



HAL
open science

Hybridation de fibres optiques et de nanoparticules semiconductrices : application aux sources lumineuses

Ali Hreibi

► **To cite this version:**

Ali Hreibi. Hybridation de fibres optiques et de nanoparticules semiconductrices : application aux sources lumineuses. Optique / photonique. Université de Limoges, 2012. Français. NNT: . tel-00926264

HAL Id: tel-00926264

<https://theses.hal.science/tel-00926264>

Submitted on 9 Jan 2014

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

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

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Institut de recherche XLIM

Thèse N° 66-2012

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Spécialité : Photonique

Présentée et soutenue par :

Ali Hreibi

Le 19 décembre 2012

Hybridation de fibres optiques et de nanoparticules semiconductrices

Application aux sources lumineuses

Thèse dirigée par J.M. BLONDY et F. GEROME

Rapporteurs :

- | | |
|-----------------|--|
| Mohamed BOUZAOU | Professeur, Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, CNRS/Université de Lille I. |
| Christos SIMOS | Professeur de recherche appliquée, Département d'Électronique, Établissement Éducatif Technologique (T.E.I.) de Lamia, Athens. |

Examineurs :

- | | |
|-----------------|--|
| Gérard MONNOM | Directeur de Recherche CNRS Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université de Nice. |
| Olivier MASSON | Professeur SPCTS, Centre Européen de la Céramique, UMR CNRS/Université de Limoges. |
| Dominique CROS | Professeur XLIM, UMR CNRS/Université de Limoges. |
| Frédéric GEROME | Chargé de recherche CNRS, XLIM, UMR CNRS/Université de Limoges. |

Invités :

- | | |
|--------------------|---|
| Jean-Marc BLONDY | Ingénieur de Recherche (HDR), XLIM, UMR CNRS/Université de Limoges. |
| Aurélian CRUNTEANU | Chargé de recherche CNRS, XLIM, UMR CNRS/Université de Limoges. |

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du laboratoire XLIM-Photonique de l'Université de Limoges. J'adresse tout d'abord mes remerciements à Monsieur Dominique CROS, Directeur d'XLIM, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et Monsieur Alain BARTHELEMY, Directeur de Recherche et Responsable du département Photonique d'XLIM, l'équipe dans laquelle j'ai effectué cette thèse.

Ce travail a été effectué sous la codirection de M. Jean-Marc BLONDY, Ingénieur de Recherche (HDR), et M. Frédérique GEROME Chargé de recherche CNRS à l'Université de Limoges, auxquels je tiens à exprimer tout mes remerciements pour leur aide, leur expérience et leurs connaissances et je leur exprime ma sincère reconnaissance pour leur disponibilité et pour leurs qualités scientifiques et humaines.

Je remercie aussi M. Mohamed BOUZAOU, Professeur à l'Université de Lille I et M. Christos SIMOS, Professeur de recherche appliquée à l'Établissement Éducatif Technologique de Lamia-Athens d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

J'exprime mes remerciements aussi à M. Gérard MONNOM, M. Olivier MASSON, et M. Dominique CROS d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse.

Je tiens à remercier à M. Aurélian CRUNTEANU, Chargé de recherche CNRS qui a bien voulu participer au jury.

Merci aussi à Jean-Louis AUGUSTE et Sébastien ROUGIER, qui m'ont aidé et participé à mes fibrages, et je tiens également à remercier Philippe ROY pour avoir répondu à mes question et spécialement en fin de la thèse.

Je remercie aussi Stéphanie LEPARMENTIER, Asha BHARDWAJ, Dmitry GAPONOV, et Romain DAULIAT pour le travail réalisé ensemble et leurs contributions dans mes travaux de thèse.

Je dis bon courage pour la suite à Ben, Meshall, Tom, Geoffroy, Romain et les autres thésards de l'équipe.

Enfin, j'adresse mes remerciements à mes proches, mes amis, et ma famille pour leur soutien au cours de ces trois années et surtout mes parents qui m'ont toujours supporté et cru en moi et sans leur soutien je n'en serais pas là aujourd'hui.

Table des matières

Introduction générale	9
Chapitre 1: Evolution des fibres optiques vers les applications laser - potentiel des nanocristaux «quantum dots»	13
I. Evolution des télécommunications par fibre optique	14
II. Les amplificateurs optiques	15
II.1. Les amplificateurs à semi-conducteur	15
II.2. Amplificateurs à fibre dopée Erbium (EDFA)	16
III.Réalisation des lasers fibrés à base d'ions terres rares	17
III.1. Les principales géométries des lasers fibrés.....	18
III.1.1. Fibre monomode	18
III.1.2. Fibre à gaine double	19
III.1.3. Fibre air-clad	20
III.2. Méthode de fabrication des fibres dopées en terre rare.....	21
III.2.1. Influence du milieu et de la concentration	21
III.2.2. Méthodes de dopage des fibres en terre rare	22
III.3. Intérêt des sources laser fibrées	24
IV.Les nanoparticules quantum dots (QDs)	26
IV.1. Définition et propriétés optiques	26
IV.2. Différents familles de quantum dots.....	29
IV.2.1. Les quantum dots à base de semi-conducteurs IV	29
IV.2.2. Les quantum dots à base de semi-conducteurs III-IV	29
IV.2.3. Les quantum dots à base de semi-conducteurs II-VI	30
IV.2.4. Les quantum dots à base de semi-conducteurs IV-VI.....	30
IV.3. Méthode de fabrication des quantum dots	30
IV.3.1. L'épitanie par jets moléculaires	30
IV.3.2. Synthèse colloïdale.....	31

IV.4. Type de quantum dots.....	33
IV.5. Phénomènes physiques affectant l'efficacité des QDs :.....	34
IV.5.1. L'effet Auger.....	34
IV.5.2. Le clignotement (Blinking).....	35
IV.6. Effet de l'environnement sur l'émission des QDs.....	38
IV.7. Application des QDs	40
IV.7.1. Imagerie médicale et détection des maladies	40
IV.7.2. LED à base de quantum dots	41
IV.7.3. Les cellules solaires photovoltaïques	41
IV.7.4. Applications futures	41
IV.8. Travaux préliminaires sur l'incorporation des QDs dans les fibres optiques	42
V. Conclusion	46
VI. Références bibliographiques.....	47

Chapitre II : Fibres à cœur liquide incorporant des nanoparticules semi-conductrices..... 53

I. Fibres dopées aux PbSe-QDs	54
I.1. Propriétés des PbSe-QDs.....	54
I.2. Synthèse des PbSe-QDs.....	55
I.3. Caractéristiques de la solution toluène/PbSe.....	57
I.4. Fabrication des fibres à cœur liquide dopées aux PbSe-QDs.....	60
I.4.1. Remplissage des fibres par la solution liquide.....	60
I.4.2. Fermeture des fibres à cœur liquide	61
I.5. Performances optiques des fibres à cœur liquide dopées aux PbSe-QDs ..	63
I.6. Etudes complémentaires sur l'émission des QDs.....	66
I.6.1. Influence de la longueur de la fibre.....	66
I.6.2. Influence de la concentration des nanoparticules.....	67
I.6.3. Test d'un nouveau solvant : le tétrachloroéthylène.....	70
II. Fibres dopées aux CdSe/CdS-QDs.....	72
II.1. Propriétés des CdSe/CdS-QDs	72
II.2. Synthèse des CdSe/CdS-QDs	73
II.3. Fabrication et caractérisation de fibres à cœur liquide incorporant des nanoparticules CdSe/CdS.....	76

II.4. Etudes complémentaires sur l'émission des QDs.....	78
II.4.1. Influence de la longueur de fibre.....	78
II.4.2. Influence de la concentration des nanoparticules dans les fibres.....	79
II.4.3. Influence du diamètre du cœur des fibres	81
III.Conclusion	83
IV.Références bibliographiques	84

Chapitre III: Conception et réalisation de cavités lasers à fibre dopée aux nanoparticules..... 85

I. Principe de fonctionnement d'un oscillateur optique.....	86
II. Modélisation d'un laser à fibre dopée aux QDs	87
III.Simulation d'un laser à fibre dopée aux QDs	92
III.1. Propriétés optiques d'un système à base de PbSe-QDs	92
III.2. Résultats des simulations basées sur des fibres dopées aux PbSe-QDs.	93
III.3. Propriétés optiques d'un système à base de CdSe/CdS-QDs	97
III.4. Résultats des simulations basées sur des fibres dopées aux CdSe/CdS-QDs	98
IV.Réalisation de cavités lasers à fibre dopée aux QDs	103
IV.1. Laser fibré basé sur le dopage aux PbSe-QDs.....	103
IV.2. Laser fibré basé sur le dopage aux CdSe/CdS-QDs	104
V. Conclusion	108
VI.References Bibliographies	110

Chapitre IV: Solutions exotiques pour l'incorporation de quantum dots dans les fibres optiques 111

I. Fibres à cœur solide dopées aux PbS-QDs.....	112
---	-----

I.1.	Synthèse du verre borosilicaté incorporant les précurseurs nécessaire à la formation des PbS-QDs.....	112
I.2.	Traitement thermique et caractérisation de la préforme fabriquée.....	113
I.3.	Optimisation des effets de la température et du temps de chauffage ...	117
I.4.	Traitement thermique et formation des particules à haute température	118
I.5.	Essais de fibrage du verre composite dopé aux PbS-QDs.....	122
II.	Solutions annexes proposées.....	126
II.1.	Dépôt de couches de nanoparticules.....	127
II.1.1.	Dépôt de couches de nanoparticules PbSe dans le cœur creux de fibres capillaires	127
II.1.2.	Dépôt de couches de nanoparticules à structure cœur/coquille dans le cœur creux de fibres capillaires	129
II.1.3.	Dépôt de couches de CdSe/CdS-QDs dans les fibres microstructurées à cœur creux	130
II.2.	Aérogel de silice dopé par des nanoparticules	134
II.3.	Réalisation de fibres basées sur un gel dopé aux QDs	138
III.	Conclusion	141
IV.	Références bibliographiques	143
	Conclusions et perspectives.....	145
	Liste des publications.....	151

Introduction générale

Lors des trois dernières décennies, des avancées remarquables dans le domaine de la fabrication des fibres optiques ont révolutionné les transmissions optiques et permis le développement du réseau Internet ce qui a valu à Charles K. Kao le prix Nobel de physique 2009. Dans les évolutions plus récentes (1990), un élément clé a porté sur le développement des amplificateurs à fibre, basés sur le dopage du matériau silice par les ions terres rares. Plus récemment encore, le potentiel remarquable de cette technologie active a permis d'ouvrir la voie à l'émergence d'une nouvelle famille de laser dit « fibré ». Il faut remarquer les performances extraordinaires de ces lasers à fibre qui offrent une variété inégalée de modes de fonctionnement, de longueurs d'onde d'émission et de qualités optiques encore aujourd'hui en progression et dont les applications industrielles exploitent un marché à croissance exponentielle. Cependant, en face de ce succès, cette approche à base d'ions terres rares présente l'inconvénient majeur de limiter l'émission à quelques longueurs d'onde spécifiques qui ne permettent pas de répondre en l'état aux besoins actuels en terme de sources « non conventionnelles » et qui appellent donc à franchir une nouvelle étape. Une des solutions proposées dans le cadre de ce sujet de thèse pour s'affranchir de ces contraintes repose sur la fusion de deux puissantes technologies : la photonique et l'électronique des semiconducteurs. Cette intégration inédite sera permise par la synthèse de nanomatériaux à partir des méthodes de chimie douce type sol-gel qui offrent à la fois la diversité et le contrôle des particules envisagées. Plus important, ce procédé, même s'il représente un tournant par rapport à l'état de l'art actuel, restera totalement compatible avec les infrastructures photoniques traditionnelles. Ainsi, l'introduction de nanoparticules semiconductrices appelées quantum dots (QDs) à l'intérieur des fibres optiques sera engagée par cette voie et permettra de créer une nouvelle classe de composants actifs.

Dans ce contexte, le premier chapitre sera dédié à l'évolution des lasers fibrés traditionnels basés sur le dopage par les ions terres rares en incluant leurs performances et les procédés de fabrication mis en œuvre. Puis le potentiel des nanoparticules QDs sera étudié notamment au niveau de leurs propriétés singulières de luminescence, émission en effet qui dépend de la taille de la particule et qui peut donc être positionnée avec précision sur une large bande spectrale jusqu'à présent peu accessible. De plus, des caractéristiques plus générales des nanoparticules semiconductrices seront aussi abordées concernant les différentes familles de dots, les méthodes de synthèse ainsi que les différents paramètres pouvant affecter leur

émission. Enfin, une étude bibliographique sur l'état de l'art actuel des travaux menés sur la réalisation de fibres optiques dopées aux QDs est aussi rapportée.

Le manuscrit se décomposera ensuite en trois sections. Dans le second chapitre des études seront menées sur la synthèse de deux types particuliers de nanoparticules (PbSe et CdSe/CdS) suivie de leur insertion dans les fibres optiques par voie liquide. Une campagne systématique de caractérisation de la luminescence des fibres ainsi réalisées sera présentée. Puis, l'influence des paramètres de la géométrie des fibres à cœur liquide et des propriétés des particules sur le guidage sera étudiée dans le but de déterminer la meilleure configuration qui permet de maximiser l'émission des nanoparticules après incorporation.

Le troisième chapitre sera lui dédié à l'application laser des fibres préalablement fabriquées. Pour ce faire, une première étape concernera la modélisation du système laser pour déterminer les paramètres de la cavité optique ainsi que les caractéristiques optimales des fibres dopées à utiliser. Une attention particulière sera portée sur les dimensions géométriques de la fibre et la concentration des dots dans la solution. La seconde phase sera ensuite consacrée à la démonstration expérimentale d'un tel système laser fibré.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous chercherons à incorporer les nanoparticules dans les fibres par des voies alternatives à l'utilisation d'un cœur liquide. Une partie importante se portera alors sur la synthèse de nanoparticules par traitement thermique, technique qui devrait permettre d'insérer les dots dans une matrice solide pour venir former ensuite le cœur de la fibre. Cette approche offrira des conditions de stabilité et de tenue au flux renforcées. Des directions à plus long terme seront aussi proposées et débutées en dernier lieu comme le dépôt de couches de nanoparticules dans des fibres microstructurées ou encore le dopage par les nanoparticules de matériaux exotiques tels que l'aérogel.

Chapitre I: Evolution des fibres optiques vers les applications laser - potentiel des nanocristaux «quantum dots»

I. Evolution des télécommunications par fibre optique

La technologie de la fibre optique a fortement évolué pendant les 50 dernières années et a fortement contribué au «boom» des télécommunications dans les années 1980-1990. Cette évolution avait débuté en 1854 par la première démonstration scientifique du guidage de la lumière par le phénomène de réflexion totale interne dans un jet d'eau courbé [1]. L'idée de courber la trajectoire de la lumière était révolutionnaire à cette époque pour les scientifiques qui considéraient alors que la lumière ne pouvait se propager seulement qu'en ligne droite, et c'est ainsi que le principe de base de la fibre optique a été démontré [2].

Au début du vingtième siècle, la possibilité de transporter la lumière dans une fibre de verre a été exploitée, mais les télécommunications par fibre optique restaient impossibles jusqu'à l'invention du laser en 1960 [3] qui a alors permis les transmissions grandes distances quelques années plus tard [4] [5].

Néanmoins les pertes dans les fibres optiques étaient trop élevées, atténuant le signal au bout de quelques centimètres seulement, à cause principalement de la qualité du matériaux silice et de la maîtrise des procédés de fabrication.

En 1970, la première fibre optique, présentant des pertes relativement faibles (20 dB par kilomètre) pour transporter des informations optiques, a été fabriquée [6]. Cette fibre a rendu possible l'installation de petits systèmes de communications téléphoniques optiques dans plusieurs villes. Depuis, les pertes des fibres optiques utilisés dans les télécommunications n'ont cessé de diminuer pour aboutir à des valeurs inférieure à 0,15 dB par kilomètre pour la longueur d'onde 1550nm [7], ce qui a permis d'installer des réseaux de grand distance avec un haut débit, (quelques dizaines de Gb/s) [8][9], et depuis 2005 les fibres optiques sont même arrivées chez les particuliers avec un débit possible jusqu'à 1000 Mbit/s (technologies FTTH (Fiber To The Home), FTTB (Fiber To The Building), FTTC (Fiber To The Curb)). Aujourd'hui on estime que 80% des communications longues distances sont faites grâce aux fibres optiques qui permettent de connecter tous les continents via un réseau de plusieurs millions de kilomètres comme l'illustre la figure suivante.

polarisation de la lumière et de linéarité. Cependant la haute non-linéarité optique rend les SOA attractifs pour de nombreuses applications comme le traitement du signal optique, la conversion de longueur d'onde, le démultiplexage du signal et la reconnaissance des formes [10].

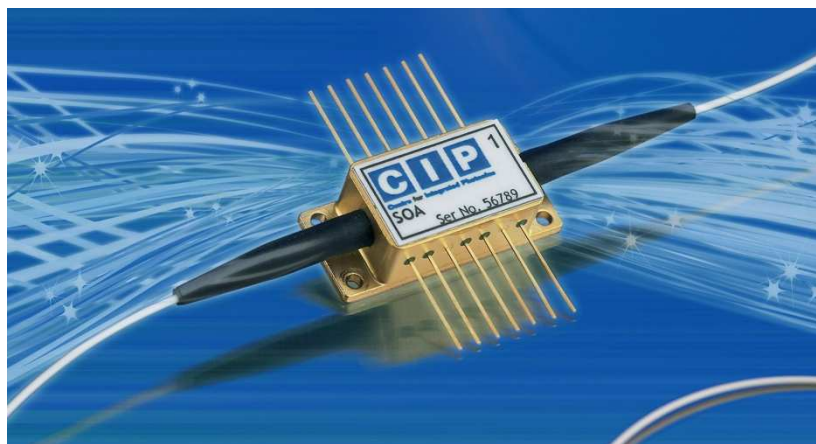


Figure 2 : Image d'un amplificateur à semi-conducteur (SOA) commercialisé.

II.2. Amplificateurs à fibre dopée Erbium (EDFA)

L'EDFA est un système plus récent qui utilise une fibre optique dopée aux ions terres rares, jouant le rôle du milieu à gain [11]. Le signal et le laser de pompe sont multiplexés dans la fibre dopée, et le signal est amplifié par l'interaction avec les ions dopants. Le cœur de la fibre est en silice dopée avec ces ions et peut être efficacement pompé par un laser à une longueur d'onde de 980 nm ou 1480 nm, et permet une amplification du signal à 1550 nm dans le cas des ions Erbium.

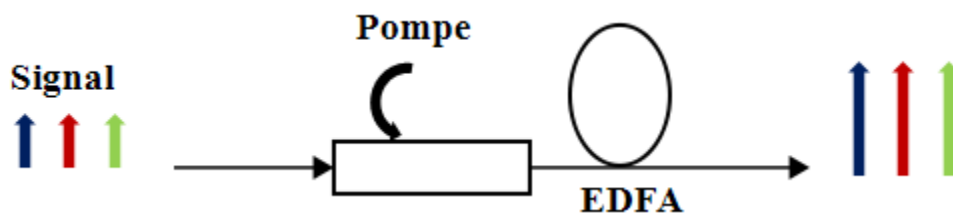


Figure 3 : Schéma d'un amplificateur à fibre dopée en Erbium (les flèches à la sortie de l'amplificateur représentent le signal d'entrée amplifiée).

Cet amplificateur est le plus déployé dans les réseaux de télécommunications optiques actuels du fait que sa fenêtre d'amplification coïncide avec la troisième fenêtre de transmission des télécommunications à 1550 nm.

Deux bandes de transmission se sont développées dans cette troisième fenêtre, la bande conventionnelle, ou la bande C, couvrant le domaine 1525 nm - 1565 nm, et la bande étendue, ou bande L, couvrant le domaine 1570 nm à 1610 nm. Ces deux bandes peuvent être amplifiées par l'EDFA, mais il est normal d'utiliser deux amplificateurs différents, chacun optimisé pour l'une des bandes. La principale différence repose sur la longueur physique de la fibre utilisée [12].

L'EDFA a deux longueurs d'onde de pompe possibles, 980 nm et 1480 nm. La bande 980 nm présente une plus grande section efficace d'absorption et est généralement utilisée lorsqu'on a besoin d'une performance à bruit faible. La bande d'absorption pour ce type de pompage est relativement étroite, ce qui exige l'utilisation d'une source laser à longueur d'onde d'émission stabilisée. La bande 1480 nm présente une plus faible et plus large section efficace d'absorption et est généralement utilisée pour les amplificateurs à forte puissance. Une combinaison de 980 nm et 1480 nm de pompage est généralement utilisée dans les amplificateurs.

Grace à leurs performances élevées, ce type d'amplificateur a ouvert la voie à la fabrication de lasers à fibre dopée par différents ions terres rares pour répondre aux besoins croissants en terme de sources lasers performantes, adaptées à différentes applications liées au développement technologique actuel.

III. Réalisation des lasers fibrés à base d'ions terres rares

Les lasers fibrés sont une nouvelle génération de lasers qui utilisent une fibre optique dopée aux ions terres rares pour jouer le rôle du milieu à gain [13]. Ces ions représentent ainsi de bons candidats pour concevoir les matériaux actifs nécessaires dans les dispositifs lasers, car ils présentent de l'absorption et de la fluorescence dans de nombreuses régions spectrales du visible et de l'infrarouge proche. De plus, les terres rares ont des caractéristiques importantes en comparaison à d'autres ions actifs notamment leurs longueurs d'onde d'émission et d'absorption qui sont peu sensibles aux matériaux qui les accueillent, leurs durées de vie longues et leur efficacité élevée (83% dans le cas de l'ytterbium). Ces propriétés conduisent à une excellente performance des ions terres rares pour de nombreuses applications optiques.

Les terres rares sont nombreux et les plus utilisées reposent sur l'erbium (Er^{3+}), néodyme (Nd^{3+}), ytterbium (Yb^{3+}), thulium (Tm^{3+}), holmium (Ho^{3+}), cérium (Ce^{3+}), et praséodyme (Pr^{3+}). Chacun de ces ions présente des transitions lasers et des longueurs d'onde d'émission différentes comme l'illustre la figure suivante:

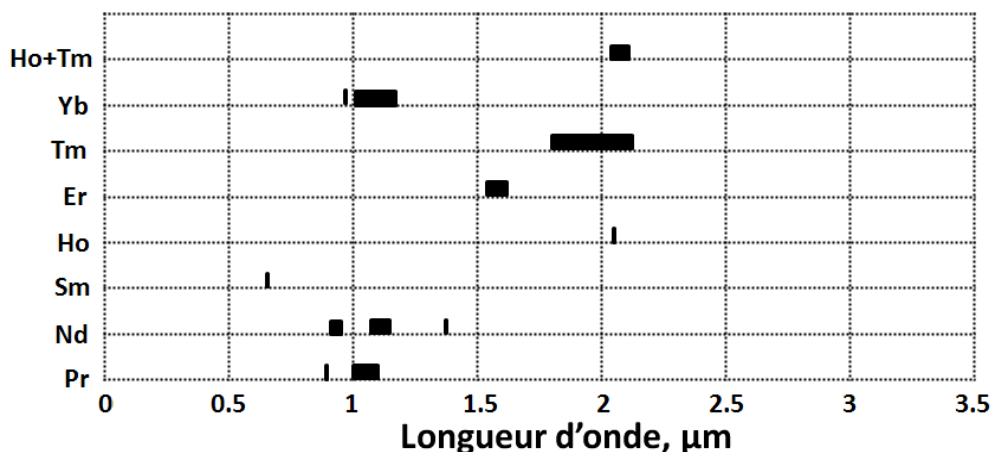


Figure 4 : Transition laser directe des ions terre rare dans la silice.

Enfin, pour se placer dans le régime laser et donc obtenir un laser fibré la configuration consiste à positionner la fibre dopée aux ions terres rares au sein d'une cavité généralement constituée de deux miroirs dont au moins l'un des deux est partiellement réfléchissant c'est-à-dire qu'une partie de la lumière sort de la cavité et l'autre partie est réinjectée vers l'intérieur. Bien entendu, il existe un certain nombre de fibres avec d'autres géométries intéressantes pour optimiser l'interaction pompe/signal comme nous allons le décrire ci-dessous.

III.1. Les principales géométries des lasers fibrés

III.1.1. Fibre monomode

La conversion la plus efficace obtenue dans les lasers fibrés utilise la géométrie dans laquelle la pompe et le signal sont confinés dans le cœur de la fibre. Cette configuration est en particulier la plus attractive pour les fibres commerciales à faible perte d'injection, et les coupleurs à fibres de faible réflectivité qui peuvent être choisis pour combiner une variété de longueurs d'onde de pompe et de signal pour une même fibre optique [14].

De plus, ce modèle permet d'avoir un seuil laser (P_{th}) relativement bas avec une efficacité raisonnable pour un laser à fibre ou un amplificateur. Le seuil laser est proportionnel à :

$$P_{th} \propto \frac{A_{eff}}{\sigma_e \tau_f \epsilon_p} \quad \text{Equation 1}$$

où A_{eff} est l'aire effective du mode fondamental du cœur, ϵ_p est le taux d'absorption de la pompe, σ_e est la section efficace d'émission, et τ_f est la durée de vie de fluorescence de l'ion.

Ainsi, l'amélioration de ce type de laser peut être faite en diminuant l'aire effective, en augmentant la section efficace d'absorption de la pompe, la durée de vie de fluorescence, et la section efficace d'émission. A noter que la diminution de l'aire effective à l'effet le plus important sur l'augmentation du gain (signal / pompe). Des améliorations supplémentaires peuvent être obtenues en confinant les ions terres rares dans la partie centrale du cœur, où l'intensité de la pompe et le signal sont généralement les plus élevées [15] [16].

III.1.2. Fibre à gaine double

Une autre méthode qui permet à la lumière de pompe d'interagir avec le milieu actif consiste à utiliser un cœur monomode pour guider le signal et de l'entourer par un guide de pompe multimode.

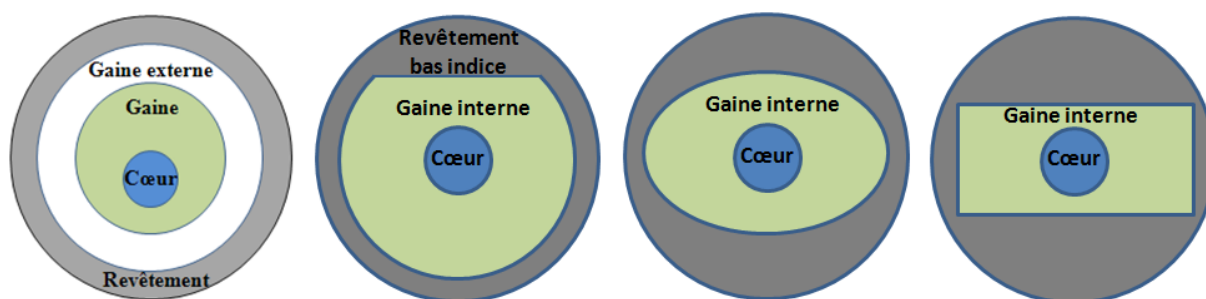


Figure 5 : Différents modèles de fibres optiques à double gaine.

Le principe est le suivant : la lumière de la pompe, injectée dans la gaine non dopée de la fibre, se propage à travers la fibre en passant par le cœur dopé, en excitant les ions terres rares qui génèrent une émission spontanée. Le signal émis se propage uniquement dans le cœur monomode et sera réfléchi sur les deux extrémités de la fibre par des miroirs réfléchissant (à l'entrée) et semi-réfléchissant (à la sortie). Le rôle du miroir semi-réfléchissant est de confiner une partie de la lumière dans la fibre pour qu'elle passe plusieurs fois dans le milieu amplificateur. Après plusieurs passages dans le cœur de la fibre, l'émission spontanée

s'amplifie pour générer au final un signal laser (Figure 6). Ce modèle permet de pomper la fibre avec une forte puissance et par conséquent d'aboutir à un signal laser de forte puissance. Actuellement, la puissance générée par une telle fibre peut dépasser le kW en puissance continue, dans le cas d'un laser à fibre dopée en ytterbium [17] [18].

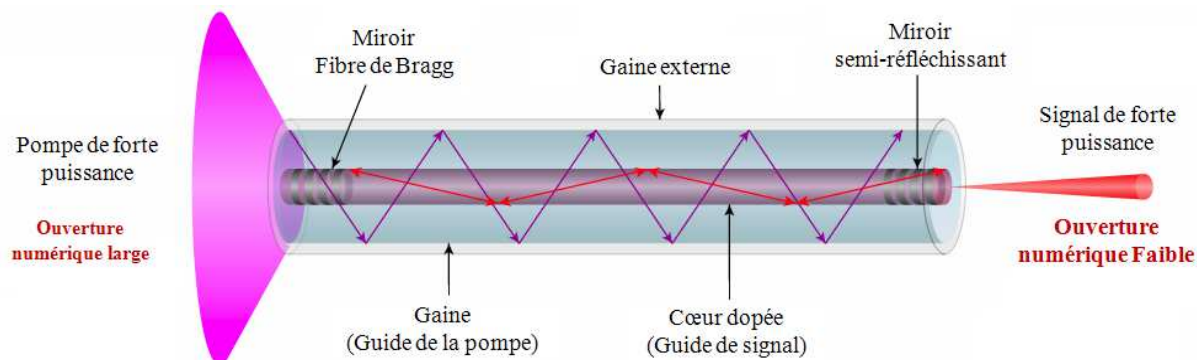


Figure 6 : Schéma d'une fibre à double gaine dopée aux ions terre rare et pompée en forte puissance.

Les modes propageant dans la gaine avec une faible interaction avec le cœur peuvent être éliminés en utilisant une géométrie présentant une faible symétrie. Les configurations avec un cœur décalé dans une gaine circulaire et un cœur centré dans une gaine en forme de « D », elliptique ou rectangulaire (Figure 5) augmentent ainsi le confinement de la lumière dans le cœur permettant une augmentation du gain en sortie de la fibre. Un laser fibré dopée en Neodymium, basé sur cette conception, a fourni une puissance continue de 10,4 W avec une pente d'efficacité de 63%. De plus, ces géométries ont été conçues pour maximiser la puissance de pompe injectée à l'aide de diodes laser, ce qui permet de produire une puissance de sortie plus élevée.

III.1.3. Fibre air-clad

Le désigne le plus récent est constitué d'un cœur dopé en terre rare situé à l'intérieur d'un cœur secondaire de silice entouré par une gaine d'air (fibre air-clad) :

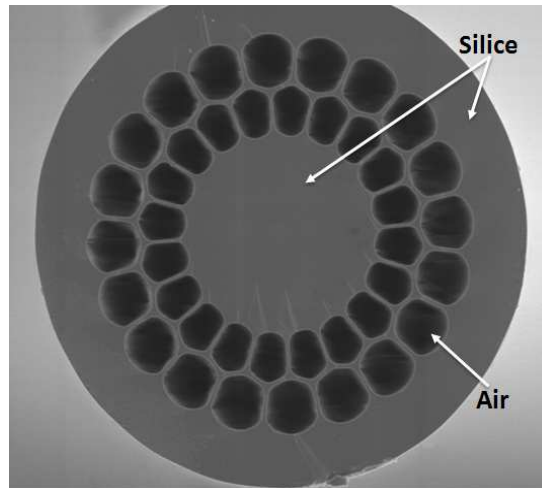


Figure 7 : Fibre Air-clad dopé en ions terres rares [19].

L'intérêt de ce design est d'augmenter l'ouverture numérique de la fibre. En effet, une fibre à double gaine présentant une ouverture numérique élevée donne la possibilité de réduire le diamètre de la pompe lors de l'injection dans la fibre, ce qui permet d'augmenter le recouvrement de la pompe avec la zone dopée tout en maintenant des pertes de couplage faible. Néanmoins, la fabrication d'une fibre qui présente cette ouverture numérique élevée (typiquement supérieure à 0,3) nécessite un revêtement de la fibre par des polymères souples à faible indice, ce qui conduit à des mauvaises propriétés mécaniques. La fibre air-clad avec son indice de gaine proche de 1, permet d'éliminer ces problèmes et d'augmenter l'ouverture numérique jusqu'à 0,8 [20] donnant à la fibre dopée en terres rares une efficacité et des performances élevées.

III.2. Méthode de fabrication des fibres dopées en terre rare

L'intérêt récent dans les amplificateurs optiques et les lasers basés sur les fibres dopées terre rare a stimulé le développement de différentes méthodes de fabrication de fibres. Plusieurs paramètres ont alors été étudiés et pris en compte pour améliorer les performances de tels dispositifs.

III.2.1. Influence du milieu et de la concentration

La composition du verre affecte la solubilité des ions de terre rare, ce qui affecte la durée de vie, l'absorption, l'émission, et les sections efficaces d'absorption du dopant. Ces changements dans les caractéristiques des dopants peuvent réduire leurs capacités à fournir un milieu à gain.

La concentration des ions terres rares peut augmenter de quelques dizaines à plusieurs milliers de parties par million (ppm). Par conséquent, les dispositifs résultants varient de un à plusieurs dizaines de mètres de longueur. Pour certaines applications, un très faible niveau de dopants est avantageux et peut résulter en des dispositifs de plusieurs kilomètres de long.

Pour tous les modèles, la terre rare devrait idéalement être confinée dans le centre du cœur pour obtenir un gain maximal en fonction de la puissance de pompe. Pratiquement, il y a un compromis nécessaire entre le confinement et la concentration des terres rares. Une structure très confinée nécessite une concentration plus élevée de terre rare pour une longueur équivalente de fibre, et éventuellement l'agglomération des particules et la concentration très élevée de la terre rare dans le verre doit être évitée parce qu'elle provoque l'extinction de la fluorescence et réduit les performances du dispositif [21].

III.2.2. Méthodes de dopage des fibres en terre rare

Les méthodes standards de fabrication de fibres de silice dopées sont divisées en deux catégories fondamentales, les deux sont basées sur la réaction des halogénures, tels que SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3 , SiF_4 , et BCl_3 , pour former le mélange d'oxydes souhaité.

Dans la première catégorie, les chlorures réagissent à la chaleur d'une flamme d'hydrogène/oxygène, et la suie résultante est recueillie par couches successives sur un mandrin. Lorsque le profil souhaité est atteint, on effectue un balayage au chlore pour éliminer les OH puis une consolidation et une vitrification du barreau. Les procédés basés sur cette méthode sont généralement appelés dépôt de vapeur axiale (VAD) [22] et dépôt de vapeur extérieur (OVD) [23].

Pour la deuxième catégorie, les chlorures réagissent à l'intérieur d'un tube substrat qui devient partie intégrante de la gaine optique par la technique dite de dépôt chimique en phase vapeur ou CVD utilisée en microélectronique pour obtenir des composés de grande pureté. La réaction et le dépôt se déroulent en chauffant le tube par un chalumeau, une torche à plasma ou une cavité micro-ondes à une température proche de 1000°C . Les procédés basés sur cette méthode sont appelés le dépôt en phase vapeur modifiée (MCVD) [24], ou la CVD activée par plasma (PCVD), [25].

Ensuite, les ions dopants qui augmentent l'indice de réfraction comme le germanium, le phosphore, l'aluminium et le titane, et les dopants abaissant l'indice tel que le bore et du fluor, sont introduits durant la réaction sous forme de vapeurs d'halogénure portés par l'oxygène. Cependant, les composés d'halogénures d'ions de terres rares sont généralement

moins volatils que les chlorures et les fluorures utilisés couramment comme dopants modificateurs de l'indice, ce qui nécessite l'augmentation des températures de quelques centaines de degrés [26]. Cette exigence a posé une problématique pour la réalisation des fibres dopées aux terres rares.

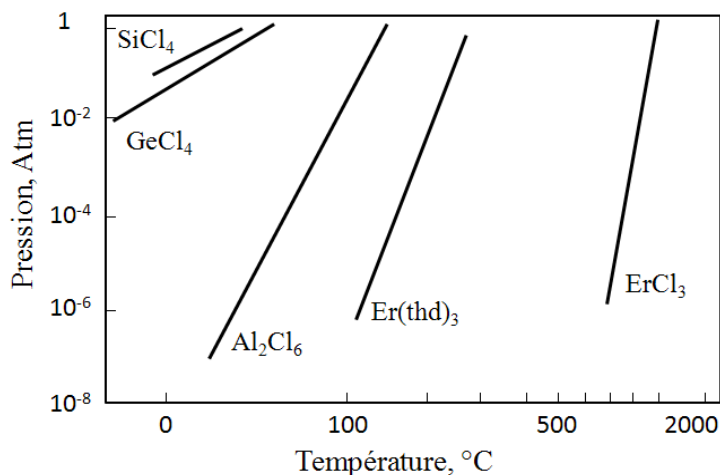


Figure 8 : Pression de la vapeur des éléments réagissant dans la préforme, et produisant les ions dopants et les ions terres rares.

Pour contourner ce problème, de nouvelles méthodes ont été développées pour déposer les ions terre rare en phase vapeur et liquide. Les méthodes qui fournissent la vapeur des ions terres rares dans la zone de réaction / dépôt de la préforme ont été conçues pour les techniques MCVD et VAD ou OVD. Dans les configurations utilisées pour la MCVD, les dopants sont livrés à la zone de réaction avec d'autres dopants de contrôle de l'indice. La vapeur réactive du terre rare à faible pression est accueillie, soit en prenant la source de vapeur à proximité de la zone de réaction pour la diluer immédiatement avec autres réactifs, soit en fournissant les matériaux sous forme d'aérosol ou des composés organiques à pression élevée. Pour le dopage en phase liquide, le tube de silice avec des couches de suies déposées, est rempli d'une solution dopante, constituée d'un mélange de solvants (méthanol, eau désionisée, propanol...) avec une concentration en ions terres rares. Après 24 heures, une phase de séchage à faible température permet d'éliminer les solvants résiduels, puis les suies déposées sont alors consolidées par une opération de vitrification qui permet d'éliminer les OH emprisonnés dans les pores des couches déposées. Enfin, une opération de rétreint collapse la préforme et la transforme en un cylindre plein [27].

La préforme est ensuite étirée en fibre optique par chauffage sur une tour de fibrage à une température voisine de 1800 à 2000°C (pour le cas du matériau silice).

III.3. Intérêt des sources laser fibrées

L'intérêt des lasers à fibre et leurs avantages sur les autres types de lasers sont basés sur les caractéristiques suivantes :

- La flexibilité de la fibre, qui permet facilement de focaliser le faisceau émis sur un élément mobile. Ceci est important pour plusieurs applications comme la découpe laser, la soudure et pliage de métaux et de polymères.
- Une puissance de sortie élevée: aujourd'hui la technologie des lasers fibrés a atteint un niveau de performances élevé. Ils peuvent supporter un niveau de puissance continue, en sortie de la fibre, de plusieurs kilowatts, grâce en outre aux dimensions élargies de la fibre (cœur et gaine), ce qui permet de s'affranchir des éventuels problèmes thermiques.
- Une haute qualité optique: le guidage de la lumière dans la fibre optique permet de fournir un faisceau laser de haute qualité, avec un facteur de qualité noté $M^2 < 1,1$ (dans le cas des fibres dopées en Ytterbium et Erbium-Ytterbium).
- La compacité: les lasers à fibre sont beaucoup plus compacts que leurs homologues lasers solides et à gaz de puissance comparable, en sachant que la fibre peut être enroulée pour réduire l'espace occupé.
- Coût/Fiabilité: la technologie des lasers à fibre a atteint une maturité suffisante aujourd'hui en termes de stabilité, de durée de vie, le tout associé à une maintenance simple et des coûts réduits.

Les fibres dopées aux terres rares peuvent maintenant être fabriquées par une large variété de méthodes, chacune adaptée à des besoins différents, avec des concentrations de dopants qui varient largement, et des pertes de guidage comparables à l'état de l'art des fibres utilisées pour le domaine des télécommunications. Toutes les méthodes de fabrication de fibre à faibles pertes ont trouvé des moyens adaptés pour inclure les ions terres rares. Le succès répandu de ces méthodes de fabrication a stimulé le développement rapide des lasers à fibre et des amplificateurs pour différentes applications, et c'est pourquoi aujourd'hui une part importante (10%) du marché est occupé par ce type de laser (figure 9).

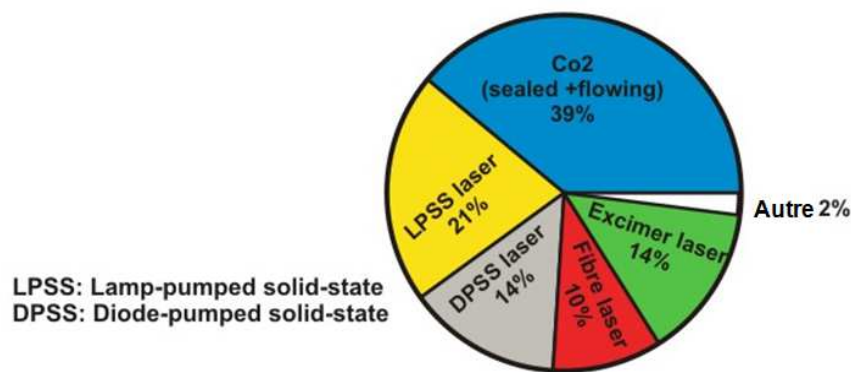


Figure 9 Marché des lasers «non-diode» par secteurs de technologies [28].

Cependant, en face de ce succès, les lasers fibrés à base d'ions terres rares ont un obstacle majeur représenté par la limitation de leur émission centrée à quelques longueurs d'onde prédéfinies (figure 10). Malgré quelques alternatives possibles par conversion non linéaire de la longueur d'onde d'émission, l'état de l'art actuel ne peut pas répondre à une nouvelle demande ciblant ce qu'on appelle les sources «non conventionnelles» qui sont actuellement en pleine expansion.

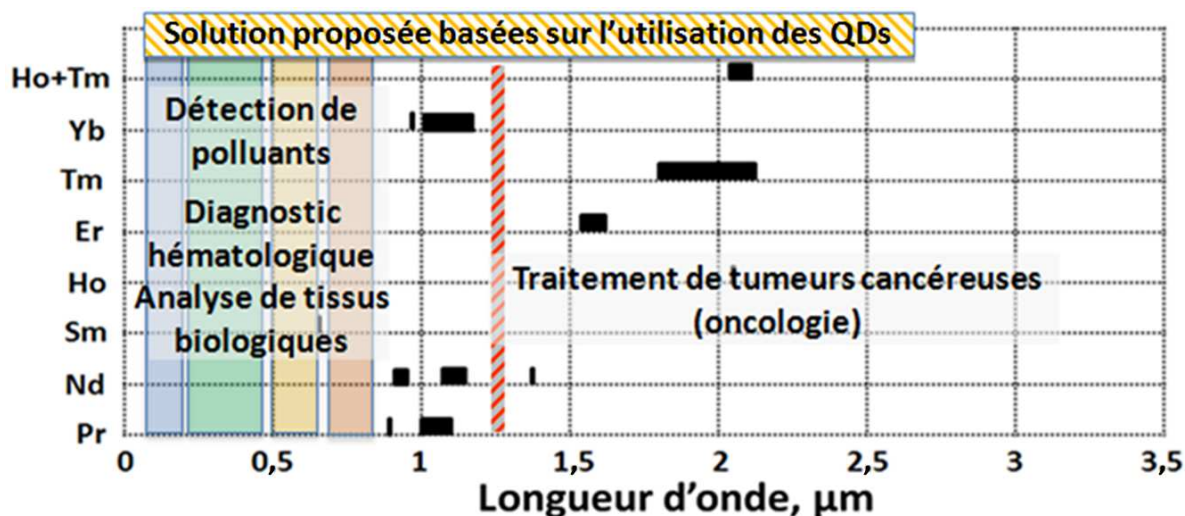


Figure 10 : Etat de l'art des transitions laser utilisées dans les fibres à base des ions terres rares, et quelques exemples d'applications non couvertes par ces transitions. Représentation de la solution proposée basée sur l'émission des QDs.

Cet obstacle majeur pousse les chercheurs aujourd'hui à envisager d'autres milieux actifs. Une des solutions proposée dans le cadre de ce sujet de thèse se porte sur l'utilisation des nanoparticules semi-conductrices appelées quantum dots (QDs). En effet, la longueur d'onde d'émission de ces particules dépend de leur taille et peut être contrôlée avec précision sur une

large gamme de longueurs d'onde (de 0,8 à 2,5 μm pour l'exemple du PbSe-QDs). Ces propriétés sont détaillées dans la section suivante.

IV. Les nanoparticules quantum dots (QDs)

IV.1. Définition et propriétés optiques

Un quantum dot est une portion d'un matériau semi-conducteur, de taille nanométrique de l'ordre du rayon de Bohr de ses excitons, confiné dans les trois dimensions spatiales. Le confinement des électrons transforme les états électroniques continus dans les matériaux en des états électroniques dépendant de la taille dans les systèmes quantiques. Pour comprendre comment l'effet de la taille quantique modifie la densité des états électroniques de la bande de conduction et de valence des semi-conducteurs, l'équation des ondes de Schrödinger est résolue pour une particule dans une «boîte» dotée soit de 1, 2 ou 3 dimensions spatiales de l'ordre du rayon de Bohr des excitons. Comme la dimension de la matière change de 2D (quantum well), à 1D (quantum wire), et enfin à 0D (quantum dot), la densité d'état change de la forme parabolique classique continue (dans le cas de matériau massif), à une parabole avec des niveaux discrets dans la particule de deux dimensions (2D), puis à des niveaux discrets inversés pour la dimension unique (1D) et enfin à une forme de raies discrets dans le cas du 0D. Une représentation schématique de la transformation de la densité d'états dans les semi-conducteurs de l'état massif au quantum dot est illustrée par la figure suivante.

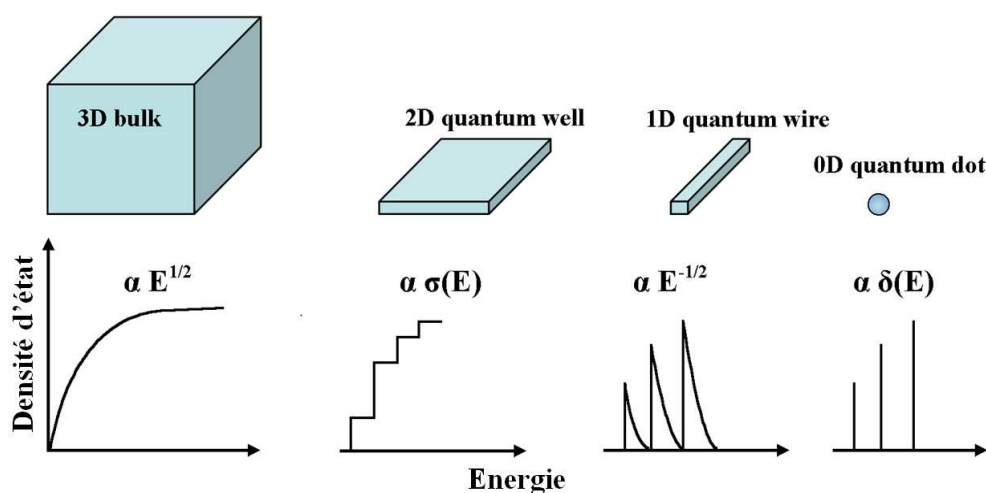


Figure 11 : Influence du confinement sur la densité des états électroniques et les niveaux d'énergie. $\sigma(E)$ et $\delta(E)$ désignent la fonction des étapes de parabole, et la fonction de distribution de Dirac respectivement.

La densité d'état discrète du quantum dot est similaire au cas des électrons gravitant autour du noyau. Par conséquent, ce type de matériaux présente des propriétés électroniques et optiques intermédiaires entre ceux des semi-conducteurs massifs et ceux des molécules discrètes. Les particules semi-conductrices confinées dans une structure nanométrique agissent comme un atome unique de large dimension [29], et leurs propriétés optiques sont largement dépendante de leur taille. En particulier, le confinement quantique entraîne une augmentation du gap, qui a un effet considérable sur les propriétés optiques. En effet, un semi-conducteur soumis à une excitation peut se désexciter en émettant par fluorescence des photons d'énergie égale à celle du gap. Cette énergie dépend du matériau semi-conducteur considéré. Dans les nanocristaux, elle dépend en plus de la taille, ce qui permet de choisir la longueur d'onde de la lumière émise par le biais du paramètre taille [30] [31].

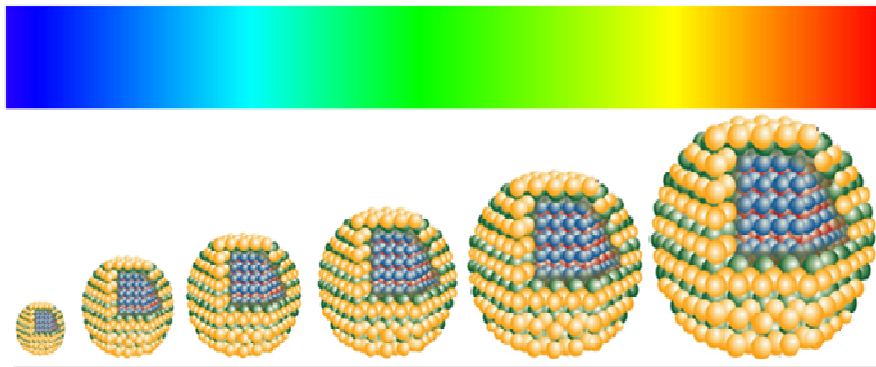


Figure 12 : Représentation schématique des particules quantum dots de tailles différentes avec la bande d'émission correspondante.

En effet, un semi-conducteur non dopé, à l'état massif, présente une bande de valence pleine, et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite (gap) de largeur E_g . Par excitation lumineuse avec des photons d'énergie $h\nu_{exc} \geq E_g$ (h , constante de Planck; ν , fréquence du rayonnement), il est possible de transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi de créer un trou dans la bande de valence. La fluorescence correspond à la recombinaison radiative de cette paire électron-trou (ou exciton) par émission d'un photon d'énergie $h\nu_{fluo} = E_g$, l'excès d'énergie $h\nu_{exc} - h\nu_{fluo}$ étant évacué sous forme de chaleur. La fluorescence est d'autant plus probable que la température est faible et que le semi-conducteur contient peu de défauts de structure. Du fait du nombre fini d'atomes et du confinement quantique, les bandes d'énergie d'un nanocristal se scindent en niveaux discrets, dont l'écart augmente lorsque le rayon r du nanocristal diminue. C'est en particulier le cas des niveaux qui déterminent le gap (figure 13 (a)) [32].

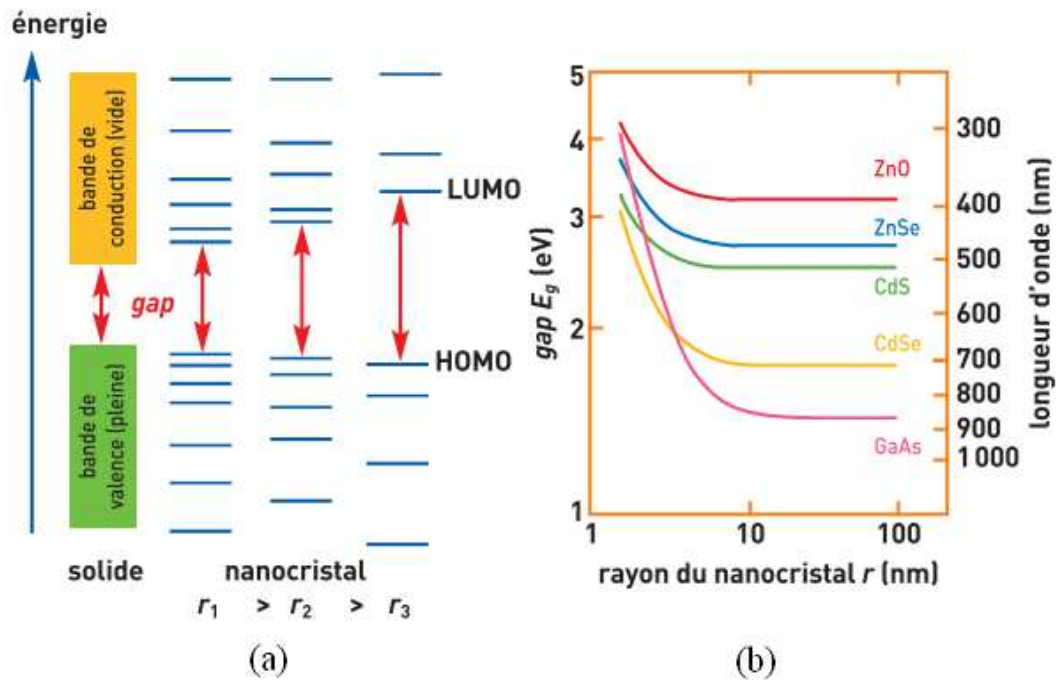


Figure 13 : (a) Evolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante. HOMO et LUMO représentent respectivement le dernier niveau occupé et le premier niveau vide ; (b) Variation théorique du gap (calculé à partir de l'équation (2)) pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs: oxyde de zinc ZnO, sélénure de zinc ZnSe, sulfure de cadmium CdS, sélénure de cadmium CdSe et arséniure de gallium GaAs.

En approximation, le gap E_g de nanocristaux sphériques est donné par la formule suivante:

$$E_g = E_g^{\text{solide}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_e} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad \text{Équation 2}$$

Dans cette équation, le premier terme E_g^{solide} correspond au gap du cristal massif. Le deuxième terme en $1/r^2$, dit de confinement quantique est calculé dans l'hypothèse d'un nanocristal sphérique où sont confinés un électron et un trou de masses effectives respectives m_e^* et m_h^* (paramètres sans dimension). La masse effective est un facteur correctif à appliquer à la masse de l'électron libre pour tenir compte de la courbure des bandes de valence et de conduction au voisinage du gap d'énergie. m_e représente la masse de l'électron ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg) et \hbar le quantum de moment cinétique ($\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ J·s). Le dernier terme de l'équation se rapporte à l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou. ϵ (sans dimension) est la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,854$ pF/m). e correspond à la charge électrique de l'électron ($e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Le confinement quantique entraîne une augmentation du gap lorsque r diminue, d'autant plus

marquée que r est faible (variation en $1/r^2$). L'équation permet d'évaluer E_g pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs à partir des paramètres du solide massif (figure 13.(b)). Sous excitation lumineuse appropriée, les nanocristaux peuvent réémettre par fluorescence des photons d'énergie égale au gap. Avec différents semi-conducteurs, une large plage d'énergies de gap est ainsi couverte, soit une gamme spectrale allant du proche infrarouge au proche ultraviolet.



Figure 14 : Quantum dots colloïdaux de différentes tailles et natures émettant à différentes longueurs d'onde sous une même excitation optique UV.

IV.2. Différents familles de quantum dots

Les quantum dots peuvent être fabriqués à partir de plusieurs matériaux, par des combinaisons d'éléments entre les trois groupes périodiques (III-V, II-VI et IV-VI). Actuellement les matériaux les plus couramment utilisés sont le sulfure de zinc, le sulfure de plomb, le cadmium séléniure et le phosphore d'indium.

IV.2.1. Les quantum dots à base de semi-conducteurs IV

Cette famille de QDs est fabriquée à base de carbone, germanium, et silicium et peut être synthétisée par plusieurs techniques (croissance en phase liquide, plasma micro-ondes, dépôt chimique en phase vapeur, ablation...). Leur émission est principalement dans le visible [33].

IV.2.2. Les quantum dots à base de semi-conducteurs III-IV

Ici, les dots sont synthétisés principalement par épitaxie sélective. Cette technique de dépôt permet de créer des particules avec des compositions variées (InGaAs, InAs, InP,...). Les particules créées sont alors de forme pyramidale, déposées sur une couche de plus grand gap

appelée couche de mouillage. La présence de cette couche en proximité de particules provoque l'élargissement des pics d'absorption. Les quantum dots synthétisés par épitaxie ont un avantage représenté par la facilité de leur isolation pour l'étude d'une particule unique [34].

IV.2.3. Les quantum dots à base de semi-conducteurs II-VI

Ils sont composés de métaux divalents (Zn, Cd et Hg) en combinaison avec des éléments du groupe VI (O, S, Se, Te). Ces particules sont très répandues et sont parmi les mieux étudiées à cause de leur large nombre d'applications dans le domaine du visible [35]. Leur production peut être faite principalement par voie de chimie douce, et aussi par dépôt physique en phase vapeur.

IV.2.4. Les quantum dots à base de semi-conducteurs IV-VI

Ils sont synthétisés principalement à base des chalcogénures de plomb, par voie de chimie douce, et aussi par implantation d'ions de soufre ou de sélénium dans des matrices de silice dopée au plomb, ou par électrodéposition sur des substrats d'or [34].

IV.3. Méthode de fabrication des quantum dots

Comme on vient de l'évoquer, les nanocristaux semi-conducteurs peuvent être synthétisés par diverses techniques (épitaxie par jets moléculaires, lithographie, pyrolyse laser...) ou par des voies de chimie douce (connue sous le nom de synthèse colloïdale) [36]. Ces aspects sont décrits ici.

IV.3.1. L'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (MBE en anglais, pour Molecular Beam Epitaxy) est utilisée principalement pour la fabrication de «quantum well». Elle a été développée initialement pour la croissance cristalline des semi-conducteurs de la famille III-V, et est basée sur l'évaporation des différents constituants purs du matériau à élaborer, sous ultra-vide (pression de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11}$ mbar). Un ou des jets thermiques d'atomes ou de molécules réagissent sur la surface propre d'un substrat monocristallin, placé sur un support maintenu à haute température (quelques centaines de °C), qui sert de trame pour constituer un film dit

épitaxiale. Il est ainsi possible d'empiler de couches avec une épaisseur du milliardième de millimètre, qui peuvent être composées de quelques atomes seulement. Les éléments sont évaporés ou sublimés à partir d'une source de haute pureté, placée dans une cellule à effusion chauffée par effet Joule. La croissance du film peut être suivie en temps réel en utilisant diverses sondes structurales et analytiques. La forme des couches déposées peut être modifiée en jouant sur la structure du substrat. Lorsque la couche est déposée sur un substrat avec une surface sous forme de maille (en anglais, mismatched lattice), la couche résultante produit des îlots cohérents de taille nanométrique. Ce mode de croissance est connu sous le nom de « croissance de Stranski-Krastanov », et la croissance des îlots formés conduit à la formation des QDs (Figure 15). Ce procédé de fabrication a un potentiel pour des applications dans la cryptographie quantique (autrement dit les sources de photons uniques) et l'informatique quantique. Les principales limites de cette méthode sont le coût de fabrication (3000\$ à 10000\$ par gramme) à cause de leurs applications spécialisées, et la difficulté de contrôler avec précision la position et taille d'un dot individuel.

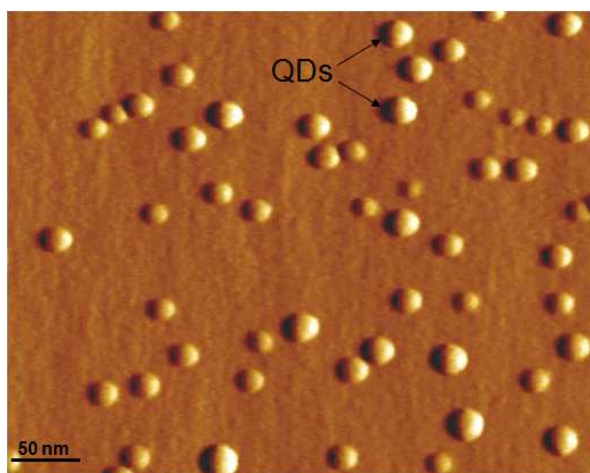


Figure 15 : QDs fabriqués par la technique épitaxie par jets moléculaires.

IV.3.2. Synthèse colloïdale

Parmi les différentes méthodes de synthèse par chimie douce, la voie colloïdale est la plus efficace en terme de contrôle de la taille et de brillance des nanocristaux. Cette méthode, mise au point pour la fabrication des nanocristaux de CdE (E étant un chalcogène: soufre S, sélénium Se ou tellure Te), a été développée pour inclure d'autres semi-conducteurs tels que les groupes II-VI (séléniure de zinc ZnSe, tellure de mercure HgTe...) et III-V (phosphure d'indium InP, arséniure d'indium InAs...).



Figure 16 : Fabrication de QDs en solution par voie colloïdale

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux sont synthétisés à partir de composés précurseurs dissous dans des solutions. La procédure est basée sur un système à trois composants constitué de précurseurs, les tensioactifs organiques, et les solvants. Le chauffage d'un milieu réactionnel à une température suffisamment élevée, transforme les précurseurs chimiquement en monomères. Lorsque la concentration des monomères atteint un niveau de super saturation suffisamment élevé, la croissance des nanocristaux commence par un processus de nucléation qui permet de diminuer la concentration de monomères. La température pendant le processus de croissance est l'un des facteurs essentiels dans la détermination des conditions optimales pour la croissance des nanocristaux. Elle doit être suffisamment élevée pour permettre le réarrangement et le recuit des atomes au cours du processus de synthèse, mais au dessous d'une limite qui favorise la croissance des cristaux. Un autre facteur essentiel qui doit être rigoureusement contrôlé pendant la croissance des nanocristaux est la concentration du monomère. Quand les concentrations de monomères sont élevées, la taille de toutes les particules augmente simultanément, et quand la taille moyenne atteint le niveau critique, les particules de taille plus faible que la moyenne se développent plus rapidement que les grandes (les grand cristaux ont besoin de plus d'atomes à accueillir que les petits cristaux) en collectant l'excès des monomères dans la solution, jusqu'à atteindre une taille unique pour toutes les particules. Dans le cas de figure idéal, toutes les particules se forment simultanément et connaissent une croissance identique jusqu'à ce que les monomères dans la solution soient complètement consommés. Lorsque la concentration du monomère est faible pendant la croissance des particules, la taille obtenue devient moins homogène, suite à un phénomène appelé « mûrissement d'Ostwald » où les particules de grande taille continuent

à grandir en arrachant les monomères déposés sur les petites particules, ce qui résulte au final en une diminution de la taille des petites particules et en une augmentation de la taille des grandes. Les QDs résultants sont constitués de 100 à 100 000 atomes dans le volume total de la particule, avec un diamètre de 10 à 50 atomes. Cela correspond à des dimensions d'environ 2 à 10 nanomètres. Ces méthodes de synthèse colloïdale sont prometteuses pour des applications commerciales car peu coûteuses, en sachant qu'une large variété des nanocristaux à base de nombreux semi-conducteurs différents peuvent ainsi être produite [37]. C'est cette synthèse qui sera utilisée pour la suite pour élaborer les QDs dans les différentes expériences menées dans la suite de ce manuscrit.

IV.4. Type de quantum dots

Les quantum dots peuvent être composés de plusieurs matériaux en même temps. Ils peuvent suivre un modèle de cœur/coquille qui intègre des matériaux différents dans la même particule [38].

Les nanocristaux de type I ont une enveloppe faite d'un matériau large bandgap entourant un cœur formé d'un matériau de bandgap plus petite. Dans ces nanocristaux, l'exciton est contenu dans le cœur car les électrons préfèrent remplir la bande de conduction de plus faible énergie et le trou préfère la bande de valence de plus haute énergie disponible. Ce modèle réduit le transfert d'énergie entre les quantum dots, car l'électron et le trou sont loin de la surface de particule.

Les nanocristaux de type II, sont constitués de deux matériaux ayant des bandes interdites similaires, mais les gaps sont décalés ce qui provoque la séparation des électrons et des trous entre le cœur et la coquille de la particule. Le bandgap pour les deux types de nanocristaux est représenté dans la figure suivante :

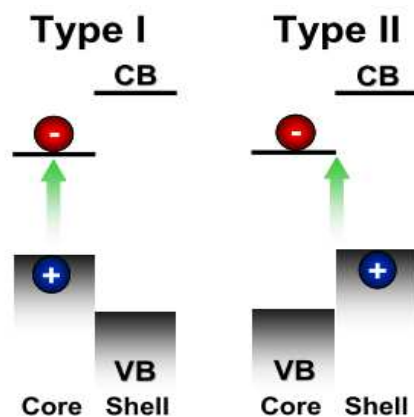


Figure 17 : Structure électronique des quantum dots de type I et II.

Il est à noter que les architectures de type II permettent une plus grande possibilité de manipulation du bandgap, du fait que le diamètre du cœur et l'épaisseur de la coquille affectent ensemble la structure électronique de la particule. Le modèle cœur/coquille de nanocristaux de type II peut aussi offrir une solution au problème de la recombinaison Auger [39] (voir définition au paragraphe suivant). En effet, dans le cas d'un quantum dot de type II, constitué d'un cœur de CdS avec une coquille de ZnSe, l'interaction entre les excitons est affectée par les gradients d'énergie à l'interface cœur/coquille, provoquant une diminution de la recombinaison Auger. Pour ces QDs (CdS / ZnSe), les états excités ont une durée de 1,7 ns contre seulement 30 ps pour les points quantiques de CdS traditionnels. En comparaison, les diodes à semi-conducteurs en bulk utilisées dans les lasers actuels ont des durées d'états excités de ~ 10 ns. L'utilisation de structures de type II augmente donc l'efficacité d'émission laser des QDs, même si des améliorations doivent encore être poursuivies [40].

IV.5. Phénomènes physiques affectant l'efficacité des QDs

IV.5.1. L'effet Auger

L'effet Auger est un phénomène physique dans lequel la transition d'un électron dans un atome fait remplir un endroit vide sur un niveau d'énergie inférieur, et provoque l'émission d'un autre électron. Quand un électron est enlevé d'un niveau inférieur, il laisse une place vide, dans laquelle un électron d'un niveau d'énergie supérieur peut tomber, ce qui provoque une libération d'énergie. Cette énergie est libérée sous la forme d'un photon émis, parfois l'énergie peut également être transférée à un autre électron (effet néfaste dans notre cas), qui sera éjecté de l'atome. Cet électron éjecté est appelé un électron Auger [41].

Lors de l'éjection, l'énergie cinétique de l'électron Auger correspond à la différence entre l'énergie de la transition électronique initiale et l'énergie d'ionisation de l'orbite électronique, à partir de laquelle l'électron Auger a été éjecté. Ces niveaux d'énergie dépendent du type d'atome et de l'environnement chimique dans lequel l'atome a été localisé. La recombinaison Auger est un effet similaire à ce qui se produit dans les semiconducteurs. Une paire électron-trou peut se recombiner en donnant leur énergie à un électron dans la bande de conduction (cf. figure 18(a)) ce qui augmente son énergie, puis une relaxation se fait par création de phonons, ou par transfert Auger en échangeant l'énergie avec un trou qui va ensuite relaxer en émettant des phonons.

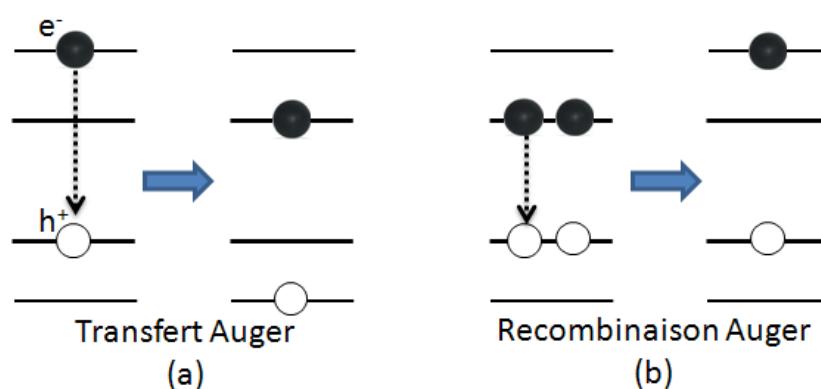


Figure 18 : Echange de l'énergie entre les électrons (e^-) et les trous (h^+) par, (a) transfert Auger et (b) recombinaison Auger.

Dans les semi-conducteurs QDs, le confinement spatial force les interactions entre les excitants et les porteurs, ce qui augmente l'efficacité de ces processus de relaxation en présence d'un pompage suffisant pour créer un exciton et au moins un porteur. Lorsque plusieurs excitons sont présents dans le QDs, il peut y avoir couplage entre eux, les énergies de liaisons des multi-excitons tiennent compte des interactions électron-trou mais aussi des interactions entre porteurs de même nature. Lors d'une recombinaison de type Auger, l'énergie d'un exciton est transférée à un autre exciton, ou à un porteur dans le cas d'un nanocristal chargé, et ainsi la désexcitation n'est plus radiative [42]. Ces transferts entre excitons et particules sont plus efficaces que les recombinaisons radiatives dans les nanocristaux et posent de sévères problèmes pour un certain nombre d'applications.

IV.5.2. Le clignotement (Blinking)

Un autre problème majeur concerne le clignotement de photoluminescence, qui correspond à une commutation aléatoire entre deux états émissifs, haut (ON) et bas (OFF). Ce phénomène

est une propriété universelle des émetteurs moléculaires trouvés dans les colorants, les polymères, les molécules biologiques et les nanostructures artificielles telles que les nanocristaux QDs, les nanotubes de carbone et les nanofils [43]. Pendant les quinze dernières années, des nanocristaux colloïdaux ont été utilisés comme un modèle pour étudier ce phénomène. L'occurrence de périodes OFF dans l'émission de nanocristal a été couramment attribuée à la présence d'une charge supplémentaire [44]. Cette charge crée des états de pièges des électrons et provoque l'ionisation du nanocristal, ce qui favorise la recombinaison non radiative (le mécanisme Auger) et conduit à une extinction de la photoluminescence. L'étude récente de la photoluminescence des nanocristaux a montré qu'il y a différentes formes de clignotement mais la plus visible est celle qui est produite par le chargement et le déchargement du noyau du nanocristal, dans lequel une faiblesse de l'intensité de photoluminescence se produit, accompagnée par une diminution de la durée de vie de photoluminescence des dots.

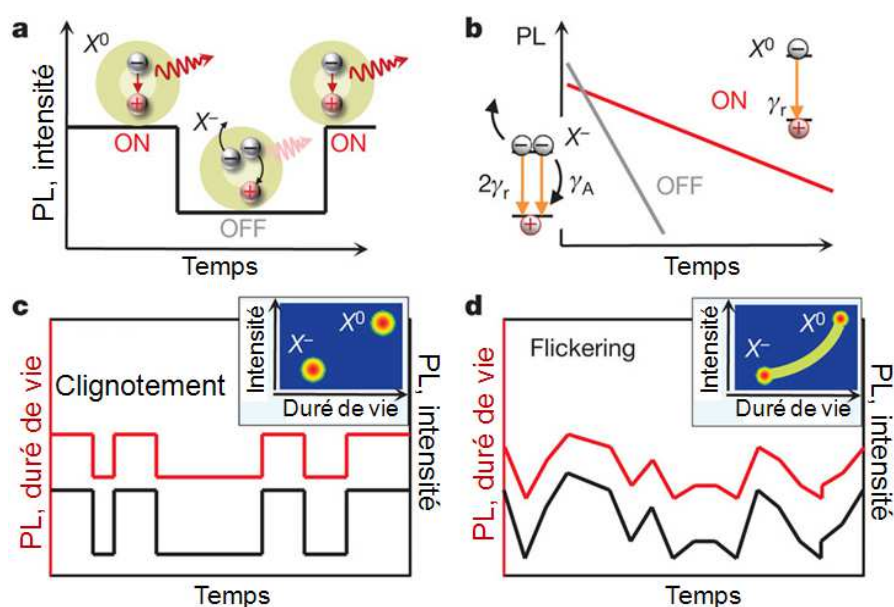


Figure 19 : (a) Etats ON et OFF de QDs correspondant au nanocristal neutre (X^0) et chargé (X^-); (b) décroissance de photoluminescence sur une échelle logarithmique; (c) commutation binaire entre les états ON et OFF; (d) fluctuations de photoluminescence quasi-continues (flickering) [44].

Dans ce modèle classique de clignotement (Figure 19(a)), les périodes de ON et OFF correspondent à un nanocristal neutre et un nanocristal chargé, respectivement, avec des luminosités qui commutent aléatoirement entre ces deux états. La dynamique de l'état lumineux est dominée par un taux de recombinaison radiative d'un exciton neutre X^0 (γ_r)

(Figure 19(b)), qui se caractérise par une longue décroissance mono-exponentielle (15-30 ns dans les nanocristaux de CdSe). L'augmentation du nombre de recombinaisons radiatives conduit alors à un taux plus élevé $2\gamma_r$, qui sera responsable de l'émission avec une intensité plus forte dans des délais courts. Pour un exciton chargé (trion), X^- , un taux $\gamma_a \geq \gamma_r$ de recombinaison Auger non radiatif rapide de trois particules cause la diminution de durée de vie (quelques nanosecondes ou moins), ce qui conduit à la réduction du rendement quantique. Comme illustré sur les figures 19(c) et (d), ce modèle montre aussi des fluctuations de l'intensité de photoluminescence et de la durée de vie. Lorsque le délai de fluctuations de charge est relativement long (typiquement au moins quelques dizaines de millisecondes) le chargement des excitons peut conduire à des commutations binaires entre les états ON et OFF (Figure 19(c)). Le même processus discret de chargement peut aussi produire des fluctuations de photoluminescence quasi-continues, qu'on appelle 'flickering' (Figure 19(d)).

Le clignotement et les phénomènes physiques qui l'accompagnent rendent le QD peu ou pas luminescent sous excitation continue, d'où l'appellation de QD éteint [45]. On remarque également que la longueur d'onde d'émission est légèrement différente après chaque retour à l'état brillant en raison du couplage avec l'électron en surface. Le noircissement des QDs est un processus complètement réversible, et après l'extinction du faisceau de pompe, on retrouve la même distribution d'états ON et OFF. Ceci prouve que le noircissement du QD n'est pas lié à une destruction mais à leur ionisation, et on estime qu'un nanocristal ionisé émet environ 1000 fois moins qu'un nanocristal neutre.

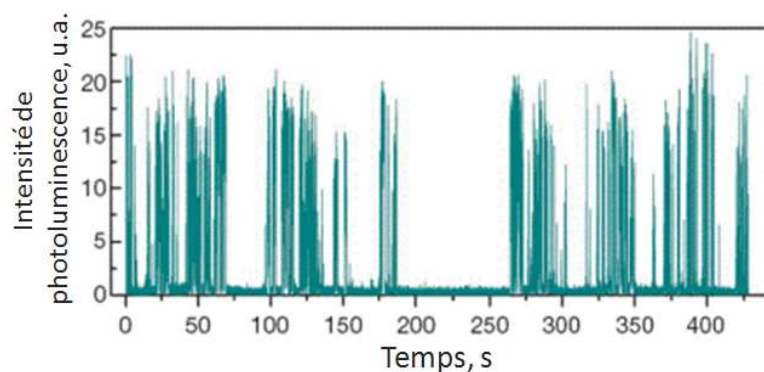


Figure 20 : Phénomène de clignotement observé dans les QDs.

Ce phénomène pose des problèmes pour plusieurs applications des QDs. Des recherches récentes sur l'optimisation du QD ont montré que le clignotement peut être diminué voire même éliminé en jouant sur la géométrie des particules, par exemple par l'ajout d'un alliage d'un autre semi-conducteur qui couvre le cœur de la particule (structure cœur/coquille), ou un

alliage gradué où la zone de contact entre le cœur et la coquille est un mélange de deux semi-conducteurs qui forment la particule [46]. Cet aspect récent et néanmoins très important a fait l'objet de collaborations avec le laboratoire de l'ESPCI à Paris pour le choix de certaines de nos particules qui ont été synthétisées puis utilisées dans la suite du manuscrit.

IV.6. Effet de l'environnement sur l'émission des QDs

La photoluminescence des QDs présente une forte dépendance à la condition d'excitation, à l'atmosphère ambiante, et à la matrice des matériaux qui les incorpore. Par exemple, un QD unique clignote sous excitation continue, tandis qu'un ensemble de QDs sous excitation continue montre soit une amélioration de la photoluminescence ou « photobrightening » soit une diminution de leur émission ou « photodarkening ». Les PbS- QDs incorporés dans un film polymère, à température ambiante, montrent un photodarkening lorsqu'ils sont excités sous atmosphère ambiante, mais montrent du photobrightening sous une atmosphère d'azote. Les CdSe-QDs à l'intérieur d'une couverture d'hexadécylamine montrent un comportement similaire mais seulement quand ils ont été exposés à une atmosphère humide. L'effet de la plupart de ces phénomènes sur la photoluminescence d'un ensemble de QDs était irréversible, mais des études récentes montrent l'influence de la température sur la durée de vie, la longueur d'onde d'émission, et le niveau de photoluminescence de ces particules. Par exemple, les PbS-QDs incorporés dans une matrice de silice montrent un photodarkening quand ils sont excités sous haute température, et un photobrightening quand la température ambiante diminue, figure 21 (a). Le photodarkening est suivi d'un décalage du pic d'émission vers les hautes longueurs d'onde (figure 21 (b)) [47][48].

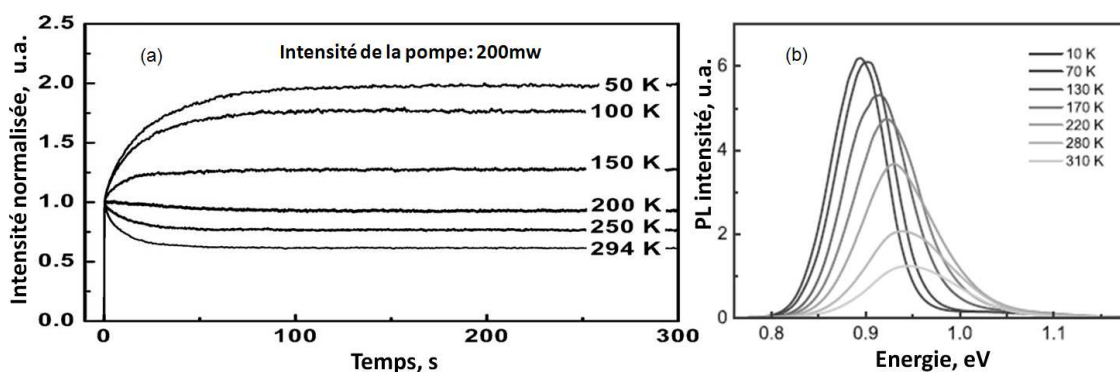


Figure 21 : (a) Changement de l'intensité de photoluminescence du PbS QDs avec le temps, sous excitation continue, en fonction de la température, (b) décalage du pic d'émission, sous les mêmes conditions.

Ce comportement est lié à un état de piégeage des excitons créé par l'interaction entre le QD et la matrice silice qui l'entoure, et peut être attribué à la dépendance du bandgap à la température. La température a aussi un effet visible sur la durée de vie de photoluminescence des QDs comme l'illustre la figure 22.

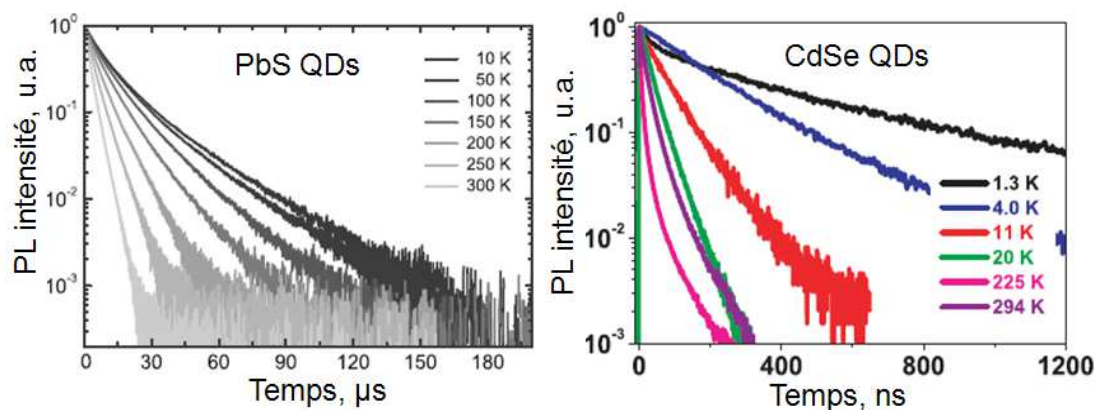


Figure 22 : Durée de vie de photoluminescence du PbS et CdSe QDs en fonction de la température.

En effet, la durée de vie diminue fortement avec l'augmentation de la température. Le taux de cette diminution dépend de la taille de la particule : quand la taille augmente, la particule devient plus résistante à la température [49].

Un autre effet qui réduit l'efficacité des QDs est la photo-oxydation, qui consiste à dégrader la surface de la particule par réaction avec l'oxygène sous excitation lumineuse. Cet effet réduit la taille efficace de la particule, causant la diminution de l'énergie émise, et décale le pic d'émission vers les basses longueurs d'onde. Cet effet peut être évité quand la particule QD est excitée dans une atmosphère inerte (ex : azote), la particule par la suite montre une émission stable. Une atmosphère inerte peut aussi réduire le photoblanchiment qui se produit quand la particule s'engage dans une réaction photochimique qui empêche son retour à l'état excitable. Par exemple, pour une particule CdSe/ZnS, le photoblanchiment se produit environ 4 fois plus vite dans l'air que dans l'azote [50].

Toutes ces études montrent que les QDs sont des matériaux à la fois très sensibles et très fragiles, et que par conséquent, ils doivent être étudiés et adaptés correctement à chacune des applications visées pour exploiter avec succès leur potentiel.

IV.7. Application des QDs

L'utilité et l'application de la technologie des QDs continuent à se développer, et la recherche s'efforce à appliquer leurs avantages à des champs avancés technologiquement comme il est décrit ci-dessous.

IV.7.1. Imagerie médicale et détection des maladies

La première application la plus répandue concerne l'observation des processus biologiques. De part leurs propriétés singulières, ces particules se révèlent être un bon outil pour surveiller les cellules cancéreuses et aider à mieux comprendre leur évolution [51].

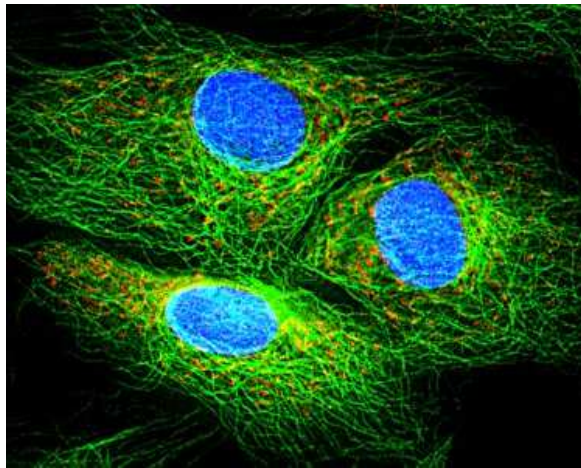


Figure 23 : Cellules cancéreux marquées avec CdSe QD.

En effet, les QDs sont beaucoup plus résistants à la dégradation que d'autres outils d'imagerie optique comme les colorants organiques. Tandis que les colorants sont sujets à la dégradation rapide sur de courtes périodes de temps, les QDs, qui sont au moins cent fois plus stables, ont permis de suivre des cellules cancéreuses pendant des périodes de plusieurs mois. De plus, les QDs possèdent un large spectre d'absorption tout en maintenant une longueur d'onde d'émission étroite et fixe ce qui facilite leur excitation et leur détection. Enfin, dans un avenir proche, les QDs pourront être associées à des composants afin de diagnostiquer et traiter directement les tumeurs cancéreuses.

IV.7.2. LED à base de quantum dots

Utilisés pour produire de la lumière blanche économique de qualité industrielle. Ils ont ainsi marqué de grandes améliorations par rapport aux LEDs-phosphore traditionnelles grâce à leur capacité à absorber et à émettre qes longueurs d'onde désirées. De plus, le mélange d'une façon homogène de différentes particules QDs émettant dans le rouge, le vert et le bleu (permettant la production de lumière blanche) est relativement simple au contraire des possibilités offertes par les LEDs-phosphore [52].

IV.7.3. Les cellules solaires photovoltaïques

Aujourd'hui, les cellules solaires traditionnelles sont fabriquées à base des semi-conducteurs, avec un coût de production relativement élevé et une efficacité théorique de conversion de la lumière du soleil en l'électricité limitée à 33% (cellule en silicium). L'utilisation des QDs a permis de réaliser la troisième génération de cellules solaires en proposant une l'efficacité bien supérieure (~ 60%) et un coût de production beaucoup plus bas. La capacité des QDs à absorber et émettre un rayonnement préférentiel entraîne une génération optimale du courant électrique [53].

IV.7.4. Applications futures

La possibilité d'injecter les QDs aussi bien dans des milieux liquides, des tissus, ou encore dans des matrices vitreuses (polymère ou silice) associée à une capacité singulière de contrôler les spectres d'absorption et d'émission confèrent aux QDs des propriétés très prometteuses, impossible à imiter avec la technologie traditionnelle des semi-conducteurs. C'est pourquoi, dans un futur proche, de nouvelles applications sont attendues aussi bien pour les secteurs de l'optique que de l'électronique. Cela est renforcé par le fait que ces particules peuvent être excitées optiquement et que la présence de gain optique a déjà pu être démontré [54]. Par conséquent, leur utilisation en tant que matériaux actifs pour la réalisation de sources laser dites de nouvelle génération est devenue aujourd'hui un des nouveaux enjeux. Dans ce contexte et compte tenu des objectifs de ce travail de thèse, une recherche bibliographique supplémentaire ciblant uniquement leur incorporation dans les fibres optiques a été menée.

IV.8. Travaux préliminaires sur l'incorporation des QDs dans les fibres optiques

Comme nous venons de le voir, ces dernières années, les nanoparticules QDs ont suscité un intérêt grandissant. Cependant dans le domaine de l'optique guidée, très peu de résultats ont été rapportés. Jusqu'à maintenant, seulement quelques exemples «timides» de fibres à base de QDs ont été réalisés mais aucune démonstration de gain optique ou d'émission laser n'a été atteinte.

Trois exemples de fibres dopées aux QDs ont été choisis pour résumer et illustrer les différentes méthodes de fabrication imaginées par les acteurs du domaine.

Exemple n°1 : fibres QD fabriquées par MCVD [55] [56]

Dans ce premier exemple, une fibre QD à cœur solide a été réalisée avec la technique MCVD en suivant la méthodologie décrite dans le paragraphe 3b. L'idée supplémentaire a été de remplacer la solution des ions terres rares lors de l'étape de trempage par une solution acide contenant du Pb et Se. Après l'évaporation une couche de PbSe est obtenue au centre de la préforme. L'atténuation de la fibre ainsi fabriquée a alors confirmé la présence de nanoparticules dans le cœur de la fibre. En effet, les pics montrés dans la figure 24, sont caractéristiques des pics d'absorption du PbSe.

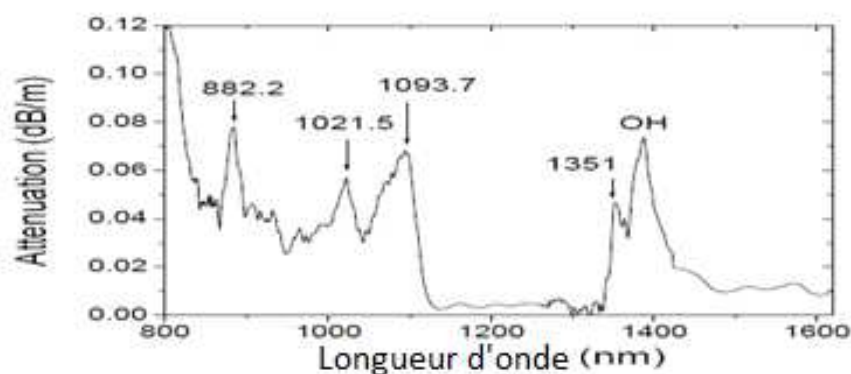


Figure 24 : Spectre d'atténuation d'une fibre optique incorporant des QDs PbSe.

Un pompage à 980nm a ensuite permis de démontrer une émission stimulée de ces nanoparticules autour de 1530nm, grâce à une détection bas flux comme l'illustre la figure suivante :

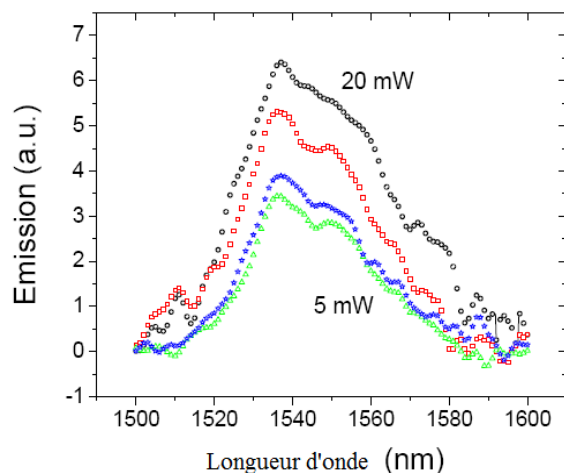


Figure 25 : Variation spectrale de l'ASE de la fibre QD dopée en PbSe et pompée à 980nm. La puissance de la pompe a été variée de 5mW à 20mW, avec un pas de 5mW.

Cependant, aucune démonstration d'effet laser n'a pu être obtenue à partir de ces travaux en raison principalement de la mauvaise qualité des QDs, qui ont été dégradés durant les phases de fabrication à hautes températures (2000°C) imposées par le matériau silice.

Exemple n°2 : fibre QD polymère [57]

Dans ce deuxième exemple, une fibre a été fabriquée dans une matrice polymère afin d'éliminer les étapes de traitement à hautes températures, non compatibles avec une bonne qualité de QDs. Des techniques de fabrication et de dopage ont alors été développées en ce sens, permettant aux dopants actifs et aux matériaux incompatibles avec la chaîne polymère, d'être introduits dans une fibre microstructurée polymère (MPOF). Le dopage de cette fibre peut être réalisé en introduisant les QDs pendant la phase de polymérisation, ou par l'ajout des solutions QDs dans la phase de fabrication de la préforme. La fibre est réalisée avec une solution de toluène contenant des QDs CdSe /ZnS (cœur/coquille). Ces QDs présentent un premier pic d'absorption à 552 nm et un pic d'émission à 561 nm. La fibre est ensuite caractérisée en pompant un tronçon d'une longueur de 35 cm par une source laser qui délivre une puissance de 15 mW dans le vert. La sortie de la fibre est elle couplée à un analyseur de spectre. Le résultat obtenu est reporté sur la figure 26 où un faible décalage en longueur d'onde est présent en comparaison avec les QDs en solution mais qui n'est commenté par les auteurs.

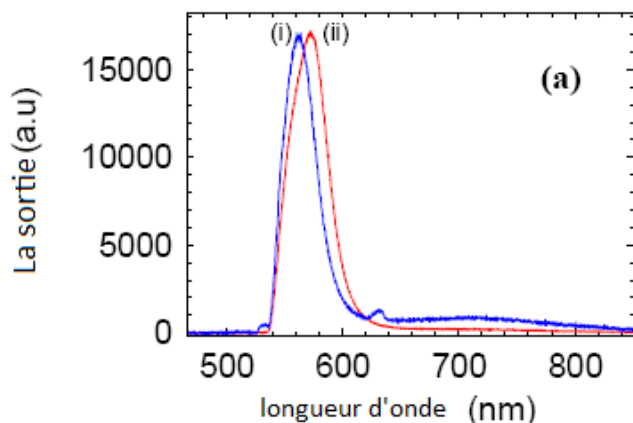


Figure 26 : (i) Spectre des QDs introduits dans le cœur de la MPOF; (ii) spectre théorique des QDs dispersées dans le toluène.

L'avantage de cette technique est la basse température de la fabrication (200°C), qui est totalement compatible avec les QDs et les autres types de dopants. Cependant, les fortes pertes intrinsèques du matériau polymère rendent actuellement impossible la faisabilité d'une démonstration laser par ce biais.

Exemple n°3 : fibres QD / insertion par capillarité [58] [59]

Dans ce troisième exemple, les fibres microstructurées sont associées à l'utilisation directe de la solution initiale liquide dans laquelle les QDs sont dispersés. L'idée est alors d'utiliser les trous (périphériques ou centraux) pour introduire simplement par capillarité la solution liquide. Dans ce cas, la qualité des QDs est sûre d'être préservée tout en pouvant optimiser leur concentration simplement durant la phase de synthèse.

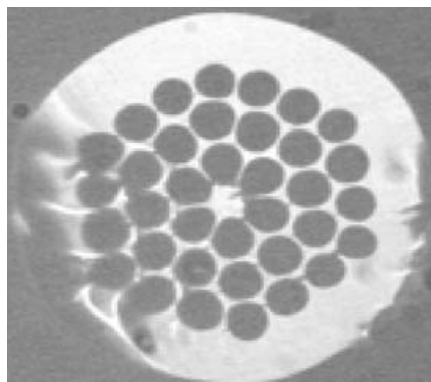


Figure 27 : Fibre microstructurée remplie d'un mélange liquide heptane-CdSe/ZnS.

Une première fibre a été réalisée en remplissant les trous périphériques par une solution liquide d'heptane-CdSe/ZnS entourant le cœur silice puis pompée par un laser argon (488nm) et un laser He-Ne (594nm). Dans cette configuration, les QDs se trouvent excités de façon stable par la partie évanescente du champ du mode fondamental du cœur. Cependant, compte tenu de la faible fraction d'énergie en interaction avec la zone des nanoparticules, seul un faible niveau de fluorescence a pu être observé.

Une seconde fibre a ensuite été réalisée en incorporant cette fois-ci la solution liquide directement dans le cœur et les trous périphériques d'une fibre creuse à bande interdite photonique pour augmenter l'efficacité de pompage. Les QDs (CdTe/ZnS et CdSe/ZnS) utilisés dans cette expérience ont été dispersés dans de l'eau. Une nouvelle fois, après excitation optique, cette fibre a montré la présence d'un pic de luminescence centré à 735nm et à 532nm respectivement pour l'utilisation de CdTe et de CdSe comme illustré par la figure 28:

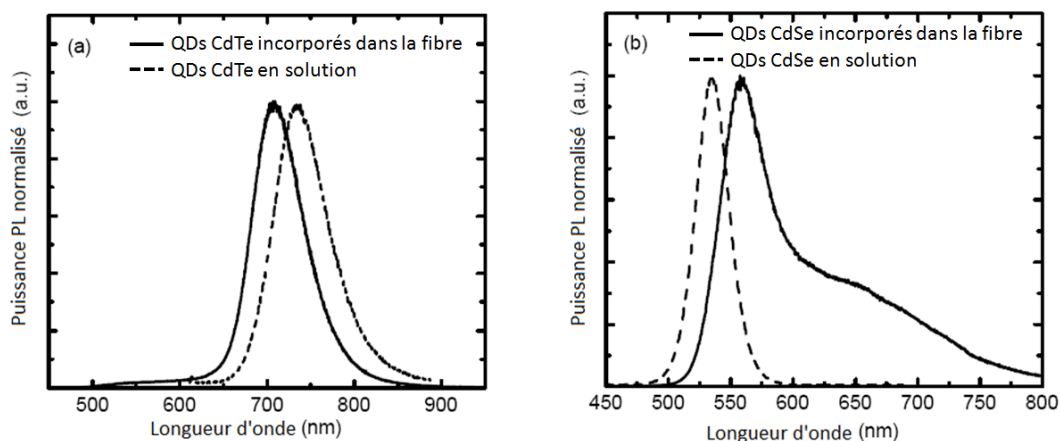


Figure 28 : Spectres normalisés de photoluminescence (a) dans le cas de QDs CdTe et (b) de QDs CdSe.

Des décalages spectraux sont observés comme dans les exemples précédents et commentés en comparaison avec la position initiale des bandes interdites des fibres optiques utilisées sans donner réellement une explication précise. Une nouvelle fois, la très faible puissance mesurée en sortie rend une application laser incompatible avec cette approche.

V. Conclusion

En conclusion, la fibre optique a connu des développements remarquables durant le siècle dernier, pour devenir au final le support physique de communication privilégié pour les transmissions d'informations à longues distances et à hauts débits. En même temps, l'amplificateur optique a évolué pour s'adapter au déploiement des réseaux optiques. Au cours de cette évolution, les amplificateurs fibrés à base d'ions terres rares sont apparus. Plus récemment, leur performance élevée a aussi ouvert la porte à la fabrication d'un nouveau genre de lasers à base de ces fibres dopées pour répondre à un besoin croissant de sources lasers qui soient à la fois performantes et intégrables tout en abaissant leur coût de production. Cependant la technologie des ions terres rares présentent un inconvénient majeur à cette évolution, représenté par la limitation de leur émission à quelques longueurs d'onde prédéfinies. Pour contourner cet obstacle, dans cette thèse, nous proposons d'utiliser un autre genre de matériaux actifs que sont les nanoparticules semiconductrices émergentes connues sous le nom de quantum dots (QDs). En effet, comme il est décrit dans ce chapitre, leurs propriétés optiques singulières sont fortement liées à leur taille et peuvent être contrôlées avec une grande précision pour couvrir une bande d'émission qui s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen. Pour cela, les QDs peuvent être synthétisés par diverses techniques mais la voie colloïdale semble être la plus pertinente pour leur incorporation dans des fibres optiques. A la lecture des travaux du domaine, il apparaît que les QDs sont affectés par beaucoup de paramètres qui les rendent fragiles et obligeant à adapter leur synthèse aux applications visées. Cela explique pourquoi les QDs peuvent être réalisés à partir de plusieurs types de semi-conducteurs et avoir ainsi, soit un modèle simple (particule homogène), soit un modèle de cœur/coquille plus évolué. Il est à souligner le très fort dynamisme de la recherche internationale dans ce domaine qui devrait permettre de résoudre les faiblesses restantes dans les temps à venir, comme l'indique de récentes recherches menées sur les problèmes de clignotements, d'oxydation ou encore de rendement optique. C'est pourquoi, ces particules se retrouvent de plus en plus répandues dans des applications de plus en plus variées dépassant le cadre originel de la biologie. Dans notre contexte particulier du domaine de l'optique guidée, des premiers résultats ont commencé à être rapportés avant le début de ce travail de thèse mais avec des performances limitées. Par conséquent, le second chapitre va être dédié à l'exploration détaillée du potentiel de ces nanoparticules en tant que matériau actif pour la réalisation d'une nouvelle famille de lasers fibrés.

VI. Références bibliographiques

- [1] D. Colladon, "On the reflections of a ray of light inside a parabolic liquid stream", Comptes Rendus 15, 800, (1842).
- [2] Jeff Hecht, "The Story of Fiber Optics, Oxford University Press", City of Light, New York, ISBN0-19-510818-3, (1999).
- [3] Gould, R. Gordon, "The LASER, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation". In Franken, P.A. and Sands, R.H. (Eds.). The Ann Arbor Conference on Optical Pumping, the University of Michigan, p. 128, (1959.).
- [4] DE patent 1254513, Dr. Manfred Börner, "Mehrstufiges Übertragungssystem für Pulsmodulation dargestellte Nachrichten", assigned to Telefunken Patentverwertungsgesellschaft m.b.H. (1967).
- [5] Manfred Börner, "Electro-optical transmission system utilizing lasers", US patent 3845293, (1974).
- [6] Robert Maurer, Donald Keck and Peter Schultz, "Optical Waveguide Fibers", patent 3,711,262, (1970).
- [7] Tomaru S., Yasu, M., Kawachi, M., Edahiro, T. "VAD single mode fiber with 0.2 dB/km loss ", Electronics Letters, January 22 (1981).
- [8] 14 Tbps over a Single Optical Fiber: "Successful Demonstration of World's Largest Capacity – 145 digital high-definition movies transmitted in one second". NTT Press Release. September 29, (2006).
- [9] Ciena, JANET Delivers Europe's First 40 Gbps Wavelength Service 07/09/2007. Retrieved 29 Oct (2009).
- [10] M. J. Connelly, "Semiconductor Optical Amplifiers". Boston, MA: Springer-Verlag, ISBN 978-0-7923-7657-6, (2002).
- [11] E. Desurvire, J. Simpson, and P.C. Becker, "High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier", Optics Letters, vol. 12, No. 11, pp. 888–890, (1987).

- [12] R.J. Mears, L. Reekie, I.M. Jauncey and D. N. Payne: “*Low-noise Erbium-doped fiber amplifier at 1.54 μ m*”, Electron. Lett., 23, pp.1026–1028, (1987).
- [13] S. B. Poole, D. N. Payne, and M. E. Fermann, “*Fabrication of low loss optical fibers containing rare earth ions*”, Electron. Lett. 21, 737 (1985).
- [14] M. J. F. Digonnet and C. J. Gaeta. “*Theoretical analysis of optical fiber laser amplifiers and oscillators*”. Applied Optics, Vol. 24, Issue 3, pp. 333-342 (1985)
- [15] Jonathan R. Armitage, “*Three-level fiber laser amplifier: a theoretical model*”, Appl. Opt. 27, 4831-4836 (1988).
- [16] E. Desurvire, J. L. Zyskind, and C. R. Giles, “*Design optimization for efficient erbium-doped fiber amplifiers*”, J. Lightwave Technol. 8, 1730-1741 (1990).
- [17] H. Po, E. Snitzer, L. Tumminelli, F. Hakimi, M.N. Chu, T. Haw, “*Double clad high brightness Nd laser pumped by GaAl As phased array*”, Post-deadline paper PD07, Optical Fiber Communication Conference, Houston, TX, (1989).
- [18] Yoonchan Jeong, Alexander J. Boyland, Jayanta K. Sahu, Seunghwan Chung, Johan Nilsson, and David N. Payne, “*Multi-kilowatt Single-mode Ytterbium-doped Large-core Fiber Laser*”, Journal of the Optical Society of Korea, Vol. 13, No. 4, pp. 416-422, December (2009).
- [19] C. Simonneau, P. Bousselet, G. Melin, L. Provost, X. Rejeunier, A. Le Sauze, L. Gasca, and D. Bayart, “*High Power Air Clad Photonic Crystal Fiber Cladding Pumped EDFA for WDM Applications in the C-Band,*” ECOC (2003).
- [20] W. J. Wadsworth, R. M. Percival, G. Bouwmans, J. C. Knight, and P. S. J. Russell, “*High power air-clad photonic crystal fibre laser,*” Opt. Express 11, 48-53 (2003).
- [21] E. Desurvire, J. L. Zyskind, and C. R. Giles, “*Design optimization for efficient erbium-doped fiber amplifiers,*” J. Lightwave Technol. 8, 1730-1741 (1990).
- [22] IZAWA T., KOBAYASHI S., SUDO S. and HANAWA, F. “*Continuous fabrication of high silica fiber perform*”. IOOC 77, Cl. 1, pp. 375-378, (1977).
- [23] Keck, DB, PCSchultz. US patent 3, 737, 292 (1973).

- [24] J. B. MacChesney, P. B. O'Connor, F. V. DiMarcello, J. R. Simpson, and P. D. Lazay, "Preparation of low-loss optical fibers using simultaneous vapour deposition and fusion," in Proc. 10th Intl. Congress on Glass 6, 40-44 (1974).
- [25] Stensland, L. and Gustafsson, P. "Fiber Manufacture Using Microwave Technique", Ericsson Review /65:4, pp. 152-157, (1988).
- [26] J. E. Sicre, J. T. Dubois, K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, "Volatile lanthanide chelates. II. Vapor pressures, heat of vaporisation, and heats of sublimation," J. Amer. Chem. Soc. 91, 3476-3481 (1969).
- [27] Townsend, JE, Poole, SB, Payne, DN: "Solution-doping technique for the fabrication of rare-earth-doped optical fibres", Electron. Lett., Vol. 23, pp. 329-331, (1987).
- [28] Laser focus world, www.laserfocusworld.com, (2010).
- [29] Michler, P. et al. "Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature", Nature (London) 406, 968-970 (2000).
- [30] J. M. Pietryga, R. D. Schaller, D. Werder, M. H. Stewart, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth. "Pushing the Band Gap Envelope: Mid-Infrared Emitting Colloidal PbSe Quantum Dots". J. Am. Chem. Soc., 126, 11752-11753, (2004).
- [31] Alivisatos, A. P., "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots", Science, 271, 933-937, (1996).
- [32] V. I. Klimov, "Nanocrystal Quantum Dots, From fundamental photophysics to multicolor lasing", Los Alamos Science, Number 28, pp. 214-220 (2003).
- [33] Klaus Sattler, "the energy gap of clusters nanoparticles, and quantum dots, Handbook of Thin Films Materials", edited by H.S. Nalwa Volume 5: Nanomaterials and Magnetic Thin Films, by Academic Press (2002).
- [34] Frank TINJOUX, "Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nano structures II-VI et étude de leurs propriétés optiques", thèse de doctorat, Université de Grenoble I, (2003).
- [35] S. Carayon, "Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI", thèse de doctorat, Université de Grenoble I, (2005).

- [36] N. Abu Bakar, et al, “*Synthesis of CdSe quantum dots: Effect of surfactant on the photoluminescence property*”, ICSE 2008 Proc. IEEE (2008).
- [37] C. B. Murray, et al, “*Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices*”, IBM J. RES. & DEV. VOL. 45 NO. 1 JANUARY (2001).
- [38] Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M., “*Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures*”, J. Am. Chem. Soc., 125, 11466-11467, (2003).
- [39] Ivanov, S. A., Nanda J., Piryatinski A., Achermann M., Balet L. P., Bezel I. V., Anikeeva P. O., Tretiak S., Klimov V. I., “*Light Amplification Using Inverted Core/Shell Nanocrystals: Towards Lasing in the Single-Exciton Regime*”, J. Phys. Chem. B, 108, 10625-10630, (2004).
- [40] Klimov V. I., Ivanov S. A., Nanda J., Achermann M.; Bezel I., McGuire J. A., Piryatinski A., “*Single-Exciton Optical Gain in Semiconductor Nanocrystals*”, Nature, 447, 441-446, (2007).
- [41] Nic M., Jirat J., Kosata B., “*Auger effect*”. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. ISBN 0-9678550-9-8. (2006).
- [42] V. I. Klimov, et al. “*Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots*”, Science 287, 1011 (2000).
- [43] Frantsuzov, P., Kuno, M., Janko, B. & Marcus, R. A. “*Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires*”. Nature Phys. 4, 519–522 (2008).
- [44] Efros, A. L. & Rosen, M., “*Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot*”. Phys. Rev. Lett. 78, 1110–1113 (1997).
- [45] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus. “*Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals*”. Nature 383, 802 (1996).
- [46] X. Wang, et al. “*Non-blinking semiconductor nanocrystals*”, Nature 459, 686-689, (2009).
- [47] Chao Liu, et al, “*Temperature-dependent brightening and darkening of photoluminescence from PbS quantum dots in glasses*”, PHY. LETTERS 90, 241111 (2007).

- [48] Maxim S. Gaponenko, et al, “*Temperature-dependent photoluminescence of PbS quantum dots in glass: Evidence of exciton state splitting and carrier trapping*”, PHYSICAL REVIEW B82, 125320 (2010).
- [49] C. de Mello Donegá, et al, “*Size- and temperature-dependence of exciton life times in CdSe quantum dots*”, PHYSICAL REVIEW B74, 085320 (2006).
- [50] Wilfried G., et al, “*Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy*”, J. Phys. Chem. B, 105, 8281-8284, (2001).
- [51] Hua Zhang; Douglas Yee; Chun Wang, “*Quantum Dots for Cancer Diagnosis and Therapy: Biological and Clinical Perspectives*”, Nanomedicine. 3(1):83-91, (2008).
- [52] Jan W. Stouwdam and René A. J. Janssen, “*Red, green, and blue quantum dot LEDs with solution processable ZnO nanocrystal electron injection layers*”, J. Mater. Chem., 18, 1889–1894 (2008).
- [53] Jiang Tang and Edward H. Sargent, “*Infrared Colloidal Quantum Dots for Photovoltaics: Fundamentals and Recent Progress*”, Adv. Mater., 23, 12–29, (2011).
- [54] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, and M. G. Bawendi. “*Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. Science*”, 290(5490):314–317, (2000).
- [55] Pramod R. Watekar, Seongmin ju and won-Taek Han, “*Anovel silica glass fiber incorporated with PbSe Quantum Dots*”, Gwangju Institute of science and technology, Gwangju 500-712, South Korea, paper Th-P-94, (2007).
- [56] Pramod R. Watekar, Aoxiang Lin, Seongmin Ju, and Won-Taek Han, “*1537 nm Emission Upon 980 nm Pumping in PbSe Quantum Dots Doped Optical Fiber*”, Republic of Korea, OFC/NFOEC (2008).
- [57] Helmut C. Y. Yu, Alexander Argyros, Geoff Barton, Martijn A. van Eijkelenborg, Christophe Barbe, Kim Finnie, Linggen Kong, Francois Ladouceur, Scott McNiven, “*Quantum dot and silica nanoparticle doped polymer optical fibers*”, Optics Express, Vol. 15, Issue 16, pp. 9989-9994, (2007).

[58] Masato Ohmori, Satoki Kawanishi, Masatoshi Tanaka, “*Photoluminescence spectroscopy of semiconductor colloidal quantum dots in the photonic bandgap fiber*” IEEE/LEOS, (2008).

[59] Kenith E. Meissner, Carvel Holton, William.B, Spillman Jr. “*Optical characterization of quantumdots entrained in microstructured optical fibers*”, USA 24 November (2004).

Chapitre II : Fibres à cœur liquide incorporant des nanoparticules semi-conductrices

Dans cette partie, nous allons explorer en détail les nanoparticules en étudiant leur potentiel et leur comportement avant et après leur incorporation au sein des fibres optiques. Deux types de nanoparticules ont été retenus pour ce travail : les PbSe et les CdSe/CdS. Ainsi, dans un premier temps, nous allons décrire la synthèse de ces QDs réalisés en collaboration avec des académiques du domaine, ainsi que leurs caractérisations géométriques et optiques. Ensuite des fibres à cœur liquide dopées par ces particules seront réalisées et caractérisées. Enfin, différentes études seront effectuées sur la géométrie des fibres et la concentration des particules dispersées dans les solvants pour déterminer la configuration optimale permettant de maximiser leur émission dans les fibres.

I. Fibres dopées aux PbSe-QDs

I.1. Propriétés des PbSe-QDs

Le PbSe est un nanocristal du groupe IV-VI. Il présente une bande spectrale d'absorption (figure 1) de plusieurs octaves, avec des spectres d'émission centrés dans l'infrarouge accordés avec sa dimension. Sa composition à base de plomb lui confère un grand rayon de Bohr créant un fort confinement quantique de ses électrons, ses trous et ses excitons. Ce fort confinement donne au PbSe une possibilité d'absorption 1000 fois plus importante que les autres nanocristaux, comme le CdSe pour une même taille [1].

Sa bande d'absorption s'étend donc de l'UV/visible jusqu'à l'infrarouge et son niveau est fonction de la longueur d'onde (figure 1). Une forte absorption est présente généralement au-dessous de 800 nm, cette absorption diminuant lorsque la longueur d'onde augmente. En addition, il est à noter la présence de pics marqués dans le spectre (exemple 950 nm et 1150 nm pour la taille 3,8 nm) qui correspondent aux différentes absorptions des orbitales électroniques. Ainsi, contrairement aux dopants traditionnels des ions terres rares, les QDs émettront indépendamment des caractéristiques spectrales de la pompe, aux longueurs d'onde déterminées par la dimension des dots. Il est à noter que différentes tailles (variant de 3 nm à 5,5 nm) ont été synthétisé pour l'étude afin de cibler plusieurs applications. Par exemple, le 3,8 nm a un spectre d'émission autour de 1270 nm, cette longueur d'onde pouvant être utilisée pour le traitement du cancer par photothérapie dynamique ; le 5 nm présente lui un spectre d'émission centré au voisinage de 1550 nm, pour réaliser des sources appliquées aux télécommunications.

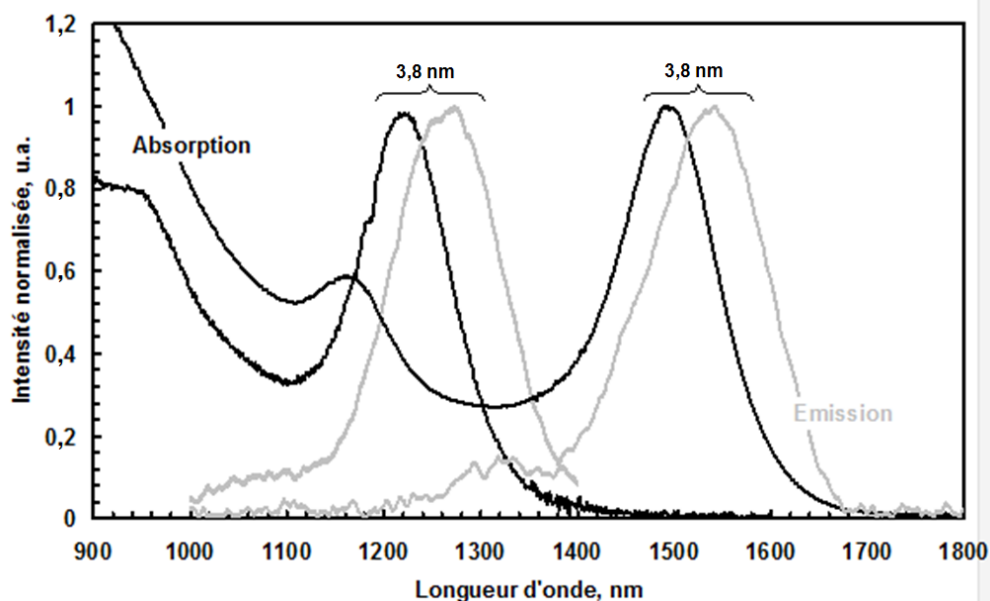


Figure 1 : Spectre d'émission et spectre d'absorption du PbSe pour deux exemples de tailles synthétisés : 3,8 nm et 5 nm.

Enfin, le PbSe est proposé dans divers environnements : solvant organique, eau ou encore en poudre. Dans notre cas, les nanoparticules seront dissoutes dans du toluène ou du tétrachloroéthylène.

I.2. Synthèse des PbSe-QDs

Les PbSe-QDs ont été synthétisés par voie colloïdale selon la méthode littéraire via une collaboration avec le professeur Yu de l'Université de Worcester [2]. Ainsi, 0,892 g de PbO (4 mmol), 2,825 g (10 mmol) d'acide oléique, et d'octadécène (ODE) (16 g en poids total) ont été mélangés dans un ballon à 3 cols équipés d'un thermocouple, d'un agitateur magnétique et d'une cloison en caoutchouc. Sous un flux d'argon, le ballon a été initialement chauffé à 180 °C pour dissoudre le PbO, puis refroidi à 170 °C. A cette température, une solution de stockage (6,4 g de solution sélénium-trioctylphosphine contenant 0,64 g de sélénium, de 8 mmol)) a été rapidement injectée dans le mélange à travers les cloisons. La température était maintenue à 150 °C pour favoriser la croissance des nanocristaux. La réaction a été ensuite stoppée par l'arrêt du chauffage lorsque la taille des particules souhaitée a été atteinte (figure 2). A titre d'exemple, des particules de taille 3,5 nm peuvent être récupérés après seulement 10 s passé à 150 °C. Cependant, les rendements de ces petites particules restent faibles du fait qu'une grande quantité du matériau de départ n'a pas réagi. Ainsi, un traitement de longue

durée, de l'ordre de 800 s, peut être fait afin de fournir un rendement quasi optimal mais cela engendrera une taille de nanocristaux plus importante, dans notre cas 9 nm de diamètre.

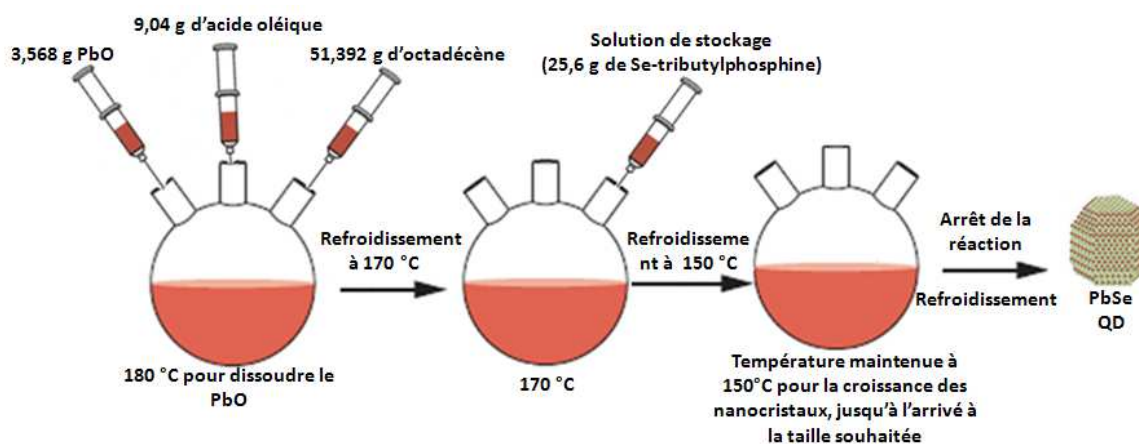


Figure 2 : Illustration des étapes suivies lors de la synthèse des PbSe-QDs.

Pour l'étape de caractérisation, un spectrophotomètre UV-Vis-NIR (ultraviolet-visible-infrarouge proche) a été utilisé pour mesurer les spectres d'absorption et de luminescence. Des échantillons de la solution sont alors prélevés à différents intervalles de temps avec une seringue afin de suivre l'évolution des performances optiques durant la synthèse.

Il est à noter que l'ODE et l'acide oléique, qui montrent une forte absorption dans le NIR, doivent être soustraits de la solution originale avant la mesure d'absorption. L'échantillon a été rapidement retiré de la fiole et refroidi à la température ambiante dans du chloroforme. Cette solution a été extraite deux fois avec un volume égal de méthanol, puis mélangée avec un excès d'acétone pour précipiter totalement les nanocristaux semi-conducteurs de PbSe. Les nanocristaux ont été dans un deuxième temps ré-dispersés dans du chloroforme ou de l'hexane, et ils ont été précipités à nouveau par un excès d'acétone. Les nanocristaux de PbSe purifiés (état solide) sont finalement dispersés dans du tétrachloroéthylène pour leur mesure d'absorption dans le NIR, du fait de la meilleure transparence de ce liquide à ces longueurs d'onde. A noter que durant le processus de purification, les nanocristaux de PbSe ont été complètement récupérés sans appliquer une sélection sur la taille des particules.

Pour l'exemple de la figure 3(b), les spectres d'émission et d'absorption mesurés sont respectivement centrés à 1160 nm et 1124 nm. La largeur à mi-hauteur du pic d'émission est de 150 nm, valeur sous-entendant une forte dispersion des tailles synthétisées.

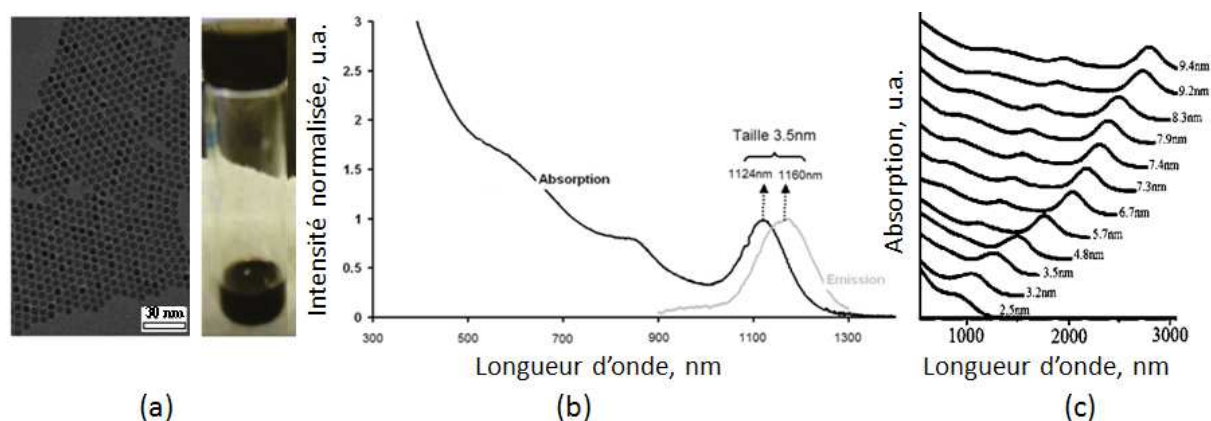


Figure 3 : (a) Image MET des nanocristaux de PbSe de taille 3,5 nm après la synthèse ; (b) et les spectres d'absorption et d'émission correspondants ; (c) Spectres d'absorption des PbSe de différentes tailles.

Enfin, les caractérisations structurales ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET). Pour cela une à deux gouttes de la solution de réaction ont été évaporées sur des grilles de cuivre recouvertes de carbone. Les tailles et les données de distribution des tailles ont été obtenues en mesurant environ 10000 à 15000 particules (figure 3(a)). Une dispersion de taille autour de 10% est obtenue, confirmant l'observation précédente sur le résultat de la luminescence.

Il est à noter que la taille des particules peut être calculée théoriquement en se basant sur le spectre d'absorption dans l'infrarouge (figure 3(c)) par l'équation suivante :

$$D = \frac{\lambda - 143.75}{281.25} \quad \text{Équation 1}$$

où D est le diamètre de la particule, et λ est la longueur d'onde du premier pic d'excitation. En appliquant cette formule on retrouve bien une valeur d'environ 3,5 nm confirmée par la mesure MET.

Enfin, un rendement quantique (ou efficacité de photoluminescence : nombre de photons émis divisé par le nombre de photons absorbés) variant de 50% à 80% est reporté selon les échantillons synthétisés.

I.3. Caractéristiques de la solution toluène/PbSe

Le liquide utilisé expérimentalement repose donc sur une solution de PbSe-QDs dissous dans du toluène. Il faut savoir que le toluène est un produit nocif et écotoxique (souvent présent

dans certains sols industriels pollués). Sa toxicité aiguë est faible, mais il a comme premiers organes-cibles le système nerveux central (cerveau, moelle). C'est aussi un irritant pour la peau, l'œil et le système respiratoire. Pour toutes ces raisons, ce liquide sera manipulé avec une précaution extrême bien que les volumes mis en jeu soient très faibles.

De plus, le toluène (formule moléculaire est C_7H_8 ou $C_6H_5CH_3$) est un liquide volatil qui s'évapore à basse température, son point de fusion est à $-95\text{ }^\circ\text{C}$ et son point d'ébullition est autour de $110\text{ }^\circ\text{C}$. Ce liquide est inflammable, explosif et il présente une tension de vapeur relativement élevée (3,7 kPa à $25\text{ }^\circ\text{C}$). Sa viscosité est de 0,590 cp à $20\text{ }^\circ\text{C}$. Le toluène est un liquide « transparent » aux longueurs d'onde optiques ($\sim 5\text{-}6\text{ dB/m}$). Cependant, il présente des bandes spectrales de fortes absorptions centrées autour de 1145 nm (12 dB/m), 1385 nm (8 dB/m) et 1680 nm ($> 20\text{ dB/m}$) comme l'illustre la figure 4(a). Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement en mesurant l'atténuation d'une fibre à cœur liquide remplie de toluène, la lumière étant guidée dans le cœur de la fibre par réflexion totale interne avec un comportement multimode (figure 4(a) en insert). L'indice de réfraction du toluène varie autour de 1,49 en fonction de la longueur d'onde [3] (figure 4(b)).

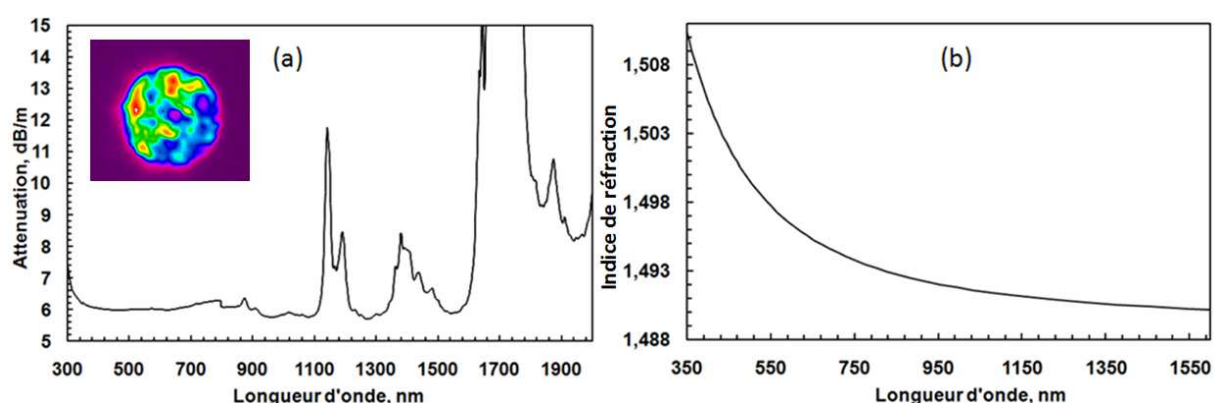


Figure 4 : (a) Spectre d'absorption mesuré du toluène (b) et son indice de réfraction. En insert : champ proche enregistré à la sortie d'une fibre remplie du liquide toluène

L'indice de réfraction des QDs est donné autour de 4,5 dans le proche infrarouge avec une forte variation aux courtes longueurs d'onde (figure 5).

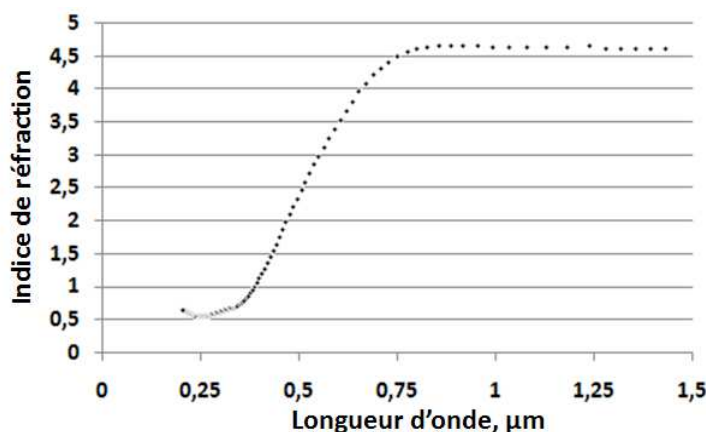


Figure 5 : Evolution de l'indice de réfraction des PbSe-QDs en fonction de la longueur d'onde.

L'indice total de la solution changera donc avec la concentration des particules dans le toluène, cette concentration variant expérimentalement entre 6,9 μmol/l et 100 μmol/l comme on le verra par la suite. L'indice total peut alors être calculé par l'équation suivante :

$$n = n_{\text{Toluène}} + C(n_{\text{QDs}} - n_{\text{Toluène}}) \quad \text{Équation 2}$$

où C est la concentration des QDs dans la solution, n_{QDs} est l'indice de réfraction des PbSe-QDs, et $n_{\text{Toluène}}$ est l'indice de réfraction du toluène.

A titre d'exemple, l'indice de réfraction de la solution, calculé avec une concentration de 31 μmol/l de PbSe dans le toluène, est donné par la figure suivante :

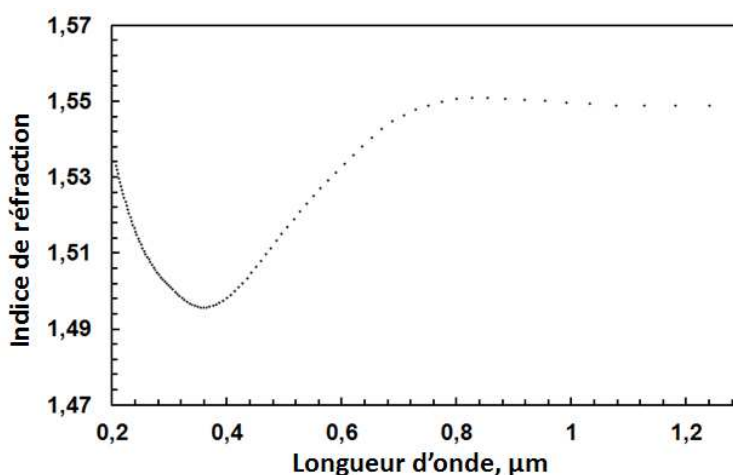


Figure 6 : Indice de réfraction de la solution toluène/PbSe pour une concentration de 31 μmol/l.

Il est important de noter que l'indice de réfraction total de la solution toluène/PbSe se trouve supérieur à celui de la silice. Par conséquent, une telle solution peut constituer le cœur d'une fibre à gaine en silice afin de guider la lumière par le principe de réflexion totale interne.

I.4. Fabrication des fibres à cœur liquide dopées aux PbSe-QDs

La réalisation de ce type de fibre nécessite de passer par plusieurs étapes pour assurer le bon remplissage de la fibre et la conservation du liquide dans le cœur.

I.4.1. Remplissage des fibres par la solution liquide

Tout d'abord, une fibre optique à cœur liquide a été conçue en remplissant le cœur d'un capillaire (de 25 μm dans cet exemple) en silice par la solution précédente (toluène/PbSe de concentration 31 $\mu\text{mol/l}$). Pour cela, le capillaire est connecté directement au bout d'un pousse seringue comme l'illustre la figure 7(a), et une pression relativement faible combinée à une vitesse constante de remplissage (0,5 $\mu\text{l/min}$) permettent de répartir le liquide de manière uniforme dans la fibre.

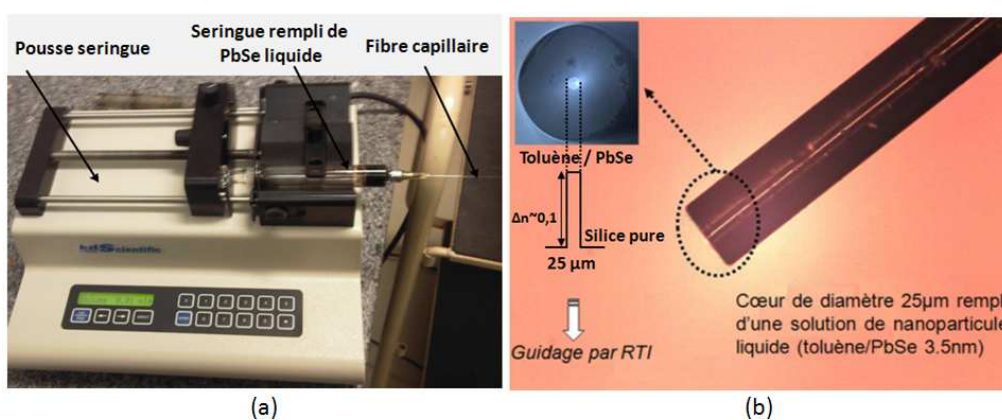


Figure 7 : (a) Remplissage d'une fibre capillaire de diamètre de cœur 25 μm à gaine silice par la solution liquide de nanoparticules (3,5 nm-PbSe dissoutes dans du toluène) à l'aide d'un pousse seringue ; (b) Coupe longitudinale de la fibre remplie. En insert : image optique de la fibre couplée en transmission à une source de lumière blanche et son profil équivalent à saut d'indice (ouverture numérique estimé ~ 0,1).

Après remplissage, l'image longitudinale de la fibre visualisée avec un microscope optique montre que le cœur de la fibre est totalement rempli de liquide. L'image optique de la fibre couplée en transmission à une source blanche montre que la lumière se propage dans le cœur par le mécanisme de réflexion totale interne (figure 7(b)).

I.4.2. Fermeture des fibres à cœur liquide

Dans un second temps, pour conserver le liquide à l'intérieur du cœur de la fibre, nous avons testé différentes techniques pour fermer ses extrémités.

- **Fermeture par fibre :** La première technique consiste à fermer la fibre capillaire par des fibres multimodes (figure 8).

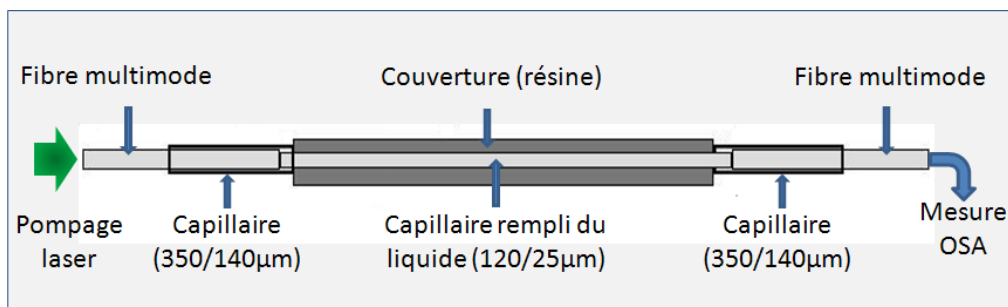


Figure 8 : Schéma de principe de la fermeture d'une fibre à cœur liquide par des fibres multimodes.

Ainsi, après le remplissage par la solution liquide, la fibre est alignée avec une fibre multimode à l'intérieur d'un capillaire de large diamètre interne (140 µm). Puis les extrémités de ce capillaire sont figées avec une colle résistante au toluène. Cette technique permet de bien fermer la fibre et de conserver le liquide dans le cœur, mais l'alignement doit être parfaitement optimisé avant la fermeture complète pour limiter les pertes en sachant qu'un simple désalignement ne pourra pas être corrigé dans cette configuration.

- **Fermeture par lame de verre :** Une autre technique consiste à utiliser une lame de verre pour fermer les extrémités (figure 9).

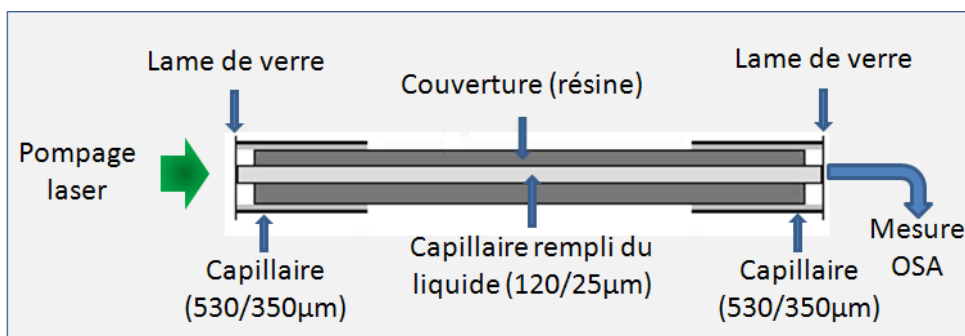


Figure 9 : Schéma de principe de la fermeture de la fibre à cœur liquide par des lames de verre.

Dans ce cas, une lame de verre est collée sur l'extrémité d'un capillaire de diamètre interne de 350 μm , avec une colle résistante au toluène. Ensuite la fibre remplie du liquide est insérée dans ce capillaire jusqu'à ce qu'elle touche la lame de verre de sortie. Enfin, l'extrémité du capillaire est collée à la fibre à cœur liquide. Cette opération est répétée pour fermer la seconde extrémité. Ce procédé permet d'optimiser l'injection de la pompe à travers la lame de verre et de collecter plus aisément l'émission en sortie de fibre.

Cependant, avec ces deux techniques le temps de fermeture est relativement lent (quelques minutes), et cela implique une faible évaporation du liquide aux extrémités de la fibre. Cette évaporation bien que faible, peut créer alors un gap d'air conduisant à des pertes de couplage importantes.

○ **Fermeture par des cellules liquides:** Pour s'assurer de l'absence d'air aux extrémités de la fibre, nous avons conçu et utilisé dans un dernier temps, des cellules liquides (figure 10).

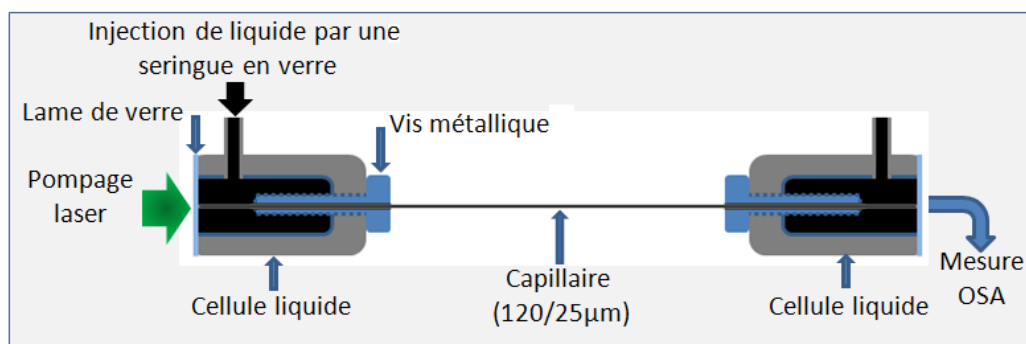


Figure 10 : Remplissage et fermeture de la fibre par l'utilisation de cellules liquides.

Pour cela, la cuve est munie d'une vitre suffisamment fine pour ne pas entraîner d'aberration optique ($e= 400 \mu\text{m}$, lame couvre objet de microscope). Dans cette technique, la fibre est fixée longitudinalement à travers une vis métallique creuse. Ensuite elle est collée et fixée à cette même vis, puis serrée jusqu'à ce que la fibre touche la lame en verre. A travers un accès latéral dans la paroi de la cellule, la solution toluène/QDs est injectée à l'aide d'une seringue en verre mise sous pression. En effet, la mise sous pression de l'extrémité 1 de la fibre est nécessaire pour éviter la formation de bulles à l'extrémité 2. De plus, sans cette pression, il se formerait un ménisque interne à la surface du liquide. Puis, lorsque le liquide est remonté tout

au long de la fibre, on place un bouchon sur la cuve tout en maintenant la pression. Enfin, on peut alors plonger l'extrémité 2 de la fibre dans l'autre réservoir rempli de liquide.

Cette technique permet ainsi de remplir la fibre d'une façon homogène et d'éviter la présence de bulles d'air. Tout en sachant que l'alignement de la fibre perpendiculairement à la lame de verre, dans les axes verticaux et horizontaux, reste délicat. Cette solution a été retenue pour la suite. Le volume de liquide nécessaire à chaque expérience est évalué à 3 ml.

I.5. Performances optiques des fibres à cœur liquide dopées aux PbSe-QDs

Une première mesure consiste à injecter une source blanche dans le cœur liquide d'une fibre de 1 m de long via un objectif x20 afin d'évaluer ses performances optiques. La sortie de la fibre est couplée avec une fibre multimode pour collecter la puissance et mesurer les spectres à l'aide d'un analyseur. La mesure par technique du cut-back, dont les résultats sont reportés sur la figure 11, montre trois bandes spectrales de fortes absorptions centrées autour de 1145 nm, 1385 nm et 1680 nm. Ces bandes correspondent aux résonances du toluène. De plus, aux courtes longueurs d'onde du visible, une absorption croissante plus importante est mesurée, directement à relier aux propriétés des QDs. Cette mesure confirme donc non seulement la présence des PbSe-QDs dans la fibre mais aussi la propagation de la lumière dans le cœur liquide où sont piégées ces nanoparticules.

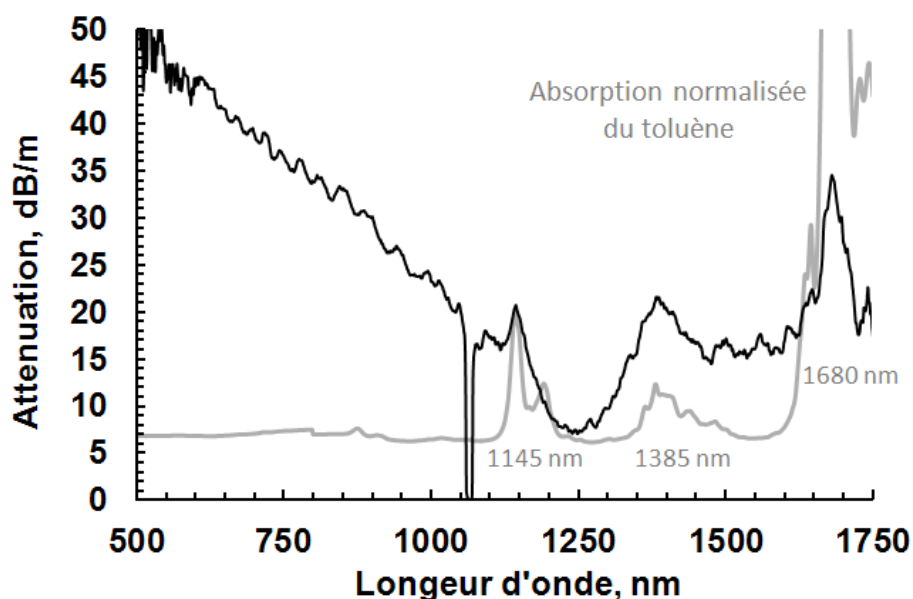


Figure 11 : Atténuation d’une fibre à cœur liquide dopée aux PbSe-QDs (courbe noire). Le spectre d’absorption du liquide toluène (courbe grise) est indiqué pour comparaison.

Pour réellement évaluer la présence et la qualité des QDs introduits, une seconde expérience a été menée. Pour cela, un tronçon de fibre d’une longueur de 40 cm a été pompé par une source laser continue émettant dans la zone de forte absorption (532 nm dans le cas présent). En sortie de fibre, un spectromètre et une caméra CCD sont utilisés pour réaliser les caractérisations (figure 12).

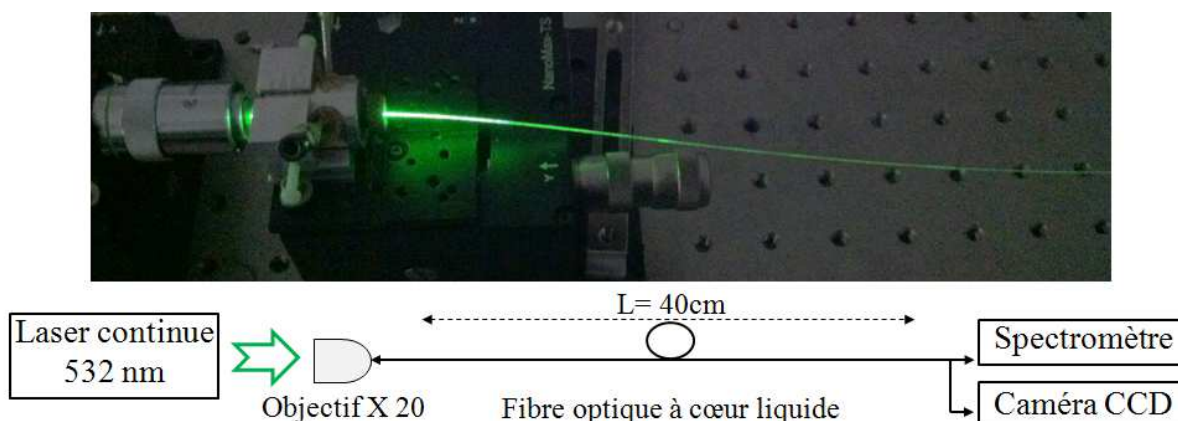


Figure 12 : Schéma expérimental de l’excitation optique de la fibre à cœur liquide par une source laser émettant à 532 nm en continu.

A noter, qu’afin de ne pas atteindre le point d’ébullition du toluène, la puissance maximale injectée est maintenue inférieure à 100 mW. Le résultat spectral est reporté sur la figure suivante :

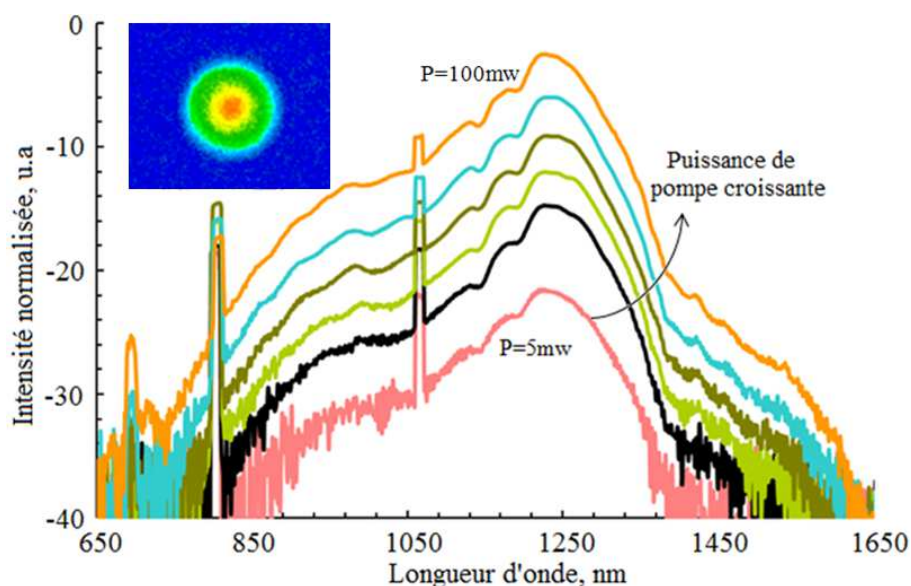


Figure 13 : Evolution des spectres enregistrés à la sortie de 40 cm de fibre en fonction de la puissance de pompe. En insert : champ proche enregistré à la sortie de la fibre.

A partir de 5 mW, une émission spontanée centrée à 1220 nm (largeur à mi-hauteur ~ 120 nm) est observable puis amplifiée avec l'augmentation de la puissance de pompe. Le profil du mode guidé enregistré en sortie de fibre confirme que l'émission des QDs est guidée dans le cœur de la fibre avec un comportement multimode comme attendu du fait de l'indice de réfraction élevé de la solution toluène/PbSe et de la taille du cœur liquide, bien que la répartition de champ proche montre une forme se rapprochant qu'une gaussienne (en insert de la figure 13). En effet, la présence de plusieurs longueurs d'onde se propageant (longueur d'onde de la pompe et la large bande d'émission) dans le cœur multimode de la fibre créent un large nombre de modes propagés qui distribuent l'intensité avec une forme gaussienne. De plus, la position du pic d'émission se trouve décalée de 60 nm (à noter qu'une partie de ce décalage est due à la présence de la bande d'absorption double du toluène centrée à 1145 nm) en comparaison avec les caractéristiques des QDs « libres » c'est-à-dire mesurées en suspension dans un bécher (~ 1160 nm, figure 3(b)). Une étude complémentaire est menée dans la partie suivante pour comprendre et expliquer ce décalage.

I.6. Etudes complémentaires sur l'émission des QDs

I.6.1. Influence de la longueur de la fibre

Une première étude consiste à évaluer l'évolution de l'émission à la sortie de la fibre en fonction de sa longueur. En coupant la fibre à différentes positions sur l'axe de propagation, les spectres d'émission mesurés en sortie sont reportés sur la figure 14. Cette étude montre clairement que le pic d'émission se décale vers les hautes longueurs d'onde quand la longueur de la fibre augmente et ce de façon quasi linéaire ($\sim 0,32$ nm/cm).

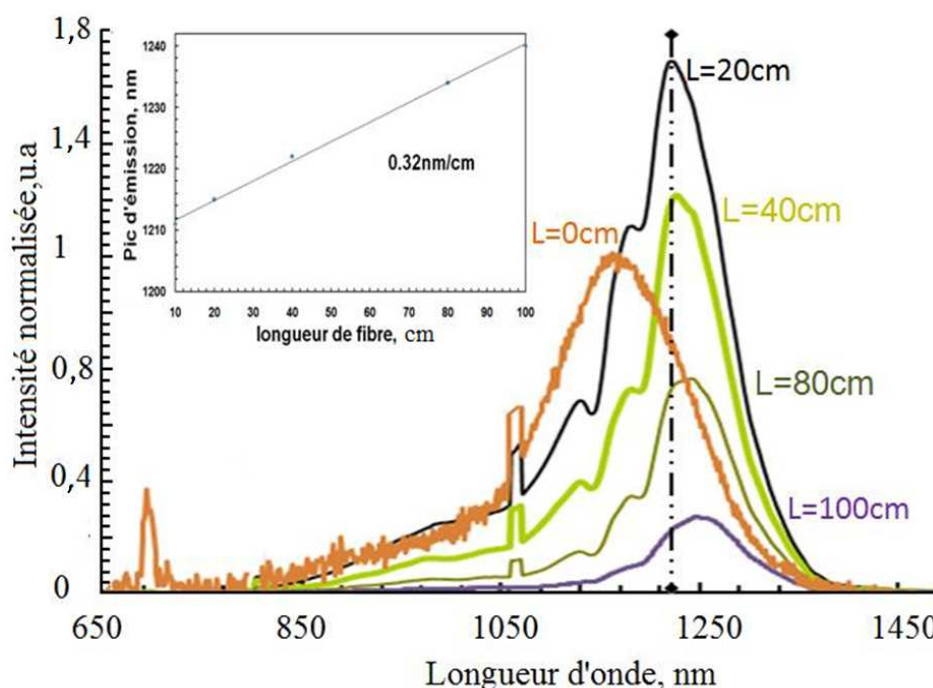


Figure 14 : Spectres d'émission obtenus pour différentes longueurs de fibre à puissance de pompe fixe (échelle linéaire). La longueur nulle correspond à la mesure faite pour des QDs non incorporés dans la fibre. En insert : évolution du décalage du pic d'émission en fonction de la longueur de fibre.

Ce décalage peut s'expliquer par la présence d'une zone de recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission théoriques des particules (zone hachurée, figure 15). Ainsi, à ces longueurs d'onde particulières la lumière se trouve réabsorbée par les QDs non excités durant la propagation. Cette réabsorption dite « multiple » provoque la diminution du niveau d'émission à ces longueurs d'onde impliquant une amplification préférentielle des hautes longueurs d'ondes, ce qui se traduit au final par un décalage du pic d'émission en fonction de

la longueur de la fibre. On remarque aussi que le niveau d'émission infrarouge diminue avec la longueur, cette diminution est attribuée aux pertes intrinsèques du liquide toluène.

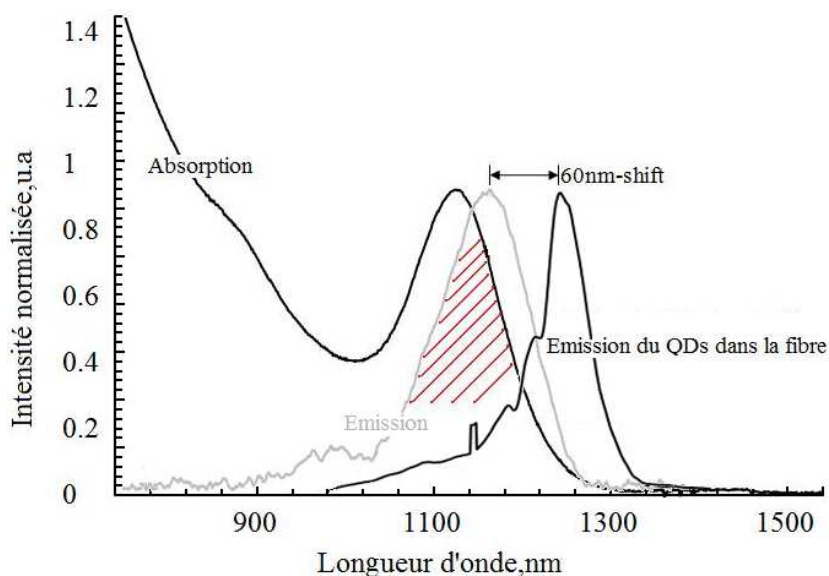


Figure 15 : Comparaison entre les caractéristiques optiques des « QDs libres » et celles des particules incorporées dans le cœur de 25 μm de la fibre pour $L = 40 \text{ cm}$.

I.6.2. Influence de la concentration des nanoparticules

Afin d'optimiser l'émission des nanoparticules dans la fibre, une seconde voie s'est portée sur l'étude de l'influence de leur concentration. La première étape consiste à regarder l'effet sur la position de la longueur d'onde du pic central d'émission. Pour cela, nous avons utilisé des fibres à cœur liquide de diamètre de cœur 25 μm et nous avons préparé des solutions de trois concentrations différentes en diluant un échantillon initial de concentration 100 $\mu\text{mol/l}$ en 10 $\mu\text{mol/l}$ puis en 1 $\mu\text{mol/l}$. Après remplissage, les fibres ont été pompées par le même laser utilisé précédemment, et des mesures d'émission ont été faites pour chaque concentration. Les spectres obtenus sont reportés sur la figure suivante :

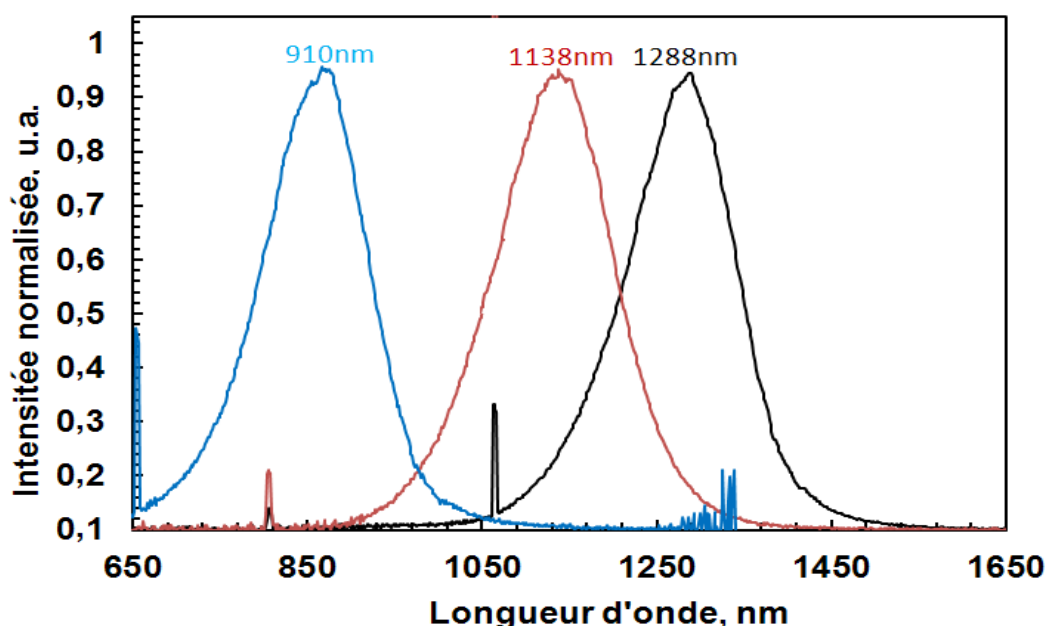


Figure 16 : Spectres d'émission obtenus pour différentes concentrations de nanoparticules PbSe dans la fibre (courbe noire : concentration=100 $\mu\text{mol/l}$, courbe rouge : concentration=10 $\mu\text{mol/l}$, et courbe bleue : concentration=1 $\mu\text{mol/l}$), à puissance de pompe (100 mW) et longueur (20 cm) fixes (échelle linéaire).

Avec l'augmentation de la concentration, on constate que le pic d'émission se décale vers les hautes longueurs d'onde de façon importante. Pour une fibre de longueur fixe de 20 cm on trouve un décalage de ~ 228 nm quand la concentration des nanoparticules augmente de 1 $\mu\text{mol/l}$ à 10 $\mu\text{mol/l}$. Si la concentration croît à nouveau d'un facteur 10 pour atteindre 100 $\mu\text{mol/l}$, le décalage augmente jusqu'à une valeur de ~ 378 nm. Cet effet est majoritairement attribué à l'augmentation du nombre de particules dans la fibre. En effet, quand la concentration augmente, les particules absorbent la lumière de pompe beaucoup plus rapidement au cours de la propagation. Par conséquent, au bout d'une distance bien plus courte, la lumière émise est réabsorbée par la présence de la zone de recouvrement spectral entre l'émission et l'absorption que l'on a vue précédemment, amplifiée dans le cas du PbSe par une forte dispersion de taille des nanoparticules. Donc finalement pour une étude où la longueur de fibre est fixée, le phénomène de réabsorption multiple se trouve amplifié avec l'augmentation de la concentration.

Une autre façon d'observer ce phénomène est d'analyser les mesures de l'émission en fonction de la longueur de la fibre pour chaque concentration :

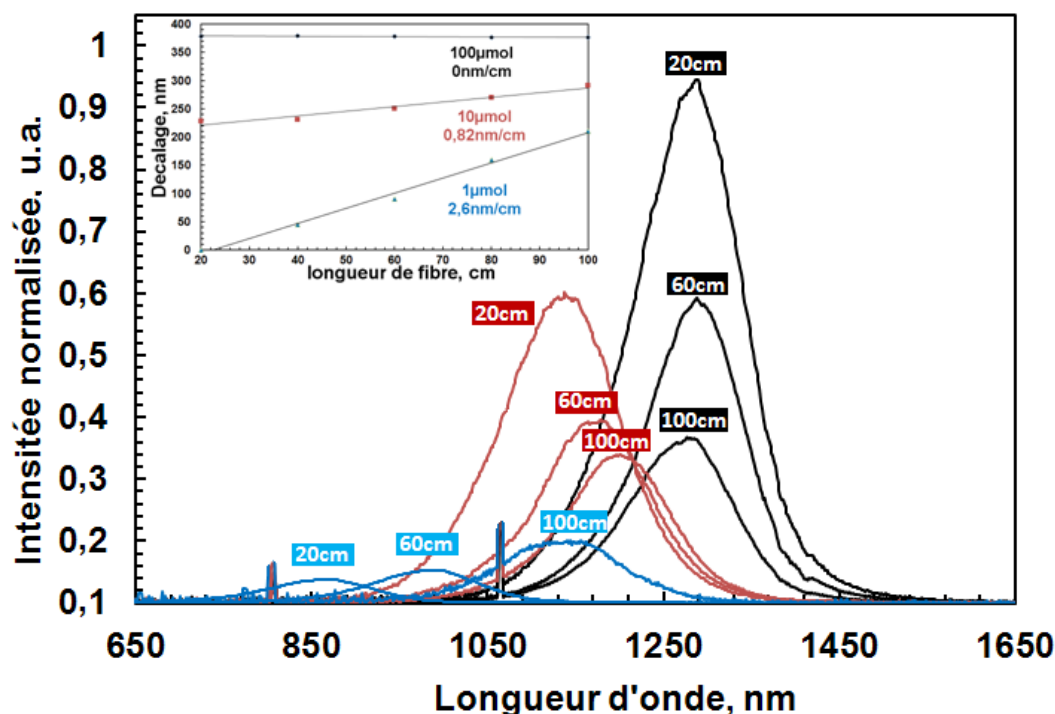


Figure 17 : Spectres d'émission obtenus pour différentes longueurs de fibre à puissance de pompe fixe, pour différentes concentrations (courbes noires : concentration = 100 µmol/l, courbes rouges : concentration=10 µmol/l, et courbes bleues : concentration = 1 µmol/l) (échelle linéaire). En insert : évolution du décalage du pic d'émission en fonction de la longueur de fibre pour chaque concentration testée.

Comme le montre la figure 17, pour un liquide très concentré en particules (100 µmol/l), les spectres d'émission enregistrés ne présentent aucun décalage du pic central en fonction de la longueur de la fibre. Cela provient de la lumière de pompe qui est absorbée au bout de quelques centimètres seulement, et ainsi avant d'atteindre les 20 cm de propagation (premier point de mesure), le décalage du pic central d'émission a déjà atteint son maximum. Quand la concentration diminue, le phénomène de réabsorption va débiter à partir d'une distance plus importante avant que le pic d'émission n'atteigne son décalage maximal. Donc, en diminuant la concentration des nanoparticules, on trouve que le décalage en fonction de la longueur augmente (figure 17 en insert). Ces résultats sont cohérents avec la première mesure effectuée avec une fibre à cœur liquide de concentration 31 µmol/l (entre 10 µmol/l et 100 µmol/l) présentant un décalage de 0,32 nm/cm (respectivement 0,82 nm/cm et 0 nm/cm).

La figure 17 montre aussi que le niveau d'émission augmente avec la concentration comme attendu. Ce comportement est valide pour tous les échantillons testés et démontre que la valeur de 100 µmol/l reste en dessous du point de saturation du liquide dans la fibre, où un nombre trop important de particules aurait pour conséquence de bloquer la lumière.

I.6.3. Test d'un nouveau solvant : le tétrachloroéthylène

Dans un dernier temps, une étude s'est portée sur la diminution des pertes du toluène. Dans ce contexte, d'autres milieux liquides pour disperser les nanoparticules PbSe ont été discutés dont une solution de tétrachloroéthylène (composé organique de formule $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ou C_2Cl_4). Ce solvant est connu pour sa meilleure transparence aux longueurs d'ondes infrarouges comme l'illustre la figure 18. A noter que ses pertes optiques changent avec sa pureté.

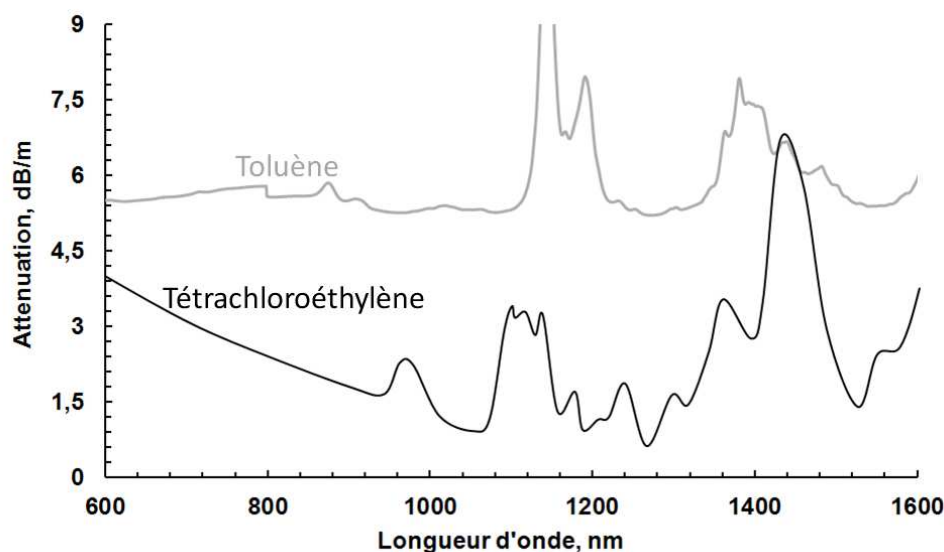


Figure 18 : Spectre d'absorption du liquide tétrachloroéthylène (en noir), et du toluène (en gris).

L'indice de réfraction du tétrachloroéthylène reste proche du solvant précédent (valeur autour de 1,50) [4]. Cependant, ce liquide est très instable, il se décompose lors du chauffage et de l'exposition à la lumière UV pour donner du phosgène (gaz très toxique) et de l'acide chlorhydrique (HCl). Avec l'excitation lumineuse en présence d'air, le tétrachloroéthylène subit une auto-oxydation et se transforme en chlorure de trichloroacétyle.

De plus il est beaucoup plus volatil que le toluène. Pour tester le comportement des nanoparticules dans ce liquide, la fibre précédente a été utilisée. Après un pompage à 532 nm pour exciter les nanoparticules, les spectres enregistrés à la sortie de la fibre sont reportés sur la figure suivante :

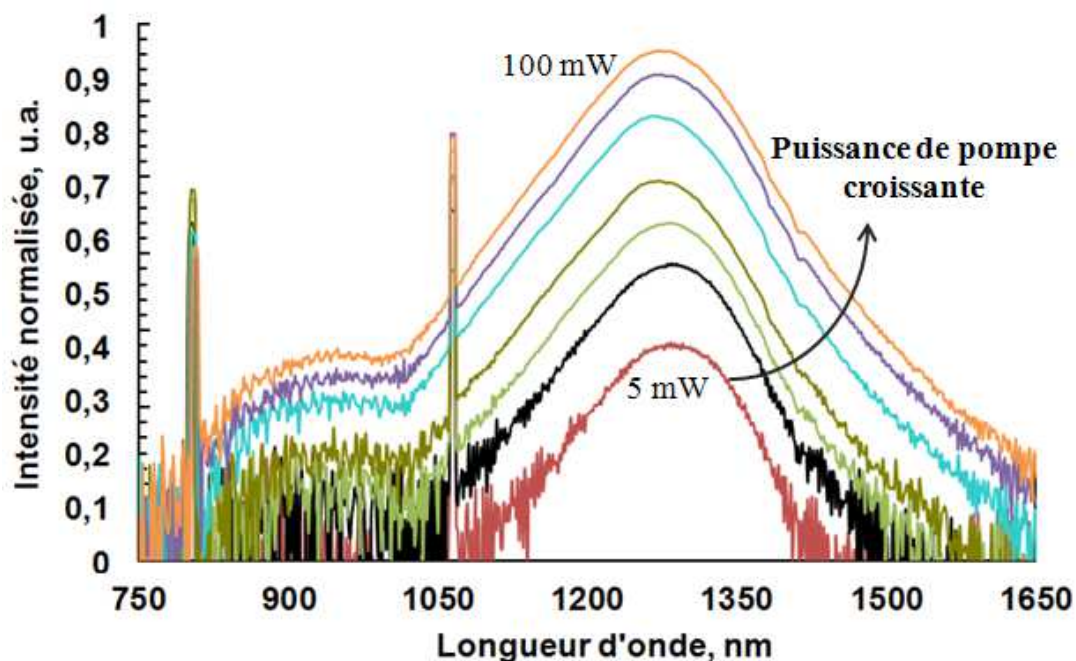


Figure 19 : Evolution des spectres d'émission enregistrés à la sortie de 40 cm de fibre en fonction de la puissance de pompe.

A partir de 5 mW, un pic d'émission spontanée centrée à 1265 nm est observable, le niveau de ce pic augmentant avec la puissance de pompe. Comme précédemment, les spectres d'émission montrent des zones d'absorption dont la plus importante est centrée à 990 nm, absorption correspondant aux résonances du milieu liquide tétrachloroéthylène. Contrairement à ce qui était attendu, le niveau d'intensité enregistré est trouvé plus faible que dans le cas du toluène. En effet, bien que ses pertes théoriques soient réduites d'un facteur 5, la haute réactivité le rend visiblement instable.

La mesure de l'atténuation linéique confirme cet aspect et montre qu'après quelques minutes seulement, des bulles d'air apparaissent dans le cœur de la fibre. Ces bulles correspondent au gaz produit par la dégradation du liquide sous l'excitation lumineuse ayant pour conséquence une augmentation forte des pertes. Ainsi, l'apparition des bulles dégrade la propagation de la lumière dans la fibre. Par conséquent, la sensibilité et l'instabilité de ce liquide le rend inutilisable pour la fabrication d'un dispositif fiable. Par la suite le choix du solvant toluène sera conservé et des optimisations sur les longueurs utiles de fibre seront utilisées pour réduire l'influence des pertes.

II. Fibres dopées aux CdSe/CdS-QDs

Pour cette second étude, une collaboration avec l'équipe du professeur B. Dubertret de l'ESPCI (École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris) a été initiée. Cette démarche a été motivée par le fait que ce groupe est reconnu mondialement pour ses travaux dans la synthèse de nanoparticules à coquille épaisse.

II.1. Propriétés des CdSe/CdS-QDs

Les nanocristaux CdSe/CdS sont des particules de structure cœur/coquille où le cœur est un semiconducteur CdSe entouré par une coquille de CdS (figure 20).

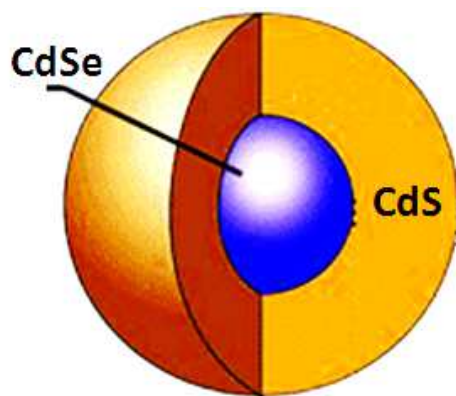


Figure 20 : Représentation schématique des CdSe/CdS-QDs.

Les séléniures de cadmium (CdSe) ont la capacité d'émettre dans l'ensemble du spectre visible (de 450 nm à 700 nm environ) et ont donc été parmi les nanocristaux les plus étudiés ces 15 dernières années. Au contraire des PbSe-QDs, un effort important a été consacré à la maîtrise des procédés de fabrication permettant d'obtenir des ensembles de nanocristaux de taille, de forme, de dispersion et de cristallinité contrôlée. Le développement de synthèses de nanocristaux de CdSe reproductibles et permettant d'obtenir des populations monodisperses de nanocristaux de taille variant de 2 à 15 nm de diamètre est un préalable indispensable à la maîtrise des structures coeur/coque. L'ajout d'une coquille CdS à la particule permet de créer un nanocristal de fluorescence élevée, et améliore de façon spectaculaire le rendement quantique et la résistance de la fluorescence au photo-blanchiment et aux modifications d'environnement. Ce nouveau type de nanocristaux composites de structure coeur/coque s'est

alors lentement développé, permettant l'amélioration continue de leurs propriétés optiques et de résistance aux modifications de surface.

Les nanocristaux CdSe/CdS, qui ont été synthétisés à l'ESPCI et mis à notre disposition, sont dissous dans du toluène et présentent une taille des particules de ~10 nm (cœur de CdSe de rayon 1,3 μm avec une coquille de CdS d'épaisseur de 3,7 μm) avec une concentration de 10 $\mu\text{mol/l}$. La bande d'absorption du CdSe/CdS débute du vert et son niveau d'absorption change d'une longueur d'onde à une autre. Ainsi de façon classique, il a une forte absorption dans l'UV, cette absorption diminuant lorsque la longueur d'onde augmente. Le pic d'émission de ces particules est centré à 609 nm avec une largeur à mi-hauteur de 40 nm (figure 22(c)). L'indice de réfraction du CdSe/CdS-QDs est autour de 2,45 [5]. Ce fort indice pourra de la même façon que précédemment faciliter la réalisation de guides optiques formés par les QDs dissous dans le toluène et introduits dans le cœur creux d'un capillaire de silice.

II.2. Synthèse des CdSe/CdS-QDs [6]

Les nanocristaux CdSe/CdS ont été synthétisés par voie colloïdale en deux étapes à l'ESPCI. La première étape consiste à fabriquer le CdSe-QDs, suivit de l'ajout d'une couche de CdS dans un second temps. Pour synthétiser les QDs de CdSe, 750 μL de solution de Cd(oléate)₂, 0,5 M dans l'acide oléique, 8 mL d'ODE et 1,3 mL de TOPO sont introduits dans un ballon tricol de 100 mL et dégazés sous vide à 70 °C durant 30 minutes. Le ballon est alors passé sous pression d'argon et porté à 300 °C. Une seringue contenant 4 mL de TOPSe 1 M et 3 mL d'oleylamine est rapidement injectée dans le ballon chaud tandis que la température de consigne est fixée à 270 °C. Le ballon est laissé à cette température durant 10 minutes puis rapidement refroidi à l'air. Les nanocristaux résultants sont précipités 2 fois, une première fois à l'aide d'un mélange méthanol : éthanol 2 : 8 puis à l'éthanol pur et re-suspendus dans 10 mL d'hexane. La réaction est suivie en effectuant des prélèvements du milieu réactionnel à intervalles réguliers (figure 21).

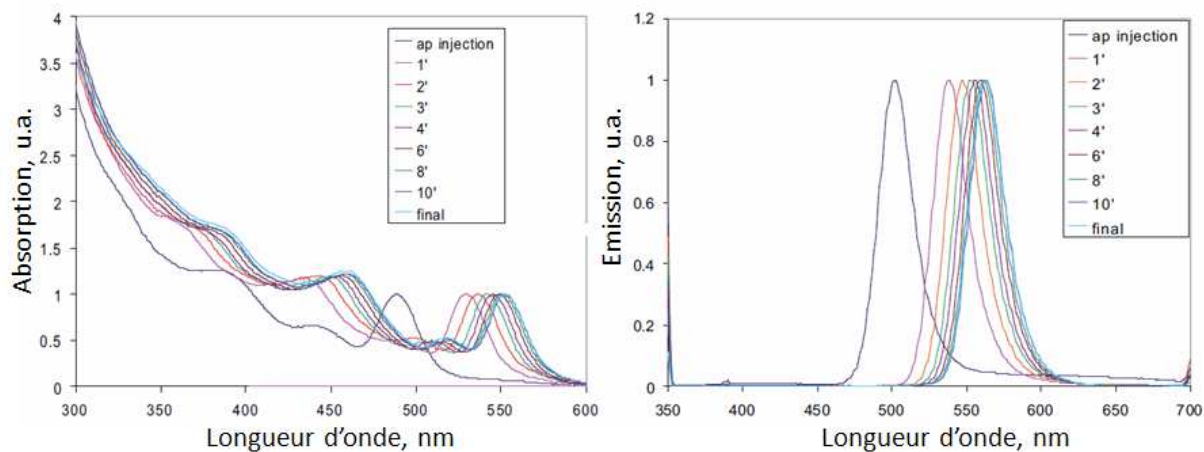


Figure 21 : (a) Spectres d'absorption et (b) de fluorescence des nanocristaux de CdSe obtenus à différents intervalles de temps.

Les spectres d'absorption et de fluorescence révèlent la synthèse d'une population monodisperse de nanocristaux. On distingue parfaitement sur les spectres d'absorption la présence de 4 maxima locaux correspondant aux différentes transitions excitoniques. Durant les 10 minutes de croissance, la population reste monodisperse, ce qui est révélé par une conservation de la largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence (FWHM=25-27 nm). La réaction est stoppée après 10 minutes de cuisson afin d'éviter l'entrée dans le régime de mûrissement d'Ostwald (cf. Chapitre I, « Synthèse colloïdale »), ce qui aurait pour conséquence une augmentation de la dispersion de l'échantillon, visible par un élargissement du pic de fluorescence.

La deuxième étape consiste à couvrir la nanoparticule CdSe par une couche de CdS. Dans cette étape, on utilise une solution de S ODE, une solution de Cd(oléate)₂ dans l'ODE de concentration 0,1 M, 5 mL d'ODE, 1 mL d'oleylamine et 2 mL de solution de nanocristaux de CdSe dans l'hexane (de 3 nm de diamètre, fabriqués dans l'étape précédente). Le mélange est ensuite introduit dans un ballon tricol de 100 mL. La solution est dégazée sous pression partielle pendant 30 minutes à 70 °C. Le ballon est alors transféré sous atmosphère d'argon et la température de consigne est fixée à 230 °C. Arrivé à cette température, une première injection de Cd(oléate)₂ est réalisée puis après 15 minutes de réaction, la première injection de soufre est effectuée. La température est alors fixée à 240 °C et les injections de cadmium et de soufre sont réalisées toutes les 10 minutes. A la fin de la synthèse, le milieu réactionnel est laissé 20 minutes supplémentaires à 240 °C puis refroidit à l'air. Quand le ballon est encore chaud (80 °C environ), quelques millilitres d'oleylamine sont ajoutés afin de faciliter la

précipitation. Celle-ci est effectuée à l'éthanol et les nanocristaux coeur/coque CdSe/CdS résultants sont dispersés et stockés dans un solvant (toluène dans notre cas).

La réaction est suivie en effectuant des prélèvements du milieu réactionnel avant chaque injection de soufre. On observe à l'œil une augmentation de la brillance des prélèvements et surtout un décalage continu vers le rouge après chaque épaisseur de coque déposée. Pour les coeurs de 3 nm de diamètre émettant dans le vert ($\lambda_{\text{fluorMax}} = 548 \text{ nm}$), les décalages en longueur d'onde sont clairement visibles, on passe du vert au jaune puis au rouge (figure 22(a)).

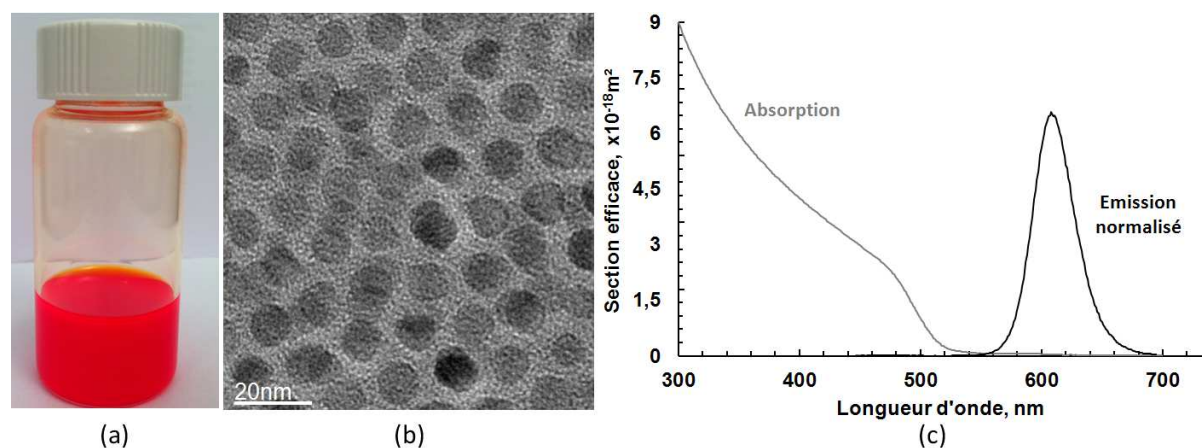


Figure 22 : (a) Solution de CdSe/CdS cœur/coque dispersée dans du toluène après la synthèse; (b) Image en microscopie électronique en transmission des nanocristaux CdSe/CdS synthétisés; (c) Spectre d'émission et spectre d'absorption correspondant.

Les spectres de fluorescence confirment ce décalage et permettent de vérifier la conservation de la monodispersité de l'échantillon (très faible augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence) ainsi que l'absence de nucléation secondaire (qui donnerait un pic de fluorescence supplémentaire). Les spectres de PLE montrent, si on les normalise au premier exciton, une forte augmentation de l'absorption avant 500 nm, ce qui est due à la croissance de la coque de CdS. Enfin, une comparaison entre les spectres d'absorption et les spectres d'excitation finaux confirme l'absence de nucléation secondaire et la monodispersité de l'échantillon, ces deux spectres se superposant parfaitement. Une mesure de rendement quantique sur l'échantillon final donne une valeur comprise entre 65% et 75%. Cet échantillon est également caractérisé en microscopie électronique à transmission afin de vérifier la monodispersité de la population et d'observer la morphologie des nanocristaux obtenus (figure 22(b)). On peut alors remarquer que les nanocristaux synthétisés sont bien

monodisperses et de forme sphérique. Enfin, il a été démontré que le clignotement des nanocristaux CdSe/CdS était fortement dépendant de l'épaisseur de coque de CdS, une coque suffisamment épaisse (typiquement 5 nm) permettant d'obtenir des nanocristaux virtuellement non-clignotants, caractéristique très importante pour les applications visées.

II.3. Fabrication et caractérisation de fibres à cœur liquide incorporant des nanoparticules CdSe/CdS

Une fibre optique à cœur liquide a été conçue comme précédemment en remplissant le cœur d'un capillaire en silice, de diamètre interne 25 μm , par la solution de CdSe/CdS dissoute dans du toluène (concentration de 10 $\mu\text{mol/l}$) avec la même technique du pousse seringue et des cellules liquides de maintien. Après remplissage, l'image longitudinale de la fibre visualisée avec un microscope optique montre que le cœur de la fibre est rempli de liquide et l'image optique de la fibre couplée en transmission à une source de lumière blanche montre que la lumière se propage bien dans le cœur de la fibre par réflexion totale interne (figure 23).

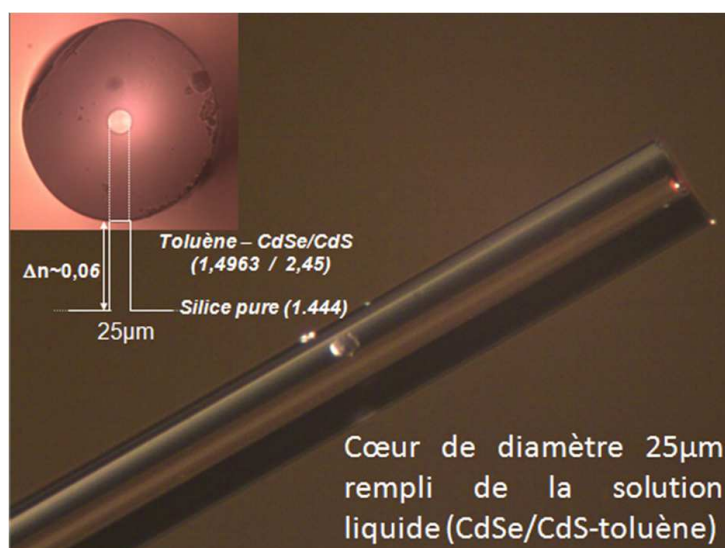


Figure 23 : Coupe longitudinale d'une fibre capillaire de diamètre de cœur 25 μm remplie par la solution liquide de nanoparticules (10 nm-CdSe/CdS dissous dans du toluène). En insert : image optique de la fibre couplée en transmission à une source de lumière blanche et son profil équivalent à saut d'indice ($\Delta n \sim 0,06$).

Ensuite, un tronçon de fibre d'une longueur de 40 cm a été pompé par une source laser continue émettant dans le vert à 532 nm pour exciter les nanoparticules. En sortie de fibre, un spectromètre et une caméra CCD sont utilisés pour réaliser les caractérisations optiques (figure 24).

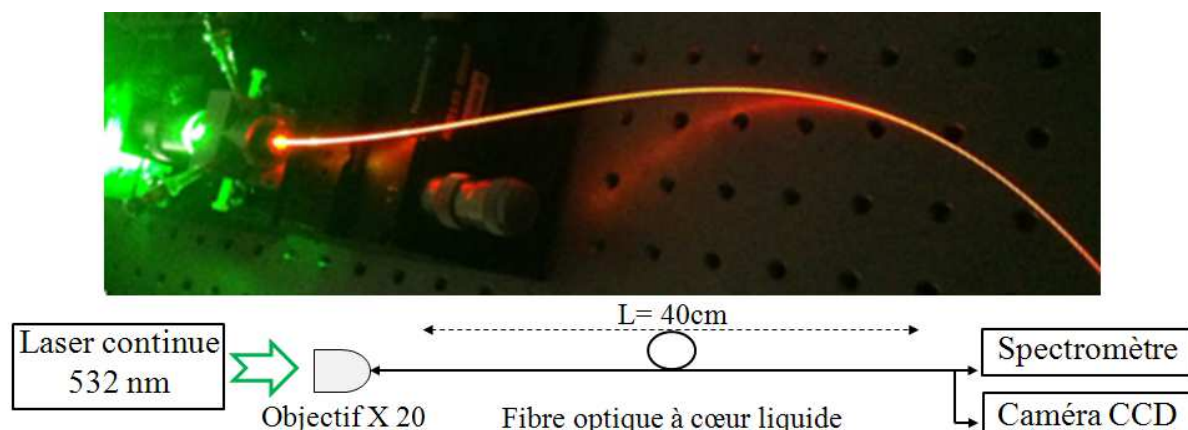


Figure 24 : Schéma expérimental de l'excitation optique de la fibre à cœur liquide par une source laser verte émettant à 532 nm en continu démontrant l'émission des nanoparticules dans le rouge.

La puissance de la pompe a été augmentée de 5 mW à 100 mW et les spectres enregistrés pour chacune des puissances sont reportés sur la figure suivante :

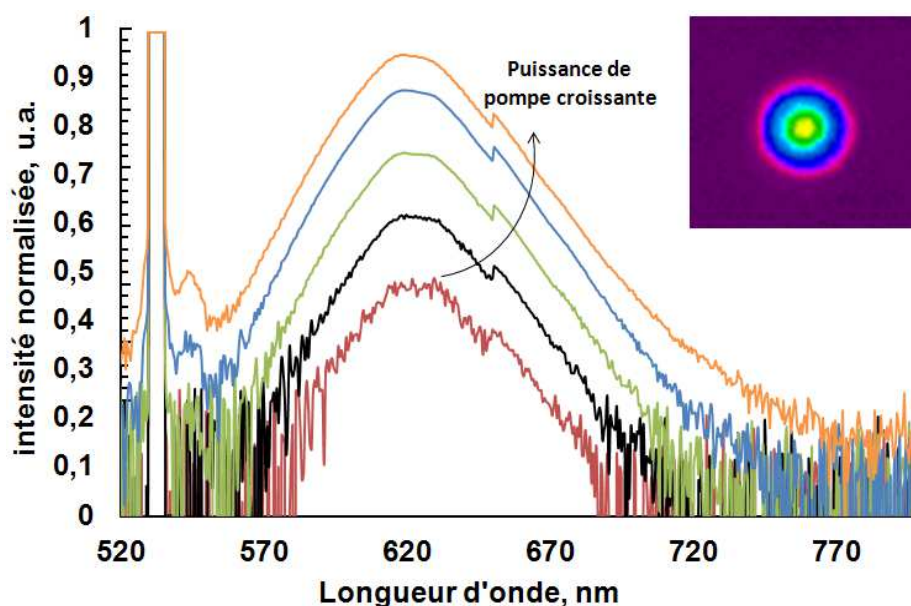


Figure 25 : Evolution des spectres enregistrés à la sortie de 40 cm de fibre en fonction de la puissance de pompe (échelle en dB). En insert : champ proche enregistré à la sortie de la fibre.

Comme dans le cas des PbSe-QDs, à partir de 5 mW de pompe, une émission spontanée centrée à 616 nm (largeur à mi-hauteur ~ 40 nm) est observable puis amplifiée avec l'augmentation de la puissance de pompe. La position du pic d'émission se trouve faiblement décalée de 7 nm en comparaison avec les caractéristiques des QDs «libres» c'est-à-dire

mesurées en suspension dans un bécher (~ 609 nm, figure 22(c)), cela étant dû à la faible dispersion de taille des dots synthétisés. Le profil du mode enregistré en sortie de fibre confirme que l'émission des QDs est guidée dans le cœur de la fibre avec un comportement multimode, comme pour le cas des PbSe-QDs.

II.4. Etudes complémentaires sur l'émission des QDs

II.4.1. Influence de la longueur de fibre

Dans cette étude, nous avons mesuré l'évolution de l'émission à la sortie de la fibre en fonction de sa longueur. Les spectres obtenus pour chaque longueur sont reportés sur la figure 26. Ces mesures montrent que le pic central d'émission se décale très faiblement vers les hautes longueurs d'onde quand la longueur de la fibre augmente. Ce décalage (~ 0,028 nm/cm) est presque négligeable en comparaison avec le cas des PbSe-QDs (~ 0,32 nm/cm).

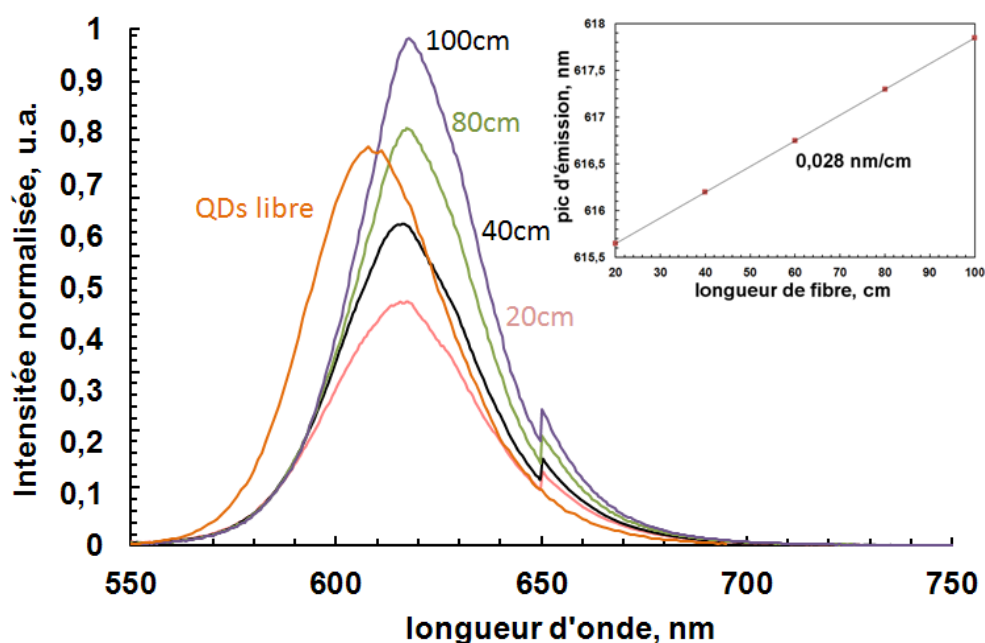


Figure 26 : Spectres d'émission obtenus pour différentes longueurs de fibre à puissance de pompe fixe (échelle linéaire). Le spectre des QDs libres correspond à la mesure faite pour des QDs non incorporés dans la fibre. En insert : évolution du décalage du pic d'émission en fonction de la longueur de fibre.

Cela est attribué au très faible recouvrement de la bande d'absorption et de la bande d'émission des nanoparticules CdSe/CdS (cf. figure 22(c)). Par conséquent une très faible

partie de la lumière émise par les QDs peut être absorbée durant la propagation par les nanoparticules non excitées. Aussi cette absence de décalage, montre qu'il y a peu de particules de taille plus grande que la taille moyenne qui peuvent absorber la lumière émise et émettre à des longueurs d'onde plus élevées. Cela démontre une nouvelle fois la monodispersité de l'échantillon, soit la bonne qualité des dots synthétisés. On remarque aussi que le niveau d'émission des nanoparticules augmente avec la propagation. Durant la propagation, le nombre des QDs excités augmente et provoque l'élévation du niveau d'émission. Dans ce cas, le niveau élevé de l'émission de ces particules par rapport à l'émission des QDs de PbSe compense les pertes du toluène.

II.4.2. Influence de la concentration des nanoparticules dans les fibres

Pour étudier l'effet de la concentration sur l'émission des nanoparticules dans la fibre, nous avons préparé 5 solutions de concentrations différentes en diluant un échantillon de concentration 10 $\mu\text{mol/l}$ en 5 $\mu\text{mol/l}$, 1 $\mu\text{mol/l}$, 0,5 $\mu\text{mol/l}$ puis 0,1 $\mu\text{mol/l}$. Le choix de ces concentrations a été fait dans l'objectif de déterminer si l'échantillon initial est très concentré ou au-dessous de la concentration optimale. Ensuite, une fibre de longueur 1 m et de diamètre 25 μm a été remplie par les différentes solutions. Après remplissage, les tronçons ont été pompés par un laser vert continue et les spectres d'émission ont été mesurés pour chaque concentration.

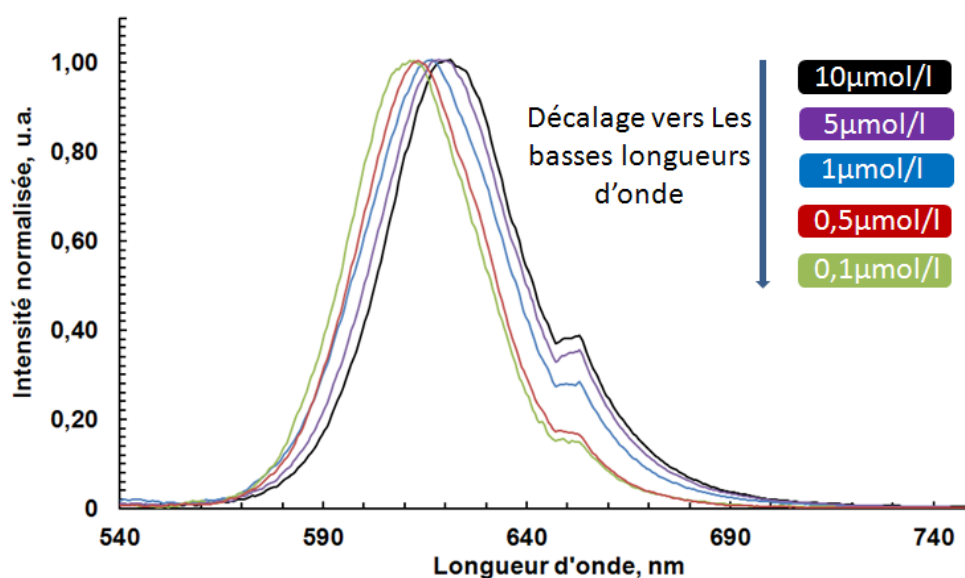


Figure 27 : Spectres d'émission obtenus pour différentes concentrations des nanoparticules CdSe/CdS incorporées dans les fibres pour une même puissance de pompe (100 mW).

Sur la figure 27, les spectres mesurés montrent un faible décalage du pic central d'émission, de l'ordre 9 nm, vers les hautes longueurs d'onde quand la concentration augmente de 0,1 $\mu\text{mol/l}$ à 10 $\mu\text{mol/l}$.

Ce décalage est attribué à l'augmentation du nombre de particules dans la fibre quand la concentration augmente, favorisant ainsi le mécanisme de réabsorption multiple de la lumière par les particules, comportement déjà observé avec les QDs du type PbSe étudiés précédemment dans une proportion plus forte. Ici ce décalage réduit est la conséquence du faible chevauchement entre les spectres d'absorption et d'émission de ces particules du fait de la monodispersité de leur taille dans l'échantillon.

Un second point intéressant concerne l'évolution du niveau d'émission en fonction de la concentration.

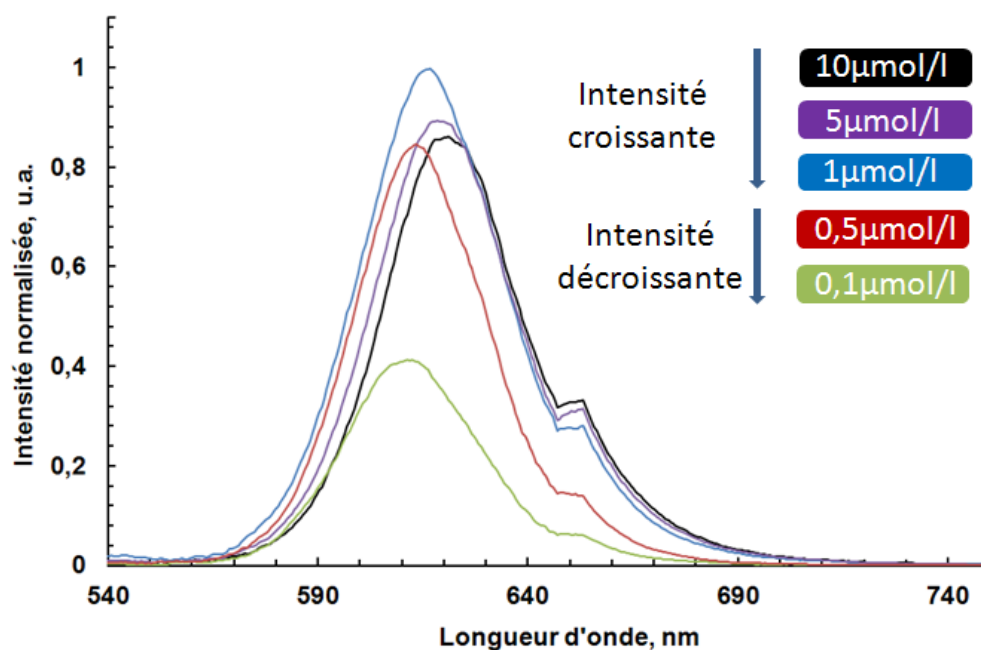


Figure 28 : Spectres d'émission des nanoparticules dans une fibre de 1 m de long en fonction de la variation de la concentration.

La figure 28 montre que le niveau enregistré à la sortie de la fibre augmente avec la diminution de la concentration de 10 $\mu\text{mol/l}$ jusqu'à 1 $\mu\text{mol/l}$, puis diminue lorsque la concentration décroît en dessous de 0,5 $\mu\text{mol/l}$.

Pour un milieu très concentré, le nombre important de nanoparticules peut perturber le guidage de la lumière voir empêcher la propagation. Avec la diminution de la concentration,

la capacité du faisceau laser incident à exciter un pourcentage plus élevé de nanoparticules durant son trajet augmente, et la lumière émise par les QDs pourra alors se propager. De plus, l'indice élevé des nanoparticules CdSe/CdS ($n=2,45$) augmente l'indice du milieu quand la concentration augmente, ce qui est source de pertes par diffusion. Donc finalement, la diminution de la concentration conduit à l'augmentation de l'intensité de la lumière mesurée à la sortie de la fibre. Ce comportement reste valide jusqu'à ce que le nombre de particules dans la fibre devienne très faible avec la dilution, et leur émission ne sera plus suffisante pour compenser les pertes du milieu, ce qui conduit à une nouvelle diminution de fluorescence quand la concentration décroît largement.

II.4.3. Influence du diamètre du cœur des fibres

Dans un dernier temps, nous avons étudié l'effet du diamètre du cœur des fibres optiques sur l'émission des nanoparticules. Pour cela, nous avons rempli avec la solution de CdSe/CdS dissoute dans du toluène, des fibres présentant des diamètres de cœur différents variant de 15 μm à 41 μm . Les spectres enregistrés à la sortie des fibres de 1 m de long montrent une augmentation de la puissance d'émission quand le diamètre du cœur augmente de 15 μm à 25 μm . Puis le niveau de l'émission commence à diminuer lorsque le diamètre passe de 25 μm à 41 μm (figure 29). Avec l'élargissement de la taille du cœur, l'intensité de la pompe se distribue sur une surface plus large et rentre donc en contact avec un plus grand nombre de particules, ce qui se traduit par l'augmentation du niveau de fluorescence des dots. Cependant, lorsque le diamètre du cœur continue à augmenter, la densité de puissance dans le cœur diminue et la capacité de la pompe à exciter un large nombre de particules durant la propagation s'affaiblit. En effet, la lumière de la pompe sera absorbée après une distance de propagation plus courte et le reste de la longueur ne sera alors que source de pertes dues au milieu liquide. Cela conduira à la diminution du niveau d'énergie enregistré à la sortie de la fibre. Un optimum apparaît donc dans cet exemple pour un diamètre de cœur $\sim 25 \mu\text{m}$.

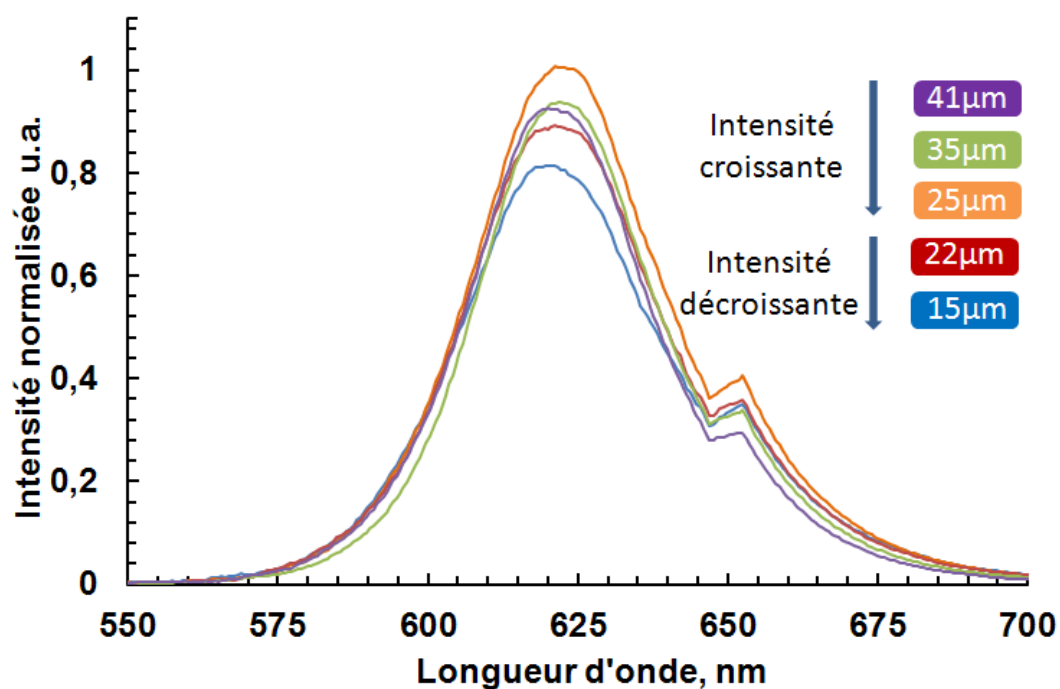


Figure 29 : Variation du niveau d'émission en fonction de la taille du cœur liquide de la fibre.

Finalement, un faible décalage du pic central d'émission vers les hautes longueurs d'onde est observé quand le diamètre du cœur augmente. Ce décalage est attribué à la distribution de la puissance de pompe qui s'étend sur une plus large surface ce qui favorise la réabsorption multiple durant la propagation.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés des nanoparticules et leur comportement dans différentes conditions. Nous avons fabriqué et caractérisé des fibres à cœur liquide en incorporant des nanoparticules semiconductrices PbSe dissoutes dans une solution de toluène à l'intérieur du canal d'une fibre capillaire. Sous une excitation continue à 532 nm, l'émission des particules a été obtenue dans l'infrarouge puis maintenue au sein du cœur par le mécanisme de réflexion totale interne. La propagation guidée a ensuite eu pour conséquence de décaler le pic d'émission des QDs vers les hautes longueurs d'ondes par un phénomène d'absorption et d'émission multiple, démontrant une forte dispersion de taille (~10%). La fabrication de ces particules a donc besoin d'être encore optimisée malgré de bons rendements quantiques atteints variant entre 50% et 80%. L'étude de la concentration montre aussi un décalage durant la propagation qui augmente avec la concentration. Pour optimiser les pertes de milieu, nous avons testé d'autres liquides comme le tétrachloroéthylène, qui présente des pertes plus faibles dans l'infrarouge que le toluène mais qui à l'opposé présente des instabilités importantes durant la manipulation en milieu ambiant, le rendant non viable pour la suite.

Les nanoparticules CdSe/CdS ont montré des performances plus élevées en terme d'émission et de rendement quantique de part leur géométrie spéciale en cœur/coquille. En effet, les mesures en fonction de la longueur de la fibre et de la concentration montrent un faible décalage sur la position du pic d'émission ce qui reflète la stabilité de leur émission et leur très bonne qualité (population monodisperse) sans oublier une meilleure tenue au flux optique. Les différentes études effectuées sur la longueur de la fibre, le diamètre du cœur et la concentration des nanoparticules, nous ont aidées à mieux comprendre leurs propriétés optiques tout en nous montrons l'extrême sensibilité des fibres à ces paramètres clés. En se basant sur ces résultats, une phase de simulation va être menée dans le chapitre suivant afin de trouver les caractéristiques optogéométriques optimales de la fibre ainsi que ceux de la solution liquide à incorporer dans le cœur. Cette étude devrait permettre d'aboutir à la fabrication d'un dispositif actif pour la démonstration d'un effet laser.

IV. Références bibliographiques

- [1] Bull. Korean, “*Colloidal Synthesis of Octahedral Shaped PbSe Nanocrystals*”, Chem. Soc., No. 11, 1803 (2005).
- [2] W. W. Yu et al., “*Preparation and Characterization of Monodisperse PbSe Semiconductor Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent*”, Chem. Mater., 16, pp. 3318-3322, (2004).
- [3] H. El-Kashef, “*Study of the refractive properties of laser dye solvents: toluene, carbon disulphide, chloroform, and benzene*”, Optical Materials, 20, pp. 81–86, (2002).
- [4] Yitzhak Marcus, “*The Properties of Solvents*”, England, John Wiley & Sons Ltd, vol. 4, 239 p, (1999).
- [5] J. Y. Kim, et al. “*ZnO-CdSe Nanoparticle Clusters as Directional Photoemitters with Tunable Wavelength*”, J. Am. Chem. Soc. 127, pp. 10152-10153, (2005).
- [6] MAHLER Benoît, “*Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI à structure cœur/coque. Contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission*”, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2009).

Chapitre III: Conception et réalisation de cavités lasers à fibre dopée aux nanoparticules

Après la conception et la fabrication avec succès des fibres optiques à cœur liquide dopées aux QDs, nous allons maintenant utiliser les résultats pour lancer une campagne de simulation dans le but d'évaluer le potentiel d'une démonstration d'un effet laser. Pour cela, les calculs cibleront l'optimisation des dimensions géométriques de la fibre ainsi que les valeurs de concentration des dopants. Dans une seconde partie, les résultats de ces études théoriques seront mis en œuvre pour guider les réalisations expérimentales.

I. Principe de fonctionnement d'un oscillateur optique

De façon générale, un oscillateur laser optique est constitué d'un amplificateur optique (dans notre cas, une fibre dopée aux QDs va jouer le rôle du milieu à gain) placé à l'intérieur d'une cavité constituée de deux miroirs M1 et M2 (qui seront situés chacun à une extrémité de la fibre) et d'une source de pompe.

Suivant les modèles d'oscillateur laser, la fibre peut être pompée :

- soit dans le cœur ou soit dans la gaine (lorsque la fibre est à topologie dite à double gaine).
- soit par son entrée (pompage co-propagatif), et par sa sortie (pompage contra-propagatif), ou par l'un de deux [1], comme il est montré dans la figure suivante :

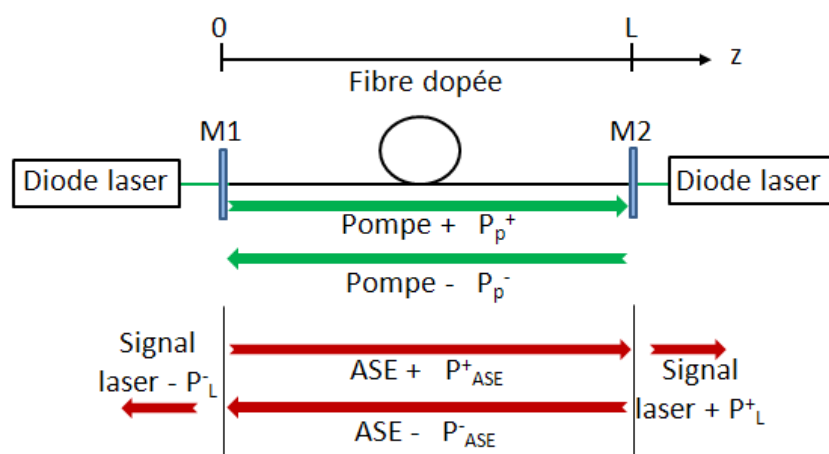


Figure 1 : Représentation schématique d'un oscillateur laser à fibre, les signaux + et - représentent la propagation dans les sens positif et négatif.

La figure 1 représente les différents signaux de pompe injectés dans la fibre et les différents signaux générés. Après pompage, le signal incident excite une partie du dopant (dans notre

cas les QDs) qui génère une émission spontanée, cette émission s'amplifie dans la cavité pour produire de l'émission spontanée amplifiée (ASE) qui donne naissance au signal laser à la sortie de la cavité.

Le signal laser est émis sur un intervalle spectral réduit dépendant du gain et de la rétroaction de la cavité. Les propriétés du signal dépendent du niveau d'inversion de population et des caractéristiques de la cavité qui imposent une sélection modale.

II. Modélisation d'un laser à fibre dopée aux QDs

Pour simuler un tel laser à fibre dopée aux QDs, nous avons utilisé un modèle qui repose sur les phénomènes d'absorption et d'émission spontanée et stimulée, pour décrire le fonctionnement de l'oscillateur sur un système quasi trois niveaux [2]. En outre, l'effet Stark (modification des états électroniques) modifie les niveaux d'énergie fondamentale et produit de nombreuses transitions possibles entre les niveaux. L'ensemble de ces transitions peut être décrit en utilisant les sections efficaces d'absorption et d'émission globales.

Bien que les niveaux de transition soient assignés à un système 3 niveaux, on trouve que dans le cas des QDs utilisés (PbSe et CdSe/CdS), le niveau 3 est instable et le temps de décroissance du niveau 3 vers le niveau 2 est trop court (\sim ps) par rapport au temps de décroissance entre les niveaux 3 et 1. Par conséquent, on peut considérer en première approximation que toute particule excitée dans le niveau trois se désexcite instantanément vers le niveau deux. Donc, comme pour les systèmes de terres rares à 3 niveaux, le diagramme d'énergie peut être simplifié en un système quasi 2 niveaux par la suite [3], et la population du niveau 3 peut être considérée nulle. Chaque nanoparticule sera alors évaluée comme si elle était à l'état fondamental ou bien à l'état excité. Par ailleurs, le calcul va prendre en compte le taux d'absorption de la puissance de pompe et le nombre de particules ayant transité à l'état excité, ainsi que la composition spectrale de l'émission spontanée et le taux des particules qui se désexcitent vers l'état fondamental, sans oublier la composition spectrale de l'émission stimulée et les coefficients de réflexion des miroirs M1 et M2. La fluorescence coopérative est négligée dans la modélisation [4].

Les taux de transition des nanoparticules entre l'état stable et l'état excité, constituent la base de la modélisation. Le taux des nanoparticules à l'état excité N_2 au cours du temps peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = \rho \cdot (R_{13} + W_{12}) \cdot N_1 - \left(R_{21} + W_{21} + \frac{1}{\tau} \right) \cdot N_2 \quad \text{Equation 1}$$

où :

- R_{13} représente le taux de transition de l'état stable à l'état excité par absorption de la pompe,
- R_{21} représente le taux de transition de l'état excité à l'état stable par émission stimulée, à la longueur d'onde de pompage,
- W_{12} est le taux de transition de l'état stable à l'état excité par réabsorption du signal émis par émission spontanée ou stimulée, W_{21} est le taux de transition de l'état excité à l'état stable par émission stimulée,
- τ représente le temps de fluorescence ou temps de vie d'une particule à l'état métastable excité (le taux de transition de l'état excité à l'état stable par émission spontanée est égal à l'inverse de ce paramètre).

Le taux des nanoparticules à l'état stable N_1 au cours du temps peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho \cdot \left(R_{21} + W_{21} + \frac{1}{\tau} \right) \cdot N_2 - (R_{13} + W_{12}) \cdot N_1 \quad \text{Equation 2}$$

En utilisant les facteurs de recouvrement entre l'intensité, la zone dopée et les sections efficaces, on peut relier directement les différents taux de transition aux puissances de pompe et d'ASE. Ainsi en chaque point de la fibre de coordonnées (x,y) qui représente un élément de surface dS de la surface dopée, on définit le facteur de recouvrement au point (x,y) :

$$\Gamma = \frac{\iint_s E^2(x,y) \cdot ds}{\iint_s E^2 \cdot ds} \quad \text{Equation 3}$$

où s représente un élément de surface, et S est la surface de la section transverse de la fibre.

Il en résulte que le nombre de photons incidents sur la matière active, au point de coordonnées (x, y) est égal à:

$$\Gamma(x, y) \cdot \frac{P \cdot \lambda}{h \cdot c}$$

où P est la puissance de pompe, λ est la longueur d'onde de l'onde optique, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Les taux de transition R_{13} et R_{21} sur la surface active dS peuvent donc être reliés à la puissance de pompe par la probabilité d'interaction quantifiée et par la section efficace d'absorption $\sigma_a(\lambda)$:

$$R_{13}(x,y) = \sigma_a(\lambda_p) \cdot \Gamma_p(x,y) \cdot \frac{(P_p^+ + P_p^-) \cdot \lambda_p}{h \cdot c \cdot dS} \quad \text{Equation 4}$$

$$R_{21}(x,y) = \sigma_e(\lambda_p) \cdot \Gamma_p(x,y) \cdot \frac{(P_p^+ + P_p^-) \cdot \lambda_p}{h \cdot c \cdot dS} \quad \text{Equation 5}$$

où $\sigma_a(\lambda_p)$ et $\sigma_e(\lambda_p)$ sont les sections efficaces d'absorption et d'émission respectivement, λ_p la longueur d'onde de pompe, et $\Gamma_p(x,y)$ le facteur de recouvrement de la pompe. Les taux de transition de l'état stable à l'état excité W_{21} et de l'état excité à l'état stable W_{12} peuvent être reliés aux puissances d'ASE qui sont résultantes de l'émission spontanée.

L'ASE est générée dans le sens de propagation de la pompe (co-propagative, noté ASE⁺) et dans le sens opposé (contra-propagative, noté ASE⁻). La génération d'ASE se déroule sur toute la bande d'émission des nanoparticules, donc il est nécessaire d'intégrer sa contribution sur l'ensemble de la bande spectrale d'émission :

$$W_{12}(x,y) = \int_{\lambda} \sigma_a(\lambda) \cdot \Gamma_{ASE}(x,y,\lambda) \cdot \frac{(P_{ASE}^+(\lambda) + P_{ASE}^-(\lambda)) \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot dS} \cdot \partial\lambda \quad \text{Equation 6}$$

$$W_{21}(x,y) = \int_{\lambda} \sigma_e(\lambda) \cdot \Gamma_{ASE}(x,y,\lambda) \cdot \frac{(P_{ASE}^+(\lambda) + P_{ASE}^-(\lambda)) \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot dS} \cdot \partial\lambda \quad \text{Equation 7}$$

où $\Gamma_{ASE}(x,y)$ représente le facteur de recouvrement de l'onde d'ASE.

D'autre part, l'évolution longitudinale des puissances d'ASE et de pompe est modélisée comme suit :

- D'abord, en prenant compte seulement l'effet de la pompe sur l'évolution de la concentration des nanoparticules à l'état excité, on obtient alors :

$$\frac{dN_1(x,y)}{dt} = -R_{13}(x,y).N_1(x,y) = -\sigma_a(\lambda_p). \Gamma_p(x,y). \frac{(P_p^+ + P_p^-). \lambda_p}{h.c}. N_1(x,y) \quad \text{Equation 8}$$

- Considérant qu'une variable notée N_{ph} représente le nombre de photons de pompe co-propagative absorbé dans le volume $S.dz$ pendant le temps dt (dz et dt étant reliés par la vitesse de groupe de l'onde de pompe), on obtient alors :

$$dP_p^+ = \frac{N_{ph} \cdot h \cdot c}{S \cdot \lambda_p \cdot dt} \quad \text{Equation 9}$$

- Si on ne prend en compte que l'absorption des photons de pompe, on obtient :

$$dN_1 = \frac{N_{ph}}{S \cdot dz} \quad \text{Equation 10}$$

- A partir des équations 9 et 10 on obtient l'équation suivante :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{\lambda_p \cdot dP_p^+}{h \cdot c \cdot dz} \quad \text{Equation 11}$$

- Ensuite, à partir des équations 7 et 11, l'évolution longitudinale de la pompe sera donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dP_p(t,z)}{dz} = \iint_{A_d} -\sigma_a(\lambda_p). \Gamma_p(x,y). N_1(x,y,z). \partial x. \partial y. P_p(t,z) \quad \text{Equation 12}$$

où A_d représente l'aire dopée de la fibre.

Par ailleurs, si on prend en compte l'émission stimulée à la longueur d'onde de pompe et les pertes linéiques α (en m^{-1}) de la fibre, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{dP_p^+(t,z)}{dz} = \iint_{A_d} (\sigma_e(\lambda_p). N_2(x,y,z) - \sigma_a(\lambda_p). N_1(x,y,z)). \Gamma_p(x,y). \partial x. \partial y. P_p(t,z) - \alpha P_p(t,z) \quad \text{Equation 13}$$

De la même manière pour le sens contra-propagatif, l'évolution de la pompe sera donnée par :

$$\frac{dP_p^-(t, z)}{dz} = - \left\{ \iint_{A_d} (\sigma_e(\lambda_p) \cdot N_2(x, y, z) - \sigma_a(\lambda_p) \cdot N_1(x, y, z)) \cdot \Gamma_p(x, y) \cdot \partial x \cdot \partial y \cdot P_p(t, z) - \alpha P_p(t, z) \right\}$$

Equation 14

Aussi, l'évolution de l'ASE dans le sens co-propagatif et contra-propagatif sera donnée par les équations suivantes :

$$\frac{dP_{ASE}^+(t, z, \lambda)}{dz} = \left\{ \begin{array}{l} \iint_{A_d} \frac{2hc\sigma_e(\lambda_p) \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot N_2(x, y, z)}{\lambda} \partial x \cdot \partial y \\ + \iint_{A_d} (\sigma_e(\lambda_p) \cdot N_2(x, y, z) - \sigma_a(\lambda) \cdot N_1(x, y, z)) \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot \partial x \cdot \partial y \cdot P_{ASE}^+(t, z, \lambda) - \alpha P_{ASE}^+(t, z) \end{array} \right\}$$

Equation 15

$$\frac{dP_{ASE}^-(t, z, \lambda)}{dz} = \left\{ \begin{array}{l} - \iint_{A_d} \frac{2hc\sigma_e(\lambda_p) \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot N_2(x, y, z)}{\lambda} \\ - \iint_{A_d} (\sigma_e(\lambda_p) \cdot N_2(x, y, z) - \sigma_a(\lambda) \cdot N_1(x, y, z)) \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot \partial x \cdot \partial y \cdot P_{ASE}^-(t, z, \lambda) - \alpha P_{ASE}^-(t, z) \end{array} \right\}$$

Equation 16

Les premières parties du terme de droite dans les équations 15 et 16 correspondent à l'émission spontanée, tandis que la seconde partie correspond à l'émission stimulée.

De plus, en régime établi, la concentration des particules à l'état excité et à l'état stable ne changent plus au cours de temps, donc supposant qu'on se trouve dans ce régime, on pourra considérer que $dN_1/dt = dN_2/dt = 0$. En outre, si la concentration globale de nanoparticules est représentée par une variable ρ où $\rho = N_1 + N_2$, alors l'équation 1 devient :

$$N_2(x, y) = \rho \cdot \frac{R_{13}(x, y, z) + W_{12}(x, y, z)}{R_{13}(x, y, z) + R_{21}(x, y, z) + W_{12}(x, y, z) + W_{21}(x, y, z) + \frac{1}{\tau}} \quad \text{Equation 17}$$

$$N_1(x, y) = \rho - N_2(x, y) \quad \text{Equation 18}$$

Un laser à fibre transversalement monomode possède une distribution transverse gaussienne de l'énergie, donc la modélisation de comportement de ce laser ne nécessite pas d'effectuer

une discrétisation spatiale transverse. On peut approximer les distributions spatiales transverses d'intensités de pompe et d'ASE à des constantes sur la zone dopée, et on peut alors calculer le nombre de photons incidents par unité de temps sur la zone dopée aux QDs. En effet, le facteur de recouvrement Γ entre l'intensité lumineuse et la zone active reflète la partie de la puissance qui interagit avec le milieu actif. Donc la dépendance en (x,y) peut être supprimée, et la surface dS devient A_d , et alors le facteur de recouvrement Γ sera donné par :

$$\Gamma = \frac{\iint_{A_d} E^2 \cdot ds}{\iint_{\infty_g} E^2 \cdot ds} \quad \text{Equation 19}$$

Cette approximation repose sur le fait que le dopage en nanoparticules est uniforme sur toute la surface dopée. Ce modèle permet donc de décrire simplement une fibre à cœur liquide où les particules sont suspendues uniformément dans le solvant.

III. Simulation d'un laser à fibre dopée aux QDs

III.1. Propriétés optiques d'un système à base de PbSe-QDs

Pour illustrer le potentiel des QDs à générer une émission laser et déterminer les paramètres de la cavité et la géométrie optimale de la fibre nécessaire pour réaliser un laser fibré à base de ces nano-dopants, nous avons choisi de travailler dans un premier temps sur les PbSe-QDs. Ces nanoparticules possèdent une longueur d'onde d'émission centrée à 1220 nm et un premier pic d'absorption positionné à 1124 nm, comme le montre la figure 2(b) pour une taille de 3,5 nm. La concentration des particules a été choisie variante de $6,02 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ à $6,02 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Ce choix a été dicté par le résultat des synthèses expérimentales du chapitre second. De plus, les pertes de la fibre sont modulées entre 0 et 10 dB/m pour simuler l'impact des atténuations réelles des solvants. Les valeurs des sections efficaces d'absorption et d'émission ont ensuite été calculées par l'équation suivante [5] :

$$\sigma_{a.p.} = \frac{\varepsilon \cdot \Delta E \cdot C}{n_q} = \frac{0,03389 \cdot (D)^{2,53801} \cdot C \cdot \Delta E}{n_q} \quad \text{Equation 20}$$

où ε (L/mole.m) est le coefficient d'extinction par mole de particules, C (mol/L) est la concentration molaire des particules dans l'échantillon, n_q (m^{-3}) est la concentration des PbSe-QDs dans l'échantillon, ΔE (eV) est l'énergie du photon émis, et D est le diamètre des dots.

La valeur du pic des sections efficaces de l'absorption et de l'émission trouvée est $1,48 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ (figure 2(b)), ce qui est supérieur de cinq ordres de grandeur à celle des ions erbium ($\sim 6 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$) [6]. Ces larges sections efficaces vont permettre aux nanoparticules d'absorber et d'émettre une énergie supérieure à celle des ions terres rares pour une concentration beaucoup plus faible. Cela donne potentiellement aux QDs, le pouvoir de générer une puissance laser plus élevée.

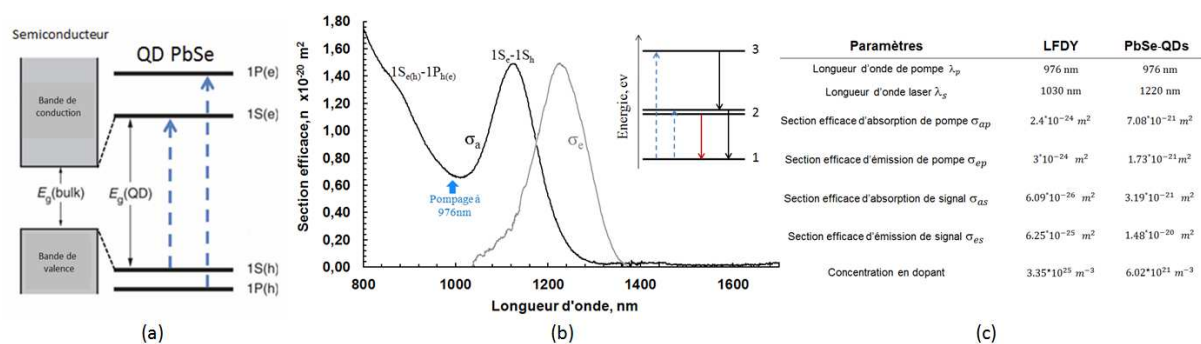


Figure 2 : (a) Diagramme d'énergie des PbSe-QDs et (b) les sections efficaces d'absorption et d'émission correspondantes. En insert, les niveaux de transition des PbSe-QDs sont indiqués: (ligne rouge) émission, (lignes bleues) absorptions, et (lignes noires) transitions non radiatives. La longueur d'onde de pompage utilisée est également ajoutée; (c) Comparaison des propriétés des lasers à fibres dopées Ytterbium (LFDY) et QDs (pour l'exemple de la taille 3,5 nm).

La figure 2(a) montre les différents niveaux des transitions, 1Pe-1Sh, 1Se-1Ph et 1Pe-1Ph qui correspondent aux différents pics du spectre d'absorption montré dans la figure 2(b) (courbe noire), et 1Se-1Sh correspondant au premier pic d'absorption à 1124 nm. Le pic d'émission centré à 1220 nm (montré sur la figure 2(b), courbe grise) correspond à un niveau de transition 1Sh-1Se. En insert de la figure 2(b), les niveaux de transition sont attribués à un système trois niveaux. Dans le cas des PbSe-QDs, le temps de transition du niveau 3 au niveau 2 est trop court (4 ps) par rapport au temps de décroissance entre le niveau 3 et le niveau fondamental (0,3 μs), comme indiqué précédemment. Par conséquent, le système de niveau d'énergie du PbSe sera considéré comme un système quasi-2-niveau pour simplifier nos études de simulation.

III.2. Résultats des simulations basées sur des fibres dopées aux PbSe-QDs

Les calculs laser ont été ensuite réalisés sur des fibres capillaires dont le cœur de diamètre ajustable est constitué d'un matériau hôte dopé avec les PbSe-QDs précédemment cités en

figure 2(c). Nous considérons une fibre de cœur circulaire à saut d'indice. Notre modèle repose sur la résolution des équations de taux d'un système quasi 2 niveaux. Avec ce logiciel nous allons calculer la variation de puissance de pompe et de signal le long de la fibre et la pente d'efficacité du système laser dans la configuration représentée sur la figure suivante :

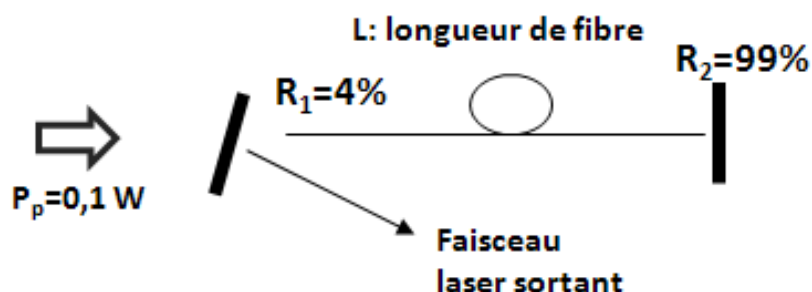


Figure 3 : Schéma de la cavité laser simulée, incorporant une fibre dopée aux PbSe-QDs.

La première simulation consiste à étudier l'évolution de l'efficacité ainsi que la longueur optimale de la fibre en fonction du diamètre du cœur pour différentes concentrations des QDs. Dans cette étude, la longueur d'onde de la pompe utilisée est 976 nm (choix motivé par les sources de pompe classiquement disponibles et pour comparer avec le cas des fibres LFDY) et la puissance de la pompe est fixée à 100 mW (choix motivé par les résultats expérimentaux de la tenue au flux des solvants) dans une configuration de pompage cœur. L'atténuation du matériau hôte constituant le cœur de la fibre est considéré dans un premier temps comme négligeable. La rampe d'efficacité et la longueur de fibre optimale obtenues sont reportées sur la figure suivante. A noter que le rendement est à relier à la puissance absorbée par le système, tout en sachant que pour l'ensemble des calculs une attention particulière a été portée afin de réduire la puissance résiduelle au maximum (~ 5%).

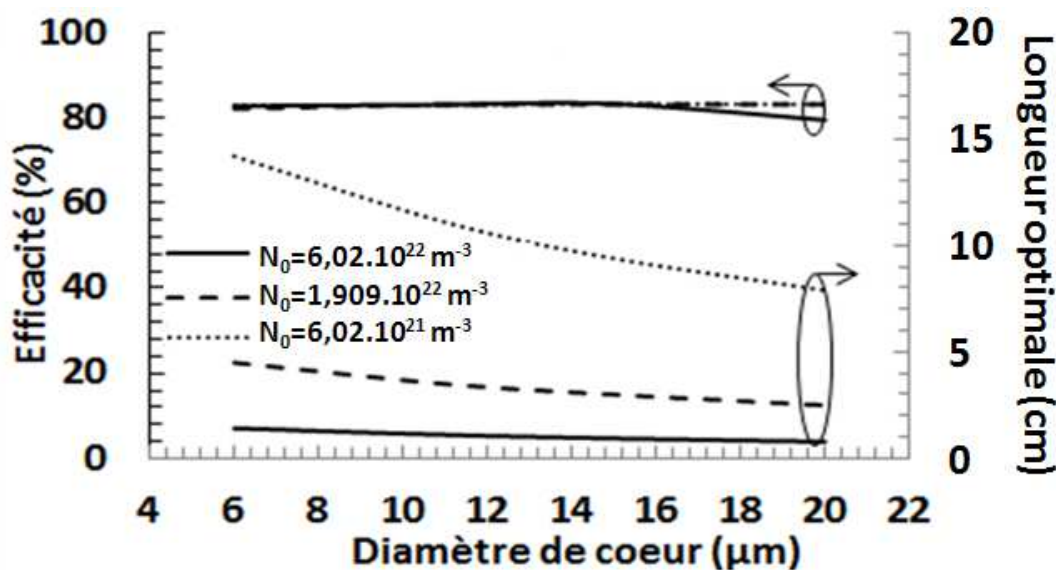


Figure 4 : Evolution de l'efficacité et de la longueur optimale du système en fonction du diamètre du cœur de la fibre pour différentes concentrations en dopants.

En changeant la concentration des dopants de $6,02 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ jusqu'à $6,02 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, une efficacité laser de 80%, proche de la limite quantique, est atteinte. L'effet de la concentration des dopants sur l'efficacité est ici peu visible. En effet, l'absence des pertes dans la fibre élimine la compétition entre l'émission et l'atténuation et par conséquent, l'énergie émise par les particules est collectée à la sortie de la fibre sans déformation, donc le rapport entre l'énergie absorbée et l'énergie collectée reste inchangé. En revanche, le niveau de dopage influence fortement la longueur optimale de fibre allant de 15 cm à quelques millimètres seulement. En effet, l'augmentation de la concentration fait croître énormément l'absorption de la fibre à cause de la large section efficace correspondante des particules, ce qui conduit à l'absorption de la pompe au bout de quelques millimètres dans le cas de la haute concentration ($6,02 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$). A noter que ce genre de point de fonctionnement n'est pas réalisable d'après les études expérimentales effectuées dans le chapitre second puisqu'il faut tendre vers des valeurs autour de la dizaine de cm pour avoir un contrôle suffisant sur le remplissage et le maintien du liquide.

Dans le but d'assister le choix d'un système réaliste, une seconde étude a été menée pour comprendre l'impact des pertes de fond. Les résultats des simulations sont reportés sur la figure suivante :

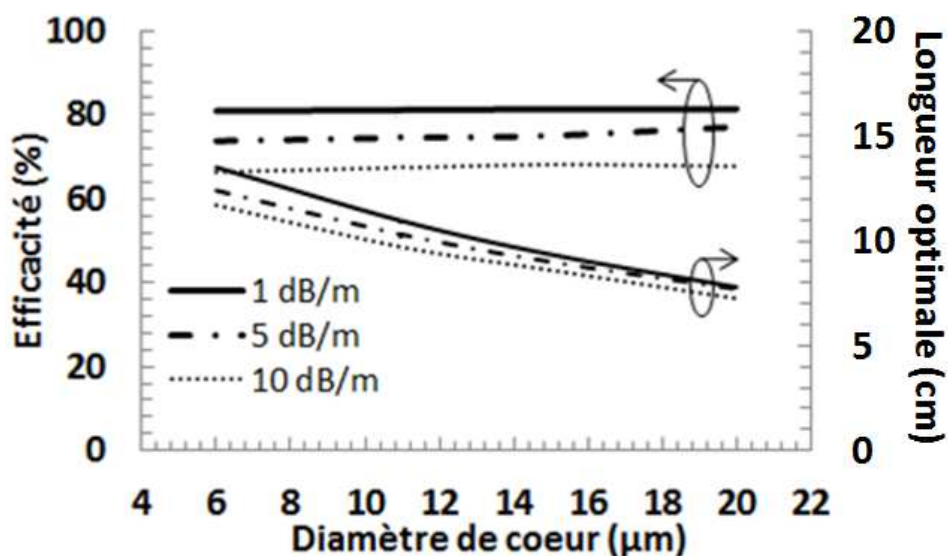


Figure 5 : Evolution des performances identiques à la figure 4 lorsque les pertes du matériau sont considérées. La concentration en dopant est ici fixée à $6,02 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$.

Dans cette étude les pertes de la fibre varient entre de 1 dB/m à 10 dB/m, avec une concentration des dopants fixée à $6,02 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ (valeur permettant de conserver des longueurs physiques ~ 10 cm). Pour cette configuration l'effet des pertes sur la longueur optimale de la fibre est faible, mais l'efficacité du système diminue de $\sim 80\%$ (avec 1 dB/m de perte) à 67% (avec 10 dB/m de perte). Donc, même dans la configuration à fortes pertes représentant le cas des solvants classiques utilisés pour disperser les QDs (pour rappel, les pertes du toluène sont ~ 10 dB/m dans l'infrarouge), un système laser efficace peut être mis en évidence en choisissant la concentration adéquate des dopants et le bon diamètre de cœur de la fibre.

Finalement, nous avons déterminé le seuil laser en faisant varier la puissance de pompe incidente. La fibre choisie présente un diamètre de cœur de $11 \mu\text{m}$ dopée avec une concentration de $6,02 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Le seuil laser est déterminé pour plusieurs valeurs de perte (variant de 0 à 10 dB/m), et les résultats sont montrés sur la figure suivante :

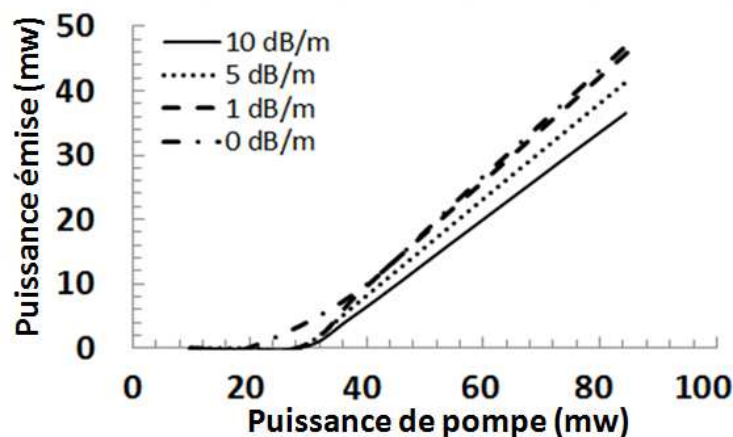


Figure 6 : Puissance laser en fonction de la puissance de pompe pour la cavité à fibre proposée (10 cm de long, 11 μm de diamètre de cœur et une concentration de $6,02 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$).

La courbe montre que le seuil laser de la fibre est atteint pour des puissances autour de 30 mW avec une pente d'efficacité autour de 80%. Cette faible puissance obtenue rend ainsi compatible l'utilisation de milieux liquides, communément utilisés pour la dissolution des QDs, qui ne supportent pas des puissances de pompe élevées (centaine de milliwatts, cf. chapitre 2). Ce résultat très encourageant, rend donc possible la réalisation expérimentale d'un laser à base d'une fibre à cœur liquide incorporant les nanoparticules du type PbSe.

III.3. Propriétés optiques d'un système à base de CdSe/CdS-QDs

Les mêmes calculs laser ont été reproduits sur des fibres capillaires dont le cœur est constitué cette fois-ci d'un matériau hôte dopé avec les CdSe/CdS-QDs synthétisés dans le chapitre 2. Comme dans le cas des simulations du dopage aux PbSe-QDs, nous considérons une fibre de cœur circulaire à saut d'indice. Les nanoparticules utilisées sont de taille 10 nm et possèdent une longueur d'onde d'émission centrée à 630 nm. Leur premier pic d'absorption est positionné à 580 nm, comme le montre la figure 7. La concentration des particules varie dans un premier temps de $6,022 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ à $6,022 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ afin de se rapprocher des conditions expérimentales. Enfin, les valeurs des sections efficaces d'absorption et d'émission ont été déterminées à 350 nm par le calcul suivant [7] :

$$\sigma_{a.p.} = 5,501 \cdot 10^7 \cdot D^3 \quad \text{Equation 21}$$

où D est le diamètre des nanoparticules CdSe en mètre.

Les mesures expérimentales de l'absorption des CdSe/CdS-QDs montrent que 80% de cette absorption est obtenue par la couche CdS et l'autre partie est due au noyau CdSe. Dans notre cas, les particules CdSe/CdS-QDs sont constituées de 26% de CdSe et 74% de CdS, donc avec un simple calcul on trouve que la section efficace d'absorption des CdSe/CdS de taille 10 nm à 350 nm est de $5,85857.10^{-18} \text{ m}^2$. Puis d'après la courbe d'absorption des CdSe/CdS-QDs, on en déduit la section efficace d'absorption au premier pic d'excitation (580 nm) se trouve égale à $6,472.10^{-20} \text{ m}^2$. Les sections efficaces d'absorption et d'émission de CdSe/CdS-QDs sont alors résumées sur la figure 7(a) :

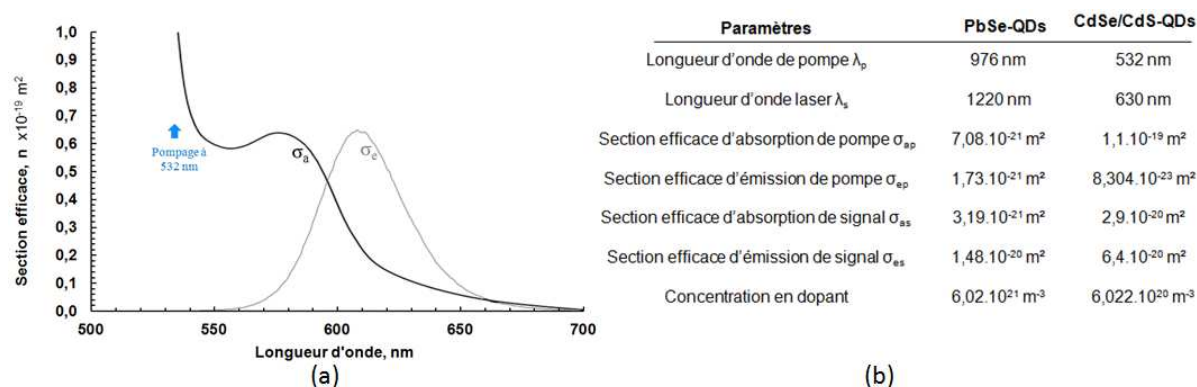


Figure 7 : (a) Section efficace d'absorption (courbe noire) et d'émission (courbe grise). (Longueur d'onde de pompage : 532 nm); (b) Comparaison des propriétés des paramètres théoriques utilisées pour les fibres dopées aux PbSe-QD et CdSe/CdS-QDs.

A noter que le système des niveaux d'énergie des CdSe/CdS-QDs est similaire à celui des PbSe-QDs avec un temps de décroissance entre le niveau 3 et le niveau fondamental autour de 0,1 μs . Par conséquent, le même modèle d'équations, utilisé précédemment, sera reconduit pour ces nouvelles études. De plus, la section efficace d'émission de signal est ici améliorée d'un facteur 5 et la valeur de l'absorption de pompe accrue de plus d'un ordre de grandeur en raison de la présence de la coquille.

III.4. Résultats des simulations basées sur des fibres dopées aux CdSe/CdS-QDs

La première simulation consiste à étudier l'évolution de l'efficacité laser et de la longueur optimale de la fibre en fonction du diamètre du cœur pour différentes concentrations de QDs avec une cavité de type classique $R_1=4\%$ et $R_2=99\%$. Dans cette étude, la longueur d'onde de pompe utilisée sera 532 nm, et la puissance de la pompe est fixée arbitrairement à 136 mW

dans une configuration de pompage cœur, cette puissance de pompe étant tout de même choisie assez faible pour assurer la stabilité du liquide. Le recouvrement modal entre la pompe et le cœur est lui pris à 100%, comme pour le cas des PbSe-QDs. L'atténuation du matériau hôte constituant le cœur de la fibre est fixée à 5 dB/m, pour simuler l'impact réel du liquide toluène. Enfin, la concentration des dopants a été considérée entre $\sim 10^{19}$ et $\sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Cette faible concentration, en comparaison avec la concentration des PbSe-QDs étudiés précédemment est motivée dans le but de compenser la large section efficace présente dans ces structures cœur/coquille. Le rendement de la cavité et la longueur de fibre optimale obtenus sont reportés sur la figure suivante :

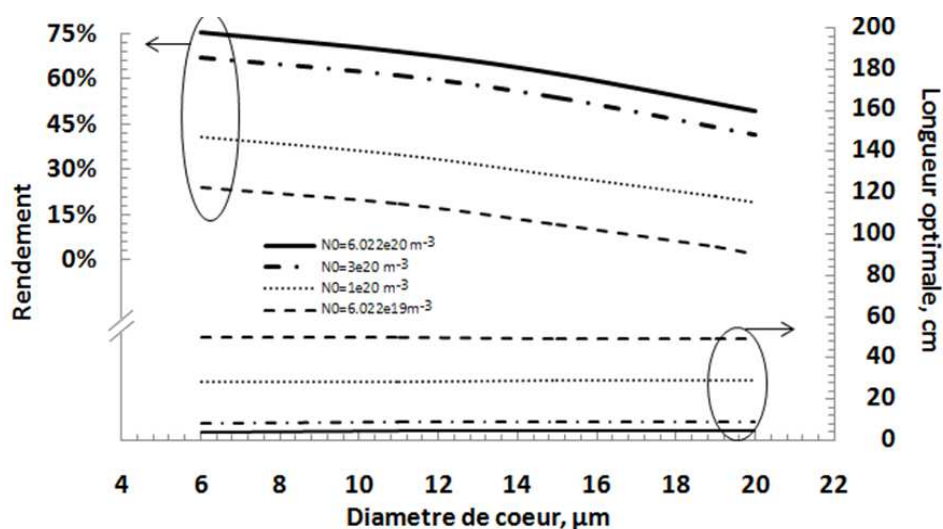


Figure 8 : Evolution du rendement et de la longueur optimale du système en fonction du diamètre du cœur de la fibre pour différentes concentrations en dopants (pertes de propagation incluses et fixées à 5 dB/m).

Les courbes montrent tout d'abord une forte dépendance des rendements en fonction des concentrations. En effet, en réduisant la concentration des dopants d'un ordre de grandeur, le rendement maximum passe de 75% à 23%. De plus, le niveau de dopage influence aussi largement la longueur optimale de la fibre puisqu'elle varie de 50 cm (pour une concentration de $6,022 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$) à 200 cm seulement (pour une concentration de $6,022 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$). Ces tendances sont dues à la présence des larges sections efficaces d'absorption. Afin de surligner ces résultats, le cœur de la fibre est fixé à 15 μm et l'évolution des rendements est tracée en fonction des longueurs pour les quatre concentrations.

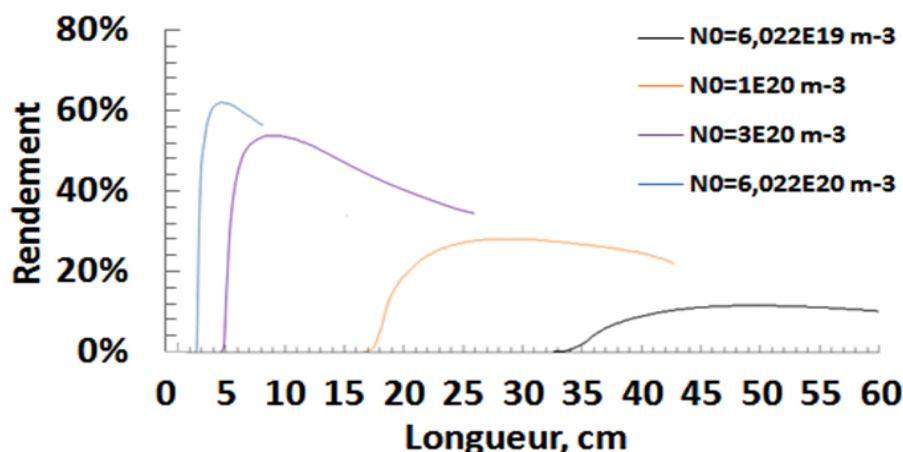


Figure 9 : Rendement de la cavité en fonction de la longueur de la fibre pour différentes concentrations des dopants (diamètre de cœur fixé à 15 μm).

Cette courbe montre qu'effectivement travailler avec des longueurs d'une dizaine de centimètre est incompatible avec des pentes d'efficacité supérieures à 50%.

Une étude complémentaire a été menée en parallèle afin de déterminer le seuil laser pour la cavité proposée. A titre d'exemple, la fibre choisie est de diamètre de cœur de 15 μm et la concentration de $6,022 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Le seuil laser est déterminé pour plusieurs longueurs de fibre variant autour de l'optimum précédent (3 cm à 8 cm). Les résultats sont montrés sur la figure 10 :

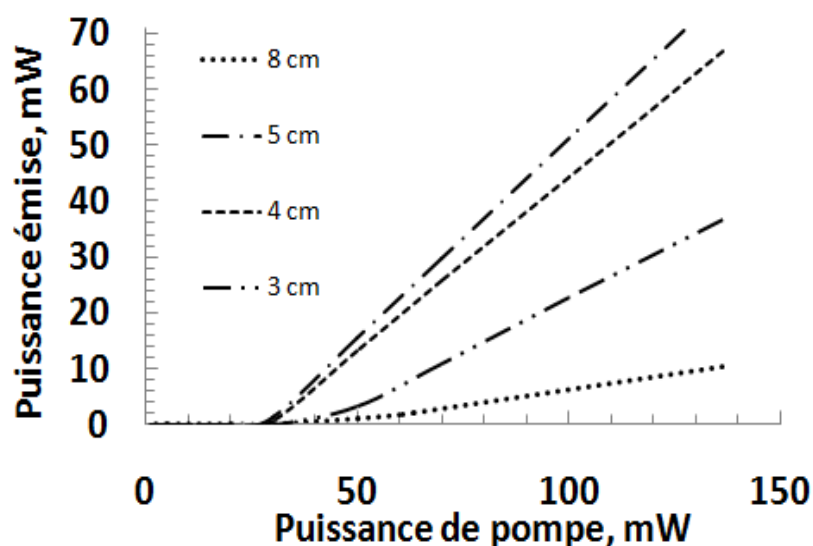


Figure 10 : Puissance laser en fonction de la puissance de pompe pour la cavité proposée avec des longueurs variables de la fibre (diamètre de cœur fixé 15 μm à et concentration à $6,022 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$).

La courbe démontre bien la présence de l'effet laser à partir de puissance relativement faible de l'ordre de 30 mW. Ce seuil augmente rapidement quand on s'éloigne de la valeur optimale de 5 cm, suivi d'une diminution de la pente d'efficacité comme attendu.

Ces premiers calculs montrent donc qu'en adaptant les concentrations de dopants, un système laser efficace peut être théoriquement obtenu. Cependant, pour atteindre des valeurs supérieures à 50%, les longueurs optimales doivent être choisies inférieures à 5 cm avec peu d'influence du diamètre de la fibre. Pour rappel, de telles longueurs de fibre ne sont pas satisfaisantes d'un point de vue expérimental concernant les aspects de stabilité et tenue au flux. Par conséquent, afin d'augmenter ces longueurs physiques autour de 10-15 cm tout en maintenant de fortes efficacités laser, une idée a consisté à travailler avec des cavités à fort coefficient de surtension. Pour cela, nous allons étudier l'impact du choix des miroirs semi-réfléchissants d'entrée. La première étude consiste donc à fixer la concentration à 1.10^{20} m^{-3} et remplacer le miroir de réflexion $R_1=4\%$ par des miroirs de réflexion 20%, 40%, et 50%. Le diamètre du cœur de la fibre et les pertes de guidage restent identiques aux cas ci-dessus. Les résultats sont montrés sur la figure suivante :

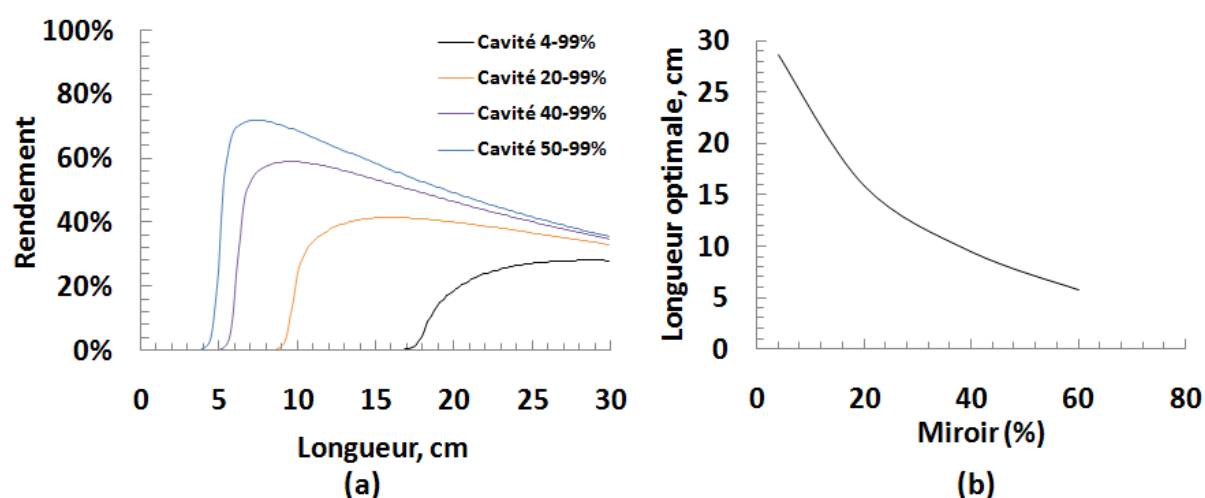


Figure 11 : (a) Rendement et longueur de la cavité en fonction de la réflectivité du miroir R_1 ; (b) Longueur optimale de la fibre en fonction de la réflectivité du miroir (diamètre de cœur fixé à $15 \mu\text{m}$ et la concentration à 1.10^{20} m^{-3}).

La figure 11(a) montre clairement que l'augmentation de la réflectivité des miroirs à l'entrée de la cavité permet de faire croître les rendements jusqu'à atteindre des valeurs proche de la limite quantique, le tout en améliorant légèrement les longueurs de fibre utiles. Ainsi, pour un

miroir de 50%, un rendement de 71% est obtenu associée à une longueur optimale de 7,5 cm (figure 11(b)).

Pour augmenter cette tendance, des calculs sont lancés avec une concentration de nouveau réduite à $6,022 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Les résultats sont montrés sur la figure suivante :

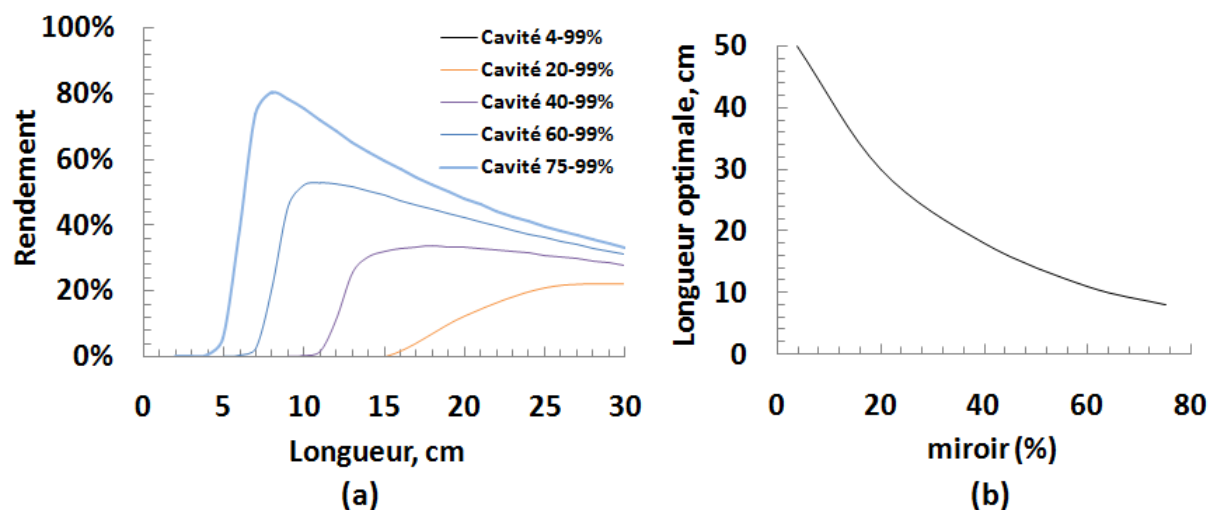


Figure 12 : (a) Rendement et longueur de la cavité en fonction de la réflectivité du miroir R_1 ; (b) Longueur optimale de la fibre en fonction de la réflectivité du miroir (diamètre de cœur fixé à $15 \mu\text{m}$ et concentration à $6,022 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$).

Des résultats similaires en terme de rendement sont obtenus avec des longueurs augmentées autour maintenant de la dizaine de centimètre pour des miroirs allant jusqu'à 75% de réflectivité.

Dans l'optique de répondre aux exigences de la partie expérimentale, un point de fonctionnement potentiel est donné en figure 13(a) à titre illustratif mettant en jeu une longueur de fibre de 10 cm. Pour cela, une cavité 50%-99% a été associée à une concentration de $1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. La courbe laser correspondants en fonction de la puissance de pompe est tracée sur la figure 13(b) :

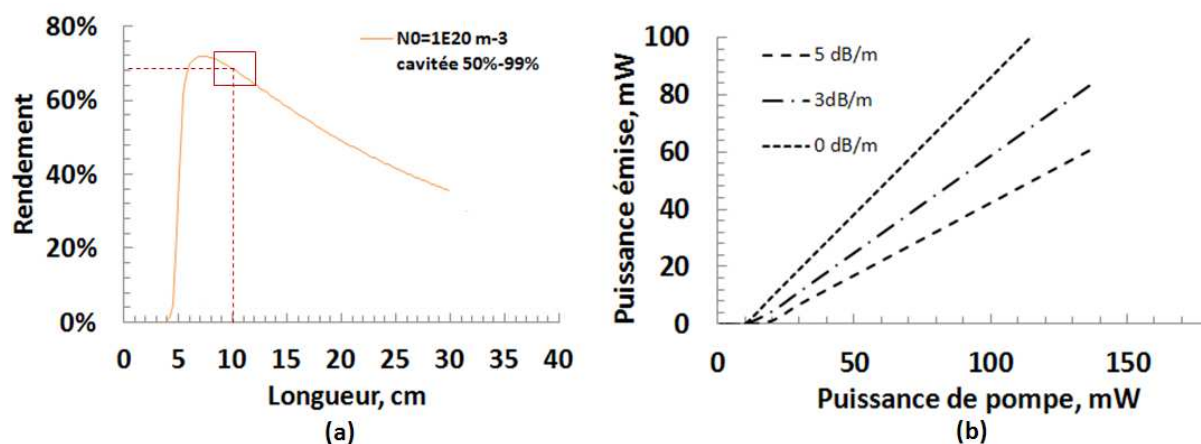


Figure 13 : (a) Rendement et longueur de la cavité pour une association de miroir et concentration respectivement de 50% - 1.10^{20} m^{-3} (pertes réelles incluses 5 dB/m); (b) Evolution de la puissance émise en fonction de la puissance de pompe correspondante (influence des pertes montrée).

Il est à noter que l'utilisation de cavités surtendues a permis aussi de réduire légèrement le seuil laser à des valeurs proches de 10 mW.

En conclusion, l'ensemble de ces études a montré la faisabilité d'une réalisation laser basée sur des fibres dopées aux QDs. De plus, les faibles valeurs des seuils lasers trouvées théoriquement sont totalement compatibles avec l'emploi de liquide (toluène dans notre cas) qui constitue le cœur de la fibre. Fort de ces résultats, une phase d'étude expérimentale va être menée dans l'optique d'aboutir à la démonstration d'un tel système actif.

IV. Réalisation de cavités lasers à fibre dopée aux QDs

En se basant sur les résultats des simulations, des travaux mettant en jeu aussi bien les PbSe-QDs que les CdSe/CdS-QDs vont être menés en parallèle.

IV.1. Laser fibré basé sur le dopage aux PbSe-QDs

La première étude consiste donc à réaliser la cavité étudiée précédemment (figure 3), avec une fibre à cœur liquide dopée aux PbSe-QDs. La géométrie de la fibre retenue présente un cœur de $11\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre dopé avec une concentration de $6,02.10^{21}\text{ m}^{-3}$ en particules. La puissance de la pompe et la longueur de la fibre ont été choisies dans un premier temps autour

des valeurs issues des calculs. Malgré une phase importante d'optimisation des différents paramètres aucune émission laser n'a pu être observée. Ce résultat peut être attribué à une qualité de synthèse insuffisante ainsi qu'à la nature même des PbSe-QDs. En effet, les recombinaisons non radiatives (non prises en compte dans le modèle), qui peuvent être élevées dans le cas des PbSe-QDs à cause de l'absence d'une coquille protectrice combinées à une large dispersion de taille réduisent fortement l'efficacité obtenue théoriquement et ce dans notre cas visiblement en dessous du seuil laser. Dans ce contexte, l'optimisation de la qualité et de la géométrie des nanoparticules PbSe sera une étape à mener pour limiter ces effets qui étaient malgré tout prévisibles compte tenu des résultats expérimentaux du chapitre second.

IV.2. Laser fibré basé sur le dopage aux CdSe/CdS-QDs

La deuxième étude consiste à réaliser une cavité laser basée sur le dopant CdSe/CdS-QDs. Pour cela une première cavité a été assemblée. Elle est constituée d'un miroir M1 non réfléchissant à 532 nm (longueur d'onde de la pompe) et complètement réfléchissant à 633 nm, un miroir M2 de réflexion 100%, et un troisième miroir M3 semi-réfléchissant à 633 nm, en sachant que ce miroir sera changé pour avoir différentes valeurs de réflexion à la sortie de la cavité comme simulé précédemment. La fibre est pompée cœur par un laser continu à 532 nm à travers le miroir M1 et l'émission laser est collectée à la sortie du miroir M3. La configuration de la cavité laser est représentée sur la figure suivante :

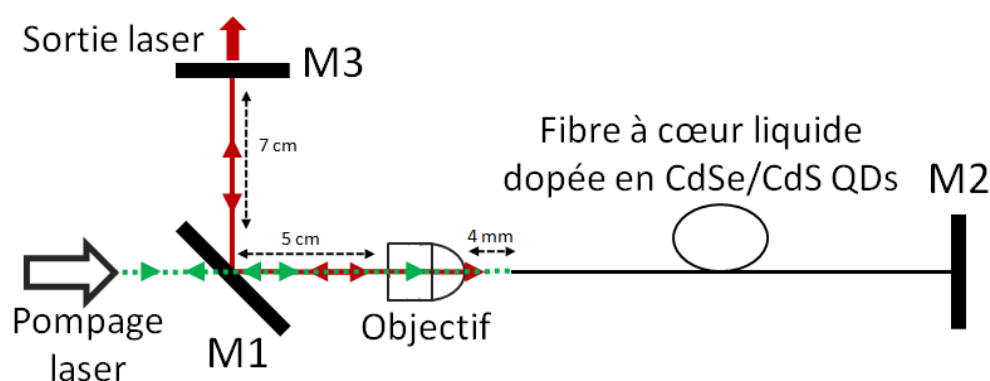


Figure 14 : Schéma de la cavité laser à fibre dopée aux CdSe/CdS-QDs.

Il est à noter que le positionnement de différentes optiques a été choisi afin de respecter les conditions de stabilité d'une telle cavité. Pour cela des calculs (non présentés dans le manuscrit) ont été réalisés avec un logiciel commercial (Rezonator 1.6).

Pour la première mesure, nous avons choisi une fibre de 15 μm de diamètre de cœur, diamètre relativement large qui permet de pomper la fibre par une puissance relativement élevée (> 100 mW). La concentration de dopant est de $6,022 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. La cavité est réalisée avec un miroir M3 de réflexion 4% et plusieurs longueurs de fibre ont été testées mais aucune émission laser a été obtenue contrairement aux prédictions des calculs. Ce résultat est attribué aux pertes élevées de couplage à l'entrée de la fibre qui rendent difficile la réinjection de la puissance émise (pertes augmentées par la présence du liquide entre la fibre et la vitre dans les cellules de maintien). Pour cela, nous avons modifié la cavité avec un miroir M3 de réflexion 60%. Une fibre de longueur 9 cm a été pompée par une puissance variable entre 20 mW et 150 mW. Les spectres d'émission en fonction de la puissance de pompe sont reportés sur la figure suivante :

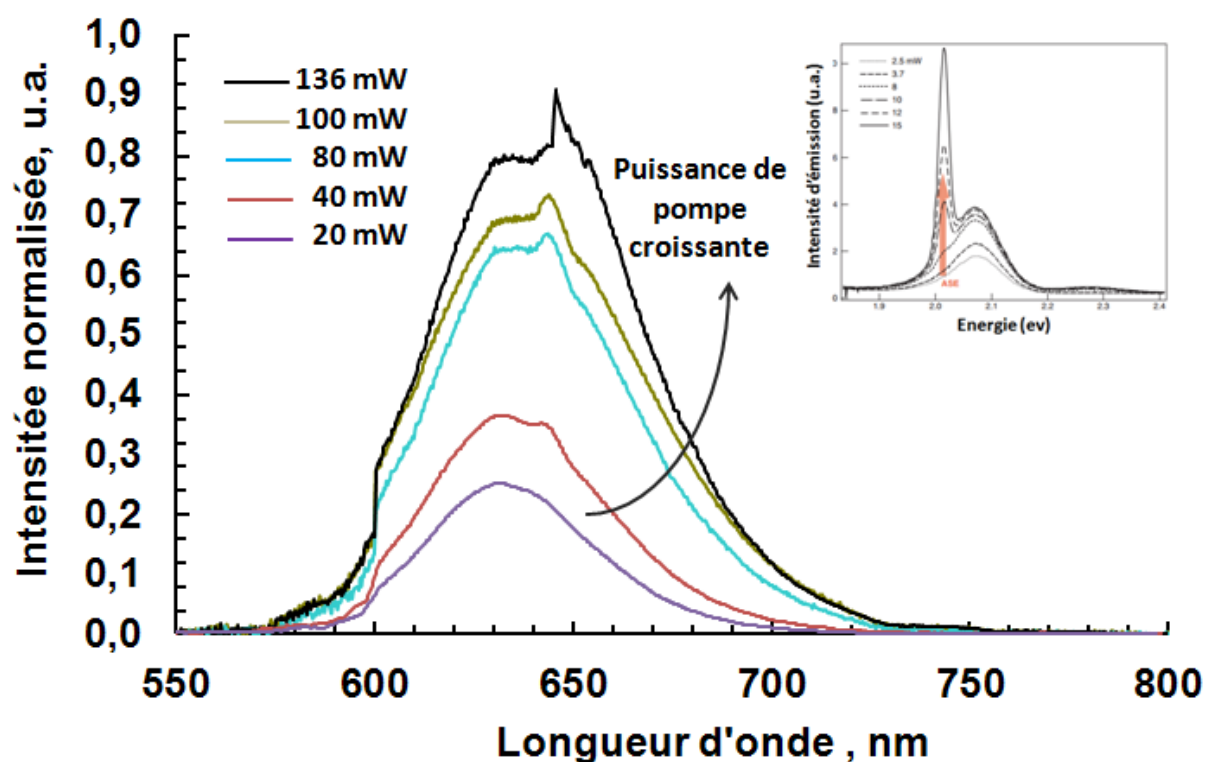


Figure 15 : Evolution de l'émission des nanoparticules dans une fibre de longueur 9 cm et de diamètre 15 μm , placée dans la cavité laser avec un miroir M3 de réflexion 60%. En insert : image de l'évolution typique de l'ASE en fonction de la puissance de pompe [8].

Avec l'augmentation de la puissance de la pompe, un pic d'émission spontané centré à 630 nm est obtenu. Quand l'intensité de la pompe dépasse les 40 mW, une déformation net du pic apparaît autour de 645 nm, correspondant au phénomène d'ASE. Puis cette déformation

devient plus prononcée en continuant à s'amplifier avec la puissance de pompe pour aboutir à un affinement spectral du pic. Cette évolution (en adéquation avec les résultats reportés dans la littérature [8]) peut être reliée à un comportement similaire lorsqu'on se situe dans un mode de fonctionnement proche du seuil laser. Malheureusement, pour des puissances supérieures à 150 mW, une ébullition du liquide est apparue rendant instable le système.

Dans ce contexte, afin d'optimiser la cavité, nous avons ensuite travaillé sur le miroir de sortie de la cavité pour augmenter les facteurs de surtension, comme l'étude théorique avait montré. Pour cela, le miroir de réflexion 60% a été remplacé par un miroir de réflexion 85%. Une étude sur la longueur de la fibre a alors été menée et les spectres obtenus sont résumés sur la figure suivante :

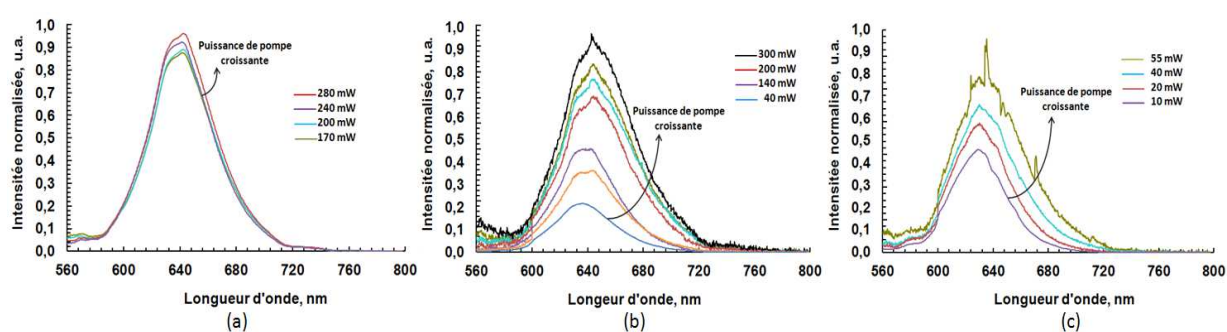


Figure 16 : Evolution de l'émission des nanoparticules dans une fibre de diamètre 15 µm placée dans la cavité laser avec un miroir M3 de réflexion 85%. La fibre est choisie de longueur variable (a) 9 cm, (b) 6 cm, (c) 4 cm.

Pour une longueur de fibre de 9 cm (figure 16(a)), on constate qu'avec l'augmentation de la puissance de pompe une émission de QDs est obtenue associée à la présence d'un pic d'ASE. Malgré des puissances d'entrée avoisinant les 300 mW, le niveau d'ASE reste faible du aux pertes du milieu. Pour améliorer les performances, et augmenter le rendement de la cavité on a donc cherché à réduire la longueur de la fibre. Pour cela, une longueur 6 cm puis de 4 cm ont été étudiées. Les spectres en sortie de la fibre montrent une évolution plus prononcée (figure 16(b)). En effet, quand l'intensité de la pompe dépasse 140 mW, un pic d'ASE commence à apparaître autour de 642 nm et continue à s'amplifier avec l'augmentation de la puissance de la pompe. Pour une valeur d'entrée de 300 mW, un pic au sommet de la bande d'amplification se distingue, pic assimilable à un début d'effet laser. Il est à noter qu'à ces puissances et ces faibles longueurs mises en jeu, le liquide devient instable et la fibre se détruit complètement après quelques minutes. Finalement lorsque la longueur de fibre est

réduite à 4 cm (figure 16(c)), on constate qu'à partir de quelques dizaines de mW seulement, une émission spontanée centrée à 628 nm est observable puis rapidement amplifiée à partir de 20 mW. Pour une valeur d'environ 55 mW, l'apparition d'une raie spectrale étroite à 634 nm est nette, signature de l'effet laser recherché. Ce résultat prometteur est à modéré compte tenu que le niveau de puissance extrait reste bien inférieur au mW.

Cette étude démontre donc pour la première fois la possibilité d'obtenir un effet laser avec une fibre dopée aux nanoparticules malgré les fortes pertes du milieu liquide impliquant le rôle important jouée par la longueur de la fibre. Les résultats expérimentaux obtenus sont cohérents avec les résultats des simulations, avec une différence notable sur les valeurs du seuil laser, qui sont bien plus élevées dans la pratique. Cette différence est principalement attribuée aux pertes de couplage de la pompe à l'entrée de la fibre. Des travaux complémentaires sont actuellement en cours ciblant les derniers résultats des calculs (cf. figure 29(a)) où des rendements supérieurs à 70 % associés à des longueurs optimales de 10 cm sont envisageables sous réserve de réduire la concentration des dots d'un ordre de grandeur.

V. Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre, une étude théorique a été menée sur des fibres optiques dopées aux QDs pour la réalisation d'un laser. Les deux types de dots synthétisés dans le chapitre 2 ont été traités.

Ainsi, les simulations d'une fibre dopée avec des PbSe-QDs de concentration de l'ordre de 10^{21} m^{-3} ont débuté et démontré un effet laser théorique. Les résultats sont satisfaisants avec des caractéristiques géométriques de la fibre en adéquation avec les conditions expérimentales (dictées par le chapitre précédent) et une pente d'efficacité laser de 80%, proche de la limite quantique. La cavité était constituée d'un jeu de miroirs 4%-99%. De plus, il a été montré que le niveau de concentration des QDs a une influence majeure et des plus sensible sur la longueur optimale de la fibre pouvant aller de 15 cm à quelques millimètres seulement. Cela est dû aux sections efficaces non conventionnelles d'absorption et d'émission des QDs, supérieures à celles des ions Ytterbium de cinq ordres de grandeur. Dans une configuration à fortes pertes (10 dB/m dans le cas des solvants classiques utilisés pour disperser les QDs), l'efficacité laser se trouve réduite autour de 67%, ce qui doit permettre néanmoins de mettre en évidence expérimentalement un système laser efficace si la concentration et le diamètre de cœur de la fibre sont judicieusement choisis. Le seuil laser de ce système est théoriquement trouvé autour de 30 mW, résultat prometteur dans le sens où cette valeur est compatible avec le point d'ébullition des milieux liquides. Les simulations d'une fibre à cœur liquide dopée aux CdSe/CdS-QDs avec une concentration de l'ordre de 10^{20} m^{-3} , ont montré une pente d'efficacité laser aussi performante de 75%. Des études supplémentaires sur l'effet de la concentration des dopants et les performances de la cavité, en utilisant des miroirs en sortie à réflectivité variable, ont été menées pour déterminer des longueurs de fibre réalisables expérimentalement associées à des rendements optimums. De la même façon que précédemment, cette étude a montré qu'avec un niveau de pertes réalistes de plusieurs dB/m, l'effet laser peut être conservé.

En se basant sur ces calculs, plusieurs cavités lasers ont été réalisées expérimentalement. Dans un premier temps, le dopage à base de PbSe-QDs a débuté mais dans ce cas, aucun effet laser n'a pu être obtenu. Ce résultat est attribué à une qualité de synthèse insuffisante ainsi qu'à la nature même de ces dots où la présence de recombinaisons non radiatives peut être particulièrement élevée. Ainsi pour réellement atteindre un système laser dans ce type de

fibres, il sera indispensable d'optimiser la qualité et la géométrie de ces nanoparticules. C'est pourquoi, l'utilisation de structures évoluées cœur/coquille a pris la suite. En utilisant des cavités à fort coefficient de surtension, un effet laser a alors pu être démontré pour la première fois en adéquation avec les calculs. Il est à noter que les pertes du milieu ont joué un rôle déterminant dans le choix de la longueur de la fibre qui a été limitée à quelques centimètres. Ce résultat récent et prometteur est en cours d'optimisation en se basant sur la dernière campagne de simulation. Enfin, il est à noter, qu'un travail au niveau de l'optimisation du milieu hôte apparaît nécessaire afin à la fois d'améliorer la stabilité et la tenue au flux tout en réduisant les pertes de propagation. Des premiers travaux en ce sens ont débuté et font l'objet du dernier chapitre.

VI. References Bibliographies

- [1] Stéphane HILAIRE, "conception, fabrication et caractérisation de fibres microstructurées dopés Erbium pour application aux amplificateurs optiques", Thèse de doctorat, Université de Limoges, n° 41 (2004).
- [2] Fabian Roeser, Cesar Jauregui, Jens Limpert, and Andreas Tünnermann, "94 W 980 nm high brightness Yb-doped fiber laser", Opt. Express 16, pp. 17310-17318 (2008).
- [3] M. Devautour, P. Roy, and S. Février, "3-D Modeling of Modal Competition in Fiber Laser: Application to HOM Suppression in Multi-Layered Fiber", CLEO/IQEC, paper JWA54 (2009).
- [4] M. Devautour, "Etude de fibres actives combinant large cœur et fort niveau de dopage pour l'émission, unimodale", Thèse de doctorat, Université de Limoges (2009).
- [5] Cheng Cheng, Hang Zhang, "Characteristics of bandwidth, gain and noise of a PbSe quantum dot-doped fiber amplifier", Optics Communications 277, pp. 372–378 (2007).
- [6] Gerlas N. van den Hoven, Jan A. van der Elsken, Albert Polman, Cor van Dam, Koos W. M. van Uffelen, and Meint K. Smit, "Absorption and emission cross sections of Er³⁺ in Al₂O₃ waveguides", Optical Society of America, No. 15 (1997).
- [7] C. A. Leatherdale, W. K. Woo, F. V. Mikulec, and M. G. Bawendi, "On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots", J. Phys. Chem. B, 106, pp. 7619-7622 (2002).
- [8] Victor I. Klimov, "Nanocrystal Quantum Dots: From fundamental photophysics to multicolor lasing", Los Alamos Science, 28, 214-220. (2003).

Chapitre IV: Solutions exotiques pour l'incorporation de quantum dots dans les fibres optiques

Les études menées sur les fibres optiques à cœur liquide ont montré des résultats prometteurs en terme de luminescence et de guidage optique mais ont aussi révélé la présence d'instabilités et d'atténuations importantes liées à l'utilisation des milieux liquides. Afin de s'affranchir de ces contraintes, nous allons dans ce chapitre chercher à mettre en œuvre d'autres solutions pour incorporer les QDs dans les fibres. Ces voies seront basées sur la synthèse de particules par traitement thermique de verres composites, le dépôt de couches dans les fibres creuses à cristal photonique ou encore le dopage de matériaux exotiques comme l'aérogel.

I. Fibres à cœur solide dopées aux PbS-QDs

Dans cette première partie, l'idée est de fabriquer une fibre avec des nanoparticules incorporées dans une matrice solide afin de les protéger contre les effets du milieu ambiant précédemment évoqués. Dans ce contexte, un verre borosilicaté contenant les précurseurs nécessaires à la formation de nanoparticules PbS a été synthétisé en collaboration avec le laboratoire POSTECH de Corée, leader dans le domaine de la fabrication de tels nanocristaux, puis étudié et étiré en fibre optique à Xlim.

I.1. Synthèse du verre borosilicaté incorporant les précurseurs nécessaire à la formation des PbS-QDs

La première étape consiste à fabriquer une préforme de verre composée de 50%SiO₂-25%Na₂O-10%BaO-5%Al₂O₃-8%ZnO-2%ZnS-0.8%PbO (% en mole) par le procédé du «melt and quench». La composition présentée est issue d'études antérieures menées au laboratoire POSTECH. Il est à noter la présence de plomb et de soufre, nécessaire au processus de nucléation pour former les nanoparticules PbS. Pour cela, ces matériaux sous forme de poudre ont été mélangés et fondus à 1350 °C pendant 30 minutes dans un creuset d'alumine sous atmosphère ambiante. Le mélange obtenu a ensuite été versé dans un moule en laiton pour former un barreau de verre de diamètre 1 cm et de longueur 12 cm (cf. figure 1), représentant la préforme. Le moule a été préchauffé à 300 °C pour éviter la formation de fissures dans cette préforme. Puis elle a ensuite été recuite à 350 °C pendant 3 heures pour réduire les contraintes thermiques [1] [2].

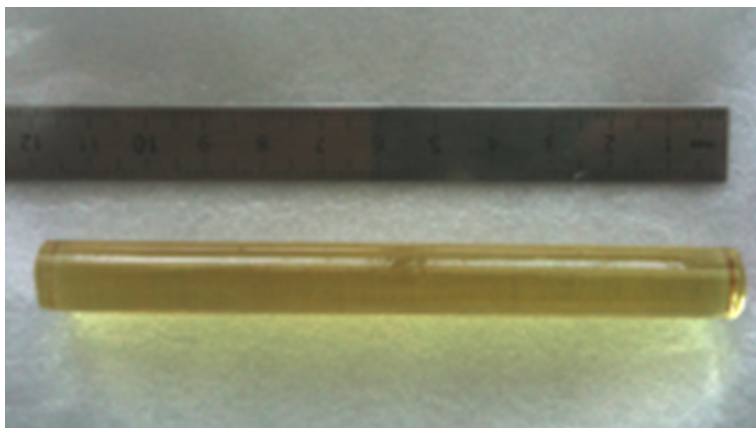


Figure 1 : Image de la préforme de verre d'une dizaine de cm de long, contenant les précurseurs nécessaire à la synthèse des PbS-QDs.

I.2. Traitement thermique et caractérisation de la préforme fabriquée

Dans une seconde phase, une partie de cette préforme a été découpée en morceaux de 3 mm d'épaisseur pour en étudier les propriétés d'absorption et si possible d'émission en fonction des conditions de traitement thermique. En effet, les processus de nucléation (équation 1) et de croissance des nanoparticules (équation 2) mis en jeu sont fortement dépendants des valeurs de température et des durées de traitement appliqué, comme l'indique les formules suivantes [3] :

$$a_{cr} = \frac{2\sigma T_0 v}{H(T_0 - T)} \quad \text{Equation 1}$$

où a_{cr} est le rayon critique du nucleus à la température de recuit, σ est le coefficient lié à la tension de surface, T est la température de recuit, T_0 est la température d'équilibre de la solution, v est le volume moyen spécifique des particules et H est l'enthalpie spécifique moyenne.

$$a = (2(C_0 - C_e)/(C_p - C_e))^{1/2} (D\tau)^{1/2} \quad \text{Equation 2}$$

où a est le rayon moyen des particules, τ est égal au temps de recuit, C_0 est la concentration initiale en phase semiconducteur, C_e est la concentration de l'équilibre à la température de recuit, C_p est la concentration de phase de la particule et $D = D_0 \exp(\delta E/kT)$ est le coefficient de diffusion.

Ainsi, les études ont débuté avec des températures comprises entre 300 °C et 600 °C pour des durées de traitement de plusieurs heures pouvant aller jusqu'à plusieurs jours. Ce choix a été motivé par une étude bibliographique ainsi que par les travaux antérieurs du laboratoire POSTECH. La figure 2 montre un exemple typique de résultat obtenu pour un échantillon chauffé à une température de 470 °C. Un changement net de la couleur de la pièce allant du jaune au brun jusqu'au noir est observé avec l'augmentation du temps de chauffage.



Figure 2 : Images d'une pièce issue de la préforme de 3 mm d'épaisseur, avant (0 heure) et après chauffage à 470 °C pour des durées de 24, 47 et 53 heures.

Ce changement de couleur est à relier directement à la formation des PbS-QDs dans le verre. En effet, sous l'impulsion de la température, la croissance des dots est progressivement augmentée, pour obtenir après 53 heures de chauffage un verre complètement absorbant, donc de couleur noire. Pour confirmer la formation de ces particules dans le verre, des mesures d'absorption ont été réalisées à différents intervalles du traitement thermique en suivant le montage expérimental décrit par la figure 3.

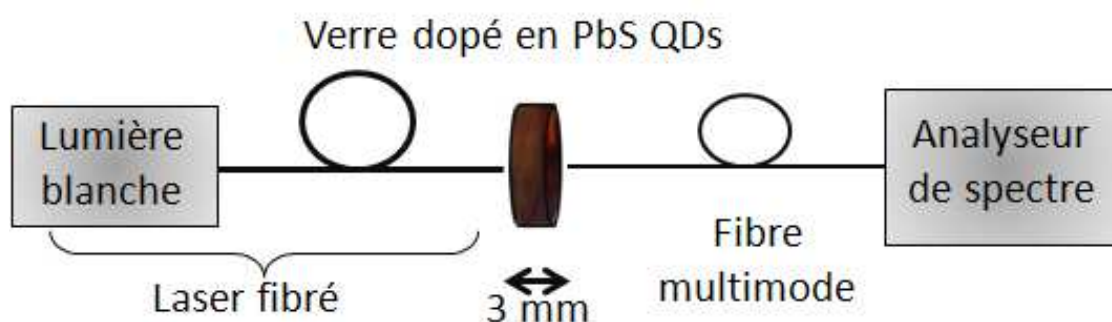


Figure 3 : Montage expérimental pour le pompage du verre dopé en PbS-QDs par une source de lumière blanche.

Ainsi, l'échantillon a été excité par une source de lumière blanche puis analysé en sortie en collectant la lumière par une fibre multimode pour déterminer le spectre d'absorption. Les résultats sont reportés sur la figure suivante :

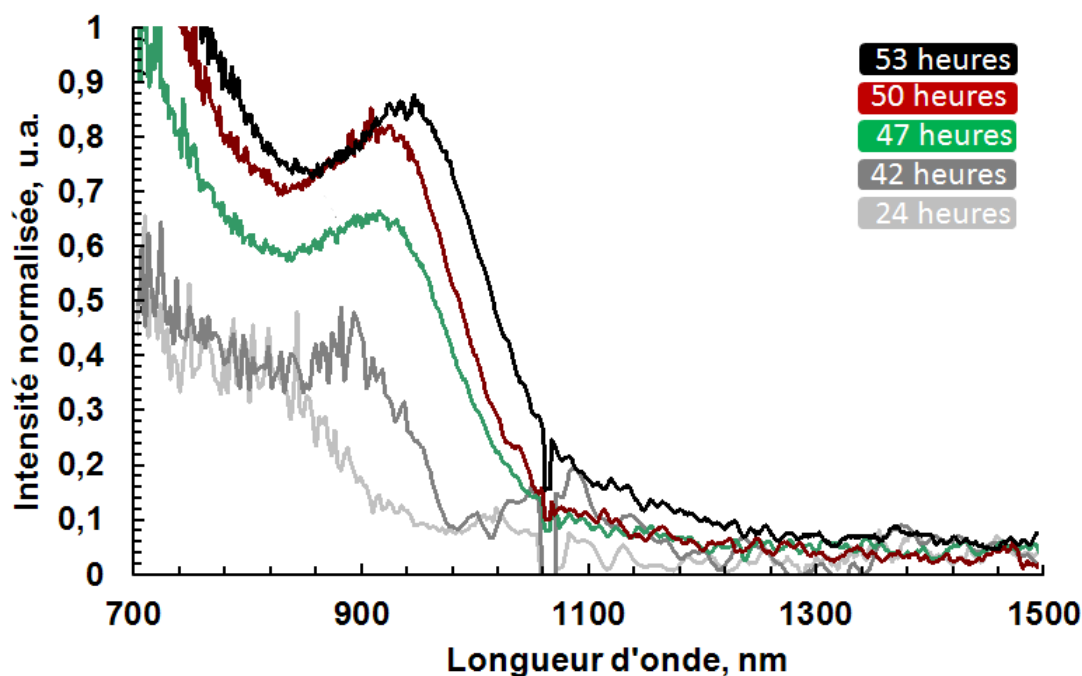


Figure 4 : Spectres d'absorption du verre dopé aux PbS mesurés à différents intervalles de temps pour un traitement thermique à 470 °C.

Les courbes montrent une absorption importante aux courtes longueurs d'onde du visible, qui est reliée directement aux propriétés des QDs comme attendu. En complément, après une durée minimale de 42 heures de chauffage, un pic excitonique apparaît avec un niveau qui augmente avec le temps du traitement thermique. Cette évolution est due à l'augmentation de la quantité des nanoparticules formée dans le verre. De plus, les spectres d'absorption se trouvent décalés vers les hautes longueurs d'onde, effet attribué à l'augmentation de taille des particules sous l'effet de la température.

Afin de poursuivre l'analyse de l'échantillon traité pendant 53 heures à 470 °C, une source laser continu émettant dans la région de forte absorption des dots (ici 532 nm) a été couplée afin d'exciter les nanoparticules formées. Le résultat est reporté sur la figure suivante :

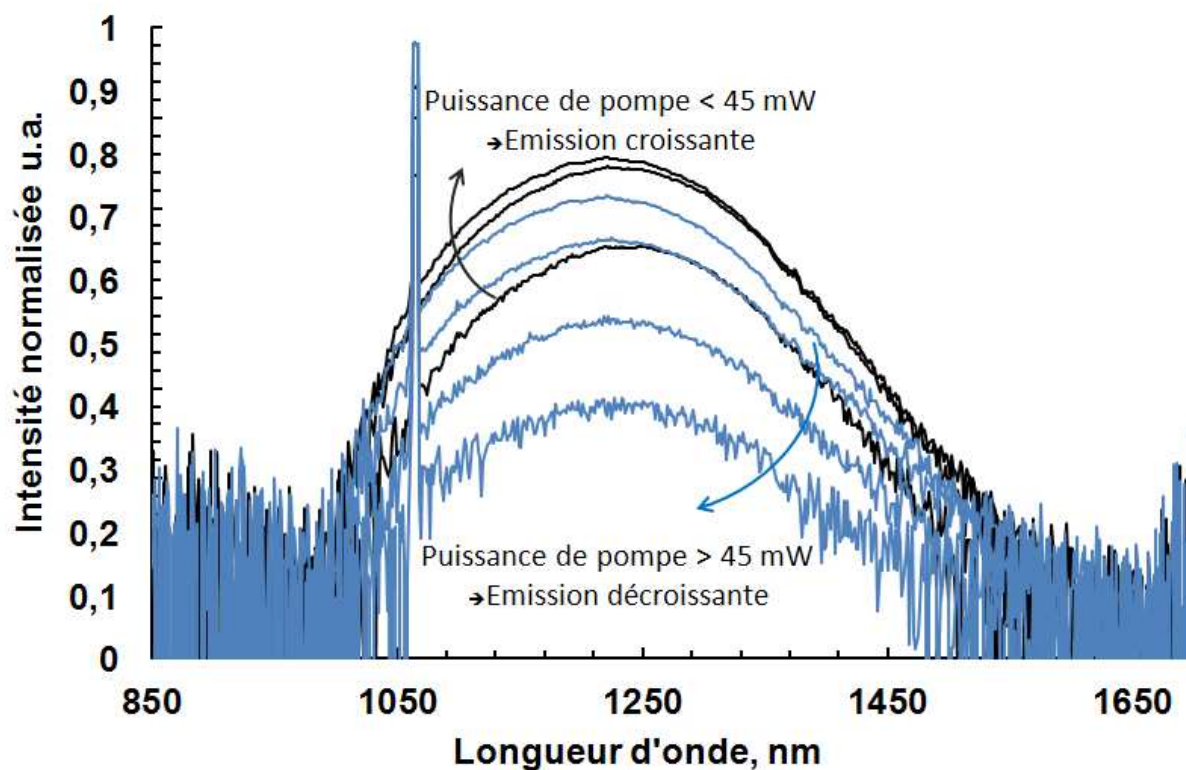


Figure 5 : Spectres d'émission mesurée d'un échantillon de verre dopé aux PbS-QDs, chauffé pendant 53 heures à une température de 470 °C, en fonction de la puissance de pompe.

Les spectres obtenus montrent une intensité croissante, avec la puissance de pompe jusqu'à une valeur de 45 mW. Cette émission correspond à la présence des dots au sein du verre, démontrant ainsi leur formation avec un niveau de qualité satisfaisante. Cependant, au-delà de cette puissance de pompe, l'émission commence à diminuer jusqu'à une extinction complète pour une valeur de 100 mW, diminution accompagnée d'un faible décalage du pic d'émission de 16 nm vers les basses longueurs d'onde. Ce comportement est un résultat direct de la dégradation des nanoparticules de PbS sous l'effet de la lumière. En effet, la dégradation commence par la destruction de la surface des particules, ce qui diminue leur taille et cause donc le décalage de leur émission vers les courtes longueurs d'onde. Puis, sous l'excitation continue à forte puissance, une destruction totale des particules est atteinte impliquant la disparition complète de leur émission.

I.3. Optimisation des effets de la température et du temps de chauffage

Pour améliorer la qualité des nanoparticules formées à l'intérieur du verre et par conséquent trouver les meilleures conditions pour leur formation, nous avons mené des études complémentaires sur la durée et la température du traitement thermique. Pour cela, plusieurs pièces du verre d'épaisseur 3 mm ont été traitées sur une gamme de température affinée qui varie entre 470 °C et 500 °C afin de précipiter les nanoparticules PbS. Les spectres d'absorption de chaque échantillon ont été mesurés de la même façon que précédemment à différents intervalles de temps (Figure 6).

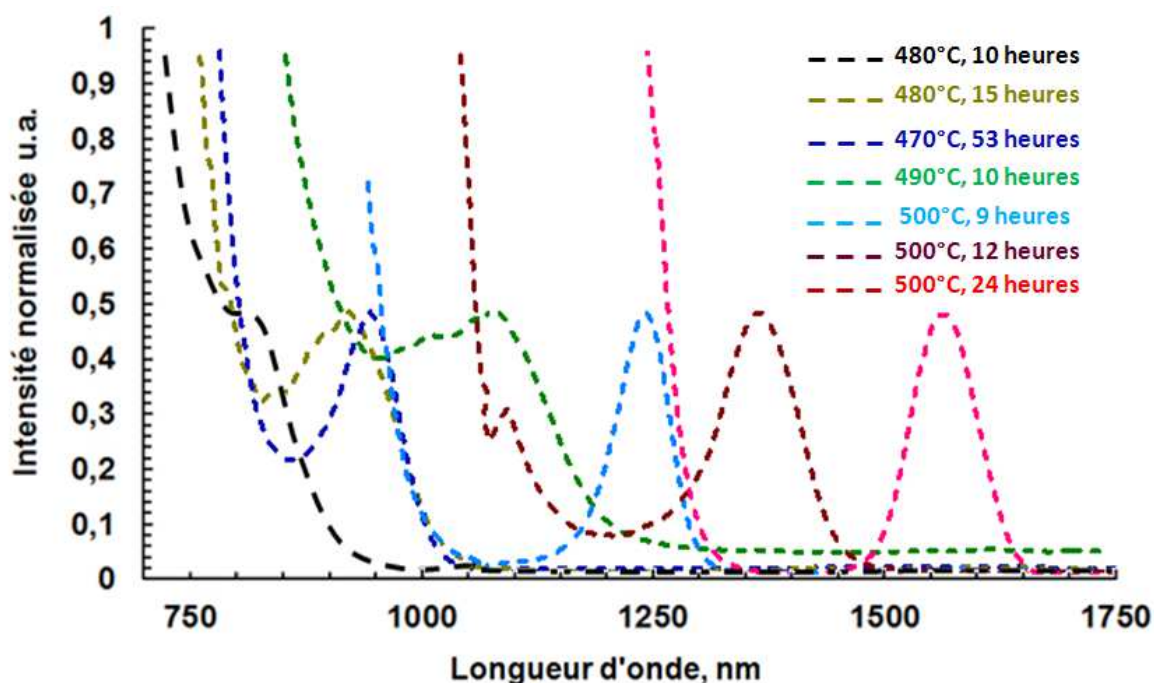


Figure 6 : Spectres d'absorption des échantillons du verre composite en fonction de la température et des durées de traitement.

Les résultats démontrent une nouvelle fois la présence très visible d'un pic excitonique et ce pour tous les échantillons traités. De plus, ce pic s'accompagne d'un décalage important vers les hautes longueurs d'onde avec l'augmentation de la température et du temps de chauffage. Cela, de la même façon que précédemment, est la conséquence de l'augmentation de la taille des particules confirmée par des mesures MET révélant une croissance de 3,3 nm à 7,2 nm sous l'effet des conditions de traitement.

Pour étudier la qualité des nanoparticules formées, le montage précédent a été réutilisé. Les spectres d'émission sont mesurés à l'aide d'un spectromètre et reportés sur la figure suivante :

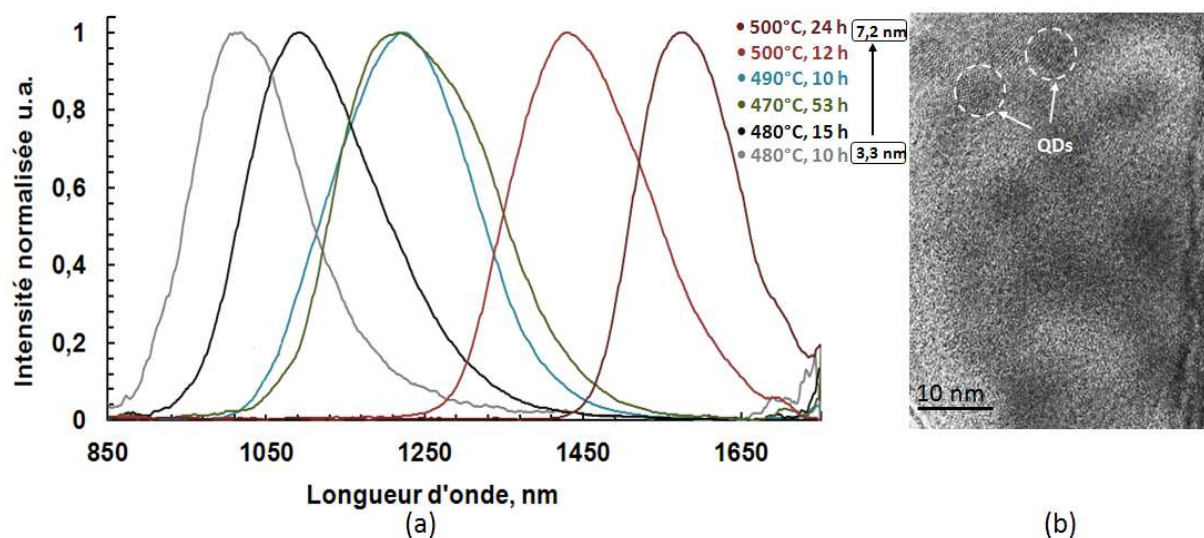


Figure 7 : (a) Spectres d'émission mesurés sur les échantillons du verre dopé aux PbS-QDs en fonction de la température et des durées de traitement; (b) image TEM révélant la formation des QDs dans le verre composite.

Les courbes confirment la présence des particules dans le verre. A noter qu'un fort changement sur la taille des dots est observé pour un changement relativement faible de la température. En effet, la taille des particules chauffées à 480 °C pendant ~10 heures a doublé en augmentant la température de seulement ~20 °C. Cette évolution ultra-sensible est due au processus de nucléation qui s'accélère avec l'augmentation de la température en produisant une large quantité de nucleus qui se regroupent entre eux pour former les nanoparticules. Cette étude dénote donc que la formation des particules dans le verre a été obtenue avec succès mais reste une opération délicate, notamment pour le contrôle de leur synthèse. Cela sera amplifié lors de l'étape de fibrage de la préforme où de plus des températures avoisinant les 1000 °C seront mises en jeu pour ramollir le verre, comme il va être décrit par la suite.

I.4. Traitement thermique et formation des particules à haute température

Des essais préliminaires ont montré que le fibrage de ce type du matériau est possible mais nécessite l'emploi de températures autour de 1000 °C. Par conséquent, pour savoir s'il reste possible de former mais surtout de conserver les particules dans le verre à de telles

températures, nous avons mené une étude complémentaire. La première idée a consisté simplement à reprendre les travaux précédents pour des températures supérieures en réduisant les durées pour compenser cette augmentation thermique. Ainsi, un échantillon a été chauffé à une température de 750 °C, avec des durées réduites de quelques heures à quelques minutes. Les mesures d'absorption correspondantes n'ont montré aucune présence de pic excitonique ni d'émission. Cela a été confirmé par les clichés MET où aucune formation de particules n'a pu être décelée. En effet, bien que l'utilisation de hautes températures doive favoriser le processus de nucléation qui génère les nucleus nécessaires à la formation des nanoparticules, ces valeurs de température sont trop élevées pour le processus de la cristallogénèse nécessaire pour initier leur croissance. Ce résultat était attendu suite à l'étude bibliographique et confirme que nos résultats précédents correspondent à l'état de l'art actuel du domaine.

Afin de contourner ce problème, une idée est de décomposer le traitement thermique à haute température en deux séquences :

- Première étape : formation des PbS-QDs aux températures optimisées précédemment [400 °C – 600 °C].
- Deuxième étape : chauffage aux hautes températures [700 °C – 1000 °C] pour des durées ultra courtes en adéquation avec l'étape de fibrage.

A titre d'exemple, nous avons traité un échantillon à une température de 550 °C pendant 10 minutes. Ce couple température/durée permet d'initier de façon optimum le processus de cristallisation pour aboutir à une formation de QDs de haute qualité, comme montré précédemment. Puis l'échantillon a été chauffé de nouveau mais cette fois-ci à 750 °C pendant 2 minutes seulement pour permettre une croissance contrôlable des nanoparticules. Le résultat de l'excitation de l'échantillon, avant et après la seconde opération de traitement, par une source laser émettant dans le vert est alors reporté sur la figure suivante :

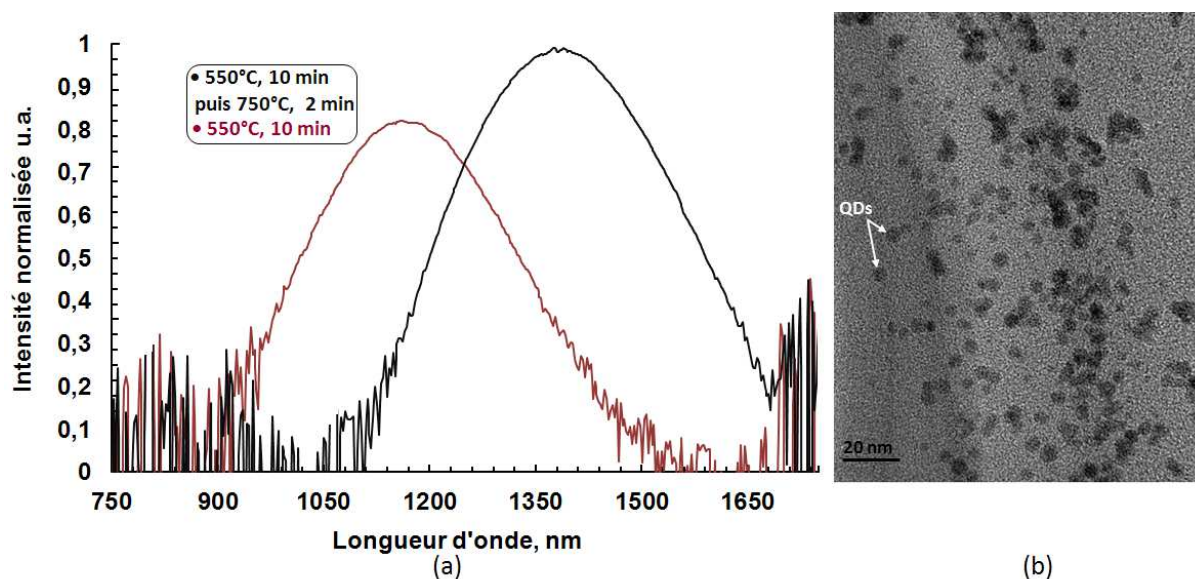


Figure 8 : Spectres d'émission d'un échantillon de 3 mm du verre composite chauffé à 550 °C durant 10 minutes, puis à 750 °C durant 2 minutes; (b) image TEM correspondant au processus double révélant la formation des QDs dans le verre.

Tout d'abord, après la première étape de traitement optimisée préalablement (550 °C pendant 10 minutes), le spectre mesuré révèle un pic d'émission centré à 1150 nm. Puis, après la seconde opération de recuit (750 °C durant 2 minutes), ce pic semble être maintenu pour la première fois malgré les hautes valeurs de températures mises en jeu. Il est à noter la présence d'un décalage fort vers 1370 nm, ce qui doit correspondre à une augmentation de la taille des particules estimée de 1 nm sous l'effet de la température. De façon plus surprenante, ce décalage est accompagné par une augmentation du niveau de l'émission, ce qui sous-entendrait une amélioration de la qualité des nanoparticules formées par ce double traitement. La forme des particules obtenue par les mesures TEM (figure 8 (b)) montre en effet une taille moins dispersée que les dots formés précédemment avec de faibles agglomérations entre les particules, ce qui résulte de la bonne qualité des QDs synthétisés.

Pour étudier plus en détail ces caractéristiques et le comportement des dots sous un flux lumineux important, l'échantillon a ensuite été pompé par le même laser jusqu'à des puissances de 600 mW. Les spectres obtenus sont montrés sur la figure suivante :

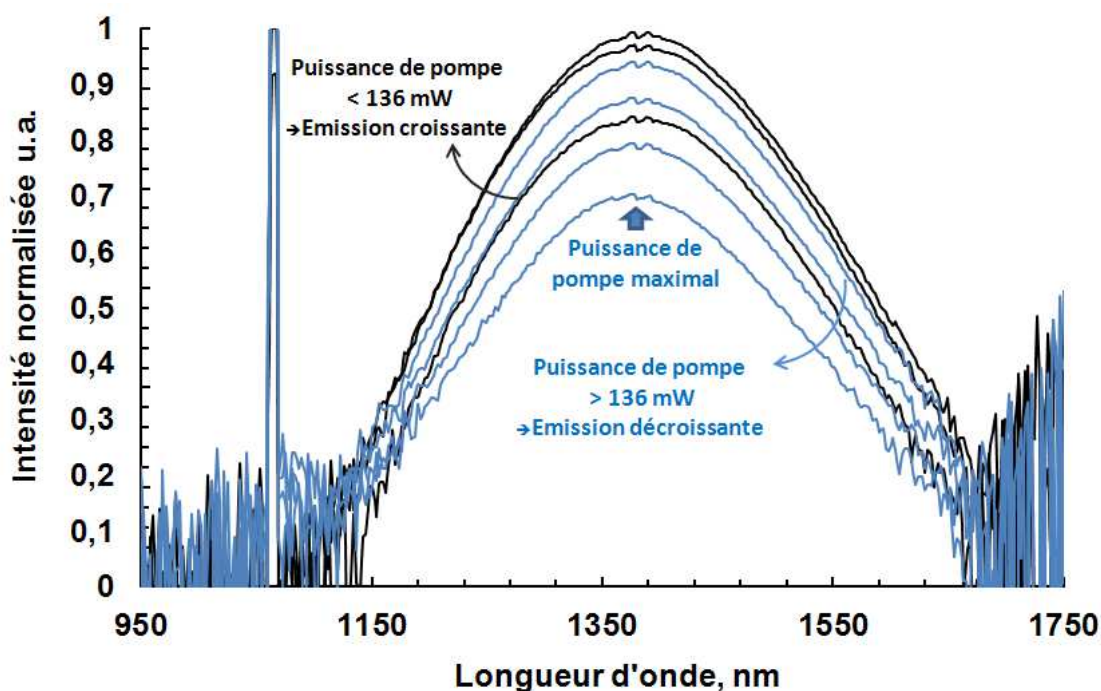


Figure 9 : Spectres d'émission mesuré sur un échantillon traité pendant 10 minutes à 550 °C puis pendant 2 minutes à 750 °C, en fonction de la puissance de pompe.

Les résultats montrent que l'intensité de l'émission augmente lorsque la puissance de pompe croît jusqu'à 136 mW, pour atteindre un niveau d'émission maximal. Ce niveau est plus élevé que l'émission obtenue avec le même échantillon ayant subi uniquement le premier traitement. Ensuite, pour des puissances supérieures jusqu'à 600 mW, l'émission commence à diminuer mais cette fois-ci dans des proportions faibles. De plus, le maximum d'émission reste centré à 1370 nm, ce qui reflète une excellente stabilité au photo-blanchissement et une absence de dégradation malgré les puissances mises en jeu. Ce résultat est à notre connaissance une première dans le domaine.

Compte tenu de ces avancées prometteuses, un second échantillon a été traité de la même manière, à 550 °C pendant 10 minutes lors de l'étape primaire puis chauffé à 1000 °C dans le but de tester ses performances pour des conditions se rapprochant à celles du fibrage d'une telle préforme. La durée optimale trouvée est de 45 secondes seulement. Les spectres d'absorption et d'émission mesurés sont reportés sur la figure suivante :

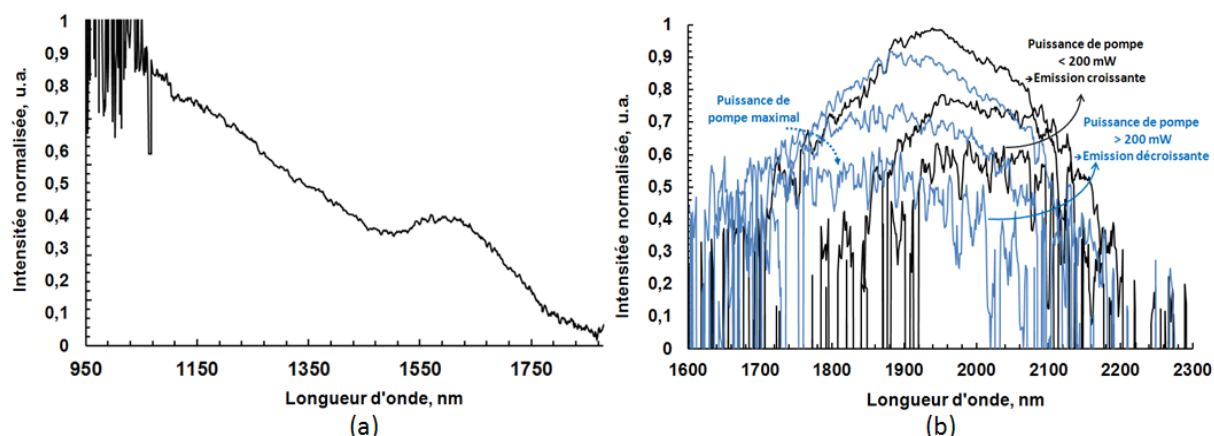


Figure 10 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (b) mesurés sur un échantillon traité pendant 10 minutes à 550 °C puis pendant 45 secondes à 1000 °C.

La courbe d'absorption (figure 10(a)) révèle une atténuation typique de la présence des dots. En complément, un pic d'excitation relativement bien formé apparaît autour de 1600 nm qui confirme la formation des nanoparticules de taille relativement importante (~7 nm). Le spectre d'émission correspondant (figure 10(b)) démontre l'existence d'une émission centrée à 1950 nm mais dans des proportions relativement faibles. Cette intensité augmente avec la puissance de pompe jusqu'à 200 mW, pour atteindre son niveau maximal puis ensuite commence à diminuer. Comme lors des traitements non optimum, la diminution du niveau d'émission est suivie par un décalage du pic vers les basses longueurs d'onde, ce qui est à relier à une détérioration des nanoparticules. Comme attendu, l'augmentation de la température à des valeurs critiques de 1000 °C diminue la qualité des nanoparticules formées mais reste cependant viable sous réserve de suivre ce procédé à deux étapes. Ce résultat des plus prometteurs étant validé, les essais de fibrage ont pu débuter. Cependant, au regard de ces tendances, on comprend vite que le temps de passage de la préforme dans le four de la tour sera des plus critiques et devra être contrôlé avec précision.

I.5. Essais de fibrage du verre composite dopé aux PbS-QDs

En se basant sur les résultats obtenus précédemment, nous avons donc débuté la fabrication de fibres optiques à cœur solide contenant des nanoparticules PbS. La formation et conservation de ces nanoparticules dans la fibre nécessitent une optimisation importante du processus de fibrage. En particulier, elle nécessite un ajustement précis de la température du four et du temps passé par la préforme dans ce dernier, afin de contrôler la taille et la qualité des particules formées. Là encore, plusieurs tentatives ont été nécessaires. Le premier essai a consisté à chauffer le matériau composite en augmentant la température du four jusqu'à 550

°C stabilisée durant 10 minutes (couple optimum déterminé précédemment) afin de former les nanoparticules, puis atteindre le plus rapidement possible 1050 °C pour ramollir le verre afin de débiter l'opération de fibrage. Ensuite la fibre est étirée à une vitesse importante (40 mm/min) afin de limiter le temps passé dans le four. Plusieurs mètres de fibres avec différents diamètres externes de 100 à 500 μm ont été réalisés avec succès, comme le résume la figure 11(c).

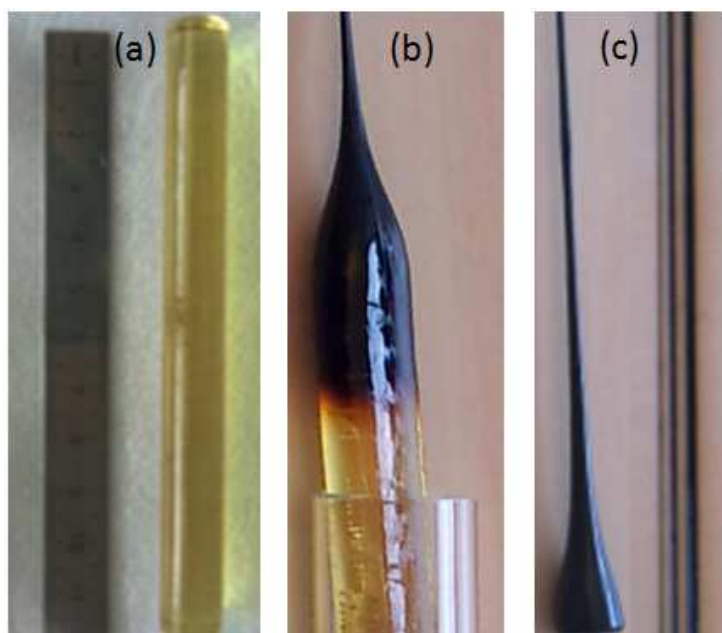


Figure 11 : Image de la préforme, (a) avant et (b) après l'opération de fibrage; (c) photo de la goutte correspond au départ du fibrage et des fibres résultantes de diamètres externes différents.

Les figures 11(a) et (b) montrent elles la préforme avant et après l'opération de fibrage. Il est à noter une transformation de la couleur de la préforme en noir après le passage dans le four, couleur caractéristique de la formation des nanoparticules. Les mesures EDAX ont confirmé la présence d'atomes de Pb et la conservation des atomes S. Pour exciter les nanoparticules, une longueur de fibre de 1 cm a été utilisée. La fibre testée est choisie très courte à cause des pertes de guidage élevées. Les spectres obtenus révèlent une signature d'émission des QDs dans l'infrarouge, comme indiqué sur la figure suivante :

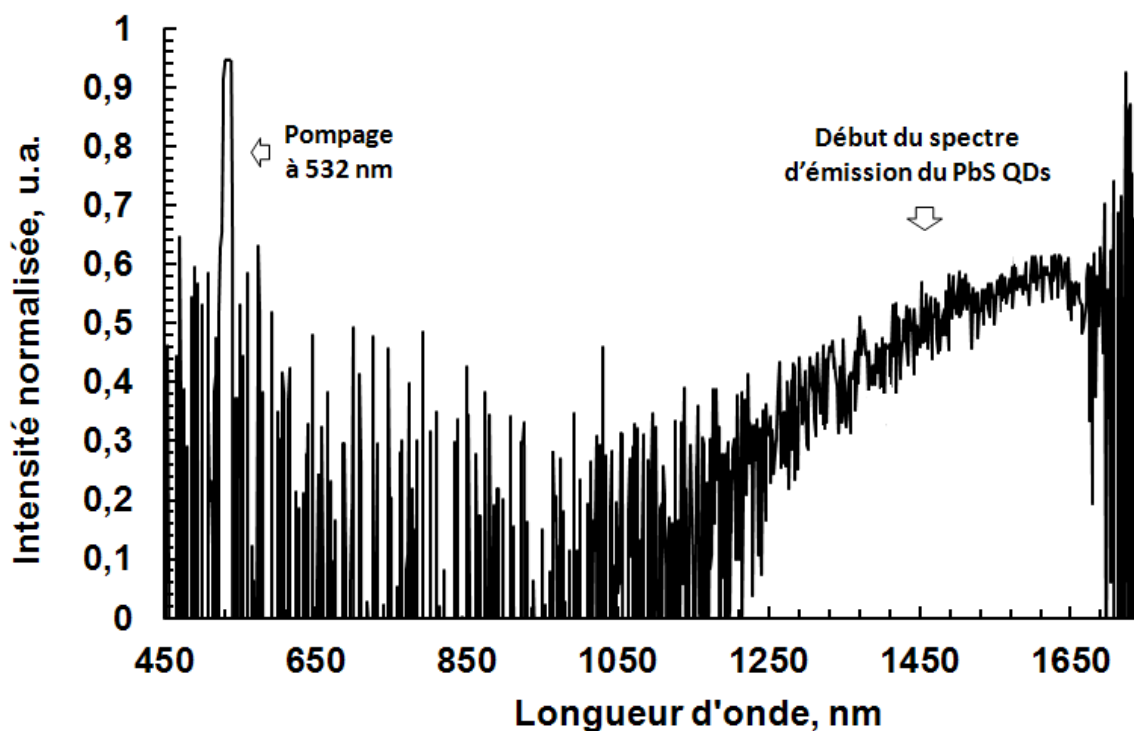


Figure 12 : Spectres d'émissions enregistrés à la sortie d'une fibre de verre dopée en PbS-QDs pompée à 532 nm.

Cependant, l'émission présente un spectre relativement large (de 1250 nm à 1700 nm, longueur d'onde haute limitée par le système de détection) avec un maximum estimé autour de 2 μm . Ce résultat est la conséquence d'une forte dispersion de taille des particules formées sous l'effet des températures élevées mises en jeu et du temps passé dans le four, difficile à maîtriser.

Pour optimiser la formation des nanoparticules et aller réellement vers la réalisation d'une fibre, une nouvelle préforme a été fabriquée incorporant cette fois-ci une gaine en verre en borosilicate (figure 13). Le choix de ce matériau est motivé par ses propriétés de température de fibrage proche de ceux du verre composite. Dans ce contexte, un tube de verre borosilicate, de diamètre interne de 3 mm et de diamètre externe de 12 mm, est utilisé pour constituer la gaine de la fibre. Il est à noter qu'un barreau de verre borosilicate de longueur 21 cm est tout d'abord inséré dans la préforme : cette zone sera utilisée pour former « la goutte » qui correspond au départ du fibrage, ce qui protégera le verre composite d'une exposition à haute température (1200 °C) pendant le temps de formation de la goutte (~10 minutes). De plus, cela permettra de stabiliser et d'optimiser les paramètres de fibrage avant d'atteindre la zone critique constituée par le barreau du verre composite de longueur 1 cm. Afin de suivre notre

idée d'un traitement à deux séquences, l'échantillon a été préchauffé dans un four annexe à la tour (à 550 °C pendant 10 minutes) pour optimiser la formation des nanoparticules. Comme précédemment, pour assurer que ce verre dopé ne soit pas exposé aux températures élevées sur un temps trop important et donc se rapprocher des conditions présentées par la figure 10, nous avons augmenté la vitesse de descente de la préforme du fibrage jusqu'à des valeurs de 60 mm/min.

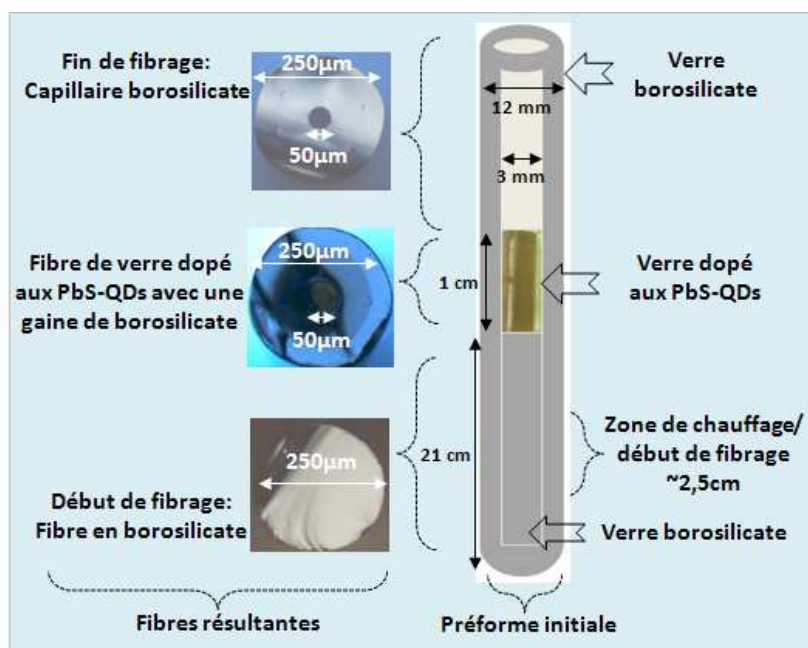


Figure 13 : Représentation de l'assemblage des différents matériaux constituant la préforme ainsi que l'évolution structurelle des fibres obtenues en fonction des zones.

Une fois les fibres obtenues, une première mesure a permis de vérifier leur guidage et plus particulièrement les spectres d'absorption en injectant une source de lumière blanche dans le cœur de la fibre via un objectif x20. La sortie de la fibre est elle couplée avec une fibre multimode pour mesurer la puissance et enregistrer les spectres. La figure 14(a) montre une absorption importante aux longueurs d'onde du visible confirmant la présence des PbS-QDs dans le cœur de la fibre. Le profil du mode guidé enregistré en sortie de fibre (figure 14(a) en insert) montre la propagation de la lumière dans le cœur de la fibre avec un comportement multimode comme attendu du fait de l'indice de réfraction élevé et de la large taille du cœur.

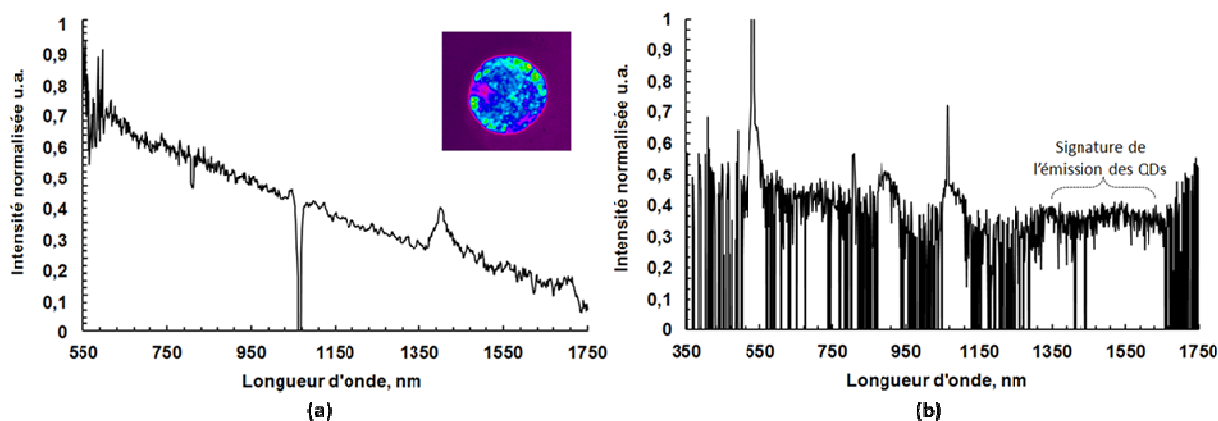


Figure 14 : (a) Spectre d'absorption mesuré sur un tronçon d'un mètre de la fibre dopée en PbS-QDs fabriquée. En insert : Champ proche enregistré à la sortie de la fibre; (b) Spectres d'émission enregistrés à la sortie d'un tronçon de 40 cm de fibre dopée en PbS-QDs pompée à 532 nm.

Puis, pour exciter les nanoparticules, un tronçon d'une longueur de 40 cm a été pompé. En sortie de fibre, les courbes révèlent la présence d'une émission centrée à 1500 nm sur plus de 300 nm, comme l'indique la figure 14(b). Deux pics supplémentaires à 880 nm et 1070 nm sont présents mais sont à relier aux résonnances du verre borosilicate. Par conséquent, cette mesure confirme tout d'abord la présence des nanoparticules dans la fibre, mais aussi leur formation avec une taille moins disparate que précédemment, ce qui indique une meilleure possibilité de contrôler la taille des nanoparticules en jouant sur la vitesse de descente et la géométrie de la préforme. De plus, les pertes de guidage de ces fibres ainsi fabriquées ont diminué largement par comparaison avec l'utilisation de liquide pour arriver à des valeurs inférieures au dB/m. Néanmoins, le niveau de l'émission des dots dans cette configuration reste encore insuffisant. Par conséquent, malgré ce résultat encourageant, la fabrication d'un dispositif actif basé sur ce type de fibre nécessite encore beaucoup d'optimisation que ce soit au niveau du contrôle de la fabrication des particules mais aussi au niveau de la composition du matériau. Dans cet objectif, un travail sur l'augmentation des concentrations en dopant lors de l'élaboration du verre est programmé avec nos partenaires coréens.

II. Solutions annexes proposées

Dans cette dernière partie, nous proposons d'incorporer les nanoparticules colloïdales synthétisées durant le second chapitre par de nouvelles approches. Le but recherché est d'évaluer les potentialités offertes par des solutions alternatives pour obtenir des guides

optiques performants pour le contrôle des nanoparticules. A ce titre, les récentes démonstrations du guidage de la lumière dans l'air par la technologie des fibres microstructurées est une voie à étudier. Dans ce contexte, le dépôt de nanoparticules sous forme de couches ou encore le dopage d'un aérogel (milieu ultra poreux) ont été engagés pour être ensuite introduites dans le cœur d'air de ces fibres creuses. A plus long terme, cette incorporation de nanoparticules permettra de franchir une nouvelle étape pour réellement fonctionnaliser des fibres microstructurées.

II.1. Dépôt de couches de nanoparticules

Dans ce contexte, une première approche est de déposer des nanoparticules à l'intérieur du cœur d'air des fibres à cristal photonique. Afin de guider notre choix sur le type de particules à utiliser, une étude préliminaire s'est portée sur des fibres creuses simplifiées ou fibres capillaires.

II.1.1. Dépôt de couches de nanoparticules PbSe dans le cœur creux de fibres capillaires

Pour cela, une fibre capillaire de longueur 20 cm présentant un cœur d'air de 25 μm de diamètre a été utilisée. Le procédé de remplissage est relativement simple et consiste à mettre sous pression la fibre à l'aide d'un pousse seringue. Le liquide choisi est une solution de toluène où des particules PbSe-QDs de taille 3 nm sont suspendues avec une concentration de 28 $\mu\text{mol/l}$. Une fois cette opération réalisée, la fibre est alors placée dans une étuve pendant une durée relativement longue pouvant aller jusqu'à plusieurs jours à une température de 80 °C pour évaporer le solvant. Des mesures d'émission sont réalisées à différents intervalles de temps durant la phase de séchage pour évaluer l'évolution des nanoparticules au sein du cœur de la fibre. Les spectres enregistrés sont reportés sur la figure suivante :

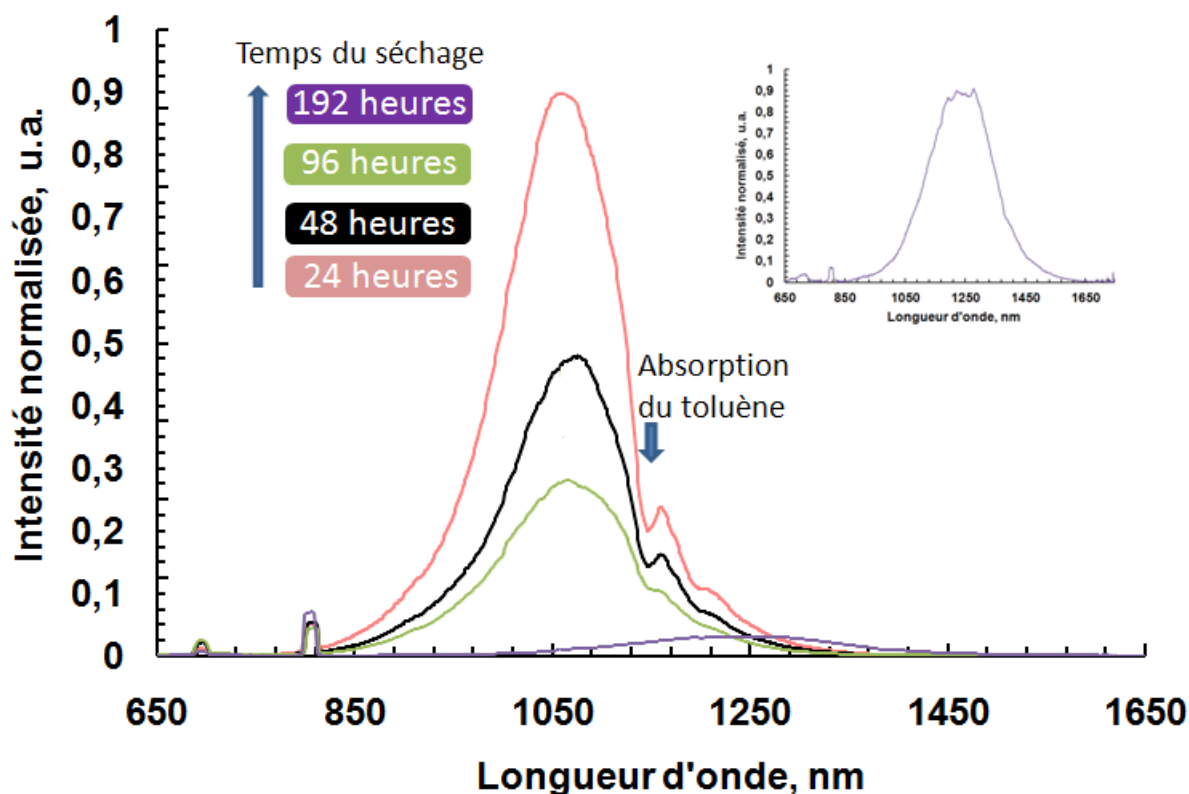


Figure 15 : Evolution des spectres d'émission enregistrés à la sortie de 20 cm de fibre en fonction du temps de traitement. En insert : zoom du spectre enregistré après 192 heures du séchage.

Les courbes montrent un pic d'atténuation localisé à 1160 nm dû à la présence du toluène. Après une durée de traitement supérieure à 96 heures, cette absorption diminue fortement, correspondant à une évaporation quasi totale du solvant comme souhaité. Il est à noter que durant cette phase, la position spectrale du maximum d'émission reste fixe, indiquant une conservation de l'intégrité des particules. Néanmoins, pour des durées supérieures, des changements importants apparaissent. Ainsi, pour l'exemple d'un traitement de 192 heures, le spectre enregistré montre un large décalage (170 nm) du pic d'émission vers les hautes longueurs d'onde. Ce changement est causé par l'agglomération des particules sur elles-mêmes, augmentant par conséquent leur taille. On note aussi que le niveau de l'émission diminue largement (différence de 15 dB) ce qui dénote d'une détérioration de la qualité des nanoparticules et de leur efficacité quantique. La largeur à mi-hauteur du pic d'émission (~ 250 nm) a doublé, confirmant la présence d'une répartition aléatoire des tailles des particules après agglomération. Par conséquent, une première conclusion de cette étude révèle qu'en absence de toluène, ces nanoparticules à structure cœur uniquement sont détruites sous l'action du flux optique par le phénomène d'oxydation.

II.1.2. Dépôt de couches de nanoparticules à structure cœur/coquille dans le cœur creux de fibres capillaires

Suite aux résultats obtenus, une étude similaire basée sur le même protocole a été menée mais cette fois-ci sur des dots enrobés d'une coquille, les CdSe/CdS. De la même façon que précédemment, des mesures ont été faites à différents intervalles de temps durant l'étape de traitement et les spectres obtenus sont reportés sur la figure 16.

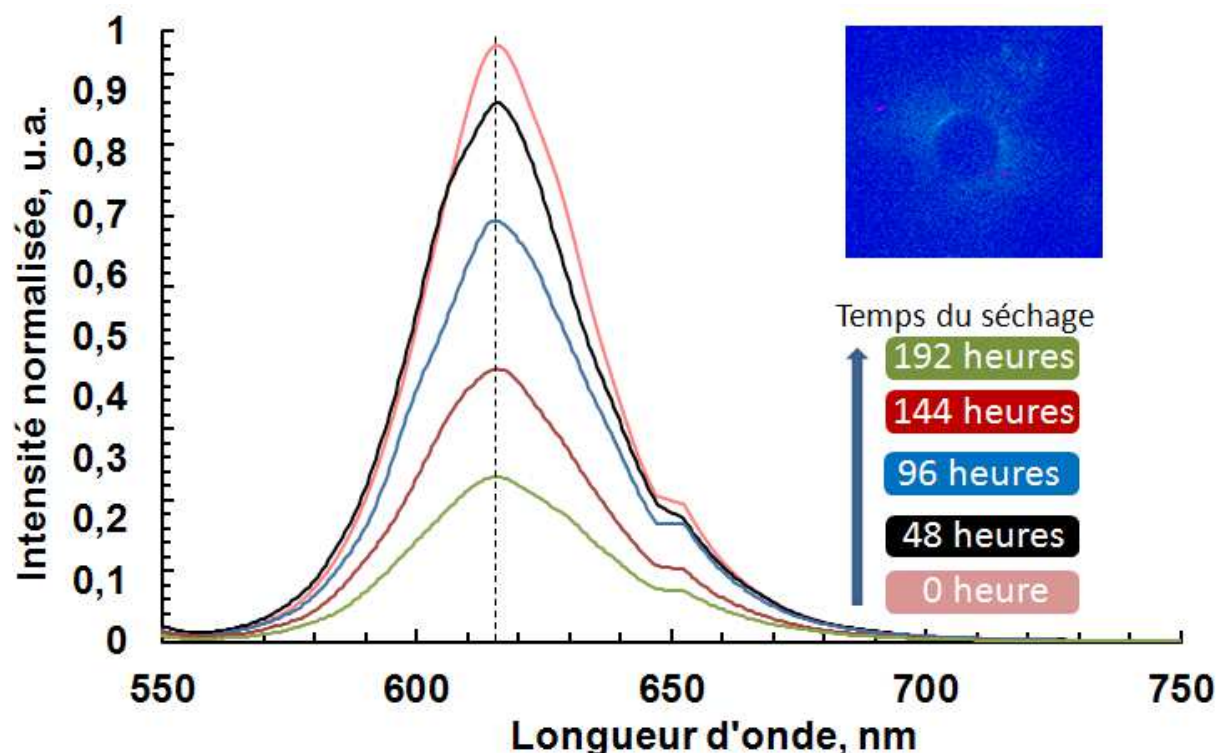


Figure 16 : Evolution des spectres d'émission enregistés à la sortie de 20 cm de fibre en fonction du temps de traitement. En insert : champ proche mesuré à la sortie de la fibre.

Dans cette configuration, les mesures montrent une émission centrée aux longueurs d'onde du visible (616 nm) dictées par les propriétés de dots utilisés. De plus, pour des durées de traitement similaire au cas des PbSe-QDs, aucune modification spectrale n'apparaît, indiquant l'absence d'agglomération des nanoparticules au cours du chauffage. La conservation de leur taille est attribuée à la présence de la couche de CdS qui sépare les particules en absence du solvant et qui les protège d'une oxydation provoquée par le pompage optique. Cependant, une diminution de l'intensité de luminescence est à noter au cours du temps, causée par l'évaporation du liquide qui réduit le nombre des particules déposées. Enfin, le profil du mode

guidé enregistré en sortie de fibre (figure 16 en insert) confirme que l'émission des QDs est guidée dans un anneau qui entoure le cœur de la fibre.

II.1.3. Dépôt de couches de CdSe/CdS-QDs dans les fibres microstructurées à cœur creux

Une fibre microstructurée air-silice à cœur creux a été utilisée pour réaliser des dépôts de couches de QDs sur les parois du cœur. Le cristal photonique est constitué de motifs en étoile de David entrelacés (nommé Kagomé-lattice) tandis que le cœur creux est obtenu en omettant sept cellules. Les grandeurs caractéristiques sont le diamètre du cœur et l'épaisseur t des régions en silice. Dans l'exemple montré sur la figure 17(a), le diamètre du cœur d'air approche $75 \mu\text{m}$, l'épaisseur des ponts de silice est de 380 nm et la longueur de la fibre est de 80 cm .

Le principe de guidage de cette fibre est basé sur le mécanisme dit du « inhibited coupling » soit de façon simpliste, un jeu de couplages à contrôler avec les modes de la structuration Kagomé [4]. De plus, les caractéristiques de propagation sont fortement influencées par l'épaisseur t du pont de silice qui entoure le cœur d'air (figure 17(a)). A l'image d'un résonateur Fabry-Perot, les fréquences résonantes (donc non transmises) peuvent être aisément prédites par l'équation suivante [5] :

$$\lambda_{c,m} = \frac{2 \cdot t}{m} \sqrt{n^2 - 1} \quad \text{Equation 3}$$

où m est l'ordre de résonance, t l'épaisseur de la couche entourant le cœur d'air et n l'indice de réfraction de la silice.

Par conséquent, l'énergie est transmise entre ces λ_c dans le cœur d'air. Cette propriété va nous permettre de déterminer l'impact du dépôt des dots. En effet, le résultat de simulations reporté sur la figure 17(b) montre que le dépôt de 30 nm de telles particules doit se traduire par un décalage des bandes de transmission de 63 nm vers les hautes longueurs d'onde. Cela revient à un décalage théorique de 21 nm pour le dépôt d'une couche unique de CdSe/CdS (diamètre des particules de 10 nm). Il est à noter que l'impact de la forte valeur de l'indice de réfraction des particules est elle trouvée faible (1 à 5 nm de décalage supplémentaire selon l'indice de réfraction moyen introduit).

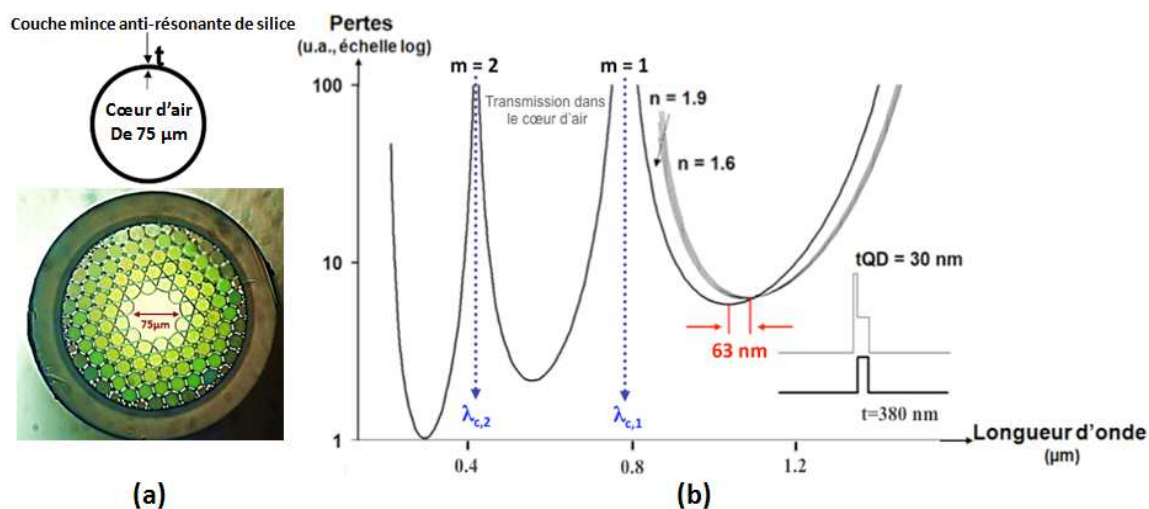


Figure 17 : (a) Image optique de la fibre microstructurée à cœur d'air utilisée; (b) Modèle théorique du guidage dans la fibre à cœur creux déterminant la position des bandes de transmission en fonction des propriétés de la couche anti-résonante entourant le cœur d'air.

Dans un second temps, des couches minces de QDs ont été incorporées dans la fibre Kagomé par l'injection du liquide précédent (toluène-CdSe/CdS). Cependant, pour s'assurer que le liquide remplit uniquement dans le cœur central sans pénétrer les trous périphériques, l'extrémité d'entrée de la fibre a subi un post traitement avec pour but de collapser les trous de la gaine périphérique et laisser seulement le cœur d'air ouvert. Cette opération est réalisée à l'aide d'une soudeuse (Vytran GPX-3000) qui vient chauffer ponctuellement la fibre sur une longueur de ~ 1 mm. L'optimisation du temps (quelques secondes) et de la température du traitement autour des 2000 °C permet d'aboutir au résultat suivant :

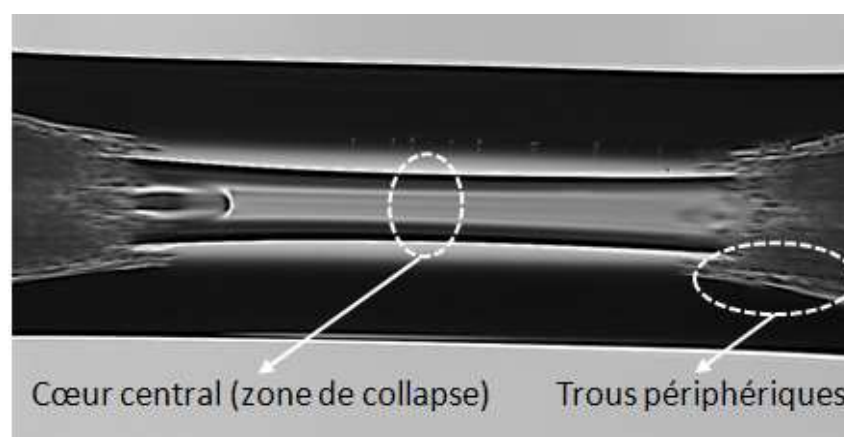


Figure 18 : Coupe longitudinale de la fibre microstructurée après le collapse des trous périphériques.

La fibre est ensuite clivée dans la zone de collapse où seul le cœur d'air est resté intact. Ce canal est alors rempli par la solution dopée de concentration 10 $\mu\text{mol/l}$ à l'aide d'un pousse seringue puis aspiré comme indiqué par la procédure décrite en figure 19. Le résultat est le dépôt d'une fine couche de toluène-CdSe/CdS attachée à la paroi interne du cœur. Le tronçon de fibre est finalement séché à une température de 80 °C pendant 4 jours pour évaporer complètement le solvant.

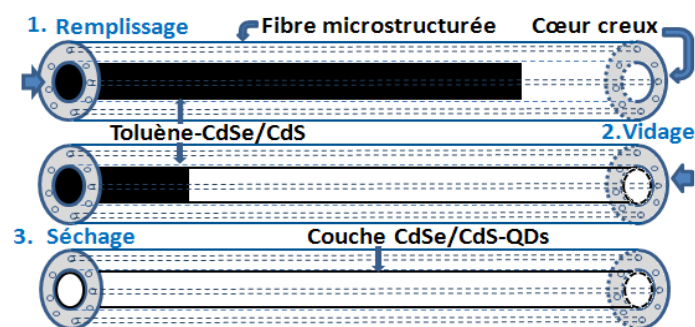


Figure 19 : Représentation schématique de la technique de dépôt de couche de QDs appliquée dans les fibres creuses microstructurées.

Il est à noter que cette opération pourrait être répétée plusieurs fois pour empiler plusieurs couches de QDs (non présenté dans le manuscrit). La fibre est alors excitée par une source de lumière blanche et les spectres de transmission mesurés sont reportés en figure 20.

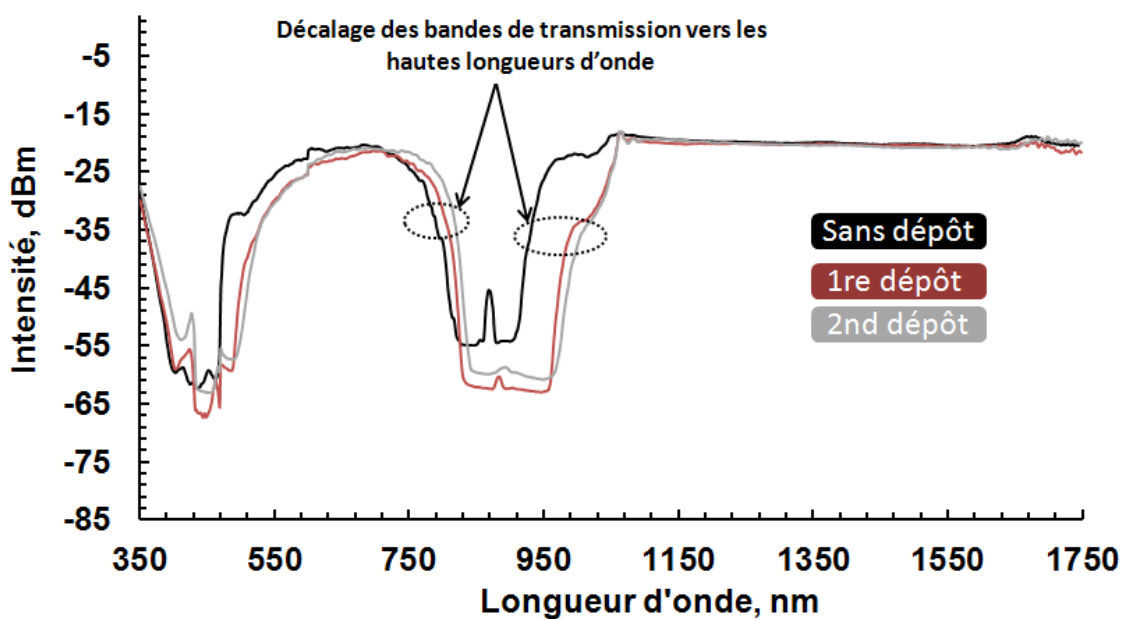


Figure 20 : Spectres de transmission enregistrés à la sortie de la fibre microstructurée avant et après le dépôt de couche de nanoparticules.

Les courbes présentent un décalage des bandes de transmission de ~ 25 nm vers les hautes longueurs d'onde après la couche déposée (courbe rouge, figure 20) ce qui correspondrait d'après l'équation 3 à un élargissement de ~ 12 nm de l'épaisseur t du pont de silice entourant le cœur creux de la fibre microstructurée. Ces résultats sont en accord avec les simulations démontrant qu'on a pu déposer une mono-couche de particules tout au long de la fibre. Afin d'obtenir une couche plus épaisse, un second tronçon de fibre a été traité en augmentant la concentration des particules dans le liquide de $10 \mu\text{mol/l}$ à $20 \mu\text{mol/l}$. Comme attendu, le décalage des fenêtres de transmission a quasiment doublé (courbe grise, figure 20).

Finalement, le tronçon a été pompé à 532 nm afin d'exciter les nanoparticules. Un résultat typique est montré sur la figure suivante :

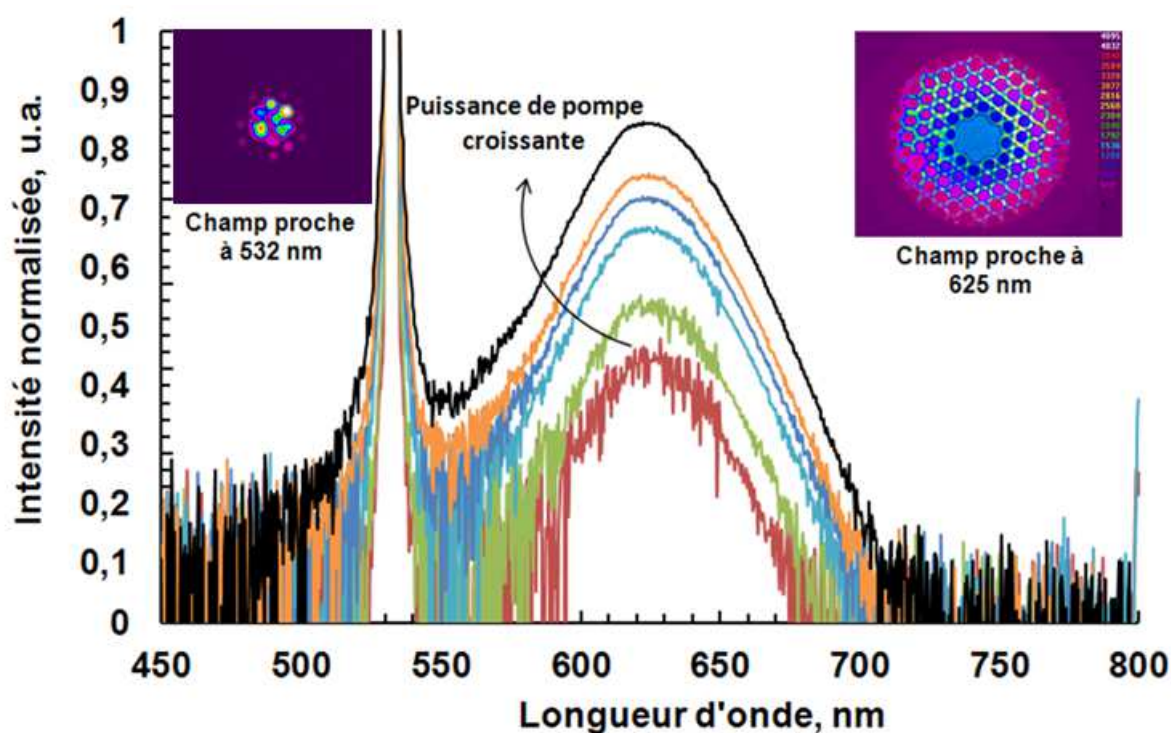


Figure 21 : Evolution des spectres d'émission mesurée à la sortie de 80 cm de fibre en fonction de la puissance de pompe. En insert : champ proche enregistré à la sortie de la fibre à 532 nm et 625 nm.

A partir de 3 mW de pompe, une émission spontanée centrée à 625 nm est observable puis amplifiée avec l'augmentation de la puissance de pompe. La répartition de l'intensité du champ guidé à 532 nm enregistré en sortie du tronçon de fibre démontre une propagation de la pompe dans le cœur d'air avec un comportement multimode. Le champ proche mesuré à 625 nm montre lui une répartition de l'énergie, provenant des dots déposés, majoritairement

localisée dans les ponts de silice de la microstructure. Ces derniers jouent ici le rôle de guides optiques par le mécanisme de réflexion totale interne. Par conséquent, afin de conserver l'émission dans le cœur d'air, un travail sur le couplage de modes devra être mené. Par exemple, l'existence des modes de surface dans les fibres à bande interdite photonique pourrait être une solution. En parallèle, la réalisation de ces fibres creuses présentant un revêtement exotique peut aussi trouver des applications dans d'autres domaines que celui des sources comme par exemple en métrologie temps-fréquence ainsi qu'en optique quantique où des propriétés d'anti-relaxation et de confinement sont recherchées compte tenu des limites des revêtements classiques tels que ceux à base d'alcalins ou de chaînes de carbone. Ces fibres pourraient alors compléter un travail qui vient de débiter à Xlim basé actuellement sur les matériaux sol-gel et PDMS en collaboration avec le laboratoire SPCTS de Limoges.

II.2. Aérogel de silice dopé par des nanoparticules

Une seconde voie pour proposer des fibres creuses actives concerne l'investigation du dopage de matériaux exotiques pouvant potentiellement remplacer l'air du cœur tout en conservant les performances de guidage optique. Une idée récente proposée par le Pr. Birks de l'université de Bath s'est portée sur l'utilisation d'aérogel. En effet, l'aérogel est un verre de silice nano-poreux qui est généralement constitué de plus de 90% d'air, mais qui reste mécaniquement solide [6]. Ce milieu est structuré à une échelle nanométrique (accordable durant la synthèse) beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière, et présente un indice de réfraction très faible (typiquement 1,01 à 1,05). De plus, cette porosité confère des propriétés étonnantes comme une résistance extrême à la chaleur ou encore une compatibilité au dopage. Enfin, il présente une atténuation compatible avec les applications visées dans la bande visible/infrarouge [7]. Dans le contexte des fibres à cristal photonique, cet « air solide » représente donc un matériau de recherche particulièrement innovant en comparaison avec l'état de l'art actuel, en sachant de plus que la fibre et l'aérogel sont fabriqués en verre de silice et seront par conséquent compatibles. La démonstration expérimentale de ce principe a été proposée par le Pr. Birks durant l'avancement de cette thèse et une collaboration a alors débuté avec Xlim afin d'utiliser ce réseau d'air comme « un piège naturel à nanoparticules ».

Dans cet objectif, la fabrication d'aérogels par le procédé sol-gel a été engagée avec l'université de Bath. La première étape repose sur la réalisation d'une suspension colloïdale de silice solide. Pour cela, un alcool liquide tel que l'éthanol est mélangé avec un précurseur de

l'alcoxyde de silice comme l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) ou l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Une réaction d'hydrolyse après l'ajout d'eau à la solution forme les particules de dioxyde de silice. L'oxyde en suspension commence à subir des réactions de condensation qui créent des ponts reliant les particules de silice colloïdales dispersées. Ensuite le liquide est évaporé par un procédé appelé « Supercritical Drying ». Cette opération se fait sous des pressions de 50 à 60 bars à des températures de 5 à 10 °C et pendant des durées de 12 heures à 6 jours. Finalement le liquide est remplacé par de l'air et l'aérogel se retrouve constitué par un réseau de fils de silice de diamètre inférieur à 100 nm formés par une combinaison des particules de taille entre 2 et 5 nm (figure 22) [8] [9].

Dans notre cas particulier, l'aérogel est ensuite dopé aux QDs par l'insertion d'une solution de PbSe-QDs, de diamètre 5 nm dissouts initialement dans de l'eau, après l'obtention de la silice colloïdale. La couleur de l'aérogel tend alors vers le jaune, illustrant que les courtes longueurs d'onde du visible sont absorbées et seule une partie des hautes longueurs d'onde est transmise (figure 22(a)).

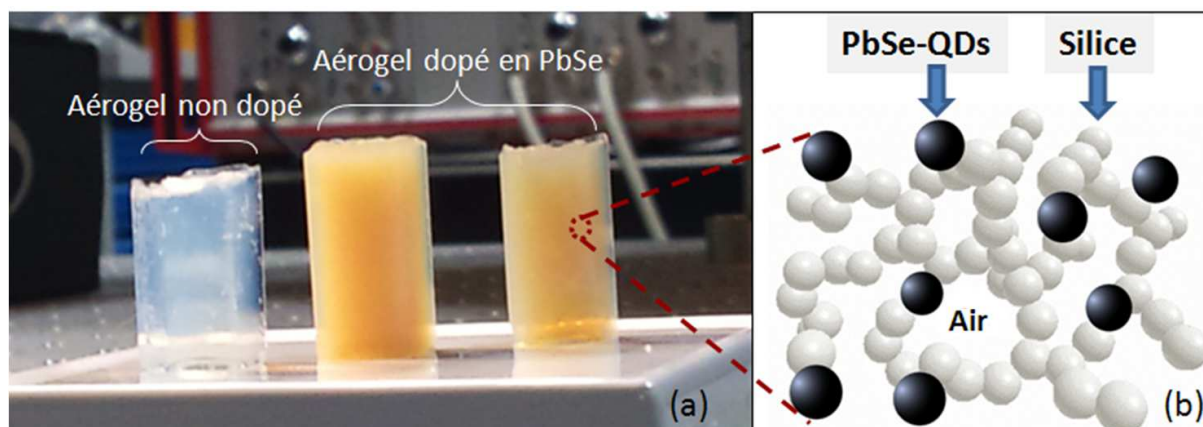


Figure 22 : (a) Image de l'aérogel fabriqué dopé et non dopé aux PbSe-QDs. (b) Structure schématique de l'aérogel dopé correspondant.

L'aérogel fabriqué est alors caractérisé au laboratoire Xlim. Pour cela, une source de lumière blanche fibrée (type supercontinuum) a été injectée dans un bloc d'épaisseur 1 cm afin d'évaluer les performances optiques. La lumière qui traverse le bloc est ensuite collectée en sortie par une fibre multimode pour en mesurer les spectres à l'aide d'un analyseur (figure 23(a)). Ces caractérisations sont réalisées sur des échantillons dopés et non dopés aux QDs.

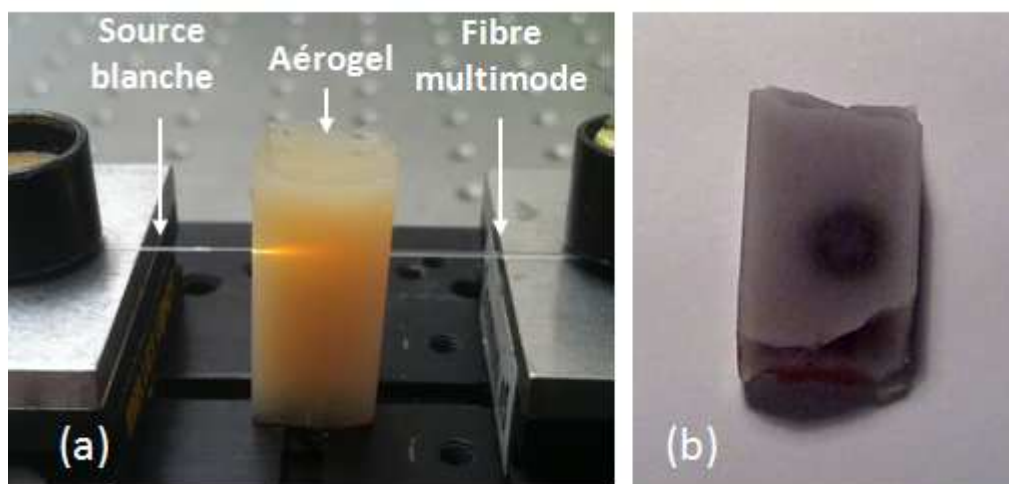


Figure 23 : (a) Excitation d'un échantillon d'aérogel dopé aux PbSe-QDs; (b) zoom sur la pièce d'aérogel pompé à 532 nm pour une puissance de 600 mW, montrant l'apparition d'une tache noire qui correspond à l'oxydation des PbSe-QDs.

La courbe de l'aérogel dopé (figure 24(a)) dénote d'une absorption importante aux courtes longueurs d'onde du visible et au proche infrarouge, par comparaison à l'absorption de l'aérogel non dopé. Cette différence est à relier aux propriétés des QDs et donc à leur présence dans l'échantillon. De plus, la comparaison avec le spectre d'absorption des PbSe-QDs avant l'incorporation dans l'aérogel (figure 24(a), courbe grise) montre l'absence du premier pic d'excitation. Cette absence peut être due à une mauvaise qualité des QDs notamment une large dispersion de la taille des particules.

Pour confirmer ces observations, nous avons pompé le bloc de 1 cm de long à 532 nm. La puissance de pompe a été augmentée jusqu'à son maximum de 600 mW. Les spectres d'émission sont enregistrés et reportés sur la figure figure 24(b).

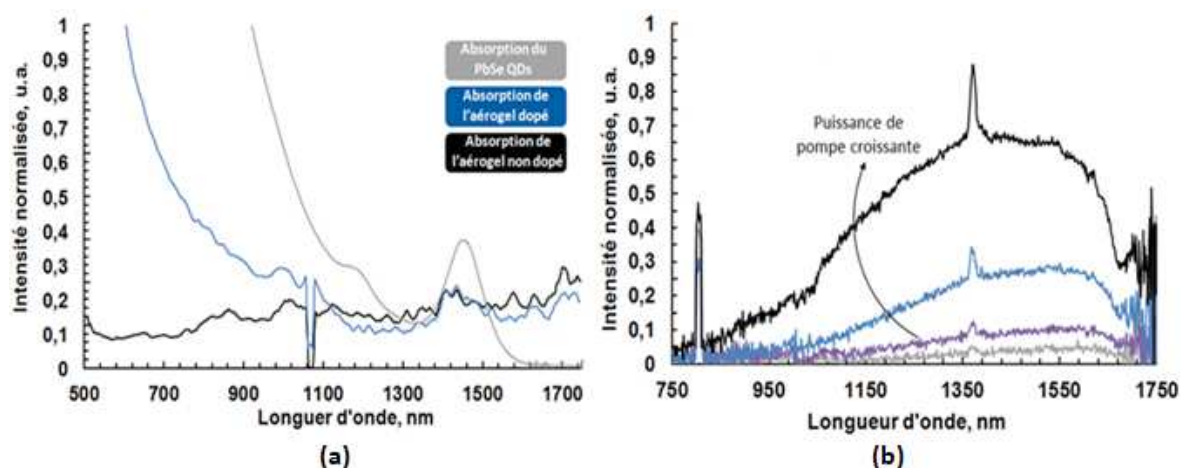


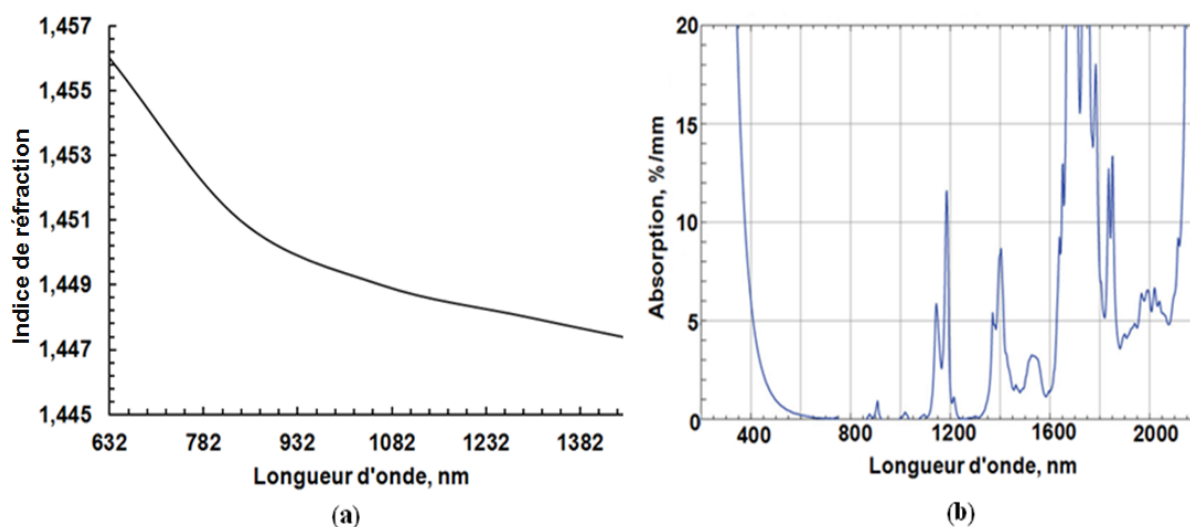
Figure 24 : (a) Absorption normalisée d'un échantillon d'aérogel dopé et non dopé aux PbSe-QDs. Le spectre d'absorption des PbSe-QDs suspendus dans de l'eau (courbe grise) est indiqué pour comparaison; (b) Evolution des spectres d'émission de l'échantillon d'aérogel dopé en PbSe-QDs en fonction de la puissance de pompe.

A partir de 200 mW, un large spectre d'émission (largeur à mi-hauteur ~ 400 nm) est observable puis amplifié avec l'augmentation de la puissance de pompe. L'émission des nanoparticules mesurées dans l'aérogel est très faible par rapport à l'émission des nanoparticules non incorporées, indiquant une réduction de leur efficacité quantique. L'augmentation importante de la largeur de leur pic d'émission, dénote aussi que ces particules ont subi une large déformation de leur taille pendant leur incorporation dans l'aérogel. En effet, les dots peuvent se décomposer et se reformer avec des tailles aléatoires et très dispersées durant le procédé de synthèse conduisant à l'élargissement de leur pic d'émission. Enfin, après quelques minutes d'excitation optique à 600 mW, on remarque que le niveau d'émission chute drastiquement pour disparaître complètement. Cette évolution est irréversible et s'accompagne de l'apparition d'une tache noire sur la surface en interaction avec le flux lumineux (figure 23(b)). Cet endommagement correspond à l'oxydation des PbSe-QDs causée par l'exposition à l'air dans le bloc d'aérogel.

Par conséquent, cette étude préliminaire démontre que l'incorporation des nanoparticules dans un matériau exotique comme l'aérogel est possible mais nécessite une phase d'optimisation qui reste à mener. L'utilisation des nanoparticules moins sensibles à l'air et au milieu ambiant que sont les structures cœur/coquille est en cours d'évaluation.

II.3. Réalisation de fibres basées sur un gel dopé aux QDs

Une dernière voie étudiée est la fabrication d'une fibre dopée à partir d'un gel incorporant des QDs, procédé représentant une étape intermédiaire entre les solutions solide et liquide. Le gel retenu (G608N) est formé à partir d'un composé transparent utilisé habituellement pour le couplage optique destiné à réduire l'atténuation du signal au niveau des connexions. Ce gel est très stable vis-à-vis du changement de la température sur une plage allant de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. De plus, ses caractéristiques physiques restent inchangées sous une exposition continue à la lumière. Enfin, ce gel présente une viscosité élevée de 10600 Poises avec un indice de réfraction très proche de celui la silice autour de 1,45 (figure 25(a)). Ainsi, le dopage du gel par les QDs possédant intrinsèquement de fort indice de réfraction (2,45 dans le cas de CdSe/CdS) permettra la réalisation d'un guide formé par un cœur en gel dopé et une gaine de silice. A noter que le gel possède des maxima d'absorption situés principalement dans l'infrarouge mais reste transparent autour de la région spectrale du visible et plus particulièrement autour de 630 nm (figure 25(b)), le rendant ainsi compatible pour guider l'émission des CdSe/CdS-QDs qui vont être utilisés.



a.

Figure 25 : Evolution de (a) l'indice de réfraction et de (b) l'absorption du gel optique utilisé en fonction de la longueur d'onde.

Pour préparer une telle fibre, le gel a d'abord été mélangé avec une poudre de CdSe/CdS pour former un mélange homogène (figure 26, en insert). Ensuite, le cœur d'un capillaire en silice de diamètre $25\text{ }\mu\text{m}$ a été rempli par le mélange précédent à l'aide d'un pousse seringue en suivant le mode opératoire suivant. Le capillaire de longueur 10 cm est connecté au bout de la

seringue remplie par le gel dopé, puis mis sous pression élevée pendant 48 heures. La pression élevée et la longue durée de remplissage sont ici nécessaires compte tenue de la forte viscosité du gel utilisé. Puis le tronçon de fibre est pompé à 532 nm et les spectres enregistrés sont montrés sur la figure suivante :

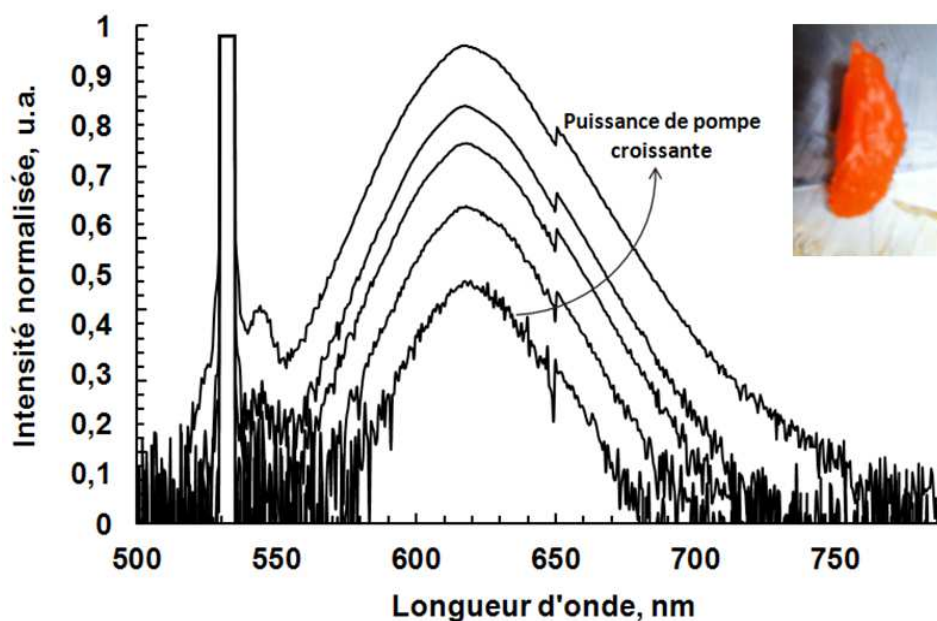


Figure 26 : Evolution des spectres d'émission mesurés à la sortie de 10 cm de fibre dopée en fonction de la puissance de pompe à 532 nm. En insert : Image du gel dopé aux CdSe/CdS-QDs préparé.

A partir de 5 mW de pompe, une émission spontanée centrée à 615 nm (largeur à mi-hauteur ~ 40 nm) est observable puis amplifiée avec l'augmentation de la puissance de pompe. La position du pic d'émission se trouve faiblement décalée de 6 nm en comparaison avec les caractéristiques des QDs « libres » c'est-à-dire mesurés en suspension dans un bécher (~ 609 nm). A noter que durant l'expérience, il a été possible d'augmenter la puissance de pompe jusqu'à 400 mW (4 fois plus élevé que dans le cas du toluène) sans observer de détérioration physique ou optique. De plus, aucun décalage du pic d'émission ne s'est produit avec le temps ni avec l'augmentation de la puissance de la pompe. Cela démontre que les nanoparticules sont stables et particulièrement bien protégées par le gel, tout en conservant leur efficacité.

Compte tenu de ces résultats, cette voie représente donc une solution séduisante et va faire l'objet d'investigations plus approfondies. Une phase d'optimisation de ce procédé est d'ailleurs en cours afin d'améliorer la qualité du gel où la présence de bulles d'air est apparue,

source de pertes additionnelles. L'utilisation de gel ayant une viscosité plus faible ou contrôlable est à l'étude afin d'améliorer l'étape de remplissage de la fibre.

III. Conclusion

En conclusion, dans ce dernier chapitre nous avons souhaité évaluer de nouvelles voies d'incorporation des nanoparticules dans les fibres optiques. Dans ce contexte, des fibres à cœur solide dopées aux QDs ont été fabriquées à partir d'un verre composite synthétisé en collaboration avec le laboratoire POSTECH de Corée. Ces études ont montré que sous l'action d'un traitement thermique contrôlé, des QDs de bonne qualité peuvent être fabriqués. Puis, pour la première fois, la possibilité de travailler à des températures dans une nouvelle gamme de 600 °C à 1000 °C (compatible avec l'étape de fibrage) a été permise sous réserve de décomposer le traitement thermique en deux étapes. Il est à noter que cette double séquence dans certaines conditions améliore la qualité des dots formés. Fort de ces résultats, plusieurs fibres de diamètres différents ont été fabriquées et leurs caractérisations optiques ont montré la présence des nanoparticules au sein du coeur mais avec des niveaux d'émission encore trop faibles pour réellement passer à la conception d'un laser fibré. Un contrôle accru des paramètres de fibrage combiné à une augmentation des concentrations en dopant lors de l'élaboration du verre devraient permettre de nouvelles avancées.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à incorporer les nanoparticules colloïdales, synthétisées durant le second chapitre, dans le cœur creux des fibres à cristal photonique. L'idée à long terme est de fonctionnaliser ces fibres microstructurées. Pour cela, le dépôt de couches de QDs a été engagé. Des études préliminaires ont montré qu'en absence du solvant, les particules PbSe-QDs s'oxydent rapidement sous l'effet du pompage optique allant jusqu'à leur destruction et que par conséquent, seuls les dots à structure cœur/coquille devaient être retenus. Le dépôt de CdSe/CdS-QDs dans une fibre Kagomé a alors été réalisé. Un décalage des bandes de transmission vers les hautes longueurs d'onde d'une dizaine de nanomètres est observé, démontrant le dépôt avec succès de mono-couches de QDs le long de la fibre. L'application de ce type de revêtement exotique au domaine de la métrologie fibrée sera à discuter compte tenu des propriétés d'anti-relaxation et de confinement recherchées par cette application. Dans un autre objectif, le dopage d'un aérogel aux nanoparticules a été mené avec pour but de proposer la première fibre creuse active. Une collaboration avec l'université de Bath a permis de synthétiser des premiers échantillons d'aérogel présentant une émission des dots dans l'infrarouge. Là encore, l'utilisation de particules à structure cœur/coquille est

requis pour améliorer la tenue au flux optique. Une campagne de fabrication ciblant les fibres est à venir.

Enfin une dernière voie a consisté à étudier la fabrication d'une fibre dopée à partir d'un gel, procédé représentant une étape intermédiaire entre les solutions solide et liquide. Les résultats de l'étude ont montré qu'il est possible d'atteindre une tenue satisfaisante au flux lumineux avec une conservation de la qualité et de l'efficacité des nanoparticules. Ces fibres devront être testées prochainement en configuration laser.

Le tableau suivant résume les avantages et les inconvénients des techniques proposées pour l'incorporation des nanoparticules dans les fibres optiques.

Performance Solution	Stabilité au flux optique	Qualité des QDs incorporés	Perte de guidage	Niveau d'émission
Liquide	< 100 mW	Elevée	~ 5-10 dB/m	Faible du aux pertes du milieu
Verre composite	~Watt selon la synthèse des QDs	Difficilement contrôlable au fibrage	~ dB/m	Correct mais peut être optimisé
Dépôt de couches	/	Elevée, résolution mono couche	/	Accordable avec la concentration
Aérogel	Extrême en absence d'oxydation	Procédé à optimiser	~ dB/cm	Faible
Gel optique	> Watt	Elevée	~100 dB/km	Bon

IV. Références bibliographiques

- [1] Chao Liu, Jong Heo, Xianghua Zhang, Jean-Luc Adam, "Photoluminescence of PbS quantum dots embedded in glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 618–623, (2008).
- [2] Jong Heo, Chao Liu, "Pbs quantum-dots in glass matrix for universal fiber-optic amplifier", *J Mater Sci: Mater Electron* 18:S135–S139, (2007).
- [3] A. Ekimov, "Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix", *Journal of Luminescence*, vol. 70, n°1-6, pp. 1-20 (1996).
- [4] F. Couny *et al.*, "Generation and Photonic Guidance of Multi-Octave Optical-Frequency Combs", *Science*, Vol. 318, No. 5853, pp. 1118-1121, (2007).
- [5] Philip S. Light *et al.*, "double photonic bandgap hollow-core DCF", CLEO US, Baltimor, 31 Mai- 5 juin (2009).
- [6] "Lab's aerogel sets world record". LLNL Science & Technology Review. October 2003.
- [7] T. Bellunatoa, M. Calvi, C. Matteuzzi, M. Musy, D.L. Perego, B. Storaci, "Refractive index dispersion law of silica aerogel", *Eur. Phys. J. C* 52, 759–764 (2007).
- [8] "Making silica aerogels". Lawrence Berkeley National Laboratory.
- [9] A.C. Pierre, G.M. Pajonk "Chemistry of Aerogels and their Applications". *Chemical Reviews* 102 (11): 4243–4265, (2002).

Conclusions et perspectives

Ce projet de recherche a consisté à étudier des fibres composites originales pour le développement de sources lumineuses accordables, capables de présenter de nouvelles raies d'émission sur un domaine allant de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen. Les applications potentielles sont très étendues et se portent sur des secteurs allant de la métrologie quantique à la détection de molécules, en passant par le diagnostique hématologique et thérapeutique.

Dans ce contexte, le milieu à gain de ces fibres optiques sera obtenu au moyen de nanoparticules semiconductrices, nommées "Quantum Dots (QDs)", qui seront incorporées à la matrice silice via différents procédés, comme la technologie sol-gel. Ces nanoparticules au comportement singulier, offrent la particularité d'accorder leur longueur d'onde d'émission sur une très grande bande spectrale (plusieurs centaines de nanomètres) par une simple modification de leur diamètre, conséquence directe de l'effet de confinement quantique. Le chapitre premier a révélé également que ces radiations présentent des raies d'émission stables et étroites combinées à un large spectre d'absorption ainsi que des rendements quantiques élevés pouvant atteindre plus de 80%. Tout cela dénote d'un potentiel indéniable pour les applications aux lasers fibrés, actuellement en pleine croissance, mais qui reposent classiquement sur le dopage par les ions terres rares dont la problématique majeure concerne une limitation des émissions à quelques longueurs d'onde spécifiques. L'étude bibliographique a aussi montré que les nanoparticules sont des objets fragiles avec des performances très sensibles à leur environnement, résultat qui nous a obligé durant nos travaux à adapter la méthode de synthèse à nos applications. De plus, il est à noter que les avancées dans ce domaine des nanoparticules continuent à s'accélérer fortement pour résoudre les faiblesses restantes comme l'indiquent de récentes recherches menées sur les problèmes de clignotement, d'oxydation ou encore de rendement optique. Enfin, au début de ce travail de thèse, très peu de résultats avaient été rapportés sur l'intégration de telles particules dans le domaine de l'optique guidée et les performances des premières réalisations restaient limitées.

Dans le chapitre second, des nanoparticules ont été synthétisées par voie colloïdale dans le cadre de collaborations nationales et internationales et leurs propriétés ont été étudiées avant et après insertion dans les fibres optiques. Pour cela, deux types de QDs ont été ciblés. Le premier concerne les PbSe-QDs qui ont montré une émission dans la bande spectrale ajustable de 1 μm à 1,7 μm (resp. pour des tailles de cœur variant 3 à 5,5 nm avec une distribution de 10%) avec des rendements quantiques compris entre 50 et 80%.

La seconde fabrication porte sur une structuration cœur/coquille de type CdSe/CdS, émettant cette fois-ci aux longueurs d'onde du rouge (pour des tailles de 10 nm associées à une distribution quasi monolithique) avec des rendements stabilisés autour de 80%. Fort de ces résultats, nous avons dans un second temps fabriqué et caractérisé des fibres à cœur liquide en incorporant ces nanoparticules dissoutes dans du toluène à l'intérieur du canal creux de fibres capillaires. Dans le cas des PbSe-QDs, une luminescence a été obtenue dans l'infrarouge puis guidée au sein du cœur par le mécanisme de réflexion totale interne. Les études ont montré que la propagation guidée a eu pour conséquence de décaler le pic d'émission des QDs vers les hautes longueurs d'onde par un phénomène d'absorption et d'émission multiple, ce décalage augmentant avec la concentration des particules. Il est à noter une forte réabsorption multiple due à la présence de la forte dispersion de taille des dots. Les nanoparticules CdSe/CdS ont montré des performances plus élevées en terme de luminescence et de rendement mais aussi concernant les aspects de stabilité et de tenue au flux grâce à leur géométrie évoluée en cœur/coquille. Là encore un guidage multimode a été observé avec succès associé à un phénomène de réabsorption réduit.

Fort de ces premiers résultats, nous avons entrepris la simulation puis la réalisation expérimentale d'une cavité laser basée sur de telles fibres QDs à cœur liquide. Dans le cas de fibres dopées aux PbSe-QDs, un effet laser a pu être démontré théoriquement, associé à une efficacité proche de la limite quantique, efficacité diminuant lorsque les pertes du milieu augmentent. De plus, bien que le niveau de pertes puisse atteindre 10 dB/m, l'effet laser reste toujours observable compte tenu des faibles longueurs mises en jeu (~ 10 cm), le tout combiné à de faibles puissances de seuil de quelques dizaines de milliwatts. Ce résultat est prometteur dans le sens où cette valeur est compatible avec l'utilisation des milieux liquides utilisés pour la suspension des dots. Néanmoins, la réalisation expérimentale d'une telle cavité n'a pas démontré l'effet laser attendu, résultat attribué à la qualité insuffisante des PbSe-QDs synthétisés. Les simulations basées sur l'utilisation des CdSe/CdS-QDs ont de la même façon aboutie à l'apparition d'un effet laser théorique avec des efficacités supérieures à 80%. Cependant, les valeurs très importantes des sections efficaces d'absorption (de l'ordre de $\sim 10^{-19}$ m² à 532 nm) ont imposé de travailler avec des cavités à très forts facteurs de surtension. Dans ce contexte, plusieurs cavités lasers ont été réalisées et testées utilisant des miroirs en entrée à réflectivité élevée pour atteindre

des valeurs de 85%. Dans ces conditions expérimentales, un effet laser a pu être démontré pour la première fois mettant en jeu une fibre dopée aux nanoparticules. Cependant, le niveau de puissance extrait n'a pas pu être mesuré car insuffisant du principalement aux pertes du milieu liquide. Une phase d'optimisation sur la concentration des particules est en cours.

Enfin, des travaux complémentaires ont été entrepris dans le dernier chapitre afin de trouver de nouvelles voies d'incorporation des QDs dans les fibres optiques avec pour objectif à plus long terme d'améliorer la stabilité et la tenue au flux tout en réduisant les pertes du milieu hôte. Dans ce contexte, une étude importante a été consacrée à la réalisation de matériaux composites en collaboration avec le laboratoire POSTECH de Corée. Après une phase d'optimisation du traitement thermique (temps et températures de chauffage) appliqué au verre, des échantillons présentant des particules PbS de bonnes qualités (émission stable et de niveau satisfaisant) ont pu être obtenus constituant l'état de l'art dans le domaine. Puis, un second travail a permis de former et de conserver pour la première fois de telles particules à de hautes températures (de 600 °C à 1000°C), valeurs qui sont compatibles avec l'étape de fibrage. C'est pourquoi, dans une dernière phase, des premières fibres à cœur solide dopées aux QDs ont pu être fabriquées avec succès à partir de ce verre composite. La caractérisation optique de ces fibres a montré la présence des dots mais avec un niveau d'émission qui reste à améliorer. Une nouvelle étape d'optimisation que ce soit aussi bien au niveau de la composition du verre mais aussi du contrôle des paramètres de fabrication des particules durant le fibrage sera à poursuivre. Des voies d'incorporation plus exotiques ont aussi été amorcées notamment avec l'idée de réaliser des structures actives guidantes dans l'air non disponibles actuellement. On peut citer le dépôt de couches de nanoparticules dans les fibres creuses à cristal photonique (résolution mono-couche) ou encore la fonctionnalisation de l'aérogel, milieu ultra poreux (jusqu'à 99% d'air) offrant la possibilité de réaliser des cœurs d'air compatibles au dopage. Dans ce dernier cas, l'intégration de PbSe-QDs au sein de cet air solide a été engagée en collaboration avec l'université de Bath. Les premières caractérisations ont montré la présence des nanoparticules mais leur qualité a été dégradée rapidement sous l'effet du pompage optique. L'utilisation de QDs à structure coeur/coquille devrait permettre de résoudre ce problème. La perspective de ce travail sera ensuite d'introduire ce nanomatériau dans le cœur creux d'une fibre microstructurée pour proposer la première fibre creuse active. Enfin, une dernière voie a consisté à étudier la fabrication d'une fibre dopée à partir d'un gel, procédé représentant une étape intermédiaire entre les solutions solide et

liquide. Cette approche a montré qu'il est possible d'atteindre une tenue satisfaisante au flux lumineux associée à une conservation de la qualité et de l'efficacité des nanoparticules et sera par conséquent testée prochainement en configuration laser.

Pour conclure, aujourd'hui une nouvelle étape se dessine en optique guidée par l'introduction de nano-objets (nanoparticules dans le cas de cette thèse, nanoponts, nanofils, nanostructure dans la microstructure, etc...) dans les fibres optiques. Cette thématique a pour but de fonctionnaliser les fibres afin de développer de véritables composants du type « lab-in-fibre ». Le développement spécifique des nanoparticules pour les applications visées sera une des clés pour la réussite d'un tel défi. A titre d'exemple, une évolution des dots CdSe/CdS utilisé dans ces premiers travaux de thèse est en cours avec l'ESPCI. L'idée est d'incorporer un alliage de ces deux matériaux CdSe/CdS entre le cœur et la coquille pour ajuster les performances des bandes d'absorption à nos sources de pompe et ainsi accroître les efficacités lasers. La figure suivante reporte les résultats des premières synthèses.

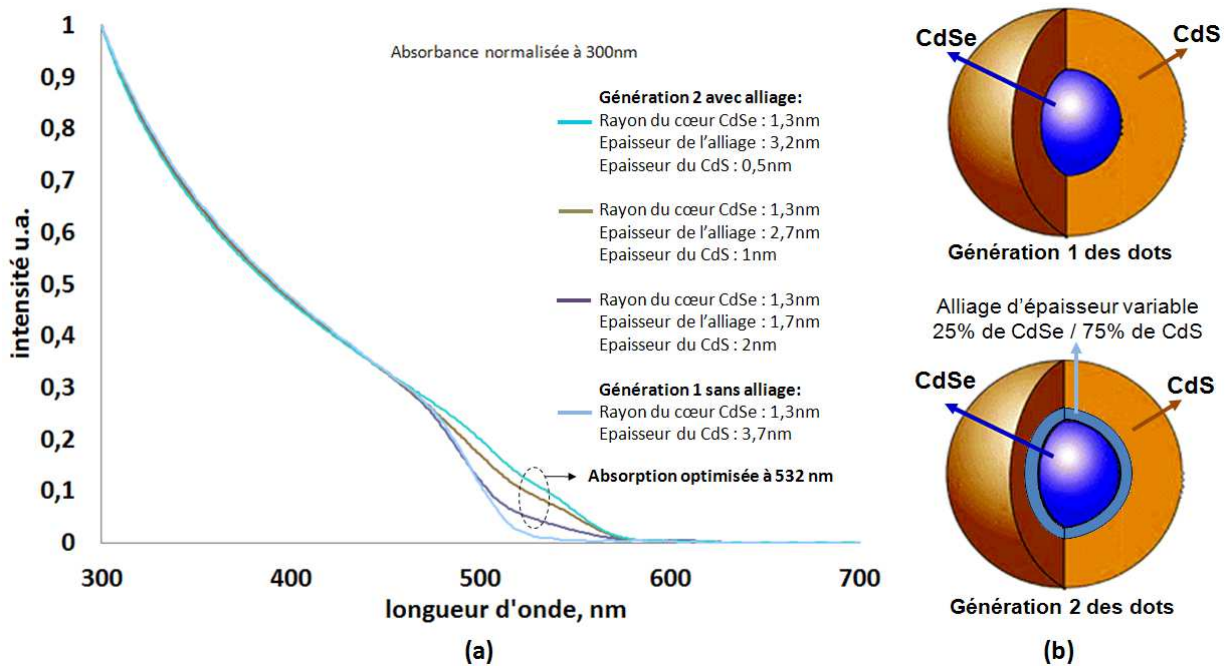


Figure 1 : (a) Spectres d'absorption des générations 1 et 2 des CdSe/CdS-QDs; (b) et leur représentation schématique.

Ainsi, au delà des applications de sources lumineuses investiguées durant ce travail de thèse, à plus long terme l'incorporation de nanoparticules permettra aux fibres d'acquérir de nouvelles propriétés telles que l'augmentation des non-linéarités du verre, l'apparition de revêtements exotiques ou encore la modification de l'environnement local d'un ion luminescent.

Finalement, l'association avec des matériaux métalliques dans ces structures (à l'intérieur ou l'extérieur) pourrait déboucher sur des concepts de lumière-électronique tout-intégré.

Liste des publications

Publications dans des revues internationales à comité de lecture :

▪ BHARDWAJ, A., HREIBI, A., LIU, C., HEO, J., BLONDY, J.-M., GÉRÔME, F. : « **On the critical dependence of properties of nanoparticles in glass at high temperatures** », en cours d'écriture.

▪ BHARDWAJ, A., HREIBI, A., LIU, C., HEO, J., BLONDY, J.-M., GÉRÔME, F. : « **Optical emission of PbS nanoparticles in glass** », en cours d'écriture.

▪ HREIBI, A., GÉRÔME, F., AUGUSTE, J.-L., QUANQIN, D., YU, W., BLONDY, J.-M. : « **Semiconductor-doped liquid-core optical fiber** », *Optics Letters*, Vol. 36, n°1, pp. 1695-1697, 2011.

Communications à des congrès internationaux à comité de lecture :

- HREIBI, A., DAULIAT, R., BHARDWAJ, A., ROY, P., BLONDY, J.-M., GÉRÔME, F. : « **Experimental demonstration of fiber laser doped by quantum dots** », *CLEO US 2013*, en cours d'écriture.
- BHARDWAJ, A., HREIBI, A., YU, W.W., LIU, C., HEO, J., AUGUSTE, J.-L., BLONDY, J.-M., GÉRÔME, F. : « **Optical fibers doped by semiconductor quantum dots: avenue for new fiber laser sources** », *ICTON*, papier invité, Warwick, Angleterre, 2-5 Juillet 2012.
- BHARDWAJ, A., HREIBI, A., LIU, C., HEO, J., AUGUSTE, J.-L., BLONDY, J.-M., GÉRÔME, F. : « **PbS quantum dots doped glass fibers for optical applications** », *CLEO US*, San Jose, Californie, 6-11 Mai 2012.
- HREIBI, A., GÉRÔME, F., AUGUSTE, J.-L., QUANQIN, D., YU, W., BLONDY, J.-M. : « **PbSe quantum dots liquid-core fiber** », *CLEO US*, JtuD42, San Jose, Californie, 16-21 Mai 2010.

Communications à des congrès nationaux à comité de lecture :

- HREIBI, A., DAULIAT, R., BHARDWAJ, A., ROY, P., BLONDY, J.-M., GÉRÔME, F. : « **Conception de fibres optiques dopées aux quantum dots PbSe pour des applications laser** », 31^{èmes} Journées Nationales d'Optique Guidée, Lyon, 10-12 Juillet 2012.
- HREIBI, A., GÉRÔME, F., BHARDWAJ, A., AUGUSTE, J.-L., YU, W., MALHER, B., DUBERTRET, B., BLONDY, J.-M. : « **QuantumLight : Lasers fibrés UV/Moyen-IR, nano-hybridation des technologies photoniques et semiconductrices** », Journées Nationales en Nanosciences et Nanotechnologies, Strasbourg, 7-9 Novembre 2011.
- HREIBI, A., GÉRÔME, F., AUGUSTE, J.-L., ZHANG, Y., YU, W., BLONDY, J.-M. : « **Réalisation d'une fibre à coeur liquide incorporant des nanoparticules semi-conductrices** », 29^{èmes} Journées Nationales d'Optique Guidée, Besançon, 20-22 Octobre 2010.

Résumé : Les lasers fibrés sont actuellement en passe de remplacer leurs homologues en raison de performances élevées liées à une architecture guidée, ayant pour impact direct une multitude d'applications dans des domaines variés allant des télécommunications, au médical en passant par la sécurité ou encore les capteurs. Cependant cette technologie basée sur le dopage aux ions terres rares présente un inconvénient majeur qui ne permet pas de répondre au besoin croissant des nouvelles sources dites non conventionnelles en raison de la limitation de leur émission à quelques longueurs d'onde prédéfinies. Pour contourner cet obstacle, nous proposons dans le cadre de cette thèse d'utiliser un autre type de matériaux actifs que sont les nanoparticules semiconductrices connues sous le nom de quantum dots (QDs). Leurs propriétés optiques singulières sont fortement liées à leur taille et peuvent être contrôlées avec une grande précision pour couvrir une bande d'émission qui s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen. Dans ce contexte, des nanoparticules ont été synthétisées par voie colloïdale dans le cadre de collaborations nationales et internationales et leurs propriétés ont été étudiées avant et après insertion dans les fibres optiques. Ainsi, l'émission de particules PbSe et CdSe/CdS a pu être observée puis guidée dans le cœur liquide des fibres par le mécanisme de réflexion totale interne. Fort de ces résultats, la simulation puis la réalisation expérimentale d'une cavité laser basée sur de telles fibres a été menée. Un effet laser a pu être déterminé théoriquement avec une efficacité proche de la limite quantique, associé à une démonstration expérimentale. En parallèle, des travaux complémentaires ont été entrepris afin de trouver de nouvelles voies d'incorporation des QDs dans les fibres optiques avec pour objectif à plus long terme d'améliorer la stabilité et la tenue au flux tout en réduisant les pertes du milieu hôte. Dans ce contexte, une étude importante a été consacrée à la réalisation de matériaux composites qui, après une phase de traitement thermique, ont montrés la formation de nanoparticules PbS de bonnes qualités constituant l'état de l'art du domaine. Enfin, des voies d'incorporation plus exotiques ont aussi été amorcées notamment avec l'idée de réaliser des structures actives guidantes dans l'air non disponibles actuellement. On peut citer le dépôt de mono-couches de nanoparticules dans les fibres creuses à cristal photonique ou encore la fonctionnalisation de l'aérogel.

Mots-clés : Fibre optique, laser fibré, Quantum dots, fibre à cœur liquide, cœur solide, dépôt des couches.

Abstract: The fiber lasers are currently in the process of replacing their counterparts because of their high performance linked to a guided architecture, having direct impact for a multitude of applications in various fields ranging from telecommunications, to medical via security through sensors. However, the rare earth ions technology has a major drawback that can not meet the growing need for new optical sources with unconventional wavelengths, due to the limitation of the emission to a few predefined wavelengths. To overcome this obstacle, we propose in this thesis to use another type of active materials that are semiconductor nanoparticles known as quantum dots (QDs). Their optical properties are strongly related to their size and can be controlled with high accuracy to cover an emission band extending from ultraviolet to mid-infrared. In this context, colloidal nanoparticles were synthesized through national and international collaborations and their properties were studied before and after insertion into optical fibers. Thereby, the particulate emission PbSe and CdSe / CdS was observed and then guided in the liquid core of the fibers by the mechanism of total internal reflection. With these results, the simulation and experimental realization of a laser cavity based on such fibers was conducted. A lasing effect has been determined theoretically with efficiency close to the quantum limit, associated to an experimental demonstration. In parallel, further work has been undertaken to find new ways of incorporating QDs in optical fibers with the aim to improve long-term stability and resistance to luminous flow while reducing the losses of the host material. In this context, a major study has been devoted to the production of composite materials which, after a period of heat treatment, have shown the formation of PbS nanoparticles of good qualities constituting the state of the art in the field. Finally, more exotic ways of incorporating were also initiated in particular with the idea of making active structures waveguides in the air which are unavailable currently. Examples include the deposition of mono-layers of nanoparticles in the hollow-core photonic crystal fibers or even the functionalization of the aerogel.

Keywords: optic fiber, fibred laser, Quantum dots, liquid core fiber, solid core, layer deposition.