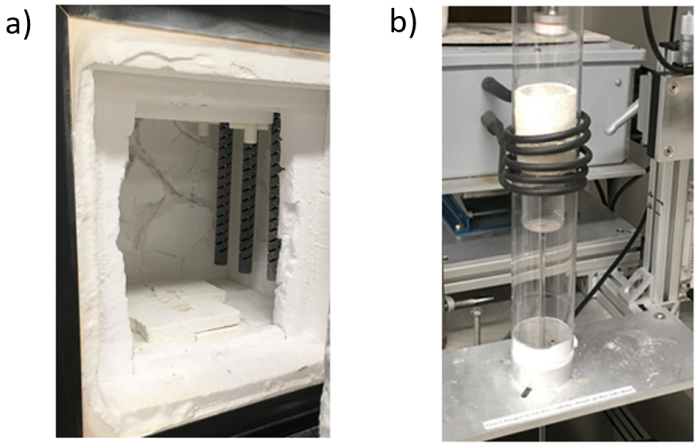


FIGURE 1.3 – a) Vue de l'intérieur d'un four à moufle. b) Four à induction dont un réfractaire est positionné au centre de la bobine.

1.3.2 Spectres de transmission et d'absorption

Deux spectromètres sont disponibles pour mesurer les spectres de transmission et d'absorption des échantillons de verre. Pour couvrir la plage de 200 nm à 3300 nm, le spectromètre Cary 5000 UV-VIS-NIR de Agilent est utilisé. La méthode de mesure consiste à comparer les intensités finales d'un

faisceau lumineux qui est divisé en deux. Un premier faisceau traverse l'échantillon de verre et est comparé au deuxième qui demeure inchangé en ne traversant pas le verre. Les mesures sont prises à température ambiante.

Les mesures de transmission et d'absorption dans l'infrarouge sont mesurées à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) Frontier de Perkin Elmer. Il permet de couvrir de 1.5 μm à plus de 20 μm. Un premier balayage est effectué sans échantillon pour mesurer le bruit de fond. Ensuite, l'échantillon de verre est placé sur un support et le spectre est recueilli en soustrayant celui du bruit de fond. Les mesures sont prises à température ambiante.

À partir d'un spectre en transmission, il est possible de calculer l'absorption en utilisant la loi de Beer-Lambert représentée à l'équation 1.2.

$$\alpha = -\frac{1}{x}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \tag{1.2}$$

où α est l'absorption du verre, x est l'épaisseur de l'échantillon, T représente l'intensité finale du faisceau après l'échantillon de verre et T_0 représente l'intensité initiale du faisceau. Le rapport T/T_0 prend une valeur entre 0 et 1. Avec cette même loi, il est possible de retrouver le spectre de transmission à partir d'un spectre d'absorption.

1.3.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour déterminer les températures caractéristiques d'un verre, la calorimétrie différentielle à balayage est utilisée à l'aide de l'appareil Netzsch DSC Pegasus 404F3 à température ambiante chauffé avec une pente de 10°C/min. Deux porte-échantillons sont placés sur un support divisé en deux parties et chauffés uniformément à l'intérieur d'un four. Chaque section mesure la quantité d'énergie requise pour chauffer chaque porte-échantillon à l'aide d'un thermocouple, comme montré à la figure 1.4.

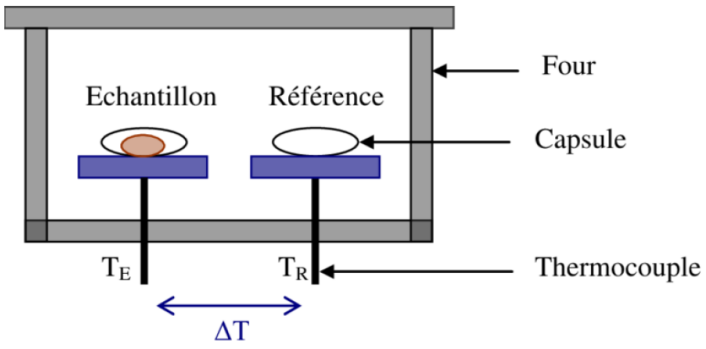


FIGURE 1.4 – Vue en coupe d'un four de DSC avec deux porte-échantillons dont leur chaleur respective est mesurée à l'aide d'un thermocouple.

Lors du passage du verre à sa transition vitreuse, la quantité d'énergie requise augmente et une courbure se reflète dans la mesure. Le point d'inflexion de cette partie de la courbe donne T_g. En continuant de chauffer, T_x et T_f sont aussi visibles et sont calculées. La figure 1.5 illustre un résultat de DSC sur

un échantillon de verre BGG. Chaque température caractéristique est bien visible. La section du bas à gauche est simplement une vue agrandie de la T_g et de la T_x. Une courbure vers le bas indique un processus endothermique, ce qui est le cas pour T_g et T_f, car le verre absorbe de l'énergie pour devenir visqueux à T_g et absorbe encore plus d'énergie pour changer d'état et devenir liquide à T_f. À T_x, le verre se cristallise et adopte sa configuration la plus stable. Son surplus d'énergie est libéré et cause une réaction exothermique.

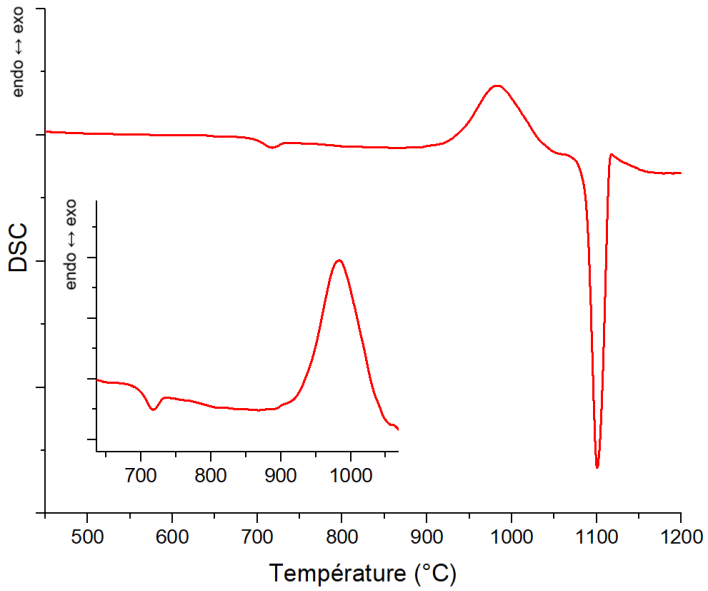


FIGURE 1.5 – Profil de calorimétrie différentielle à balayage d'un échantillon BGG. Chaque température caractéristique est visible par l'inflexion de la courbe. Le graphique en bas à gauche est une vue agrandie de la région autour de T_g et T_x.

De l'image 1.5, les températures sont calculées en prenant le point d'inflexion du début de chaque courbure. Le graphique 1.6 représente les points d'inflexion de T_g et T_x allant de gauche à droite. Le point d'intersection de chaque paire de lignes est ramené sur l'axe des températures pour obtenir sa valeur. Dans cet exemple, la T_g est de 696°C et la T_x est de 924°C. La différence entre ces deux températures donne ΔT qui est ici de 228°C. Cette mesure étant supérieure à 100°C, la stabilité du verre est suffisamment élevée pour envisager des tests de fibrage sans risquer de cristalliser trop facilement.

1.3.4 Indice de réfraction par coupleur de prisme

L'indice de réfraction est mesuré avec le coupleur de prisme *Metricon Model 2010/M*. Son schéma est présenté à la figure 1.7. Il permet de mesurer l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. L'échantillon est placé contre un prisme sélectionné pour couvrir une certaine plage d'indice de réfraction. Ensuite, un piston vient maintenir le verre en place et si la surface est bien polie, un point de contact apparaît entre le prisme et le verre. Un premier laser est réglé pour pointer directement cette région et avec l'aide de l'affichage à l'ordinateur, la position du laser est finement ajustée pour offrir le meilleur couplage. Le montage est fixé sur un support rotatif qui permet d'être balayé par le faisceau

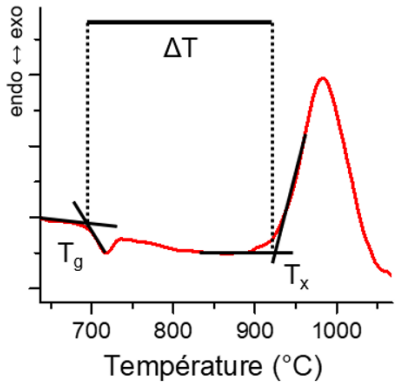


FIGURE 1.6 – Mesure de la T_g et de la T_x d'un échantillon à partir d'un scan DSC. La valeur de ΔT est l'écart entre T_x et T_g.

laser. Tant que l'angle critique θ_c n'est pas atteint, le phénomène de réflexion totale-interne se maintient et le faisceau est réfléchi vers un photodétecteur. À l'angle critique, le signal chute brusquement, car le laser n'est plus réfléchi et traverse le verre sans être capté par le photodétecteur. De ce point d'inflexion, l'angle critique est calculé et connaissant l'indice de réfraction du prisme (n_1), celui du verre (n_2) est facilement trouvé à l'aide de la relation de Snell-Descartes à θ_c écrite à l'équation 1.3.

$$n_1 \cdot \sin\theta_c = n_2 \tag{1.3}$$

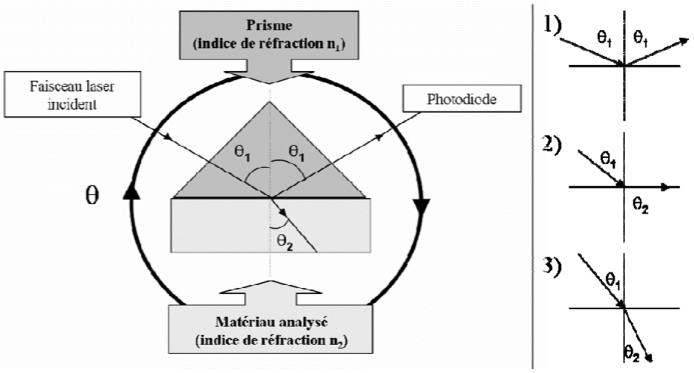


FIGURE 1.7 – Coupleur de prisme et représentation schématique de la loi de Snell-Descartes.

1.3.5 Mesure de la densité par immersion

La densité des échantillons de verre est mesurée à l'aide de la balance analytique XSE204 de *Mettler Toledo*. La méthode consiste à placer le morceau de verre sur une balance dans l'air pour noter sa masse. Ensuite, l'échantillon est immergé dans l'eau pour mesurer à nouveau sa masse. Connaissant la densité et la température de l'eau, celle de l'échantillon est calculée en relation avec l'équation 1.4. Pour connaître la densité du verre, ρ_g, il suffit de diviser la masse de l'échantillon dans l'air, m_a, par la différence de masse entre celle de l'eau, m_w et celle de l'air pour multiplier ce ratio par la densité

de l'eau ρ_w. Pour ajouter un degré de précision supplémentaire, la densité de l'air est compensée par le facteur ρ_a qui vaut 0.0012 g/cm^3.

$$\rho_g = \frac{m_a}{m_a - m_w}(\rho_w - \rho_a) + \rho_a \tag{1.4}$$

Pour assurer une meilleure précision, chaque échantillon est pesé à cinq reprises et la moyenne des mesures est conservée. De plus, une fois immergé, les bulles en surface des verres, si applicable, sont retirées à l'aide de pince pour ne pas avoir d'influence sur la masse.

1.3.6 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés avec le spectromètre *Renishaw inVia* couplé avec le microscope *Leica DM2700*. Une géométrie de rétrodiffusion est utilisée dans une plage de fréquence allant de 100 à 600 cm^{-1}. La source de lumière incidente est un laser He-Ne polarisé verticalement avec une longueur d'onde de 633 nm et une puissance de 17 mW. L'incertitude sur la fréquence est estimée autour de $\pm$ 2 cm^{-1}. Le schéma de montage est présenté à la figure 1.8.

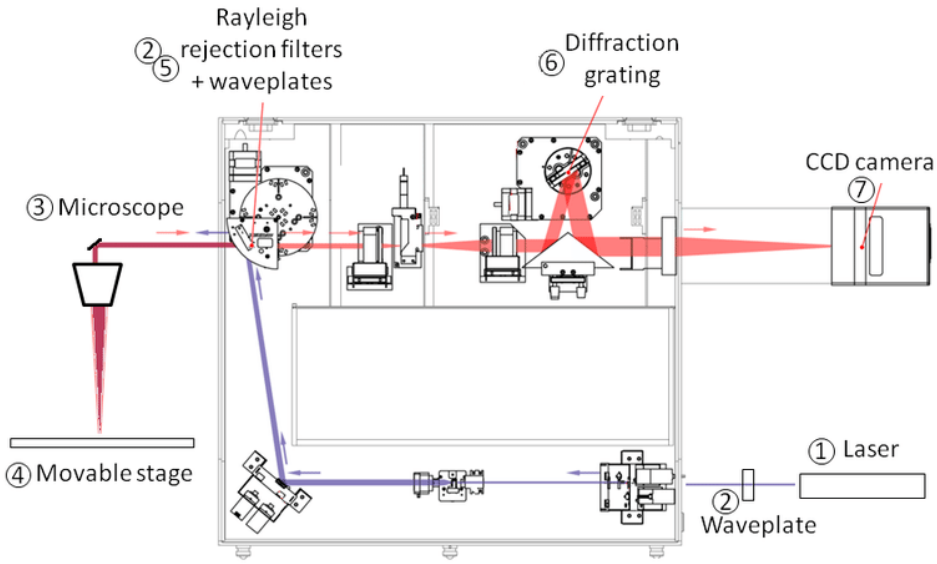


FIGURE 1.8 – Schéma de montage du *Renishaw inVia* pour spectroscopie Raman.

1.3.7 Mesure de la photoluminescence

Pour récupérer la fluorescence, le montage à la figure 1.9 est utilisé. Tout d'abord, une lampe au xénon produit un rayonnement sur un large spectre. Un réseau de diffraction motorisé pivote pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation. L'échantillon est positionné sur un support mobile qui permet d'ajuster l'angle avec la lumière incidente. Pour ne pas brûler les détecteurs et pour éviter les réflexions parasites, l'angle est fixé à 30°. C'est la fluorescence diffusée par l'échantillon qui est récupérée de cette façon. Trois réseaux de diffraction permettent d'optimiser l'intensité du signal.

Dans le montage disponible, deux photodétecteurs sont disponibles. Le premier est le *Symphony II*, un imageur CCD avec une matrice de 512 x 1 pixels de *Horiba*, qui est refroidi à l'azote liquide pour diminuer le bruit thermique. Il couvre la région de 1000 nm à 2200 nm. Le deuxième est un tube photomultiplicateur infrarouge (PMT-IR) avec photodiode InGaAs de *Hamamatsu* qui couvre la région de 900 nm à 1700 nm.

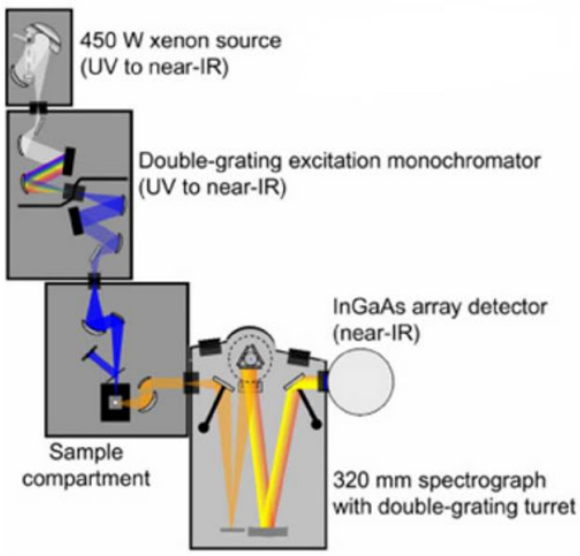


FIGURE 1.9 – Schéma de montage du spectrofluorimètre *Nanolog* de *Horiba*.

Une fente avant et une après le support mobile sont ajustables. Pour obtenir de bonnes mesures, il est important d'avoir un compromis entre le bruit de mesure et la résolution spectrale du signal. Plus la fente d'entrée est faible et plus le signal sera résolu spectralement, mais le bruit sera élevé. La deuxième fente sert à réguler l'intensité du signal pour éviter d'endommager le détecteur PMT-IR s'il est utilisé.

1.3.8 Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)

La spectroscopie XPS est une analyse de surface basée sur l'effet photoélectrique qui permet à la fois de réaliser une analyse élémentaire, c'est-à-dire d'identifier tous les éléments présents dans un échantillon et de réaliser une analyse chimique afin de déterminer les états d'oxydation de l'élément de notre choix.

L'échantillon d'intérêt est placé dans une chambre en ultra vide (5 x 10^{-10} Torr) et est soumis à une source rayon X monochromatique AlKα de 300 W. L'analyse élémentaire permet d'imager de 7 eV à 1150 eV par incrément de 1 eV avec une énergie de passage de 160 eV. Pour une analyse chimique, un spectre en haute-résolution est collecté à l'aide de deux passages, soit un à 40 eV avec un incrément de 0.05 eV et un deuxième à 20 eV avec un incrément de 0.1 eV.

La calibration de l'échelle des énergies de liaison est effectuée en fonction des échantillons standards de [15], soit Au4f$^{7/2}$: 84.0eV, Ag3d$^{5/2}$: 368.2eV et Cu2p$^{3/2}$: 932.6eV.

1.3.9 Système optique pour imager les stries dans un verre

Une source de lumière cohérente comme un laser permettrait d'imager les défauts dans le verre en les projetant sur un écran. En substituant cet écran par un photodétecteur, le profil d'intensité peut être récupéré. Pour arriver à ce résultat, il faut agrandir suffisamment un faisceau laser pour qu'il couvre la surface entière d'un échantillon de verre. Pour imager un profil fiable, il doit également arriver à incidence normale de la surface de l'échantillon sans diverger. Un moyen simple de grossir un faisceau laser consiste à utiliser deux lentilles dont leurs longueurs focales coïncident. Le rapport des focales exprimé à l'équation 1.5 fournit un facteur d'agrandissement ou de rétrécissement, nommé G. Cette configuration porte le nom de système 4f et est souvent employée dans ce genre de situation. Le schéma de la figure 1.10 présente le montage optique qui a été réalisé.

$$G = f_2/f_1 \tag{1.5}$$

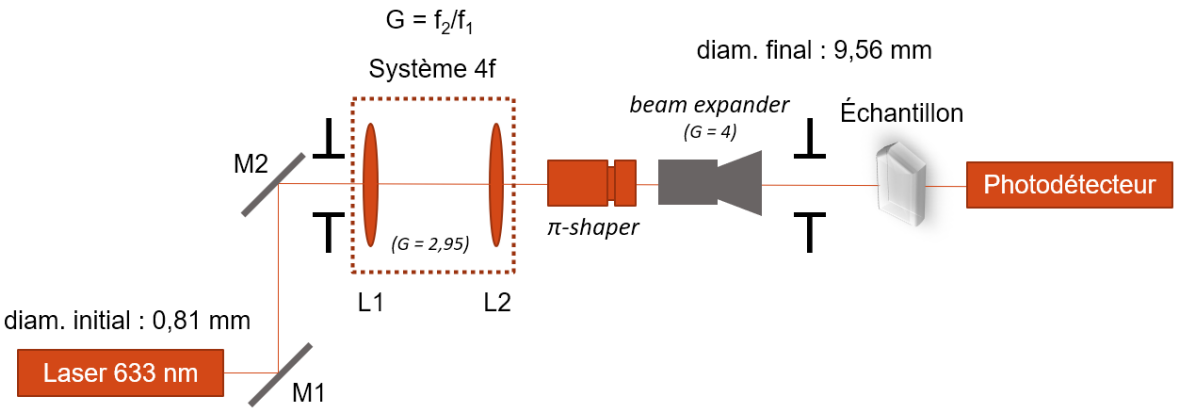


FIGURE 1.10 – Schéma de montage du système 4f permettant d'élargir un faisceau laser et éclairer la surface totale d'un échantillon de verre.

Le faisceau laser initial a un diamètre de 0.81 mm. Deux miroirs permettent d'ajuster l'axe de propagation du faisceau et ce dernier traverse deux lentilles dont leurs focales coïncident. La première lentille a une longueur focale de 25.4 cm et la deuxième de 75 cm. Cela entraîne un grossissement du faisceau de 2.95 selon l'équation 1.5 et le diamètre atteint 2.39 mm. Ensuite, le faisceau traverse un π-*shaper* qui change le profil d'intensité gaussien pour un profil plat. Un élargisseur de faisceau permet d'augmenter davantage le diamètre du laser par un facteur G additionnel de 4. Le diamètre final qui en résulte est de 9.56 mm. De manière générale, la taille moyenne des échantillons ne dépasse pas 1 cm x 1 cm, le laser couvre donc pratiquement toute la surface nécessaire pour imager complètement les échantillons. Un photodétecteur recueille le signal lumineux à la sortie de l'échantillon et un programme informatique affiche le profil d'intensité sur ordinateur.

Chapitre 2

Étude et optimisation du système vitreux BaO - GeO_2 - Ga_2O_3

Dans son domaine de vitrification, le BGG compte deux régions, dont une suggérée comme étant meilleure pour les applications en fibre optique [16]. Le diagramme de formation vitreuse est illustré à la figure 2.1.

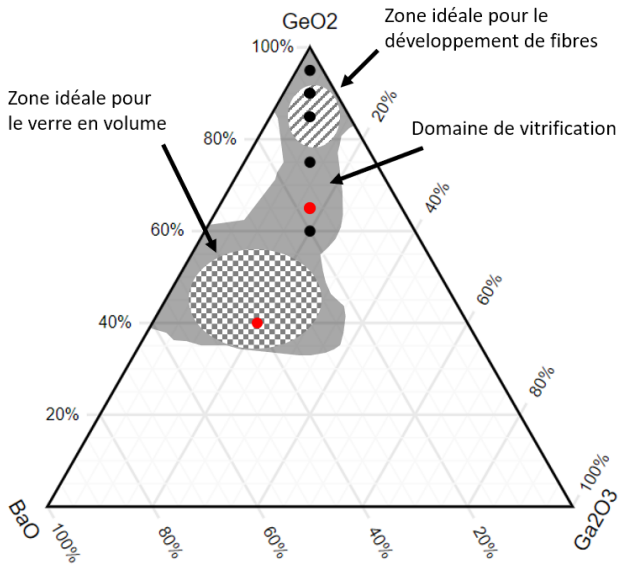


FIGURE 2.1 – Domaine de vitrification du BGG et ses différentes régions. Tous les points représentent un verre fabriqué. Les points rouges sont les deux compositions qui ont été conservées pour la suite du projet de maîtrise.

Une étude précédente sur la préparation des verres BaO - GeO_2 - Ga_2O_3 a été réalisée dans le groupe de recherche du professeur Messaddeq [17] visant à utiliser ces verres comme guide d'onde. En se basant sur le domaine de formation, différents tests de composition ont été réalisés et la composition qui présente un plus grand gradient d'indice a été exposée à un laser femtoseconde. La liste des

compositions se trouvent dans le tableau 2.1 est les échantillons sont représentés par les points à 60% mol. et plus de GeO_2 dans le diagramme ternaire (voir figure 2.1).

La notation *XX*Ge est utilisée où *XX* représente la quantité de germanium ajoutée dans le verre, toujours en pourcentage molaire. La quantité molaire restante est divisée en deux parts égales entre le baryum et le gallium. Il est à noter que toutes les compositions présentées dans ce mémoire sont exprimées en pourcentage molaire (% mol.) à moins d'avis contraire.

Nom	95Ge	90Ge	85Ge	75Ge	65Ge	60Ge
GeO_2	95	90	85	75	65	60
Ga_2O_3	2.5	5	7.5	12.5	17.5	20
BaO	2.5	5	7.5	12.5	17.5	20

TABLE 2.1 – Compositions explorées dans des travaux antérieurs.

Les fours disponibles au COPL ne permettent pas d'atteindre les températures requises pour synthétiser les verres 95Ge, 90Ge et 85Ge. Ils se soldent tous par une cristallisation totale. L'échantillon 75Ge demeure trop visqueux pour la méthode de fabrication *fusion-trempe* et le verre 60Ge reste partiellement cristallisé. Seule la composition 65 GeO_2 - 17.5 Ga_2O_3 - 17.5 BaO (65Ge) est retenue. Les tests réalisés sur cet échantillon démontrent qu'il se coule et qu'il vitrifie facilement à la température quasi maximale des fours, soit à 1450°C.

La zone en lien avec les verres en volume reste peu étudiée dans la littérature, mais ne manque pas d'être intéressante pour des applications en inscription de réseaux. Aucune information n'est par ailleurs disponible pour établir si les compositions de cette région peuvent être mises sous forme de fibre. En plus des compositions déjà rapportées dans [17], une composition qui se trouve dans la zone des verres en volume est conservée, soit 40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO, visant à faire des tests en fibrage. Si les résultats s'avèrent probants, ce serait une première dans le domaine du BGG.

Il ne reste que les compositions 65 GeO_2 - 17.5 Ga_2O_3 - 17.5 BaO (65Ge) et 40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO (40Ge). Ces deux compositions serviront de base. Comme les deux compositions sont assez différentes et pour simplifier l'écriture, les verres avec une base de 65 % mol. de GeO_2 constituent une première famille de verres et ceux avec 40 % mol. de GeO_2 sont regroupés dans deuxième famille de verres. Il est plus facile de comparer une famille et ses propriétés par rapport à l'autre plutôt que d'y aller une composition à la fois. Ces deux familles seront testées pour chacun des critères énumérés un peu plus tôt.

La première étape du projet est d'établir laquelle de toutes ces compositions convient le mieux pour la fabrication de fibre opérant dans le mid-IR. Pour y parvenir, le choix final est basé selon les trois critères expliqués ci-dessous :

— La fenêtre de transmission

— La stabilité thermique

— La méthode de purification

La fenêtre de transmission représente la plage de longueurs d'onde que le verre laisse passer sans les absorber. Elle doit donc être la plus grande possible. La stabilité thermique du verre est critique pour fabriquer une fibre optique, mais influence aussi la méthode de fabrication. Avec une grande stabilité thermique, il est plus facile de modifier les paramètres de synthèse pour identifier les conditions optimales. Pour obtenir une bonne qualité optique, le verre doit contenir le moins d'impuretés ou de défauts. Il convient de vouloir les retirer de différentes façons, mais ces changements ne doivent pas empêcher la vitrification.

2.1 Étude de l'optimisation des conditions de synthèse

Avant de se lancer dans les comparaisons, il faut s'assurer que les conditions de synthèses des échantillons soient optimales. Que ce soit pour 65Ge ou 40Ge, la mise au point des paramètres de synthèse est explorée dans cette section. Il n'y a pas de protocole miracle pour déterminer la bonne méthode à employer. Les tests sont faits de manière itérative pour contrôler chaque paramètre individuellement afin d'identifier son impact sur la fabrication. Il s'agit d'une démarche qualitative plutôt que quantitative.

2.1.1 Détermination de la température et du temps de synthèse

La viscosité est un facteur important dans la fabrication d'un verre. Il est souvent question de faire un compromis entre la viscosité d'un verre et la température de fusion. Plus un verre est visqueux et plus ses chances sont bonnes d'éviter la cristallisation, mais s'il l'est trop, il risque de ne pas pouvoir être versé dans un moule.

Chaque composition de base, soit 65 GeO_2 - 17.5 Ga_2O_3 - 17.5 BaO et 40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO sont produites à différentes températures de fusion variant de 1200°C à 1500°C pendant 30 minutes pour des quantités standards de 10 grammes. La température de fusion idéale pour 65Ge est 1450°C et pour 40Ge, 1500°C. À ces températures, les verres se versent facilement et ne cristallisent pas.

2.1.2 Détermination de la température de recuit et de T_g

Le recuit sert à réduire les stress internes imposés par la forte chute en température lors de la coulée. Par conséquent, la température de recuit a un impact significatif sur la qualité d'un verre, mais doit être inférieure à T_g pour éviter toute cristallisation ou modification dans le verre, celui-ci n'étant pas entièrement figé. Si elle est trop faible, le verre peut conserver des stress résiduels et être sensible au choc ou dans le cas extrême, être entièrement en morceaux. En général, la température de recuit se situe aux alentours de $T_g - 30°C$.

En ayant en main un outil pour déterminer T_g, soit par DSC, un premier verre de chaque famille est fabriqué. Si la température de recuit est trop basse ou trop haute, cela a aussi un impact de quelques degrés sur la transition vitreuse. En fonction des résultats, les paramètres de recuit sont ajustés pour se situer autour de T_g - 30°C. Le processus itératif revient dans cette situation. Il faut fabriquer un verre,

fixer une température de recuit qui semble adéquate, mesurer la T_g et refaire le verre en ajustant le recuit en fonction de la T_g mesurée. De cette façon, il est possible d'optimiser la température de recuit pour obtenir un verre avec le moins de stress internes.

Les températures de recuit idéales sont les suivantes pour les deux compositions : 625°C pour 65 GeO_2 - 17.5 Ga_2O_3 - 17.5 BaO et 670°C pour 40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO. Tous les échantillons demeurent quatre heures à ces températures avant d'être refroidis lentement pendant environ dix heures jusqu'à température pièce (TP) pour éviter l'ajout de nouveaux stress internes lors de cette descente.

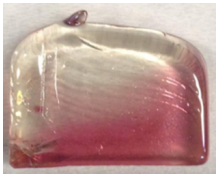
Pour tailler et polir les verres facilement et efficacement, ils sont coulés dans des moules rectangulaires en acier inoxydable d'une épaisseur de cinq millimètres préchauffés aux températures idéales de recuit.

2.1.3 Influence du creuset de synthèse sur le verre

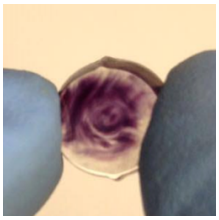
Le creuset dans lequel les précurseurs sont placés est un facteur à tenir en compte pour les synthèses à haute température.

Lors des premiers essais, un creuset composé d'un alliage de platine à 95% et d'or à 5% est utilisé. Pour des températures sous les 1200°C, ce contenant est adéquat, mais au-delà, il est probable que l'or soit corrodé par le liquide en fusion. En fonction de la taille des nanoparticules à l'intérieur du verre, il peut y avoir une coloration de jaune à violet foncé. Vers 10 nanomètres, la coloration est rosée et entre 10 et 20 nanomètres, la couleur est plutôt violette [18].

Des colorations particulières sont détectées pour certains verres (voir figure 2.2). Une coloration rose (image 2.2a) ou encore violette (image 2.2b) est observable. Ce verre violet à l'origine légèrement rosé a subi un traitement thermique au-dessus de T_g, ce qui a permis aux nanoparticules de grossir et explique l'obtention de cette coloration. La présence de nanoparticules est confirmée par les deux couleurs obtenues dans les échantillons. C'est un phénomène qui est fréquent au-dessous de 1200°C, mais qui doit être évité. Pour cette raison, un creuset en platine pur (Pt100%) est utilisé pour tous les échantillons fabriqués avec la méthode *fusion-trempe*.



(a) Coloration rose observée dans un verre



(b) Coloration mauve observée dans un verre

FIGURE 2.2 – Verres BGG contaminés à l'or

Les conditions de synthèse optimisées pour les compositions de base de 65Ge et 40Ge sont rapportées

dans le tableau 2.2. Sommairement, les paramètres sont identiques, à l'exception de la température de fusion et de recuit. Ayant établi les compositions de base optimales, les tests de caractérisation optique peuvent débuter.

	Matrice 65Ge	**Matrice 40Ge**
Fusion	1450°C, 30 min.	1500°C, 30 min.
Recuit	625°C, 4h et TP en ∼10h	670°C, 4h et TP en ∼10h
Moule	SS. Rect. 5 mm	SS. Rect. 5 mm
Creuset	Pt 100%	Pt 100%

TABLE 2.2 – Résumé des conditions de synthèses optimales pour les compositions 65 GeO_2 - 17.5 Ga_2O_3 - 17.5 BaO et 40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO.

2.2 Purification et stabilité thermique

Dans cette étude, trois méthodes de purification sont employées.

1. Substitution du BaO par du fluorure de baryum (BaF_2)
2. Substitution du BaO par du carbonate de baryum ($BaCO_3$)
3. Augmentation du temps de fusion

Les considérations pour chaque méthode sont décrites dans les prochaines sections.

2.2.1 Transmission dans l'infrarouge

Un des plus grands attraits au niveau des applications du verre BGG réside dans sa fenêtre de transmission qui s'étend de 300 nm à plus de 5000 nm. Pour un verre à base d'oxydes, cela fait partie des meilleures performances [19]. D'ailleurs, c'est la transmission, spécifiquement dans l'IFR, qui est un aspect crucial pour la suite du projet. Plus cette fenêtre est repoussée, plus d'applications peuvent être envisagées, comme la fluorescence à large bande. Cette section présente les performances des deux familles de verres dans le domaine de l'infrarouge. Il sera également question de réduction du lien hydroxyle (OH^-) et de purification.

La figure 2.3 illustre des compositions préparées dans les systèmes vitreux 65Ge et 40Ge. Les spectres de transmission sont enregistrés à l'aide du spectromètre FTIR de *Perkin Elmer*. Les épaisseurs des échantillons varient entre 4.7 mm et 5.1 mm, mais les courbes sont normalisées en suivant l'équation 2.3. Le graphique sera décortiqué pour faciliter la compréhension des étapes et des résultats obtenus. Cette image permettra également de révéler deux informations capitales sur ces deux verres. À la lumière des résultats obtenus, une matrice pourra être conservée pour une étude plus poussée sur ses propriétés.

Tout d'abord, la région de coupure des deux familles est différente. Toutes les compositions de base 65Ge voient leur transmission chuter rapidement dès 5 μm, tandis que la famille des verres 40Ge bénéficie d'une transmission supplémentaire jusqu'à 5.5 μm avant de chuter rapidement à son tour.

De cette comparaison, la composition 40Ge semble plus adéquate pour la suite du projet, car sa fenêtre de transmission est plus large. Une différence de 500 nm est une qualité non négligeable.

Le deuxième point à soulever de cette même image porte sur la présence des bandes d'absorption. Une bande plus forte est centrée à 3.1 μm et la deuxième à 4.3 μm. Ces deux bandes sont attribuées à la présence de liens hydroxyle (OH^-) dans les verres. Que ce soit pour l'une ou pour l'autre, les deux compositions sont victimes de ce lien indésirable. L'OH^- est une impureté qui apparaît généralement dans les oxydes, car l'énorme quantité d'oxygène disponible peut réagir avec l'hydrogène présent dans l'atmosphère. La bande d'absorption associée au groupe hydroxyle dans les verres BGG a été systématiquement étudiée par Jewell [20]. Les impuretés OH^- dans les verres sont indésirables, car elles jouent un rôle de centres atténuateurs dans les processus de transfert d'énergie [21].

Comme cela a été expliqué précédemment, les solides comme précurseurs apportent leur lot d'impuretés et pour des produits hygroscopiques, la présence d'hydrogène est un enjeu. Il sera question d'éliminer au maximum ses bandes d'absorption pour obtenir un profil de transmission optique de meilleure qualité.

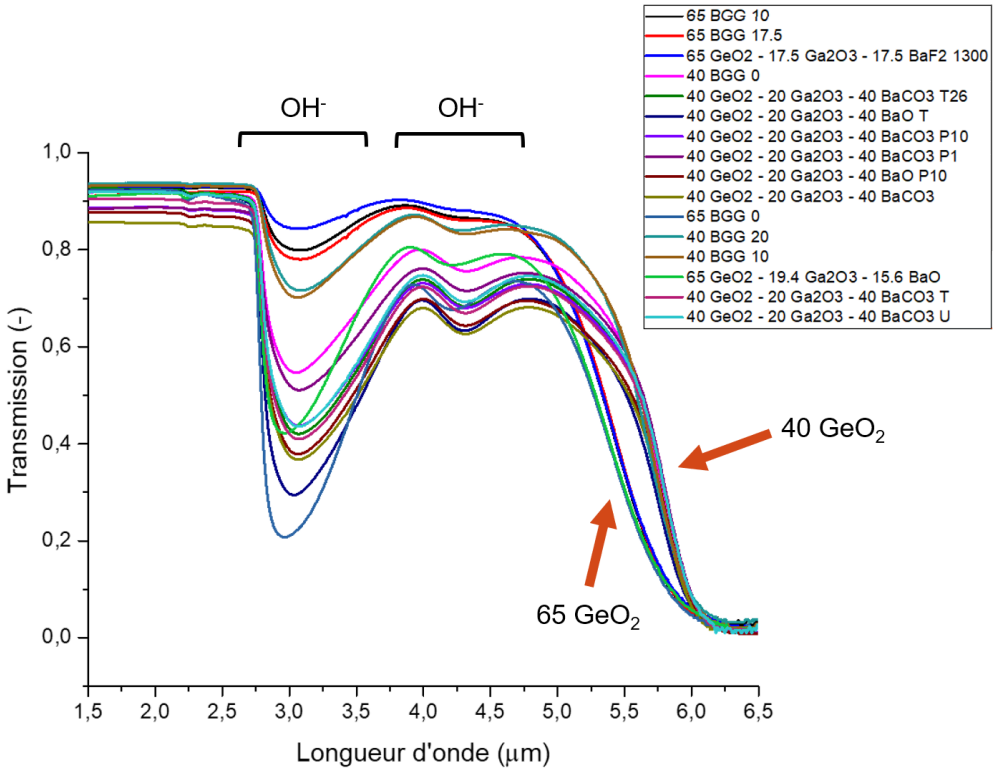


FIGURE 2.3 – Spectres de transmission des échantillons de la famille 65Ge et 40Ge servant à explorer leurs caractéristiques optiques.

2.2.2 Substitution du BaO par du fluorure de baryum (BaF_2)

Le fluor, une fois ajouté comme élément dans la matrice, pourra agir comme purificateur. À de hautes températures, le baryum et le fluor se dissocient pour se retrouver en ions dans le verre. Grâce à sa puissante électronégativité, le fluor se liera facilement avec les groupes hydroxyles pour former de l'acide fluorhydrique (HF) [22]. Par la suite, le HF s'évapore et la quantité totale d'hydrogène diminue dans le verre. Avec cette méthode, tout le fluor quitte le mélange avec une bonne partie de l'hydrogène et le baryum peut s'insérer dans la matrice, tout comme si le BaO avait été utilisé.

L'oxyde de baryum a été progressivement substitué jusqu'à la quantité maximale de 17.5% mol. de BaF_2. La composition est représentée par l'équation 2.1.

$$65\ GeO_2\ -\ 17.5\ Ga_2O_3\ -\ (17.5-x)\ BaO\ -\ x\ BaF_2 \tag{2.1}$$

où x prend les valeurs de 0% mol., 10% mol. et 17.5% mol. de BaF_2.

La figure 2.4 présente les spectres de transmission des deux compositions étudiées avec l'ajout de BaF_2. La courbe noire à la figure de gauche (2.4a)) correspond à la composition 65 GeO_2 - 17.5 Ga_2O_3 - 17.5 BaO de base. Les courbes en rouge et en bleu représentent respectivement la substitution de 10% mol. et de 17.5% mol de BaO par le BaF_2. Par cette substitution, il est évident que les liens hydroxyle sont moins présents, car la transmission est fortement améliorée autour de 3.1 et 4.2 μm.

Avec l'addition du fluor dans un verre d'oxydes, un oxygène pontant dans le réseau vitreux peut être remplacé par deux ions de fluor liés à des oxygènes non pontants, ce qui brise le réseau et diminue la viscosité [23]. À des températures élevées, le fluor se sublime rapidement et ne réagit plus aussi efficacement avec les liens hydroxyle. Puisque la viscosité diminue avec l'ajout du fluor, un autre verre avec 17.5% mol. de BaF_2 a été fabriqué, mais dont la température de synthèse est de 1300°C. À cette température inférieure, le fluor réagit davantage avec les OH^- et permet de retirer une plus grande quantité de ces liens. De ce fait, il est possible de conclure que le fluor est très efficace pour retirer les OH^- des verres de la famille 65Ge étant donné que les bandes d'absorption diminuent fortement avec l'ajout de BaF_2.

Les spectres de la famille 40Ge sont illustrés dans le graphique 2.4b). Pour ce système vitreux, la composition à l'équation 2.2 est utilisée.

$$40\ GeO_2\ -\ 20\ Ga_2O_3\ -\ (40-x)\ BaO\ -\ x\ BaF_2 \tag{2.2}$$

où x prend les valeurs de 0% mol., 10% mol., 20% mol., 30% mol. et 40% mol. de BaF_2. Pour une quantité de $BaF_2 \geq 30\%$ mol., les verres fabriqués sont cristallisés et ne sont pas représentés à la figure 2.4b). Les courbes en bleu et en rouge représentent respectivement les quantités de 10% mol. et 20% mol. de BaF_2, tandis que la courbe noire est la composition sans ajout de BaF_2. Tout comme pour la famille 65Ge, la substitution du BaF_2 améliore la transmission autour de 3.1 et 4.2 μm. Toutefois, la différence entre les échantillons avec 10% ou 20% mol. de BaF_2 est moins importante que celui sans fluorure de baryum.

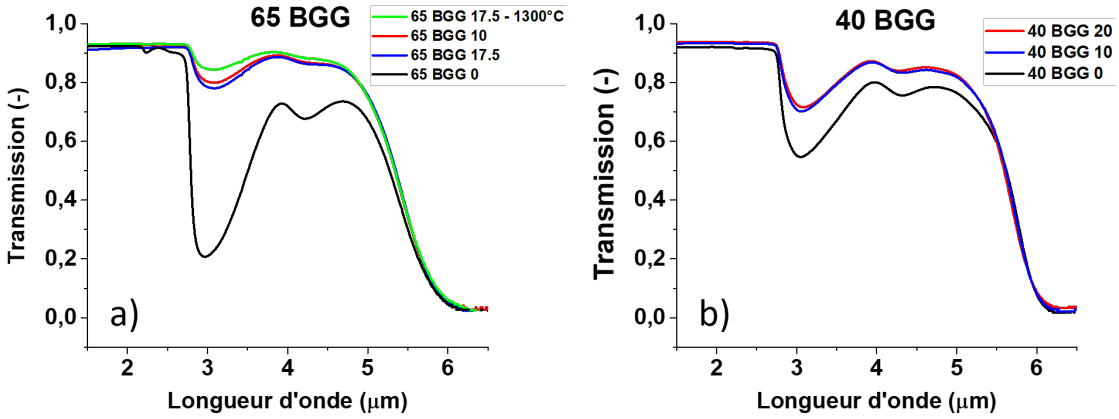


FIGURE 2.4 – a) Spectres de transmission des échantillons de la famille 65Ge dont le BaO a été substitué par le BaF_2. b) Spectres de transmission des échantillons de la famille 40Ge dont le BaO a été substitué par le BaF_2.

Même si le fluor est très efficace pour retirer les liens OH^-, il déstabilise fortement la matrice vitreuse. La valeur de ΔT diminue [23] et comme ce paramètre doit être le plus grand possible, il y a un compromis à faire entre la quantité de fluor ajoutée et la conservation de l'écart entre T_g et T_x.

Entre les deux familles, la quantité d'OH^- est plus facilement retirée avec la série 65Ge, mais dans les deux cas, cela vient avec un coût sur la stabilité thermique qui diminue. Le tableau 2.3 résume l'évolution des températures caractéristiques des échantillons en fonction de l'ajout de fluorure de baryum. L'incertitude des températures est estimée à $\pm$ 5°C par l'appareil. Le paramètre α_{OH^-} est calculé à l'aide de l'équation 2.3, tirée de [21]. Il représente le rapport entre l'absorption minimale du verre et maximale de la bande OH^- à 3.1 μm. Avec l'ajout du fluorure de baryum, α_{OH^-} diminue, indiquant une baisse de la bande OH^- dans les verres. Tous les spectres de transmission sont normalisés selon les épaisseurs des échantillons, qui varient entre 4.7 mm et 5.1 mm, en suivant l'équation 2.3.

$$\alpha_{OH^-} = -\frac{1}{L}\ln\left(\frac{T_{OH^-}}{T_0}\right) \tag{2.3}$$

où L est l'épaisseur de l'échantillon, T_{OH^-} la valeur de transmission de la bande OH^- à son minimum et T_0 la valeur de transmission à 2 μm.

Pour la famille 40Ge, la substitution de 20% mol. de BaF_2 fait diminuer le facteur ΔT de 44°C. Malgré tout, sa valeur demeure à 195°C, proche de 200°C. Pour la série 65Ge, il est vrai que plus d'OH^- sont retirés, car les bandes d'absorption sont moins prononcées, mais le ΔT est plus durement impacté pour descendre à 176°C. La diminution du ΔT est de 37°C dans ce cas-ci, mais la famille 40Ge demeure légèrement plus stable avec un ΔT supérieur de 19°C.

Échantillon	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)	α_{OH} (cm^{-1})
65 Ge 0	646	851	213	1.494
65 Ge 10	556	738	182	0.150
65 Ge 17.5	549	725	176	0.161
40 Ge 0	696	935	239	0.521
40 Ge 10	616	835	219	0.286
40 Ge 20	595	790	195	0.270
40 Ge $BaCO_3$	702	918	216	0.847

TABLE 2.3 – Évolution de T_g et T_x en fonction de chaque famille et de l'ajout de BaF_2.

2.2.3 Substitution du BaO par du carbonate de baryum ($BaCO_3$)

L'ajout d'un carbonate a de nombreux atouts en lien avec la purification. Tout d'abord, les formes carbonate se trouvent généralement à de plus grandes puretés que les oxydes. C'est notamment le cas du carbonate de baryum ($BaCO_3$) dont la pureté atteint 99.999% au lieu de 99.5% pour le BaO et dont son coût est également moindre par rapport à l'oxyde. Il y a donc moins de liens OH^- dans la poudre de départ. Comparativement au fluorure de baryum, le $BaCO_3$ se décompose aussi, mais cette fois en BaO et CO_2, dont ce dernier s'évapore sous forme gazeuse. De nombreuses bulles de CO_2 surviennent lors de la fusion et quittent le verre pour ne laisser que le BaO, mais mélangent du même coup le liquide en fusion. Cette agitation mécanique peut aider à l'homogénéité du verre et à l'élimination du CO_2. L'avantage du carbonate par rapport au fluorure est qu'il a un pouvoir déstabilisateur moindre. Il est donc possible de substituer entièrement le BaO par le $BaCO_3$.

Le graphique 2.5 présente les spectres de transmission de trois différents échantillons dont tout le BaO a été remplacé par le $BaCO_3$. La transmission de la courbe noire atteint une valeur minimale d'environ 0.37 à 3.1 μm comparativement au même verre sans $BaCO_3$ dont la transmission demeure au-dessus de 0.5 (voir figure 2.4b)). Même avec une substitution totale par du $BaCO_3$, les performances de transmission ne sont pas amélioriées, mais vont plutôt diminuer puisque la valeur de α_{OH} passe de 0.521 cm^{-1} à 0.847 cm^{-1}.

Pour explorer les possibilités de réduction d'OH^-, la série des verres avec $BaCO_3$ a été soumise à différentes températures de refroidissement, principalement pour permettre aux liens hydroxyle de quitter le liquide en fusion. De plus, comme il a été mentionné dans le cadre théorique (voir section 1.2.3), chaque verre a un taux de refroidissement critique pour lequel aucune cristallisation n'est détectée si le verre est refroidi assez rapidement. En abaissant graduellement la température du verre, il est possible de dresser un portrait du comportement du verre BGG entre sa T_f et sa T_g. S'il cristallise avec un taux de refroidissement critique élevé, alors il a des chances de cristalliser lors de la fabrication de fibre, car le verre est maintenu au-dessus de T_g, là où la formation de cristaux peut survenir.

Pour revenir à la figure 2.5, un premier échantillon est refroidi à un taux de 10°C/min en bleu et un autre à 1°C/min en rouge. Il y a une différence sur la présence des liens hydroxyle qui semble

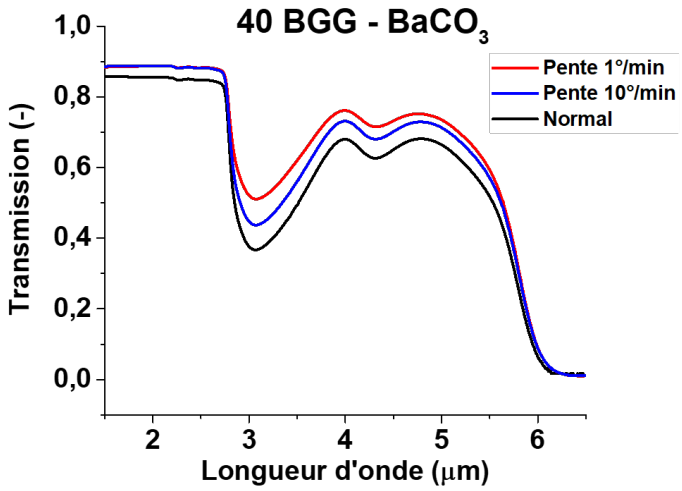


FIGURE 2.5 – Spectres de transmission des échantillons de la famille 40Ge avec $BaCO_3$ en substitution au BaO.

diminuer plus le refroidissement est lent. Le taux critique d'un verre de germanium est d'un degré par 14.3 secondes. Ici, avec 1 degré par minute au moins, le verre 40Ge est nettement supérieur à un verre pur de germanium. Avec la famille 65Ge, aucun verre n'a pu être obtenu avec déjà 10 degrés par minute. Ainsi, même s'ils demeurent au-dessus de leur T_g, la famille 40Ge semble suffisamment stable pour ne pas développer de cristallisation. Cela se reflète aussi dans la valeur du ΔT qui est supérieure.

L'auteur tient à mentionner que plusieurs tests avec un temps de fusion variable ont été réalisés, mais aucune différence n'est décelée entre le verre placé à haute température pendant 30 minutes et tous les suivants. Par contre, pour des temps inférieurs à 30 minutes, des infondus étaient toujours présents dans le mélange. Par conséquent, la durée de synthèse optimale pour les deux familles de verres est de 30 minutes.

2.2.4 Détermination du taux de refroidissement

La viscosité élevée du verre BGG lui confère une facilité à vitrifier, mais peut lui induire ce qui s'apparente à des vagues dans le volume, comme illustré à l'image 2.6 et à la surface du verre à l'image 2.2a.

Ces inhomogénéités qui prennent forme à l'intérieur et qui se reflètent dans son profil optique s'appellent des stries. Lors de la coulée du verre, les premières gouttes du verre qui tombent dans le moule sont plus chaudes que les suivantes. Même en l'espace de quelques secondes, un gradient de température se crée dans le moule et à cause de la viscosité élevée du verre, il n'a pas le temps de s'homogénéiser avant de se figer. Le principal désavantage est l'irrégularité dans son profil d'indice de réfraction, qui peut alors être défini comme une zone d'anisotropie. La lumière qui traverse le

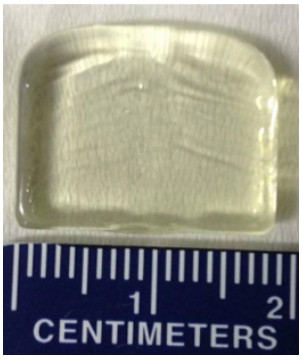


FIGURE 2.6 – Stries présentes à l'intérieur du verre BGG causé par sa viscosité élevée.

verre peut être diffractée à différents endroits. Il est toutefois possible de faire disparaître ce défaut de plusieurs façons. La température de fusion peut être augmentée, mais les fours ne peuvent dépasser 1500°C et cette température est déjà atteinte pour la famille 40Ge. En refroidissant le verre plus lentement, cela lui laisse la possibilité de se relâcher et de garder un profil thermique homogène pour empêcher les stries d'apparaître. C'est ce qui a été réalisé avec les descentes en température plus lentes. Cet aspect a déjà été couvert dans la section 2.2.

En plaçant le verre devant une source de lumière, les inhomogénéités sont observables, mais il est impossible d'obtenir plus d'information sur la qualité optique simplement en le regardant. Si aucune strie n'est visible à l'œil nu, il n'est pas confirmé que le verre n'en présente pas. Avec une lampe et un écran polarisé, les contrastes sont accentués, comme à l'image 2.7. Dans cet exemple, la température du moule était supérieure pour le verre du bas et en résulte en une diminution significative des stries dans le volume. L'utilisation d'une source polarisée est une méthode pratique pour déterminer rapidement si un verre présente des stress résiduels, mais il en reste que c'est un test qualitatif.

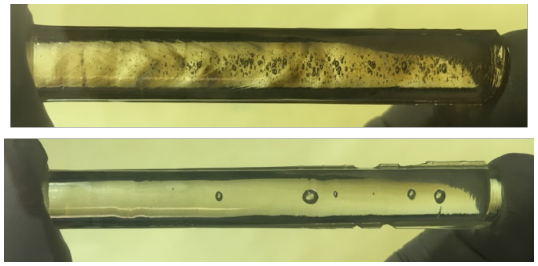


FIGURE 2.7 – Utilisation d'une lampe polarisante pour accentuer les contrastes et observer les stries dans deux préformes. Le verre du haut présente des inhomogénéités. Les stries ont pu être retirées de la préforme du bas.

La figure 2.8 illustre deux échantillons de verre BGG, soit le verre 40Ge avec $BaCO_3$ coulé normalement (à gauche) et ce même verre, mais refroidi à un taux de 1°/min (à droite). Ces images sont obtenues à l'aide du montage de la section 1.3.9. Les profils d'intensité correspondants recueillis avec le photodétecteur sont en dessous des deux images. Tout de suite, il apparaît évident que la totalité des stries est retirée avec un refroidissement plus lent. Les côtés des échantillons ne sont pas à inci-

dence normale au faisceau laser et c'est ce qui explique les effets de bords qui apparaissent comme des franges aux limites des verres.

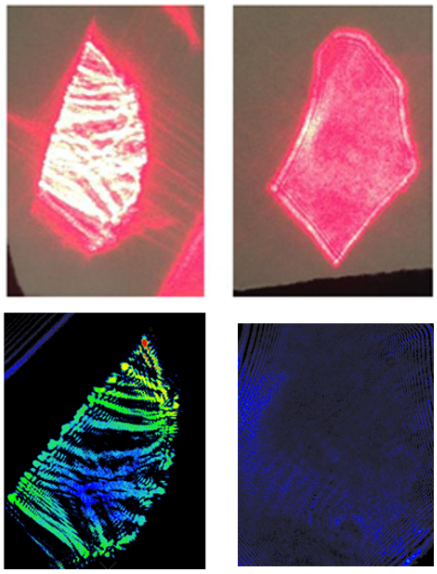


FIGURE 2.8 – Image et profil d'intensité des échantillons de la famille 40Ge dont la coulée est normale à gauche et dont le taux de refroidissement est de 1°C/min. à droite.

2.3 Conclusion partielle

Jusqu'à présent, deux matrices de verres ont été étudiées pour optimiser les paramètres de synthèse et comparer leurs caractéristiques optiques et thermiques. À terme, le verre choisi doit répondre aux critères établis en début de chapitre, soit posséder une fenêtre de transmission importante, être thermiquement stable et soutenir des méthodes de purification.

Entre les deux familles, ce sont les compositions 40Ge qui transmettent plus loin dans l'infrarouge avec un gain d'environ 500 nanomètres. Du point de vue thermique, les résultats révèlent que c'est également la famille 40Ge qui détient les plus grandes valeurs de ΔT. De plus, le taux de refroidissement du verre de base est d'au moins 1°C par minute, ce qui est nettement supérieur au verre 65Ge qui n'a pas supporté un taux 10 fois plus rapide. Grâce à cette propriété, c'est également la famille 40Ge qui présente la meilleure réduction des stries, car en refroidissement lentement le verre, cela permet aux contraintes internes de se libérer plus facilement. Pour fabriquer une fibre de bonne qualité, les stries se doivent d'être réduites au maximum.

Dans les deux cas, il a été possible de retirer une bonne partie des liens OH^- de chaque composition par substitution avec du BaF_2 pour améliorer la transmission autour de 3.1 et 4.2 μm. En revanche, cela se solde par une diminution, parfois forte, du ΔT. Dans le cadre de ce projet, les verres sont dopés avec des éléments dont les longueurs d'émission se situent en dessous de 2.5 μm. Ainsi, les tests de purification n'ont pas à être poussés davantage pour l'instant ; l'objectif était d'identifier des

possibilités de purification et mesurer si les méthodes sont efficaces ou non. Éventuellement, des études plus poussées pourront être entamées sur le verre BGG et la réduction des liens OH^-. Pour donner quelques exemples, le verre peut être fabriqué sous atmosphère inerte en boîte à gants pour empêcher l'humidité de l'air de pénétrer dans la matrice. Des paliers autour de 800°C peuvent être ajoutés avant celui à haute température pour permettre aux fluorures ou aux carbonates de libérer davantage d'OH^- avant de s'évaporer. Les précurseurs peuvent séjourner en étuve pour demeurer secs en permanence. Ainsi, le critère en lien avec la purification n'est pour le moment pas critique dans le choix final de la matrice vitreuse. Que ce soit pour une ou l'autre des matrices, des tests plus poussés permettraient de réduire les liens hydroxyle dans les deux cas avec plusieurs méthodes de purification. Pour ne pas sursaturer la poudre de BaO en eau, elle est entreposée et pesée en boîte à gants.

Pour toutes ces raisons, la matrice retenue pour la suite du projet est **40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO**. Les prochains chapitres porteront sur le dopage de cette matrice à un élément de terres rares, le thulium et à l'oxyde de bismuth pour leurs propriétés de fluorescence dans l'infrarouge.

Chapitre 3

Verre BGG dopé au bismuth

Comme mentionné précédemment, chaque matrice de verre présente des caractéristiques bien spécifiques en fonction des éléments de base. Cependant, même si un verre ne possède pas une certaine propriété, il peut être possible d'ajouter un dopant pour donner une ou même des particularités recherchées. Par exemple, un vitrailliste utilise de nombreux dopants pour spécifiquement changer la couleur de ses verres et réaliser ses œuvres d'art. Tandis que dans le domaine des télécommunications, les verres sont dopés entre autres pour manifester le phénomène de fluorescence.

La région de l'infrarouge autour de 1550 nanomètres est d'un intérêt tout particulier, car les pertes sont minimales autour de cette longueur d'onde. Si le dopage est bien choisi, les signaux peuvent être amplifiés autour de cette région. L'objectif est donc d'atteindre la plus grande intensité de signal à cet endroit pour pouvoir propager la lumière efficacement. À l'aide du dopage par des terres rares, ce but est facilement réalisable. Toutefois, les terres rares génèrent habituellement de puissants signaux de luminescence, mais qui se trouvent sur des bandes plus restreintes. En raison du *shielding* des orbitales 6s et 5d et des transitions 4f-4f, les terres rares ont des bandes d'émission fixes et étroites (<100 nm), ce qui complique l'application élargie de la luminescence à des longueurs d'onde non conventionnelles [24]. L'objectif est de pouvoir élargir cette bande pour couvrir une plus grande fenêtre dans l'infrarouge ce qui est réalisable en codopant à un ou plusieurs autres éléments.

Il a été démontré que les fibres optiques fabriquées à partir de verres dopés au bismuth sont un milieu actif très prometteur pour les lasers à fibres. La luminescence des verres dopés au Bi a lieu dans une région spectrale qui varie entre 1150 nm et 1500 nm, là où n'existe aucun laser à fibre efficace. Les verres ont de très larges bandes de luminescence (200 nm - 400 nm) et un long temps de vie (200 μs - 700 μs) [25, 26, 27, 28].

Les causes de la génération de cette bande sont encore largement débattues dans la littérature. Pour certains, il s'agit d'un état d'oxydation réduit du bismuth, soit Bi^{+} ou encore une forme métallique du bismuth (Bi^{0}) [29, 30, 31, 32]. Pour d'autres, il peut s'agir de l'état d'oxydation Bi^{3+} dont la réduction du bismuth affaiblit l'intensité du signal de fluorescence [26, 33] ou même de l'état d'oxydation Bi^{5+} [27]. Encore aujourd'hui, il est difficile de comprendre le comportement du bismuth dans le

verre, mais pour chaque nouveau verre testé, une nouvelle pièce s'ajoute pour tenter de saisir les mécanismes en jeu.

Des articles répertorient le dopage par le bismuth dans diverses matrices de verre, dont les silicates et aluminosilicates [3, 27, 34, 35, 36], les borates [34, 37], les phosphates [34, 38] et les germanates [36, 39, 40]. Ils tentent tous d'établir le portrait du comportement du bismuth dans les verres étudiés afin de mieux contrôler les paramètres.

Puisque l'ajout de bismuth dans un verre BGG n'a pas encore été répertorié dans la littérature, une étude systématique a été élaborée. Il est souvent mentionné que le bismuth est un élément sensible aux conditions de synthèse ; il est notamment sensible à la température de fusion, à la pression, à l'atmosphère, au temps de fusion et à la température de recuit. Il faut être rigoureux et systématique dans la fabrication de chaque échantillon afin que les mêmes conditions de synthèse soient observées.

Dans le cas du présent chapitre, le comportement du bismuth dans le BGG est étudié en fonction de différentes atmosphères de synthèse. Il s'agit d'un paramètre qui se modifie facilement et qui peut avoir un impact important sur la fluorescence [41]. Comme l'atmosphère peut jouer un rôle oxydant ou réducteur, les résultats pourraient donner des indices sur les mécanismes responsables de la photoluminescence du bismuth.

Les trois atmosphères (atm.) sélectionnées sont listées ci-dessous, en ordre du plus oxydant au plus réducteur.

- O_2 : mélange d'oxygène et d'azote avec un ratio 20 :80, atm. oxydante (air sec)
- N_2 : composée à 100% d'azote, atm. réductrice
- H_2N_2 : mélange d'hydrogène et d'azote avec un ratio 5 :95, atm. réductrice

L'objectif de ce chapitre est de doper avec succès des verres de la famille 40Ge au bismuth et étudier les variations des paramètres pour tenter de comprendre les phénomènes en jeu. En premier lieu, la méthode de fabrication des échantillons est mise au point, car de nombreux défis surviennent avec l'ajout d'une atmosphère contrôlée. Il sera question d'étudier l'impact qu'a le bismuth sur les températures caractéristiques, sur l'indice de réfraction et sur la transmission des verres. Une étude de spectroscopie Raman est proposée pour suivre l'évolution structurelle de la matrice vitreuse. Les spectres d'émission du bismuth sont mesurés pour vérifier l'impact de l'atmosphère de synthèse sur l'intensité de fluorescence. Une analyse en spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) est effectuée dans le but de quantifier les états d'oxydation dans lesquels le bismuth se trouve. Une nouvelle méthode de fabrication des échantillons de verre est testée pour observer de nouveaux changements dans l'émission infrarouge du dopant.

3.1 Méthodologie pour la fabrication des verres 40 BaO - 20 GaO_2 - 40 Ge_2O_3 dopés au bismuth

Le dopage des verres dopés au Bi préparés dans ces études [26, 39, 40, 41] consiste à ajouter l'oxyde de bismuth dans des verres de germanate. Dans ce cas-ci, la composition est présentée à l'équation 3.1.

$$40\ GeO_2\ -\ 20\ Ga_2O_3\ -\ 40\ BaO\ -\ x\ Bi_2O_3 \tag{3.1}$$

où $x = 0,\ 1,\ 2,\ 4,\ 6$ et 8 % mol. de Bi_2O_3. Comme le bismuth est un élément sensible aux conditions de synthèse, la méthode de fabrication employée précédemment n'est plus valable. Certaines étapes demeurent cependant identiques. Les précurseurs sont mélangés dans un mortier en agate puis placés dans un creuset de platine pur. La température et le temps de fusion se maintiennent toujours respectivement à 1500°C et 30 minutes.

En ajoutant une atmosphère contrôlée, il faut prendre en compte la coulée qui expose le verre à l'atmosphère ambiante. En effet, le liquide en fusion est retiré du four et versé dans un moule. Cette étape expose le verre à l'air, composé d'environ 20% d'oxygène et 80% d'azote, mais avec un taux d'humidité variable. Durant cette période, plusieurs changements pourraient s'opérer avec le bismuth, lesquels seraient impossibles à contrôler. Pour cette raison, deux options sont envisageables ; couler en atm. contrôlée ou éviter la coulée.

La première option nécessite d'avoir une enceinte hermétique dont l'atmosphère peut être changée à trois reprises, pour chaque différente atmosphère utilisée. Dans le laboratoire Messaddeq, aucune enceinte ne peut de satisfaire ces exigences.

La deuxième option implique d'utiliser la stabilité thermique du verre pour refroidir suffisamment rapidement le liquide et éviter la cristallisation. Comme il a été mentionné précédemment, le BGG a une stabilité thermique élevée qui, judicieusement utilisée, peut aider à la fabrication du verre. Les tests préliminaires ont révélé que la composition 40 Ge vitrifie même avec une descente de 1°/min. Cependant, comme le comportement du BGG dopé au bismuth est inconnu, il est impossible de prédire l'impact de l'élément sur la stabilité thermique du système vitreux. Pour user de prudence, une descente de 10°/min est maintenue pour que le liquide se vitrifie plus rapidement et évite la cristallisation même si le bismuth modifie sensiblement les propriétés thermiques.

Le four à moufle n'est plus adéquat, car il n'est pas hermétique ; un autre type de four est nécessaire. Avec le four à induction, il est possible d'ajouter un tube de verre autour du creuset pour créer une enceinte hermétique où un gaz peut y être injecté. Ce four supporte et maintient une descente en température de 10°/min, donc reste accessible pour la suite du projet. Dans ce cas-ci, un débit de 1L/min est choisi pour pouvoir garder un flux continu dans le tube.

Avant de monter à la température de fusion, une période d'attente de 20 minutes est respectée pour permettre au gaz de purger l'enceinte. Ensuite, ce dernier est installé entre les anneaux du four à induction puis est maintenu à 1500°C pendant 30 minutes. Le verre est refroidi à un taux de 10°/min

et subit un recuit à 670°C pendant 4 heures avant d'être amené lentement à température pièce. Chaque échantillon est coupé et poli de la même façon que pour les échantillons dopés au thulium (voir section 4.1). Pour alléger l'écriture, la notation *XX* Bi *YY*, où *XX* représente la quantité de bismuth ajoutée en % mol. et *YY* l'atmosphère sélectionnée. Par exemple, le verre 4 Bi O_2N_2 est dopé avec 4% mol. de Bi_2O_3 sous atmosphère O_2N_2.

3.1.1 Influence du creuset sur les verres BGG dopés au bismuth

Les tout premiers verres sont complètement noirs et semblent être légèrement flous lorsque placés devant une source de lumière. Ce comportement semble indiquer fortement qu'il y a présence de cristaux dans le verre. Des tests en microscopie électronique à balayage (SEM) et en spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) révèlent effectivement la présence de cristaux. L'analyse EDX du verre et du cristal est présentée au tableau 3.1. La composition du cristal indique qu'il contient du platine. La source possible de ce contaminant est évidemment le creuset utilisé qui est fait de platine pur. La dissolution du platine dans des mélanges de verre avec bismuth est d'ailleurs répertoriée dans la littérature [39].

Creuset	GeO_2 (% mol.)	Ga_2O_3 (% mol.)	BaO (% mol.)	Bi_2O_3 (% mol.)	PtO (% mol.)	Al_2O_3 (% mol.)
Platine 100%	36.06	17.41	35.51	3.06	7.95	0
Alumine (Al_2O_3)	40.20	19.06	37.45	3.28	0	0

TABLE 3.1 – Pourcentage molaire détecté par EDX pour chaque élément de la matrice de verre.

Pour éviter cette contamination, un autre creuset doit être utilisé. Pour des températures aussi élevées que 1500°C, le creuset d'alumine est un second choix. Par contre, il ne peut pas être nettoyé et un nouveau creuset sera utilisé pour chaque synthèse. Comme il n'est pas constitué de métal, il ne peut pas chauffer de lui-même dans le four à induction. La solution à ce problème est de le placer directement dans le creuset de platine qui lui servira d'enceinte thermique. Toujours selon le tableau 3.1, le verre fabriqué en creuset d'alumine ne présente plus de platine ni d'aluminium. Avec cette nouvelle méthode de fabrication, le verre peut être fabriqué sans contaminant et sans difficulté.

Les 18 verres sont illustrés à la figure 3.1 avec la notation appropriée. Une légère coloration orangée apparaît à différentes concentrations selon l'atmosphère de synthèse et devient de plus en plus foncée, voire brune. Avec le refroidissement du creuset d'alumine, des contraintes sont exercées sur le verre et ce dernier se fend sur les côtés en contact avec le creuset. Pour cette raison, les morceaux de verre ne sont pas tous de la même forme. Malgré les formes différentes, les surfaces polies sont suffisamment grandes pour réaliser toutes les mesures qui sont présentées dans les prochaines sections.

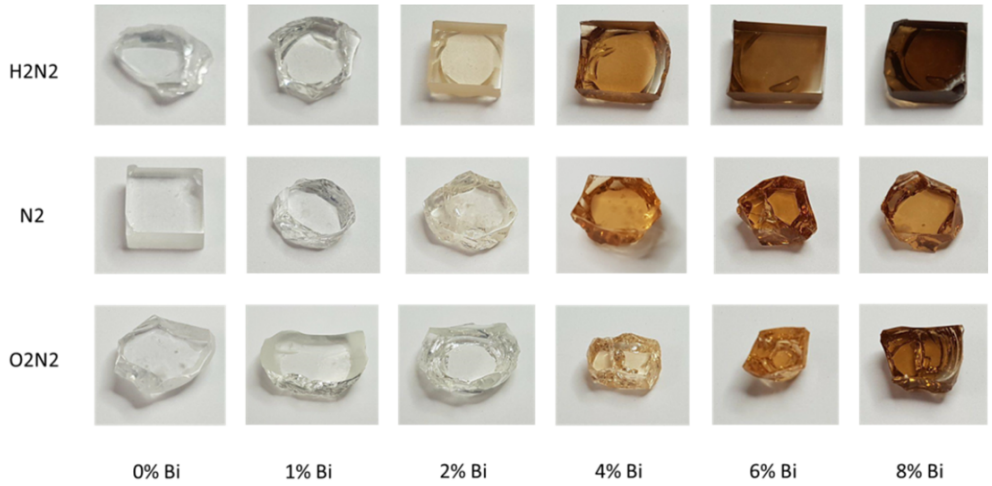


FIGURE 3.1 – Série de verres 40Ge dopés à l'oxyde de bismuth selon trois atmosphères de synthèse différentes.

3.2 Caractérisations thermiques et optiques

3.2.1 Températures caractéristiques

Les températures caractéristiques des 18 échantillons sont mesurées par DSC avec le même appareil que précédemment (voir section 1.3.3). La figure 3.2 présente les différentes T_g en fonction de l'ajout de bismuth. Que ce soit pour O_2N_2, N_2 ou H_2N_2, les valeurs de T_g sont pratiquement identiques, à seulement quelques degrés et entrent dans l'incertitude, d'où la raison pourquoi seule l'atmosphère O_2N_2 est représentée dans le graphique.

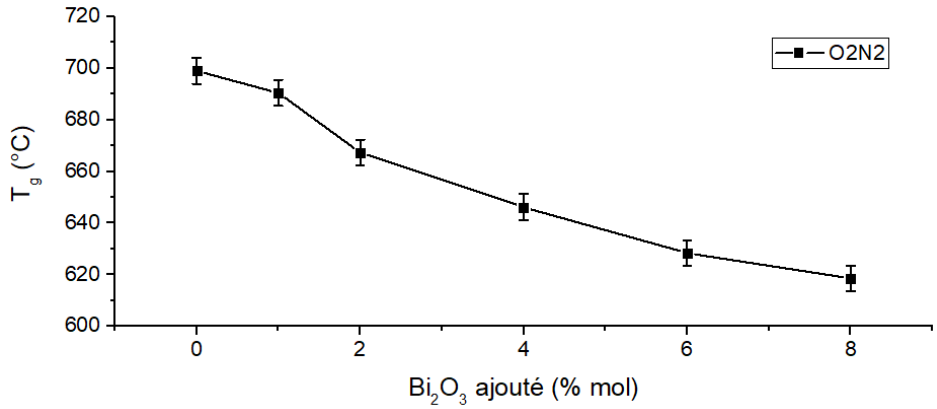


FIGURE 3.2 – Températures caractéristiques des verres 40Ge dopés au bismuth sous atmosphère contrôlée O_2N_2.

Ainsi, la valeur de température T_g décroît de 699°C à 619°C avec l'augmentation de la quantité de Bi.

Cette baisse de la valeur de T_g peut être justifiée par 2 facteurs principaux. Premièrement, en raison de la formation et de l'augmentation continue des atomes d'oxygène non pontant dans la matrice de verre

et deuxièmement en raison du remplacement des liaisons Ge-O avec des liaisons Bi-O dont l'énergie de liaison est beaucoup plus faible. En effet, la force de liaison Ge-O (157.6 kcal mol) est beaucoup plus forte que les forces de liaisons Bi-O (80.6 kcal mol) [42].

Il est à noter que les températures de cristallisation ne sont visibles que pour des concentrations de 0% mol. $\leq$ Bi $\leq$ 2% mol.. Le ΔT demeure autour de 230°C pour les trois atmosphères. Pour des quantités de Bi $\geq$ 2% mol., le signal à des températures supérieures à T_g devient de plus en plus bruité et il est impossible d'observer T_x ou même T_f pour toutes les atmosphères. Puisque le ΔT est toujours largement supérieur à 100°C même avec 2% mol. de bismuth, la cause de ce bruit n'a pas été investiguée en profondeur. Il est présumé que le bismuth s'évapore ou réagit avec le creuset de platine dans lequel l'échantillon est déposé. Puisque les verres, même dopés à forte concentration, ne présentent pas de cristallisation avec un refroidissement lent de 10°/min, la stabilité du verre semble être maintenue. Comme le ΔT est toujours aussi élevé que 230°C à une concentration de 2% mol., il est supposé que les ΔT des verres à 4% mol. ou plus devraient se maintenir au-dessus de 100°C malgré qu'il ne soit pas possible de les mesurer directement.

3.2.2 Indice de réfraction

Une mesure d'indice de réfraction pour chaque échantillon à cinq longueurs d'onde différentes est réalisée avec le coupleur de prisme utilisé précédemment. Tous les résultats sont présentés dans les graphiques de la figure 3.3a). L'incertitude sur la mesure est évaluée à 0.0005. À première vue et en laissant de côté les courbes des échantillons dopés à 8% mol. pour le moment, tout semble assez similaire. L'espace entre chaque ligne d'une concentration et celle qui la suit semble être similaire, peu importe l'atmosphère. Toutefois, en revenant à la concentration de 8% mol., le saut dans les valeurs sous l'atmosphère O_2N_2 apparaît beaucoup plus faible que les deux autres atmosphères. Pour mettre en évidence ces différences, chaque indice de réfraction à une longueur d'onde précise en fonction de l'addition de bismuth et de l'atmosphère est présenté dans cinq graphiques. Puisque les évolutions sont similaires, seulement celui à 532 nm est présenté dans ce chapitre à la figure 3.3b).

De 0% mol. à 4% mol., toutes les courbes se chevauchent incluant les incertitudes. Cela indique qu'il n'y a pas de changements d'indice importants dans la matrice du verre. En revanche, au-delà de 4% mol. de bismuth, la courbe de chaque atmosphère tend à suivre une direction différente. Pour H_2N_2, les échantillons subissent le plus faible changement dans l'indice de réfraction. Pour N_2, la courbe est légèrement plus prononcée que l'atmosphère précédente. Ce changement dans l'indice de réfraction laisse supposer qu'un changement dans la matrice a pu s'opérer. Lorsque la courbe pour la dernière atmosphère est observée, O_2N_2, un point semble plutôt à l'écart et il s'agit du verre dopé à 8% mol.

Pour l'instant, les changements dans l'indice de réfraction induits par l'atmosphère de synthèse peuvent signifier une modification structurelle dans la matrice vitreuse ou même un changement d'état d'oxydation du bismuth. Pour pousser la recherche plus loin, des analyses structurelles par spectroscopie Raman (voir section 3.3) et par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (voir

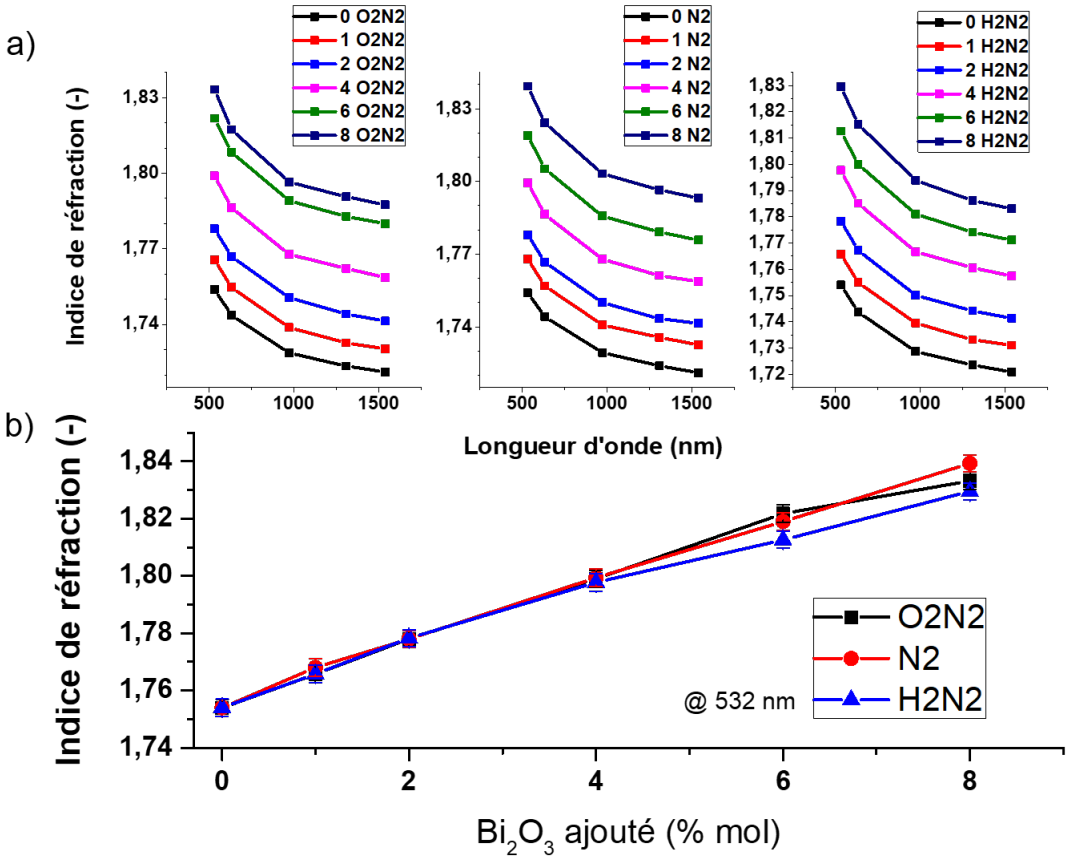


FIGURE 3.3 – a) Indices de réfraction selon le bismuth ajouté sous O_2N_2, N_2 et H_2N_2, de gauche à droite. b) Indices de réfraction à 532 nm des 18 échantillons de verre dopés au bismuth.

section 3.5) sont réalisés pour obtenir des informations sur la structure du verre et les états d'oxydation du bismuth dans les échantillons, respectivement.

3.2.3 Spectres d'absorption UV-VIS-NIR

Les spectres d'absorption des échantillons dopés sont présentés à la figure 3.4a. Toutes les courbes sont normalisées avec l'épaisseur de chaque échantillon respectif, qui varie de 4.6 mm à 5.0 mm.

Avec l'ajout du Bi, deux bandes d'absorption centrées à 460 nm (I) et 850 nm (II) peuvent être clairement observées et la forte absorption à 300 nm est attribuée à la coupure électronique [27, 43]. La première bande d'absorption est caractéristique d'une bande plasmonique des métaux. Elle est donc attribuable à la présence du bismuth sous forme métallique, par conséquent, avec un état d'oxydation de zéro (Bi^0). Ce sont probablement des nanoparticules de bismuth métallique qui se retrouvent dans le verre pour causer cette absorption. Ce phénomène est répertorié par d'autres auteurs [26, 40, 44].

La deuxième bande d'absorption à 850 nm est très subtile, mais apparaît plus évidente sous l'atmosphère O_2N_2. Sous la représentation actuelle des spectres de transmission, il peut être difficile de

vérifier si le dopage est constant d'une atmosphère à une autre. Un autre moyen de comprendre l'effet du bismuth dans le verre est de calculer la coupure électronique des échantillons, soit la bande interdite, E_g. Avec l'équation 3.2, la racine carrée de la multiplication entre la fréquence ν, l'atténuation α et la constante de Planck h est calculée pour trouver E_g. Les résultats se retrouvent dans le graphique 3.4b avec l'incertitude du calcul qui provient de celle de l'épaisseur de l'échantillon.

$$E_g = (\alpha h\nu)^{1/2} \tag{3.2}$$

Le graphique 3.4b illustre bien l'effet du bismuth dans la matrice de verre. Peu importe l'atmosphère de synthèse, il y a une diminution prononcée de la bande interdite dès un premier dopage avec le bismuth, puis une diminution plus faible et linéaire de E_g à mesure que la quantité de bismuth augmente. Il s'agit d'une information importante, car cela montre que le bismuth est probablement présent en même quantité dans le verre, mais comme les bandes d'absorption des spectres UV-VIS-NIR diffèrent, le bismuth peut se trouver dans des états d'oxydation différents d'une atmosphère à une autre.

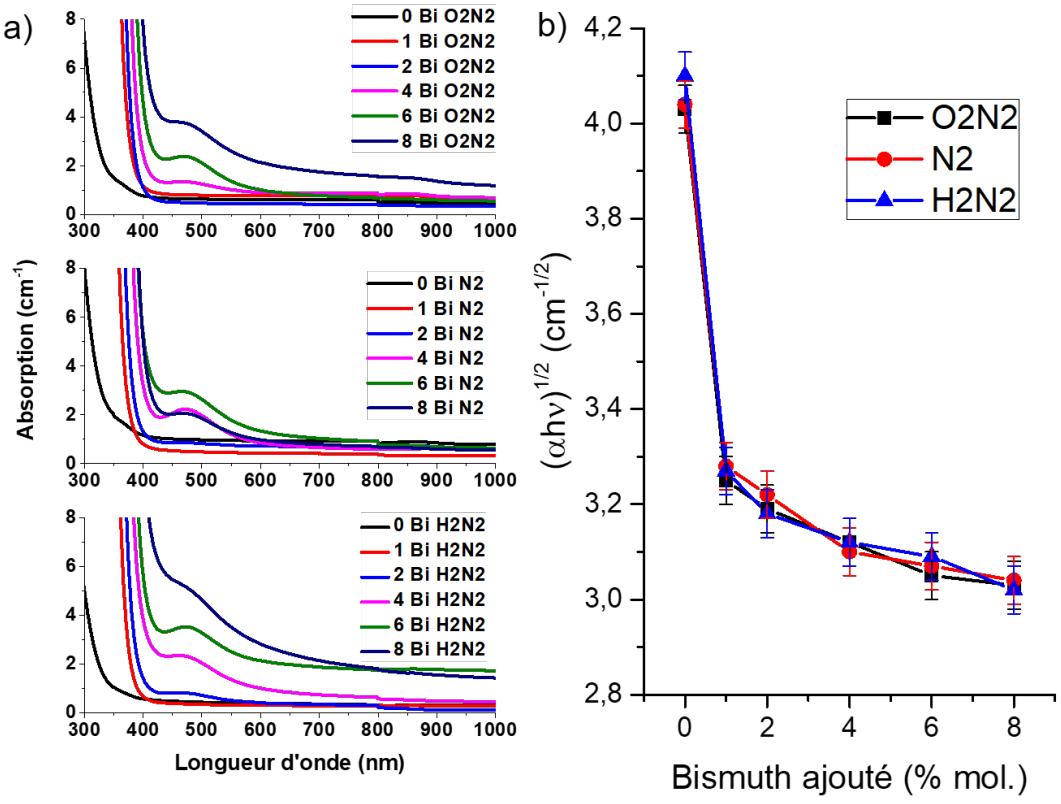


FIGURE 3.4 – a) Spectres d'absorption de verres 40Ge dopés à l'oxyde de bismuth sous l'atm. O_2N_2, N_2 et H_2N_2, de haut en bas. Deux bandes d'absorption sont visibles à 470 nm et à 850 nm avec l'ajout de bismuth. b) Bande interdite des échantillons en fonction de l'ajout de bismuth dans la matrice. L'atmosphère de synthèse n'a pas d'impact sur cette propriété.

3.3 Étude structurelle par spectroscopie Raman

Les spectres des échantillons sans bismuth et avec 8% mol. de Bi_2O_3 sont illustrés respectivement à la figure 3.5a) et 3.5c) pour faire ressortir les changements structurels. La déconvolution des spectres Raman est effectuée à l'aide de l'outil de déconvolution du logiciel Wire 4.1.

Tout d'abord, les spectres sont constitués de quatre bandes principales. Les deux premières se situent à 449 cm^{-1} et à 510 cm^{-1}. Elles représentent les étirements symétriques entre deux atomes de germanium et un atome d'oxygène (Ge-O-Ge) [45]. Le schéma 3.5b) indique la configuration des atomes dans le verre. Puisque les atomes de germanium et de gallium sont pratiquement de même masse, les modes de vibration seront très similaires. Ainsi, les décalages dans les spectres Raman sont presque identiques. Il n'est donc pas possible d'attribuer à 100% les bandes à 449 cm^{-1} et à 510 cm^{-1} uniquement au germanium ou au gallium. Il s'agit d'un mélange des deux structures. C'est pour cette raison qu'il est mentionné Ge-O-Ge et Ga-O-Ga au-dessus de la représentation de cette vibration.

Les deux autres bandes à 730 cm^{-1} et à 803 cm^{-1} sont associées à la vibration symétrique des tétraèdres de germanium ou de gallium, pour les mêmes raisons que précédemment, avec un oxygène non pontant (NBO) [46]. Ces tétraèdres GeO_4 ou GaO_4 sont aussi représentés dans le schéma 3.5b).

Deux petites bandes supplémentaires à 277 cm^{-1} et à 377 cm^{-1} représentent les modes de flexion des liaisons GeO_6, aussi représentées dans le schéma 3.5b) [47]. Dans ce cas-ci, le gallium ne présente pas cette vibration et elle peut donc être attribuée uniquement au germanium.

Avec l'ajout de bismuth, un changement s'opère dans les bandes Raman. Le pic central des liaisons Ge-O-Ge et Ga-O-Ga devient de plus en plus large au détriment du pic des oxygènes non pontant autour de 800 cm^{-1}. De plus, les deux bandes à 277 cm^{-1} et à 377 cm^{-1} disparaissent complètement. Pour un dopage de Bi $\geq$ 4% mol., une nouvelle bande apparaît à 140 cm^{-1} et l'attribution de cette bande est controversée. Les oscillations dans la région inférieure à 150 cm^{-1} sont reliées aux oscillations externes de l'atome de bismuth. Il est important de mentionner que les bandes qui se dressent entre 50 cm^{-1} et 200 cm^{-1} sont habituellement en lien avec les vibrations qui impliquent les mouvements de cations de Bi^{3+} ou du bismuth métallique [48, 49]. Aussi, une attribution théorique de cette bande indique que les vibrations pourraient impliquer principalement des métaux lourds [50]. Toutefois, certains auteurs attribuent une bande autour de 135 cm^{-1} à des polyèdres de BiO_6 et BiO_3 dans la matrice du verre [51].

La figure 3.5d) met en évidence l'évolution des pics liés aux oxygènes non pontants. L'aire de chaque pic est calculée à l'aide du logiciel Origin et est divisée par l'aire totale des pics. Comme les bandes à 140 cm^{-1}, à 277 cm^{-1} et à 377 cm^{-1} ne représentent qu'une faible portion des aires, elles ne sont pas considérées dans le calcul. Il y a donc une comparaison entre les pics des oxygènes pontants (BO) et non pontants (NBO). Comme ils représentent en tout 100%, seule une série est illustrée, l'autre étant son complément qui s'additionne pour obtenir 100%. Ainsi, les liens NBO diminuent avec l'ajout de bismuth. Par opposition, cela veut dire que les atomes d'oxygène sont de plus en plus liés dans

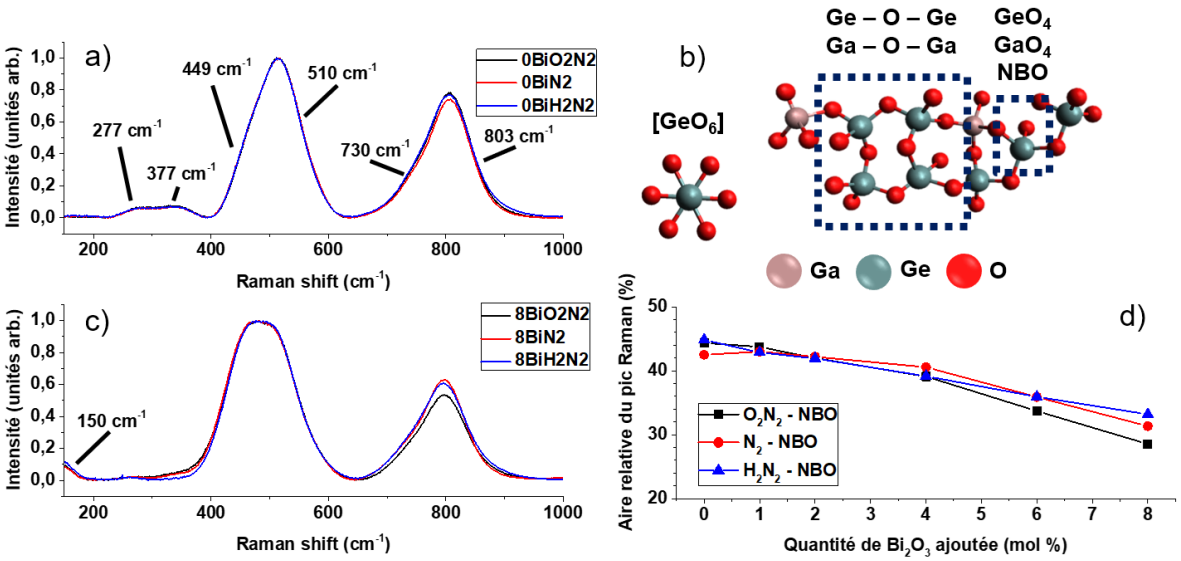


FIGURE 3.5 – a) Spectre Raman des échantillons sans ajout de bismuth. b) Représentation schématique des liaisons présentes dans le BGG selon l'analyse Raman. c) Spectre Raman des échantillons avec 8% mol. d'ajout de bismuth. d) Évolution des oxygènes non pontants dans les verres avec l'ajout de bismuth.

le réseau vitreux. C'est une tendance qui s'observe pour chaque atmosphère, mais comme la ligne de base peut engendrer des différences de quelques pourcentages dans ce calcul, les écarts entre les atmosphères sont trop faibles pour confirmer hors de tout doute que les NBO sont favorisés sous atmosphère H_2N_2 et défavorisés sous O_2 N_2.

3.4 Photoluminescence

La photoluminescence dans les échantillons du bismuth est l'aspect central du projet. Pour mesurer les spectres, le PMT-IR avec photodiode InGaAs de *Hamamatsu* est utilisé cette fois, car il couvre une plus grande région autour de la longueur centrale de luminescence du bismuth, soit 1300 nm. La taille de la fente après l'échantillon est réduite pour éviter d'endommager le détecteur. La source est fixée à 808 nm pour s'accorder avec la même longueur d'onde d'excitation du thulium. Pour un éventuel codopage, il est intéressant de connaître la réponse du bismuth à cette longueur d'onde.

Puisque les verres BGG ont été préparés à haute température (1500°C), le Bi_2O_3 peut facilement se décomposer pour former un état d'oxydation inférieur conformément aux récentes études. Par conséquent, l'origine la plus probable de la photoluminescence est causée par un niveau de valence faible d'ions de bismuth, comme le Bi^{3+}.

Par contre, la nature de la fluorescence demeure débattue. Tel que mentionné précédemment, il peut s'agir de l'état d'oxydation 3+, comme 1+ ou même 0. L'atmosphère de synthèse, si bien choisie, peut avoir un impact directement sur l'état d'oxydation d'un élément. Avec une atmosphère oxydante et deux réductrices, le but est de mettre en évidence un lien, s'il existe, entre un état d'oxydation en par-

ticulier et la nature de la photoluminescence du bismuth. La figure 3.6 représente une des propositions des diagrammes d'énergie des états d'oxydation du bismuth [1]. Il n'est toujours pas clair quel état d'oxydation génère la fluorescence autour de 1300 nm et cette image est présentée à titre indicatif.

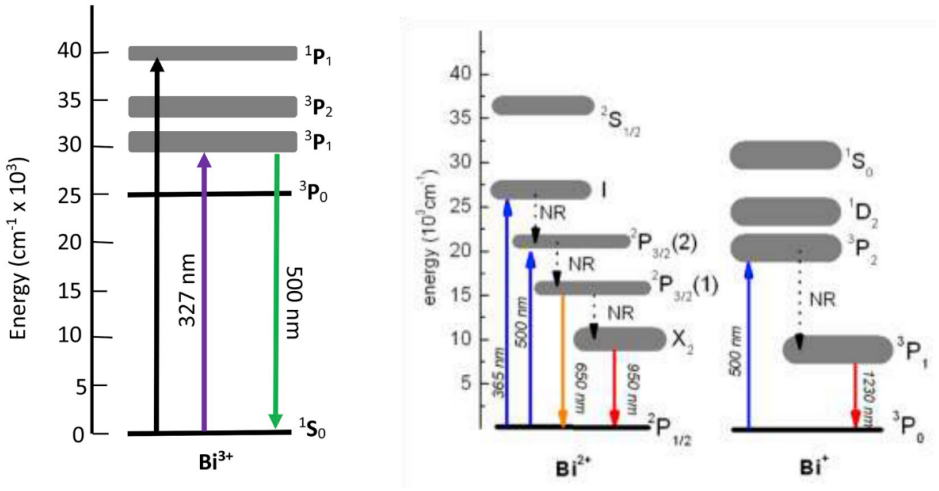


FIGURE 3.6 – Diagrammes des niveaux d'énergie suggérés du bismuth tiré de [1].

La figure 3.7 présente tous les résultats obtenus en lien avec la fluorescence du bismuth des verres dopés. En a), b) et c), l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde est illustrée, respectivement pour l'atmosphère O_2N_2, N_2 et H_2N_2. Il est évident de constater que l'intensité est maximale sous l'atmosphère oxydante, intermédiaire sous l'atmosphère un peu réductrice et minimum sous l'atmosphère très réductrice. Sachant que le bismuth se réduit de Bi^{3+} vers son état d'oxydation métallique Bi^0, il est possible de faire l'hypothèse que le bismuth métallique n'est pas responsable de la luminescence du bismuth dans l'infrarouge. En effet, l'atmosphère réductrice H_2N_2 favorise la réduction du bismuth, tandis que l'atmosphère O_2N_2 aide le bismuth à garder son état d'oxydation 3+. Si le Bi^0 était la cause du signal d'émission dans l'infrarouge, l'intensité aurait été maximale sous l'atmosphère H_2N_2 et minimale sous O_2N_2, mais c'est tout le contraire. Toutefois, il n'est pas encore possible de se prononcer sur la nature de l'état d'oxydation du bismuth dans le verre. Il est probable que la forme Bi^+ soit présente dans les échantillons et qu'il cause la luminescence. Chose certaine, le bismuth métallique est écarté de l'hypothèse.

En continuant à la figure 3.7d), l'intensité maximale du signal de photoluminescence y est dépeinte en fonction de l'ajout de bismuth pour chaque atmosphère. De cette façon, il est facile de suivre l'évolution qui atteint un maximum à 6% mol. de bismuth selon les trois atmosphères. Ce résultat montre qu'un comportement est similaire, c'est-à-dire que l'intensité augmente jusqu'à atteindre un sommet à 6% mol. avant de redescendre. Tout comme le thulium, une quantité trop importante de dopant nuit à la photoluminescence. Les évolutions se ressemblent, mais la différence est surtout dans l'amplitude du signal et l'impact de l'atmosphère est bien représenté. Il est à noter que l'apparition d'une bande à 1300 nm pour les verres sous O_2N_2 ne survient qu'à 4% mol. de bismuth comparativement à 2%

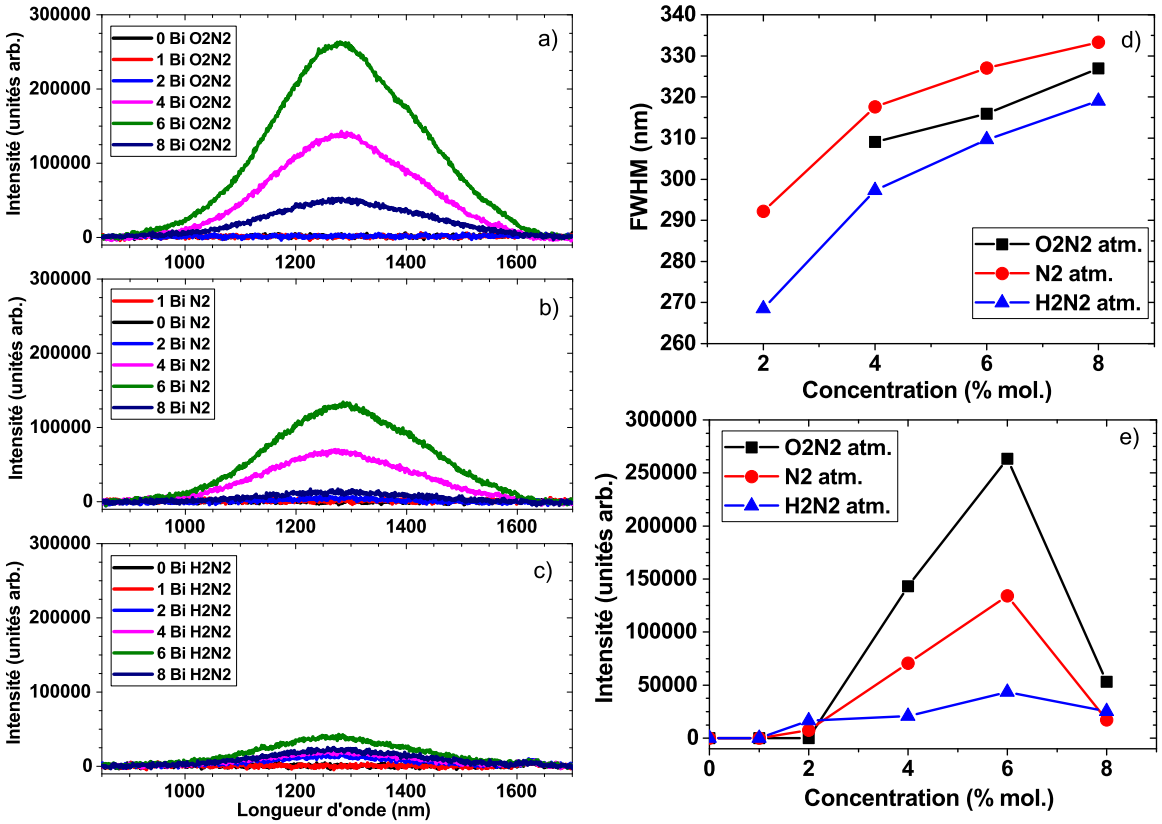


FIGURE 3.7 – a) Spectre de fluorescence des échantillons sous O_2N_2. b) Spectre de fluorescence des échantillons sous N_2. c) Spectre de fluorescence des échantillons sous H_2N_2. d) Mesures de la largeur à mi-hauteur de l'émission à 1300 nm. e) Évolution des maximums de fluorescence en fonction de la quantité de Bi ajoutée.

mol. pour les deux autres atmosphères. Puisque l'intensité du signal est très faible à 2% mol. avec les autres atmosphères, il est possible que celui généré sous O_2N_2 n'ait pas été visible par l'appareil. De tous les échantillons, il s'agit du verre 6 Bi O_2N_2 qui présente la meilleure intensité du signal.

La dernière partie de la figure 3.7, soit e), montre la largeur à mi-hauteur (FWHM) des bandes d'émission à 1300 nm. Comme le signal du verre 2 Bi O_2N_2 n'était pas visible, il n'y a pas de FWHM pour cet échantillon. Il est possible de constater une augmentation dans la largeur du pic avec l'ajout de bismuth. Déjà avec 4% mol. d'ajout et sous toutes les atmosphères, les FWHM sont presque toutes supérieures à 200 nm. Par exemple, une FHWM de 402 nm est atteinte dans un verre de germanate [25], de 230 nm dans un verre de borate [37] ou encore de 284 nm dans un verre de silice [52]. Pour le verre présentant la plus grande intensité de signal, la largeur à mi-hauteur est de 316 nm. Si un codopage efficace est réalisé avec le thulium par exemple, la largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence devrait être très vaste et offrir un avantage sérieux dans la tentative d'élargir au maximum une plage de photoluminescence.

Une question demeure ; quel état d'oxydation est responsable de la photoluminescence ? La réponse

à cette interrogation pourrait permettre d'optimiser les paramètres de synthèse pour favoriser un état d'oxydation en particulier et augmenter le signal de fluorescence. Les résultats présentés dans cette section peuvent indiquer qu'il s'agirait du Bi^{3+} ou du Bi^{+}.

Il est répertorié dans la littérature que la bande OH^{-} est à risque d'atténuer un signal de fluorescence [6, 53, 54]. Les spectres de transmission dans le proche et moyen infrarouge sont récupérés pour étudier la bande OH^{-} présente dans les échantillons. L'intensité maximale de chaque bande est illustrée au graphique 3.8. Il y a des similitudes entre chaque atmosphère. Avec l'ajout de bismuth, la bande des liens hydroxyle tend à diminuer un peu jusqu'à une concentration de bismuth de 2% mol. Ensuite, l'intensité de la bande varie peu même avec une quantité accrue de bismuth. Puisque l'intensité des OH^{-} est la plus faible sous O_2N_2, la quantité de ces liens se retrouve donc en moins grand nombre dans le verre. Ceci est en accord avec le caractère oxydant de cette atmosphère où la quantité importante d'oxygène permet de retirer une partie des liens hydroxyle du verre. Sous N_2, cet effet est peu possible sans la présence d'oxygène. Avec H_2N_2, une quantité supplémentaire d'hydrogène est ajoutée avec l'atmosphère et cause une augmentation des liens OH^{-} dans le verre. Avec les résultats de l'émission en fluorescence, l'impact des hydroxyles reste encore flou. Il en sera à nouveau question dans la section 3.5.

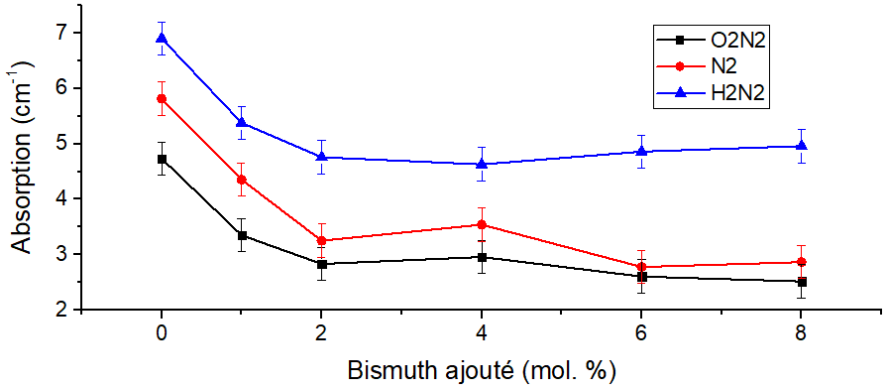


FIGURE 3.8 – Intensité maximale d'absorption des bandes OH^{-} dans les échantillons dopés au bismuth selon les trois atmosphères contrôlées.

3.5 Détermination des états d'oxydation par XPS

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X permet non seulement d'identifier les états d'oxydation des atomes présents dans un échantillon de verre, mais donne la possibilité de les quantifier.

Pour éviter de surcharger le texte avec 18 graphiques, un exemple de résultat d'XPS est présenté à la figure 3.9a). Il s'agit de l'échantillon 1 Bi O_2N_2 qui présente les caractéristiques des états d'oxydation. Deux paires de pics sont observables, une première avec un pic vers 157.2 eV et l'autre vers 159.4 eV. Cela correspond au niveau d'énergie $4f^{7/2}$ du bismuth où la bande à 157.2 eV représente le bismuth

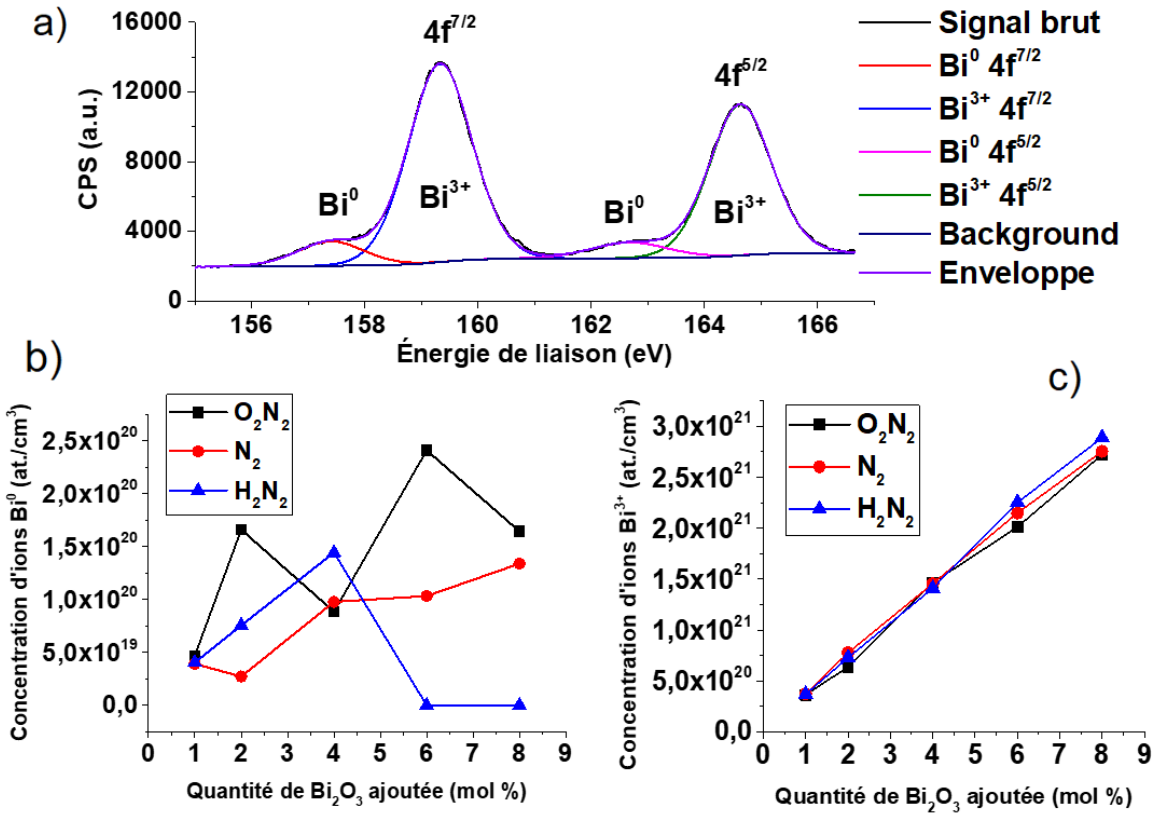


FIGURE 3.9 – a) Analyse XPS de l'échantillon 1 Bi O_2N_2. Les pics du Bi^0 et du Bi^{3+} sont visibles par paire par niveau d'énergie. b) Concentration de l'ion Bi^0 dans les verres. Il n'y a aucune relation ce qui confirme que le Bi^0 n'est pas la cause de la fluorescence. c) Concentration de l'ion Bi^{3+} dans les échantillons en fonction de la quantité de Bi ajoutée. La corrélation est linéaire et identique dans les trois atmosphères.

métallique et celle à 159.4 eV le bismuth 3+ [55]. L'autre paire contient un pic autour de 162.6 eV et le deuxième vers 164.7 eV. Dans ce cas-ci, il s'agit du niveau d'énergie $4f^{5/2}$ du bismuth et tout comme le niveau d'énergie précédent, la plus petite valeur de *binding energy* est attribuée au Bi^0 et l'autre au Bi^{3+}. Entre chaque pic du même état d'oxydation, la différence doit être d'environ 5.3 eV [56]. Il s'agit d'une confirmation de plus pour s'assurer que les mesures sont valides. Dans tous les 18 ensembles de données, cette condition est satisfaite. Les graphiques montrent aussi qu'aucun autre état d'oxydation n'est présent dans le verre. Il n'y a pas de Bi^{2+} ni de Bi^{+}.

Pour calculer la proportion d'un état d'oxydation, il suffit de diviser l'aire de son pic par la somme de la paire. Ceci est valide pour chaque paire de pics, alors les proportions calculées pour le niveau $4f^{7/2}$ doivent être similaires à celles du niveau $4f^{5/2}$. Encore ici, les résultats calculés concordent. Il est donc possible d'obtenir la concentration du Bi^0 et du Bi^{3+} pour chaque échantillon et tracer l'évolution.

La concentration d'ions par unité de volume peut être calculée à l'aide des informations suivantes. La concentration est le rapport du nombre d'atomes de bismuth dans un volume. Le nombre d'atomes

de bismuth est calculé par l'équation 3.3 où m_{Bi} est la masse du bismuth, M_{Bi} la masse molaire du bismuth et NA le nombre d'Avogadro.

$$\text{atomes de Bi} = \frac{m_{Bi}}{M_{Bi}} NA \tag{3.3}$$

La masse du bismuth peut être réécrite à partir de l'oxyde de bismuth comme l'équation 3.4 le propose, où m_{Bi2O3} est la masse de l'oxyde de bismuth et M_{Bi2O3} sa masse molaire.

$$m_{Bi} = \frac{m_{Bi2O3}}{M_{Bi2O3}} \cdot 2M_{Bi} \tag{3.4}$$

Le volume du verre peut être réexprimé simplement comme le rapport entre sa masse et sa densité, où m_{glass} est la masse du verre et ρ sa densité. Avec cette relation et celles des équations 3.3 et 3.4, il est possible de réécrire la concentration du bismuth dans le verre selon l'équation 3.5.

$$\text{Concentration du Bi} = \frac{2 \cdot \rho \cdot NA \cdot m_{Bi2O3}}{M_{Bi2O3} \cdot m_{glass}} \quad \left[\text{at./cm}^3\right] \tag{3.5}$$

Il est à noter que la masse et la masse molaire du bismuth ne sont plus nécessaires, mais uniquement celles de l'oxyde de bismuth. Comme l'XPS établit également les proportions dans lesquelles les états d'oxydation se retrouvent, il suffit de multiplier par les proportions pour obtenir individuellement la concentration d'un ion par unité de volume.

Les figures 3.9b) et c) présentent les concentrations de chaque état d'oxydation en fonction de la quantité de bismuth ajoutée. L'incertitude sur la mesure est de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à la concentration calculée et n'est pas représentée dans les résultats d'XPS. Il est évident qu'il n'existe aucune relation entre le bismuth métallique et l'ajout de bismuth dans le verre. En revanche, la concentration du Bi^{3+} augmente de manière linéaire et est presque identique en fonction des trois atmosphères. Par ces résultats, l'ion Bi^{3+} semble bel et bien le responsable de la photoluminescence.

Puisque l'ion Bi^{3+} apparaît être en relation avec la fluorescence, l'intensité maximale de la bande à 1300 nm est tracée en fonction de la concentration de l'ion au graphique 3.10. Ces relations suivent le même profil que le graphique 3.7d), mais cette fois, l'état d'oxydation est connu. En fonction de l'atmosphère, l'intensité maximale de fluorescence est différente. Il est possible que les liaisons OH^- puissent atténuer le signal. En effet, ces liaisons sont plus prononcées sous H_2N_2 et moins importantes sous O_2N_2. Il serait encore tout d'intérêt de réduire les liaisons hydroxyle pour vérifier si elles ont un impact direct sur l'intensité de fluorescence.

Puisque l'atmosphère optimale pour la fabrication des verres avec une luminescence accrue est O_2N_2, il devient moins contraignant de fabriquer des verres efficaces dopés au bismuth, car l'air sec, un gaz facile à obtenir, peut être utilisé.

3.6 Influence de la coulée sur les verres BGG dopés au bismuth

Une différence majeure entre la fabrication des verres au thulium et ceux étudiés dans ce chapitre est l'étape de la coulée. Pour obtenir un verre qui peut être mis sous forme de fibre, la manière simple,

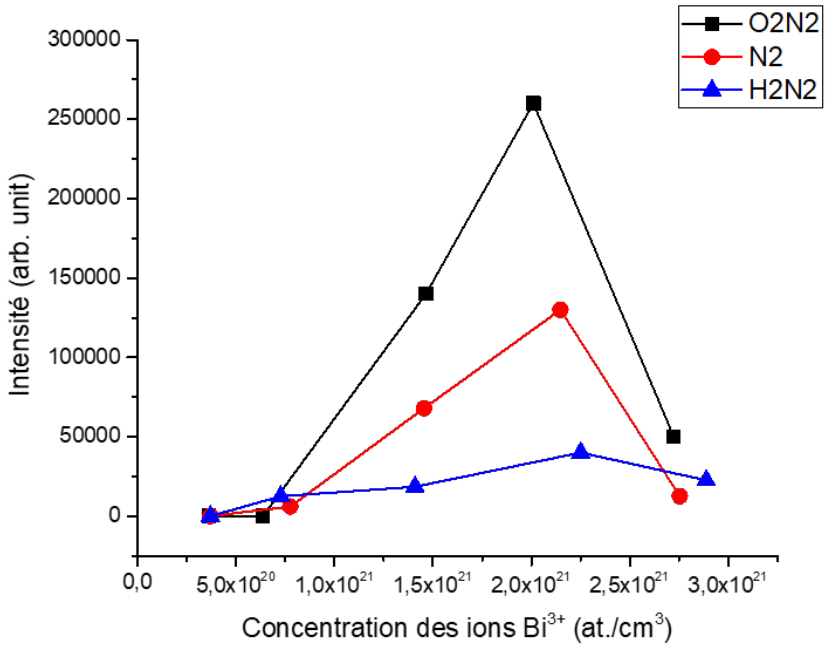


FIGURE 3.10 – Intensité de fluorescence en fonction de la concentration de l'ion Bi^{3+} dans les verres fabriqués sous atmosphère contrôlée. L'évolution est similaire, mais l'intensité varie en fonction de l'atmosphère.

rapide et peu coûteuse est de le couler dans un moule cylindrique pour obtenir un barreau. Ensuite, sa surface est polie pour réduire l'incidence de développer de la cristallisation ou des défauts de surface lors de l'étape de fibrage. La méthode complète est expliquée plus en détail au chapitre 4.4.

Pour pouvoir contrôler la forme du verre dopé au bismuth, il doit impérativement être coulé. Pour y arriver, tous les paramètres de synthèse doivent être passés en revue pour déterminer un nouveau protocole optimal tout en conservant les propriétés acquises lors des tests sous atmosphère. Le four à induction n'est pas pratique pour couler un verre, car il implique une manipulation dangereuse pour retirer un creuset élevé à 1500°C. C'est plutôt le four à moufle, comme pour les verres avec Tm qui est employé. L'objectif est aussi en quelque sorte de se rapprocher des mêmes paramètres de synthèse que la série de verres dopés au Tm, mais en gardant en tête la fluorescence du bismuth qui doit être conservée. Puisque les échantillons subissent une descente en température très brutale comparée à celle contrôlée de 10°/min du four à induction, il est normal d'observer des comportements différents. Cette variation dans la méthode de fabrication vient modifier la quantité de Bi ajoutée qui maximise le signal de fluorescence à une valeur de 0.75% mol. plutôt que 6% mol. Les échantillons sont présentés à la figure 3.11. Un changement de coloration important survient au-delà de 0.75% mol. qui est lié également à une chute brutale du signal de fluorescence. La raison de cette modification est encore inconnue. Il peut s'agir d'une précipitation du bismuth sous forme métallique qui inhibe l'entièreté de l'émission à 1300 nm.

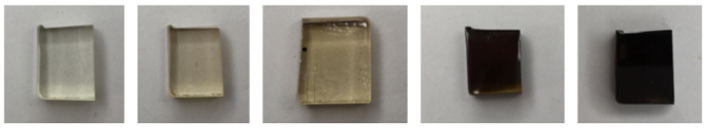


FIGURE 3.11 – Verres dopés au bismuth réalisés en four à moufle pour être coulés. Une coloration presque noire survient dès 1% mol. d'ajout de Bi_2O_3.

3.6.1 Influence de la température de recuit sur la fluorescence

Pour compléter la coulée du verre, il est versé dans un moule à la même température de recuit que la synthèse de départ, soit 670°C. Or, un test a été effectué par erreur à 650°C et le verre obtenu était nettement plus transparent. Les tests en luminescence ont révélé que l'intensité de fluorescence avait également changé. Pour tenter de vérifier l'impact de ce paramètre, la température de recuit a été variée de 600°C à 700°C, la température de transition vitreuse. De 600°C à 650°C, les verres sont pratiquement transparents et ne présentent pas de différence de couleur entre eux. L'image 3.12 illustre le changement de couleur qui s'opère de 650°C à 700°C. Il y a une nette coloration brune qui devient de plus en plus concentrée jusqu'à rendre le verre très foncé.



FIGURE 3.12 – Échantillons de verre dopés à 0.75% de Bi qui ont été recuits à des températures différentes. Une coloration brune apparaît à partir de 650°C et devient de plus en plus foncée jusqu'à 700°C.

L'intérêt de ce changement porte sur la fluorescence de ces nouveaux échantillons. L'impact de la température de recuit est présenté au graphique 3.13. Il y a une coupure prononcée dans l'intensité de fluorescence si la température est trop élevée. Un comportement similaire est observé par B. Xu [44] où le signal de photoluminescence du bismuth diminuait entre 670°C et 700°C. L'intensité reste peu modifiée entre 600°C et 650°C. Le pic maximal qui est atteint à 670°C confirme que les bonnes conditions ont été sélectionnées pour optimiser cette propriété recherchée dans le verre.

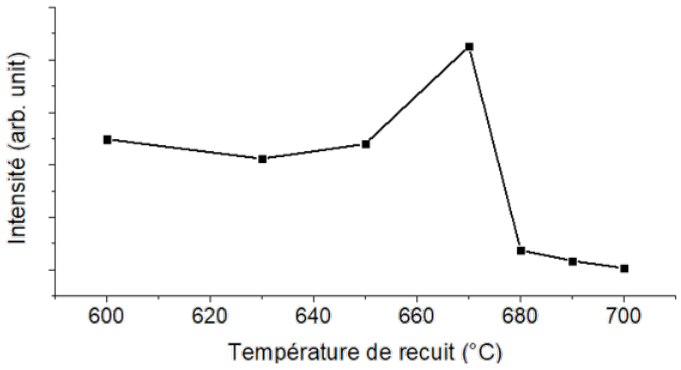


FIGURE 3.13 – Intensité de fluorescence en fonction de la température de recuit. Le maximum est atteint à 670°C et diminue drastiquement à plus haute température.

3.7 Conclusion partielle

En conclusion, il a été possible de fabriquer 18 échantillons de verre dopés à diverses concentrations de bismuth sous trois atmosphères de synthèse dans le but d'étudier le comportement de la fluorescence à 1300 nm. Les paramètres de synthèse ont été modifiés pour accommoder les nouvelles restrictions qu'entraîne l'ajout d'une atmosphère contrôlée. Les mesures optiques et thermiques ont été mesurées pour comprendre l'impact de l'ajout de bismuth dans la matrice de verre. Une analyse Raman a été réalisée pour étudier les changements structurels induits. Les spectres de luminescence ont été enregistrés afin de mettre en évidence une intensité accrue sous atmosphère oxydante en atteignant une FWHM de plus de 300 nm. Les états d'oxydation du bismuth dans le verre ont pu être observés par analyse XPS. Il a été confirmé que le Bi^{3+} semble bel et bien causer la fluorescence à large bande 1300 nm. La présence de liens OH^{-} pourrait expliquer les différences entre les intensités de luminescence qui sont plus faibles en atmosphère réductrice et plus élevée en atmosphère oxydante. La température de recuit est également un paramètre qui permet d'atténuer ou d'amplifier le signal de fluorescence si elle est bien choisie.

Chapitre 4

Verre BGG dopé au thulium

Jusqu'à présent, une nouvelle matrice de verre BGG a été explorée et adéquatement dopée avec le bismuth. Les premiers résultats montrent qu'il est possible d'obtenir une fluorescence à large bande dans l'infrarouge autour de 1300 nm.

Dans ce chapitre, les échantillons de BGG sont dopés avec de l'oxyde de thulium (Tm_2O_3) pour générer une fluorescence centrée vers 1900 nanomètres, comme répertorié à la figure 4.1. Le Tm_2O_3 est choisi, car pour plusieurs verres, cette photoluminescence survient à proximité de leur limite de transmission. Avec le BGG, il y a peu d'absorption jusqu'à au moins 2.8 μm et le signal ne sera pas atténué par la matrice de verre. De plus, il convient de tester la solubilité des ions de terres rares dans le BGG et le Tm a déjà été répertorié à quelques reprises avec de bons résultats. [8, 6, 9, 10] Toutefois, aucun article ne parle de la matrice 40 Ge développée durant ce projet. Les différentes sections traiteront de la méthode de fabrication, des mesures optiques et thermiques, ainsi que des mesures de photoluminescence. Par ailleurs, il est possible d'imaginer un codopage Bi-Tm pour lequel la bande fluorescente serait remarquablement large, comme suggéré dans l'étude [57], mais il convient d'abord d'étudier le comportement du thulium seul dans la matrice.

4.1 Préparation du verre

La première étape consiste à choisir la manière de doper le verre, soit en addition ou en substitution. Dans le cadre de cette étude systématique, l'étudiant se base sur un article de Wen, X. dont l'oxyde de thulium (Tm_2O_3) a été ajouté en substitution au Ga_2O_3. [8]

Contrairement au bismuth, le thulium est un élément moins capricieux. En conséquence, la méthode optimale de fabrication pour la matrice 40Ge est déjà connue (voir chapitre 2) ; il ne reste qu'à ajouter les quantités de Tm_2O_3 selon la composition suivante, adaptée de l'article [8].

$$40\ GeO_2\ -\ (20-x)\ Ga_2O_3\ -\ 40\ BaO\ -\ x\ Tm_2O_3 \tag{4.1}$$

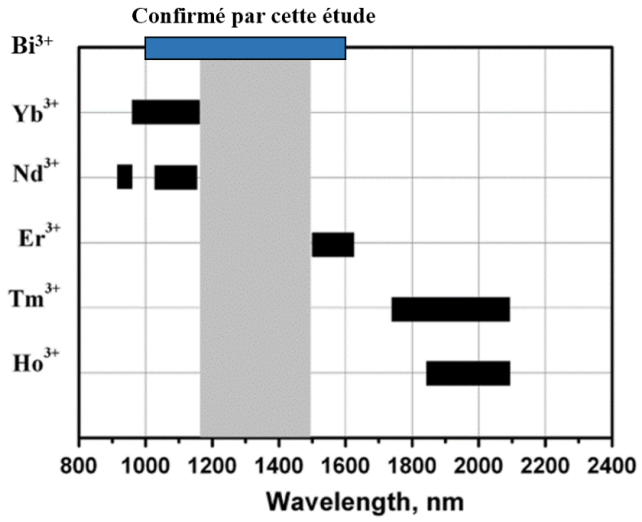


FIGURE 4.1 – Bandes de fluorescence dans l'infrarouge de lasers fibrés dopés aux terres rares. [2]

où $x = 0.2,\ 0.6,\ 1.0,\ 1.4,\ 1.8$ et 2.2 % mol. de Tm_2O_3. Pour rappeler les conditions de synthèse, les précurseurs sont mélangés puis placés dans un creuset de platine pur à 1500°C pendant 30 minutes. Le liquide en fusion est coulé dans un moule en acier inoxydable préalablement chauffé à 670°C. Le verre subit un recuit à 670°C pendant environ 4 heures avant d'être amené lentement à température pièce. Chaque échantillon est coupé et poli sur deux faces parallèles pour procéder aux mesures thermiques et optiques. Pour alléger l'écriture, la notation *XX* Tm, où *XX* représente la quantité de thulium ajoutée en % mol. Les six verres sont illustrés à la figure 4.2 avec la notation appropriée. Une légère coloration jaune clair survient avec l'ajout d'oxyde de thulium dans le verre.

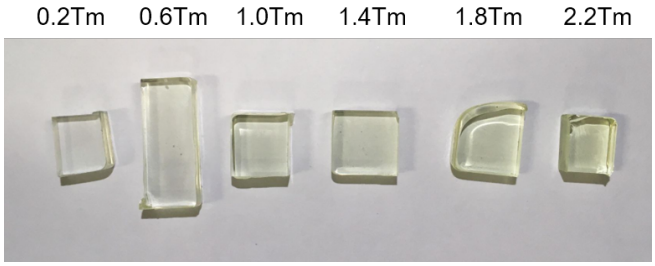


FIGURE 4.2 – Série de verres 40Ge dopés à l'oxyde de thulium pour caractérisation de la fluorescence.

4.2 Mesures optiques et thermiques

4.2.1 Températures caractéristiques

Pour établir la stabilité thermique du verre BGG dopé au Tm et connaître ses températures caractéristiques, des mesures de DSC sont prises sur chaque échantillon. Le tableau 4.1 recense toutes les mesures de T_g, de T_x ainsi que de ΔT qui ont pu être mesurées.

Nom	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)
0.2 Tm	702	915	213
0.6 Tm	707	912	205
1.0 Tm	709	910	201
1.4 Tm	717	- - -	- - -
1.8 Tm	722	- - -	- - -
2.2 Tm	720	- - -	- - -

TABLE 4.1 – Températures caractéristiques des verres 40Ge dopés au thulium.

Avec l'ajout du thulium, il apparaît évident que la température de transition vitreuse augmente passant de 702°C avec la quantité minimale à 720°C avec la quantité maximale. La T_x semble diminuer légèrement avec l'addition de la terre rare, mais des données sont manquantes pour une raison intrinsèque au verre. Plus il y a de thulium dans le verre et plus le pic de cristallisation diminue en intensité et augmente en largeur. Ce phénomène a pour conséquences de diminuer la T_x en décalant le point d'inflexion à une température plus faible et de complètement annuler le pic de cristallisation. Ce sont pour ces raisons que le facteur ΔT subit une légère diminution et qu'au-delà de 1.4% mol., la cristallisation est complètement absente des mesures de DSC.

Cette absence de pic vers 900°C est un bon signe pour la mise en forme de fibres optiques, car la cristallisation ne survient pas ou peu selon les conditions appliquées lors de la mesure de DSC. La composition du verre est suffisamment stable pour ne pas cristalliser lorsqu'elle subit une rampe de chauffage de 10°/min. Même avec la dernière quantité où le pic est toujours visible, soit pour l'échantillon 1Tm, le ΔT est encore supérieur à 200°C et dépasse largement le critère établi précédemment.

4.2.2 Indice de réfraction et densité

Cinq longueurs d'onde peuvent être utilisées, soit 532 nm, 633 nm, 972 nm, 1308 nm et 1538 nm. Pour chacune d'entre elles, l'alignement est corrigé pour que les faisceaux frappent le point de contact. Une mesure d'indice de réfraction est récoltée pour chaque longueur d'onde et pour chaque échantillon dopé au thulium. Les résultats sont présentés à la figure 4.3 en incluant le verre non dopé. L'incertitude sur la mesure est évaluée à 0.0005. Comme le thulium est un élément lourd, sa polarisabilité est élevée et vient donc sans surprise augmenter l'indice de réfraction. Plus la quantité de thulium est ajoutée et plus la valeur d'indice augmente pour passer de 1.7453 à 1.7550 à 633 nm.

Les densités sont reportées dans le tableau 4.2. La masse molaire du thulium est la plus élevée par rapport aux autres éléments présents dans le verre. Cela se reflète dans la densité qui augmente plus la quantité du Tm est importante.

4.2.3 Spectres d'absorption UV-VIS-NIR

Avant d'entamer les mesures de photoluminescence, il convient de prendre les spectres de transmission des échantillons pour choisir plus facilement une longueur d'onde d'excitation. Plus un pic d'ab-

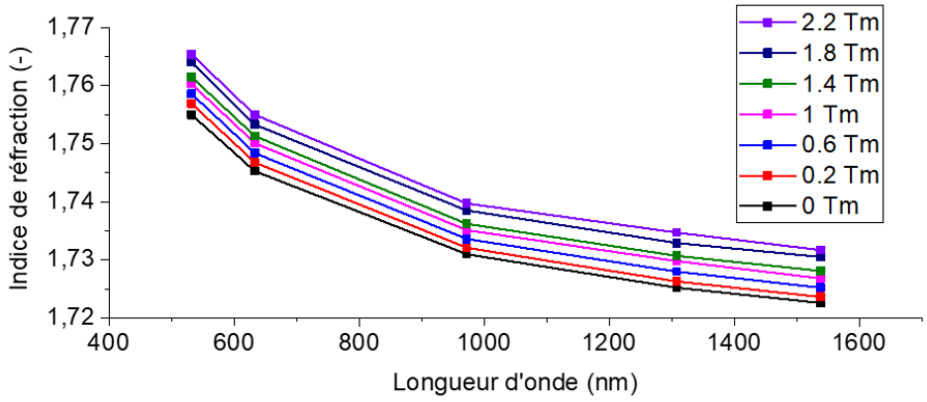


FIGURE 4.3 – Indices de réfraction de la série de verres 40Ge dopés à l'oxyde de thulium.

sorption est prononcé et plus le verre absorbe l'énergie incidente. Les spectres sont mesurés à l'aide du spectromètre Cary 5000 UV-VIS-NIR de *Agilent Technologies* et les courbes sont normalisées à l'aide de l'équation 2.3 en fonction des épaisseurs des échantillons qui varient entre 4.7 mm et 5.2 mm. Ils sont proposés à la figure 4.4a) où chaque pic d'absorption est associé au niveau d'énergie correspondant [58]. L'apparition des pics avec l'ajout de thulium est évidente et l'évolution des amplitudes est cohérente avec les quantités ajoutées. L'absorption minimale de la matrice vitreuse n'est pas modifiée avec l'ajout de thulium et demeure stable.

Nom	Densité (g/cm^3)
0.2 Tm	4.912
0.6 Tm	4.929
1.0 Tm	4.953
1.4 Tm	4.992
1.8 Tm	5.020
2.2 Tm	5.047

TABLE 4.2 – Densité des verres 40Ge dopés au thulium.

4.3 Photoluminescence

Avec toutes les caractéristiques pertinentes du verre en main, il est possible de débuter les mesures de photoluminescence. L'émission d'intérêt dans l'infrarouge se situe autour de 1800 nm. Elle survient lorsqu'un électron excité transite du niveau $^3F_4$ vers le niveau $^3H_6$. D'après le diagramme d'énergie du thulium à la figure 4.4b), en excitant à 800 nm, un électron et amené de l'état fondamental au niveau $^3H_4$. De là, il peut relaxer jusqu'au niveau $^3F_4$ en émettant une longueur d'onde autour de 1470 nm. Étant maintenant au niveau $^3F_4$, cet électron pourra générer le signal de fluorescence à 1800 nm [8].

En examinant la figure 4.4a), une absorption prononcée survient à 808 nm et est d'intérêt pour générer la fluorescence recherchée. Pour une émission autour de 1800 nm, c'est le détecteur CCD *Symphony II*

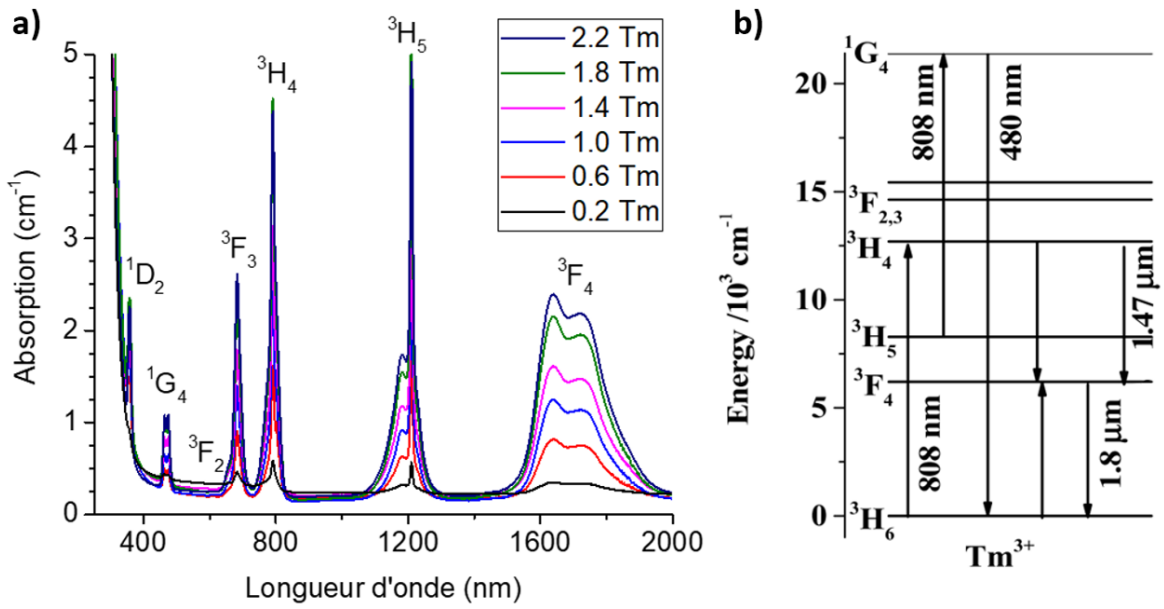


FIGURE 4.4 – a) Spectres d'absorption de la série de verres 40Ge dopés à l'oxyde de thulium. Chaque pic d'absorption est identifié au bon niveau d'énergie. b) Diagramme d'énergie du thulium tiré de [3]. L'émission à 1800 nm survient lors de la transition du niveau $^3F_4$ vers le niveau $^3H_6$.

qui sera utilisé. Comme ce détecteur est employé, la fente située après l'échantillon est complètement ouverte pour maximiser l'intensité et celle à l'avant est réduite pour obtenir une bonne résolution, mais en gardant une intensité suffisante.

Il est possible d'observer les spectres de fluorescence des échantillons à la figure 4.5. Avec l'ajout de thulium, l'intensité de fluorescence augmente graduellement pour atteindre un maximum lorsque 1% mol. de Tm_2O_3 est ajouté. Par la suite, un dopage plus important avec la terre rare cause une atténuation dans la bande de fluorescence. Une trop grande quantité de thulium peut engendrer de la relaxation croisée, ce qui fait baisser l'intensité du signal autour de 1800 nm. [8, 58, 59]. Une faible transition autour de 1470 nm est observable par la transition de $^3H_4$ à $^3F_4$. La largeur à mi-hauteur est de 241 nm pour le verre dopé à 1% mol. de Tm_2O_3. Cette mesure est importante si le but est d'élargir la plage de fluorescence du verre pour couvrir une plus grande région dans l'infrarouge. Il est à noter que les discontinuités dans les spectres autour de 1650 nm, 1725 nm, 1950 nm et 2000 nm sont causées par le mouvement du réseau de diffraction qui ne couvre que section par section. Ce déplacement durant la mesure peut entraîner de légers décalages aux extrémités des plages couvertes.

En conclusion, l'ajout d'oxyde de thulium dans une matrice non explorée de BGG a été étudié. Les effets de cet ajout sur les propriétés optiques et thermiques ont été mesurés. La température de transition vitreuse, l'indice de réfraction et la densité tendent à augmenter avec l'ajout du Tm_2O_3. La température de cristallisation et du même coup le ΔT diminuent légèrement avec cet ajout. Cependant, la T_x disparaît selon les conditions d'analyse ce qui indique que le verre reste thermiquement stable. Les mesures de fluorescence révèlent que l'intensité maximale atteint un sommet à 1% mol. de

Tm_2O_3 avec une largeur à mi-hauteur de 241 nm. Toutes ces informations recueillies viennent étoffer la littérature scientifique et démontrent le potentiel de ce verre dans des applications dans l'infrarouge.

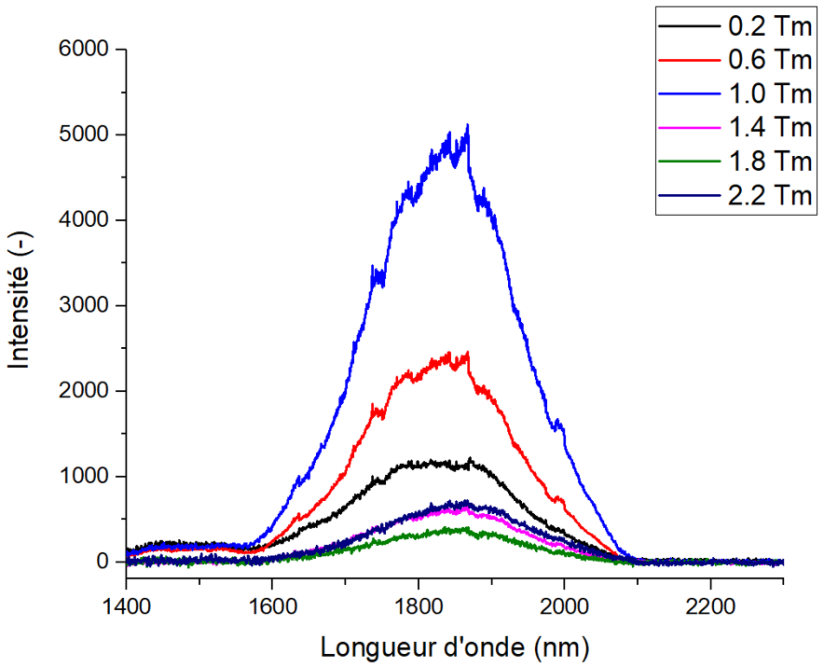


FIGURE 4.5 – Spectres d'émission des verres dopés au thulium. L'intensité de fluorescence atteint un maximum à 1% mol. avant de diminuer.

4.4 Fabrication de fibre optique à partir des verres 40 BaO - 20 GaO_2 - 40 Ge_2O_3 dopés au thulium

Les amplificateurs optiques nécessitent des composants fibrés qui pourraient être réalisés en BGG s'il est suffisamment maîtrisé. Comme montré plus tôt, les travaux réalisés supposent que le verre 40Ge est un bon candidat pour ce type d'applications. Les verres germanates à base de Tm ont été étudiés par plusieurs auteurs qui ont étudié leur potentiel pour une grande variété d'applications dans le domaine de la photonique comme décrit dans l'introduction de ce mémoire. Par exemple, une fibre optique de BGG dopée au thulium a été préparée [10].

Dans la section 4.3, il a été rapporté que le verre 1.0 Tm présente une photoluminescence de 1600 nm à 2100 nm (centrée à 1800 nm) en raison des ions Tm^{3+}. Par conséquent, l'intérêt est grand pour les matériaux photoniques actifs dopés au bismuth et aux terres rares, particulièrement avec le Tm^{3+}, car ils pourraient couvrir une fenêtre de transmission plus large, allant de 1000 nm à 2000 nm. Dans cette section, une fibre BGG dopée au thulium a été fabriquée avec succès pour démontrer le potentiel de la composition 40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO a être mise sous forme de fibre.

De nombreux procédés de fabrication de fibres optiques existent et sont bien connus des chercheurs. Parmi eux, le procédé du *modified chemical vapor deposition* ou MCVD produit des fibres de très

hautes performances, mais c'est un procédé qui peut être dispendieux, car les dépositions sont lentes. Par ailleurs, la production des verres BGG par MCVD ne serait pas possible au sein du COPL, car il serait nécessaire d'utiliser le Ba, Ge et Ga sous forme gazeuse, ce qui s'avère très difficile.

Une autre méthode comme le dépôt chimique assisté par plasma présente des vitesses de fabrication élevées, mais ne permet pas de fabriquer des verres fortement dopés. Pour ces raisons, la méthode *fusion-trempe* reste employée pour la fabrication de préforme.

Pour la fabrication d'une fibre optique, trois étapes sont nécessaires, soit la fabrication de la préforme, le polissage de la surface et la mise sous forme de fibre.

Le procédé de production de verre destiné à l'élaboration de préformes pour la fibre optique consiste à couler le verre dans un moule cylindrique pour obtenir la forme désirée et obtenir un barreau de verre. Puisque ce barreau doit avoir une longueur supérieure à 6 cm, une plus grande quantité de verre doit être préparée. Dans ce cas-ci, une quantité de 40 g au lieu de 10 g est pesée pour atteindre la longueur désirée. Il est à noter qu'au début des essais, le creuset utilisé était un alliage platine-or 95 :5. Il n'y avait pas de différence à vue d'oeil sur les verres obtenus, mais lors des étapes de fibrage, une coloration violette est apparue (voir figure 2.2b). Un creuset en platine pur est alors utilisé pour le reste des expériences pour éviter une contamination par l'or.

Pour obtenir un barreau de verre, un moule cylindrique creux en acier inoxydable de 1 cm de diamètre et de 10 cm de longueur est employé. Ce moule est poli pour réduire la rugosité de sa surface et sa température est légèrement diminuée. Ces deux paramètres empêchent la préforme de coller au moule. Lorsque le liquide en fusion est versé dans le cylindrique, une importante rugosité permettra au verre de se fixer aux parois. De plus, le liquide en fusion augmente localement la température du moule et ce chauffage peut nuire au recuit du verre. Dans plusieurs situations, le verre reste collé au moule et il est impossible de le récupérer sans le casser. En abaissant la température du moule, il est possible d'annuler cet effet. Des barreaux de verre d'au moins 8 cm, comme montré en exemple à la figure 4.6 ont pu être fabriqués et peuvent passer à la deuxième étape de l'élaboration d'une préforme, soit le polissage.

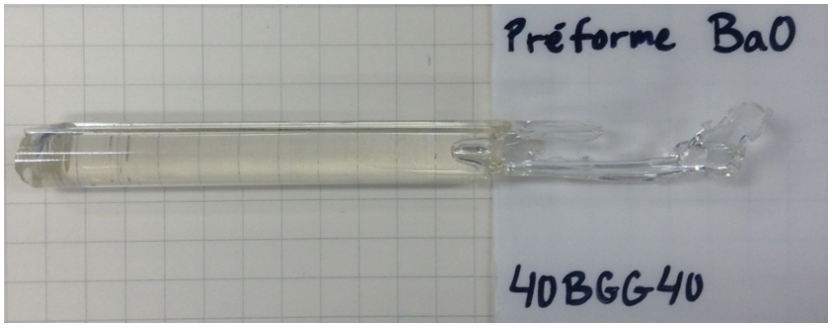


FIGURE 4.6 – Barreau de verre BGG obtenu pour la fabrication de fibre optique.

Le polissage de la préforme vise à réduire les défauts de surface. Ces défauts provoquent deux com-

portements indésirables dans la fibre. Premièrement, un point de nucléation peut prendre naissance dans un défaut et générer une cristallisation surfacique ou volumique dans la fibre. Deuxièmement, ces défauts diminuent significativement les propriétés mécaniques de la fibre et la rendent plus fragile.

Pour polir le verre, la préforme est fixée entre deux supports qui sont rattachés à un bras rotatif. Des bandes de papier abrasif de 400 à 1200 grit sont tendues sous le verre à l'aide d'un système de pinces adéquat. La préforme vient s'appuyer sur ces papiers et tourne sur elle-même en étant à la fois déplacée de droite à gauche et d'avant vers l'arrière pour utiliser toute la surface possible et éviter de rester au même endroit sur le papier abrasif. Un mince filet d'eau nettoie la préforme des impuretés. Pour réduire davantage les défauts de surface, le polissage peut être poursuivi avec une solution contenant des particules en suspension, mais cette dernière réagissait avec la préforme. Éventuellement, pour obtenir une fibre de meilleure qualité, le procédé de polissage doit être optimisé. La vitesse de rotation et le nombre de rotations sont les deux principaux paramètres à contrôler. Le procédé de polissage est optimisé avec quelques échantillons où la vitesse est ajustée à 350 tours par minute pour un nombre de rotations de 50 000 par étape de polissage. La préforme dont les défauts de surface ont été retirés peut être désormais fibrée.

Les fibres optiques sont généralement étirées thermiquement à partir de la préforme dans une tour d'étirage des fibres, tel que représenté dans la figure 4.7, connue sous le nom d'approche *préforme-fibre*.

Le barreau de verre poli est placé dans un four à haute température au sommet de la tour de fibrage. L'enceinte chauffée a une ouverture à son extrémité inférieure qui permet de s'ouvrir au besoin pour laisser sortir le verre. Au-delà de T_g, ici de 709°C pour le verre dopé à 1% mol. de Tm_2O_3, mais en dessous de T_x, ici à 910°C, le verre devient suffisamment visqueux pour former une goutte qui sera entraînée vers le bas par gravité. Cette goutte produit une queue derrière elle qui rétrécit de plus en plus jusqu'à former un mince fil. En contrôlant la vitesse à laquelle cette queue se forme, le diamètre de la fibre est ajustable. Lorsque la préforme est constituée d'un seul matériau, la viscosité à la température d'étirage dicte les paramètres de fabrication, comme la vitesse d'étirage. Avec une vitesse plus élevée, le diamètre de la fibre obtenu diminue. En sélectionnant la bonne vitesse d'étirage, les barreaux initiaux de 1 cm de diamètre rétrécissent pour atteindre le diamètre visé de 250 μm, car il s'agit d'une dimension standard en fibre optique.

Il est possible et souvent souhaitable d'ajouter un revêtement d'acrylique lors du fibrage pour ajouter une protection mécanique. Au bas de la tour, la solution liquide d'acrylique permet d'enduire la fibre et une lampe UV fige la couche à la surface de la fibre. Sachant qu'un futur projet de doctorat aurait pour but de développer la fibre, quelques tests seulement ont été réalisés avec des préformes de BGG. La fibre optique est enroulée sur un tambour placé au bas de la tour dont sa vitesse de rotation doit correspondre à la vitesse d'étirage pour éviter de sectionner la fibre.

La figure 4.8a) présente la fibre obtenue. Le diamètre mesuré est bel et bien de 250 μm. À sa surface, il y a de petits défauts qui semblent être d'origine cristalline. Comme le polissage de la préforme n'est



FIGURE 4.7 – Tour à fibre utilisée pour les barreaux de verre BGG au COPL.

pas optimal, il est possible que des sites propices à la cristallisation subsistent. Une confirmation par spectroscopie de rayons X permettra d'identifier ces imperfections. Le verre demeure tout de même transparent et indique qu'il répond bien aux étapes de fibrage, contrairement à une étude similaire ([11]) dont aucune fibre transparente n'a pu être fabriquée.

Pour le moment, il ne s'agit que de tests préliminaires sans gaine et sans coeur. Des essais sont réalisés avec 1% mol. de Tm_2O_3, car l'intensité de fluorescence était maximale dans l'échantillon avec cette quantité. Il a été possible de récupérer une longueur de 46 cm de fibre pour procéder à une mesure de transmission par *cut-back*.

4.4.1 Spectre d'absorption de la fibre optique BGG dopée au Tm mesuré par *Cut-back*

L'atténuation (pertes) de la fibre est une propriété optique importante de la fibre, en particulier pour les fibres dopées aux terres rares. Les mesures des pertes ont été réalisées par la méthode de *cut-back*. Cette méthode consiste à comparer la puissance optique transmise à travers un long morceau de fibre à la puissance transmise à travers un morceau beaucoup plus court. La méthode *cut-back* nécessite

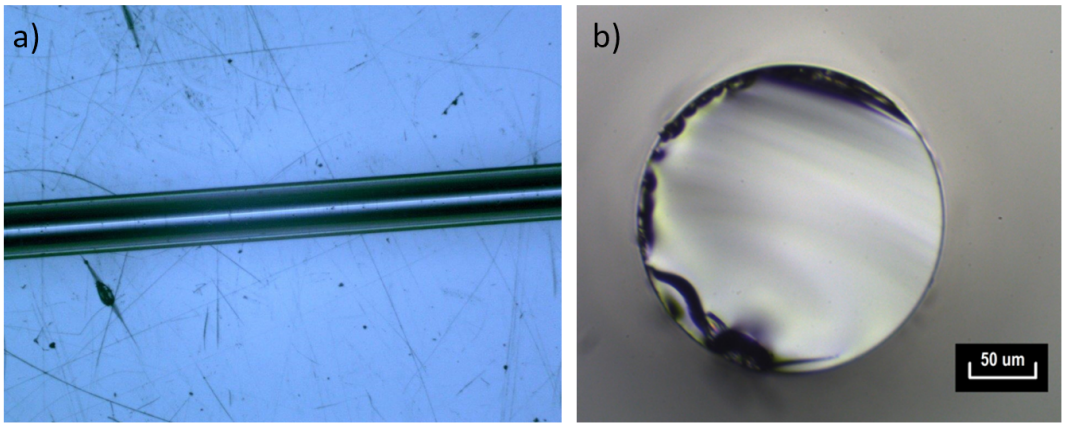


FIGURE 4.8 – a) Fibre optique de la matrice vitreuse BGG vue au microscope. b) Vue en coupe d'une fibre de BGG dopée au thulium. La surface semble présenter une forme de cristallisation.

qu'une fibre d'essai de longueur L soit coupée à une longueur de 2 m.

Puisque la longueur recueillie n'est que de 46 cm pour la fibre dopée au thulium, la méthode est légèrement modifiée. Une longue fibre de silice est utilisée pour la première mesure. Elle est ensuite coupée et fusionnée à la fibre de BGG. De cette manière, il est possible de récupérer le spectre des pertes de la fibre de BGG.

La figure 4.9 présente les pertes mesurées pour l'échantillon de 46 cm de fibre. Il est possible de remarquer deux bandes d'absorption de 1100 nm à 1300 nm, puis de 1500 nm à 1900 nm. En comparant avec les spectres du graphique 4.4, ces deux bandes proviennent du thulium. À 1300 nm, il n'y a pas de bande indésirable, signe que la présence de liens OH^- dans le verre ne modifie pas les pertes à cette longueur d'onde. Ce test confirme que le dopage de thulium dans la nouvelle matrice de verre pour obtenir une fibre a été réussi.

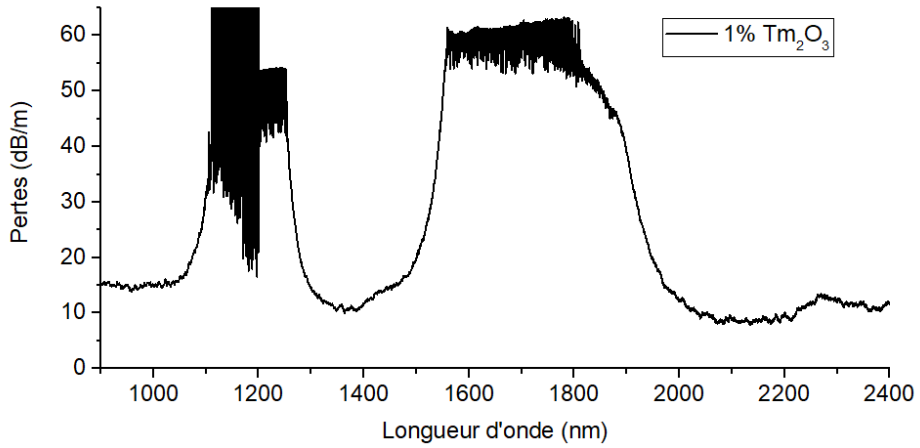


FIGURE 4.9 – Spectre d'atténuation d'un échantillon de 46 cm non gainé de BGG dopé à 1% mol. de Tm_2O_3.

L'atténuation minimale se situe près de 10 dB/m tandis que des pertes de 5 dB/m ont déjà été répertoriées dans une fibre de BGG [10]. Ces différences peuvent être expliquées par la longueur de la fibre qui est très courte. Puisque la fibre est non gainée, le signal lumineux quitte plus facilement la fibre. La présence de défauts de surface est propice aux pertes de signal comme le montre la figure 4.8b). La clive de la fibre n'était pas à angle droit, mais comme la longueur totale ne permet pas de la refaire, des pertes aux interfaces sont ajoutées.

Conclusion

Ce projet de maîtrise a eu comme but d'obtenir des verres germanates transparents dans la région mid-IR. Particulièrement, le système vitreux BGG a été étudié et les conditions de synthèse (température et temps de fusion, taux de refroidissement et condition de recuit) ont été optimisées pour obtenir un verre d'une stabilité thermique de 239°C et transparent jusqu'à 6 μm. Le refroidissement du verre à 1°C/min est une méthode adéquate pour retirer les stries présentes dans le verre BGG. Par contre, les bandes OH^- ont été observées et peuvent atténuer la transmission dans l'infrarouge. Trois méthodes de purification ont été utilisées et la substitution du BaO par le BaF_2 s'avère être la plus efficace, car la valeur de α_{OH^-} atteint 0.15 cm^{-1}.

Un dopage systématique par le bismuth de la composition 40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO de 0% mol. $\leq$ Bi $\leq$ 8% mol. a été réalisé sur plusieurs échantillons de BGG sous trois différentes atmosphères. L'influence de l'atmosphère de synthèse sur la fluorescence du bismuth dans le proche infrarouge a été étudiée. L'atmosphère oxydante O_2N_2 et les deux atmosphères réductrices N_2 et H_2N_2 sont employées durant la fabrication des verres. Les résultats montrent que l'environnement oxydant, avec O_2N_2, favorise la génération de la fluorescence à 1300 nanomètres. Une fois dopés à 6% mol. de Bi, tous les échantillons présentent une intensité de photoluminescence maximale selon leur propre atmosphère. Pour cette même quantité de bismuth, le signal est respectivement 2 et 6 fois plus élevé sous atmosphère oxydante que sous N_2 ou H_2N_2 allant de 1000 nm à 1600 nm. Les résultats de la spectroscopie Raman soulignent que l'ajout du bismuth vient dépolymériser le réseau et augmente la quantité d'oxygènes non pontants. L'XPS a montré que les états d'oxydation Bi^{3+} et Bi^0 sont présents dans les verres. De plus, la corrélation entre l'intensité de photoluminescence et des espèces de Bi montre que le Bi^{3+} agit comme centre actif pour l'émission dans le proche infrarouge.

Un dopage systématique par le thulium de 0.2% mol. $\leq$ Tm $\leq$ 2.2% mol. a été réalisé sur plusieurs échantillons de BGG. Basé sur les résultats de la fluorescence, la quantité optimale à ajouter est de 1% mol. de Tm_2O_3 pour laquelle une émission à 1.8 μm a été observée. Un dopage plus important mène à une atténuation du signal. La longueur d'onde du pic de photoluminescence se situe à 1830 nanomètres avec une largeur à mi-hauteur de 241 nanomètres. La transition électronique $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ est responsable de cette fluorescence. La stabilité du verre reste suffisamment importante pour que le verre ne se cristallise pas.

La matrice de verre 40 GeO_2 - 20 Ga_2O_3 - 40 BaO a été fibrée avec des résultats encourageants. Aussi,

une fibre optique BGG dopée Tm a été fabriquée et les bandes d'absorption ont été observables dans le spectre d'atténuation de la fibre. Le projet est loin d'être terminé et il reste encore de nombreuses pistes à explorer qui ne manqueront pas de susciter l'intérêt de chercheurs et à terme de répondre à un besoin d'outils de haute technologie avec de larges bandes de fluorescence.

Perspectives et travaux futurs

Dans l'étude réalisée dans ce mémoire, il a été possible de répondre à de nombreuses questions concernant la préparation et l'étude d'un verre BGG. Il reste encore de nombreux questionnements qui peuvent encore être adressés. Pour élargir la plage de fluorescence, le codopage est envisagé entre le bismuth et le thulium pour tenter de couvrir de 1000 nm jusqu'à 2100 nm. L'erbium est également une terre rare d'intérêt, car elle génère un signal de luminescence autour de 1550 nm. Codopée avec le bismuth, le thulium ou même les deux, cette terre rare serait un atout, car ces verres seraient très utiles comme amplificateurs optiques, comme lasers fibrés ou même comme sources accordables où certaines longueurs d'onde demeurent difficiles à atteindre. Il reste donc de nombreuses options pour tenter d'élargir la bande de fluorescence du verre BGG. Comme il a une excellente stabilité thermique et qu'il répond bien au dopage, même avec un élément capricieux, son potentiel n'attend qu'à être exploité.

Comme il a été mention que les bandes OH^- pouvaient atténuer le signal de fluorescence, la purification des verres demeure un enjeu important. À l'aide des méthodes de purification développées par Boivin [60], la transmission du BGG pourrait être améliorée.

Pour garnir davantage les propriétés du BGG, les mesures de temps de vie peuvent être effectuées pour connaître le temps nécessaire au bismuth ou au thulium pour revenir à leur état fondamental.

La recherche sur le bismuth dans le verre BGG est loin d'être terminée et pourrait se poursuivre avec des études plus poussées sur les états d'oxydation et les types de liaisons présentes dans le verre BGG. Ces données permettraient de connaître des informations physiques, chimiques, électroniques et surtout structurelles sur les molécules présentes dans le verre. Ces mesures pourraient sans doute apporter un niveau de détail important pour comprendre et contrôler le comportement du bismuth dans cette matrice.

Le développement de fibre pour cette composition n'en est qu'à ses débuts. Comme les conditions de fabrication de la fibre sont déjà connues, la prochaine étape consiste à produire une première préforme coeur-gaine faite entièrement de BGG. Pour y arriver, la méthode de coulée serait adaptée avec un four en rotation. Le verre qui forme la gaine est coulé dans ce moule qui tourne de manière à créer un cylindre de verre creux et subit un premier recuit. Le verre qui forme le coeur est ensuite versé au centre du cylindre de verre pour le remplir. L'ensemble subit un deuxième recuit et est démoulé pour finalement obtenir une préforme coeur-gaine prête à être étirée. L'avantage de cette méthode est sa rapidité de fabrication.

En conclusion, ce projet de maîtrise a pu explorer plusieurs aspects de la fabrication et l'optimisation de la matrice vitreuse BGG. Le dopage au thulium et au bismuth qui constitue une nouvelle composition peu explorée représente un ajout à la littérature scientifique et permettra de participer au développement possible d'une nouvelle matrice vitreuse. La région mid-IR pourra certainement être utilisée avec ces verres dans les systèmes de télécommunications optiques, car les plages élargies de fluorescences dans l'infrarouge sont importants pour la création d'amplificateurs optique et de lasers fibrés.

Bibliographie

[1] H.C. Swart and R.E. Kroon. (INVITED) Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials. *Optical Materials : X*, 2(June) :100025, 2019.

[2] Evgeny M Dianov. Amplification in Extended Transmission Bands Using Bismuth-Doped Optical Fibers. *Journal of Lightwave Technology*, 31(4) :681–688, 2013.

[3] Ruijie Cao, Yu Lu, Ying Tian, Feifei Huang, Shiqing Xu, and Junjie Zhang. Spectroscopy of thulium and holmium co-doped silicate glasses. *Optical Materials Express*, 6(7) :2252, 2016.

[4] Paige L Higby, Celia I Merzbacher, Ishwar D Aggarwal, and E Joseph Friebele. Gallogermanate Glasses As Near IR Optical Waveguides. *MRS Proceedings*, 244 :115, 1991.

[5] P.L. Higby and I.D. Aggarwal. Properties of barium gallium germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 163(3) :303–308, 1993.

[6] Jintai Fan, Bin Tang, Dong Wu, Youyu Fan, Rihong Li, Jiacheng Li, Danping Chen, Laurent Calveza, Xianghua Zhang, and Long Zhang. Dependence of fluorescence properties on substitution of BaF2 for BaO in barium gallo-germanate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(3) :1106–1109, 2011.

[7] Muzhi Cai, Beier Zhou, Fengchao Wang, Tao Wei, Ying Tian, Jiajia Zhou, Shiqing Xu, and Junjie Zhang. R2O3 (R = La, Y) modified erbium activated germanate glasses for mid-infrared 2.7 μm laser materials. *Scientific Reports*, 5(August) :1–11, 2015.

[8] Xin Wen, Guowu Tang, Qi Yang, Xiaodong Chen, Qi Qian, Qinyuan Zhang, and Zhongmin Yang. Highly Tm3+ doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0 μm laser. *Scientific Reports*, 6(1) :20344, 2016.

[9] Shenglei Yu, Zhongmin Yang, and Shanhui Xu. Judd-Ofelt and laser parameterization of Tm3+-doped barium gallo-germanate glass fabricated with efficient dehydration methods. *Optical Materials*, 31(11) :1723–1728, 2009.

[10] Xin Wen, Guowu Tang, Jinwen Wang, Xiaodong Chen, Qi Qian, and Zhongmin Yang. Tmˆ3+ doped barium gallo-germanate glass single-mode fibers for 20 μm laser. *Optics Express*, 23(6) :7722, 2015.

[11] T. Skopak, F. Calzavara, Y. Ledemi, F. Célarié, M. Allix, E. Véron, M. Dussauze, T. Cardinal, E. Fargin, and Y. Messaddeq. Properties, structure and crystallization study of germano-gallate glasses in the Ga 2 O 3 -GeO 2 -BaO-K 2 O system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 514(December 2018) :98–107, 2019.

[12] Jean-Philippe Bérubé, Arthur Le Camus, Sandra Helena Messaddeq, Yannick Petit, Younès Messaddeq, Lionel Canioni, and Réal Vallée. Femtosecond laser direct inscription of mid-IR transmitting waveguides in BGG glasses. *Optical Materials Express*, 7(9) :3124, 2017.

[13] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Masson, Paris, 1982.

[14] D.M. McKeown and C.I. Merzbacher. Raman spectroscopic studies of BaO-Ga2O3-GeO2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183(1-2) :61–72, 1995.

[15] M. P. Seah, I. S. Gilmore, and G. Beamson. XPS : binding energy calibration of electron spectrometers 5 - re-evaluation of the reference energies. *Surface and Interface Analysis*, 26(9) :642–649, 1998.

[16] Shyam S. Bayya, Jasbinder S. Shanghera, and Ishwar D. Aggarwal. Optical transmission of bgg glass material, Jul 2005.

[17] Yasmine Alikacem. Rapport interne - COPL, 2016.

[18] Nicholas R. Wilk and Henry D. Schreiber. Optical properties of gold in acetate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 239(1) :192–196, 1996.

[19] Shyam S. Bayya, Geoffrey D. Chin, Jasbinder S. Sanghera, and Ishwar D Aggarwal. Germanate glass as a window for high energy laser systems. *Optics Express*, 14(24) :11687, 2006.

[20] John M. Jewell and Ishwar D. Aggarwal. Structural influences on the hydroxyl spectra of barium gallogermanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 181(1-2) :189–199, 1995.

[21] Xin Wang, Kefeng Li, Chunlei Yu, Danping Chen, and Lili Hu. Effect of Tm2O3 concentration and hydroxyl content on the emission properties of Tm doped silicate glasses. *Journal of Luminescence*, 147 :341–345, 2014.

[22] Shaoqian Zhang, Mingxiu Xu, Xi Chen, Yuelong Zhang, Laurant Calvez, Xianghua Zhang, Yinsheng Xu, Ying Huai, and Yuqi Jin. Enhanced Thermostability, Thermo-Optics, and Thermomechanical Properties of Barium Gallo-Germanium Oxyfluoride Glasses and Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(8) :2461–2466, 2013.

[23] James E. Shelby and Elizabeth A. Bolden. Formation and properties of lead fluorogermanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 142 :269–277, 1992.

[24] Zaijin Fang, Síle Nic Chormaic, Shanyu Wang, Xin Wang, Jibo Yu, Yuxuan Jiang, Jianrong Qiu, and Pengfei Wang. Bismuth-doped glass microsphere lasers. *Photonics Research*, 5(6) :740, 2017.

[25] Mingying Peng, Jianrong Qiu, Danping Chen, Xiangeng Meng, and Congshan Zhu. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses. *Optics Letters*, 30(18) :2433, 2005.

[26] Beibei Xu, Shifeng Zhou, Dezhi Tan, Zhanglian Hong, Jianhua Hao, and Jianrong Qiu. Multifunctional tunable ultra-broadband visible and near-infrared luminescence from bismuth-doped germanate glasses. *Journal of Applied Physics*, 113(8) :083503, 2013.

[27] Yasushi Fujimoto and Masahiro Nakatsuka. Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(Part 2, No. 3B) :L279–L281, 2001.

[28] W. C. Wang, J. Yuan, D. D. Chen, Q. Qian, and Q. Y. Zhang. Enhanced broadband 18 μm emission in Bi/Tmˆ3+ co-doped fluorogermanate glasses. *Optical Materials Express*, 5(6) :1250, 2015.

[29] Mingying Peng, Benjamin Sprenger, Markus A. Schmidt, Harald Schwefel, and Lothar Wondraczek. Broadband NIR photoluminescence from Bi-doped Ba2P2O7 crystals : Insights into the nature of NIR-emitting Bismuth centers. *Optics Express*, 18(12) :12852, 2010.

[30] Mingying Peng, Cordt Zollfrank, and Lothar Wondraczek. Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(28) :285106, 2009.

[31] Ren Jing, Chen Dan-Ping, Yang Guang, Xu Yin-Sheng, Zeng Hui-Dan, and Chen Guo-Rong. Near Infrared Broadband Emission from Bismuth–Dysprosium Codoped Chalcohalide Glasses. *Chinese Physics Letters*, 24(7) :1958–1960, 2007.

[32] Guang Yang, Danping Chen, Jing Ren, Yingsheng Xu, Huidan Zeng, Yunxia Yang, and Guorong Chen. Effects of Melting Temperature on the Broadband Infrared Luminescence of Bi-Doped and Bi/Dy Co-Doped Chalcohalide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(11) :3670–3672, 2007.

[33] Ch Rajyasree and D. Krishna Rao. Spectroscopic investigations on alkali earth bismuth borate glasses doped with CuO. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(3) :836–841, 2011.

[34] Wenbin Xu, Mingying Peng, Zhijun Ma, Guoping Dong, and Jianrong Qiu. A new study on bismuth doped oxide glasses. *Optics Express*, 20(14) :15692, 2012.

[35] Evgeny M. Dianov. Bismuth-doped optical fibers : a challenging active medium for near-IR lasers and optical amplifiers. *Light : Science & Applications*, 1(5) :e12–e12, 2012.

[36] Oleksii V. Laguta and Igor M. Razdobreev. Origin of near-infrared luminescence in Bismuth-doped silica and germanosilicate glass fibers : Crystal field modeling. *Optical Materials*, 84(May) :103–108, 2018.

[37] Xian-geng Meng, Jian-rong Qiu, Ming-ying Peng, Dan-ping Chen, Quan-zhong Zhao, Xiongwei Jiang, and Cong-shan Zhu. Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses. *Optics Express*, 13(5) :1635, 2005.

[38] P. Srinivasa Rao, Ch Rajyasree, A. Ramesh Babu, P.M. Vinaya Teja, and D. Krishna Rao. Effect of Bi2O3 proportion on physical, structural and electrical properties of zinc bismuth phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(21) :3585–3591, 2011.

[39] O. Sanz, E. Haro-Poniatowski, J. Gonzalo, and J.M. Fernández Navarro. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(8) :761–768, 2006.

[40] Yanqi Zhao, Lothar Wondraczek, Alain Mermet, Mingying Peng, Qinyuan Zhang, and Jianrong Qiu. Homogeneity of bismuth-distribution in bismuth-doped alkali germanate laser glasses towards superbroad fiber amplifiers. *Optics Express*, 23(9) :12423, 2015.

[41] Xin Jiang and Animesh Jha. An investigation on the dependence of photoluminescence in Bi2O3-doped GeO2 glasses on controlled atmospheres during melting. *Optical Materials*, 33(1) :14–18, 2010.

[42] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Number v. 85 in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed. Taylor & Francis, 2004.

[43] Naoki Sugimoto, Kazuyuki Hirao, Hirohisa Kanbara, Seiji Fujiwara, and Koichiro Tanaka. Ultrafast response of third-order optical nonlinearity in glasses containing Bi2O3. *Optics Letters*, 21(20) :1637, 1996.

[44] Beibei Xu, Shifeng Zhou, Miaojia Guan, Dezhi Tan, Yu Teng, Jiajia Zhou, Zhijun Ma, Zhanglian Hong, and Jianrong Qiu. Unusual luminescence quenching and reviving behavior of Bi-doped germanate glasses. *Optics Express*, 19(23) :23436, 2011.

[45] G.S Henderson and R.T Amos. The structure of alkali germanophosphate glasses by Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 328(1-3) :1–19, 2003.

[46] E.I. Kamitsos and G.D. Chryssikos. Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 247(C) :1–16, 1991.

[47] Nobuaki Terakado and Keiji Tanaka. The structure and optical properties of GeO2–GeS2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(18) :1992–1999, 2008.

[48] Shashidhar Bale, Syed Rahman, A.M. Awasthi, and V. Sathe. Role of Bi2O3 content on physical, optical and vibrational studies in Bi2O3–ZnO–B2O3 glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1-2) :699–703, 2008.

[49] Z. Lazarević, S. Kostić, V. Radojević, M Romčević, M. Gilić, M. Petrović-Damjanović, and N. Romčević. Raman spectroscopy of bismuth silicon oxide single crystals grown by the Czochralski technique. *Physica Scripta*, T157 :014046, 2013.

[50] M.E. Lines. Absolute Raman intensities in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89(1-2) :143–162, 1987.

[51] R. Vijaya Kumar, A. Edukondalu, B. Srinivas, G. Sriramulu, M. Ghanashyam Krishna, and K. Siva Kumar. FTIR and Raman studies on 25Bi2O3-(75-x)B2O3-xBaO glasses. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1665, page 070038, 2015.

[52] Jinjun Ren, Lvyun Yang, Jianrong Qiu, Danping Chen, Xiongwei Jiang, and Congshan Zhu. Effect of various alkaline-earth metal oxides on the broadband infrared luminescence from bismuth-doped silicate glasses. *Solid State Communications*, 140(1) :38–41, 2006.

[53] V V Dvoyrin, V M Mashinsky, L I Bulatov, I A Bufetov, A V Shubin, M A Melkumov, E F Kustov, E M Dianov, A A Umnikov, V F Khopin, M V Yashkov, and A N Guryanov. Bismuth-doped-glass optical fibers—a new active medium for lasers and amplifiers. *Optics Letters*, 31(20) :2966, 2006.

[54] P. R. Ehrmann, K. Carlson, J. H. Campbell, C. A. Click, and R. K. Brow. Neodymium fluorescence quenching by hydroxyl groups in phosphate laser glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 349(1-3) :105–114, 2004.

[55] Alexander V. & al. Naumkin. *NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1*, 2012.

[56] J.F. Moulder and J. Chastain. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy : A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.

[57] Siamak Dawazdah Emami, Atieh Zarifi, Hairul Azhar Abdul Rashid, Ahmad Razif Muhammad, Mukul Chandra Paul, Arindam Halder, Shyamal Kumar Bhadra, Harith Ahmad, and Sulaiman Wadi Harun. Gain-shift induced by dopant concentration ratio in a thulium-bismuth doped fiber amplifier. *Optics Express*, 22(6) :7075, 2014.

[58] David Allan Simpson and Greg Baxter. Spectroscopy of Thulium Doped Silica Glass. *School of Electrical Engineering*, Doctor of :181, 2007.

[59] Zhisong Xiao, Bo Zhou, Lu Yan, Fang Zhu, Feng Zhang, and Anping Huang. Photoluminescence and energy transfer processes in rare earth ion doped oxide thin films with substrate heating. *Physics Letters, Section A : General, Atomic and Solid State Physics*, 374(10) :1297–1300, 2010.

[60] Mathieu Boivin. *Développement de fibres optiques composites pour la génération du supercontinuum dans l'infrarouge*. PhD thesis, Université Laval, 2016.