

# Vitro-céramiques oxyfluorées:

le "cas d'école" de la cristallisation dans le système  
 $\text{PbO GeO}_2 \text{PbF}_2$  dopé terres rares

Michel Mortier

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris - CNRS



Avec les contributions de:

G. Patriarche, Laboratoire de Photonique et Nanostructure, CNRS, Marcoussis

S. Chaussedent, A. Monteil, Laboratoire POMA, Angers

P. Gredin, D. Vivien, G. Dantelle, L. Xu, C. Bensalem, A. Suganuma,  
Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

# origine de l'étude au laboratoire:

années 90 : CNET (France Telecom R&D) CNRS  
amplificateurs optiques compacts bas cout pour la distribution  
télécom chez l'abonné

\* obtenir, dans un milieu vitreux (fibrable), des sections  
efficaces d'absorption et d'émission de photons par des ions de  
terres rares identiques à celles observées dans un monocristal

\* réduire les probabilités de transitions non radiatives

moyen:

systèmes composites basés sur des nanocristaux fluorés  
dopés terres rares au sein d'un verre d'oxyde:

vitro céramiques oxyfluorées

$50\text{GeO}_2$   $40\text{PbO}$   $10\text{PbF}_2$

# Matériaux pour applications en photonique:

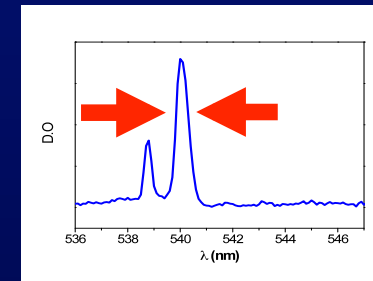
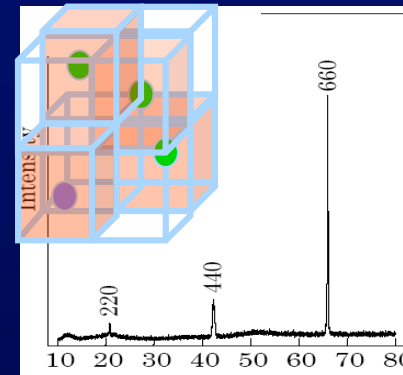
## \* Monocristaux dopés TR

propriétés optiques et thermiques ++

propriétés mécaniques

taille limitée -

taux de dopage maximum  $\leftrightarrow$  ségrégation --



## \* Verres

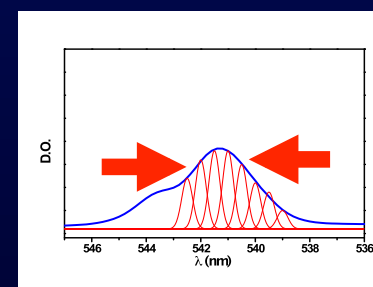
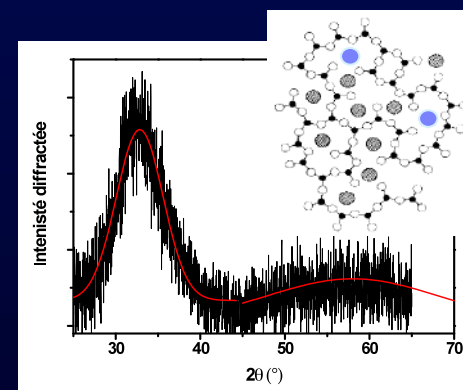
taille et forme ++

élargissement inhomogène +/-

propriétés mécaniques -

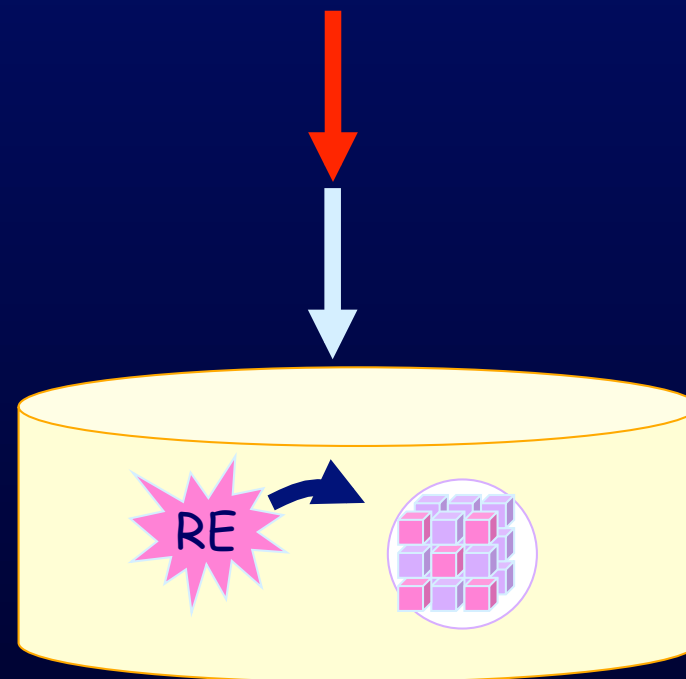
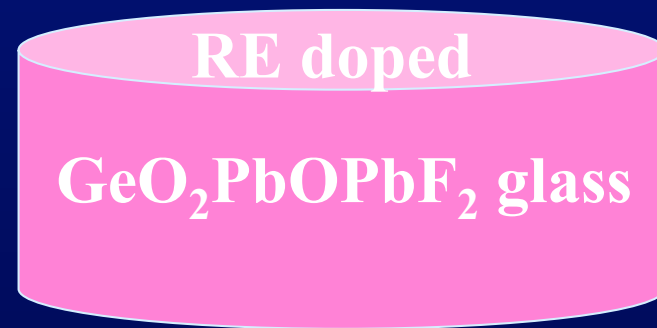
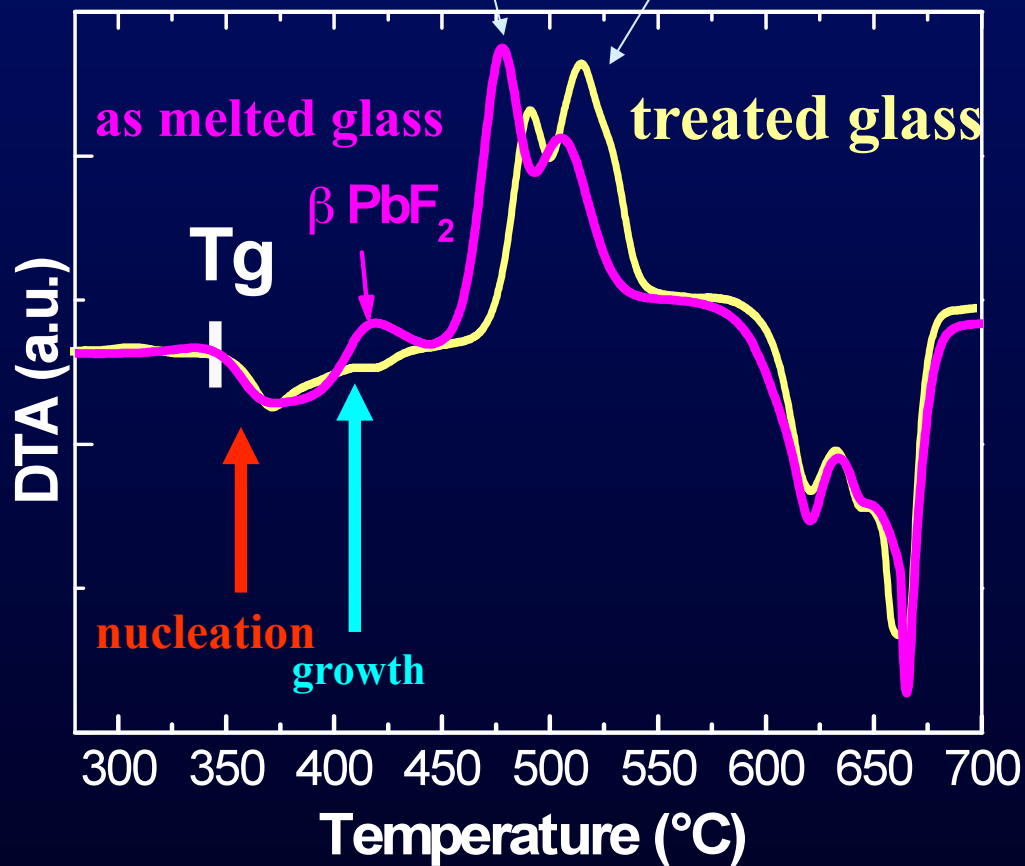
conductivité thermique --

taux de dopage maximum  $\leftrightarrow$  agrégats -



# Synthesis principle

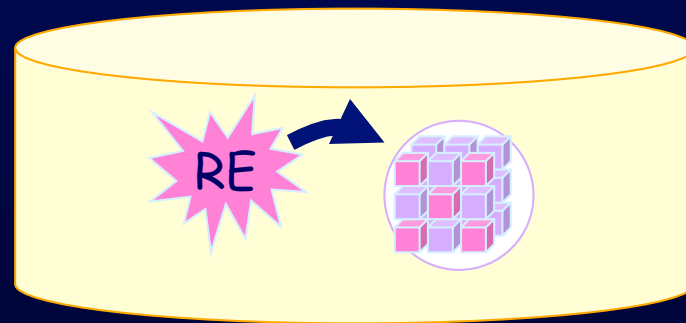
Melting 15 min at 1000°C in air



RE doped  $\beta\text{PbF}_2$  crystals

$\text{GeO}_2\text{PbO}$  undoped glass

# Quelques propriétés optiques des vitro-céramiques (dopées erbium)



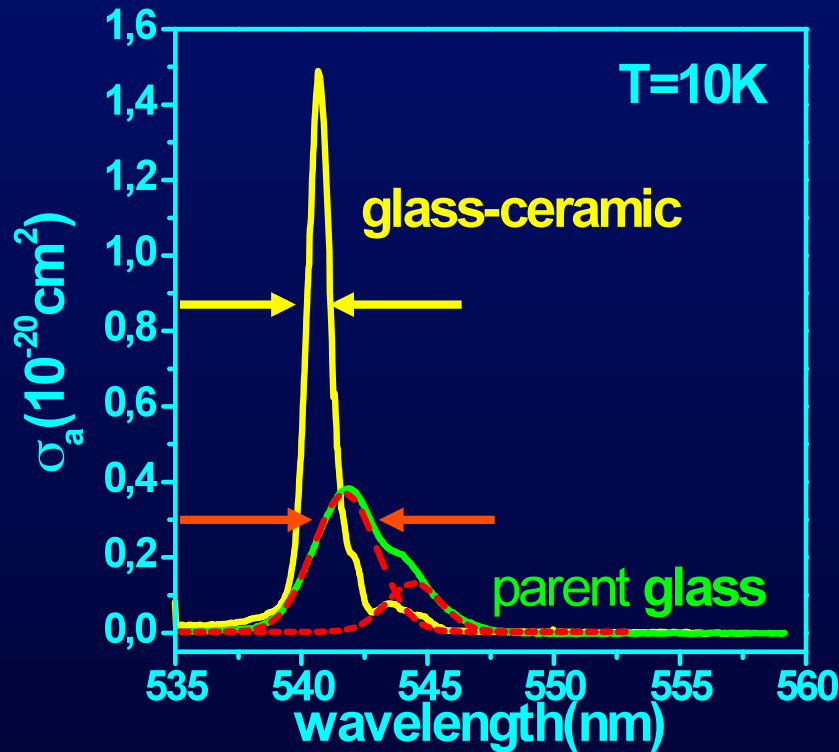
Ségrégation complète dans la phase cristalline (minoritaire)

>>>>>>>>>> concentration locale élevée

2mol%Erbium dans le verre correspond à 20mol% dans les NP

# Crystal like optical properties

Exemple :  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  absorption



inhomogeneous linewidth:  $\omega \rightarrow \omega/2.6$

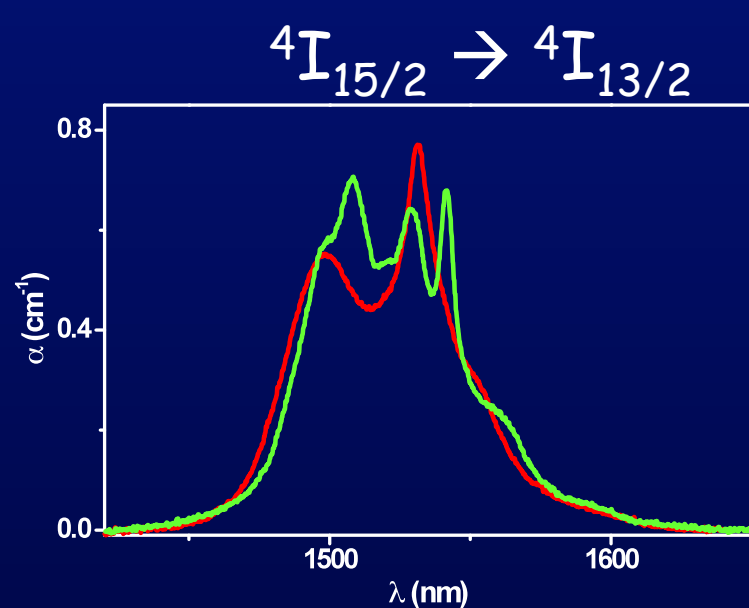
-reduction of the number of sites  
(glass to crystal)

-reduction of crystal field strength:  
oxide to fluoride (-20%)

cross-sections:

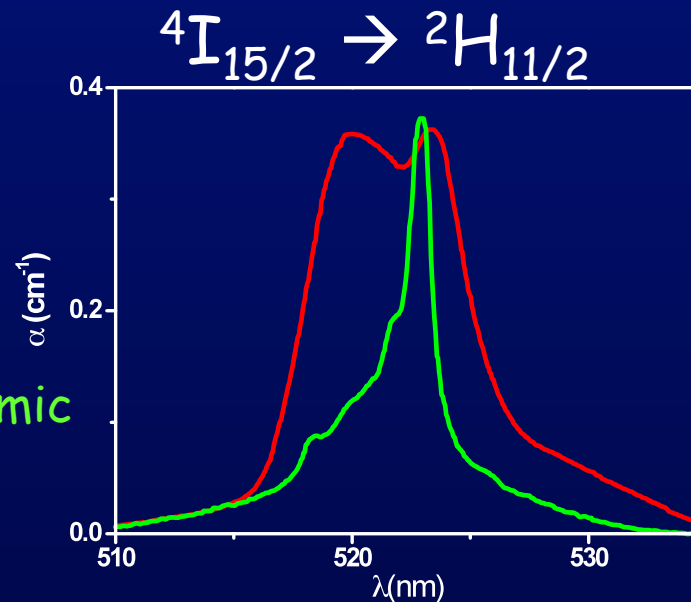
increase for transitions with small  
J value

# Linewidth and cross-sections



glass

glass-ceramic



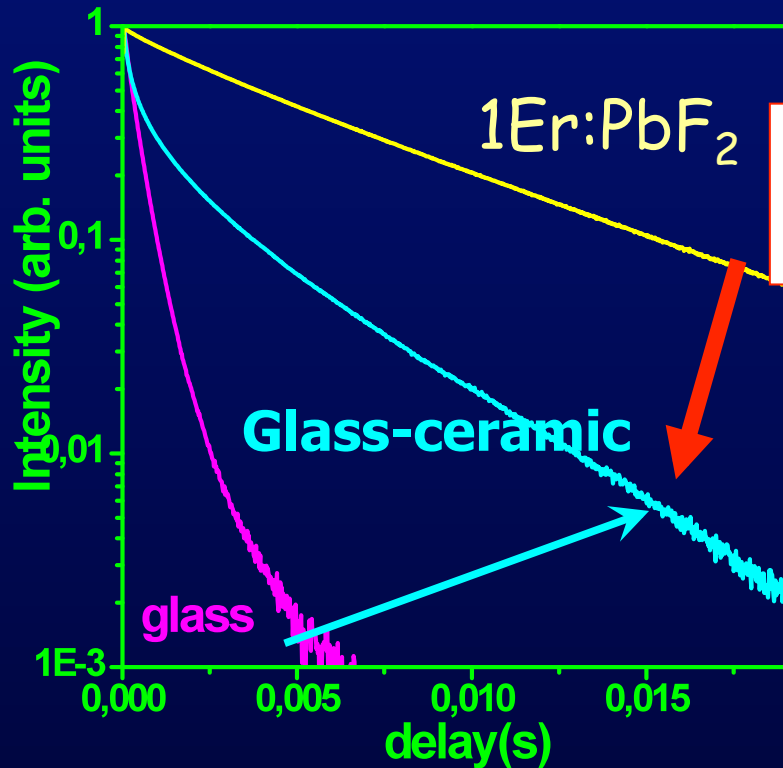
cross-sections:  
constant or weaker for  
transitions with large J value

Judd-Ofelt parameters ( $10^{20} \text{cm}^2$ )

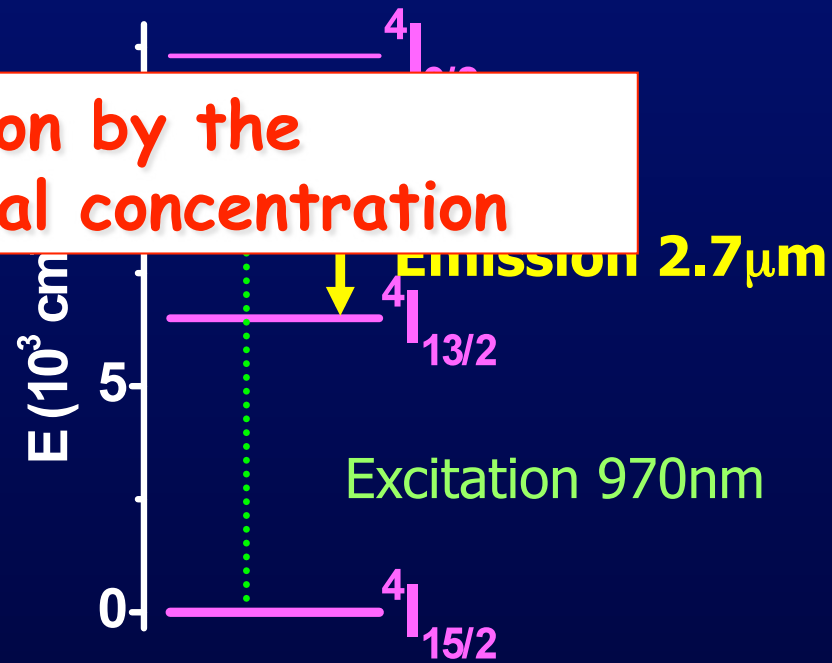
Oscillator strength lower  
in fluoride environment

	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
<b>Glass</b>	<b>4.25</b>	<b>1.98</b>	<b>1.09</b>
<b>Glass-ceramic</b>	<b>1.71</b>	<b>1.08</b>	<b>1.22</b>

# Reduction of the non radiative contribution:



**Limitation by the high local concentration**



ErF <sub>3</sub> in glass (mol%)	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (ms) glass	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (ms) glass-ceramic	W <sub>NR</sub> (s <sup>-1</sup> ) glass	W <sub>NR</sub> (s <sup>-1</sup> ) glass-ceramic
2	0.25	3.8	3890	97
4	0.23	2.4	4200	303

as-melted glass:  $\omega(\text{cut-off})=1000 \text{ cm}^{-1}$  (oxide glass)  
 glass-ceramic:  $\omega(\text{cut-off})=336 \text{ cm}^{-1}$  (PbF<sub>2</sub> crystal)



## Bilan: Un essai « non transformé » pour l'instant (cf exposés M. Comte, M. Allix et W. Blanc)

Des propriétés optiques (spectroscopiques) intéressantes mais une mise en œuvre complexe et des pertes généralement supérieures à celles d'un verre fibré

Des performances jamais convaincantes (pas d'avantage clair par rapport aux systèmes existants: thermique, optique,...)

Des questions non résolues, par exemple sur le chemin optique réel au travers d'un tel milieu...

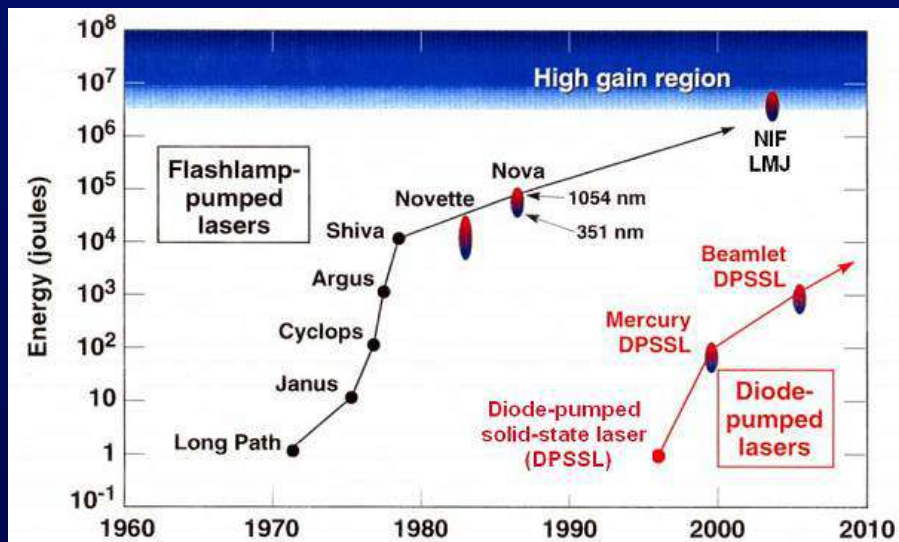
Des études finalement limitées et un intérêt industriel modéré faute de besoin à satisfaire:

- (2000-2005) explosion de la bulle internet-télécom, disparition d'équipementiers,...
- Perte d'intérêt pour le programme FTTH (Cu suffisant), pas encore de besoin haut débit

>>Des applications encore à trouver:

>>>Aujourd'hui: regain d'intérêt pour le haut débit chez l'abonné?, couches minces pour la conversion de fréquence pour le PV, ...

# Les matériaux pour l'amplification optique: aujourd'hui: verres et monocristaux

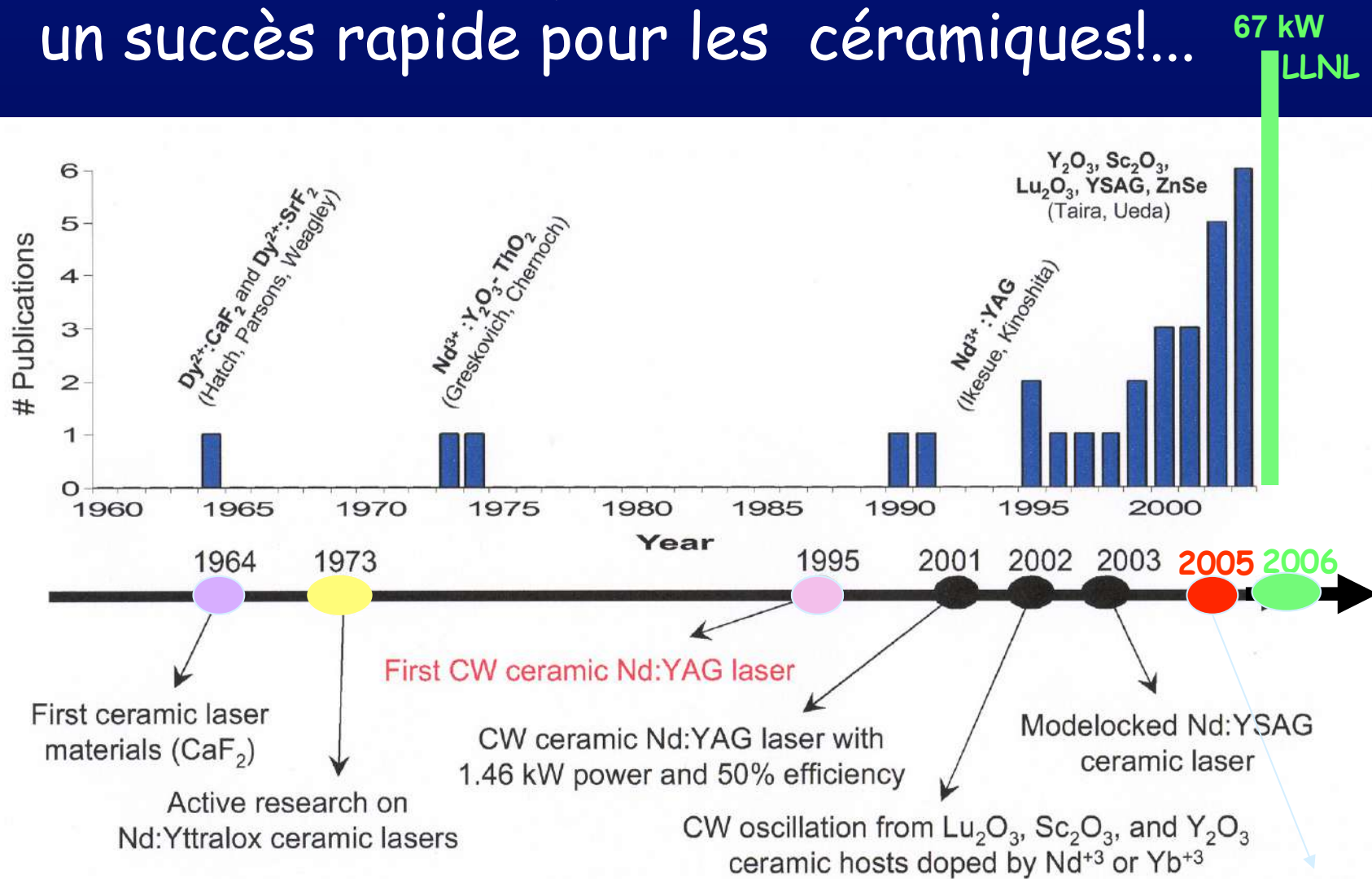


Several high-energy-class diode-pumped solid-state lasers (HEC-DPSSLs) under construction worldwide with expected energies of 100 J or more

**Table 3** Overview of current HEC-DPSSL systems, status and design parameters (in brackets if not reached yet); the applications are inertial fusion energy (IFE), direct CPA and pumping of Ti:sapphire lasers or OPCPA systems

Project name	Mercury [8]	HALNA [9]	GENBU [10]	LUCIA [11]	POLARIS [12]	PFS [13]
Location	USA	Japan	Japan	France	Germany	Germany
Application	IFE / Ti:Sa	IFE	IFE	OPCPA	CPA	OPCPA
Gain medium	Yb:S-FAP	Nd:glass	Yb:YAG	Yb:YAG	Yb:glass	Yb:YAG
Pulse energy [J]	55 (100)	21.3 (100)	0.22 (1000)	0.22 (100)	12 (150)	2.9 (4×12)
Pulse duration [ns]	14	9	10	10	2	6 (2)
Repetition rate [Hz]	10	10	100	10	0.05	1 (10)
Center wavelength [nm]	1050	1050	1030	1030	1030	1030
Pump wavelength [nm]	899	808	940	940	940	940
Opt.-to-opt. conv. eff.	12	12	30	–	5	9

# Dans le même temps: un succès rapide pour les céramiques!...



Un matériau qui répond à un besoin

CW ceramic Nd:YAG Laser with 5kW power

# Revenons à $\text{PbO GeO}_2 \text{PbF}_2$ dopé terres rares

Quelques questions posées sur la nucléation,  
croissance et démixtion au sein de ces systèmes  
vitreux

# L'ATD des verres précurseurs (précautions d'usage sur la granulométrie, cf exposé Sophie Papin)

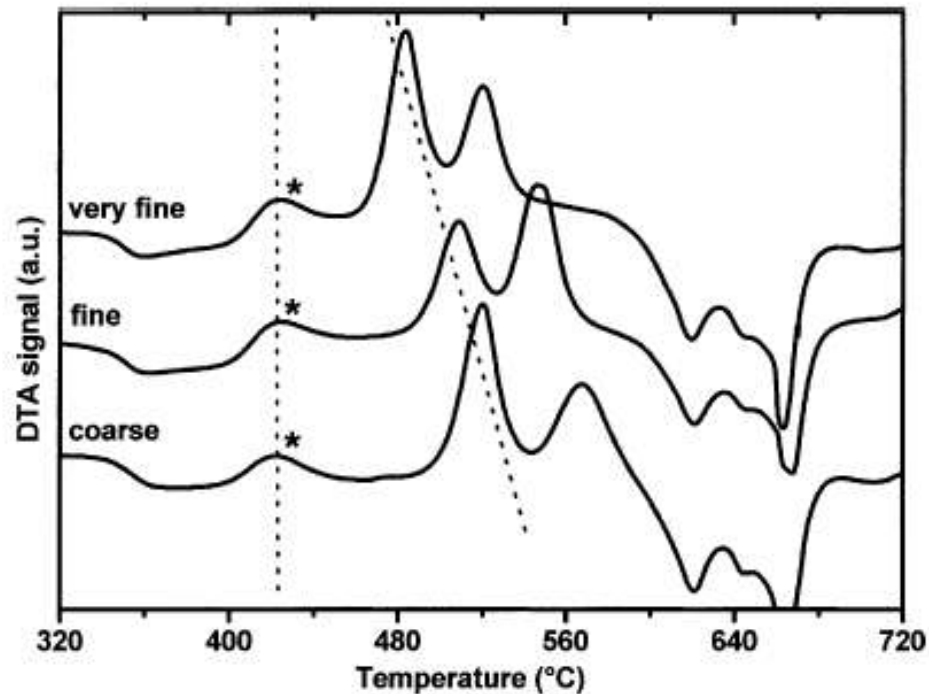
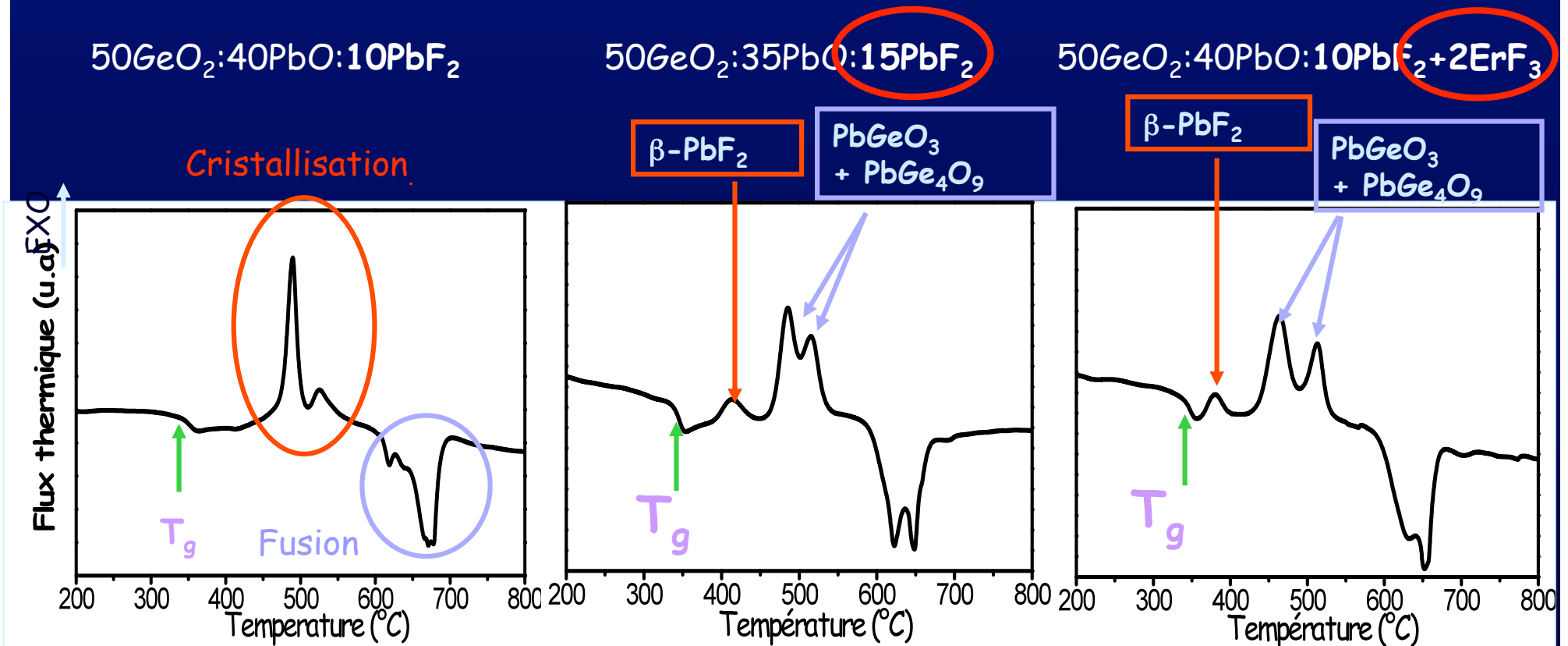


Fig. 2. DTA curve of the glass ( $50\text{GeO}_2 \cdot 40\text{PbO} \cdot 10\text{PbF}_2$ ) +  $2\text{ErF}_3$  versus the grain size of the powder; coarse: size  $> 100 \mu\text{m}$ , fine: size  $< 71 \mu\text{m}$ , very fine:  $20 < \text{size} < 40 \mu\text{m}$ . The lines are just guides for the eye.

La cristallisation des phases oxydes ( $\text{PbGeO}_3$ ,  $\text{PbGe}_4\text{O}_9$ ) est sensible aux effets de surface pas celle de  $\text{PbF}_2$

# Influence de la composition



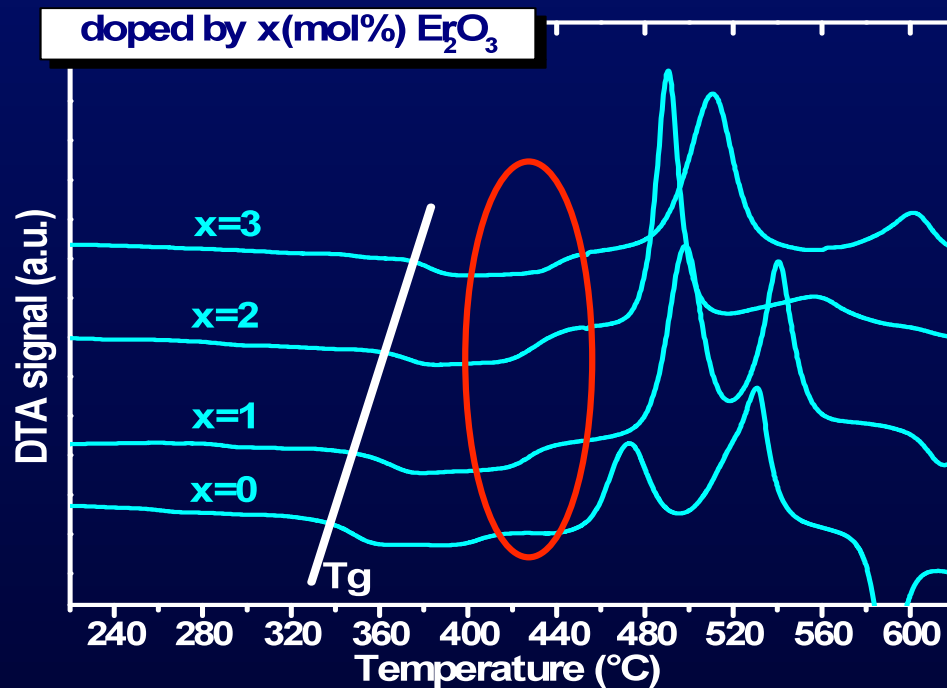
Un accroissement du taux de PbF<sub>2</sub> sans dopant conduit, comme un ajout de ErF<sub>3</sub>, à abaisser sa température de cristallisation (démixtion ?)

L'introduction de l'erbium dans les verres:

Synthèses avec différents composés à l'Erbium:



# Addition de $\text{Er}_2\text{O}_3$ :



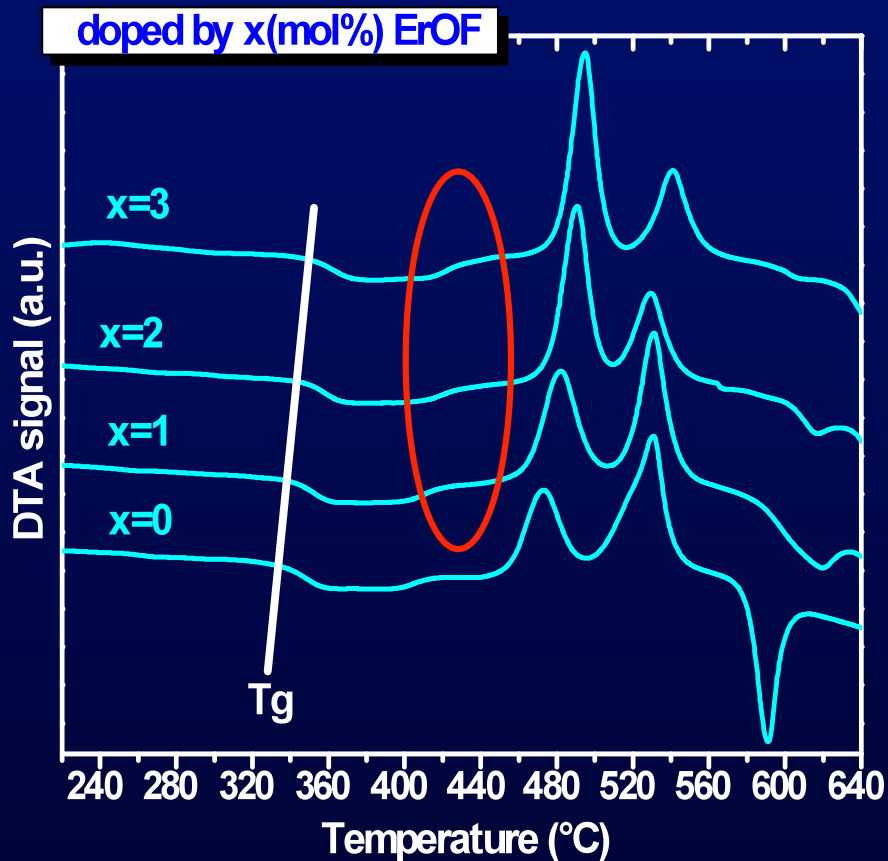
Traitement thermique

Jusqu'à  $T_g+50^\circ\text{C}$

Matériaux complètement amorphe  
ou céramique opaque sans  
précipitation de  $\text{PbF}_2$



# Addition de ErOF:

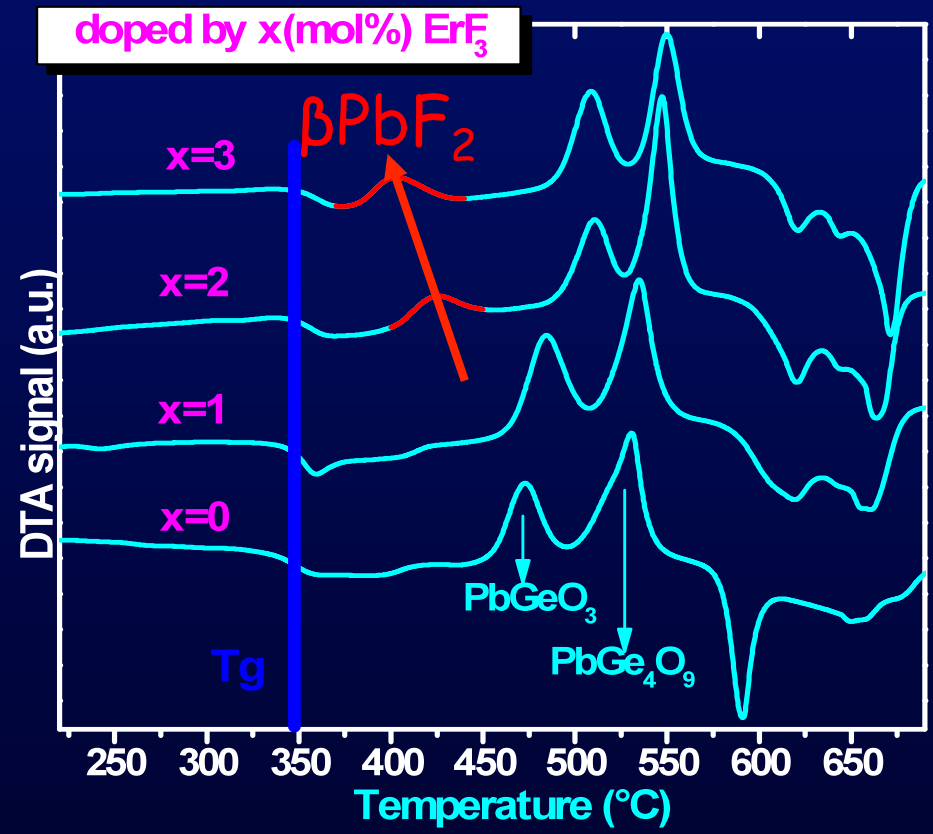


Traitement thermique

Jusqu'à  $T_g + 50^\circ\text{C}$

Matériaux complètement amorphe ou  
matériaux faiblement cristallin opaque  
sans précipitation de  $\text{PbF}_2$

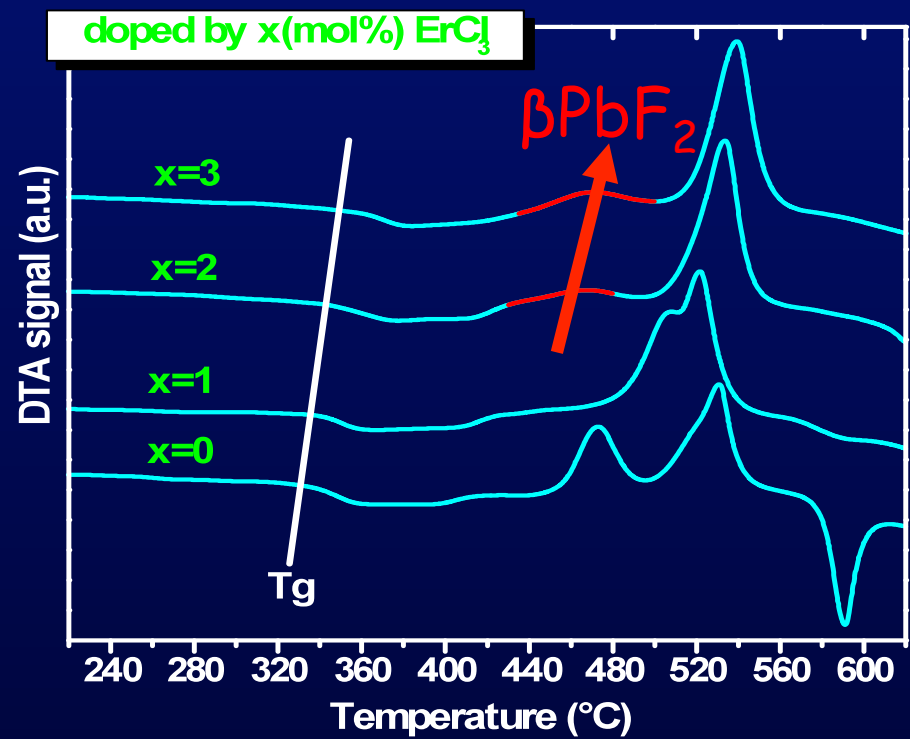
# Addition de $\text{ErF}_3$ :



Traitement thermique  
 $T_g + 10^\circ\text{C}$

Vitrocéramique transparente  
 Cristallisation de  $\text{PbF}_2$

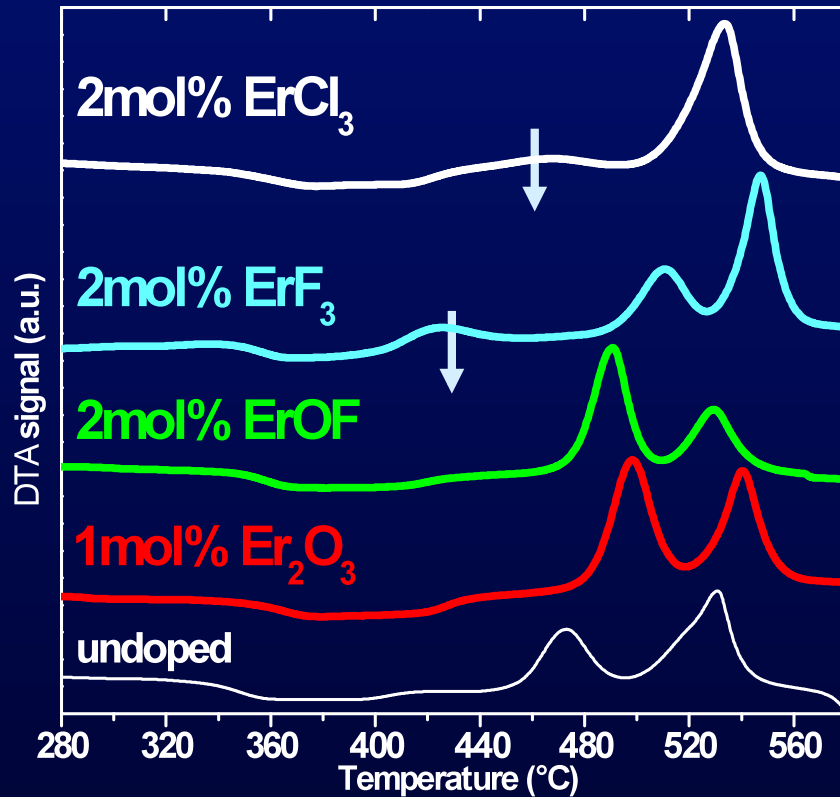
# Addition de $\text{ErCl}_3$ :



Traitement thermique

**Matériaux translucide**  
 Avec à la fois une séparation de phase au sein de la phase restant amorphe et une faible nucléation de  $\text{PbF}_2$

# Résumé de l'effet des différents "précurseurs" d'erbium sur les ATD



faible nucléation de  $\text{PbF}_2$

nucléation efficace de  $\text{PbF}_2$

Pas de nucléation de  $\text{PbF}_2$

Le verre brut est affecté par le composé utilisé pour introduire l'erbium

# Propriétés optiques du verre parent dopé par les différents composés à l'erbium

Durée de vie $\tau(^4I_{13/2})$ (ms)	ErF <sub>3</sub>	ErCl <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ErOF
mesurée sur poudre	4.04	3.75	3.60	3.48
Échantillon massif	6.87	7.12	5.40	5.57
Comparé à la poudre	+70%	+90%	+50%	+60%

Allongement de la durée de vie et du piégeage radiatif

>> Effet direct des transitions non radiatives

>> fréquences des modes locaux de vibration

>> nature différente des anions premiers voisins

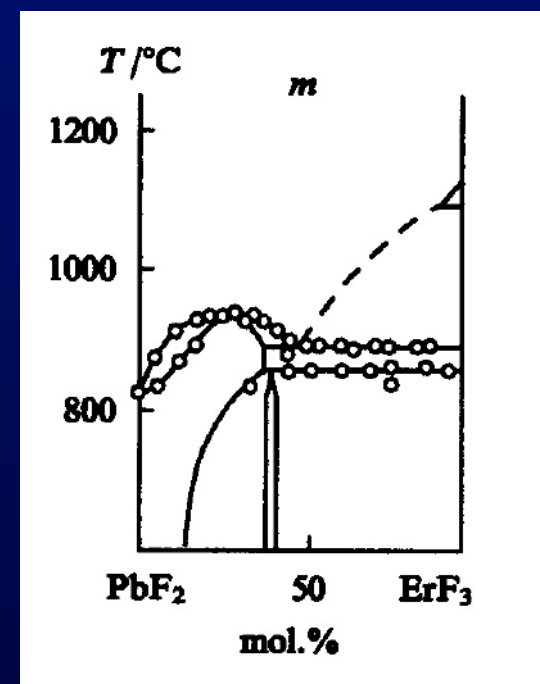
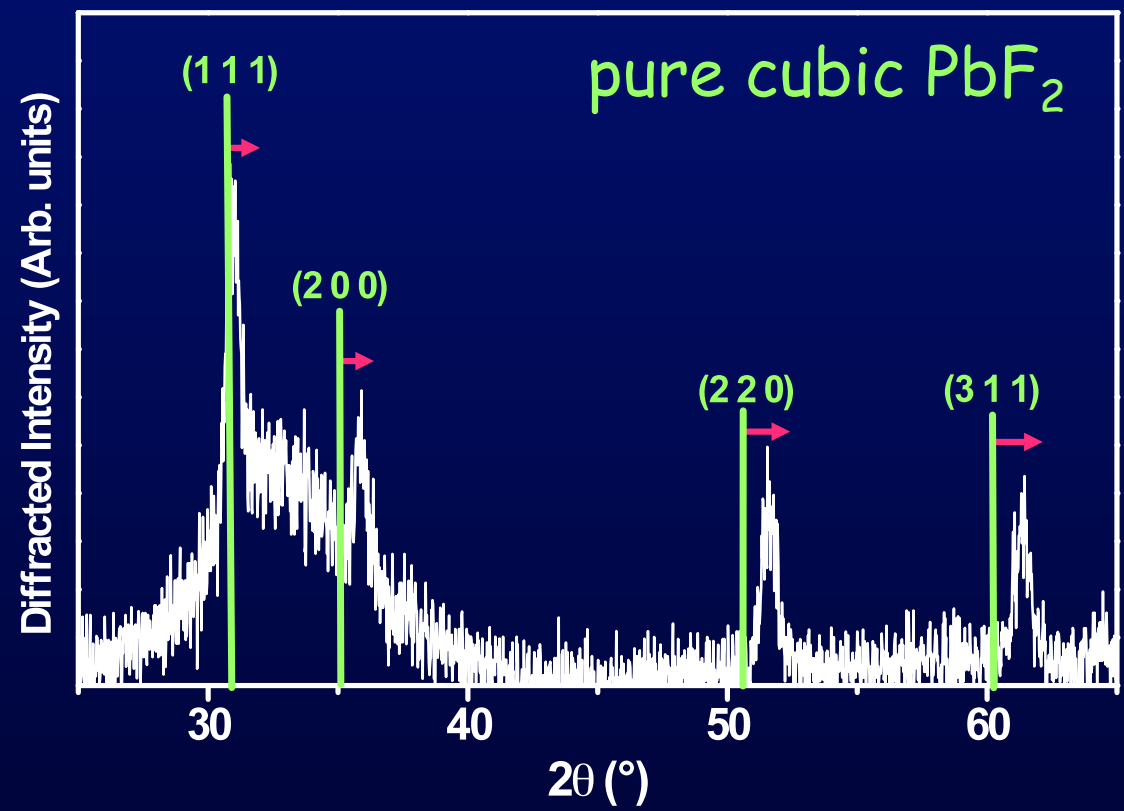
## Dans le verre parent:

- Après fusion à plus de 1000°C pendant 15 minutes: conservation probable du voisinage anionique initial des ions erbium présent dans le composé utilisé pour le dopage
- importance du composé précurseur utilisé sur l'efficacité de nucléation par l'erbium
- Manière efficace de modifier les propriétés optiques d'un verre (peu homogène ?)

Seul  $\text{ErF}_3$  est un agent nucléant efficace

# Pourquoi $\text{ErF}_3$ ?

## Considérations structurales et thermodynamiques



EDX et DRX

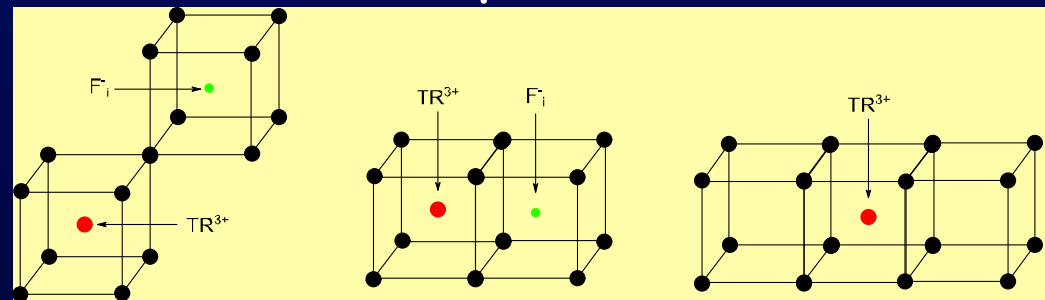
phase cubique à paramètre de maille réduit: solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$

# Sites des terres rares dans les composés de structure fluorine ( $\text{CaF}_2$ , $\text{PbF}_2$ , $\text{SrF}_2$ , $\text{BaF}_2$ )

Une forte solubilité des terres rares dans la structure fluorine mais différents sites possibles à cause de la compensation de charge par un anion  $\text{F}^-$  en excès (interstitiel):

→ ions isolés (6Å between 2 Yb en site cubique) :

- Site Trigonal ( $C_{3v}$ )
- site Quadratique ( $C_{4v}$ )
- site Cubique ( $O_h$ )



→ Clusters

- Dimères (-0.212 eV /  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2$ )
- Tétramères (-0.124 eV /  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2$ )
- Clusters hexamériques (-0.319 eV /  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2$ )

[stabilization energy values from Bendall, 1984]



# Sites des terres rares dans les composés à structure fluorine ( $\text{CaF}_2$ , $\text{PbF}_2$ , $\text{SrF}_2$ , $\text{BaF}_2$ )

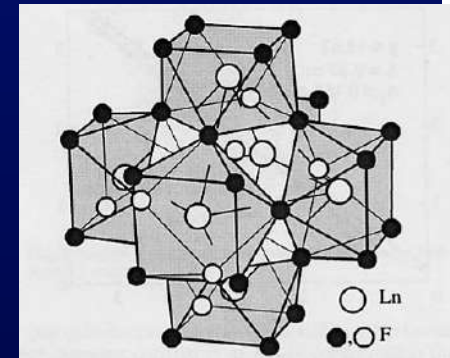
A forte concentration: **clusters hexamériques largement dominants et** responsable des propriétés optiques:

-  $\text{Ln}_6\text{F}_{37}$  compatible avec la structure fluorine:

- courtes distances entre  $\text{Ln}^{3+}$  (3 Å)

- favorise les transferts d'énergie, relaxations croisées,

- basse symétrie locale accroissant les probabilités de transition



DANS TOUS les cas (solution solide ou pas, sites isolés ou groupés): l'insertion d'ion  $\text{Ln}^{3+}$  nécessite simultanément l'apport d'un ion  $\text{F}^-$  interstitiel et pourrait expliquer le rôle des  $\text{LnF}_3$  comme agent nucléant

# L'éclairage de la dynamique moléculaire sur la cristallisation de $\text{PbF}_2$ pur ou dopé

## □ Interionic pair potentials

Buckingham potential

$$U(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

Coulomb interaction

Short range repulsion

Van der Waals

Cutoff radius =  $8 \text{ \AA}$

Pb-F, F-F Walker *et al.* - J. Phys. C 15 (1982) 4061.

Er-F Valerio *et al.* - J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 7727.

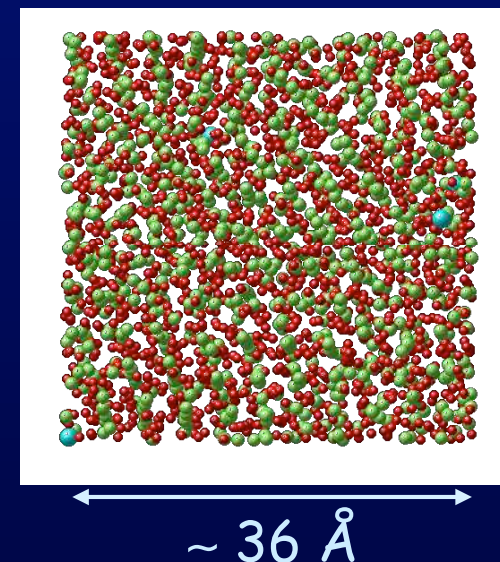
Pb-Pb, Er-Er, Er-Pb limited to Coulomb interaction

DL\_POLY code Smith *et al.* - CCLRC - Daresbury.

Collab: A. Monteil, S. Chaussedent, POMA

## □ Numerical samples

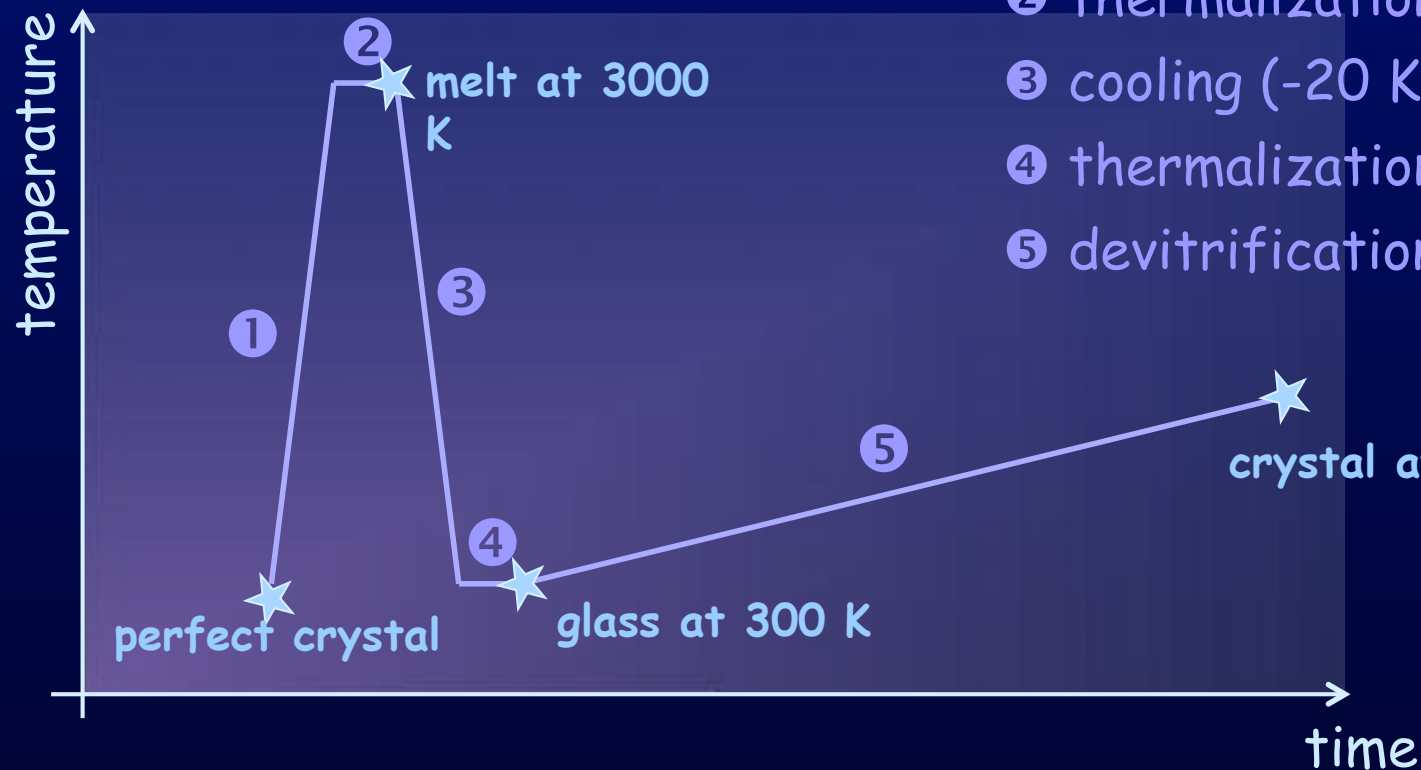
sample label	number of ions in the MD cell		
	Pb	F	Er
PF	864	1728	-
PFE1	862	1727	1
PFE4	858	1728	4



- ◆ cubic cell
- ◆ periodic boundary
- ◆ NPT ensemble

*The initial cell is a  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> crystalline phase in which Pb and/or F ions are removed or substituted by Er ions.*

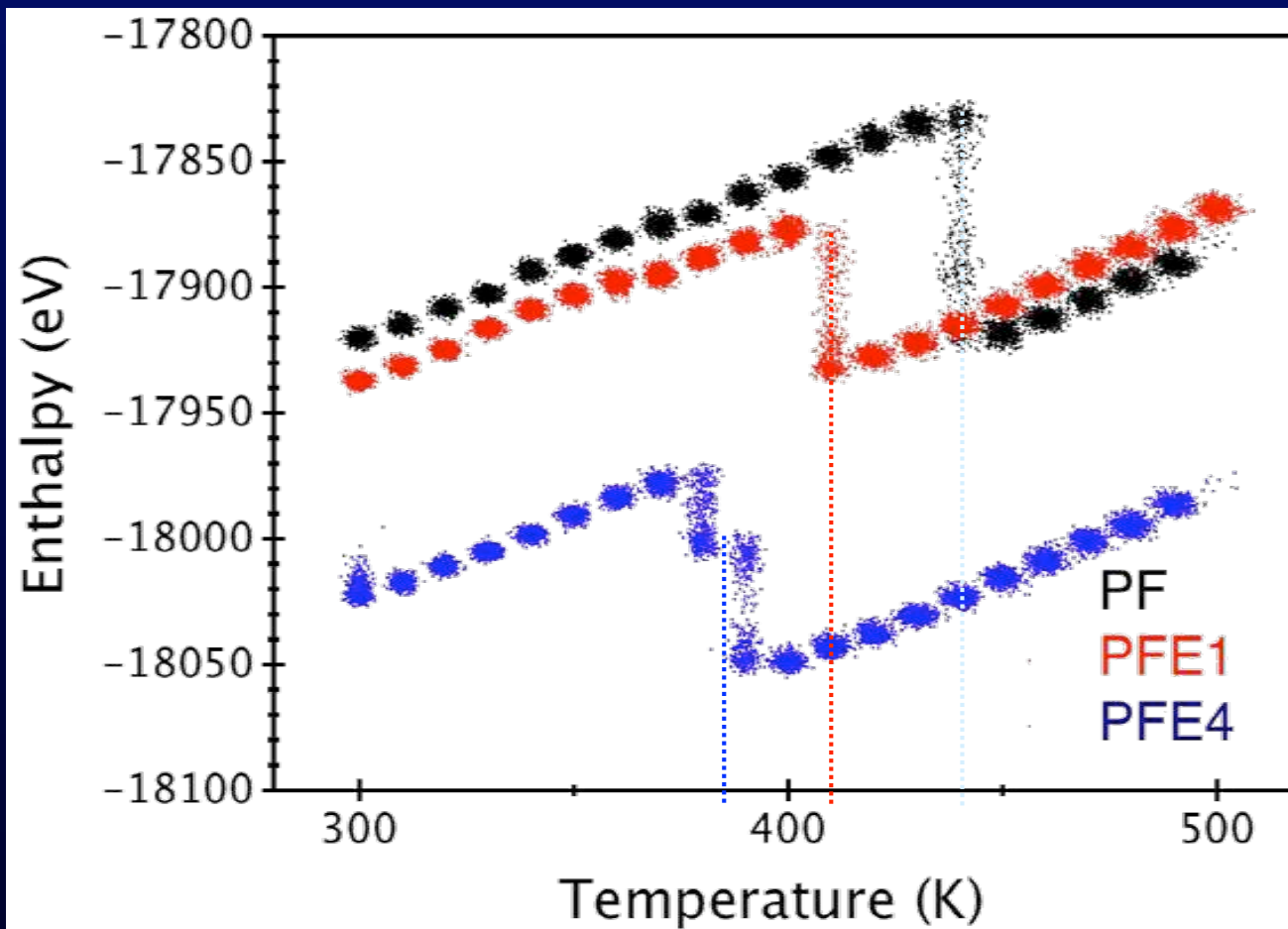
## □ Thermal treatment



- ① heating (+20 K/ps)
- ② thermalization at 3000 K
- ③ cooling (-20 K/ps)
- ④ thermalization at 300 K
- ⑤ devitrification (+0.2 K/ps)

# □ Thermodynamics

heating rate: +0.2 K/ps  $\left\{ \begin{array}{l} \Delta T = 10 \text{ K} \\ \Delta t = 50 \text{ ps} \end{array} \right.$



*Exothermic transitions correspond to the devitrification of the vitreous structure.*

*The devitrification temperature is lowered by the presence of rare earth ions.*

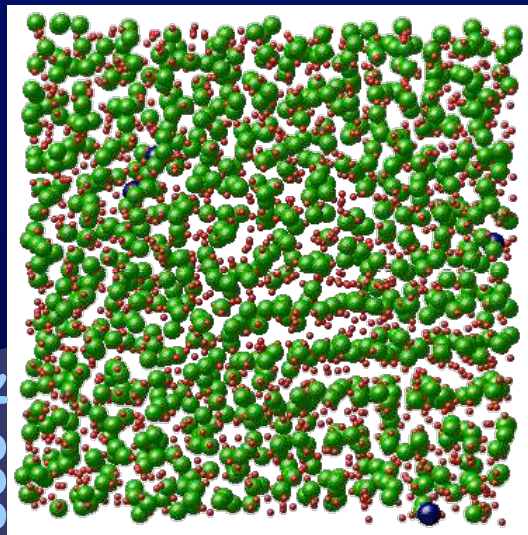
$$T_c(\text{PF}) \approx 440 \text{ K}$$

$$T_c(\text{PFE1}) \approx 410 \text{ K}$$

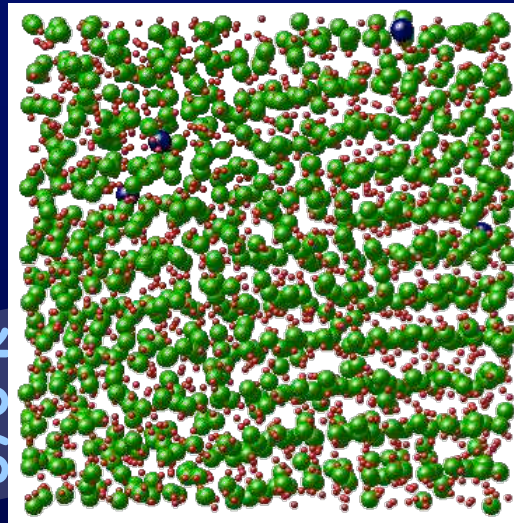
$$T_c(\text{PFE4}) \approx 385 \text{ K}$$

□ Snapshots

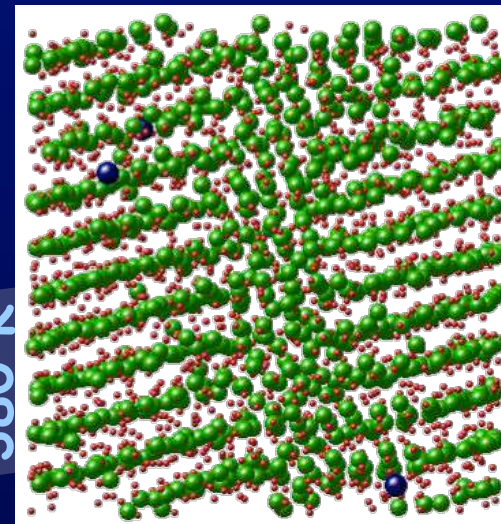
300 K



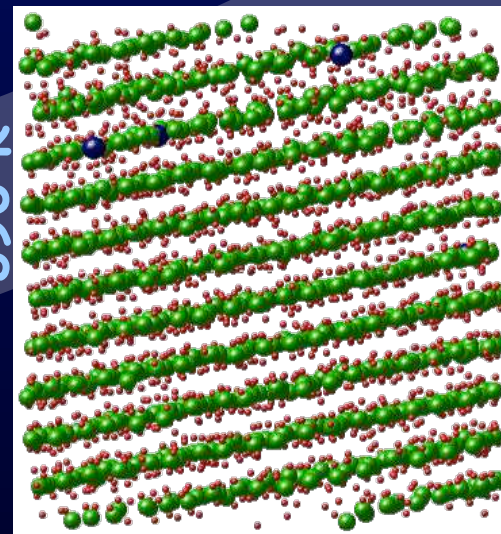
370 K



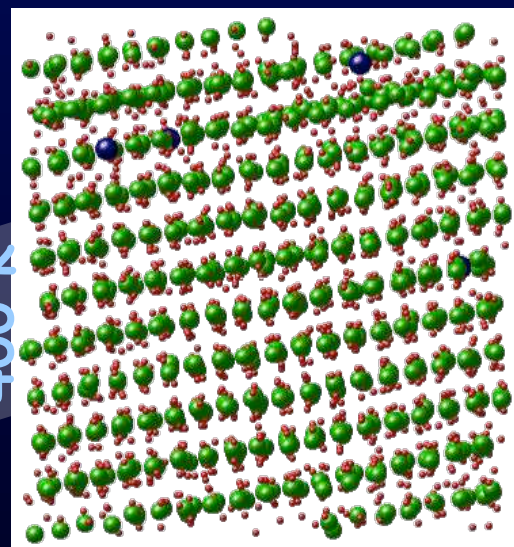
380 K



390 K



400 K

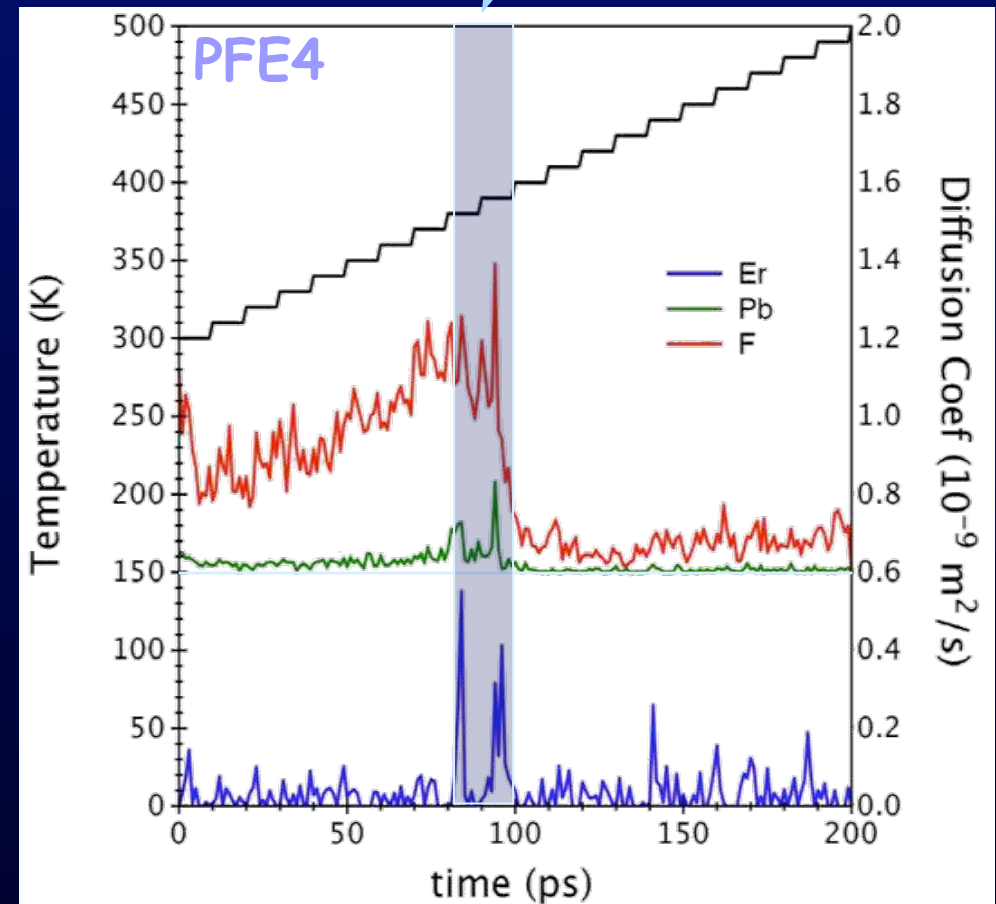
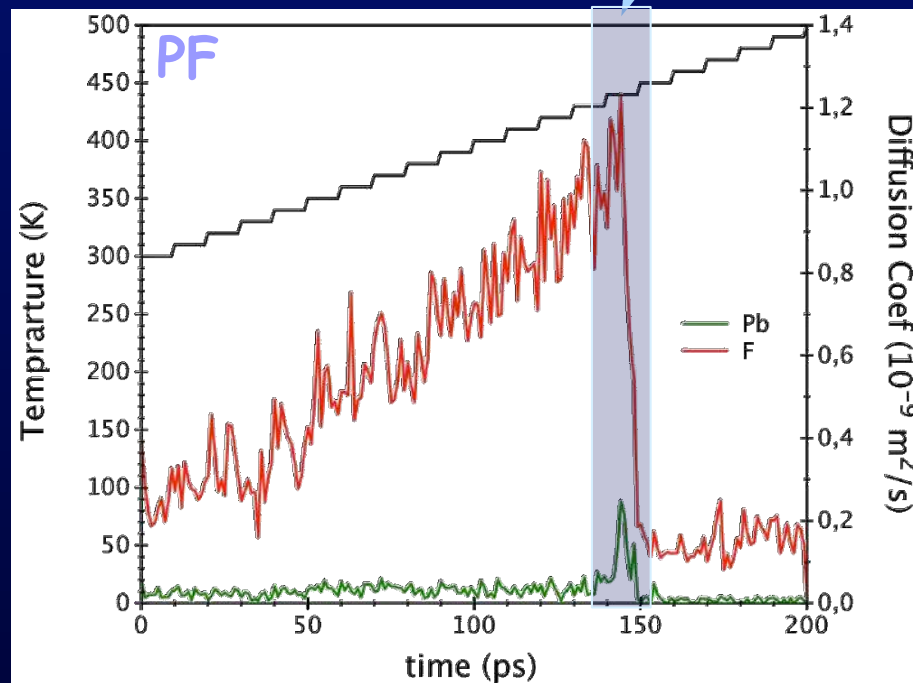


*Structural evolution  
of  $PbF_2:Er^{3+}$  during  
devitrification*

PFE4

# Doping effect on the devitrification

□ Mobility



*Drastic changes in the diffusion coefficients are observed during the transition.*

*It seems that the devitrification is set off by a sudden increase of the Pb and Er diffusion.*

# Doping effect on the devitrification

## □ X-Ray Diffraction diagram

Calculation by the *Debye* formula:

$$I_N(b) = \sum_{n,m=1}^N f_n f_m \frac{\sin(2\pi b r_{nm})}{2\pi b r_{nm}}$$

$$b = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

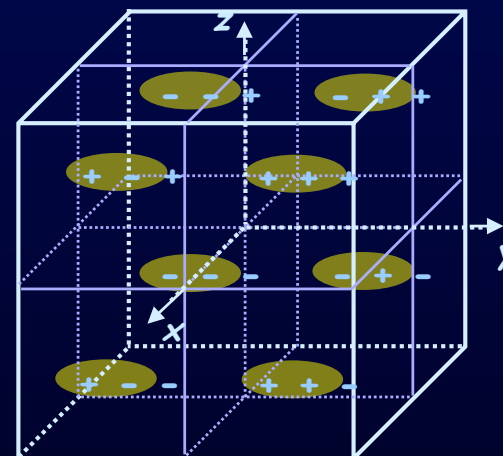
where  $r_{nm}$  is the distance between the pair  $(n,m)$ .

$2\theta$  is the angle of diffraction at the wavelength  $\lambda$ .

$f_n$  is the atomic form factor of atom  $n$ .

The MD cell is divided in 8 sub-cells:

XRD spectrum is calculated for each of the 8 sub-cells ( $\pm \pm \pm$ ).

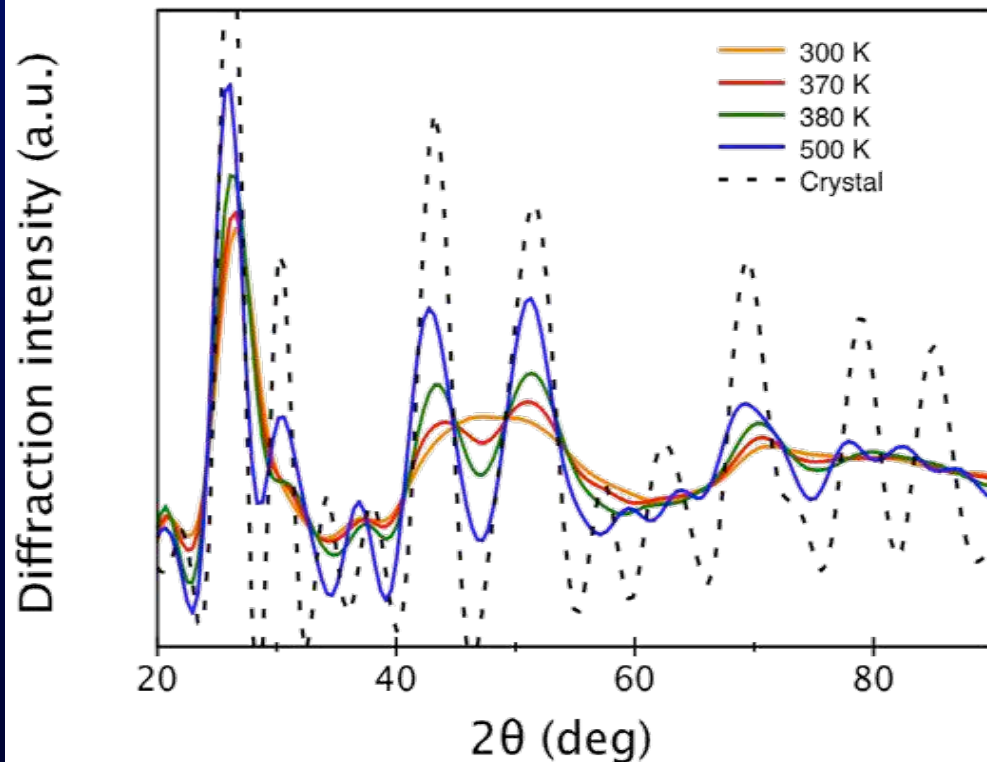




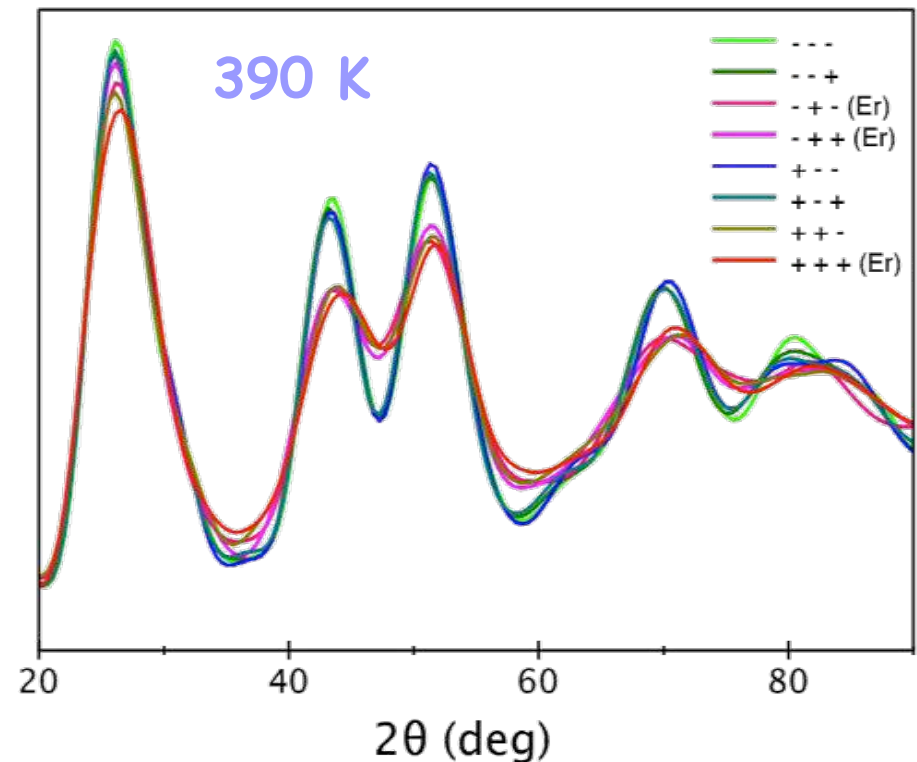
# Doping effect on the devitrification

## □ XRD spectra

PFE4



PFE4



*The sub-cells containing Er ions are less organized.  
The devitrification seems to be less efficient around the doping ions.*

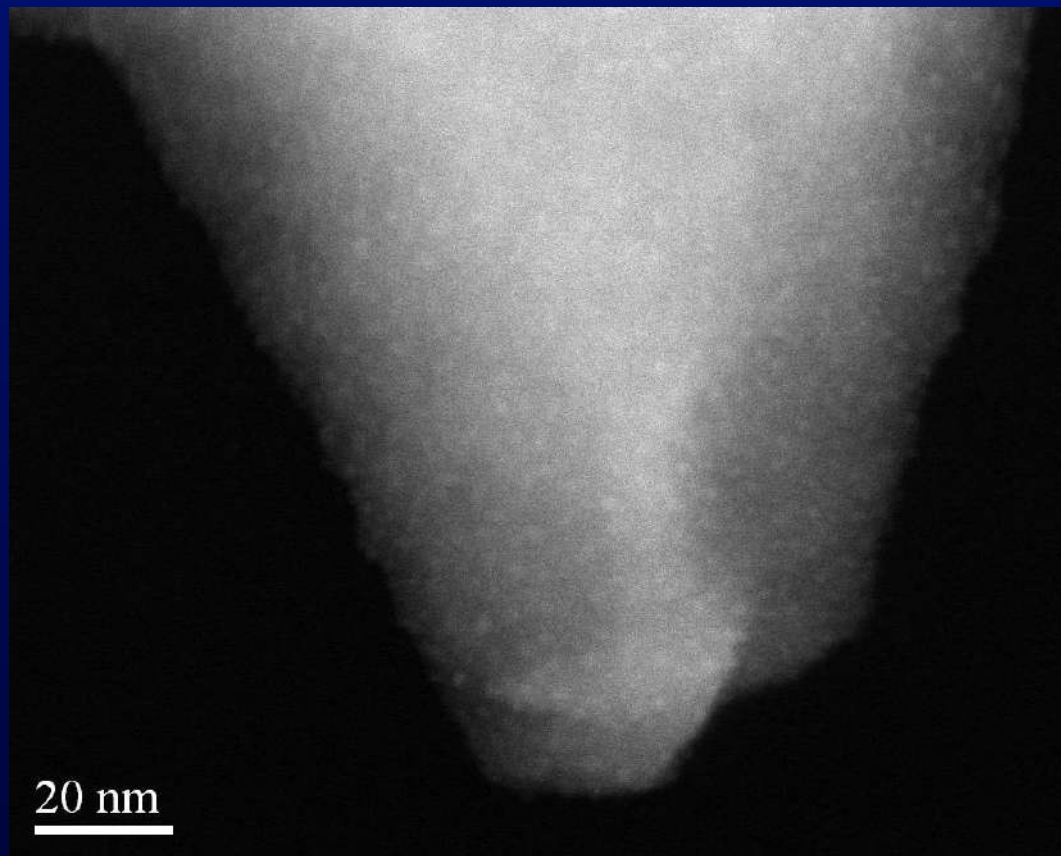
- Simulation par DM du processus de devitrification
  - Pertinence d'un modèle simple pour reproduire la dévitrification d'un verre de fluorure de plomb.
  - Efficacité de la technique de simulation pour réaliser une analyse systématique et étudier l'influence des défauts structuraux.
  
- Role des ions de terres rares dans le processus de dévitrification
  - Les ions Er abaissent la température de dévitrification.
  - Les ions Er ne semblent pas agir directement comme des germes pour la nucléation.
  - A noter: Les ions fluors présentent une forte mobilité avant la cristallisation

G. Dantelle et al., Journal of Chemical Physics 127(2007) 094509-(1-6)  
 M.A.P. Silva et al. , Journal of Chemical Physics 128, 244516(2008)1-6

# Les apports du STEM-HAADF

JEOL 2200FS with Cs probe corrector operating at 200 kV  
(G. Patriarche, LPN).

# Image STEM-HAADF (contraste en Z) d'un verre (GPF+2,5ErF<sub>3</sub>) brut



Aucune cristallisation observée en champ clair

Contraste chimique: modulation spatiale F/O (3-4nm)  
 EDX: F: 7-14% dans la matrice sombre, 15-20% dans les  
 « particules » brillantes  
 Pas de modulation spatiale détectée pour l'erbium

# Images champ clair et HAADF-STEM du verre (GPF +2,5Er) après 2h à 250°C (relâchement de contraintes) (T<sub>g</sub>=350°C)



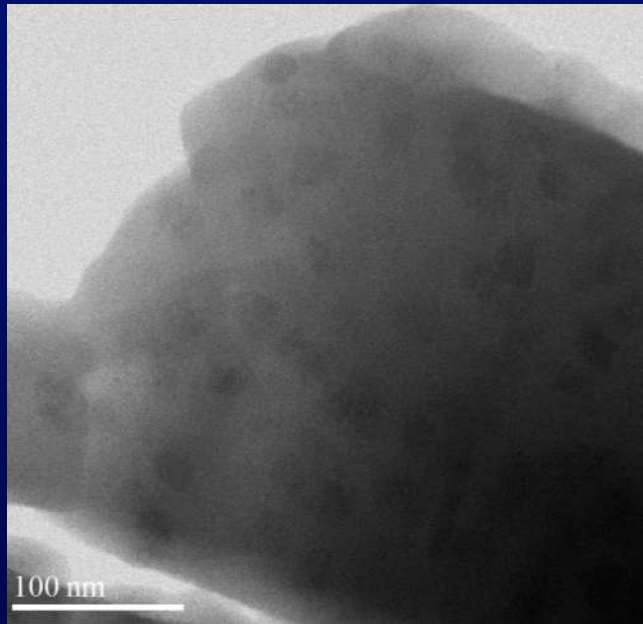
Champ clair: apparition d'inhomogénéités de densité correspondant aux ilots lumineux observés en HAADF sans que ces zones soient monocristallines.



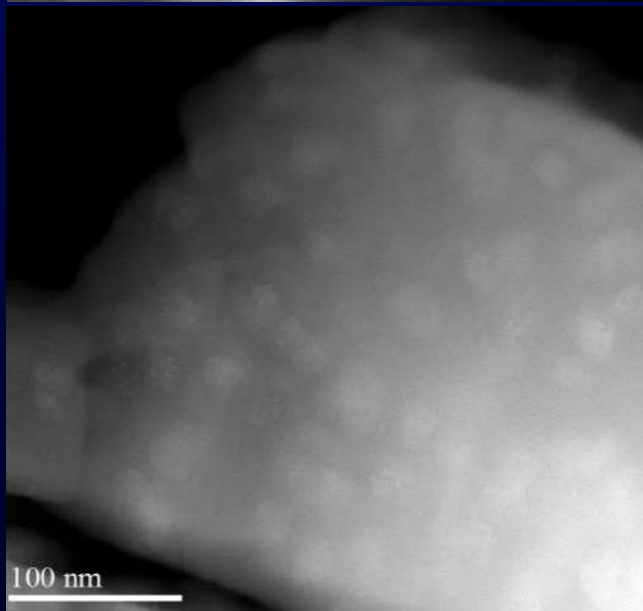
HAADF: ilots enrichis en fluor (3 à 4 nm)  
Taux de fluor mesuré par EDX dans les ilots en moyenne plus élevé que dans le verre brut 25 - 30 % / 7- 10 %

Répartition en erbium aussi homogène que dans le verre brut.

# Images STEM du verre (GPF+2,5Er) Après 2h à 250°C et 8h à 360°C



Champ clair: inhomogénéités correspondant aux îlots lumineux observées en HAADF non monocristallines mais également quelques rares particules bien cristallisées.

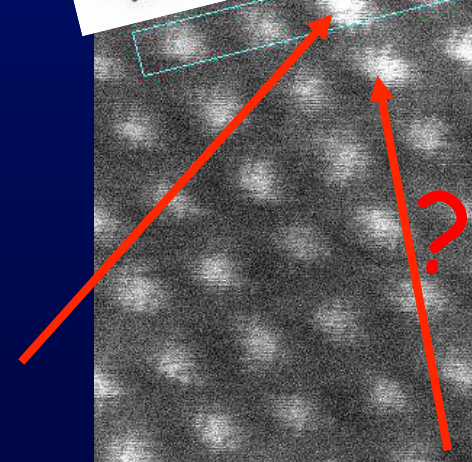
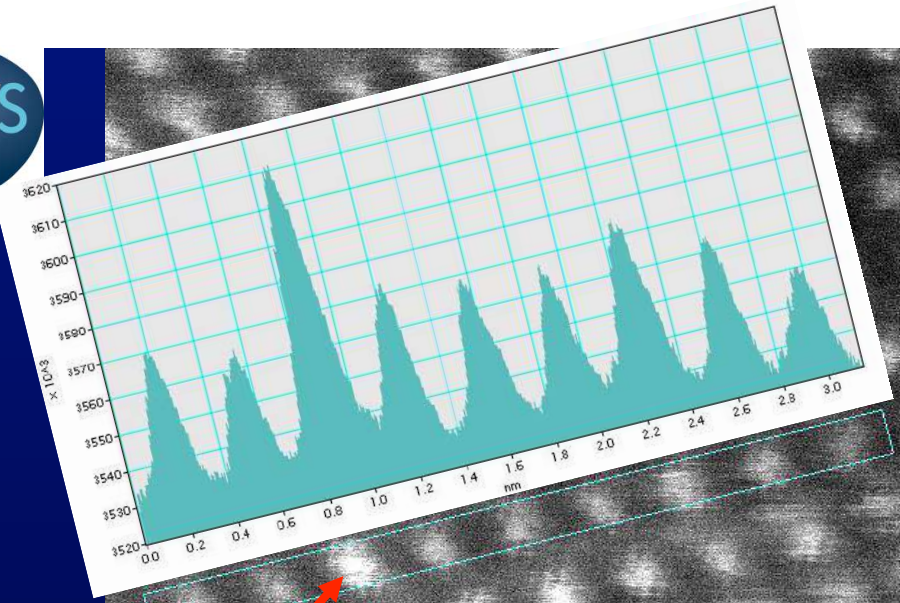


HAADF: îlots non cristallisés enrichis en fluor plus larges (environ 18 nm de diamètre).

EDX: taux de fluor moyen dans les îlots en hausse (25 - 36 %) / 3 - 8% pour la matière environnante

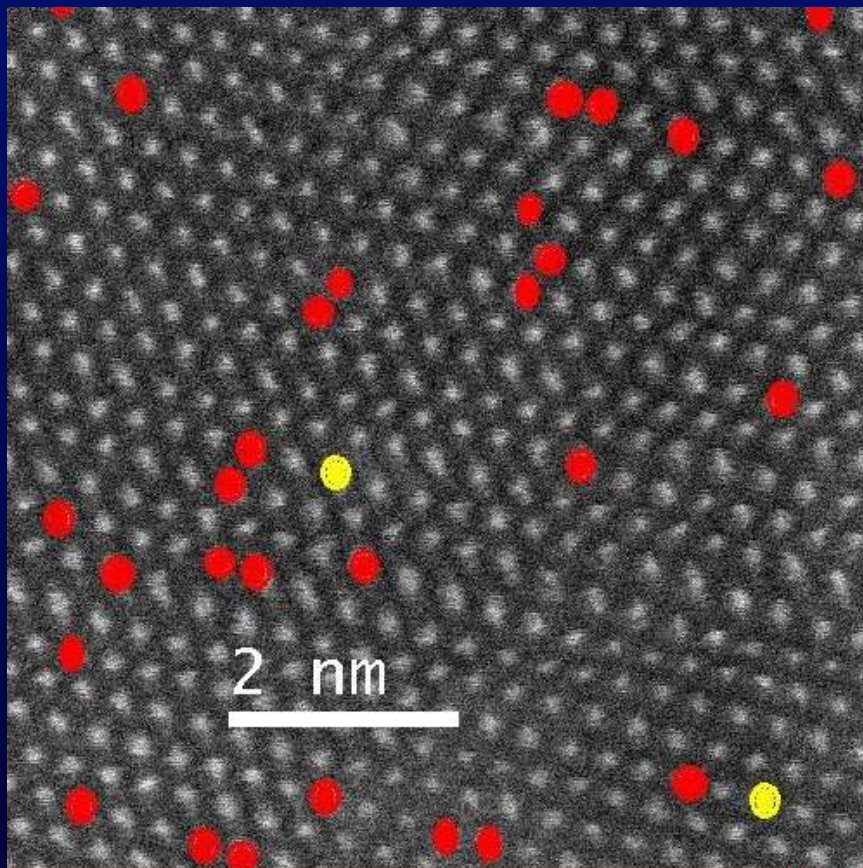
EDX: La répartition en erbium n'est plus homogène. L'erbium semble se concentrer dans les îlots.

# Z contrast (HAADF)

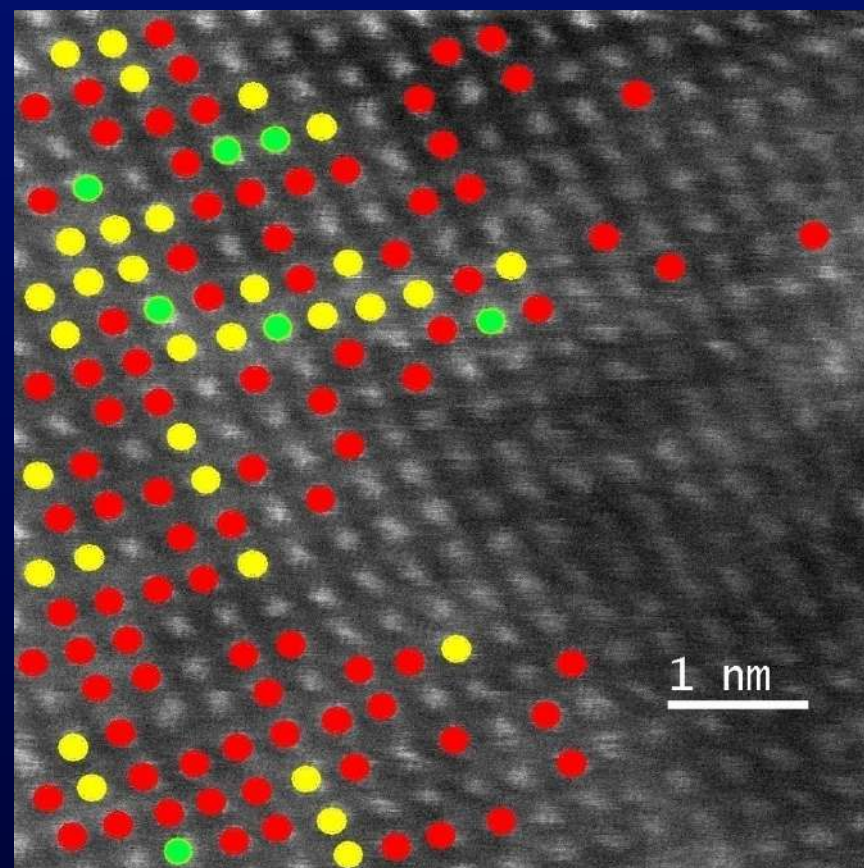


1 nm

# Observation des atomes d'ytterbium dans une fluorine



CaF<sub>2</sub> : 0.5%Yb



CaF<sub>2</sub> : 5%Yb

1

2

3

Yb par colonne atomique



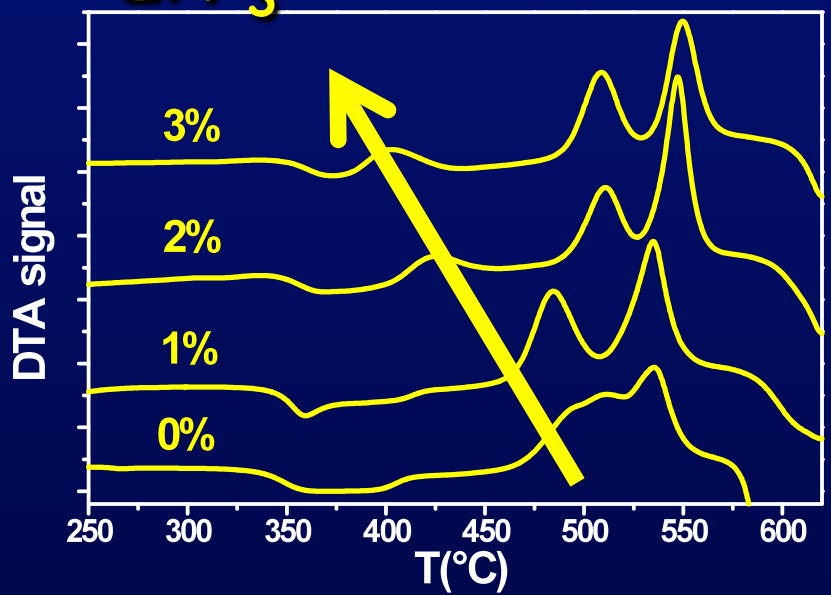
## Les principaux enseignements du STEM HAADF:

- Préexistence d'inhomogénéités de composition (fluor) dans le verre
- Rôle déterminant de la mobilité du fluor dans les étapes avant la nucléation (cf Dyn Mol) pour l'accroissement de ces inhomogénéités
- Rôle plus tardif des ions de terres rares (cf Dyn Mol)
- Une forte tendance des terres rares à s'agréger dans les fluorines comme les modèles cristallographiques le prévoient

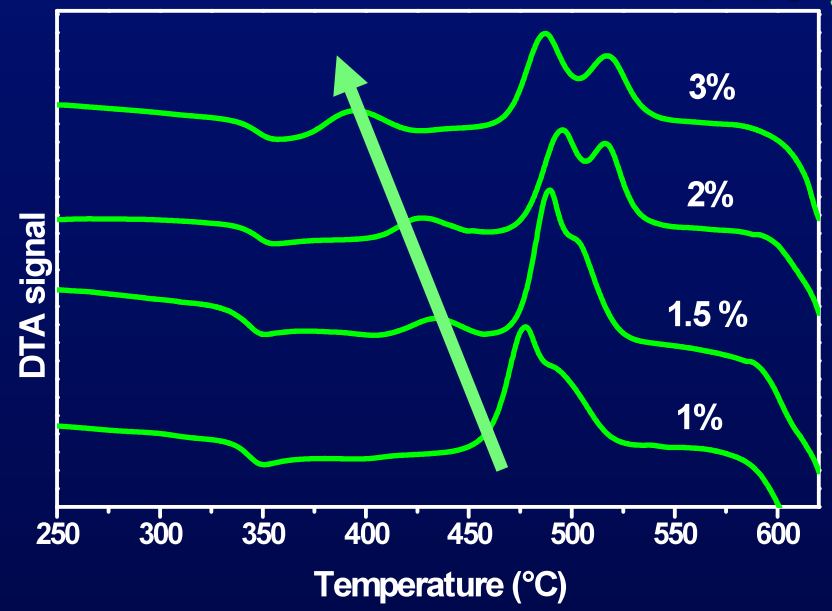
Que se passe t'il avec d'autres  $\text{LnF}_3$ ?

Comparaison  $\text{ErF}_3$  -  $\text{YbF}_3$  -  $\text{CeF}_3$

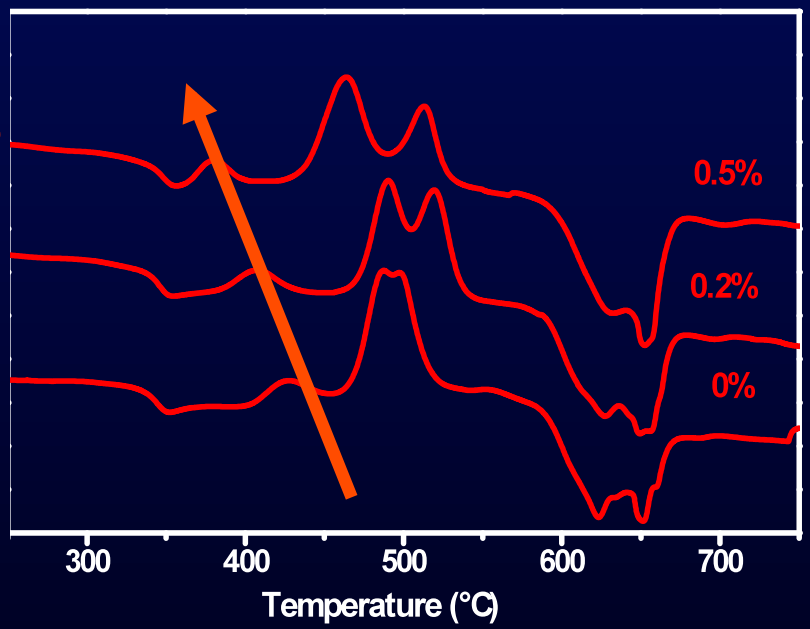
**ErF<sub>3</sub>**



**YbF<sub>3</sub>**

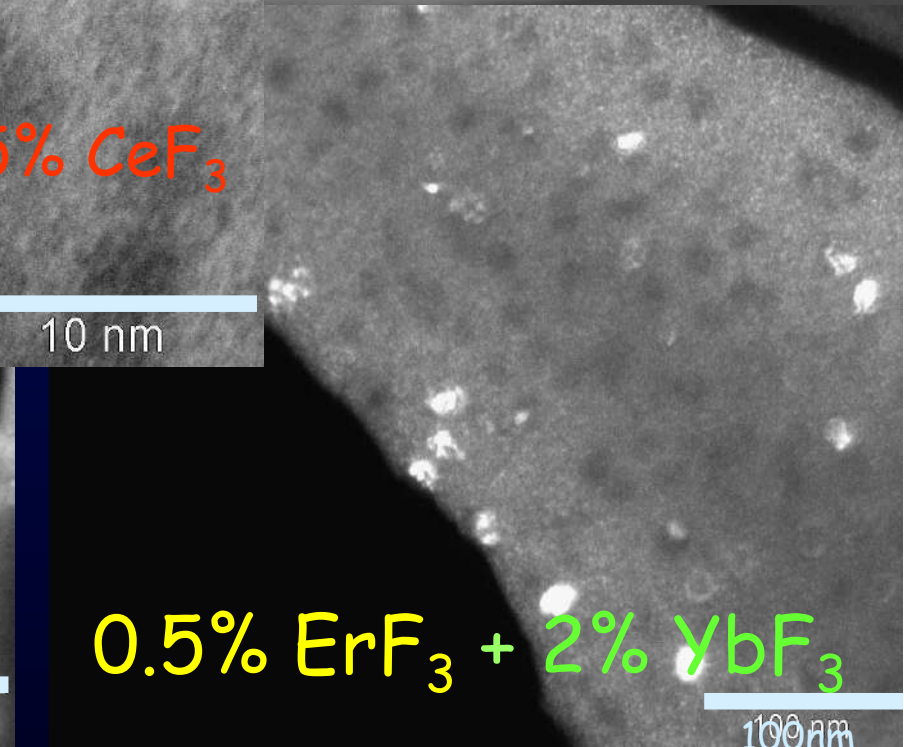
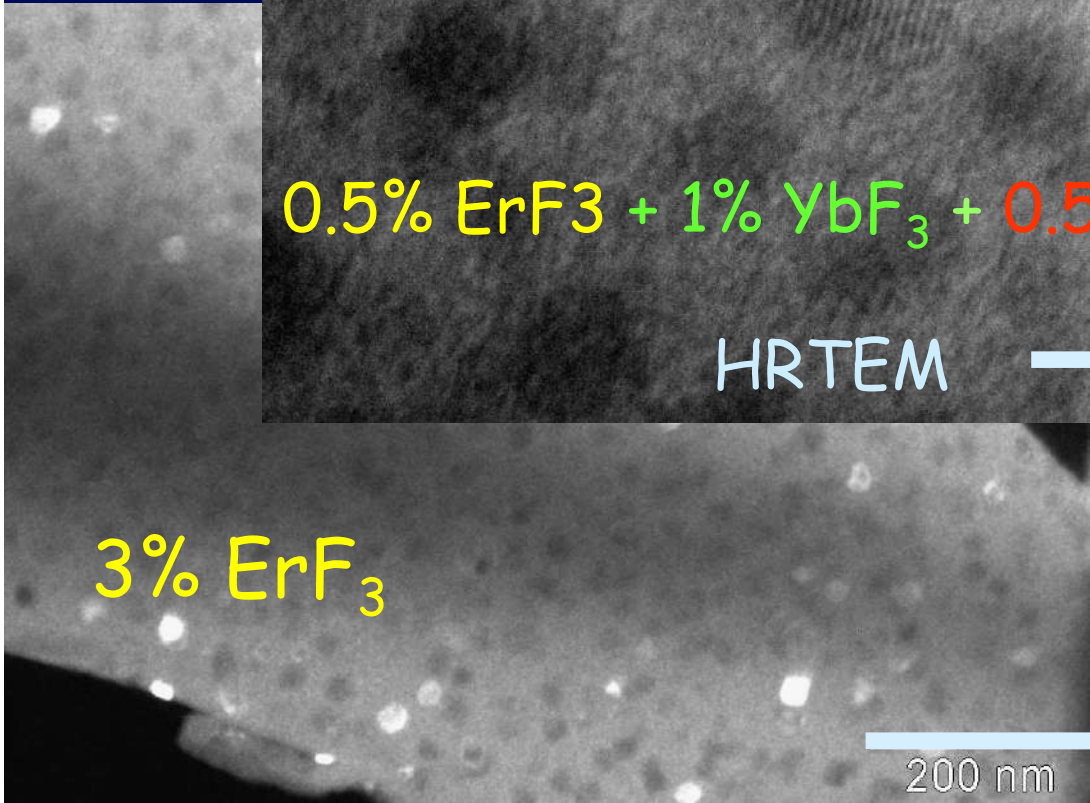
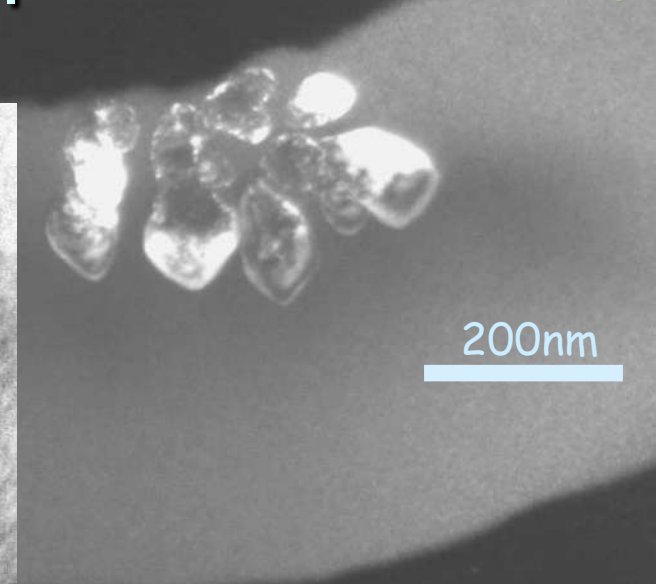
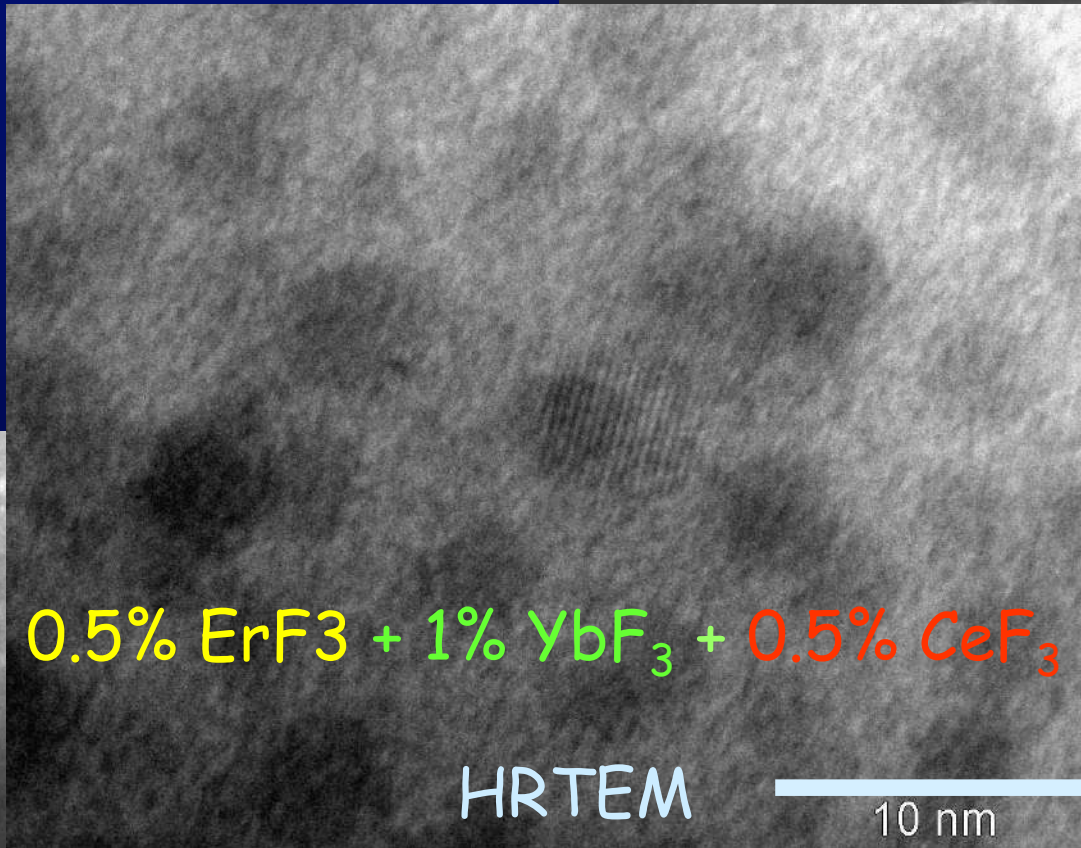


**CeF<sub>3</sub>**



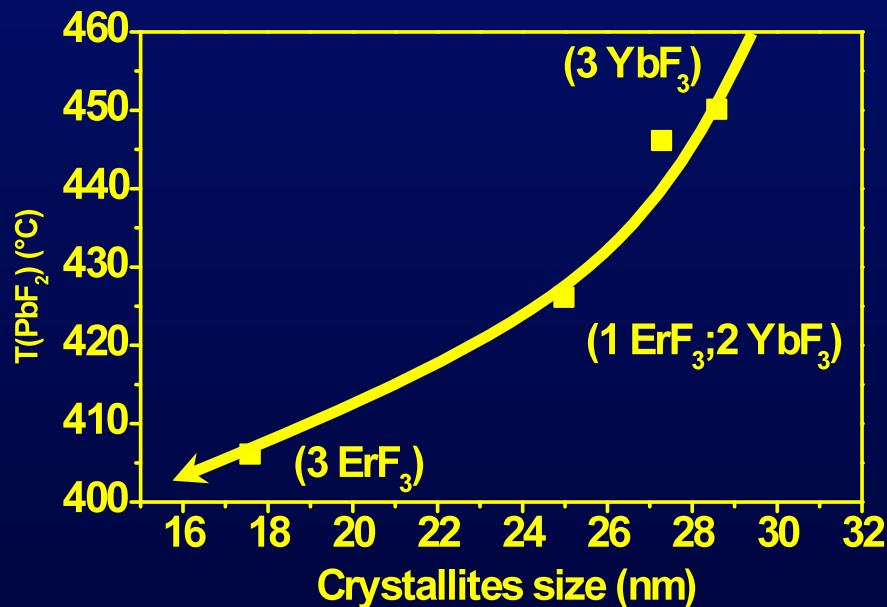
# Morphologie des vitrocéramiques

3%  $\text{YbF}_3$

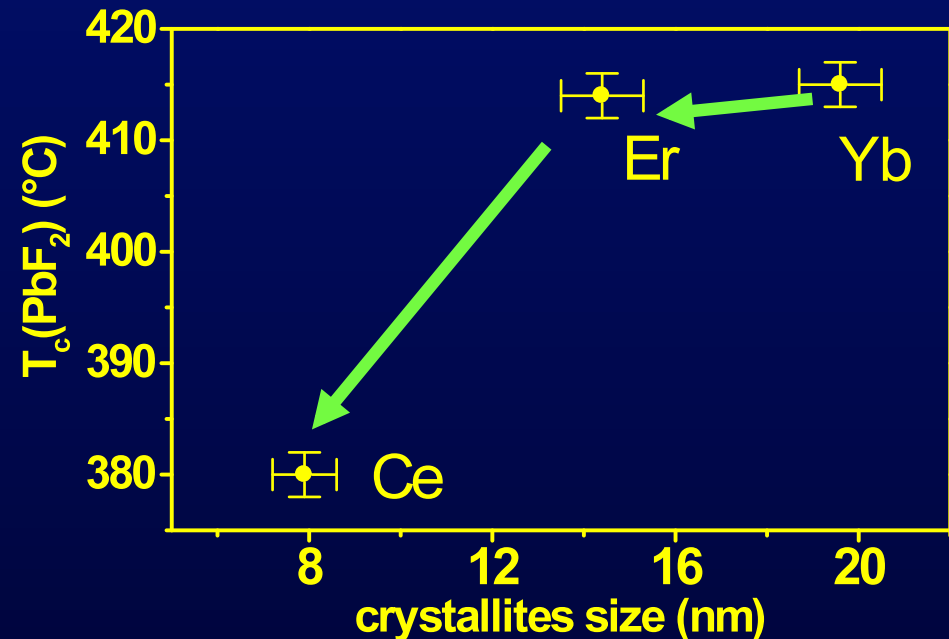


# Efficacité de nucléation relative dans des échantillons co-dopés

Yb+Er=3%



0.5 Er+ 1Yb +0.5 Ln



pour un même volume cristallisé

$\text{YbF}_3 < \text{ErF}_3 < \text{CeF}_3$

# Origine des efficacités de nucléation différentes

Solid solution:  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$

	radius(Å) 8F <sup>-</sup> coordinated	a(Å) for x=0.02
$\text{Pb}^{2+}$	1.45	5.940
$\text{Ce}^{3+}$	1.28	5.920
$\text{Er}^{3+}$	1.14	5.915
$\text{Yb}^{3+}$	1.12	5.905

$$r_{(\text{F}^- \text{ coord}4)} = 1.17$$

Solubilité dans  $\beta\text{PbF}_2$ :  $\text{CeF}_3 > \text{ErF}_3 > \text{YbF}_3$

Au composé le plus soluble correspond la plus faible énergie nécessaire pour cristalliser la solution solide (plus petit rayon critique pour la nucléation ?)

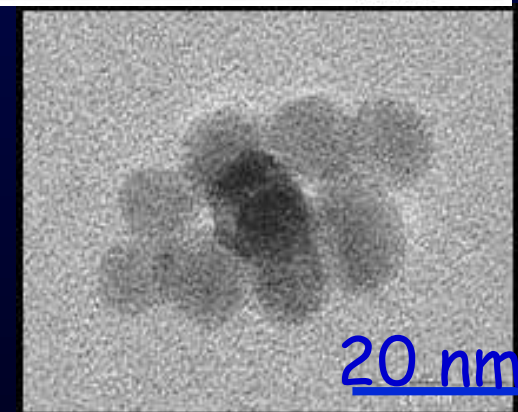
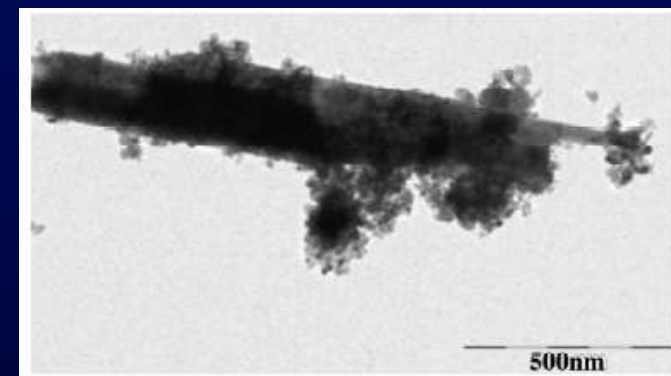
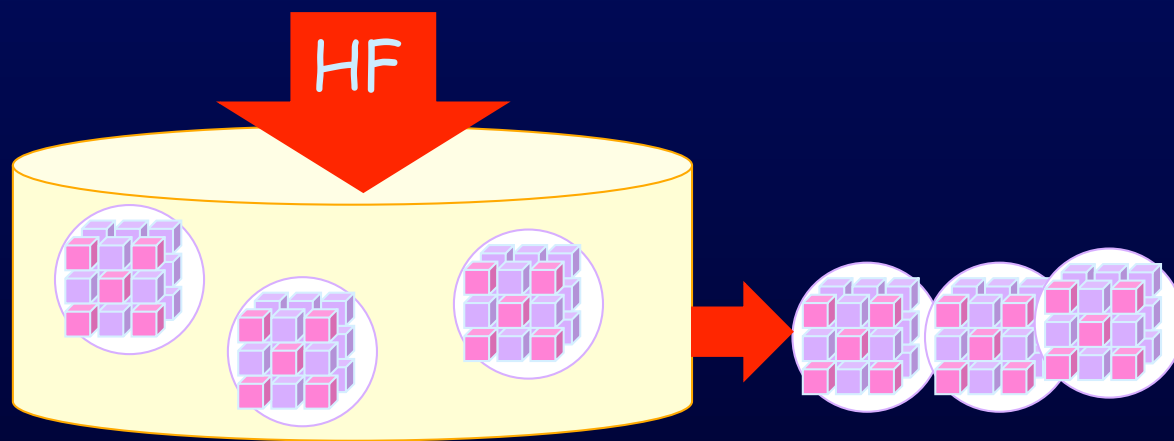
→ Efficacité de nucléation :  $\text{CeF}_3 > \text{ErF}_3 > \text{YbF}_3$

Existe-t-il des contraintes induites par la matrice vitreuse sur les nanocristaux?

Quelques indices

## Méthodologie:

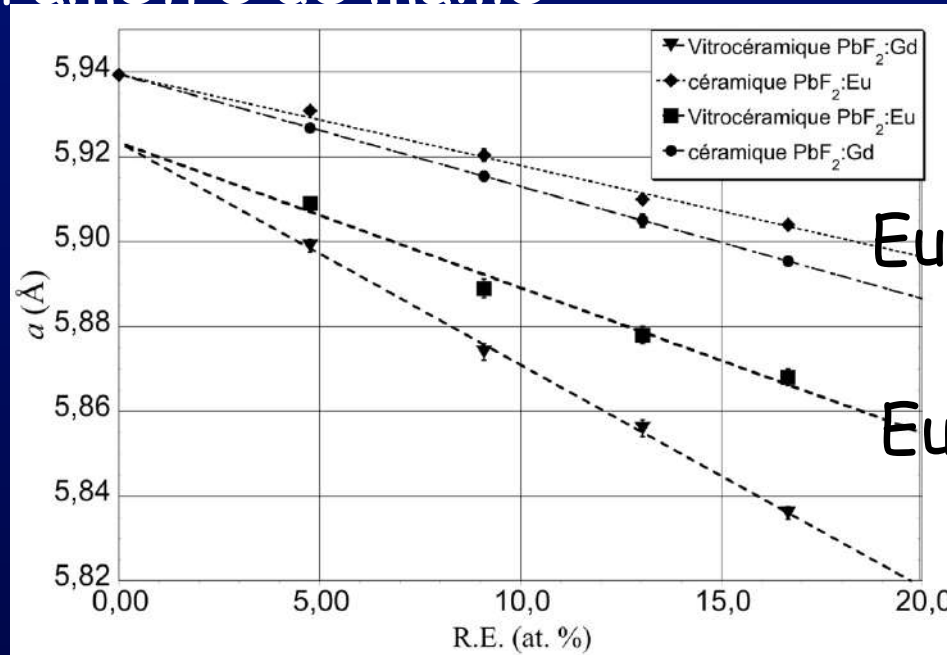
- préparation de vitrocéramiques à taux de dopage variable
- Synthèse de céramiques à même taux de dopage
- Mesures DRX
- Extraction des NP des vitrocéramiques (attaque HF)



- DRX sur NP extraites
- Recuits des NP extraites puis DRX
- Possibilité de synthèse directe des NP



## Paramètre de maille



céramiques

Vitro-céramiques

Solution solide  $Pb_{1-x}Re_xF_{2+x}$ : Loi de Vegard

Conclusions:

paramètre de maille vitrocéramique < céramique

Paramètre de maille NP extraite = vitro < céramique

Recuit jusqu'à 400°C pour retrouver un paramètre de maille normal<sub>49</sub>

Hypothèses sur l'origine du paramètre de maille réduit:

Pression exercée par la matrice lors de la nucléation-croissance du fait de coefficients de dilatation thermique différents (nucléation croissance à 390°C):

Ordres de grandeurs estimés vers 300°C:

Matrice oxyde de ce type ( $\alpha=10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )

$\beta\text{-PbF}_2$  ( $\alpha = 50 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )

Sur échantillons dopés 20% (2% dans le verre initial), l'écart maximum de paramètre de maille est de 1%. Il pourrait correspondre à une pression exercée de 1,6GPa???

New Journal of Glass and Ceramics, 2012, 2 65-74, C. Bensalem et al.

## Quelques hypothèses conclusives?

-Le verre brut est inhomogène et conserve des groupements "moléculaires" intacts issus de ses composants (voisinage anionique des TR en optique, ATD)

-Il existe des indices concordants de démixtion de la phase fluorée avant cristallisation (inhomogénéité du verre, mobilité accrue du fluor, abaissement de la température de cristallisation par accroissement de la teneur en  $\text{PbF}_2$ ,...)

- $\text{ErF}_3$  abaisse la température de cristallisation non pas comme défaut responsable d'une nucléation hétérogène mais comme promoteur d'une solution solide favorable énergétiquement (cristallochimie, STEM-HAADF, Dyn. Mol.,... )

-La morphologie de la phase cristallisée dépend fortement de la nature de son promoteur dont le caractère "nucléant" reflète la solubilité dans la phase  $\beta\text{PbF}_2$  et contribue à déterminer le rayon critique de nucléation?

Merci de votre attention !