



HAL
open science

Nanoparticules dans les fibres optiques en silice dopées aux ions luminescents et leur évolution au cours de l'étirage

Manuel Vermillac

► **To cite this version:**

Manuel Vermillac. Nanoparticules dans les fibres optiques en silice dopées aux ions luminescents et leur évolution au cours de l'étirage. Autre [cond-mat.other]. Université Côte d'Azur, 2017. Français. NNT : 2017AZUR4098 . tel-01724414

HAL Id: tel-01724414

<https://theses.hal.science/tel-01724414>

Submitted on 6 Mar 2018

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.



École Doctorale : Sciences Fondamentales et Appliquées

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en Sciences

dans la spécialité : **PHYSIQUE**

de

L'UNIVERSITÉ CÔTE D'AZUR

par

Manuel VERMILLAC

**NANOPARTICULES DANS LES FIBRES OPTIQUES EN SILICE
DOPÉES AUX IONS LUMINESCENTS ET LEUR ÉVOLUTION AU
COURS DE L'ÉTIRAGE**

Dirigée par Wilfried BLANC

Soutenance prévue le 5 Décembre 2017

Devant le jury composé de :

Florence Rouyer	Navier, Paris	Rapporteur
Maurizio Ferrari	IFN, Trento	Rapporteur
Monique Comte	Corning	Examineur
Daniel R. Neuville	IPGP, Paris	Examineur
Thierry Robin	iXBlue	Examineur
Thierry Cardinal	ICMCB, Bordeaux	Examineur
Wilfried Blanc	InPhyNi, Nice	Directeur de thèse

Résumé

Le développement de nouvelles fibres optiques en silice repose sur l'insertion des ions luminescents (ions de terres rares) dans des nanoparticules diélectriques. Dans ce contexte, la taille des particules est un paramètre clef qu'il convient de contrôler afin de bénéficier des nouvelles propriétés. Pour répondre à cet impératif, l'objectif de cette thèse était double. Premièrement, dans un objectif de structuration, il a été important d'étudier l'évolution des caractéristiques du matériau au cours de la fabrication, et deuxièmement, l'évolution des propriétés de luminescence avec les caractéristiques du matériau. La première partie de ce manuscrit décrit les différents types d'évolution des nanoparticules qui ont été observées au cours de ce travail de thèse. La réaction chimique de nanoparticules avec la matrice en silice est abordée dans l'étude du dopage par des nanoparticules de LaF_3 . Une observation originale de l'allongement et de la fragmentation de particules durant l'étirage en fibre optique est présentée. L'évolution thermodynamique des particules au cours de l'étirage, ainsi que l'influence des paramètres de l'étirage sont abordés. Enfin, la seconde partie de ce manuscrit se focalise sur le lien entre le matériau et ses propriétés spectroscopiques (Tm^{3+} , Er^{3+}). Les résultats montrent notamment que l'ajout de lanthane dans les fibres optiques dopées aux ions thulium augmente les pertes optiques, mais permet aussi d'augmenter la durée de vie du niveau 3H_4 du Tm^{3+} jusqu'à un record de $58 \mu\text{s}$ pour une fibre transparente (pertes inférieures à $0,1 \text{ dB.m}^{-1}$). Ces résultats confirment ainsi la nécessité d'un compromis sur la taille des particules et l'importance de ces travaux sur leurs possibilités de structuration.

Mots-Clefs : Nanoparticules, fibres optiques, étirage, spectroscopie, silice, terres rares.

Abstract

The development of new silica-based optical fibers is relies on the insertion of luminescent ions (rare-earth ions) in dielectric nanoparticles. In this context, particle size is a key parameter that should be controlled in order to benefit from the new properties. To reach this goal, the objective of this thesis was twofold. Firstly, it was important to understand, to engineer its structuration, the evolution of the characteristics of the material during its fabrication process, and secondly, the evolution of the spectroscopic properties with the characteristics of the material. The first part of this manuscript describes the different types of evolution of the nanoparticles that were observed during this thesis work. The chemical reaction of nanoparticles with the silica matrix is discussed in the study of LaF_3 -nanoparticles doping. Also, an original observation of the elongation and the break-up of particles during the fiber drawing are presented. The thermodynamic evolution of the particles during the fabrication process as well as the influence of its parameters are discussed. Finally, the second part of this manuscript focuses on the link between the material and its spectroscopic properties (Tm^{3+} , Er^{3+}). In particular, the addition of lanthanum in the Tm^{3+} -doped fibers increased the optical losses, but also enabled the increase of the lifetime of the 3H_4 level up to a record in silica of $58 \mu\text{s}$ (optical losses below $0,1 \text{ dB.m}^{-1}$). These results highlight the need for a compromise on particle size and the importance of this work on structuring possibilities.

Key-Words : Nanoparticles, optical fibers, fiber drawing, spectroscopy, silica, rare-earth ions.

Table des matières

Introduction générale	i
I Introduction	1
1 Le début des fibres optiques	1
1.a) Du verre à la fibre optique	1
1.b) La propagation de la lumière dans une fibre	2
1.c) La course à la transparence	3
i) Diffusion de lumière par une hétérogénéité	5
ii) L'absorption dans les fibres	6
2 Fabrication des fibres optiques par le procédé MCVD	8
2.a) Avantages de la technique MCVD	8
2.b) Formation de la couche poreuse	9
2.c) Le dopage ionique	10
i) Dopage en évaporatif	10
ii) Dopage graduel	11
2.d) La densification	12
2.e) Le rétreint	12
2.f) L'étirage en fibre optique	12
3 Le verre	14
3.a) Définition du verre	14
i) L'état liquide, l'état cristallin : définitions	14
ii) La formation des cristaux	15
iii) Le verre et le liquide surfondu	16
iv) L'évolution du verre	17
3.b) Les mélanges vitrifiables	18
3.c) La démixtion du verre	18
i) Lecture d'un diagramme de phase	19
ii) La séparation de phase	20
4 Les ions luminescents	20
4.a) Les ions de terres rares	21
i) Des éléments qui ont fait leurs preuves	21
ii) Le diagramme d'énergie des ions de terres rares	21

4.b)	Les niveaux d'énergie, un état dynamique	22
i)	L'absorption	23
ii)	L'émission spontanée	23
iii)	L'émission stimulée	23
iv)	Les transitions non radiatives	24
4.c)	Les ions luminescents et leurs problématiques	27
i)	La durée de vie	27
ii)	L'efficacité quantique	28
iii)	Les largeurs d'émission et d'absorption	28
5	Développement des dispositifs à fibre	30
5.a)	Quelques applications	30
5.b)	Les limitations courantes	31
i)	Les désexcitations non-radiatives	31
ii)	Effet de la concentration	32
iii)	Le photo-noircissement	32
5.c)	Les solutions matériaux	32
i)	Les différents types de verres	32
ii)	Une silice toujours plus modifiée	33
6	Les nanoparticules, une piste prometteuse	34
6.a)	Intérêt des nanoparticules	34
6.b)	Les pertes par diffusion de lumière	34
i)	Diffusion par un grand nombre de particules	35
ii)	Effet de la polydispersité	35
6.c)	La fabrication de fibre contenant des nanoparticules	37
i)	Traitements thermiques de la fibre	37
ii)	La séparation de phase	38
iii)	Introduction de particules préfabriquées	38
6.d)	Les particules dans les fibres, un problème de taille	38
i)	Composition des particules	38
ii)	Effet de la taille sur les propriétés spectroscopiques	38
iii)	Contrôle de la taille des particules	39
7	Conclusion du chapitre	39
II	Partie expérimentale	41
1	Caractérisations des matériaux	41
1.a)	Microscopie Électronique à Balayage et Spectroscopie X à dispersion d'énergie	41
i)	Microscopie Électronique à Balayage	42
ii)	Spectrométrie en énergie	43
iii)	Traitement d'image général	44

	iv)	Traitement d'image pour les assemblages d'images	47
	v)	Préparation des échantillons	48
1.b)		Spectre d'atténuation	48
1.c)		Tomographie FIB/MEB	49
1.d)		Analyses matériaux complémentaires	50
	i)	Spectrométrie Photoélectronique X	50
	ii)	Microscopie Électronique en Transmission	51
	iii)	Microsonde de Castaing	52
2		Analyses des propriétés spectroscopiques	52
2.a)		Mesures de fluorescence	52
2.b)		Durée de vie de fluorescence	53
	i)	Cas du thulium	53
	ii)	Cas de l'erbium	54
2.c)		Mesures de gain	55

A Évolution du matériau et des particules au cours de la fabrication de fibres optiques par le procédé MCVD et l'étirage 57

III Réactions chimiques de particules de LaF₃ et changement de phase au cours du procédé de fabrication de fibres optiques en silice 59

1		Fabrication des échantillons de préforme	61
1.a)		Solution de dopage contenant des particules de LaF ₃ Tm ³⁺	61
1.b)		Liste des préformes élaborées	64
2		Analyses matériau	64
2.a)		Présence de particules	65
2.b)		Composition des échantillons	66
	i)	Remarques : EDX et EPMA	66
	ii)	Analyse EDX	67
	iii)	Le cas du fluor	69
2.c)		Composition des particules	71
	i)	Analyse EDX sur les particules	71
	ii)	TEM	73
	iii)	Raman	75
3		Discussions	77
4		Conclusion du chapitre	77

IV Allongement et fragmentation des nanoparticules au cours de l'étirage 79

1		Description du fibrage	80
1.a)		Propriétés de la silice	80
	i)	Viscosité de la silice	80

	ii)	Comportement rhéologique	80
1.b)		Profils de températures durant le fibrage	81
	i)	La rhéologie du fibrage	82
	ii)	Analyses du cône d'étirage	84
	iii)	Détermination de la viscosité au cours de l'étirage	85
2		Déformation et fragmentation	87
2.a)		Résultats	87
2.b)		Description des phénomènes	89
	i)	Origines de la déformation	89
	ii)	Nature de l'écoulement et rapports de viscosité	90
	iii)	La fragmentation	91
2.c)		Analyse des résultats	93
	i)	Les premiers indicateurs visuels	93
	ii)	Caractéristiques des particules	96
3		Coalescence	97
4		Discussions	98
4.a)		Rapports de viscosité	98
4.b)		Tension de surface	99
4.c)		Modélisation de la structure	99
5		Un panel de perspectives	103
5.a)		Pour la fragmentation	104
5.b)		Pour le rapport d'aspect	104
6		Conclusion du chapitre	104
V		Évolution de la taille des nanoparticules induite par l'étirage	107
1		Problématiques du protocole expérimental	108
2		Élaboration des échantillons	109
2.a)		Les échantillons de préformes	109
	i)	Fabrication des préformes	109
	ii)	Sélection des échantillons de préformes	110
2.b)		Les échantillons de fibres	110
	i)	Fabrication des fibres optiques	110
	ii)	Sélection des échantillons de fibres	111
	iii)	Composition des échantillons	111
	iv)	Préparation des échantillons pour le MEB	112
3		Analyse des échantillons	113
3.a)		Analyses EDX et MEB	113
	i)	Analyse des préformes	113
	ii)	Analyse des fibres	114
3.b)		Des images aux données	115

	i)	Observations visuelles	115
	ii)	Artefacts du traitement d'image	118
	iii)	Extraction des données quantitatives	118
	iv)	Post-traitement sur les données	120
	3.c)	Paramètre descriptif de l'évolution de la taille	120
	i)	Bimodalité	121
	ii)	Paramètre pertinent	124
	3.d)	Reconstruction de la surface du cœur et des champs de concentrations . .	125
4		Résultats	132
	4.a)	Résultats sur les préformes	132
	i)	Codopage magnésium	132
	ii)	Codopage au lanthane	135
	4.b)	Résultats des fibres	136
	i)	Analyse quantitative des caractéristiques des particules	136
	ii)	Analyse des rapports d'aspects	137
5		Discussions : Effet de l'étirage sur les particules	138
	5.a)	Polydispersité	138
	5.b)	Le cas des petites particules	139
	5.c)	Le cas des grosses particules	140
	5.d)	Le cas du magnésium	141
6		Conclusion du chapitre	141

B Amélioration des propriétés spectroscopiques des ions luminescents par formation de nanoparticules 143

VI Élargissement du spectre d'émission de l'erbium dans la bande Télécoms à 1,55 μm 145

1	Largeur spectrale	145
2	Pertes optiques	148
3	Comparaisons	149
4	Discussions	149

VII Amélioration de la durée de vie du niveau 3H_4 de Tm^{3+} 151

1	Mesures spectroscopiques	153
	1.a) Atténuation	154
	1.b) Présence d' OH^-	154
	1.c) Durée de vie	155
2	Étude systématique du dopage lanthane thulium dans la silice	156
	2.a) Échantillons de préformes et observations macroscopiques	156
	2.b) Caractérisation des échantillons de fibre	157

2.c)	Effet des dopages sur les propriétés spectroscopiques	158
i)	Les pertes optiques	158
ii)	Évolution de la durée de vie	159
3	Tests préliminaires sur les problématiques du thulium	161
i)	Mesure de gain des échantillons à 800 nm	161
ii)	Performances pour le niveau 3F_4	162
4	Discussions	163
A	Correction de la concentration dans les fibres	173

Introduction générale

En 1966, un papier publié par Charles K. Kao et George A. Hockham a mis en évidence que la transparence des fibres optiques en silice (SiO_2) était limitée par la présence d'impuretés telles que le fer [1]. Dans les années qui suivirent, les pertes des fibres optiques ont été réduites, de plusieurs centaines de dB.m^{-1} à 20 dB.km^{-1} , valeur seuil proposée dans l'article de 1966 pour les applications [1]. La diminution de la concentration en impuretés, notamment obtenue par le développement de nouveaux procédés de fabrication, a permis d'offrir un nouveau champ d'applications pour les fibres optiques. En effet, au service de tout à chacun, les fibres optiques ont été utilisées pour améliorer les réseaux de télécommunication et, plus connu par le grand public, pour le développement d'internet. Les travaux de Charles K. Kao ont alors été récompensés en 2009 par un prix Nobel de Physique. Mais en plus des télécoms, les fibres optiques, majoritairement développées en silice, sont utilisées pour d'autres types d'applications. En effet, les fibres optiques sont des composants de base pour des capteurs, lasers ou amplificateurs de lumière [2–4]. C'est justement sur ces dernières utilisations que se concentre ce travail de thèse.

Pour la réalisation des fibres optiques, hormis la silice, différents matériaux sont utilisés pour couvrir différentes applications (verres phosphatés, fluorés, de chalcogénures) [5–7]. Cependant, la silice offre une excellente plage de transparence pour les applications actuelles, des coûts de fabrication faibles par rapport aux autres verres ainsi qu'une facilité d'adaptation au réseau existant lui-même en silice [8, 9]. Mais aussi, en comparaison des autres verres utilisés pour les fibres optiques, la silice offre un seuil au dommage optique élevé qui est intéressant pour les lasers à forte puissance [10–12]. Ces différentes propriétés en font le matériau de choix pour le développement de dispositifs tels que des lasers ou amplificateurs à fibre optique.

Les fibres optiques conventionnelles en silice sont élaborées suivant une structure cœur-gaine. La lumière se propage essentiellement dans le cœur grâce à son indice de réfraction supérieur à celui de la gaine. Compte tenu de ce confinement, la composition du cœur est déterminante pour les propriétés de la fibre. Ainsi, pour conférer les propriétés de luminescence, le cœur des fibres optiques est aussi dopé par des ions tels que l'erbium, le thulium ou l'ytterbium [3, 4, 13, 14]. Pour le développement de nouveaux dispositifs de luminescence,

il faut maintenant surmonter les limitations de la silice (faible solubilité des ions luminescents, haute énergie de phonon). Le développement actuel consiste alors à modifier la silice en ajoutant d'autres éléments, que l'on appelle communément des codopants. Ces codopants permettent d'altérer ses propriétés en améliorant par exemple la solubilité des ions luminescents ou l'énergie de phonon dans le cas de l'aluminium [15, 16]. Ces démarches de modification de la silice ont elles aussi permis le développement de nouvelles applications, mais la direction de recherche reste une modification de plus en plus significative de la silice, vers des silicates (jamais de la silice pure) [17]. Dans ce contexte, la limitation principale provient des fortes différences de composition entre la gaine en silice et le cœur modifié qui peuvent diminuer la transparence du matériau ou ses propriétés mécaniques.

Un autre axe de recherche, où se positionne ma thèse, envisage une modification locale de l'environnement des ions luminescents. En effet, il a été montré que les propriétés optiques des ions luminescents dépendent du matériau qui les entoure, mais à une échelle de quelques dizaines de nanomètres [18, 19]. L'idée est d'obtenir une structure avec une matrice en silice, et des ions luminescents dispersés dans des nanoparticules de composition appropriée. Il a été démontré à de nombreuses reprises que les nanoparticules peuvent modifier les propriétés spectroscopiques du matériau de manière bénéfique [18, 20, 21]. Toutefois, la présence d'hétérogénéité induit des pertes par diffusion de lumière [22]. Dans le cas d'une diffusion de type Rayleigh (particules dix fois plus petites que la longueur d'onde), la diffusion croît avec la taille des particules à la puissance 6. Ces pertes optiques sont rédhibitoires si la taille des nanoparticules n'est pas adéquate/contrôlée. Ces pertes optiques peuvent être rédhibitoires pour toutes applications, si bien que lorsque l'on aborde les nanoparticules dans un guide d'onde (le cœur de la fibre ici), la première question qui se pose est : "Quelles sont les pertes?"

Pour le développement de cet axe de recherche, il est donc capital de pouvoir contrôler la taille des particules présentes dans le produit final, la fibre optique. Une des stratégies de formation des nanoparticules passe par des traitements thermiques supplémentaires. Cette technique permet la formation de nanoparticules cristallines, mais a l'inconvénient de fragiliser la fibre optique [23]. Il a aussi été montré qu'il est possible de former des particules par démixtion du verre au cours de la fabrication de la fibre optique [24]. C'est donc ici que se situe ce travail, qui a pour vocation à décrire la variation de taille des particules au cours du procédé de fabrication. La fabrication des fibres optiques (de dimension submillimétrique) passe par la fabrication de préformes optiques, des barreaux de verre de structure identique à la fibre optique, mais de dimension centimétrique. Ces préformes sont ensuite chauffées et étirées en fibres optiques dans des tours de fibrage. Actuellement, il existe de nombreuses méthodes qui permettent d'obtenir des préformes optiques en silice, telles que la MCVD, la PCVD, l'OVD, Rod-in-Tube, Flash Vap, sol-gel décrites dans le chapitre suivant [20]... Mais, tous ces procédés ont en commun l'étape d'étirage. C'est donc tout naturellement que ce travail se focalise sur l'étirage, afin de décrire et contrôler l'évolution des particules durant cette étape incontour-

nable de la fabrication. Jusqu'à présent, la stratégie de contrôle de la taille des particules passe uniquement par des considérations thermodynamiques. Cependant, l'écoulement du matériau lors de l'étirage en fibre optique permet aussi d'imaginer la contribution d'effets rhéologiques et capillaires (problématiques de contrainte et de tension de surface).

J'ai concentré mon travail de thèse autour de deux axes de recherche. Premièrement, l'étude de l'évolution des nanoparticules au cours de l'étirage. Est-ce que les particules évoluent en taille ou en forme? Quel est l'effet des concentrations en codopants? Deuxièmement, puisque cette étude se fait par l'analyse de différents matériaux, mon travail s'est aussi orienté sur leur étude spectroscopique, en réponse à différentes problématiques. L'objectif est alors de déterminer les améliorations spectroscopiques que les nanoparticules permettent déjà d'offrir pour le développement des amplificateurs ou lasers à fibre. Ce travail de thèse est financé par le projet ANR NICE-DREAM (ANR-14-CE07-0016-03) qui a pour vocation d'étudier spécifiquement le dopage au magnésium pour l'élargissement du spectre d'émission de l'erbium dans la bande Télécoms ($1,55\mu\text{m}$). Hormis le laboratoire InPhyNi, ce projet a rassemblé trois autres laboratoires. L'ICGM de Montpellier et l'IPGP de Paris ont contribué à la préparation d'échantillons et aux caractérisations des matériaux. Le LPhiA d'Angers s'est concentré sur la dynamique moléculaire.

Ce manuscrit présente une part de la contribution du laboratoire InPhyNi. Il se compose d'un chapitre d'introduction, d'une partie expérimentale, et de deux parties qui décrivent les problématiques matériaux et spectroscopiques de ce travail de thèse :

- Chapitre I : Introduction

Ce chapitre introduit les différentes connaissances utiles à la compréhension des travaux réalisés. Un rappel général sur les fibres optiques est d'abord présenté. Les ions luminescents sont ensuite abordés, de leurs propriétés fondamentales jusqu'aux différentes applications. Enfin, un état de l'art sur les nanoparticules dans le verre et les fibres optiques sera présenté.

- Chapitre II : Partie expérimentale

Le but de ce chapitre est de décrire les protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse. Les techniques de préparation non conventionnelles des échantillons seront présentées. De même, les protocoles de caractérisation, de traitement d'image, et les montages expérimentaux seront décrits.

- Partie A : Évolution du matériau et des particules au cours de la fabrication de fibres optiques par le procédé MCVD et l'étirage

L'objectif de cette partie est de présenter les différents facteurs influençant l'évolution des particules au cours de la fabrication de fibres optiques par le procédé MCVD et l'étirage. La réaction des particules, leur déformation et leur fragmentation, ainsi que l'évolution de leur taille seront discutées.

- **Chapitre III : Réactions chimiques de particules de LaF_3 et changement de phase au cours du procédé de fabrication de fibres optiques en silice**

Dans ce chapitre, nous aborderons la fabrication d'échantillons dopés aux particules de LaF_3 qui contiennent du thulium ainsi que leurs problématiques. Nous montrerons que les particules introduites évoluent au cours de la fabrication. Les résultats des différentes méthodes de caractérisation utilisées seront présentées afin de discuter de la nouvelle phase formée.

- **Chapitre IV : Allongement et fragmentation des nanoparticules au cours de l'étirage**

Ici seront discutées les observations effectuées sur la thématique d'évolution des particules au cours de l'étirage suivant des considérations purement rhéologiques et superficielles. Nous présenterons l'observation originale de la déformation et de la fragmentation de particules au cours de l'étirage. Nous décrirons ce phénomène, connu dans le domaine de la rhéologie (G.I. Taylor, 1934), mais nouveau dans ce contexte de fabrication des fibres optiques [25]. Après une présentation des analyses effectuées sur des échantillons, nous verrons qu'il est possible d'envisager d'utiliser ce phénomène pour contrôler la taille et la structure des particules dans les fibres optiques.

- **Chapitre V : Évolution de la taille des nanoparticules induite par l'étirage**

Dans ce chapitre, nous présenterons l'étude conduite sur la thématique d'évolution des particules au cours de l'étirage suivant des considérations thermodynamiques. Nous aborderons les protocoles de l'étude systématique menée dans le but d'observer l'évolution des particules au cours du fibrage en fonction des concentrations en codopants. Nous verrons que l'étude menée permet de conclure que l'étirage induit bien une modification des caractéristiques des nanoparticules à cause des températures mises en jeu pendant l'étirage. Les résultats associés à l'effet de la modification des conditions de fibrage seront présentés.

- **Partie B : Amélioration des propriétés spectroscopiques des ions luminescents par formation de nanoparticules**

L'objectif de cette partie est de décrire l'étude des propriétés spectroscopiques des échantillons de fibres dopées aux ions luminescents qui contiennent des nanoparticules. L'amélioration des propriétés spectroscopiques associée à la formation de nanoparticules sera discutée pour Tm^{3+} et Er^{3+} .

- **Chapitre VI : Élargissement du spectre d'émission de l'erbium dans la bande Télécoms à 1,55 μm**

Ce chapitre est dédié à l'analyse d'échantillons de préforme et de fibre produits par dopage au lanthane et au magnésium. Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet ANR NICE-DREAM (ANR-14-CE07-0016-03) qui porte sur l'élargissement du spectre d'émission de l'erbium dans la bande Télécoms. Nous verrons finalement l'effet des propriétés matériau sur les propriétés spectroscopiques.

- **Chapitre VII : Amélioration de la durée de vie du niveau 3H_4 de Tm^{3+}**

Dans ce chapitre, nous aborderons les caractérisations spectroscopiques d'échantillons dopés au thulium (Tm^{3+}) et l'effet de la présence de particules enrichies en lanthane. Nous présenterons une étude systématique de l'impact de la concentration en lanthane et en thulium sur les propriétés spectroscopiques du thulium et les propriétés optiques des fibres. Nous verrons que la formation de nanoparticules riches en lanthane offre un potentiel intéressant pour l'amélioration des propriétés des fibres optiques en silice dopées au thulium.

Chapitre I

Introduction

Le but de ce chapitre est d'introduire le contexte et les notions clés nécessaires à l'appréciation du travail effectué au cours de cette préparation de thèse. Ce chapitre reprend tout d'abord un historique de l'essor des fibres optiques en silice, et plus particulièrement, des fibres fabriquées par le procédé Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD). Ces fibres optiques aux qualités notables ont rapidement été retenues pour diverses technologies, telles que les lasers et amplificateurs de lumière. Malgré le développement de nombreuses applications, les propriétés de la silice peuvent être un obstacle à la fabrication de nouveaux dispositifs. Nous présenterons alors les limitations rencontrées, ainsi que les différentes voies actuellement étudiées pour les surmonter. Enfin, nous nous concentrerons sur la voie des nanoparticules, celle couramment étudiée au laboratoire InPhyNi. Bien qu'en développement, la technologie basée sur les nanoparticules offre déjà la possibilité d'inhiber les effets néfastes de certaines propriétés de la silice. Nous introduirons alors cette notion clef de ce travail, les nanoparticules, qui représente un enjeu pour le développement de nouveaux dispositifs à fibre optique en silice.

1 Le début des fibres optiques

1.a) Du verre à la fibre optique

Le verre est un matériau qui a su séduire et attiser la curiosité de l'humanité tout au long de l'Histoire. En effet, du latin *vitrum*, "le transparent qui fait voir", il suscitait déjà la création de bijoux à l'époque des égyptiens, période d'essor de la production de verre transparent (1500 av. J.-C.) [26]. Jusqu'à nos jours, ces propriétés de transparence ont été utilisées pour de multiples applications. Mais plus récemment, un engouement nouveau a émergé avec la caractérisation du guidage de la lumière.

Les premiers écrits scientifiques portant sur le guidage démarrent en 1841 [27,28]. Anecdotiquement proche de ce manuscrit de thèse, Cette découverte commence avec l'analyse d'instabilités qui tendent à briser un jet d'eau en gouttes par F.Savart. Lorsque J.D. Colladon reproduit l'expérience, l'éclairage moins performant de l'époque l'oblige à utiliser un montage particulier. Le système illumine le réservoir d'eau, et, ce qui suscite leur intérêt, la lumière se propage dans le jet d'eau. Ce guidage peut s'expliquer par la différence d'indice de réfraction entre l'eau et l'air, induisant des réflexions totales internes à l'interface air-eau (lois de Snells-Descartes). S'en suit alors un rapport à F. Arago, président de l'Académie des sciences, puis un autre rapport de J. Babinet qui aborde le guidage de la lumière dans une "tige de verre courbée de manière quelconque" [29,30].

Ces découvertes ont ensuite permis la fabrication de différents dispositifs de guidage de la lumière. Une des premières applications de ce guidage est le fibroscope, breveté durant la fin des années 1920 par des scientifiques Anglais et Américains [31,32]. La lumière se propage dans un grand nombre de fibres afin de reconstruire une image. Une des problématiques du fibroscope provenait du contact entre les différents barreaux de verre, qui permettait le transfert de lumière d'un barreau à l'autre. Une solution fut alors proposée en 1954, l'enrobage de ces barreaux par un matériau de bas indice de réfraction optique pour confiner la lumière dans la partie interne des barreaux [33]. Le matériau guidant et sa couche protectrice sont dénommées respectivement le cœur et la gaine. Bien que cette structure cœur-gaine était admise comme une solution efficace, la production de ces objets représentait un obstacle. C'est finalement en 1956 qu'apparut la méthode Rod-in-tube, première méthode de fabrication de fibres optiques à structure cœur-gaine (brevetée en 1971) [28]. Cette méthode consiste simplement à élaborer un barreau et un cylindre qui peuvent s'emboîter. Le barreau interne est fabriqué avec un matériau de plus haut indice de réfraction que le matériau du cylindre. L'objet formé par l'assemblage des deux objets est appelé préforme. Cette préforme est ensuite chauffée et étirée de manière homothétique en un filament que l'on appelle la fibre optique.

1.b) La propagation de la lumière dans une fibre

Les diamètres caractéristiques d'une fibre optique sont de $125 \mu\text{m}$ pour la gaine et de $5\text{-}10 \mu\text{m}$ pour le cœur. Le diamètre du cœur étant proche de la longueur d'onde, l'optique géométrique n'est plus adaptée à la description de la propagation. L'optique ondulatoire est alors utilisée. Les considérations sont que la lumière se propage suivant un nombre fini de modes. Ces modes sont caractérisés par une distribution transverse d'intensité. La Figure I.1 montre quelques modes qui peuvent être présents et se propager dans une fibre optique.

Le nombre de modes qui se propagent dépend du profil d'indice de la fibre, mais aussi de la différence d'indice de réfraction avec la gaine. Nous considérons ici le cas standard d'une

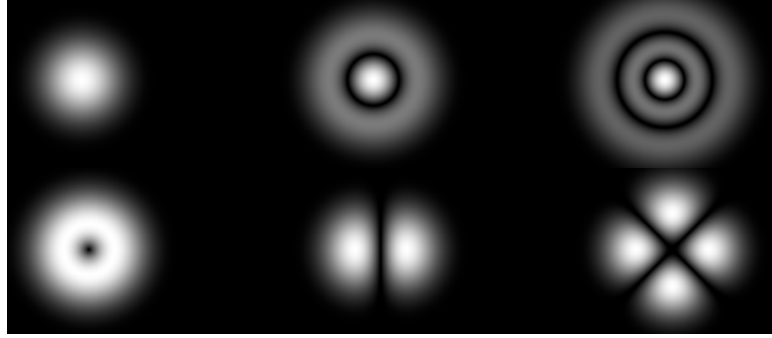


FIGURE I.1 – Différents modes transverse de propagation de la lumière [34].

fibre à profil d'indice dit "à saut d'indice" (le profil du cœur est constant sur toute la section). Le paramètre V décrit dans l'équation I.1 est alors utilisé pour caractériser les propriétés modales du guidage [35].

$$V = 2\pi \frac{a}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (\text{I.1})$$

Avec a le rayon du cœur, λ la longueur d'onde considérée, n_c et n_g les indices de réfraction du cœur et de la gaine. V permet de définir les paramètres clés de la propagation en fonction du profil d'indice de la fibre. On définit la longueur d'onde de coupure λ_c comme $V(\lambda_c)=2,405$. Lorsque la longueur d'onde λ est supérieure à λ_c , la fibre est monomode. La fibre est multimode si la longueur d'onde est inférieure à λ_c . Ces considérations sont importantes puisque l'intensité lumineuse n'est pas distribuée de manière équivalente en fonction de V . En effet, si la fibre est monomode, il y a présence d'un profil d'intensité proche d'une gaussienne (cf Figure I.1-mode en haut à gauche, LP_{01}). Dans le cas multimode, l'intensité lumineuse peut se répartir non uniformément sur les différents modes qui ne se propagent pas à la même vitesse [36]. Il est important de connaître ces considérations lors des caractérisations spectroscopiques des fibres optiques. En effet, différents phénomènes qui découlent de ces propriétés de propagation complexifient la mesure de diverses quantités ou propriétés. Généralement, les caractéristiques de la fibre sont choisies afin d'avoir un guidage monomode. Cependant, des fibres légèrement multimodes sont étudiées actuellement pour des applications en télécoms [37].

1.c) La course à la transparence

Pour des raisons de transparence, de coût, de maîtrise des procédés de fabrication ou de seuil de dommage optique élevé, etc..., la silice demeure encore aujourd'hui le matériau de choix pour la fabrication des fibres optiques. En effet, ce sont des fibres optiques en silice qui composent aujourd'hui la majeure partie du réseau télécom et des lasers de puissance. C'est le matériau que nous utilisons au laboratoire InPhyNi, et nous discuterons donc principalement

du cas de la silice.

En 1966, le futur prix Nobel de physique C.K. Kao publie un papier sur les possibilités d'exploitation des fibres optiques en silice pour les communications [1]. Ce papier prend en considération les différentes problématiques associées à la propagation de la lumière dans des fibres optiques, dont les pertes, ainsi que la capacité à régénérer le signal atténué. La conclusion de son papier est extrêmement claire et stipule la structure nécessaire, mais aussi les pertes minimales exigées. Nous ne rentrerons pas dans les détails des problématiques de la structure. Ces considérations sont associées à différents phénomènes qui ne correspondent pas aux préoccupations de cette thèse. Il est possible de trouver ailleurs des informations sur les phénomènes associés [1, 35]. Nous ne considérerons ici que les problématiques associées à la transparence : diffusion et absorption de lumière.

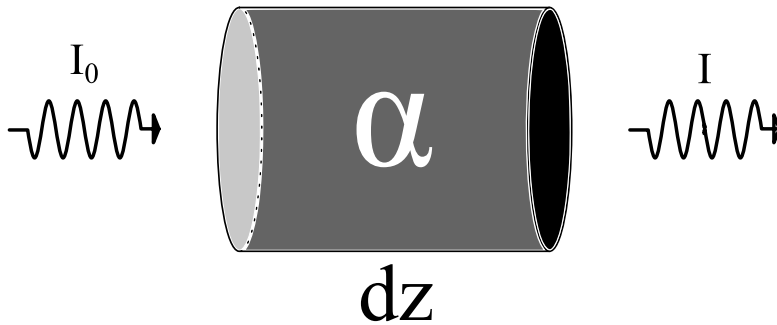


FIGURE I.2 – Illustration de la loi de Beer-Lambert.

$$dI = \alpha \cdot I(z) \cdot dz \quad (\text{I.2})$$

$$I = I_0 \cdot e^{\alpha \cdot \Delta z} \quad (\text{I.3})$$

$$\alpha = \frac{\text{Ln}\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\Delta z} \quad (\text{I.4})$$

La variation d'intensité lumineuse dans un milieu est traditionnellement décrite suivant la loi de Beer-Lambert. Cette loi empirique relie les variations d'intensité aux propriétés du matériau et à l'épaisseur traversée. Les effets de la diffusion et de l'absorption ne sont pas distingués et contribuent aux propriétés optiques et spectroscopiques du matériau. La Figure I.2 présente une onde électromagnétique d'intensité I_0 qui traverse un milieu de coefficient α sur une épaisseur dz . L'intensité de sortie I est reliée aux autres propriétés par les équations I.2 et I.3. Le coefficient de transmission α du matériau est alors défini par l'équation I.4. Lorsque α est négatif, cela indique que le matériau engendre des pertes. Lorsqu'il est positif cela tra-

duit un gain en intensité lumineuse. De par sa nature exponentielle, l'évolution de l'intensité lumineuse est mesurée en dB ou dB/m. La Table I.1 reprend la conversion de quelques valeurs.

Facteur	0,001	0,01	0,1	0,5	1	2	10	100	1000
dB	-30	-20	-10	-3	0	3	10	20	30

TABLE I.1 – Table de conversions des pertes optiques de linéaires à dB.

i) Diffusion de lumière par une hétérogénéité

Une des sources de perte à la propagation, la diffusion de lumière, apparaît lorsque le champ électromagnétique rencontre des hétérogénéités de composition ou de densité [38]. Cette diffusion, appelée diffusion de Mie, est un phénomène élastique où il n'y a pas de changement de longueur d'onde. L'intensité de la diffusion de lumière dépend de la taille de l'objet, de la différence d'indice de réfraction entre le milieu et l'hétérogénéité, ainsi que la longueur d'onde de l'onde incidente. La diffusion est anisotrope. L'intensité de la lumière diffusée dépend de l'angle formé avec le rayon incident.

La diffusion Rayleigh est un cas particulier de la diffusion de Mie qui est considérée lorsque la taille de l'objet est de l'ordre de $\frac{\lambda}{10}$. La section efficace de diffusion est présentée dans l'équation I.5.

$$\sigma_R = \frac{8}{3}\pi\left(\frac{2\cdot\pi}{\lambda}\right)^4 R^6 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)^2 \quad (\text{I.5})$$

Avec R le rayon de la sphère de volume équivalent de l'hétérogénéité, et m défini par l'équation I.6.

$$m = \frac{n_h}{n_m} \quad (\text{I.6})$$

avec n_h et n_m les indices de réfraction de l'hétérogénéité et du milieu. Par ailleurs, la notion de rayon de la sphère de volume équivalent provient du fait que pour des objets petits devant la longueur d'onde, leur forme a beaucoup moins d'impact que leur volume.

Ainsi, la diminution de la concentration en hétérogénéités a fait l'objet de diverses études afin d'améliorer la transparence des fibres optiques. Les défauts à l'interface cœur/gaine ou des fluctuations de densité en éléments sont typiquement des hétérogénéités dont il a fallu réduire la quantité dans les fibres afin d'atteindre les records de transparence actuels [39–41].

ii) L'absorption dans les fibres

Dans la course à la transparence, c'est indéniablement la présence d'espèces absorbantes dans la silice qui a représenté le dernier obstacle technologique à la mise en place des réseaux télécoms à fibre optique [1].

Le mécanisme d'absorption

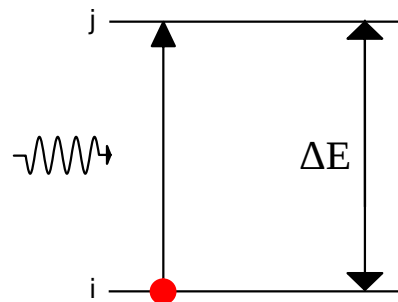


FIGURE I.3 – Illustration du principe d'absorption par un système à deux niveaux d'énergie.

La présence d'éléments naturellement absorbants dans le matériau guide est une autre cause importante des pertes optiques. De nombreux éléments/molécules ont plusieurs niveaux d'énergie qui constituent leur diagramme d'énergie. Le niveau de plus basse énergie est communément appelé le niveau fondamental. La Figure I.3 décrit le principe de l'absorption pour un système à deux niveaux d'énergie. Le système possède un diagramme d'énergie à deux niveaux, et ΔE représente la différence d'énergie entre le niveau d'énergie supérieur n_j et le niveau fondamental n_i , ($\Delta E = n_j - n_i$). Considérons l'énergie d'un photon incident, $\frac{hc}{\lambda}$. Si l'énergie du photon incident est égale à ΔE , la transition est dite résonante. Il est alors possible que le système change de niveau d'énergie par absorption du photon. Cette transition est communément représentée par une flèche verticale vers le haut.

Vers une silice ultra pure

Comme le montre la Figure I.4, la transparence du verre a considérablement évolué au cours du dernier siècle, et notamment depuis les années 1960. En effet, un fort engouement a émergé des perspectives qu'offraient les fibres optiques. Les premiers efforts ont consisté à purifier le verre (verre de silice) des éléments fortement absorbants afin d'atteindre les 20 dB/km proposés par C.K.Kao [1]. Ce sont les métaux de transition qui ont d'abord été ciblés [1, 43]. En effet, le seuil de transparence des 20 dB/km n'a pu être atteint qu'en maintenant les concentrations en Fe^{2+} en deçà de 1 particule par million. De par sa forte absorption à $1,39 \mu\text{m}$, la présence d'eau (OH^-) a aussi été réduite.

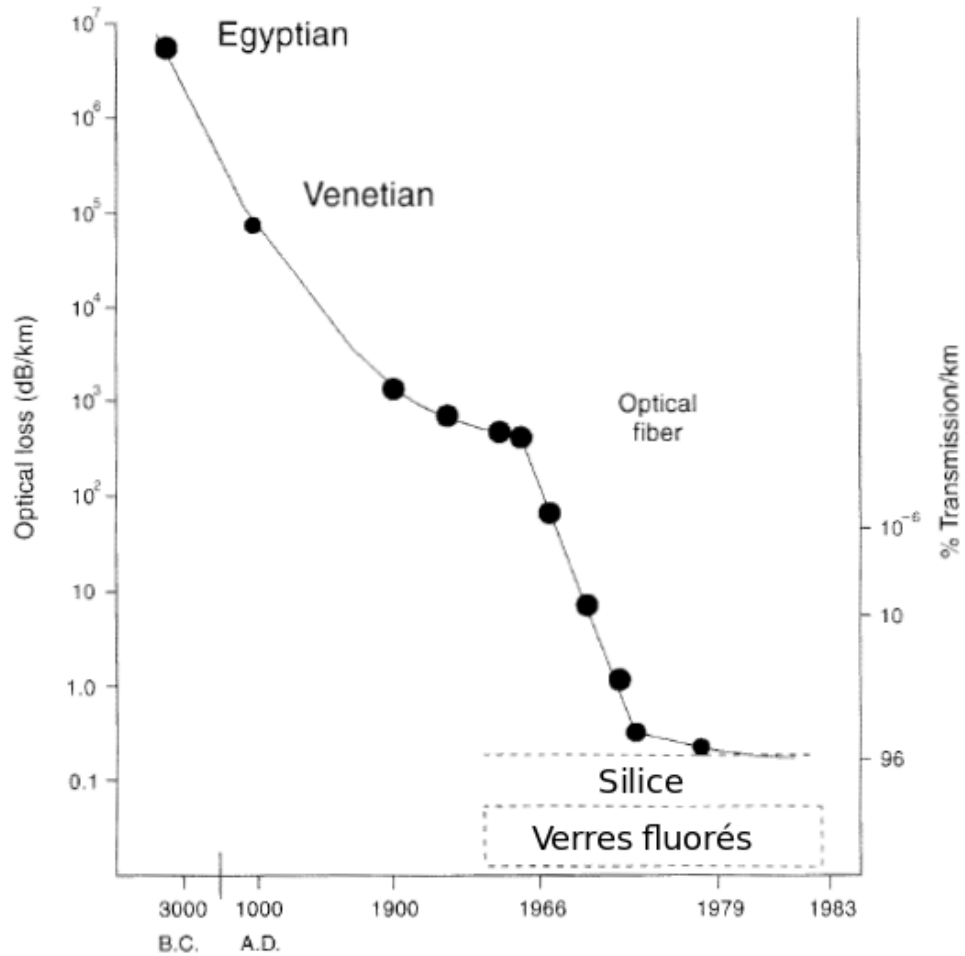


FIGURE I.4 – Illustration de l'évolution de la transparence du verre jusqu'à la fin des années 70 [42].

La préparation de fibres épurées en métaux de transition ou en ions OH^- s'est notamment effectuée en développant de nouveaux procédés de fabrication. La méthode de fabrication des préformes Rod-in-Tube a été suivie par des méthodes offrant des verres plus purs et possédant moins de défauts à l'interface cœur/gaine. Ces méthodes sont basées sur la formation de verre par réaction de phases gazeuses (Vapor Deposition). La technique repose sur l'utilisation de solutions chlorées qui ont une forte pression de vapeur saturante telles que le SiCl_4 ou le GeCl_4 (de l'ordre de la dizaine de kPa à 20 °C). Lorsqu'une légère surpression est imposée, seuls les éléments à forte pression de vapeur saturante s'échappent de la solution. Ainsi, les impuretés sont préservées dans la solution qui n'est jamais en contact avec le matériau (pression vapeur saturante $F_{e_2Cl_6} = 10^{-11}$ atm). Le gaz est ensuite dirigé dans un environnement contrôlé où se produit une réaction avec de l'oxygène qui entraîne la formation des suies (SiO_2 , GeO_2). Enfin, ces suies sont déposées puis densifiées pour former une couche de verre pauvre en impuretés. Différents procédés utilisent ce type de dépôt : la CVD (Chemical Vapor Deposition), OVD (Outside Vapor Deposition), PCVD (Plasma Chemical Vapor Deposition) ou la MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition). Nous utilisons la méthode MCVD au laboratoire InPhyNi. La

technique est décrite de manière plus exhaustive dans le paragraphe suivant.

De nos jours, la transparence des fibres optiques télécoms atteint quasiment la limite théorique de transparence, avec des valeurs de l'ordre de 0,142 dB/km à 1550 nm [44]. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer sur la Figure I.4 que les verres fluorés, d'une moins bonne transparence en pratique, ont une limite théorique plus basse. Il est cependant plus difficile de purifier le verre fluoré de ses différentes impuretés.

2 Fabrication des fibres optiques par le procédé MCVD

Le laboratoire InPhyNi dispose d'une plateforme de fabrication de fibres optiques qui se compose d'un banc de fabrication de préforme par le procédé MCVD et d'une tour d'étirage. L'objectif de cette partie est de présenter la fabrication des préformes et des fibres réalisées au cours de la thèse. La Figure I.5 décrit les principales étapes de la fabrication d'une préforme par le procédé MCVD. Les températures exprimées dans cette partie sont mesurées par des pyromètres optiques qui mesurent le rayonnement du corps noir du matériau. Les températures indiquées correspondent aux températures des zones externes du matériau.

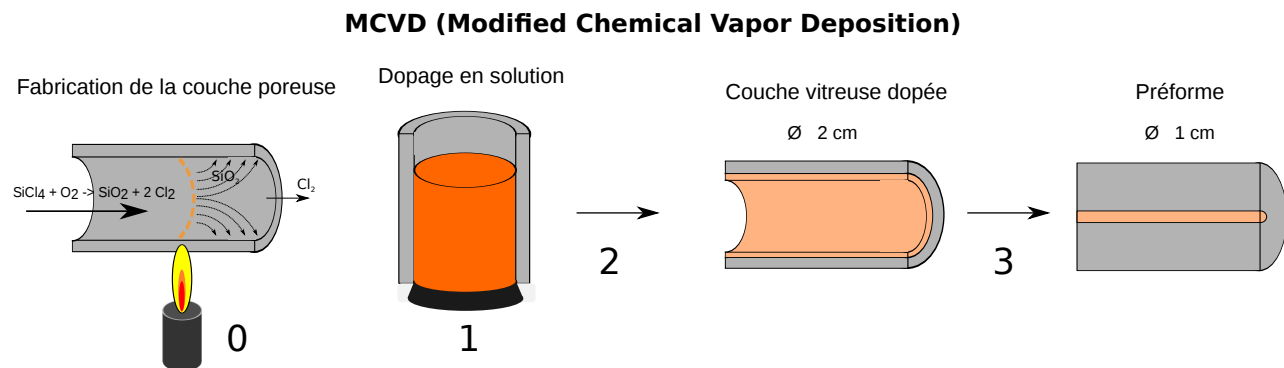
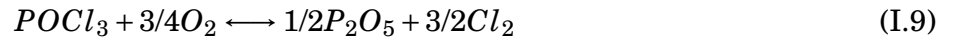


FIGURE I.5 – Schéma d'explication des principales étapes de la fabrication d'une préforme par le procédé MCVD.

2.a) Avantages de la technique MCVD

Comme présenté précédemment dans l'introduction, la MCVD est un procédé de fabrication de fibres optiques qui repose sur la déposition en phase vapeur (VD), telles que l'OVD, la CVD, etc [45]. Ces techniques possèdent l'avantage de produire des verres plus purs que ceux obtenus par le procédé "fusion". Pour les dépositions par phase vapeur, la production du verre

est faite par oxydation de molécules chlorées telles que SiCl_4 (ou POCl_3 et GeCl_4) [46] :



L'intérêt de la déposition en phase vapeur vient de la pureté du gaz utilisé et donc du poreux formé. Des récipients dénommés "bulleurs" contiennent les solutions liquides chlorées. Un courant de dioxygène est utilisé pour appliquer une surpression. Dans les conditions de températures du bulleur, environ 35°C , les éléments chlorés qui sont utilisés pour former le verre (comme le SiCl_4) possèdent une forte pression de vapeur saturante contrairement aux impuretés telles que le fer ou le chrome. Le SiCl_4 et le GeCl_4 contenus dans le gaz pur sont ensuite oxydés pour former une couche poreuse. Cette couche poreuse deviendra la partie qui possède les propriétés de guidage de la fibre optique, le cœur.

2.b) Formation de la couche poreuse

Un tube commercial de silice est utilisé comme support de fabrication. Pour les préformes fabriquées au cours de cette thèse nous avons utilisé des tubes de Suprasil (Heraeus, moins de 1 ppm de OH^-), de diamètre externe de 20 mm et d'épaisseur 1,5 mm. Le tube est disposé horizontalement dans un tour de verrier et mis en rotation. Un chalumeau oxy-propane se déplace en translation le long de la préforme à une vitesse de 20 cm/min pour cette première phase de dépôt. Le courant de gaz SiCl_4 et O_2 parcourt le tube et produit des suies de SiO_2 dans la zone chaude (cf Figure I.5-0). Les suies se déposent sur la paroi interne du tube par thermophorèse et forment une couche poreuse. La Figure I.6-A montre un exemple de dépôt poreux. Celui-ci a été obtenu pour une température de dépôt de 1250°C . La distribution des tailles de pores pour différentes températures de dépôt est présentée sur la Figure I.6-B. Plus la température de dépôt est élevée, plus la surface spécifique diminue. La Figure I.6-B montre par exemple une augmentation de la taille des pores de 200 à 820 nm entre 990 et 1170°C [24].

Bien qu'en faible concentration, le tube commercial contient des impuretés telles que OH^- , Fe, Cr (les concentrations sont respectivement inférieures à 1, 0,060 et 0,050 ppm). Des couches tampons sont déposées entre le tube et la couche poreuse pour éviter des interactions lumière/matière avec le verre commercial et limite la diffusion des impuretés dans le cœur. Les couches de cœur sont ensuite déposées avec un dépôt de GeO_2 et SiO_2 suivant le même procédé. Le GeO_2 augmente l'indice de réfraction des couches de cœur par rapport aux autres

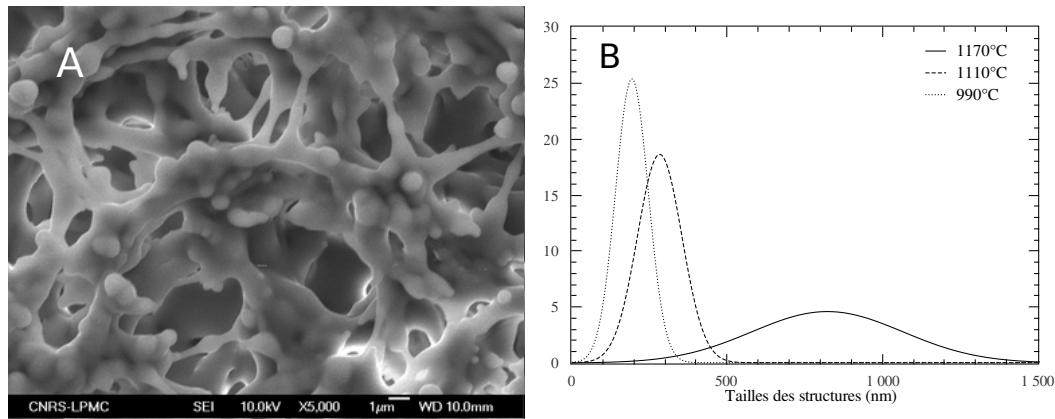


FIGURE I.6 – Image MEB de dépôt poreux obtenu par le procédé MCVD (après séchage sous flux d’oxygène, pour une température de dépôt de 1250°C. (A). Distributions des tailles de pores obtenues pour différentes températures de dépôt (B).

couches. L’élévation d’indice confère les propriétés de guidage au cœur de la fibre qui confine la lumière. Le SiO_2 , le GeO_2 et éventuellement le phosphore, P_2O_5 , sont déposés par phase vapeur. Tous les autres éléments (ions de terre rares, aluminium...) seront introduits par le procédé de dopage ionique décrit dans le paragraphe suivant.

2.c) Le dopage ionique

Le dopage ionique standard correspond à la deuxième étape de la Figure I.5 [47]. Le tube qui contient la couche poreuse est disposé à la verticale et fermé à l’extrémité basse par un bouchon qui permet l’injection d’une solution. Cette solution ionique contient les différents éléments sous forme de chlorures ou particules à disperser dans le cœur de la fibre (cf Figure I.5-2). Les solvants utilisés au laboratoire InPhyNi sont l’eau et l’éthanol. La couche poreuse est imprégnée pendant 1 h pour atteindre un équilibre des concentrations [47]. Ensuite, la solution est retirée et la couche poreuse est séchée à température ambiante par un courant de dioxygène. Le tube est replacé sur le banc MCVD. Une étape supplémentaire de séchage est ensuite réalisée par un courant de diazote chauffé par le chalumeau maintenu en aval du tube.

Le protocole décrit ci-dessus est le protocole standard. D’autres types de protocoles ont été utilisés.

i) Dopage en évaporatif

Le dopage en évaporatif consiste à déposer une solution dans le tube MCVD maintenu à l’horizontal. Le tube est légèrement prérétreint aux extrémités de façon à pouvoir contenir la solution (5 mL, qui suffisent à mouiller toute la longueur de la couche poreuse). Le tube est

mis en rotation pour obtenir une imprégnation homogène de la couche poreuse. Un faible flux d'azote est appliqué afin d'accélérer l'évaporation du solvant (éthanol). Le tube, dont la couche poreuse est imprégnée des particules, est traité en suivant les étapes du procédé conventionnel de la fabrication MCVD.

ii) Dopage graduel

Le dopage graduel permet d'obtenir des variations longitudinales de la concentration en codopants. Ces variations permettent de produire un plus grand nombre "d'échantillons" de concentrations différentes en une seule préforme. Le principe du dopage graduel est de faire varier longitudinalement le temps d'imprégnation de la solution dans le poreux. Cette variation est obtenue en disposant le tube poreux à la verticale et en faisant varier le temps d'imprégnation par la solution de dopage.

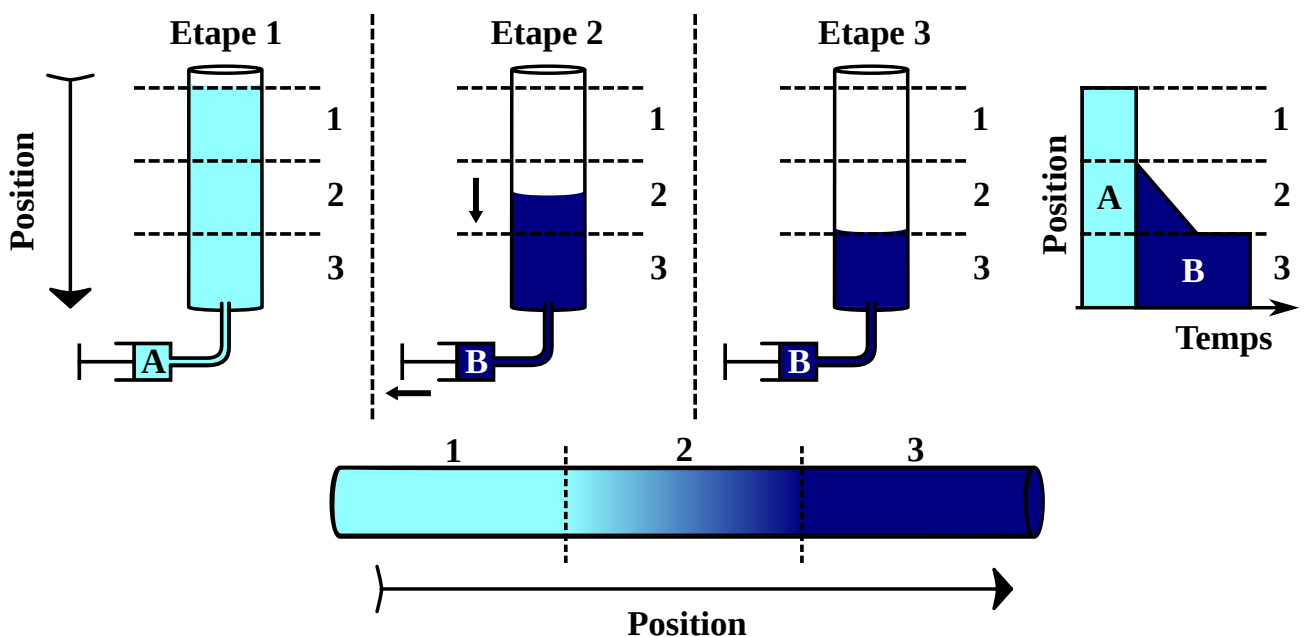


FIGURE I.7 – Représentation schématique des différentes étapes du dopage graduel

La Figure I.7 schématise les étapes de dopage de ce procédé. Le tube est divisé en trois parties de 10 (1), 16 (2) et 10 cm (3). Un premier dopage par une solution A est effectué sur l'ensemble de la préforme pendant une heure. Une seconde solution B est injectée dans le tube jusqu'à imprégner les zones 2 et 3. Sans délai, la solution B est vidée en 20 minutes jusqu'à ne remplir que la zone 3 (48 cm.h^{-1}). La solution est ensuite laissée pour imprégnation pendant 1 h supplémentaire. Le reste du procédé standard est ensuite préservé.

2.d) La densification

Après dopage du poreux, plusieurs passes de chauffe (autour de la dizaine) sont appliquées pour densifier la couche poreuse du tube en rotation traversé par un courant de dioxygène. La température est progressivement élevée de passe en passe, allant de 1500 à 1900 °C (mesurée sur l'extérieur du tube). Le moteur de cette densification est la tension de surface. Le nombre de passes et les températures peuvent varier d'une fabrication à l'autre suivant l'épaisseur et la composition de la couche poreuse. À la fin de cette étape, la mise en forme du matériau correspond à un tube qui possède une partie interne dopée (quelques μm d'épaisseur) et une partie externe (tube commercial + couche tampon déposée) qui constitue la gaine (cf Figure I.5-2).

2.e) Le rétreint

Le rétreint est l'étape finale de la fabrication de la préforme qui permet de transformer le tube en barreau. Comme pour la densification, cette étape correspond à une succession de passes de chauffage (à une vitesse d'environ 2 à 4 cm/min), la température atteignant 2200 °C. Ces passes induisent le rétreint du tube en rotation, de par sa tension de surface et la réduction de sa viscosité. Le tube est maintenu en surpression durant les premières passes afin de préserver sa circularité [48]. Le nombre de passes et les températures peuvent aussi varier. Les valeurs dépendent des éléments déposés et de leur influence sur la viscosité du matériau. Le barreau obtenu à la fin du rétreint est la préforme. Les dimensions typiques des préformes fabriquées à InPhyNi sont de 30 cm de longueur et 1 cm de diamètre.

2.f) L'étirage en fibre optique

Une fois la préforme obtenue, elle peut ensuite être étirée en fibre optique (fibrée). La Figure I.8-A décrit le fonctionnement de la tour de fibrage disponible au laboratoire InPhyNi. La préforme descend dans un four chauffé à environ 2000 °C (à une vitesse de 0,37 cm/min). La température n'est donnée qu'en approximation car elle est mesurée grâce à un pyromètre qui vise le graphite du four. Il est aussi difficile de calibrer le pyromètre puisque aucun des dispositifs que nous avons obtenu ne permet de mesurer une température de 2000 °C. Cette température est nécessaire car elle permet de dépasser la température de Littleton, (ou température de ramollissement). Cette température dépend du matériau et est définie comme la température à laquelle un barreau de verre s'allonge sous son propre poids à une vitesse de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ en ayant une dimension de 0,7 mm de diamètre et de 23,5 cm longueur. La viscosité du verre est alors d'environ $10^{6,65} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [20]. Sous l'action de la gravité, la partie de la préforme

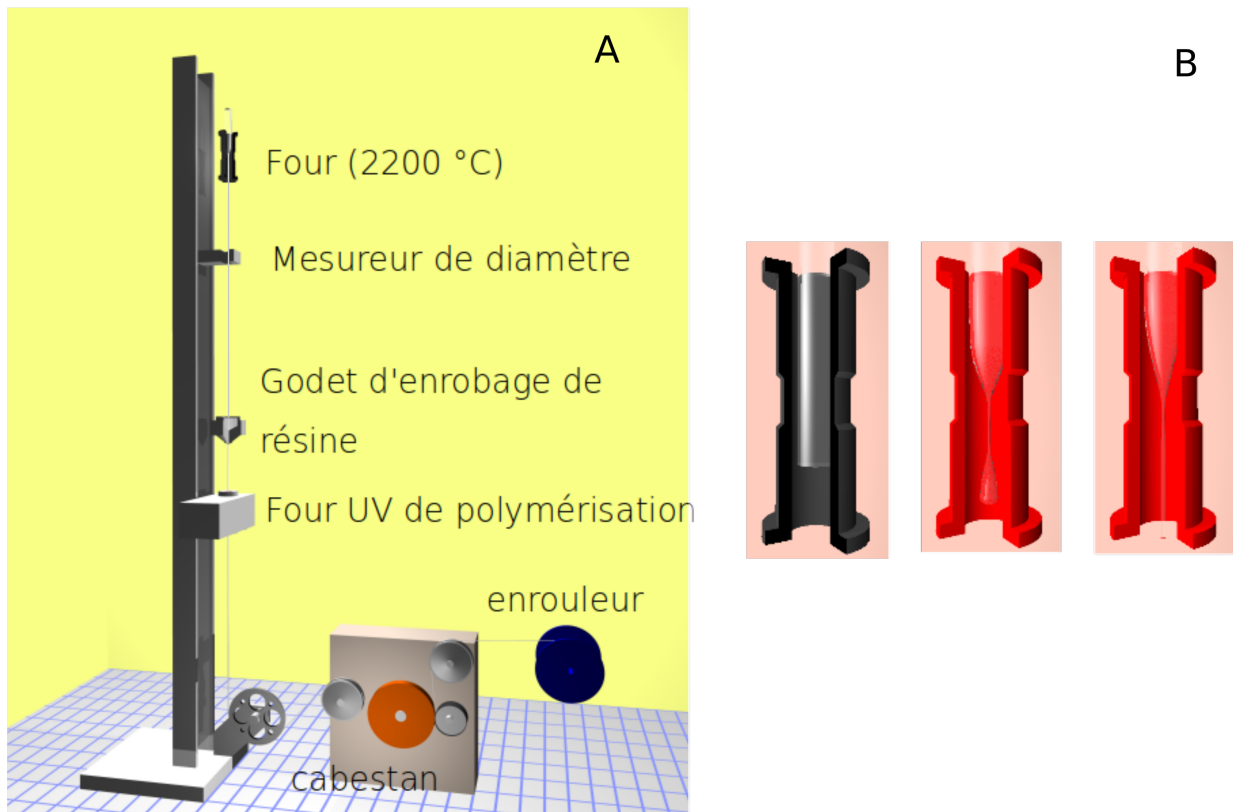


FIGURE I.8 – (A), schéma de la tour d'étirage utilisée au cours de ce travail et déformation de la préforme en filament par gravité (B).

située en dessous de la zone chaude tombe, entraînant derrière elle la formation d'un filament, la fibre optique (cf Figure I.8-B). La partie de la préforme qui se transforme progressivement en fibre est appelé le cône d'étirage (cf Figure I.9). Il mesure typiquement 5 cm de long, le point chaud du four correspondant au centre de ce cône.

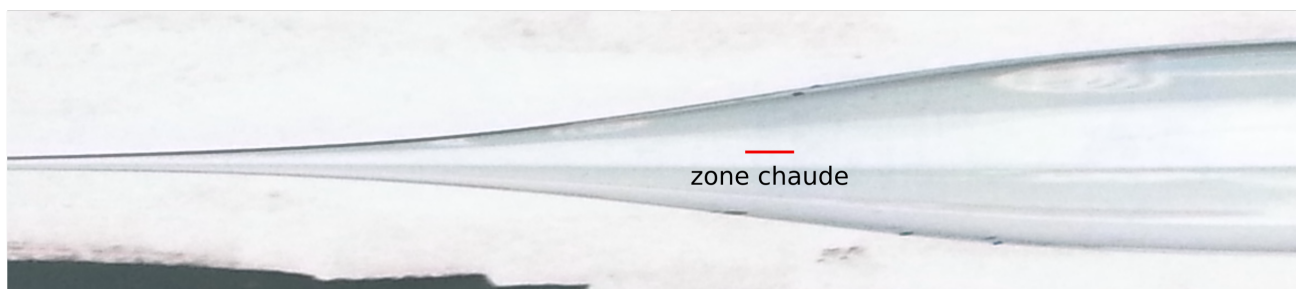


FIGURE I.9 – Cône d'étirage d'une préforme obtenue par le procédé MCVD. Le diamètre à gauche est de 1 cm et le diamètre à droite d'environ 125 μm . L'estimation de la zone chaude est présentée par un trait rouge.

À la sortie du four, la fibre obtenue a un diamètre de 125 μm . Le faible diamètre du filament et l'exposition à l'air ambiant (25 °C) induisent une trempe thermique très rapide (inférieure à une seconde). Le diamètre est contrôlé grâce à un mesureur de diamètre. La fibre traverse ensuite un godet d'enrobage. Elle est enduite d'une couche de polymère (épaisseur d'environ 125 μm) qui est réticulée par une lampe UV. Cette couche permet d'améliorer les

propriétés mécaniques de la fibre en limitant l'interaction avec l'eau de l'air ainsi que l'abrasion de la surface de la silice. Puis la fibre passe à travers le cabestan qui la tracte. Il permet ainsi un étirage en continu. De plus, il permet de contrôler la vitesse d'étirage (typiquement de 20 m/min), donc de modifier le diamètre de la fibre ainsi que la tension appliquée (de l'ordre de 0,3-0,5 N).

3 Le verre

Les différents dispositifs présentés précédemment reposent sur le verre, et plus spécifiquement le verre de silice. Le verre de silice possède un ordre à courte distance, le tétraèdre de SiO_4 . Ces tétraèdres forment un réseau interconnecté avec un arrangement non périodique à moyenne et grande échelles. Cette partie détaille les connaissances sur le verre qui seront nécessaires à la compréhension de ce travail de thèse.

3.a) Définition du verre

Mais qu'est-ce que le verre ? La définition de Zarzycki, longtemps utilisée, énonce que le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de transition vitreuse [49]. Un article récent d'Edgar Zanutto *et al.* réactualise la définition de ce matériau [50]. Nous nous proposons ici d'en résumer les points essentiels.

La définition proposée est : "Le verre est un matériau hors équilibre et non cristallin, qui possède une transition vitreuse. Il possède les caractéristiques de son liquide surfondu (SCL, SuperCooled Liquids) parent, et se relaxe spontanément vers l'état de liquide surfondu. Sa finalité est, dans la limite d'un temps infini, de cristalliser". Un point important consiste en la transition vitreuse. C'est ce critère qui différencie ici les verres des matériaux amorphes.

Nous allons repartir de cette définition pour discuter des différentes caractéristiques du verre.

i) L'état liquide, l'état cristallin : définitions

Un cristal est un objet qui possède une structure ordonnée et périodique, à une échelle de courte, moyenne, et longue distance. Le liquide lui est un état de la matière ou la forme n'est pas préservée, le matériau peut s'écouler et possède une réponse de type visqueuse à une sollicitation mécanique. Le verre n'est pas un cristal car il ne possède pas d'ordre à moyenne,

et grande portée [51].

Le verre est un état métastable, dont l'état stable correspond à l'état cristallin. De ce fait, au grand malheur des verriers, le verre tend naturellement à se dévitrifier par la formation de cristaux. La description du verre est donc aussi liée à celle des cristaux. Nous présentons ici leurs mécanismes de formation.

ii) La formation des cristaux

Considérons un matériau à l'état liquide. Lors d'un refroidissement lent, le matériau peut retourner à l'état cristallin. Les modèles de formation de cristallisation abordent 2 phases principales, la nucléation, et la croissance [20]. Lorsque le liquide est refroidi lentement, il y a apparition de germes de cristaux, des nucléi. Cette étape est appelée la nucléation. La théorie classique de la nucléation propose qu'il s'agisse de variations locales d'ordre ou de composition (par diffusion) qui permettent la formation de ces germes critiques. Ces nucléi peuvent ensuite croître et transformer progressivement le matériau en un cristal, cette phase est appelée la croissance. Le matériau est dit monocristallin si une seule orientation du cristal est présente dans tout le matériau, et polycristallin si au moins deux orientations distinctes existent dans le matériau.

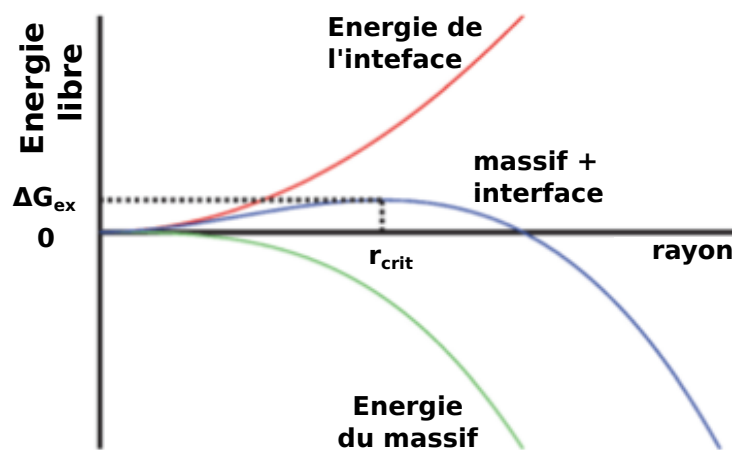


FIGURE I.10 – Variation de l'énergie libre d'un noyau en fonction de sa taille. [20, 52]

La théorie classique de la nucléation est la plus connue et propose différentes approximations sur les conditions de formation. Bien que pour la nucléation, cette théorie possède un écart non négligeable avec les données expérimentales, nous présentons tout de même cette approche générale de la nucléation croissance qui est communément utilisée [20, 53]. La Figure I.10 décrit l'évolution de l'énergie libre d'un noyau en fonction de sa taille. La courbe en rouge décrit l'énergie libre de l'interface. Plus la taille du noyau augmente, plus son interface augmente. Cette interface a un coût énergétique qui croît avec sa taille. L'énergie du matériau

massif est représentée en vert. Plus la phase sera grande, plus le matériau sera stable avec une énergie libre faible. La courbe en bleu correspond à la somme des deux contributions énergétiques. Il est possible de voir que lorsque le rayon croît, l'énergie augmente jusqu'à une valeur critique r_{crit} du rayon. Au delà de cette valeur, l'énergie libre diminue avec la taille du nucleus. En partant d'un matériau homogène, la formation d'un nucleus de taille inférieure à r_{crit} est donc un phénomène instable puisque non favorable énergétiquement. Au dessus de cette taille critique, la croissance est favorable puisqu'elle contribue à la diminution de l'énergie libre.

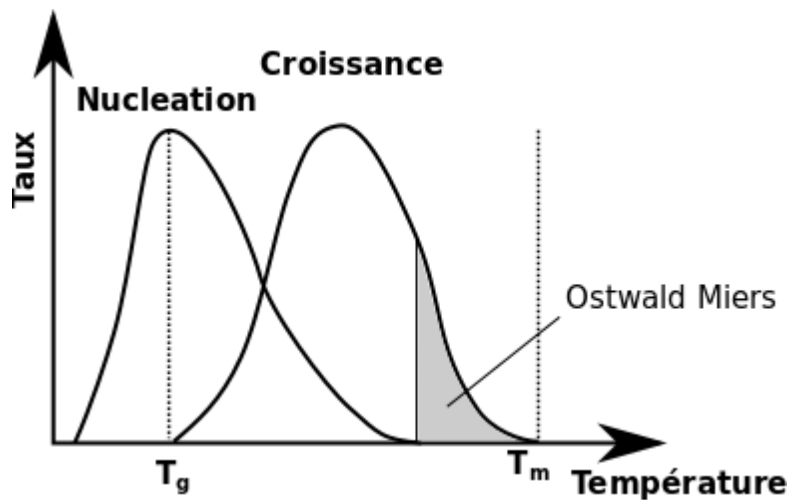


FIGURE I.11 – Evolution de la cristallisation en fonction de la température. [54]

La formation de ces nuclei et leur croissance sont expérimentalement obtenues pour différentes gammes de température. Ainsi, il existe une gamme de température propre à la nucléation en dessous de T_g , la température de transition vitreuse (définie plus loin). Dans cette gamme de température, uniquement la formation de germes de taille critique peut être observée. Entre T_g et T_m , la température de fusion du cristal, existe la température de croissance à laquelle des germes de tailles critiques peuvent commencer à croître. Cette zone de croissance peut posséder un recouvrement avec la plage de température de nucléation. La partie où ne survient que la croissance est aussi dénommée la plage d'Ostwald-Miers [54].

iii) Le verre et le liquide surfondu

La Figure I.12 décrit les différents états de la matière qui sont accessibles par un matériau vitrifiable. Soit un matériau cristallin, qui possède une température de fusion T_m . Lorsque le cristal est porté à une température supérieure à T_m , il est entièrement liquéfié. Si le matériau est refroidi lentement, et dans les plages de température de nucléation-croissance, alors il peut recristalliser. Cependant, lorsque le matériau est refroidi très rapidement (on parle alors de trempes thermiques), le matériau n'a pas le temps de subir de nucléation croissance. Il existe une vitesse critique de refroidissement pour chaque mélange vitrifiable qui définit la vitesse de

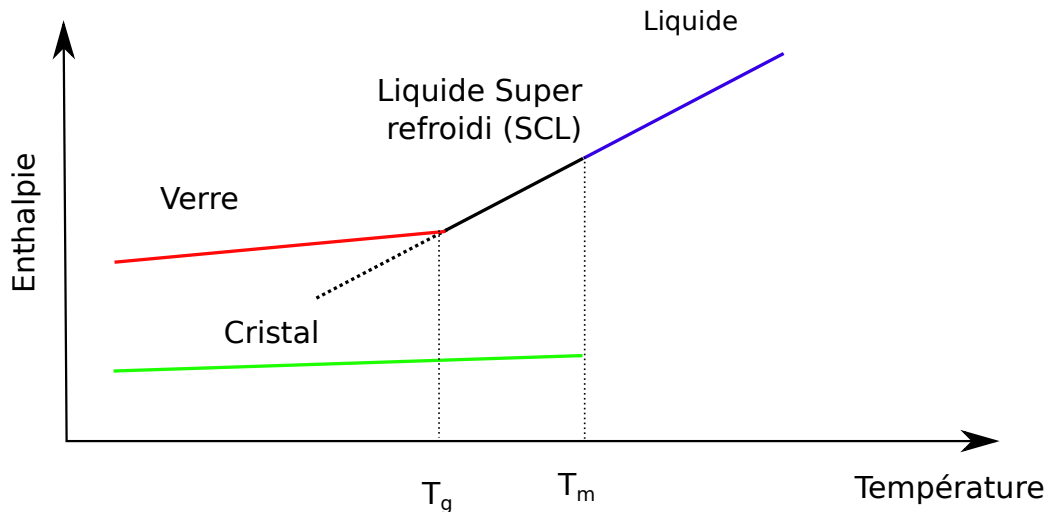


FIGURE I.12 – Description des différents états de la matière pour un matériau vitrifiable.

trempe minimale pour former un verre (celle-ci dépend du matériau). Lors du refroidissement en dessous de T_m , les propriétés du matériau évoluent de manière continue avec la température (en partant des propriétés de la phase liquide). Cet état de la matière, représenté par le trait noir sur la Figure I.12 correspond à l'état de liquide surfondu (SCL). Cet état est un état instable thermodynamiquement qui existe en dessous de la température de fusion, et au-dessus de la température de transition vitreuse, T_g . La transition vitreuse est un phénomène qui correspond à une discontinuité de l'évolution des propriétés du matériau telles que l'enthalpie, le coefficient de dilatation, le volume spécifique ou la capacité thermique. La transition vitreuse a lieu à une température T_g qui dépend de l'histoire du matériau et des vitesses de refroidissement.

Si la trempe est rapide, le matériau alors obtenu est un verre. Bien que le verre paraisse être un solide, dans l'absolu, il n'en est pas un. Il s'agit d'un matériau qui peut s'écouler, mais qui possède une très forte viscosité (de l'ordre de 10^{22} Pa.s à température ambiante) et un temps de relaxation extrêmement long (jusqu'à 10^{10} années pour le GeO_2) [55,56]. Son comportement dépend donc juste de l'échelle de temps de l'observateur vis-à-vis de son temps de relaxation (traduit par le nombre de Deborah).

iv) L'évolution du verre

Comme énoncé dans la définition nouvellement proposée, le verre tend à recristalliser. Le verre possède deux temps caractéristiques propres [50]. Le premier temps caractéristique correspond au temps de relaxation vers l'état SCL. À l'échelle de ce temps caractéristique (10^{10} années pour GeO_2), le matériau et ses propriétés relaxent vers l'état SCL. Le second temps caractéristique fait référence au temps de formation d'un nucléus cristallin (du même ordre de grandeur ou supérieur à celui de relaxation vers l'état SCL). Lorsqu'un germe cristallin

apparaît, il y a alors croissance du germe cristallin et transformation de la phase vitreuse en sa forme cristalline.

3.b) Les mélanges vitrifiables

Il existe différents types d'espèces chimiques qui peuvent ou non constituer des mélanges vitrifiables. Ces éléments sont caractérisés en trois catégories : Les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau, et les espèces intermédiaires [51].

Zachariasen a proposé différentes règles sur les conditions nécessaires pour qu'un oxyde soit capable de former un verre [17,51,57]. C'est par exemple le cas de SiO_2 ou de B_2O_3 . Dans un mélange de plusieurs oxydes, le mélange est vitrifiable si la teneur en oxydes formateurs (ou qui s'y substituent de manière isomorphique) est suffisamment élevée. Par exemple, Al_2O_3 n'est pas vitrifiable mais peut se substituer au SiO_2 . Pour que les oxydes soient formateurs, il faut notamment qu'ils forment un tétraèdre et que 3 des oxygènes partagés soient pontants (relient deux tétraèdres entre eux).

Certaines espèces ne rassemblent pas les conditions de Zachariasen, mais peuvent tout de même être incorporées dans le mélange vitrifiable. Ces espèces, telles que le P_2O_5 peuvent alors dénaturer le réseau vitreux et augmenter le nombre d'oxygènes non pontants. Cet effet induit une diminution de la viscosité, d'où l'utilisation de ces modificateurs comme "fondants" (espèces chimiques diminuant la T_g et la viscosité du matériau).

Enfin, il existe différentes espèces qui peuvent agir en tant que formateur ou modificateur de réseau, les oxydes intermédiaires. Par exemple, le BeO incorporé dans la silice agit comme modificateur de réseau. Seul, le BeO n'est pas formateur de réseau. Mais lorsqu'il est en présence de suffisamment d'espèces alcalines, alors seulement il devient formateur.

3.c) La démixtion du verre

Tout comme pour une solution chimique, le verre n'est pas toujours homogène. En effet, en fonction des compositions, il est possible que le mélange démixe, *i.e.*, forme spontanément différentes phases. C'est d'ailleurs ce procédé que nous utilisons pour former les nanoparticules dans le cœur des fibres optiques.

i) Lecture d'un diagramme de phase

Considérons un système composé d'éléments E_1 et E_2 . La structure du mélange obtenu pour toute concentration en E_1 et E_2 en fonction de la température est représentée dans un diagramme de phase. La Figure I.13 schématise un diagramme de phase pour des espèces E_1 et E_2 en fonction de la température. Au dessus des courbes noires les plus hautes, il existe le domaine de phase liquide. Dans ce domaine, les deux espèces sont miscibles. Le mélange est homogène et en phase liquide. Les points A et B marquent les limites du dôme d'immiscibilité du mélange. Cette zone correspond à la zone où le mélange est liquide et hétérogène. Le mélange est composé de deux phases liquides. Toutes les autres zones sont des composées de phase solide-solide ou solide-liquide. Les points eutectiques sont les points de jonctions liquide-solide. Aux points eutectiques, il y a coexistences des différentes phases voisines.

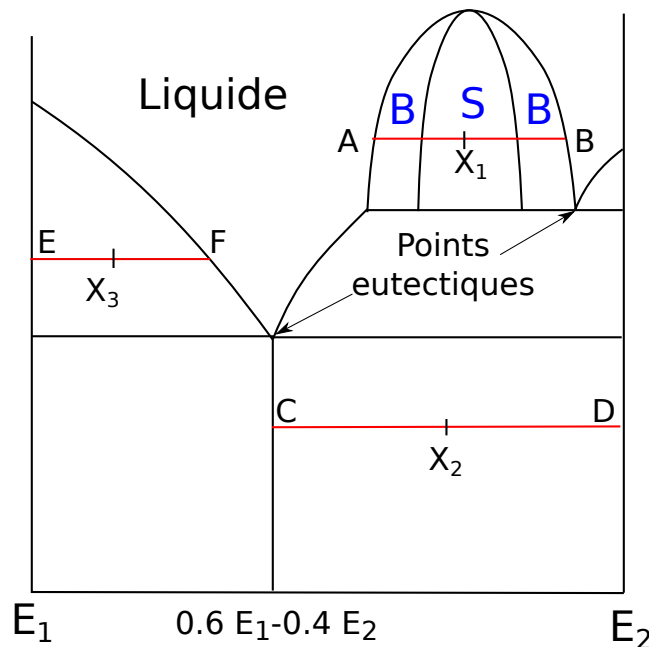


FIGURE I.13 – Diagramme de phase schématisé d'un système E_1 - E_2 qui possède un dôme d'immiscibilité et deux points eutectiques.

Dans toute partie du diagramme autre que l'état liquide et les compositions pures, le matériau est composé de deux phases (hormis 3 ou plus pour les points eutectiques). La composition du mélange peut facilement être obtenue à partir du diagramme de phase. La Figure I.13 schématise un diagramme de phase d'espèces E_1 et E_2 en fonction de la température. La composition en X_1 est un mélange de liquide et de solide. La teneur en solide de composition E_1 est égale à :

$$[E_1] = \frac{X_1 - X_A}{X_B - X_A} = \frac{X_1}{X_B} \quad (\text{I.10})$$

avec X_B la composition en B . De même, l'autre phase en présence sera un liquide de composi-

tion X_B , et la teneur sera de :

$$[X_B]_L = \frac{X_B - X_1}{X_B} \quad (\text{I.11})$$

La même règle de calcul s'applique pour les autres points avec les différentes phases proposées. Pour le dôme d'immiscibilité les deux phases en présence sont celles aux extrémités du dôme. Ainsi, dans les zones binodales (B) et spinodales (S) les phases en présence sont les liquides de composition A et B . La différence entre la zone spinodale et la zone binodale réside dans l'organisation des phases.

ii) La séparation de phase

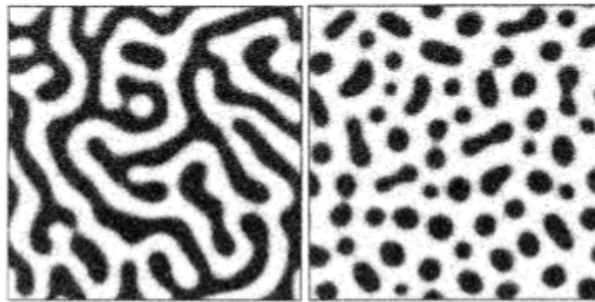


FIGURE I.14 – Représentation d'un mélange de deux phases visqueuses suivant une structure spinodale (à gauche) et binodale (à droite) [52].

La Figure I.14 montre la structure spinodale à gauche, qui correspond à un mélange interconnecté des phases en présence. La structure binodale correspond à une dispersion de gouttes plus ou moins sphériques dans une phase majoritaire. Les modes de formation varient en plus de la variation de leur structure. La structure binodale se forme suivant le principe de la nucléation croissance traitée précédemment p.15 [20]. Pour la structure spinodale, la formation se fait spontanément par diffusion. La diffusion des éléments se fait dans le sens inverse du gradient de concentration. Dans l'exemple d'un système E_1 - E_2 , si une zone est riche en E_1 , elle s'appauvrira en E_2 jusqu'à atteindre la concentration stable (comme explicité précédemment lors de la description du dôme d'immiscibilité) [20].

4 Les ions luminescents

Dans les années 60, même période que pour l'avènement des fibres optiques, le premier laser voyait le jour [58]. Ces lasers sont basés sur l'utilisation d'espèces luminescentes qui en plus d'absorber des photons, ont aussi la capacité d'en émettre. Nous présentons ici les

spécificités d'espèces ioniques qui possèdent ces propriétés, les ions luminescents. Cette capacité d'interagir avec la lumière provient de la structure de leurs couches électroniques qui leur confère différents niveaux d'énergie. Ces différents niveaux d'énergie constituent leur diagramme d'énergie, propre à chaque ion luminescent.

4.a) Les ions de terres rares

i) Des éléments qui ont fait leurs preuves

Dans ce manuscrit de thèse, nous nous concentrons exclusivement sur le cas des ions de terres rares, et plus précisément, des lanthanides. En effet, ces ions de terres rares sont largement utilisés pour le développement de nombreuses applications qui utilisent leurs propriétés de luminescences [59, 60]. Les applications touchent de très nombreux domaines. Pour la biologie il y a de forts développements de l'imagerie basée sur la luminescence des ions de terres rares [61]. Pour l'énergie, des recherches sont menées sur la conversion d'énergie solaire [62]. Dans les problématiques de capteurs, la luminescence sous sollicitation mécanique (triboluminescence) de l'euporium ou du terbium en font de bons candidats pour des capteurs de dommages [63]. Dans les dispositifs à fibre optique, les lasers de puissance et amplificateurs se basent principalement sur la luminescence des ions de terres rares [4, 64].

Il existe pourtant d'autres types d'ions luminescents, tels que les métaux de transition. Mais en opposition aux métaux de transition, la luminescence des ions de terres rares provient principalement de transitions électroniques depuis les couches internes. Les couches électroniques extérieures constituent un écran vis-à-vis de l'effet potentiellement néfaste des espèces chimiques voisines sur les propriétés de luminescence. C'est cette robustesse à l'environnement des propriétés de luminescence qui en fait des éléments de choix.

ii) Le diagramme d'énergie des ions de terres rares

Les ions de terres rares, plus précisément les lanthanides, sont des ions luminescents qui se trouvent généralement à l'état trivalent dans le verre ou les cristaux. Leurs propriétés de luminescence proviennent du remplissage de leur couche électronique $4f$. Ce sont les transitions électroniques qui impliquent la couche $4f$ ($4f-4f$ ou $4f-5d$) qui sont responsables de la luminescence des terres rares [15]. Ainsi, le lanthane et le lutécium, qui possèdent respectivement une couche $4f$ vide et remplie, sont inertes optiquement.

La structure électronique de la couche $4f$ admet différents états possibles de même énergie, dits dégénérés. Les différents états sont définis par le remplissage de la couche électronique

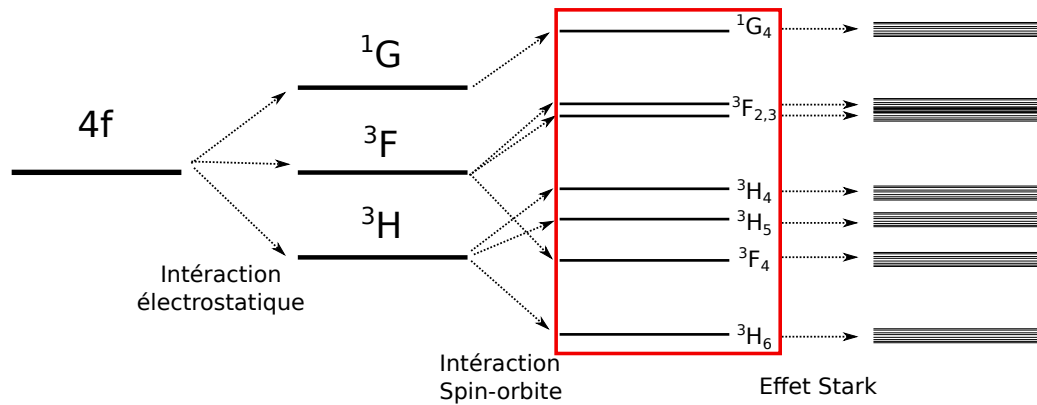


FIGURE I.15 – Premiers niveaux du diagramme d'énergie de l'ion de thulium Tm^{3+} (encadré en rouge), expliqué par les levées de dégénérescence. Seuls les 7 premiers niveaux sont représentés.

et les différentes valeurs propres du système. La Figure I.15 décrit l'origine du diagramme d'énergie des ions de terres rares en se basant sur l'exemple du thulium. En partant de la gauche, le niveau 4f symbolise tous les états dégénérés de la configuration électronique. L'interaction électrostatique, avec les autres électrons de la couche, crée une première levée de dégénérescence. Cela signifie que les différents états possèdent dès lors différentes énergies. L'interaction spin-orbite induit une seconde levée de dégénérescence qui est à l'origine des différents niveaux (multiplets) communément représentés dans les diagrammes d'énergies des ions de terres rares (encadrés en rouge). Enfin, c'est l'interaction avec le "champ-cristallin", champ électromagnétique qui est du à l'environnement, qui induit la dernière levée de dégénérescence en multiplets (composés des sous-niveaux Stark). Cette dernière levée de dégénérescence est relativement faible de par l'écrantage des électrons de la couche 4f par les couches externes 5s et 5p. Cet effet est appelé effet Stark. Pour les terres rares, la contribution de l'effet Stark n'est généralement pas représentée sur les diagrammes d'énergie. En effet, les écarts énergétiques entre les sous niveaux sont suffisamment faibles pour qu'ils soient approximés comme un même et unique niveau.

4.b) Les niveaux d'énergie, un état dynamique

Hors de toute excitation, ces ions demeurent dans le niveau fondamental (3H_6), de plus basse énergie. La température induit toutefois la population des sous niveaux Stark du niveau suivant une distribution de Boltzmann. En plus des variations thermiques de population entre les sous niveaux d'un même multiplet, il est possible que les ions évoluent entre les différents niveaux d'énergie. L'évolution entre ces niveaux d'énergie peut se faire par interaction avec des photons ou autres ions luminescents. L'absorption, décrite précédemment est un phénomène qui permet aux ions de monter vers des états de plus haute énergie. L'action de peupler des états d'énergie supérieurs par absorption résonnante est couramment appelée "pomper" [65]. Cette partie est dédiée à la présentation des différentes transitions possibles entre les diffé-

rents niveaux d'énergie.

i) L'absorption

Les ions luminescents peuvent naturellement absorber de la lumière pour monter vers des états de plus haute énergie (cf p.6). Dans le cas de l'absorption, la variation de population n_i d'un niveau i dépend de la capacité du système à absorber les photons incidents. Le taux d'absorption dépend de la longueur d'onde des photons et des sections efficaces d'absorption σ_{ij} de l'ion luminescent dans le niveau i :

$$\dot{n}_i = -\dot{n}_j = \int \frac{\lambda \sigma_{ij}(\lambda) I(\lambda)}{hc} n_i d\lambda \quad (\text{I.12})$$

où λ correspond à la longueur d'onde, $I(\lambda)$ correspond à la densité de puissance du champ vu par l'absorbant, h la constante de Planck et c à la vitesse de la lumière.

ii) L'émission spontanée

La Figure I.16-A montre un système à deux niveaux d'énergie séparés d'une énergie ΔE . L'ion luminescent est dans l'état excité j . Il peut se désexciter spontanément vers le niveau i en émettant un photon d'énergie ΔE . En première approximation, lorsqu'un ion luminescent est dans un état d'énergie excité, il peut se désexciter spontanément vers tous les niveaux inférieurs en émettant des photons. L'énergie de ces photons est alors égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. La variation de la population n_j du niveau j qui est associée à l'émission spontanée s'écrit :

$$\dot{n}_j = -A_j^r n_j = \sum_{i < j}^N A_{ji}^r n_j \quad (\text{I.13})$$

où n_j représente le nombre d'éléments dans le niveau j et A_j^r représente le taux d'émission spontanée de l'ensemble des émissions radiatives possibles depuis le niveau j . A_{ji}^r représente le taux d'émission spontanée spécifique à une émission $j \rightarrow i$, avec j un niveau plus élevé que i .

iii) L'émission stimulée

La Figure I.16-B décrit le principe de l'émission stimulée pour un système à deux niveaux. Cette figure représente un système peuplé dans un niveau excité, avec un écart d'énergie ΔE vers un niveau inférieur. Soit un photon incident qui possède une énergie résonante avec une



FIGURE I.16 – Schémas de principe de l'émission spontanée (A) et de l'émission stimulée (B) d'un photon par un système à deux niveaux.

transition vers un niveau inférieur (ici ΔE). Lors de l'interaction entre le système et le photon incident, il est possible que le système émette un photon qui duplique le photon incident en phase, direction, polarisation et énergie du photon. Le laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) ou les amplificateurs de lumière reposent sur l'exploitation de ce phénomène. La variation de population d'un niveau j associée à l'émission stimulée est décrite comme étant :

$$\dot{n}_j = -W_{ji}n_j = \int \frac{\lambda \sigma_{ji}(\lambda) I(\lambda)}{hc} n_j d\lambda \quad (\text{I.14})$$

W_{ij} représente le taux de transition par émission stimulé, σ_{ji} représente la section efficace d'émission du niveau j vers le niveau i , et $I(\lambda)$ l'intensité à la longueur d'onde considérée.

iv) Les transitions non radiatives

En plus de ces modes de désexcitation qui entraînent la production d'un photon, donc radiatifs, il existe des modes de désexcitation non radiatifs. Ces phénomènes sont utilisés dans différents dispositifs afin de contrôler les dynamiques de populations (distributions de populations entre les différents niveaux). Cependant, ils peuvent aussi représenter un frein dans le développement de nouvelles applications.

L'émission de phonon

Tout matériau possède ses propres fréquences de vibration liées à sa composition mais aussi à sa structure. Le phonon correspond au quantum d'énergie vibrationnelle du matériau (défini pour un cristal, mais tout de même utilisé par la communauté verrière). Au lieu de se désexciter en émettant un photon, le système peut se désexciter vers le niveau immédiatement inférieur par couplage avec le matériau. Ce processus s'effectue en émettant un ou plusieurs phonons. La Figure I.17 décrit le principe de la désexcitation non radiative associée à l'émission

de phonons. Le système est peuplé dans un niveau d'énergie k ayant un écart ΔE avec le niveau supérieur j . La transition est résonante avec l'énergie de 3 phonons. Le système peut alors se désexciter vers le niveau immédiatement inférieur en émettant trois phonons. De même le système peut toujours émettre spontanément des photons vers les niveaux inférieurs i et j .

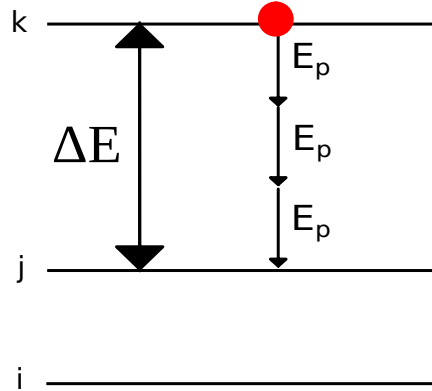


FIGURE I.17 – Principe de la désexcitation non radiative par émission de phonons.

Le taux de désexcitations non-radiatives A^{nr} est exponentiellement reliée à l'écart énergétique ΔE et à l'énergie de phonon E_p du matériau :

$$A^{nr} = W_0 e^{-\alpha(\Delta E - 2E_p)} \quad (\text{I.15})$$

où W_0 et α sont des constantes du matériau. Pour la silice par exemple, W_0 et α sont égaux à $7,8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur pour les verres d'oxyde en général [66–69]. Pour le thulium par exemple (cf Figure VII.1), il existe un écart énergétique d'environ 4000 cm^{-1} entre le niveau 3H_4 et 3H_5 . Dans la silice ($E_p = 1100 \text{ cm}^{-1}$) l'énergie de phonon élevée induit une faible durée de vie du niveau 3H_4 d'environ $17 \mu\text{s}$ [16]. Dans le cas des verres fluorés, la faible énergie de phonon ($E_p = 500 \text{ cm}^{-1}$) induit un allongement de la durée de vie à typiquement plusieurs centaines de microsecondes (mais dépend aussi de la concentration en thulium à cause des échanges d'énergie discutés dans la section suivante) [70]. Par ailleurs, l'énergie cédée sous forme vibrationnelle contribue à l'échauffement du matériau qui est par exemple une problématique pour les lasers de puissance, où l'augmentation de la température affecte l'efficacité du système [71].

Les transferts d'énergie

Comme décrit précédemment, il existe des transitions possibles au sein d'un même système par interaction avec des photons ou des phonons. Mais aussi, sous certaines conditions, il existe la possibilité d'un transfert d'énergie entre deux ions distincts.

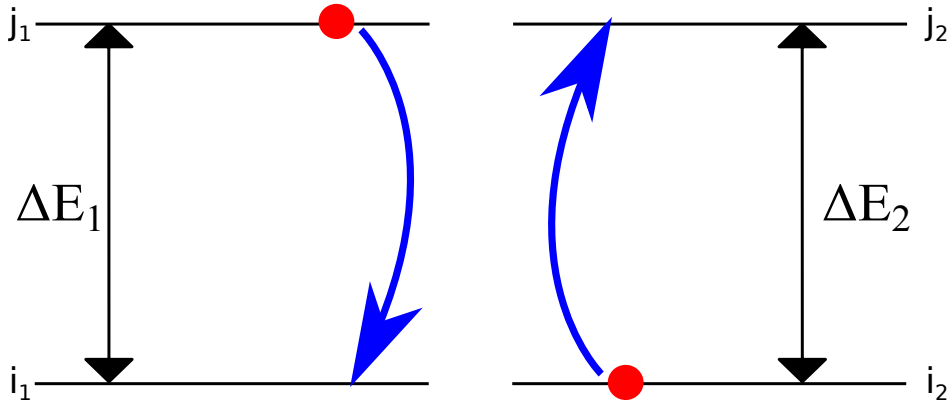


FIGURE I.18 – Principe du transfert d'énergie entre deux ions distincts. Les deux ions possèdent deux niveaux d'énergie séparés par un même écart d'énergie ΔE . Un des deux ions est dans l'état excité, l'autre non. L'ion excité peut alors se désexciter sans émettre de photon en excitant directement le deuxième ion.

La Figure I.18 représente le principe d'un échange d'énergie. Les deux espèces lumineuses possèdent chacune deux niveaux i_1, j_1 et i_2, j_2 . Les écarts d'énergie ΔE_1 et ΔE_2 sont égaux. Le système de gauche est dans le niveau supérieur j_1 et le système de droite est dans le niveau inférieur i_2 . Il est alors possible qu'il y ait un transfert d'énergie qui dépeuple le système de gauche vers le niveau i_1 et peuple le système de droite vers le niveau j_2 . La probabilité de ces échanges d'énergie dépend de la distance entre les ions luminescents (cas d'un transfert dipôle-dipôle, évolue en R^{-6}), mais aussi de la distribution des populations entre les niveaux [72]. La variation de population d'un niveau j_1 par échange d'énergie entre deux niveaux i_1 et j_1 et deux niveaux i_2 et j_2 est définie comme :

$$\dot{n}_{j_1} = C_{j_1, i_2 \rightarrow i_1, j_2} n_{j_1} n_{i_2} \quad (\text{I.16})$$

où C correspond au coefficient du transfert d'énergie considéré (qui dépend des distances entre ions luminescents).

De manière générale, ces échanges d'énergie peuvent se produire pour les mêmes ions et les mêmes transitions, différentes transitions, ou différents ions [73, 74]. Les échanges d'énergies sont par exemple utilisés dans le cadre du laser au thulium à $1,9 \mu\text{m}$ où le niveau peuplé par la pompe à 790 nm est le niveau 3H_4 (cf diagramme d'énergie du thulium p.152) [14]. Lorsque le niveau 3H_4 est peuplé, il existe une probabilité qu'il y ait un échange d'énergie ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$, produisant ainsi 2 photons dans le niveau émetteur, pour 1 seul photon de pompe.

4.c) Les ions luminescents et leurs problématiques

i) La durée de vie

Pour un niveau d'énergie autre que le fondamental, le temps que le système reste excité suit une distribution statistique exponentielle qui est caractérisée par la durée de vie (équation I.17).

$$n(t) = n(0) * e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{I.17})$$

où $n(0)$ est le nombre initial d'ions peuplés dans un état excité, et τ sa durée de vie. Cette durée de vie est reliée au taux de désexcitation suivant tous les modes de désexcitation possibles du système (cf équation I.18).

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r} = A^{nr} + A^r \quad (\text{I.18})$$

Avec τ^{nr} la durée de vie non radiative, qui tient compte des échanges d'énergie, et des désexcitations par émission de phonons. τ_r correspond à la durée de vie radiative, associée à toutes émissions radiatives vers tous les niveaux inférieurs. A^{nr} et A^r correspondent aux taux de désexcitations non-radiatives et radiatives [72]. De manière générale, pour un seul environnement pour les ions luminescents (cas d'un cristal), en considérant uniquement l'émission spontanée et l'émission de phonons, la décroissance est mono-exponentielle. Le cas mono-exponentiel est intéressant car il permet de facilement déterminer les constantes du matériau. Mais ce n'est pas toujours le cas. Par exemple, les transferts d'énergies dépendent de la distribution de la population entre les différents niveaux et ne donnent donc pas un déclin simplement exponentiel. Aussi, lorsqu'il y a plusieurs sites distincts (cas du verre), les durées de vie non radiatives peuvent varier de par des variations de l'énergie de phonon ou du champ cristallin. Le déclin de luminescence d'un ion luminescent dans un matériau correspond à la somme des déclins de tous les sites possibles. Contrairement aux cristaux qui présentent une structure périodique, les verres possèdent une grande variété de sites induite par le manque d'ordre.

ii) L'efficacité quantique

$$Eff = \frac{A_{ji}^r}{A^r + A^{nr}} \tag{I.19}$$

L'efficacité quantique (Eff) est définie comme le nombre de photons émis divisé par le nombre de photons absorbés. En considérant une transition spécifique d'un niveau j vers un niveau i , l'efficacité quantique peut être reliée aux différents taux de désexcitations par l'équation I.19. C'est une faible efficacité quantique qui limite l'exploitation de nouvelles transitions et le développement de nouveaux dispositifs [72].

iii) Les largeurs d'émission et d'absorption

Réponse spectroscopique d'un matériau

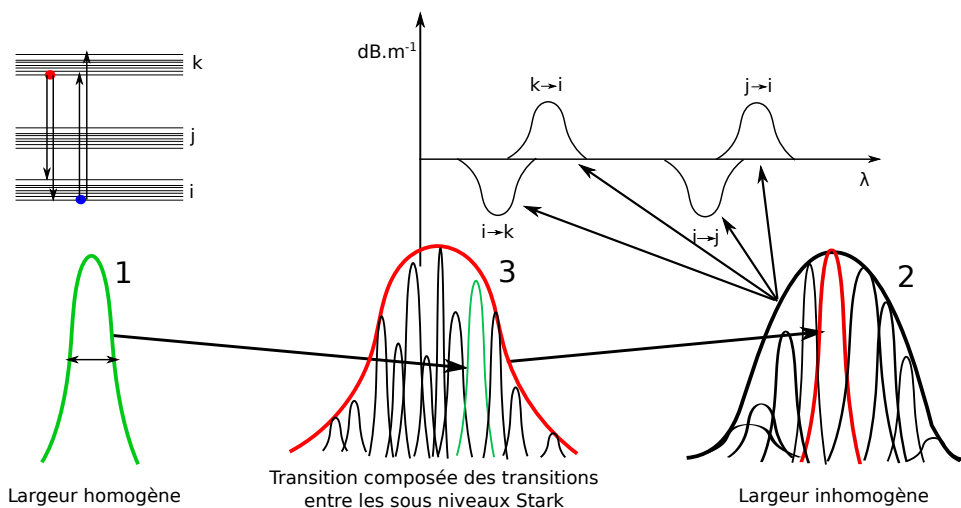


FIGURE I.19 – Schéma récapitulatif des influences du spectre d'émission. Description d'un diagramme d'énergie à trois multiplets avec émission et absorption de photon. La courbe exprimée en dB.m^{-1} montre un exemple de réponses spectroscopiques associées à des émissions ou absorptions de photons. Les schémas 1 et 2 et 3 décrivent successivement la contribution des différents effets à la forme du spectre d'émission. Respectivement, l'élargissement homogène, l'élargissement inhomogène et les transitions entre sous-niveaux Starks.

La Figure I.19 schématise un ion à trois multiplets (niveaux d'énergie), i , j et k . Comme décrit précédemment (p.21), ces trois niveaux sont composés de sous-niveaux Stark.

La transition optique élémentaire consiste en la transition d'un niveau Stark vers un autre sous-niveau Stark. La largeur de cette transition est appelée largeur homogène (cf Figure I.19-1). La largeur homogène est principalement impactée par la température (diminue lorsque

la température diminue), mais aussi par la durée de vie radiative et par les phonons de la matrice.

Considérons maintenant, un ensemble d'ions luminescents dispersés dans un verre. Comme nous l'avons discuté précédemment (p. 22), la position des sous-niveaux Stark est sensible à l'environnement (levée de dégénérescence associée au champ cristallin). Dans un verre, un milieu désordonné, il y a des variations des sites hôtes des ions luminescents. Ces différences d'environnement induisent des variations de champ cristallin et d'éclatement Stark. Alors, les sous-niveaux Stark, conditionnés par les levées de dégénérescence, sont différents pour chacun des ions luminescents du matériau. Chaque ion luminescent possède alors des transitions optiques légèrement décalées. La contribution des ions dans les différents sites induit un élargissement de la réponse spectroscopique du matériau par rapport à un ion unique. Cet élargissement associé aux différents sites est appelé "l'élargissement inhomogène" (cf Figure I.19-2). Dans les faits, il a été montré que les variations des positions des niveaux Stark sont très faibles pour les terres rares [75, 76]. Les variations de spectres sont principalement affectées par des variations des forces d'oscillateurs [15].

Finalement, une transition d'un multiplet vers un autre multiplet est composée de l'ensemble des transitions possibles entre leurs sous-niveaux Stark (cf Figure I.19-3). Ces transitions, absorptions ou émissions, contribuent à la réponse spectroscopique du matériau. La courbe de droite présente un exemple de réponse spectroscopique (cf Figure I.19). Cette courbe exprime une diminution ou une augmentation de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Il y a par exemple les absorptions $i \rightarrow j$ et $i \rightarrow k$ qui induisent des pertes exprimées en dB.m^{-1} , ou les émissions $j \rightarrow i$ et $k \rightarrow i$ qui induisent une augmentation de l'intensité.

Population des sous-niveaux Stark

Il est intéressant d'observer que les émissions sont représentées à plus haute longueur d'onde que les absorptions (cf courbe de réponse spectroscopique de la Figure I.19). Cet effet provient de la distribution de population sur les sous-niveaux Stark. Pour un même multiplet, le taux d'occupation des différents sous-niveaux dépend de la température suivant la loi de Boltzmann (cf equation I.20).

$$\frac{n(i)}{N} = e^{-\frac{\delta E}{k_B T}} \quad (\text{I.20})$$

Avec $n(i)$ la quantité d'ions luminescents dans le sous-niveau i et N la quantité totale.

Le diagramme d'énergie de la Figure I.19 décrit schématiquement une absorption et une émission existant entre un multiplet i et un multiplet k . La distribution de population suivant la loi de Boltzmann, les sous-niveaux de plus basse énergie sont donc les plus peuplés. Comme

représenté sur le diagramme d'énergie (Figure I.19), l'émission se fait alors majoritairement des plus bas sous-niveau du multiplet k , vers n'importe lequel des sous-niveaux du niveau i . Pour l'absorption, le principe est le même. L'absorption se fait principalement du sous-niveau fondamental du niveau i vers n'importe lequel des sous-niveaux du niveau k . La différence d'énergie pour l'absorption est plus grande que pour l'émission. Cette différence explique le décalage en longueur d'onde entre l'émission et l'absorption, avec une absorption de photon à plus basse longueur d'onde que pour l'émission.

5 Développement des dispositifs à fibre

Comme énoncé précédemment, les fibres optiques en silice ont permis d'offrir des matériaux guide transparents. Ces guides ont la particularité d'offrir une interaction lumière-matière sur de longues distances, qui est généralement recherchée dans le cas de dispositifs de types lasers ou amplificateurs de lumière.

5.a) Quelques applications

Après les premières démonstrations de laser dans des blocs massifs (cristal $Al_2O_3 :Cr$), en 1960, le premier laser à fibre vit le jour en 1973 avec l'utilisation d'une terre-rare, le neodymium [58,77]. L'avantage des fibres optiques en tant que support de laser réside principalement dans sa structure filiforme et guidante. En effet, la compacité, la stabilité mécanique et thermique ainsi que le confinement de la lumière ont été des qualités qui ont incitées le développement de ce type de lasers. De plus, de larges plages de longueurs d'onde (et notamment le visible) souffrent encore aujourd'hui d'un manque de lasers de puissance. Les lasers à fibre sont parmi les supports étudiés pour le développement de nouveaux dispositifs [73].

Historiquement, les amplificateurs à fibre ont aussi offert leur contribution à l'Histoire. La première démonstration d'amplification dans un laser à fibre a été réalisée dans les années 1964 (neodymium) [78]. L'erbium a trouvé plus tard son utilité dans le développement des amplificateurs à fibre dans la bande Télécoms (1550 nm). Le développement des EDFAs (Erbium Doped Fiber Amplifier) est un des développements qui a permis d'augmenter le débit des communications (plus de conversion vers un signal électrique, meilleure plage spectrale d'efficacité, adaptabilité au réseau, etc ...) [4,35].

En plus de ces deux premiers développements immédiats, les fibres optiques actives ont aussi été utilisées pour le développement d'autres applications. Les capteurs de température, avec l'erbium ou atténuateurs fibrés sont des exemples d'autres possibilités [79,80]. D'autres

dispositifs qui ne contiennent pas d'ions luminescents bénéficient aussi des avantages conférés par la fibre optique. Les capteurs à radiation X ou gamma sont actuellement étudiés pour le monitoring des centrales nucléaires par exemple [81].

5.b) Les limitations courantes

L'efficacité quantique, les distributions de populations des ions luminescents sur les niveaux d'énergie, ainsi que les pertes du matériau conditionnent l'efficacité Stokes. L'efficacité Stokes correspond au nombre de photons aux caractéristiques désirées produits, sur le nombre de photons absorbés [15]. Une voie d'amélioration des systèmes luminescents passe donc par l'amélioration de l'efficacité quantique du niveau principal, la maximisation de la population sur le niveau émetteur, et la minimisation des pertes du matériau.

i) Les désexcitations non-radiatives

Vis-à-vis de la maximisation de la population sur le niveau émetteur, il n'est pas intéressant d'effectuer un pompage résonnant (peupler directement le niveau émetteur par la pompe). En effet, dans ce cas, l'émission stimulée devient une problématique qui limite la population maximale du niveau [15]. Alors, la pompe est communément utilisée pour peupler d'autres niveaux qui se relaxent ensuite vers le niveau émetteur par transfert d'énergie ou relaxation multiphonons.

Comme discuté précédemment (cf p.21), le champ cristallin influence le diagramme d'énergie. Les différences d'énergie entre les niveaux sont donc dépendantes du champ cristallin, et par conséquent, du matériau hôte. Ces différences d'écart énergétique entre les niveaux modifient les longueurs d'onde du système mais aussi et surtout, les taux de désexcitations non-radiatives (cf p.24). Ainsi, certains lasers basés sur des ions luminescents, comme le chrome (Cr^{3+}), n'existent que dans des matériaux cristallins ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) où les relaxations multiphonons sont plus faibles. Mais à l'inverse, certains systèmes comme l'EDFA reposent sur la désexcitation non-radiative du niveau $^4I_{11/2}$ vers le niveau $^4I_{13/2}$ qui émet ensuite vers le niveau fondamental dans la bande Télécoms [35]. Ainsi, dépendamment du système, ces désexcitations non-radiatives peuvent être favorables ou rédhitoires pour les dynamiques de population ou l'efficacité quantique. Dans le cadre de ce travail de thèse, le thulium a par exemple été étudié pour limiter le taux de désexcitations non-radiatives.

ii) Effet de la concentration

Une des problématiques courante des dispositifs luminescents est le quenching en concentration (extinction de la luminescence). L'augmentation de la concentration en ions luminescents ne permet pas nécessairement d'augmenter l'efficacité quantique d'un dispositif. En effet, lorsque la concentration en ions luminescents augmente, la distance entre ceux-ci diminue. Les transferts d'énergie entre les ions luminescents augmentent. Ces transferts d'énergie influent sur les dynamiques de population et peuvent ainsi peupler des niveaux d'énergies non désirés et diminuer l'efficacité quantique du système. En revanche, il existe aussi des systèmes, comme le laser thulium à $1,9 \mu\text{m}$, qui reposent sur l'exploitation des transferts d'énergie [14].

iii) Le photo-noircissement

Le photo-noircissement correspond à une augmentation de l'absorption d'un matériau lors de l'exposition à des photons ou des rayons X ou gamma. L'ytterbium et le thulium sont par exemple sujets à ce phénomène [73, 82]. L'énergie apportée par des photons de haute énergie (U.V.) peut induire l'ionisation de défauts naturellement présents dans le matériau. Suite à ces ionisations, les électrons peuvent se recombiner pour former d'autres espèces chimiques dont les coefficients d'absorption sont grandement augmentés. Ce photo-noircissement est encore aujourd'hui une problématique qui suscite de l'intérêt et particulièrement au laboratoire InPhyNi avec les travaux de M. Benabdssalam et F. Mady sur le photo-noircissement et le radio-noircissement de l'ytterbium et de l'erbium, ainsi que les travaux de J.-F. Lupi *et al.* sur le photo-noircissement du thulium [73, 83, 84].

5.c) Les solutions matériaux

Les différentes problématiques évoquées précédemment dépendent de différentes propriétés du matériau. L'énergie de phonon influe sur les désexcitations non-radiatives, la solubilité des ions luminescents sur les transferts d'énergie, etc... Ainsi, l'amélioration ou le développement de nouveaux dispositifs passe par l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés optimisées.

i) Les différents types de verres

D'un point de vue matériau, une des premières solutions pour le développement de nouveaux dispositifs a été d'utiliser différents types de verre. Les verres usuellement employés

pour les fibres optiques sont les verres fluorés, de chalcogénures (S, Se et Te) ou bien les verres d'oxydes (silice, phosphates). La Table I.2 rappelle les propriétés de ces verres. En raison de leur faible énergie de phonon, les verres de chalcogénures et fluorés ont permis l'exploitation de nombreuses transitions optiques [5–7]. Les verres de chalcogénures sont largement utilisés pour leurs coefficients non linéaires très élevés [85]. La T_g de la silice est un inconvénient vis à vis des autres verres qui permettent leur mise en forme à des températures plus faibles. Cependant, ces verres ne possèdent pas un seuil de dommage optique élevé [10–12]. La plage de transparence est la plus faible présentée, mais les transmissions sont au moins deux ordres de grandeur supérieures aux autres valeurs citées. La solubilité des ions luminescents est indiquée à titre indicatif avec des limites de l'ordre de la centaine de ppm pour la silice et les chalcogénures, contre plusieurs pour cents pour les verres de phosphates et les verres fluorés.

Verre	E_p (cm^{-1})	Transmission	Solubilité	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
verres fluorés	500	0,2-7 μm (<25 dB/km)	+	300
Phosphates	1320	0,185-3 μm (<5 dB/m)	++	200-600
SiO_2	1100	0,3-2 μm (0,15 dB/km)	-	1200
Chalcogénures	300	0,8-16 μm (<100 dB/km)	-	300

TABLE I.2 – Table de valeur décrivant les propriétés des verres les plus usuels. [5, 8, 9, 15, 20, 39]

ii) Une silice toujours plus modifiée

La silice possède des avantages qui en font un excellent matériau hôte pour les lasers de puissance basés sur les ions luminescents. Toutefois, pour le développement de nouveaux dispositifs certaines de ses propriétés deviennent rédhibitoires. La silice est donc généralement modifiée par l'ajout de codopants. L'oxyde de germanium (GeO_2) est le plus communément utilisé dans le dopage de la silice. l'oxyde de germanium est usuellement utilisé pour son indice de réfraction plus élevé que la silice. L'ajout de germanium permet ainsi de structurer la fibre optique en un matériau guidant. Toutefois, pour des dispositifs de type laser ou amplificateurs de lumière, l'oxyde germanium a tout de même l'inconvénient de sensibiliser la silice aux phénomènes de photo-noircissement et radionoirissement [73, 86].

D'autres espèces sont aussi communément utilisées pour modifier les propriétés structurales ou spectroscopiques des fibres optiques en silice. L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est connu pour augmenter la solubilité des ions luminescents ou diminuer l'énergie de phonon [15, 16]. Il est plus généralement utilisé pour diminuer l'extinction de luminescence en concentration et

repousser la limite de démixtion du verre [15, 24]. De même, il permet aussi d'élever l'indice de réfraction de la silice et de conférer à la fibre optique sa structure guidante. Les oxydes de cerium (Ce_2O_3) et de lanthane (La_2O_3) sont utilisés pour réduire les phénomènes de photo-noircissement [73]. De même, ils contribuent aussi à la diminution de l'énergie de phonon du matériau [87]. Il est aussi possible de citer l'ajout de phosphore (P_2O_5) qui est utilisé comme fondant (permet la diminution de la viscosité de la silice) [20].

6 Les nanoparticules, une piste prometteuse

En plus des directions de recherche sur les fibres optiques basées sur des verres homogènes, une voie de développement étudie aussi les matériaux contenant des particules. Nous verrons dans cette partie quels sont les avantages qu'offrent les nanoparticules. Nous discuterons ensuite de leur principale limitation, les pertes optiques dues à la diffusion de lumière. Nous verrons quels sont les procédés usuellement utilisés pour élaborer des fibres optiques qui contiennent des nanoparticules. Finalement, nous discuterons de la problématique principale des nanoparticules, leur taille.

6.a) Intérêt des nanoparticules

Comme discuté dans la partie précédente, la silice est un matériau de choix pour le développement de lasers et amplificateurs. Pour ce type de dispositif, les propriétés spectroscopiques sont conférées par les ions luminescents. Dans la silice, la haute énergie de phonon (1100 cm^{-1}) ainsi que la faible solubilité des ions luminescents (quenching en concentration ou formation d'agrégats diffusants) sont des facteurs limitant le développement de nouvelles applications. Une des solutions étudiée au laboratoire InPhyNi est la formation de nanoparticules. L'idée est de modifier le matériau, mais uniquement localement. En effet, les propriétés des ions luminescents dépendent du matériau environnant à une échelle de l'ordre de la dizaine de nanomètres [19, 88]. Les ions luminescents encapsulés dans des nanoparticules acquièrent donc des propriétés modifiées par rapport à celles de la silice. Il a par exemple été montré qu'il est possible d'élargir la largeur de la bande d'émission, d'augmenter l'efficacité de lasers ou de réduire le photo-noircissement [21, 89, 90].

6.b) Les pertes par diffusion de lumière

En dépit des améliorations spectroscopiques, la présence de ces hétérogénéités dans le cœur de la fibre induit des pertes optiques par diffusion de lumière (cf p.5). À noter qu'il existe

différentes stratégies pour la diminution des pertes optiques, comme l'adaptation des propriétés de la lumière injectée (phase, mode) [91, 92]. Toutefois, cela nécessite une mise en forme du front d'onde du faisceau incident, complexifiant la mise en œuvre de cette stratégie pour des applications dans des systèmes fibrés.

En présence d'un grand nombre d'hétérogénéités, les pertes par diffusion sont plus complexes. Dans cette partie, nous considérons un ensemble de nanoparticules. L'effet de la fraction volumique et de la polydispersité de taille sont discutés.

i) Diffusion par un grand nombre de particules

En présence d'un grand nombre d'hétérogénéités, il est possible d'observer des interactions entre les champs diffusés. Ces interactions, communément appelées interférences, peuvent être de nature constructives ou destructives. Ces interférences modifient la diffusion totale d'un milieu riche en particules, qui s'écarte alors des prévisions du modèle Rayleigh [93]. Il est possible de voir sur la Figure I.20 que lorsque la fraction volumique augmente, les coefficients d'atténuation mesurés diminuent par rapport aux prédictions de la diffusion Rayleigh. Pour le cas Rayleigh (particules de 91 et 109 nm), il y a un rapport inférieur à 1/2 entre l'expérience et la prédiction Rayleigh, dès 10 % de fraction volumique. L'effet est moins important lorsque les particules sont plus grosses, et notamment avec le cas des particules micrométriques où les pertes sont sous-estimées.

ii) Effet de la polydispersité

Pour la diffusion d'un ensemble de particules, la diffusion de lumière du matériau ne correspond pas à la somme de la diffusion Rayleigh de chacune des particules. Cette valeur de la diffusion est modulée par les interférences. La polydispersité affecte l'intensité des interférences induites par le matériau [94]. La Figure I.21 montre l'impact de la polydispersité pour des fractions volumiques de 20 et 5 %. Les pertes optiques sont exprimées en cm^{-1} dont le taux de conversion est de 1 dB.m^{-1} pour 434 cm^{-1} [95]. Les 4 solutions présentées possèdent la même fonction de corrélation de paire et seule la distribution en taille des particules diffère. De même, la somme des sections efficaces de diffusion Rayleigh est égale pour les 4 systèmes. En effet, les 4 systèmes possèdent une distribution définie par $\langle D^6 \rangle = \text{constante}$ (section efficace de diffusion Rayleigh évolue en R^6). Le diamètre des particules monodisperses est $D_0 = 10 \text{ nm}$. Les systèmes polydisperses suivent une distribution de taille rectangulaire dans un intervalle de taille $[D_{min}, D_{max}]$. Les valeurs minimales sont respectivement $[0,88D_0; 1,1D_0]$ et $[0,7D_0; 1,2D_0]$ pour les systèmes 1 et 2 avec des moyennes de taille de $0,99 D_0$ et $0,95 D_0$. Les diffusions des systèmes sont calculées en modélisant le modèle "Interference approximation", qui tient

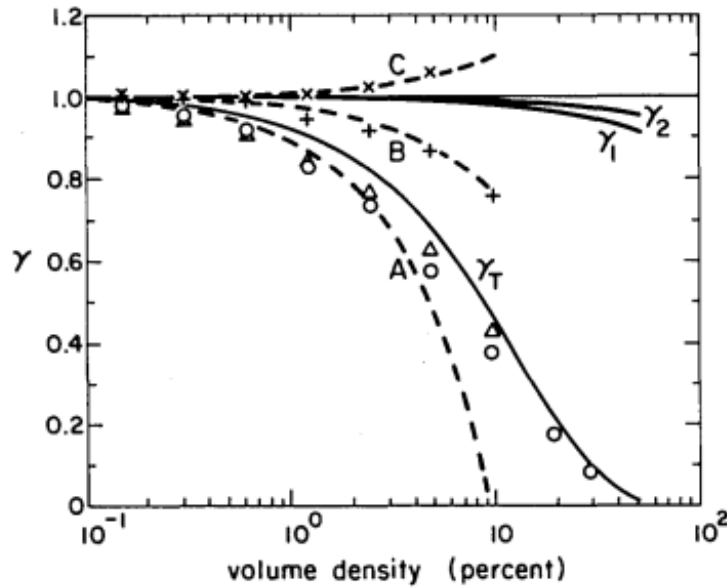


FIGURE I.20 – Effet de la fraction volumique en diffuseurs sur la diffusion de lumière pour différentes tailles de particules. γ correspond au rapport du coefficient α mesuré sur le coefficient α prédit par la diffusion Rayleigh. \circ , Δ , $+$ et \times correspondent respectivement aux différentes tailles de particules (91 nm, 109 nm, 481 nm et 1101 nm). La courbe γ_T correspond à la prédiction du modèle de Twersky pour la gamme de diffusion Rayleigh. L'expérience est conduite avec un laser He-Ne (632,8 nm).

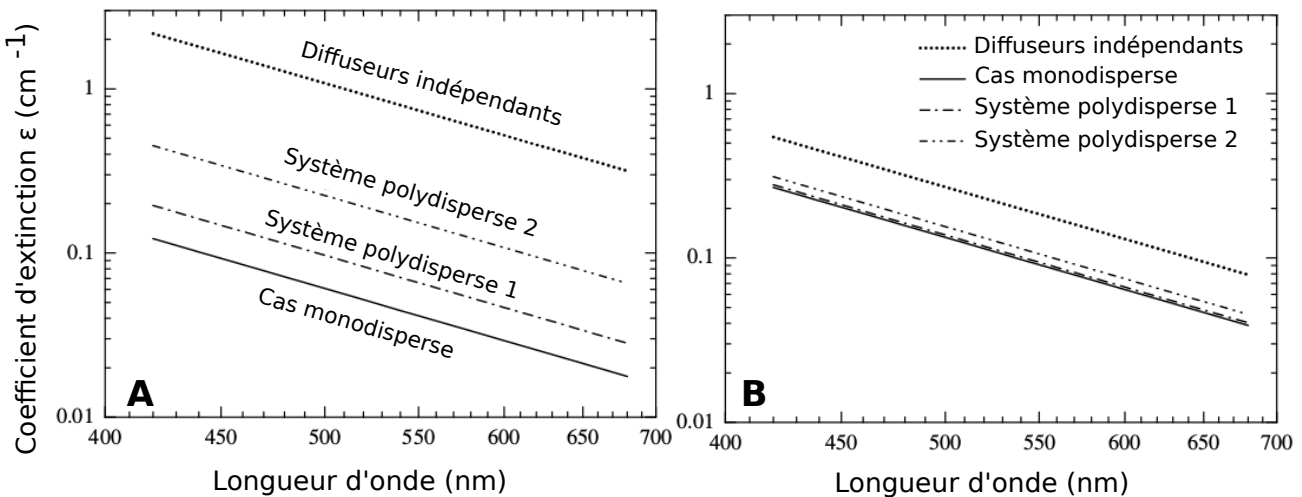


FIGURE I.21 – Effet de la polydispersité sur les pertes optiques, et effet de la concentration [94]. A : Pertes de lumière associées à une fraction volumique pour 4 distributions de taille de particules et une fraction volumique de 20%. B : Pertes de lumière associées à une fraction volumique pour 4 distributions de taille de particules et une fraction volumique de 5%.

compte de la distribution spatiale et de la fraction volumique des particules [96]. Le système des diffuseurs indépendants correspond à la somme de la diffusion Rayleigh des particules. Le système monodisperse est toujours le moins diffusant. Plus la polydispersité est grande, plus les pertes sont importantes. De même cet effet est impacté par la fraction volumique puisque les différences sont moins prononcées pour 5% que pour 20%. Mais la polydispersité induit une diffusion moins importante que des diffuseurs indépendants.

Pour diminuer les pertes optiques, à fraction volumique équivalente, il est donc intéressant d'obtenir préférentiellement de petites particules monodisperses.

6.c) La fabrication de fibre contenant des nanoparticules

L'obtention de nanoparticules dans les fibres optiques peut s'effectuer de différentes façons. Ici, nous discuterons du cas des nanoparticules diélectriques. Cette partie décrit les différentes stratégies présentées dans la littérature.

i) Traitements thermiques de la fibre

Le développement des nanoparticules a débuté avec la volonté de former des nanocristaux dans le cœur des fibres en silice. Par définition, un verre qui contient des phases cristallines est appelé vitrocéramique. Des lasers commerciaux (basés sur du massif) transformés en lasers à fibre en vitrocéramique pourraient alors accéder aux différents avantages propres aux lasers à fibre (contrôle de la température, longueur d'interaction, etc...).

Ainsi, différentes études ont été effectuées en effectuant des traitements thermiques sur les fibres optiques afin d'obtenir des cristaux [23, 97–99]. Typiquement, les échantillons sont chauffés à des températures entre T_g et T_m pendant des heures afin de déclencher les mécanismes de nucléation puis de croissance des cristaux (cf p.15) [20]. Les temps de chauffe sont étudiés empiriquement afin de contrôler la densité et la taille des cristaux formés.

Toutefois, l'utilisation de traitements thermiques pour former des nanocristaux fragilise la fibre [97]. De plus, les fibres optiques sont recouvertes d'une gaine en polymère pour renforcer leurs propriétés mécaniques. Ces gaines polymères sont incompatibles avec les traitements thermiques. Il est problématique de stocker une fibre sans gaine polymère qui devient alors trop fragile. Ces méthodes de traitement thermiques possèdent donc leurs inconvénients.

ii) La séparation de phase

Une autre stratégie consiste à élaborer un verre d'une composition qui va spontanément séparer en phase (cf p.19). Lors du choix de la composition du matériau, celle-ci est sélectionnée pour être capable de spontanément séparer en phase. Les traitements thermiques associés à la fabrication induisent alors la démixtion au sein du matériau. Dans le cas du mélange silice et oxyde de magnésium par exemple, la séparation en phase se produit dès que la concentration est de l'ordre du pourcent, jusqu'à 30 % d'oxyde magnésium [100]. Des fibres optiques ont été produites suivant cette composition. Il a été mis en évidence que les nanoparticules se forment spontanément et offrent des propriétés spectroscopiques améliorées [21].

iii) Introduction de particules préfabriquées

L'incorporation de particules a aussi été explorée. Au lieu d'élaborer un premier mélange homogène, des nanoparticules peuvent être incorporées dans le matériau [101]. Toutefois, ce procédé est limité par les températures élevées du procédé (2000 °C) qui peut engendrer la réaction chimique des particules au cours de la fabrication.

6.d) Les particules dans les fibres, un problème de taille**i) Composition des particules**

Il a été montré dans les alliages que la composition des particules (séparation de phase binodale) évolue avec leur taille [102]. Dans ce travail, le matériau subit différents traitements thermiques. Après chaque traitement thermique, l'évolution de la composition des particules en fonction de la taille est analysée. Le résultat montre que la composition dépend de la taille de la particule quelque soit le traitement thermique. Une étude similaire montre qu'une relation entre la taille et la composition des particules existe aussi dans les verres d'oxydes [103].

ii) Effet de la taille sur les propriétés spectroscopiques

La diffusion de lumière croît en R^6 avec la taille des particules. Il semble donc intéressant de limiter la taille des particules. Cependant, les propriétés des ions luminescents dépendent de leur environnement proche (dizaine de nanomètres) et plus la taille des particules est petite, plus le rapport surface sur volume augmente. Donc plus la contribution des ions luminescents en surface de la particule est forte. En plus des effets de surface, tels que la variation

de l'environnement local, l'enrichissement en codopants diminue aussi avec la taille des particules [103]. Aussi, il a été montré que pour une phase donnée, à l'échelle de nanoparticules dispersées dans une matrice vitreuse, il existe un couplage entre les propriétés des nanoparticules et celles de la matrice (énergie de phonon, indice de réfraction, etc...) [18]. Les particules trop petites n'ont donc des propriétés que faiblement modifiées, et les particules trop grosses induisent des pertes Rayleigh trop importantes (limite acceptable dans les fibres de l'ordre de $0,1 \text{ dB.m}^{-1}$). Le contrôle de la taille est donc nécessaire à l'optimisation des fibres optiques dopées aux nanoparticules.

iii) Contrôle de la taille des particules

Pour les vitrocéramiques, les particules cristallines sont formées par traitement thermique des fibres optiques. Ce procédé permet un bon contrôle de la taille des particules. Les particules sont formées en élevant le matériau à une température de nucléation, pour former des nuclei (cf p.15). La température est ensuite élevée à la température de croissance pour faire croître les particules.

Le contrôle de la taille est plus problématique lorsqu'il n'y a pas de traitement thermique de la fibre. La taille des particules est alors conditionnée par les traitements thermiques inhérents à la fabrication de la fibre et à la composition du matériau. Il a par exemple été montré pour le système MgO-SiO_2 que plus la teneur en Mg augmente, plus les particules dans la fibre sont grosses [21, 24]. En effet, thermodynamiquement parlant, à fraction volumique équivalente, des grosses particules sont plus favorables que des petites vis à vis du rapport surface/volume et du coût énergétique de l'interface (cf p.15). Le mûrissement d'Ostwald est le phénomène qui consiste à la dissolution de petites particules au profit de la formation de grosses particules par diffusion [20, 104]. La taille des particules croît donc spontanément avec la concentration en éléments séparateurs de phase (en plus de la fraction volumique). Dans le cas de la séparation de phase, la stratégie actuelle est alors de limiter la taille des particules en limitant la concentration en codopants qui favorisent la séparation en phase.

7 Conclusion du chapitre

Les dispositifs de luminescences types lasers et amplificateurs de lumière sont des outils technologiques utilisés pour de nombreuses applications (métrologie, recherche, industrie, médecine, etc...). Dans ce sens, les fibres optiques sont devenues un support de choix pour le développement de ces dispositifs. Ces fibres optiques sont majoritairement fabriquées en silice. La silice est un verre qui possède de nombreuses qualités (transparence, seuil de dommage op-

tique, etc...) qui motivent le développement de nouveaux dispositifs. Toutefois, la silice possède aussi des propriétés qui peuvent être néfastes et qui nécessitent une modification du matériau (énergie de phonon élevée, faible solubilité des terres rares,...).

Dans ce sens, différentes stratégies ont été proposées. D'autres verres ont été étudiés pour leurs différentes propriétés, telles que les verres de phosphates pour la solubilité des ions luminescents, ou les verres fluorés pour leur faible énergie de phonon. Pour la silice, l'axe de recherche est la modification toujours plus importante de sa composition. Toutefois, au laboratoire InPhyNi, nous travaillons sur la nanostructuration des fibres optiques. La motivation principale est que les propriétés des ions luminescents dépendent dans leur environnement proche (une dizaine de nanomètre). L'idée est alors d'obtenir une fibre en silice qui contient des ions luminescents encapsulés dans des nanoparticules. Dans cette configuration, il est possible de préserver tous les avantages d'une matrice en silice, en ayant des ions luminescents dispersés dans une phase de composition plus adéquate. Cependant, la présence d'hétérogénéités dans un milieu induit une diminution de la transmission, par diffusion de lumière.

La diffusion de lumière Rayleigh est un phénomène qui évolue en R^6 (avec R le rayon de la particule ou hétérogénéité). Il est donc capital de limiter la taille des particules pour préserver un matériau transparent. Toutefois, l'effet bénéfique des nanoparticules sur les propriétés de luminescence croît aussi avec la taille. Alors, l'optimisation des fibres optiques contenant des nanoparticules exige de contrôler la taille des nanoparticules.

Au laboratoire InPhyNi, nous avons choisi de ne pas utiliser de traitements thermiques supplémentaires, qui peuvent fragiliser les fibres. Le contrôle de la taille des particules passe par un contrôle de la composition du matériau et du procédé de fabrication. Cependant, la fabrication d'une fibre optique nécessite des traitements thermiques indispensables à sa mise en forme. Ces traitements thermiques sont effectués à des températures élevées qui peuvent induire une évolution des nanoparticules (composition, taille, structure, forme...). De plus, la succession des multiples étapes de chauffe et de refroidissement complexifie grandement le contrôle de la taille des particules et l'étude de leur évolution.

L'objectif de cette thèse est de contribuer à renforcer les connaissances autour de l'évolution des nanoparticules au cours de la fabrication des fibres optiques. Dans ce sens, il est notable que la méthode la plus répandue de production d'une fibre optique est l'étirage d'une préforme. C'est pourquoi durant ce travail de thèse, nous avons étudié l'effet de l'étirage sur les nanoparticules.

Chapitre II

Partie expérimentale

L'objectif de ce chapitre est de décrire les principaux protocoles utilisés durant ce travail de thèse. Le détail des analyses ou des démarches expérimentales spécifiques à certaines thématiques sera présenté dans les chapitres suivants. Nous verrons les protocoles utilisés afin de caractériser en composition, et structure, les préformes et les fibres optiques. Les techniques utilisées pour mesurer les propriétés spectroscopiques des fibres optiques seront ensuite présentées.

1 Caractérisations des matériaux

1.a) Microscopie Électronique à Balayage et Spectroscopie X à dispersion d'énergie

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray, EDX) sont des techniques toutes deux basées sur l'excitation du matériau par un faisceau d'électrons primaires (cf Figure II.1-a). Comme son nom l'indique, un faisceau d'électrons (quelques nanomètres de diamètre), balaie la surface de l'échantillon. L'avantage de cette technique consiste en la résolution accessible, qui permet d'atteindre des résolutions d'échelle nanométrique. Leurs différences résident dans le type de réponse qui est collecté et analysé. Nous soulignons que l'utilisation de ces techniques est rendue possible grâce à une collaboration avec le CRHEA, Centre de Recherche sur l'Hétéro-Épitaxie et ses Applications (Valbonne, UPR CNRS 10).

Ces différentes techniques sondent des volumes plus ou moins profonds, comme représenté sur la Figure II.2. Plus la tension d'accélération est élevée, plus la profondeur sondée

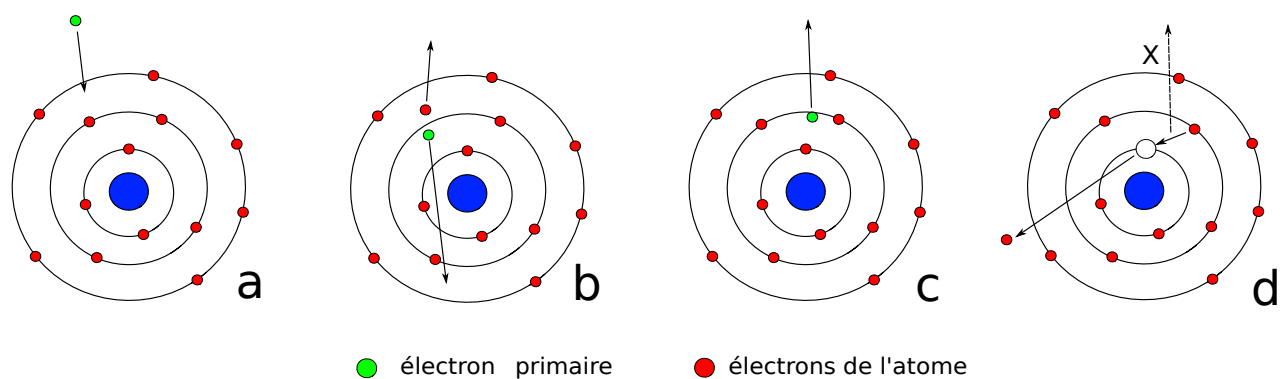


FIGURE II.1 – Principe de la réponse d'un atome excité par un électron primaire. (a) Excitation de l'échantillon par un électron primaire, (b) réponse par émission d'un électron secondaire, (c) rétrodiffusion d'un électron primaire, (d) et émission de rayons X.

est élevée. Pour une tension d'accélération habituelle de 15 à 20 kV, les électrons sondent une région de l'ordre du micromètre en diamètre et en profondeur (appelée poire d'interaction).

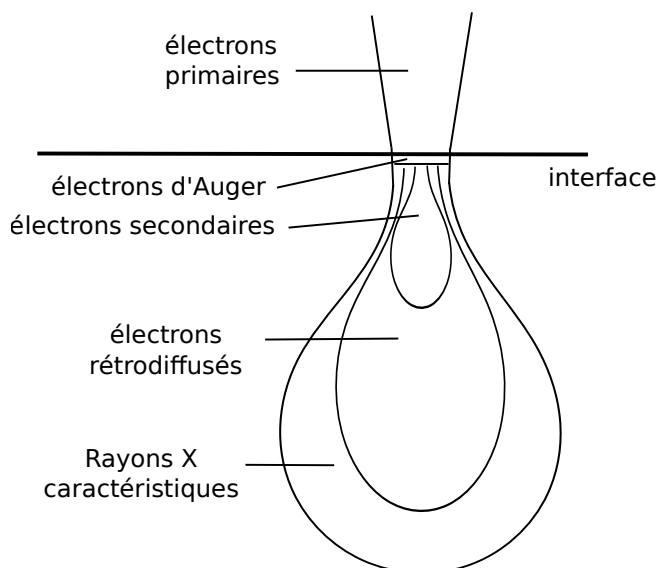


FIGURE II.2 – Poire d'interaction des électrons primaires avec le matériau. Les volumes sondés sont différents en fonction de la réponse collectée. Les électrons secondaires sondent une couche superficielle. Les électrons rétrodiffusés et les rayons X proviennent de plus grandes profondeurs [105].

i) Microscopie Électronique à Balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique qui permet de caractériser la surface d'un matériau avec une résolution d'ordre nanométrique. Durant ce travail, les analyses MEB se sont concentrées sur la collecte de deux types de réponse : les électrons secondaires et les électrons primaires rétrodiffusés.

Les électrons secondaires sont produits lors de l'ionisation d'atomes du matériau due à

une interaction (diffusion élastique ou non) avec des électrons primaires du faisceau d'excitation (cf Figure II.1-b). Ces électrons sont de faible énergie (environ 50 eV). Ainsi seuls ceux provenant de la surface du matériau sont extraits. Ils sont donc très sensibles à la topographie de la surface. Cette technique est généralement utilisée pour analyser la morphologie de la surface. Dans notre cas, cette technique n'est principalement utilisée que pour se repérer spatialement à la surface de l'échantillon, effectuer la mise au point des images, ou confirmer si les hétérogénéités observées appartiennent ou non au matériau.

L'interaction avec les atomes peut aussi entraîner la rétrodiffusion des électrons primaires (cf Figure II.1-c). L'imagerie basée sur ces électrons rétrodiffusés permet d'obtenir des contrastes chimiques. L'efficacité de rétrodiffusion η du matériau dépend de la densité et du numéro atomique local effectif Z (équation II.1) [105]. Plus la rétrodiffusion d'une zone est grande, plus le nombre d'électrons collectés augmente, et plus la zone apparaît claire. L'analyse de ces électrons rétrodiffusés permet donc d'observer des contrastes de densité ou de composition. La poire d'interaction atteint une profondeur allant jusqu'au micromètre pour les tensions d'accélération choisies (15-20 kV).

$$\eta = 2^{-9/\sqrt{Z}} \quad (\text{II.1})$$

Les nanoparticules ont été principalement analysées avec la détection des électrons rétrodiffusés. En effet, dans les systèmes utilisés lors de ces études, les particules présentes ont un contraste chimique avec la matrice et apparaissent en clair. Ce contraste confirme un numéro atomique moyen et/ou une densité plus élevée, comme dans le cas d'une matrice qui possède des particules enrichies en lanthane, présentées plus loin dans cette partie (cf p44).

ii) Spectrométrie en énergie

La spectroscopie à dispersion en énergie (EDX) est une technique qui permet de caractériser la composition du matériau. Elle consiste en la collecte de rayons X émis lors de l'excitation par les électrons primaires. Les électrons primaires peuvent ioniser les atomes du matériau en arrachant des électrons des couches internes. Un électron d'une couche extérieure vient combler la lacune en émettant des rayons X, caractéristiques de l'élément (cf Figure II.1-d). L'énergie des électrons primaires doit donc être supérieure au seuil d'ionisation des atomes d'intérêt (par exemple 4,65 kV pour le lanthane). En pratique, les énergies utilisées sont 2,5 à 3 fois supérieures à celle de l'élément étudié.

La Figure II.3 montre les concentrations mesurées en différentes espèces telles que le lanthane et le germanium dans un échantillon de préforme. La mesure EDX a été prise suivant une ligne e, travers du cœur d'une préforme. Il est possible de voir une déplétion centrale en

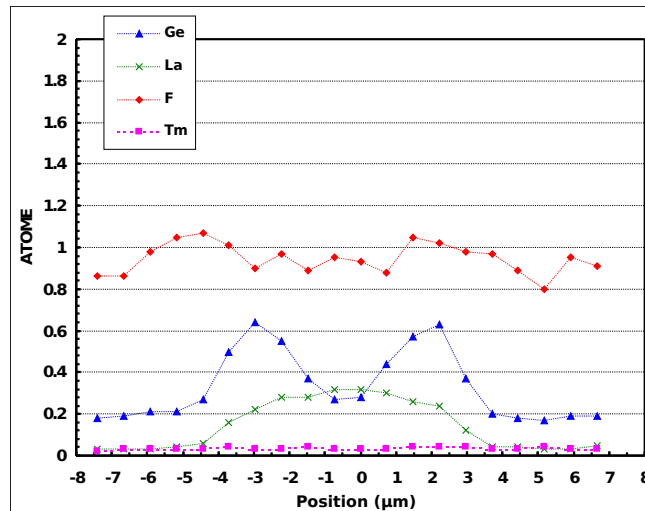


FIGURE II.3 – Concentrations obtenues par des mesures EDX sur le cœur d'une préforme. Cette courbe de concentration a été établie à partir d'une ligne traversant le cœur de la préforme. La réponse du matériau a été analysée et contient l'information de la présence de fluor, de thulium, de lanthane et de germanium.

germanium. C'est un artefact commun du procédé MCVD associé à l'évaporation du germanium pendant le rétreint. La mesure est considérée comme qualitative dès lors qu'il y a moins de 1% massique de l'élément d'intérêt. D'autres analyses ont été utilisées de manière complémentaire avec l'EDX et sont présentées plus loin dans ce chapitre.

La Microsonde de Castaing, ou EPMA (Energy Probe Micro Analysis) est utilisée pour des mesures quantitatives de faibles concentrations. Une autre problématique est le recouvrement des raies des différents éléments. Par exemple le fluor (0,677 keV) a une réponse proche de celle de l'oxygène (0,525 keV), étant alors difficile de discriminer les réponses, d'autres techniques comme la spectrométrie photoélectronique X (X-Ray Photoelectron Spectrometry, XPS) sont utilisées.

iii) Traitement d'image général

Les images obtenues à partir des électrons rétrodiffusés sont ensuite traitées avec ImageJ. Cet outil nécessite de travailler sur une image uniquement en noir et blanc (binaire). Comme le montre l'image originale II.4-A, l'image n'est pas binaire. Il est d'abord nécessaire d'effectuer un traitement d'image. Le traitement d'image a pour but de faire un tri parmi la grande diversité d'informations contenues dans les images, afin de ne sélectionner que les informations qui nous intéressent (taille et forme).

Ce traitement d'image se décompose donc en plusieurs étapes :

- Tout d'abord, un prétraitement permet de réduire le bruit et d'homogénéiser le contraste. Les hétérogénéités de contraste proviennent notamment des fluctuations de concentra-

tion et de la contribution de particules en profondeur.

- La seconde étape consiste en la segmentation des images, le rassemblement des pixels en fonction de critères définis. Ce critère est ici établi en fonction du niveau de gris. Chaque pixel est analysé puis affecté à la matrice ou aux particules et en fonction de son niveau de gris par rapport à une valeur seuil.
- La dernière étape consiste à la récupération des données quantitatives (aire, périmètre, forme des particules).

Pré-traitement des images

Les images sont d'abord tronquées (II.4-A) afin d'ôter la bande noire qui contient les informations propres à leurs acquisitions (II.4-B). Les images sont ensuite converties au format 32-bit afin d'être compatibles avec l'outil imageJ qui analyse la taille des particules (II.4-C).

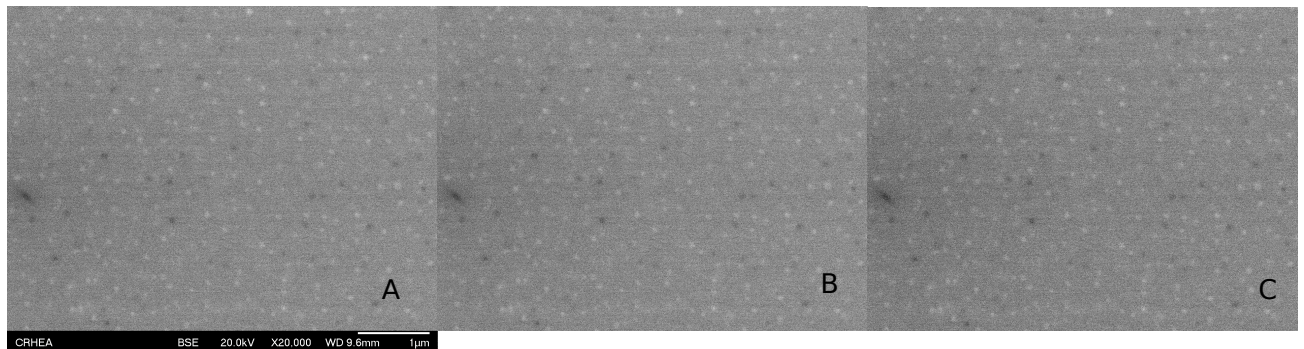


FIGURE II.4 – Préparation de l'image pour le traitement d'image avec ImageJ. Image originale (A), puis coupée (B) et convertie au format 32-Bits pour analyse (C).

Un filtre passe-bande est appliqué sur la transformée de fourrier de l'image afin de filtrer les structures présentes inférieures à 5 pixels et supérieures à 2000 pixels. Ces valeurs sont choisies arbitrairement afin de convenir au maximum d'images. Le filtre passe-bas sert à homogénéiser l'image dans un premier temps et le filtre passe haut sert à diminuer le bruit. Les images II.5 montrent la même image avec un filtre passe-haut à 1, 3, 5 et 10 pixels. Il est possible de voir que la réduction du bruit est croissante avec la valeur du filtre passe haut. Cependant, l'augmentation de cette valeur tend à flouter les images et à dénaturer les particules en les agrandissant. Il est important de trouver un compromis étant donné la taille des particules évoluant de quelques pixels à quelques dizaines de pixels. La valeur de 5 pixels, convenant au plus grand nombre d'image a été choisie.

Une homogénéisation du contraste est ensuite obtenue par la soustraction du bruit de fond sur un disque de 60 pixels de rayon (une image fait 1280 par 1024 pixels). Les images de la Figure II.6 montrent la même image (32-bits avec filtre passe-bande 5-2000 pixels) traitée

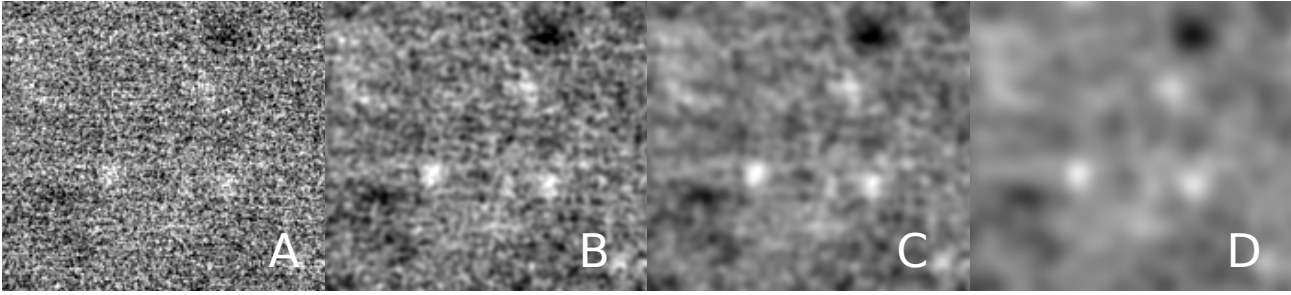


FIGURE II.5 – Effet de l'application du filtre passe bande d'ImageJ (BandPass Filter...). Image 32 bits dont les structures sont filtrées avec un filtre passe haut à 1 (A), 3 (B), 5 (C) et 10 pixels (D).

avec différentes soustractions de bruit de fond (Substract Background...). Les zones d'homogénéisation font respectivement 5, 60 et 100 pixels de rayon. Si la zone est trop petite, (cf Figure II.6-A), il y a une perte d'information avec disparition des particules. Si la zone est trop grande, il y a une fluctuation de l'intensité moyenne locale. Ces fluctuations peuvent ensuite fausser le seuillage automatique de l'image, et donc la détection des particules. Il est nécessaire de trouver un compromis qui tient aussi compte de la variation de taille des particules. La valeur de 60 pixels de rayon a été retenue.

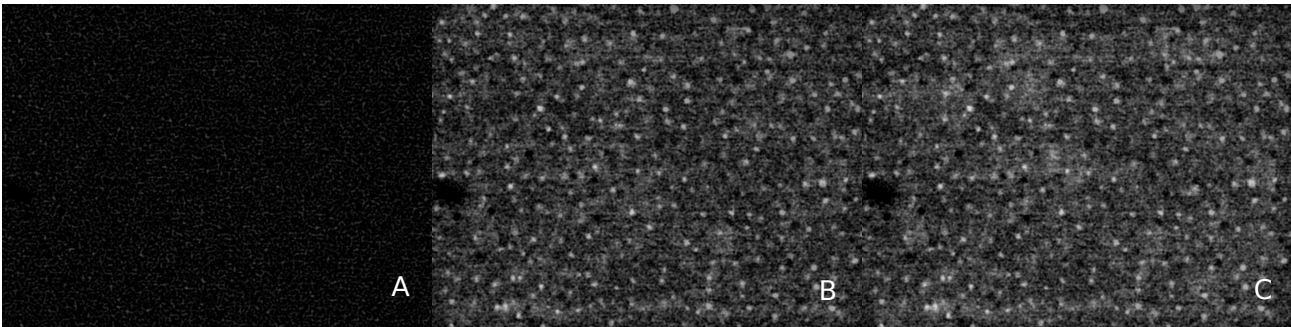


FIGURE II.6 – Effet de la soustraction du bruit de fond "Substract Background..." d'ImageJ. L'image obtenue après le filtre gaussien subit une soustraction du bruit de fond avec une zone d'homogénéisation de 5 (A), 60 (B) et 100 pixels de large (C).

Segmentation des images

Un seuillage automatique est utilisé afin de transformer l'image en image composée uniquement de deux couleurs, le noir et le blanc. Ce seuillage est effectué à partir du plugin "Maximum Entropy Treshold". Les Figures II.7-B et II.7-C présentent les résultats du seuillage automatique "MaxEntropy" respectivement appliqué sur l'image initial en 32 bits et sur l'image après traitements. Ces différences confirment la nécessité de passer par des étapes de pré-traitement décrites précédemment (l'utilisation d'autres protocoles de pré-traitement est aussi possible). L'algorithme MaxEntropy a été retenue car il est celui qui offre la meilleure réponse sur le plus grand nombre d'images en accord avec le travail effectué par le doctorant précé-

dent [24].

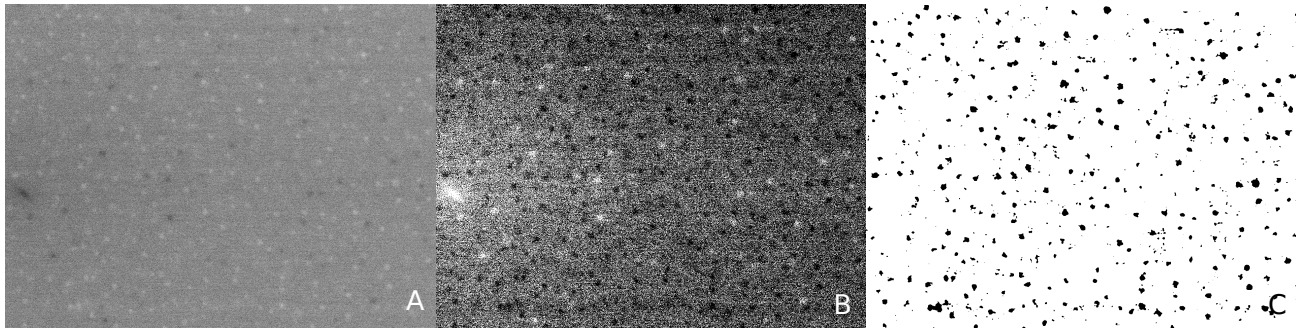


FIGURE II.7 – Seuillage automatique sur différentes images. L'image (A) correspond à l'image originale après soustraction de la bande noire. L'image B montre le résultat du seuillage automatique effectué sur l'image originale. L'image C montre le résultat du seuillage automatique appliqué sur l'image ayant subi les étapes de traitements précédemment décrites.

Récupération des données quantitatives

Les caractéristiques des particules sont analysées par l'utilisation du plugin d'ImageJ "Analyze particles ...". Les particules en contact avec le bord de l'image sont exclues.

iv) Traitement d'image pour les assemblages d'images

Dans le cas de l'étude des fibres optiques, des reconstructions de la surface de l'échantillon ont été effectués en assemblant plusieurs images. Quelques assemblages d'images ont été réalisés. Considérant la forte variation de taille et de forme des objets présents sur ces assemblages par rapport au cas des préformes, un protocole de traitement d'image spécifique a été effectué. Ces assemblages d'image possèdent des caractéristiques de grossissement, de contraste et de tailles d'objets similaires et ont par conséquent été traités suivant un même protocole.

Le prétraitement de l'image consiste uniquement en l'application d'un filtre gaussien sur un rayon de 1 pixel afin de diminuer l'influence du bruit (moins problématique que pour les préformes). La segmentation se fait à l'aide du plugin Auto Local Treshold de ImageJ. Le filtre appliqué correspond à la méthode NiBlack sur un rayon de 12 pixels avec une modification du paramètre de base k de 0,2 à 0,6. L'algorithme est basé sur la condition suivante :

$$pixel > moyenne + k * \text{écart} - type$$

Si le pixel vérifie la condition, alors il appartient à une particule. Les données quantitatives sont ensuite extraites des images segmentées à l'aide du plugin "Analyze particles ...".

v) Préparation des échantillons

Les échantillons de préforme ont été découpés puis polis au laboratoire InPhyNi avec des poudres d'alumine de granulométrie 40, 12 et 3 μm . L'état de surface finale est obtenu par un polissage chimique. La solution utilisée pour le polissage chimique est une suspension de particules colloïdales de silice. Le diamètre des particules est d'environ 60 nm avec une fraction volumique d'environ 50%. Les échantillons sont métallisés au CRHEA avec le dépôt d'un film de carbone pour assurer la conduction de la surface. En effet, une surface non conductrice induit des problèmes de charges rédhibitoires pour toute analyse MEB.

1.b) Spectre d'atténuation

L'atténuation est une technique optique basée sur l'analyse de la lumière transmise à travers un matériau. En effet, lors de sa propagation, l'intensité de la lumière varie suivant la loi de Beer-Lambert décrite dans l'introduction. Le principe de la mesure consiste à injecter une lumière polychromatique et de comparer les spectres de transmission en sortie pour différentes longueurs d'échantillons. C'est la méthode dite du "cut-back". Cette technique est notamment utilisée pour quantifier la teneur en ions luminescents dont la faible concentration (« 1 at.%) ne peut être estimée par EDX par exemple. Cette technique n'a été utilisée que sur les fibres optiques.

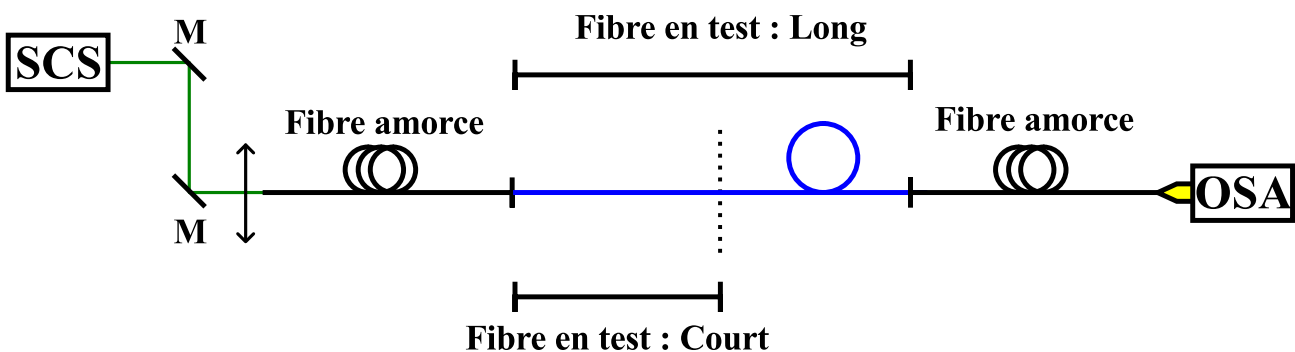


FIGURE II.8 – Schéma du montage expérimental de mesure de l'atténuation des échantillons de fibre. OSA : Analyseur de spectre optique, SCS : source polychromatique (source super-continuum par exemple), M : miroir métallique [87].

La Figure II.8 montre le schéma d'un montage expérimental de caractérisation des fibres par atténuation. À travers deux miroirs et une lentille, la lumière polychromatique d'une source supercontinuum (300-2200 nm) est couplée dans une fibre amorce soudée à la fibre à analyser. Les fibres amorces sont des fibres de silice dont le cœur contient du germanium (HI-780 ou 1060 de Corning) et ne présentent pas de bandes d'absorption dans le visible et le proche infrarouge. Une autre fibre amorce est soudée à la sortie de la fibre à tester de façon à diriger la lumière dans un analyseur de spectre optique (Anritsu MS9701B ou MS9030A). La fibre est ensuite

coupée sur une certaine longueur, puis les deux fibres sont ressoudées, de façon à effectuer la même mesure sur une longueur plus faible d'échantillon. Les spectres sont exprimés en dBm et leur différence s'exprime en dB. Les atténuations sont normalisées par la longueur de l'échantillon et exprimées en dB/m.

La longueur des échantillons peut varier de 2 mm à plusieurs mètres, en fonction de l'homogénéité du matériau, de l'absorption de la fibre et des pertes optiques. De plus, du liquide d'indice est systématiquement placé sur la fibre test en sortie afin de ne pas coupler dans la fibre amorce la lumière qui n'est pas guidée dans le cœur de la fibre en test.

1.c) Tomographie FIB/MEB

Dans le cadre de l'analyse matériau, il a été pertinent d'effectuer une reconstruction 3D de la structure d'échantillons. La réalisation des tomographies a été réalisée par Martiane Cabié, de la Fédération des Sciences Chimiques de Marseille, Aix-Marseille Université. L'appareil utilisé est constitué d'un MEB classique et d'une colonne ionique inclinée à 52° par rapport à la colonne électronique. La technique utilisée repose sur une succession d'acquisitions d'images MEB et de coupes par faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam, FIB) [106]. Cette technique de tomographie offre un bon compromis entre volume analysé et résolution. En effet, elle permet d'analyser des volumes relativement grands par rapport à la tomographie MET par exemple, tout en offrant une bonne résolution par rapport à la nanotomographie aux rayons X par exemple. La Figure II.9 décrit schématiquement le dispositif expérimental et la zone analysée.

Les images de la Figure II.10-A et B montrent un échantillon de fibre dont le cœur a été creusé afin de préparer le volume d'analyse. La surface du "pont", est recouverte d'un dépôt de platine pour protéger cette surface des ions (carré blanc sur la Figure II.10-A). La face analysée par MEB présente des particules visibles sur ces images. La face analysée par MEB est ensuite attaquée à l'aide du FIB afin d'enlever une épaisseur de 5 nm. Le repère d'alignement permet d'aligner le FIB. L'acquisition d'image et la découpe de l'échantillon sont ensuite répétées jusqu'à analyser une épaisseur de $500\ \mu\text{m}$. Il est d'ailleurs facile d'observer la différence de longueur de la zone analysée entre les images II.10-C et D.

Les images sont ensuite traitées sous ImageJ afin de visualiser les particules sur chaque image et de réaliser une reconstruction 3D du volume. Un filtrage gaussien d'un rayon de 100 pixels et l'addition de l'intensité moyenne de l'image à chaque pixel sont appliqués. Les images modifiées sont soustraites aux images originales. Une correction est appliquée sur la taille des particules dans l'axe de fibrage pour tenir compte de la déformation associée à l'angle d'acquisition (52°). Le résultat est ensuite seuillé et utilisé pour reconstruire le volume grâce à

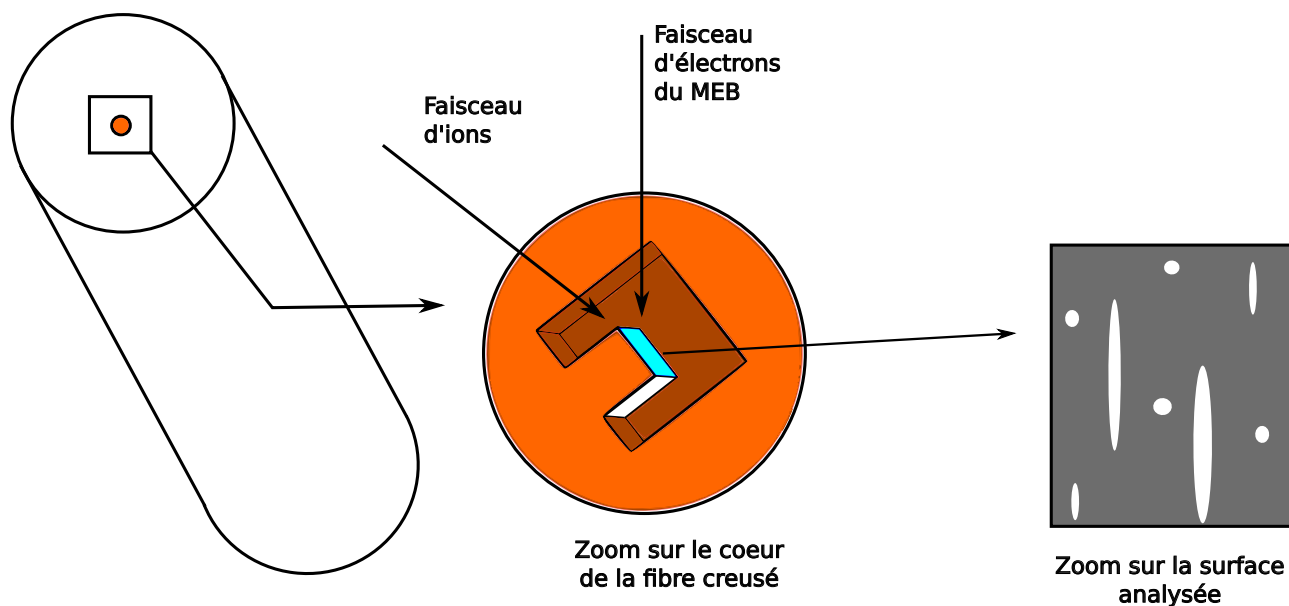


FIGURE II.9 – Schéma de l'échantillon de fibre, du cœur de la fibre, et de la zone analysée par la tomographie MEB/FIB réalisée. Le cœur est creusé par découpe FIB et laisse apparaître une forme de ponton. La surface bleutée correspond à la surface analysée en MEB pour la mise en évidence des particules. La hauteur de l'image coïncide avec l'axe de l'étirage. Le faisceau d'électrons fait un angle de 52° avec la surface analysée.

ImageJ.

1.d) Analyses matériaux complémentaires

En plus des analyses matériaux récurrentes citées précédemment, d'autres techniques complémentaires ont été utilisées afin de répondre à différentes questions qui se sont posées au cours de ce travail.

i) Spectrométrie Photoélectronique X

LXPS est une technique qui comme l'EDX permet une analyse en composition. L'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X qui ionise les atomes du matériau, provoquant l'émission d'électrons. L'énergie de liaison des électrons, caractéristique de l'élément, correspond à l'énergie fournie par les rayons X, moins l'énergie cinétique, qui est mesurée. LXPS a été utilisée en raison du chevauchement des réponses du fluor et de l'oxygène en EDX (la problématique est présentée dans le chapitre III). Le chevauchement n'est pas présent en XPS. Cette technique a été utilisée en collaboration avec F. Georgi (CEMEF, mines-Paristech, Sophia Antipolis France).

Repères d'alignement pour la correction d'images et la découpe

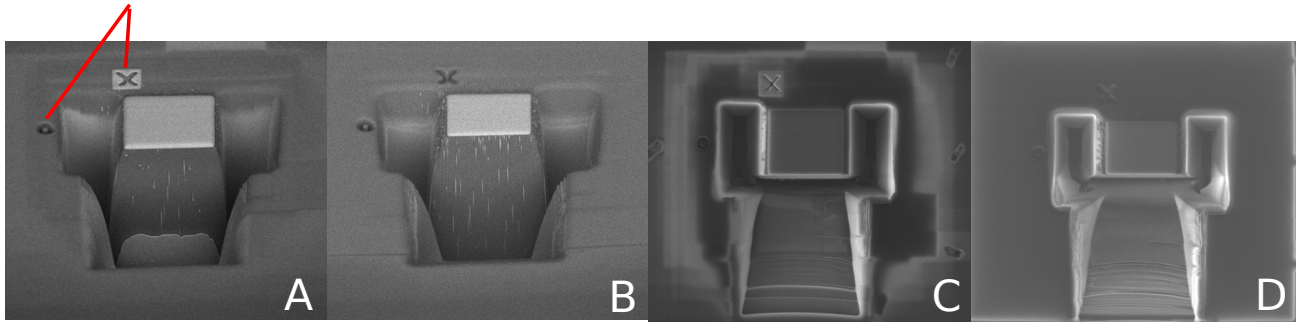


FIGURE II.10 – Principe de la tomographie MEB/FIB réalisée dans le cœur des fibres optiques. Les images A et B représentent respectivement l'échantillon pour les premières et dernières images d'acquisition MEB. C et D, montrent la vue utilisée pour la découpe FIB lors de la première et la dernière image d'acquisition.

ii) Microscopie Électronique en Transmission

Une des questions récurrentes lors de la présentation du travail sur les particules concerne leur cristallinité. Les analyses matériau de Diffraction de Rayons X (DRX) et Raman n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de nanocristaux. La technique de Microscopie Électronique en Transmission a donc été utilisée. L'échantillon est préparé pour obtenir une fine épaisseur (environ 100 nm). Cette préparation est nécessaire à l'analyse en transmission du faisceau d'électrons primaires. Deux techniques ont été utilisées, permettant respectivement des analyses en contraste chimique, et une étude structurale de particules cristallines.

La technique de Microscopie électronique en transmission à haute transmission (HR-TEM) a aussi été utilisée. Cette technique utilisais une tension d'accélération de 200 kV et un large faisceau fixe. Ce dispositif permet d'obtenir des images de diffraction électronique et de faire de l'imagerie à haute résolution par l'interférence des faisceaux diffractés et transmis. De même, l'avantage de cette technique réside dans sa résolution (0,2 nm pour le microscope utilisé. utilise le signal transmis et le signal diffracté afin de reconstituer une image d'interférences. La technique a été utilisée pour observer les éventuelles figures de diffraction induites par la présence de structures cristallines. Comme énoncé précédemment, cette technique s'est avérée indispensable pour révéler la présence de cristaux à faible fraction volumique dans une matrice en silice.

La technique STEM (Scanning Transmission Electronic Microscopy) est une technique qui permet d'utiliser un faisceau pour balayer l'échantillon. La technique HAADF (High Angle Annular Dark Field) permet de collecter les électrons qui ont été diffusés aux grands angles par le matériau. De la même manière que pour les électrons rétrodiffusés pour le MEB, la diffusion aux grands angles des électrons primaires permet d'obtenir des images à partir de contrastes

chimiques.

iii) Microsonde de Castaing

La Microsonde de Castaing, ou EPMA, a été utilisée en collaboration avec Michel Fialin (IPGP Camparis, Paris, France). C'est une analyse qui repose sur le même principe que l'EDX. L'excitation est effectuée par bombardement d'électrons primaires et les rayons X sont collectés. Le détecteur EDX est un semi-conducteur qui analyse les rayons X. L'EPMA utilise un cristal pour mesurer la longueur d'onde des rayons X par diffraction de Bragg. Cette différence des protocoles de mesures permet d'obtenir une meilleure résolution, et de réduire le bruit de fond pour l'EMPA. La technique a notamment été utilisée pour étalonner les coefficients d'absorption des ions luminescents.

2 Analyses des propriétés spectroscopiques

Les modifications visées pour le matériau demeurent au service de l'évolution des propriétés optiques et spectroscopiques. Nous décrivons ici la mesure de ces différentes caractéristiques. Les propriétés d'intérêt qui ont été étudiées sont les spectres d'émission et la durée de vie de fluorescence.

2.a) Mesures de fluorescence

Les mesures de fluorescence permettent d'identifier les spectres d'émission d'intérêt des échantillons. Ce besoin s'est manifesté dans le cadre de l'étude de l'impact des particules sur la largeur d'émission de l'erbium, dans la bande télécom. L'échantillon est excité optiquement et les spectres d'émission sont enregistrés à partir de la fluorescence contra-propagative. La Figure II.11 décrit le montage expérimental utilisé pour l'analyse des spectres d'émission des échantillons. La pompe optique, un laser à 980 nm, est injectée dans un démultiplexeur en longueur d'onde (Wavelength Division multiplexing, WDM). Le WDM permet de diriger le signal (1550 nm) et la pompe (980 nm) vers différentes destinations. La pompe est transmise vers la fibre sous test. La fluorescence contra-propagative autour de 1550 nm est injectée dans l'analyseur de spectre optique (MS9701B). L'extrémité de la fibre sous test et de l'autre bras du coupleur sont plongés dans du liquide d'indice pour limiter la réflexion de la pompe. Les pertes sont de 0,04 dB pour la pompe (980nm) jusqu'à la fibre test. Pour la lumière collectée par l'analyseur depuis la fibre test, les pertes sont de 0,31 B pour la réflexion de la pompe à 980 nm et 0,04 dB pour le signal à 1550 nm.

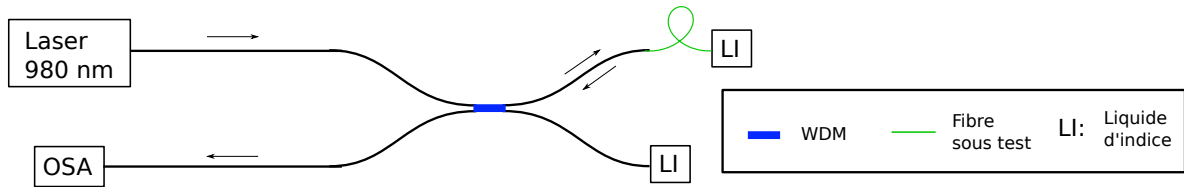


FIGURE II.11 – Schéma du montage expérimental de mesure, sur échantillons de fibre, du spectre d'émission de l'erbium.

2.b) Durée de vie de fluorescence

La durée de vie de fluorescence est obtenue à partir d'une mesure du déclin temporel de la fluorescence d'un échantillon, après arrêt du laser de pompe. Les durées de vie de fluorescence considérées dans ce travail de thèse sont exprimées comme étant le temps au bout duquel l'intensité de la fluorescence égale I_0/e . Cette convention est adoptée, que le déclin soit ajustable par une ou plusieurs exponentielles.

i) Cas du thulium

La mesure de durée de vie a été utilisée pour le thulium dans le cadre d'un projet qui vise à augmenter la durée de vie non-radiative du niveau 3H_4 (cf diagramme d'énergie Figure II.12). Les ions thulium sont pompés par une diode laser à 785 nm vers le niveau 3H_4 . Une partie des ions se désexcite de manière non-radiative vers le niveau 3H_5 , et une plus faible partie se désexcite vers le niveau fondamental en émettant des photons autour 810 nm. C'est la fluorescence à 810 nm qui est analysée pour mesurer la durée de vie de fluorescence du niveau 3H_4 .

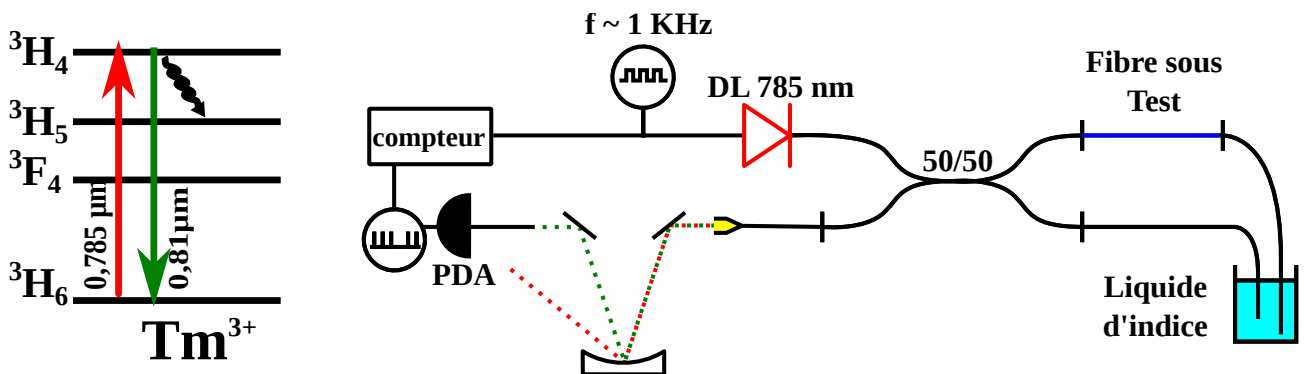


FIGURE II.12 – Diagramme d'énergie du thulium et schéma du montage de la mesure du déclin de la fluorescence des échantillons. DL : Diode Laser, PDA : Photodiode Avalanche, compteur : compteur de photons [87].

La Figure II.12 décrit le montage expérimental utilisé. Un générateur de fréquence contrôle simultanément la diode laser à 785 nm et le compteur de photons. La pompe est injectée dans un coupleur 50-50 et excite ensuite la fibre sous test. Une partie de la fluorescence

contra-propagative est injectée dans un monochromateur où seule la longueur d'onde d'intérêt est analysée (autour de 810 nm). Ce signal filtré est injecté dans la photo-diode à avalanche qui envoie l'information au compteur de photons. Le liquide d'indice est utilisé de façon à limiter la réflexion de la pompe.

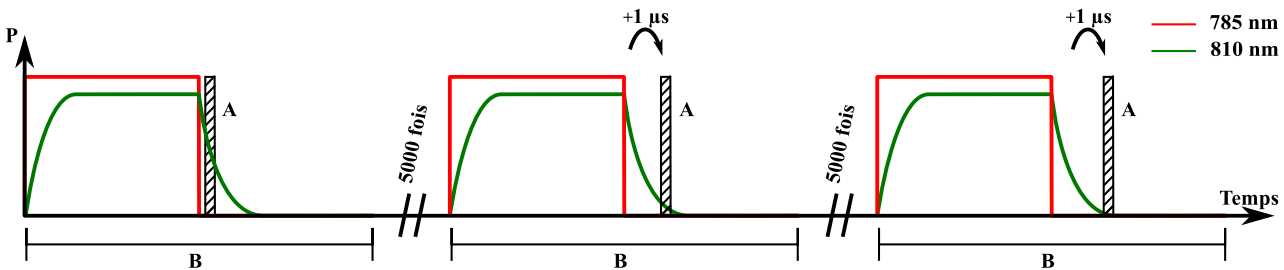


FIGURE II.13 – Principe de la mesure du déclin de la fluorescence des échantillons dopés au thulium. [87]

La Figure II.13 décrit le principe de la mesure de la durée de vie. L'ion luminescent est pompé vers son état excité pendant une certaine durée. Le niveau 3H_4 est alors progressivement peuplé, le signal vert croît. Lorsque la pompe est coupée, le nombre de photons détectés pendant une durée de $1 \mu s$ contribue à la quantité A . Dans cet exemple, ce comptage est répété 5000 fois. La valeur de A est enregistrée et réinitialisée, puis la porte temporelle est décalée de $1 \mu s$. Le cycle est alors répété jusqu'à obtenir l'évolution du nombre de photons pour la durée choisie.

Afin de tenir compte des fluctuations du nombre moyen de photons détectés au cours du temps (fluctuations de la pompe par exemple), un décompte sur une plus grande largeur temporelle est effectué (signal B , typiquement 1 ms). Le signal exprimé dans ce travail correspond à A divisé par B et normalisé par la valeur initiale. Le temps de coupure non-nul du signal de pompe peut influencer le premier point de mesure qui est alors retiré (problématique aux fortes puissances de pompe).

ii) Cas de l'erbium

Pour l'erbium, la photodiode n'est pas sensible à $1,55 \mu m$. La durée de vie est mesurée grâce au montage expérimental de mesure de fluorescence de la Figure II.11. La diode laser à 980 nm est modulée par un générateur de fréquence suivant le même principe que pour le thulium (cf Figure II.13), mais aux longueurs d'onde de l'erbium (980nm).

2.c) Mesures de gain

L'aptitude d'une fibre optique à amplifier est quantifiée par le gain. Pour un signal injecté dans une fibre, le gain traduit l'augmentation d'intensité du signal de sortie par rapport au signal d'entrée. Les mesures de gain ont été effectuées sur les échantillons de fibre dopée au thulium et pompée à 1,07 μm .

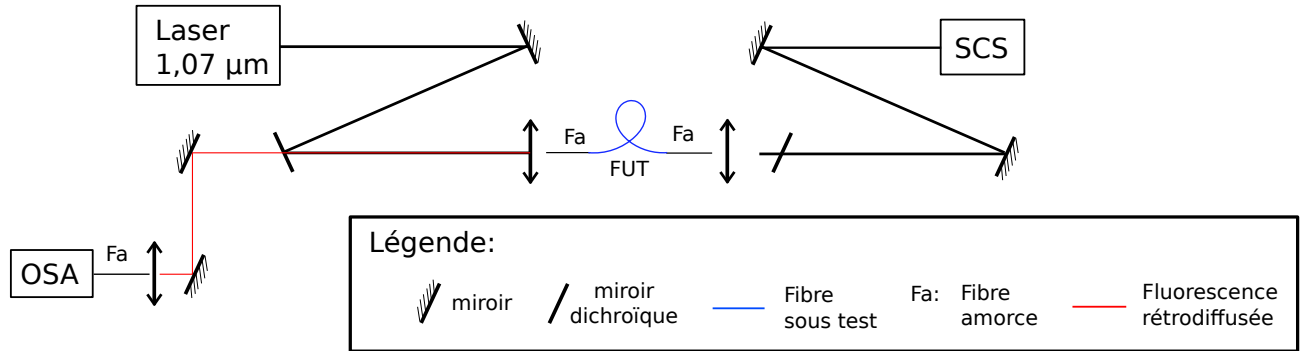


FIGURE II.14 – Schéma du montage expérimental de mesure de gain sur échantillons de fibre dopée au thulium.

La Figure II.14 décrit le montage expérimental de mesure du gain. Le laser est couplé dans la fibre test au travers de deux miroirs et d'une lentille pour pomper l'échantillon sous test. La source de lumière blanche (Super Continuum) est protégée par un miroir dichroïque qui reflète la pompe hors du banc de caractérisation. La lumière blanche est injectée dans la fibre test (en contra-propagatif de la pompe), puis dirigée vers l'OSA à travers le dichroïque, un miroir, et une lentille.

Les différentes configurations utilisées pour l'acquisition des spectres sont :

- Pompe + signal (Super continuum) allumés
- Pompe uniquement allumée
- Signal uniquement (Super continuum) allumé

La mesure de spectres associés à la pompe + signal est effectuée après stabilisation de la puissance collectée. L'intensité lumineuse diminue généralement de par la création de défauts (via transferts de charges) dans le matériau induite par la pompe (photo-noircissement [73]). Les mesures suivantes correspondent successivement à la collecte avec uniquement la pompe et uniquement le signal (Super-continuum). Le gain on/off est exprimé suivant l'équation 2.2 :

$$gain_{on/off} = 10 * \log(I_{Pompe+signal} - I_{Pompe}) - 10 * \log(I_{Signal}) \quad (2.2)$$

Le gain brut s'exprime comme le $gain_{on/off}$ auquel on soustrait l'atténuation. Le gain net correspond au gain brut corrigé par les pertes avant la mesure.

Première partie

Évolution du matériau et des particules au cours de la fabrication de fibres optiques par le procédé MCVD et l'étirage

Chapitre III

Réactions chimiques de particules de LaF_3 et changement de phase au cours du procédé de fabrication de fibres optiques en silice

Le thulium (Tm^{3+}) est un ion luminescent appartenant au groupe des lanthanides. Le niveau 3H_4 induit des émissions à 810 nm et $1,47 \mu\text{m}$ d'intérêt pour des applications de type lasers chirurgicaux ou amplification dans la bande Télécoms. Cependant l'efficacité quantique des transitions vers les niveaux 3F_4 et 3H_6 est limitée à cause de la forte probabilité de désexcitations non-radiatives (transition $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$). Cette dernière a pour conséquence une diminution de la durée de vie de fluorescence du niveau 3H_4 .

Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'effet du codopage par des particules de $\text{LaF}_3\text{Tm}^{3+}$. Cette composition présente l'avantage d'avoir une faible énergie de phonon ($E_p=300 \text{ cm}^{-1}$) [88]. De plus, l'équipe de John Ballato avait rapporté une amélioration des propriétés spectroscopiques de Eu^{3+} dans une préforme de silice préparée à partir d'un codopage par des nanoparticules de $\text{LaF}_3:\text{Tb,Eu}$. Une collaboration avec l'équipe du COMSET a été initiée afin d'étudier le comportement des nanoparticules de $\text{LaF}_3\text{Tm}^{3+}$ tout au long du procédé de fabrication. Les effets sur les propriétés de luminescence seront discutées dans le chapitre VII.

Ce chapitre décrit la préparation d'échantillons de fibres optiques en silice par dopage avec des nanoparticules de LaF_3 dopées au thulium. Les caractéristiques des matériaux élaborés ainsi que leurs propriétés spectroscopiques seront discutées.

1 Fabrication des échantillons de préforme

1.a) Solution de dopage contenant des particules de $\text{LaF}_3\text{Tm}^{3+}$

Des nanoparticules de $\text{LaF}_3\text{Tm}^{3+}$ ont été élaborées à l'université de Clemson par C. Kucera, par une méthode de précipitation [107]. Nous avons tout d'abord effectué un dopage avec des particules contenant 0,1 et 1 % at. de thulium (1 et 10 Tm pour 1000 La). Les particules fabriquées ont originellement une taille de 10 nm. Lorsque les particules sont mises en solution dans l'éthanol (solvant utilisé pour le dopage en solution), les particules s'agrègent. La taille des agrégats a été mesurée avec un zetasizer. Ils mesurent environ 300 nm de diamètre, les plus gros agrégats pouvant atteindre 5,5 μm .

Ne connaissant pas les capacités d'adsorption des particules dans la couche poreuse, nous avons décidé d'utiliser la technique du dopage évaporatif (cf p.10). Suivant ce procédé, la totalité des codopants présents dans la solution est dispersée dans la couche poreuse. Le tube, dont la couche poreuse est imprégnée des particules, est traité en suivant les étapes du procédé conventionnel de la fabrication MCVD (cf p.8).



FIGURE III.1 – Photographie de la préforme M03

Instabilité rhéologique

La Figure III.1 montre la préforme M03. La préforme possède un cœur de couleur irrégulière qui évolue longitudinalement entre blanc, bleu et transparent. Les couleurs blanche et bleue sont dues à la présence de diffusion de la lumière par des particules (cf p.5). Les variations de couleurs indiquent des variations de propriétés des particules (taille, indice de réfraction). Notre interprétation est que ces variations proviennent de variation de concentration induites par des instabilités hydrodynamiques. Celles-ci consistent en la formation d'une oscillation longitudinale de la hauteur de liquide. Ce phénomène est induit par la mise en rotation d'une faible quantité de liquide dans un tube et s'accroît avec la diminution de la hauteur de liquide [108, 109]. Lors du séchage, la diminution de hauteur de liquide induit donc spontanément l'apparition de ce phénomène. Il s'en suit la formation "d'îlots" de liquide plus ou moins espacés. Ces hétérogénéités présentent une limite du procédé. Cependant, elles permettent d'obtenir en une seule préforme des parties avec différentes caractéristiques.

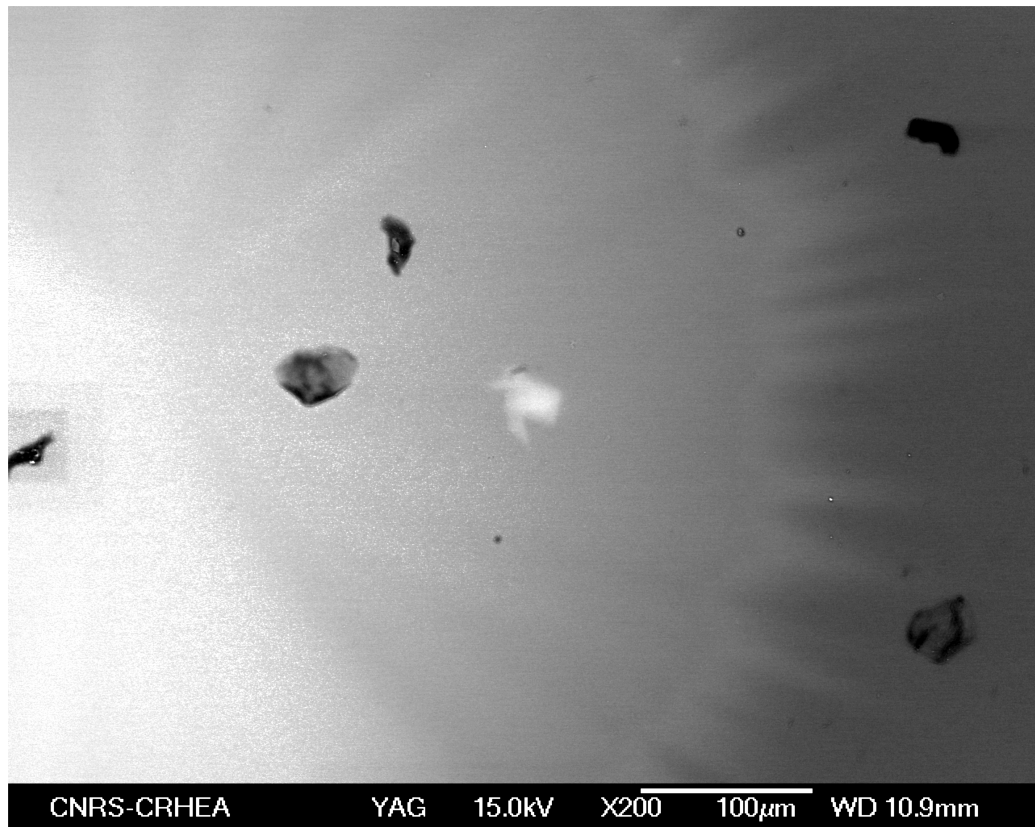


FIGURE III.2 – Image MEB du cœur d'une préforme séchée par un chauffage d'appoint. Le contraste a été augmenté pour mettre en évidence ses variations.

Afin de réduire l'effet de ces instabilité, nous avons accéléré le temps de séchage. Pour cela, nous avons placé un chauffage d'appoint sous le tube en rotation. La Figure III.2 montre le cœur de la préforme séchée suivant ce protocole. La partie gauche du cœur apparaît plus brillante et possède des particules de taille plus importante. Ce protocole permet donc de ré-

Préforme	Type de dopage	Codopant	Concentration de la solution en mol.L^{-1} (nbre d'injections de solution)	Fissures	Aspect coeur
M03	évap.	$\text{LaF}_3 : 0,1\% \text{Tm}^{3+}$	0,088 (3)	Non	blanc-transparent
M17	évap.	$\text{LaF}_3 : 0,1\% \text{Tm}^{3+}$	0,53 (3)	Oui	blanc
N03	évap.	$\text{LaF}_3 : 1\% \text{Tm}^{3+}$	0,088 (3)	Oui	blanc-transparent
N17	évap.	$\text{LaF}_3 : 1\% \text{Tm}^{3+}$	0,0265 (1)	Non	blanc-transparent

TABLE III.1 – Table des recettes de fabrication des préformes utilisées dans ce chapitre. Deux types de particules de LaF_3 ont été utilisées contenant 0,1 et 1 at.% en thulium (par rapport à la quantité de lanthane). 1 ou 3 injections de 5 mL de solution ont été utilisés pour le dopage évaporatif. Certains échantillons présentaient des fissures, et pas nécessairement sur la totalité de la préforme. Lorsque "blanc" ou "transparent" sont répertoriés, toute la préforme avait un cœur de cette caractéristique. Pour le cas "blanc-transparent" une succession longitudinale aperiodique des deux caractéristiques était généralement observée (cf p.63).

duire l'hétérogénéité longitudinale (aspect blanchâtre le long de la préforme), mais induit une hétérogénéité angulaire de concentration. Ce protocole a été développé tardivement par rapport à l'étude et n'a pas été appliqué pour les préformes qui seront discutées dans ce chapitre.

1.b) Liste des préformes élaborées

Différentes préformes ont été élaborées afin d'étudier l'évolution du matériau au cours du procédé de fabrication des fibres optiques MCVD. Les différentes recettes sont listées dans la Table III.1.

2 Analyses matériau

Des analyses spectroscopiques ont permis de mettre en avant un effet bénéfique du codopage par des nanoparticules de $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ sur les propriétés spectroscopiques de l'ion de terres rares (discuté dans le chapitre VII). Afin d'expliquer cette amélioration, cette partie est consacrée à l'analyse de la structure et de la composition du verre.

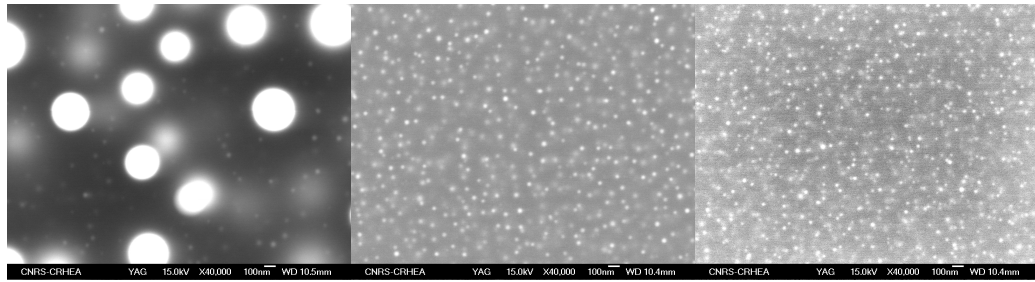


FIGURE III.3 – Images MEB de trois parties différentes de la préforme, blanche (à gauche), bleutée (au milieu) et transparente (à droite).

2.a) Présence de particules

Les images MEB (cf Figure III.3) montrent la présence de nanoparticules dans le cœur de la préforme qui ont un contraste de composition chimique (numéro atomique moyen local) avec la matrice (cœur de la préforme). Les trois images sont à la même échelle et, en accord avec l'aspect des échantillons (induites par la diffusion de lumière), montrent la présence de grosses particules dans la partie blanche (150 nm de rayon contre 20 et 22 nm dans les parties transparentes et bleutées). Aucune grosse particule n'est détectée dans la partie transparente. On remarque que dans la partie blanche il existe des particules de taille similaire aux parties transparentes et bleutées (environ 22 nm de rayon), bien qu'en plus faible concentration.

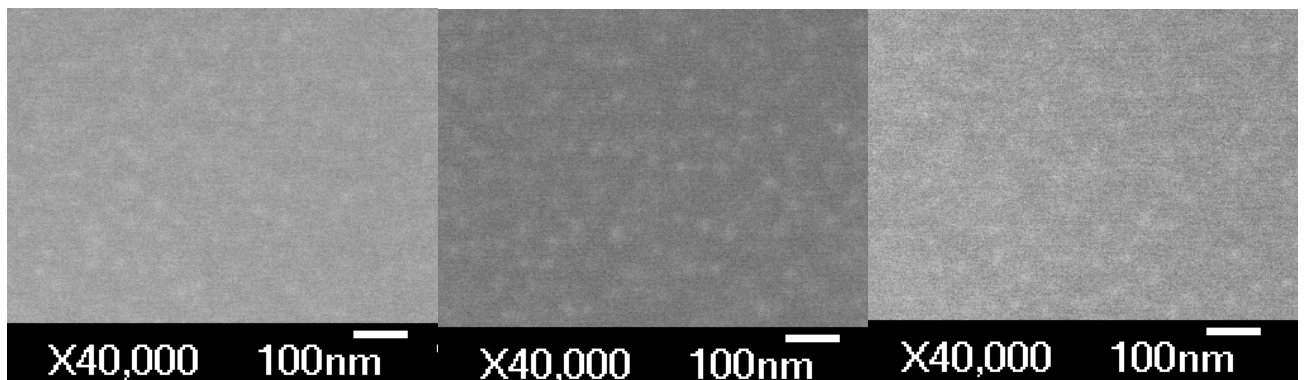


FIGURE III.4 – Images MEB de la fibre M03 dans une partie blanche (à gauche), bleutée (au milieu) et transparente (à droite).

Il y a présence d'une grande quantité de nanoparticules dans les différentes parties de la fibre M03. Ces particules mesurent environ 18 nm de rayon pour les différentes parties, comme il est possible de l'observer sur la Figure III.4. Il est étonnant d'observer que bien que la taille des particules soit très différente dans la préforme, la différence dans la fibre est beaucoup moins prononcée. Notre interprétation est que les échantillons ne proviennent pas de parties de la préforme aux caractéristiques similaires. En dépit de nos efforts pour retrouver les fibres correspondantes aux différentes parties, tous les échantillons analysés en MEB possédaient des caractéristiques similaires suivant l'analyse MEB.

2.b) Composition des échantillons

Afin de mieux comprendre les différences entre les échantillons de préformes, mais aussi entre les échantillons de fibres, une analyse en composition a été initiée.

i) Remarques : EDX et EPMA

L'EDX et l'EPMA sont deux méthodes d'analyses fréquemment utilisées pour mesurer la composition dans le domaine du verre. Les mesures EDX sont les plus couramment effectuées en raison de notre accessibilité au microscope électronique. Toutefois, les mesures EDX sont connues pour être moins fiables à faible concentration.

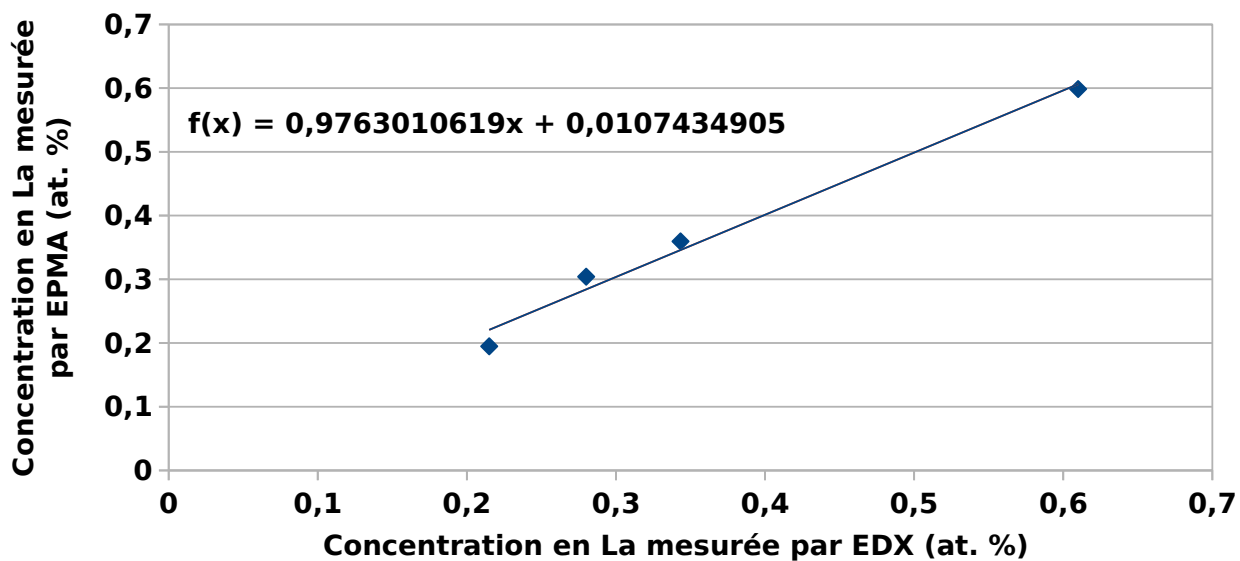


FIGURE III.5 – Comparaison des résultats EDX-EPMA pour les concentrations en lanthane.

En raison des faibles concentrations en lanthane, des mesures EPMA ont été effectuées à l'IPGP par Michel Fialin, afin d'obtenir une confirmation de la fiabilité des mesures (cf Figure III.5). Nous traitons usuellement les valeurs des concentrations en terme de concentration maximale. Les points représentés sur cette courbe sont les comparaisons des moyennes des mesures en EDX avec celles de l'EPMA, pour différentes préformes contenant un dopage au thulium et lanthane. Il existe un très bon accord entre les mesures EPMA et EDX pour les concentrations en lanthane de 200 à 6000 ppm atomiques. Nous pouvons donc utiliser les mesures EDX comme mesure de référence pour le reste de cette étude.

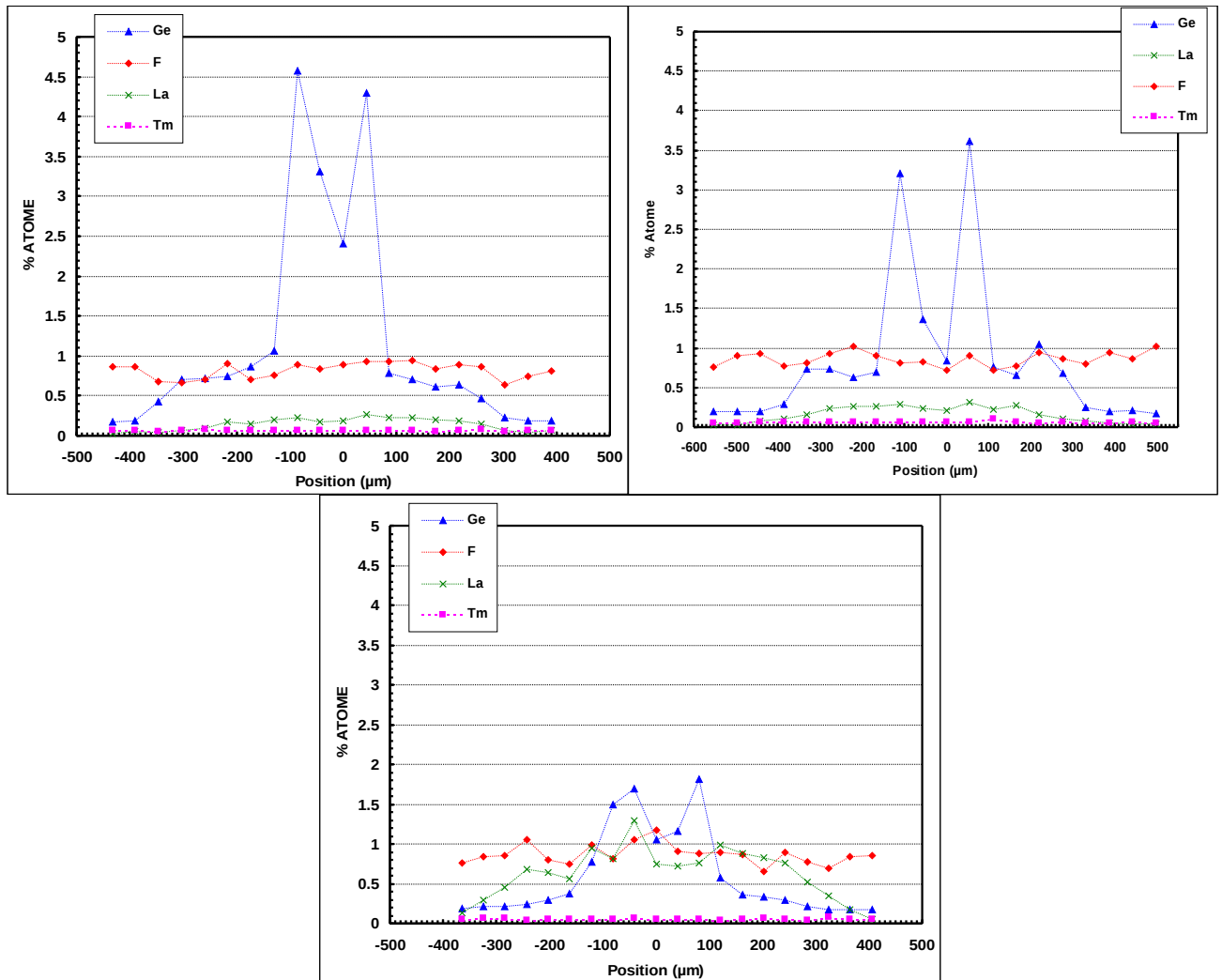


FIGURE III.6 – Mesures EDX effectuées suivant une ligne sur une section transverse des préformes sur les échantillons transparent (à gauche), bleuté (à droite) et blanc (en bas). Les mesures traduisent la variation des concentrations en lanthane et germanium.

ii) Analyse EDX

La Figure III.6 montre l'évolution de la composition de la préforme suivant une ligne de points de mesures effectuées sur une section transverse des échantillons de préforme transparent, bleu et blanc. Il est possible de voir que les concentrations en germanium et en lanthane croissent en s'approchant du centre de l'échantillon (le cœur). La déplétion centrale en germanium est un artefact connu du procédé MCVD. Les concentrations en lanthane sont respectivement de 2500, 3000 et 13000 ppm at. pour les échantillons transparent, bleuté et blanc. La concentration en thulium mesurée ($< 0,1$ at.%) est trop faible pour être considérée comme fiable. De même, en EDX, le fluor est mesuré par une raie caractéristique qui est située proche de celle de l'oxygène. La réponse du fluor est très proche de celle de l'oxygène présent à environ 66 % dans nos verres d'oxyde. Le cas du fluor est discuté page 69.

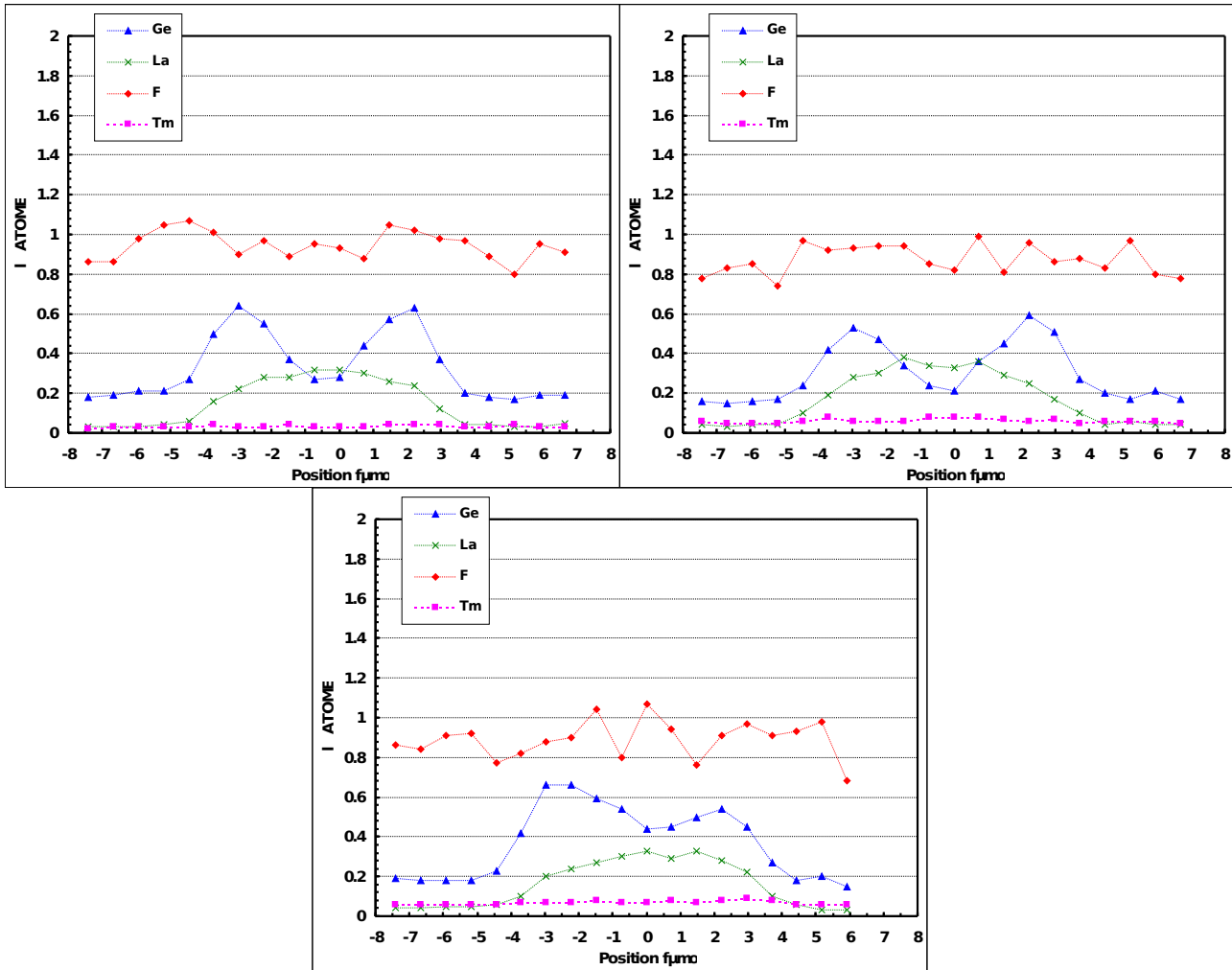


FIGURE III.7 – Résultats des analyses EDX sur les différentes parties de la fibre : transparente (gauche), bleuetée (droite) et blanche (en bas).

Il est intéressant de remarquer que les compositions des échantillons de fibre sont similaires (cf Figure III.7), en accord avec la similarité des images MEB. En effet, les trois échantillons possèdent des concentrations en lanthane similaires, de l'ordre de 3000 ppm atomique. De même, il existe des différences notables entre les concentrations en germanium de 4,5 et 3,5 % at. dans les parties blanches et bleuetées de la préforme, contre 0,6 at. % dans la fibre. Ces résultats sont cohérents avec le fait que les échantillons de fibre ne proviennent pas des parties bleuetées ou blanches de la préforme. En dépit de nos efforts, les analyses EDX (en accord avec les analyses MEB) indiquent plutôt que les échantillons de fibres proviennent de zone similaires. De même, tous les échantillons de fibre de M03 analysés possèdent des caractéristiques matériaux et spectroscopiques similaires.

iii) Le cas du fluor

XPS

Comme énoncé précédemment, la mesure du fluor est principalement établie à partir d'une raie qui est située dans la réponse de l'oxygène (en présence à 66% environ) pour l'EDX et l'EPMA. Nous avons initié une collaboration afin d'effectuer des mesures XPS pour déterminer la concentration effective en fluor. L'avantage de la mesure XPS réside dans le fait qu'il n'y a pas de recouvrement entre les réponses des différents éléments composant la préforme. Les mesures ont été effectuées par F. Giorgi au CEMEF (Mines-Paristech, Sophia Antipolis). Les lignes de mesure traversent le cœur avec des zones sondées qui varient entre 100 et 300 μm . Les mesures indiquent pour toutes les analyses qu'il n'y a pas de pic à 685.30 eV, réponse connue du fluor correspondant aux photoélectrons F1s (cf Figure III.8). La concentration en fluor est donc en dessous de la limite de détection de l'analyse XPS, contrairement au lanthane (0,05 at.%). Les concentrations en lanthane mesurées diffèrent des résultats EDX, qui sont confirmés par EPMA. Cependant, qualitativement, l'XPS indique que le fluor est en concentration inférieure aux 0,15 at. % attendus pour une conservation de LaF_3 . Les résultats confirment donc bien qu'il y a eu une évaporation d'une grande partie du fluor.

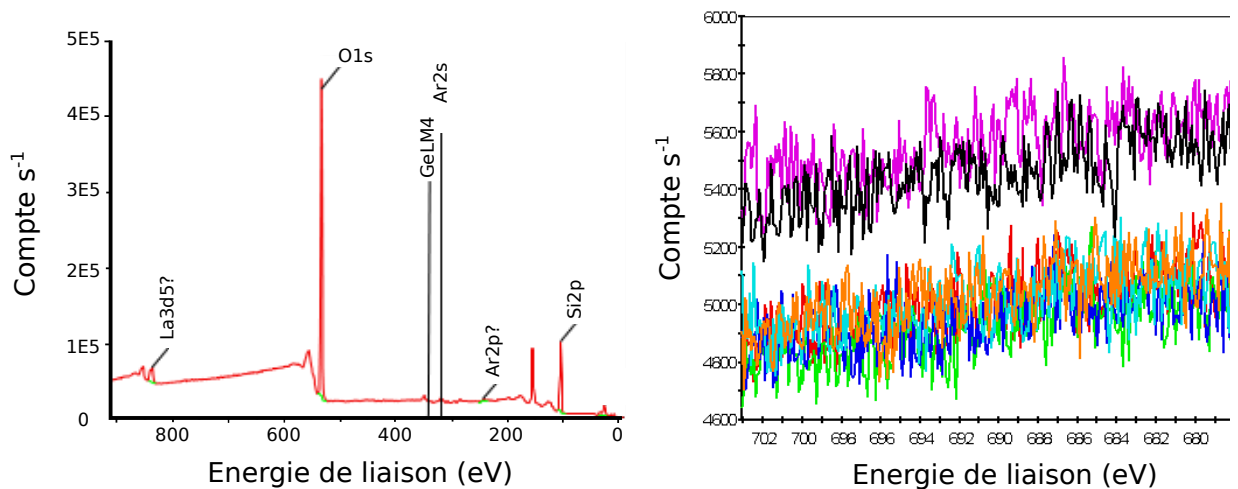


FIGURE III.8 – Résultats de la mesure XPS sur la préforme, partie blanche (à gauche) et zoom sur la zone de réponse du fluor (à droite).

Analyse thermogravimétrique

Dans le but de mettre en avant la réactivité du LaF_3 à haute température avec la matrice en silice, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été conduites pour LaF_3 , SiO_2 et leur mélange (cf Figure III.9). Ces analyses ont été effectuées par H. Fneich à l'ICGM sur l'appa-

reil de TGA/DSC (Netzsch STA 409 PC). De la poudre de LaF_3 a été achetée à Aldrich et des poudres de silice ont été préparées par un procédé sol-gel qui consiste en l'hydrolyse et la polycondensation du tetraethoxysilane (TEOS) en milieu acide. Les échantillons ont été chauffés à 1450°C (la température la plus haute atteinte par l'instrument) dans un creuset en aluminium à une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Les échantillons ont ensuite été maintenus à 1450°C pendant 60 min. Le temps total de l'analyse était d'environ 13 h.

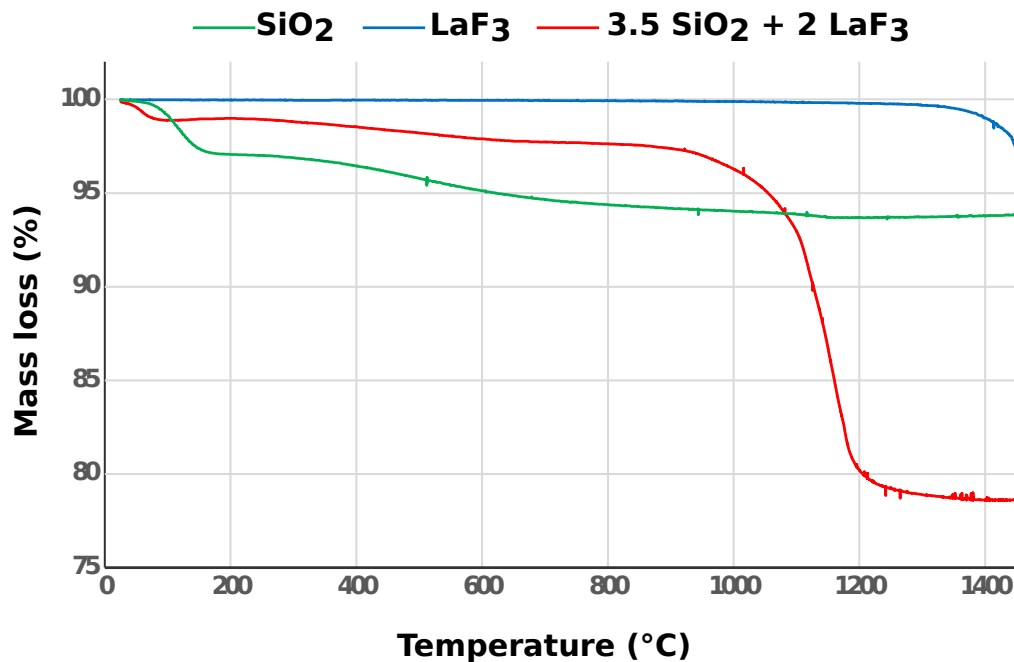
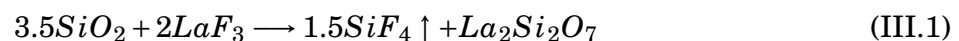


FIGURE III.9 – Résultats de l'ATG pour SiO_2 (vert), LaF_3 (bleu) et le mélange de 3,5 SiO_2 et 2 LaF_3 (rouge)

Il est intéressant de noter que le LaF_3 reste stable jusqu'à 1300°C sans aucune perte de masse tandis que 6% de perte ont été observées dans le cas de la silice pour les mêmes conditions. Cette perte est attribuée à l'eau absorbée (3% entre 100 et 200°C) et la condensation des silanols (SiOH) en siloxane (Si-O-Si) à plus haute température (3% entre 400 et 1000°C). De plus, pour le mélange physique (223 mg de SiO_2 et 392 mg de LaF_3), une perte importante de masse (environ 22% entre 100 et 1100°C) a été observée, ce qui indique clairement que la réaction entre la silice et les fluorures résulte de l'attaque nucléophile du F^- sur le centre siliconé. L'équation III.1 est une proposition de réaction possible entre SiO_2 et LaF_3 dans les échantillons.



Cette perte de masse est proche des 26 % attendus par la formation de SiF_4 gazeux.

2.c) Composition des particules

Les analyses XPS et ATG montrent qu'il y a eu évaporation du fluor. Il y a donc une évolution de la composition des nanoparticules entre leur dépôt dans la couche poreuse et la préforme. Nous avons cherché à identifier la phase formée par le procédé de fabrication. Pour cela, nous avons effectué des mesures sur les particules.

i) Analyse EDX sur les particules

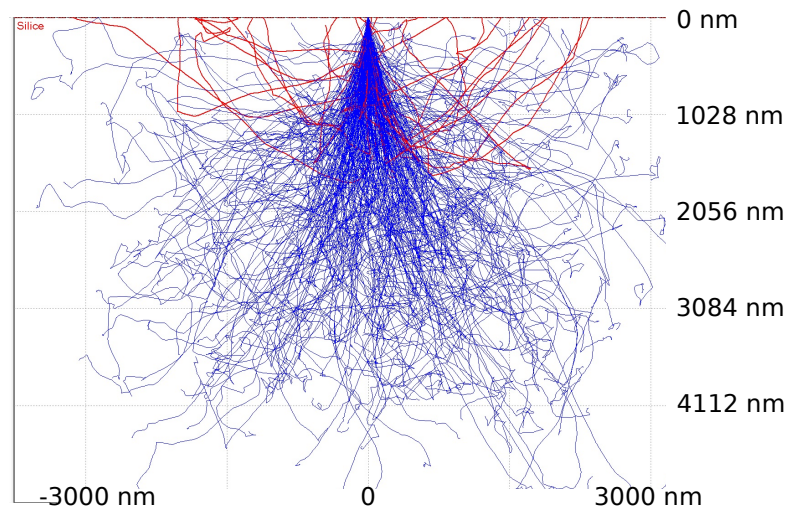


FIGURE III.10 – Simulation de la poire d'interaction entre les électrons primaires et la silice pour une tension de 20 kV. La simulation est effectuée à partir du logiciel Casino.

La poire d'interaction de l'EDX est due à l'interaction entre les électrons primaires et le matériau (cf p.42). La poire d'interaction de l'EDX dans nos conditions de mesure, entre 15 et 20 kV de tension d'accélération, est de l'ordre du micron (comme présenté par une simulation sur la Figure III.10) alors que les particules mesurent quelques dizaines de nanomètres. Le volume sondé en analyse EDX est plus large que les particules, il n'est donc pas possible de déterminer la composition des nanoparticules par cette méthode. Nous avons alors décidé de travailler sur des particules de taille plus importante (micrométrique). Pour cela, la préforme N03 qui possède des particules plus grosses a été utilisée pour les mesures EDX sur les particules.

N03 a été élaborée à partir de la même recette que M03. La même quantité de solution de dopage et les mêmes concentrations en particules ont été utilisées. Cependant, nous avons constaté que le cœur de la préforme N03 est fissuré. En effet, lors du refroidissement de la préforme à température ambiante, à la fin du rétreint, des fissures peuvent apparaître à l'interface cœur/gaine. Ces fissures sont connues dans le domaine des fibres optiques et sont dues à la différence de coefficients d'expansion thermique entre la gaine en silice et le cœur enrichi en codopants. Les analyses EDX estiment la concentration moyenne en lanthane comme supé-

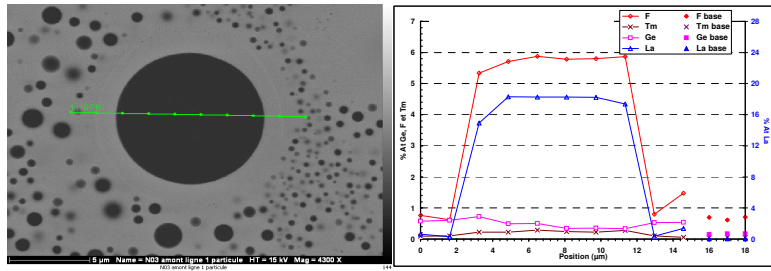


FIGURE III.11 – Image MEB d’une particule dans le cœur de la préforme N03 (à gauche) et ligne d’analyse EDX. La couleur de l’image est inversée (effectué automatiquement par le logiciel de mesure EDX). Résultats de la ligne EDX effectuée à travers la particule (à droite).

rieure au pourcent atomique (environ 5 at.%). Notre interprétation est qu’en dépit du respect de la recette, la quantité déposée est plus importante que pour M03 (concentration maximum mesurée en lanthane d’environ 1 at.%). La concentration dans la solution était peut-être différente à cause des problèmes d’agrégation (cf p.61) ou de différences de poreux. En effet, on observe dans les zones fissurées des particules allant jusqu’à plusieurs micromètres (cf Figure III.12).

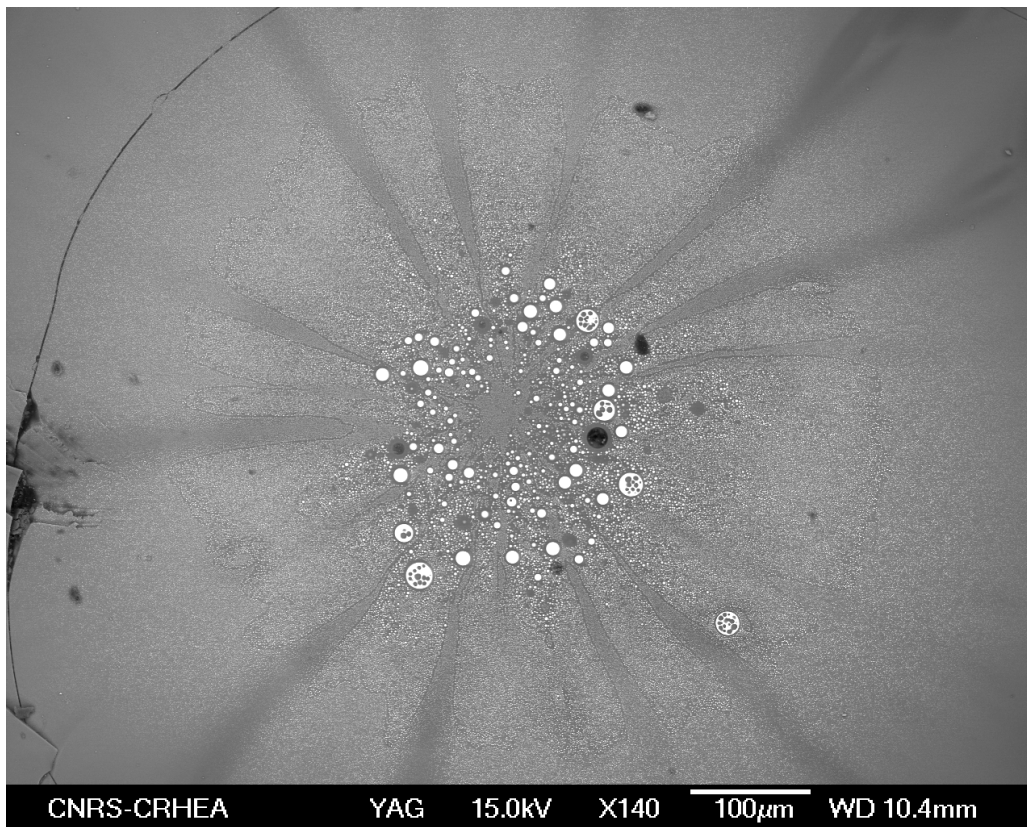


FIGURE III.12 – Image MEB du cœur de la préforme N03. Le cœur présente une fissure visible sur la partie extérieure gauche.

Considérant la taille des particules analysées dans la préforme, nous avons utilisé cette préforme pour obtenir une estimation de la composition des particules par EDX. Les résultats montrent que la composition est d’environ 18 % at. de lanthane, 25 % at. de silicium et environ

0.5 % at. de germanium (l'analyse tenait compte du fluor, mesuré à 5 at.%). Comme précisé en introduction, la taille des particules influe sur leur composition (cf p.38). il est donc possible qu'il y ait des variations de composition vis-à-vis des particules plus petites présentes dans les fibres. Ces résultats constituent tout de même une mesure indicative de leur composition. Pour les concentrations en La_2O_3 et silice, les mesures indiquent une composition d'environ 26 at.% de La_2O_3 et 72 at.% de SiO_2 . Ce résultat est assez proche des données attendues pour la composition de la phase séparée du diagramme de phase, à 20 mol.% de La_2O_3 et 80 at.% de SiO_2 (cf Figure III.13) [110].

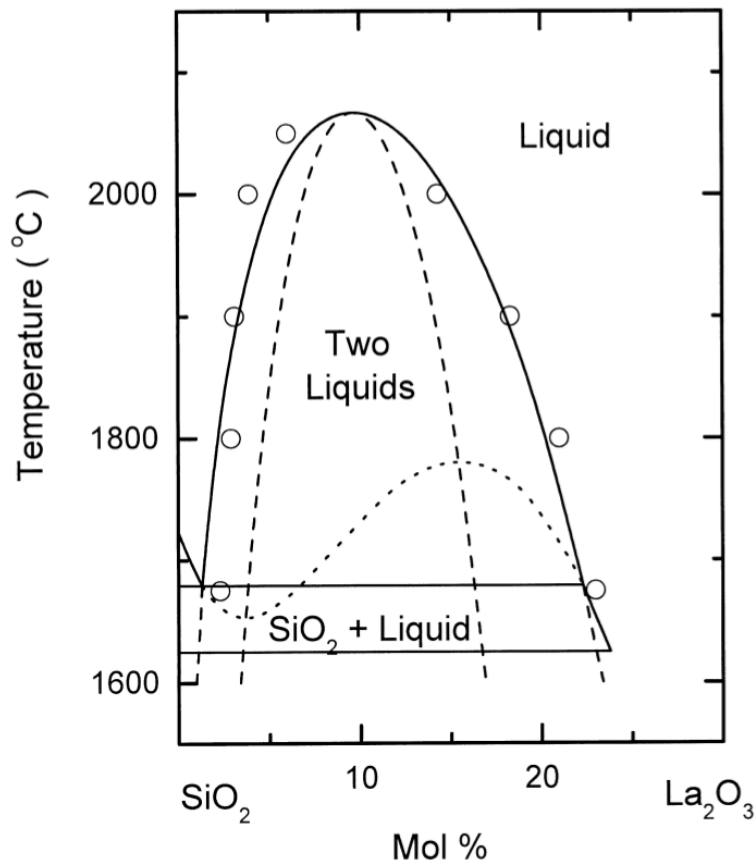


FIGURE III.13 – Diagramme de phase calculé pour le mélange La_2O_3 - SiO_2 [110].

ii) TEM

Le TEM est un outil adapté à la mesure de la composition de plus petits objets (cf p.51). En effet, la finesse des échantillons utilisés pour la mesure en transmission (épaisseur d'une centaine de nanomètres) permet d'obtenir une réponse avec une plus faible contribution de la matrice en silice. Une autre préforme a été utilisée pour cette mesure. La préforme M17 a été fabriquée dans l'objectif d'avoir une concentration en lanthane supérieure à M03 (mais inférieure à N03). Les mesures TEM ont été effectuées par P. Vennégues au CRHEA (Sophia

Antipolis) sur un échantillon de la préforme M17 qui a une concentration en lanthane de l'ordre de 2 at.% (mesurée en EDX).

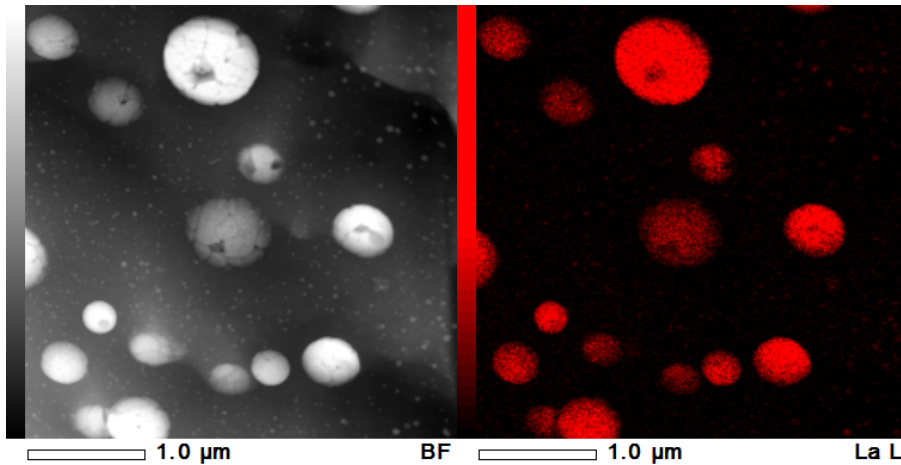


FIGURE III.14 – Images réalisées en TEM basée sur les contrastes chimiques, à gauche analyse standard, et à droite, réponse provenant du lanthane.

Il est possible d'observer sur la Figure III.14 que les particules présentes dans le matériau sont enrichies en lanthane. Les analyses ont aussi révélées la présence de particules cristallines dans le cœur de la préforme M17 (cf Figure III.15). Les petites particules (< 50 nm) sont quasiment toutes amorphes tandis qu'il y a une forte présence de particules cristallines (majoritairement polycristallines) pour les particules plus grosses. Il faut souligner deux choses quant à la présence de ces cristaux. Nous ne savons pas si tous les cristaux sont de phases identiques, ni si la phase cristalline est représentative de la phase amorphe (en composition). Toutefois, obtenir des informations sur la phase est intéressant d'un point de vue de l'évolution du matériau, mais permet aussi d'obtenir une estimation de la composition de la phase amorphe.

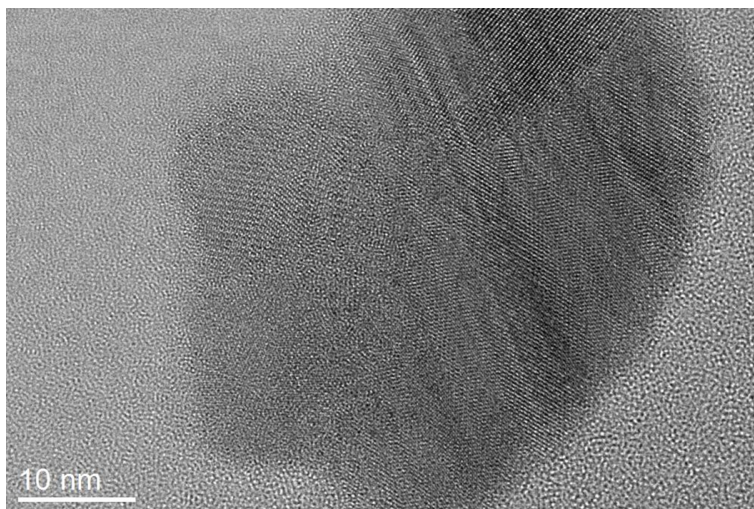


FIGURE III.15 – Particule cristalline observée dans le cœur de la préforme M17

Des clichés de diffraction ont été acquis afin de pouvoir remonter à la structure des cristaux. Nous avons utilisé des données cristallographiques indiquant la structure cristalline de toutes les phases contenant une combinaison de 2 à 4 éléments de La, O, Si et Ge, ainsi que le LaF_3 . Les cristaux testés sont ceux disponibles à travers la littérature et le site : www.crystallography.net. La base de données inclut notamment le LaF_3 , La_2O_3 , SiO_2 , La_2O_5 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (type G et A), $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{9,33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ et $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Seulement deux phases montraient une correspondance vis à vis des clichés de diffraction : deux phases sans lanthane : $\text{Si}_{1,76}\text{Ge}_{0,74}\text{O}_{5,57}$ et $\text{Si}_{0,91}\text{Ge}_{0,09}\text{O}_2$. Ce qui n'est pas en accord avec les mesures EDX et TEM qui révèlent la présence de lanthane dans les particules.

Ces mesures sur les cristaux n'ont pas permis d'identifier la phase cristalline mais indiquent qu'il ne s'agit pas des phases citées précédemment. En considérant les résultats EDX, notre interprétation est que les particules sont d'une phase de type $\text{La}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ou potentiellement $\text{La}_\alpha\text{Si}_\beta\text{Ge}_\gamma\text{O}_\delta$

iii) Raman

Des mesures Raman ont été effectuées dans la préforme M17 en collaboration avec Daniel R. Neuville (IPGP) afin d'identifier les particules cristallines.

La Figure III.16 présente les résultats d'une analyse par spectroscopie Raman d'une zone de la préforme M17 (en vert). Les réponses des phases La_2SiO_5 , $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont respectivement présentées en bleu, rouge et noir. Il est possible de voir que la réponse des nanoparticules présente des pics en accord avec la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cependant, le pic à 980 cm^{-1} n'est pas présent pour les nanoparticules par exemple.

La Figure III.17 montre un autre spectre obtenue pour une seconde zone avec nanoparticules du cœur de la préforme M17 (bleu). Les pics fins coïncident avec ceux de la première zone ($100, 210, 375, 468$ et 477 cm^{-1}). De plus, la bande vers 900 cm^{-1} semble décalée vers les basses fréquences par rapport au spectre de GeO_2 (rouge). Ce décalage pourrait s'expliquer par la présence d'un élément plus lourd dans l'environnement riche en germanium, comme le lanthane détecté par les autres analyses.

La Figure III.18 présente une analyse Raman d'une troisième zone de la préforme M17 (vert). Les pics fins s'accordent avec la premier échantillon analysé. Les autres phases La_2SiO_5 , $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont respectivement présentées en bleu, rouge et noir. Il est encore une fois possible de voir des ressemblances avec le $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Les pics sont plus élargis que pour la première zone (III.16) et la présence de pics supplémentaires indique aussi qu'il s'agit d'un environnement différent.

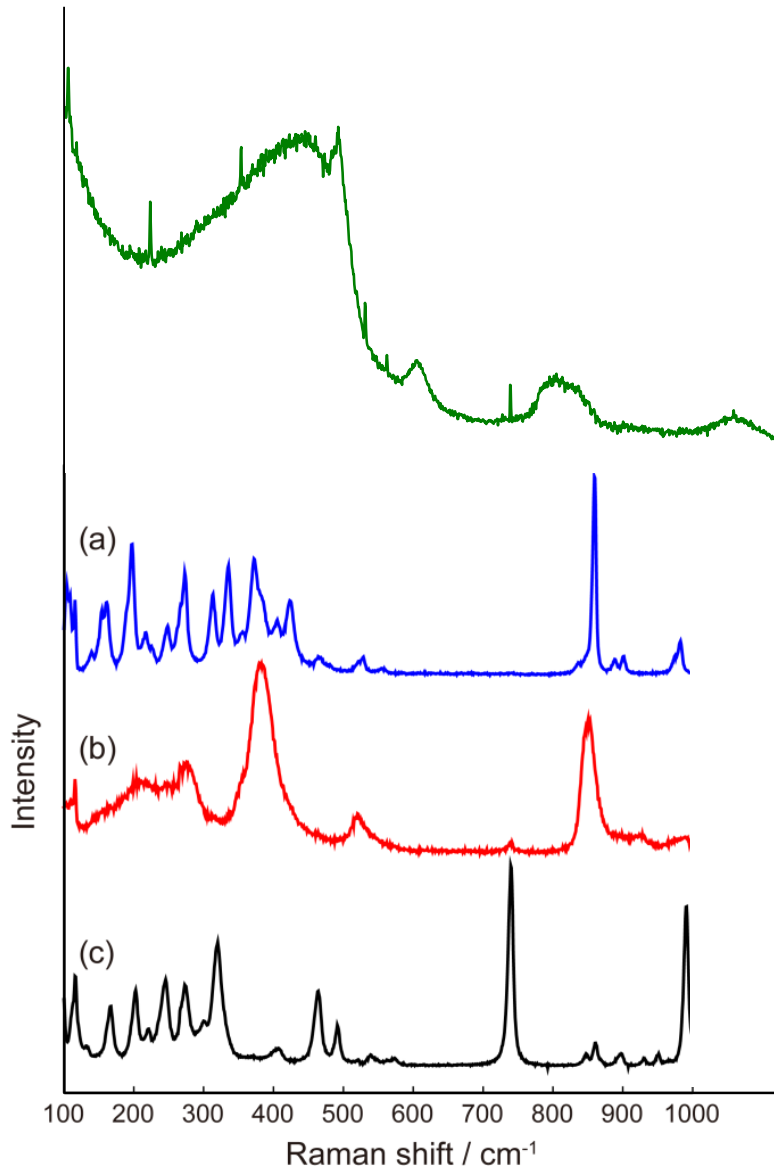


FIGURE III.16 – Analyse par spectroscopie Raman d’une zone contenant des nanoparticules dans la préforme M17 (vert). Résultats de spectroscopie Raman tirés de la littérature pour les phases La_2SiO_5 (bleu), $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (rouge) et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (noir) [111].

Les cristaux formés ne correspondent pas aux phases La_2SiO_5 , $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ou $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Par ailleurs, les différentes zones analysées pour la préforme M17 présentent des pics aux mêmes énergies et indique donc la formation d’une même phase cristalline malgré la différence des environnements sondés.

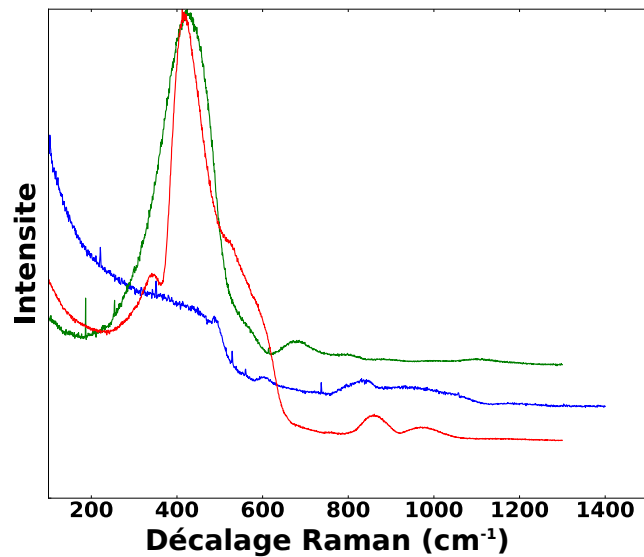


FIGURE III.17 – Analyse par spectroscopie Raman d’une seconde zone du cœur avec des nanoparticules (bleu). Les courbes rouge et verte correspondent aux spectres Raman de GeO_2 et au mélange $0,33\text{GeO}_2\text{-}0,66\text{SiO}_2$.

3 Discussions

En dépit des nombreuses mesures effectuées, nous n’avons pas pu obtenir une identification formelle des phases amorphes et cristallines. L’étude de *Diamente et al.* aborde l’évolution de nanoparticules de $\text{LaF}_3\text{Tm}^{3+}$ enrobées de silice et chauffées à $900\text{ }^\circ\text{C}$ [88]. Il ressort de cette étude que lorsque les particules sont chauffées au delà de $600\text{ }^\circ\text{C}$, le fluor s’évapore. De plus, la durée de vie mesurée est $54\ \mu\text{s}$, proche de notre valeur (discutée dans le chapitre VII). Enfin, des mesures par DRX (Diffraction des Rayons X) leur ont permis de montrer que la composition des particules a évolué vers un pyrosilicate de lanthane, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et une phase non stœchiométrique de cette composition. Dans nos fibres, les différentes analyses effectuées ne permettent pas de retrouver cette composition. Cependant, en accord avec les mesures ATG et EDX, nous pouvons dire qu’il s’agit de particules riches en silice et lanthane. Une étude est menée par H. Fneich sur le diagramme de phase $\text{LaF}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ afin d’apporter plus d’informations.

4 Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les résultats concernant le dopage par des nanoparticules de $\text{LaF}_3\text{Tm}^{3+}$ et l’évolution de ces nanoparticules au cours du procédé (jusqu’à la fibre optique). Nous avons montré que le fluor s’évapore au cours du procédé. Toutefois, ce dopage particulier permet de former des nanoparticules oxydées amorphes dans les fibres

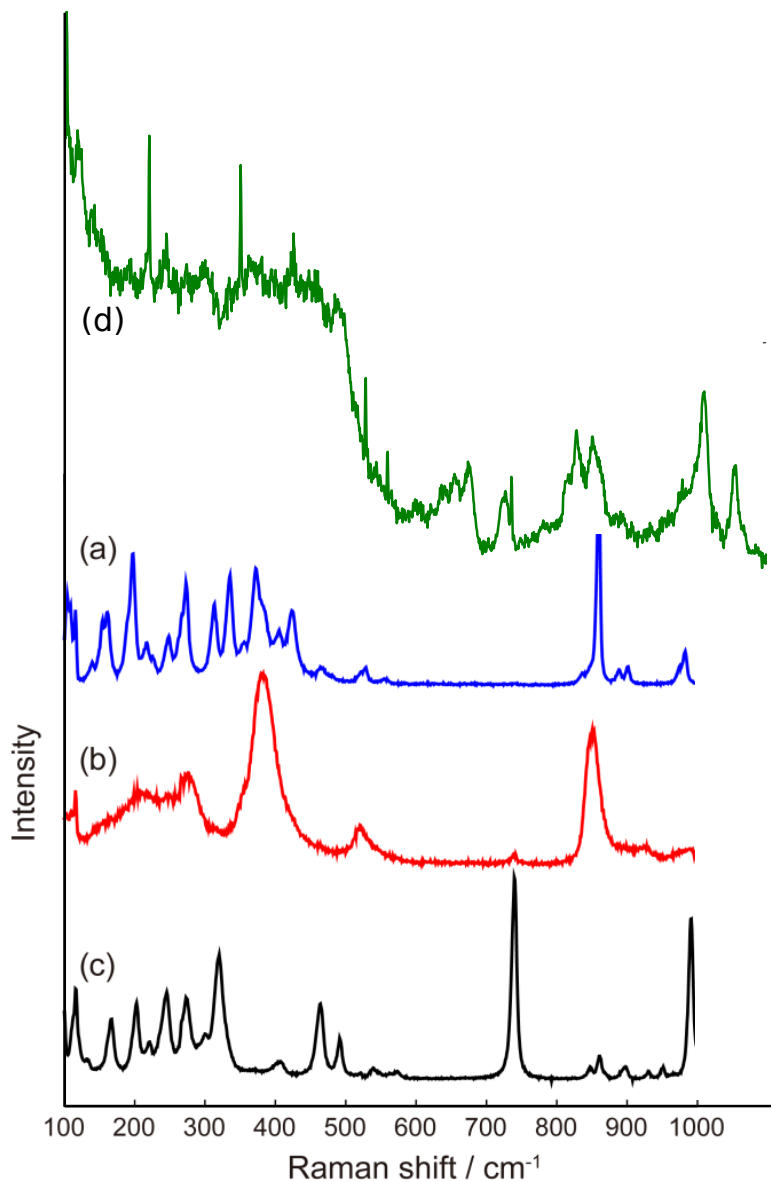


FIGURE III.18 – Analyse par spectroscopie Raman d’une zone de la préforme M17 (vert). Résultats de spectroscopie Raman tirés de la littérature pour les phases La_2SiO_5 (bleu), $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (rouge) et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (noir) [111].

optiques. La composition des nanoparticules dans les fibres n’a pu être déterminée précisément, mais il devrait s’agir d’un silicate de lanthane. Finalement, ce protocole a montré la possibilité de produire des échantillons de fibres avec des nanoparticules dont le ratio de concentration entre thulium et lanthane est contrôlé.

Chapitre IV

Allongement et fragmentation des nanoparticules au cours de l'étirage

Comme nous l'avons présenté en introduction (cf p.12), l'obtention d'une fibre optique est obtenue par étirage à très haute température (2000 °C) d'une préforme. Ce procédé conduit à un changement radical de la mise en forme du matériau puisque son diamètre est divisé par 80 alors que sa longueur est multipliée par 6400. Il est donc légitime de se poser la question de la déformation des particules au cours de l'étirage. Bien que les premières fibres optiques contenant des nanoparticules soient apparues il y a presque 20 ans [22], cette problématique n'avait fait l'objet d'aucune publication.

Pour répondre à cette question, nous nous sommes intéressés aux préformes préparées avec une solution contenant des nanoparticules de $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$. Les détails de la fabrication sont présentés dans le chapitre précédent (cf p.64). Pour ce chapitre, il convient seulement de mentionner que ces particules sont des silicates de lanthane présentes dans un cœur germanosilicate (concentration en germanium de l'ordre de 0,8 at.%).

Au cours de ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps le comportement rhéologique de la silice lors de l'étirage. Nous mettrons ainsi en évidence la possibilité de déterminer la viscosité et le taux de déformation en fonction de la forme du cône d'étirage. Dans un deuxième temps, nous mettrons en évidence l'allongement et la fragmentation des particules induits par l'étirage. Ces résultats seront interprétés dans le contexte de la rhéologie et des instabilités de Rayleigh-Plateau. Enfin, nous discuterons des voies à suivre pour déterminer les valeurs de certains paramètres tels que la tension de surface ou le rapport de viscosité.

1 Description du fibrage

Le fibrage est un procédé complexe qui non seulement modifie la mise en forme du verre mais modifie aussi ses propriétés optiques. Par exemple, la vitesse de trempe subie par le verre a un effet sur sa transparence. En effet, une vitesse de trempe plus rapide induit la présence d'hétérogénéités structurales augmentant la diffusion Rayleigh de la lumière [112]. L'étirage peut aussi induire des contraintes résiduelles dans le cœur conduisant à une modification du profil d'indice de réfraction [112]. Afin d'améliorer les propriétés des fibres optiques, différentes modélisations et simulations de l'étirage ont alors été mises en oeuvre [113–115]. Au cours de ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés rhéologiques de la silice lors de l'étirage.

1.a) Propriétés de la silice

i) Viscosité de la silice

Comme décrit dans la partie expérimentale, le fibrage s'effectue par traction de la fibre refroidie qui est rattachée à la préforme. C'est la force appliquée à la fibre (0,3-0,5 N) qui induit la déformation de la préforme en fibre par écoulement. Cette opération est possible car la préforme est placée dans un four qui la chauffe à environ 2000°C. La Figure IV.1 montre l'évolution de la viscosité de la silice en fonction de l'inverse de la température. 2000°C correspond sur cette échelle à 0,44. La viscosité de la silice est donc environ de 10^6 Po soit environ 10^5 Pa.s si porté à 2000°C. Cette température est supérieure à la température de Littleton, où la viscosité du matériau est d'environ $10^{6,7}$ Pa.s (cf p.12).

ii) Comportement rhéologique

Dans les modélisations du fibrage, la silice est généralement considérée comme un fluide Newtonien (viscosité indépendante de la contrainte appliquée) [113–115]. Cependant, une modélisation par dynamique moléculaire a montré que la silice peut avoir un comportement non-newtonien, rhéofluidifiant (viscosité diminue avec la contrainte appliquée) [117–119]. L'origine proposée de ce comportement tient compte de la structure du verre [117]. Le verre de silice est composé d'anneaux de tétraèdres de silice (SiO_4), à plusieurs silicium [117]. La distribution d'orientation de ces anneaux est uniforme dans le verre de la préforme. Mais lors du fibrage, des orientations préférentielles peuvent être provoquées par la tension de fibrage. En particulier, les anneaux à 3 Si ont tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe de traction. Ceci induit alors un comportement non-newtonien de la silice.

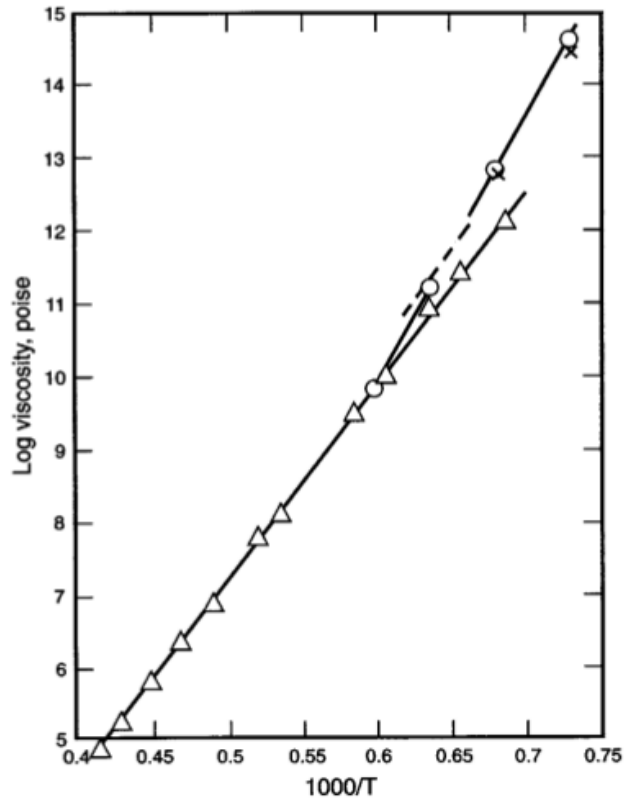


FIGURE IV.1 – Log de la viscosité de la silice en Poise (0,1 Pa.s) exprimé en fonction de l'inverse de la température en K [116].

Les travaux expérimentaux menés sur un verre de $0,92\text{SiO}_2-0,08\text{Rb}_2\text{O}$ montrent que le comportement rhéofluidifiant apparaît au-delà d'une contrainte critique d'environ 10^8 N.m^{-2} [119]. Bien que notre verre ne soit pas de même composition, les tensions d'étirage appliquées sur la fibre restent de l'ordre de $4 \cdot 10^6 \text{ N.m}^{-2}$, soit 2 ordres de grandeur en dessous de la contrainte seuil observée pour le verre $\text{SiO}_2-\text{Rb}_2\text{O}$. Nous utiliserons donc l'approximation d'un comportement newtonien pour le fibrage, en accord avec les autres études du fibrage [113–115].

1.b) Profils de températures durant le fibrage

L'objectif de cette partie est de déterminer les équations qui permettent d'obtenir des données importantes sur la dynamique de déformation des particules : le taux de déformation et la viscosité du matériau. La détermination des profils de viscosité et de déformation de la fibre optique au cours du fibrage a déjà été effectuée par modélisation [115]. Cependant, ces études portent sur différents types de four. La différence de taille des chambres chauffantes, de profils de température dans le four et de tailles de préforme influencent la dynamique du fibrage. Nous avons donc dû déterminer les paramètres rhéologiques pour le procédé de fibrage existant au laboratoire InPhyNi. Cette analyse se fait avec l'approximation que le barreau est homogène (le cœur représente 1% du volume).

i) La rhéologie du fibrage

La Figure IV.2 représente le cône d'étirage, avec z la position dans le four et $R(z)$, le rayon du cône d'étirage à la position z . La force \vec{F} correspond à la tension de fibrage.

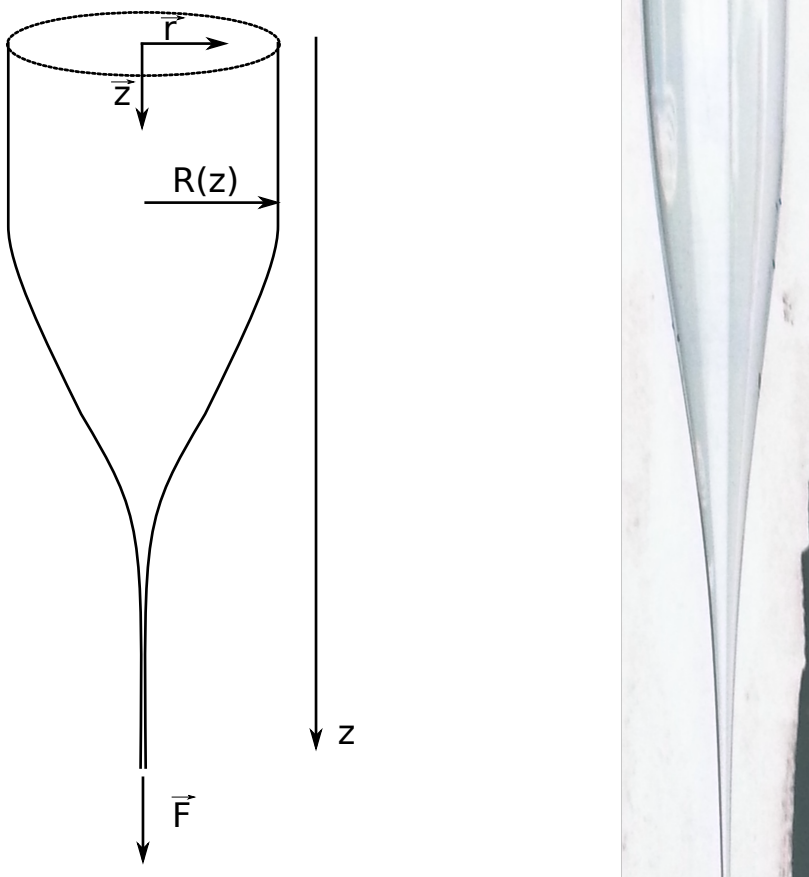


FIGURE IV.2 – Schéma du cône d'étirage et des variables utilisées pour l'expression des profils de viscosité et champs de vitesse (à gauche). Photographie d'un cône d'étirage d'une préforme (à droite).

Le nombre de Biot, $Bi = \frac{hL_c}{\lambda_b}$ permet de quantifier l'importance des gradients de température dans un matériau. Avec, h qui correspond au coefficient global de transfert thermique, L_c à la longueur caractéristique et λ_b à la conductivité thermique du corps. Dans le cas du fibrage, le nombre de Biot est inférieur à 0,1 [113]. Le gradient de température, et par conséquent la variation de viscosité radiale sont alors négligeables. De même, il est possible de négliger les forces de tension de surface qui sont faibles devant la tension de fibrage [115]. La tension de surface de la silice est de 300 mN.m⁻¹ et le diamètre de la préforme de 1 cm [115]. La force de 0,01 N induite par la tension de surface est donc bien négligeable devant les 0,3-0,5 N de

tension de fibrage. La force F peut donc être considérée comme invariante suivant z , $F(z)=F$.

Alors, en accord avec les travaux de modélisation, nous allons considérer l'approximation d'un écoulement élongationnel [113–115]. Dans le cadre d'un écoulement élongationnel et d'un comportement newtonien, la force \vec{F} est alors décrite par l'équation IV.1 :

$$F(z) = F = 3\eta(z)\frac{\partial V(z)}{\partial z}s(z) \quad (\text{IV.1})$$

$\eta(z)$, $\frac{\partial V(z)}{\partial z}$ et $s(z)$ sont respectivement la viscosité, le taux de déformation (dérivée partielle de la vitesse suivant z par rapport à z), et la surface de la section à la position z , telle que,

$$s(z) = \pi r^2(z) \quad (\text{IV.2})$$

où $r(z)$ est le rayon du cône d'étirage à la position z . La conservation du débit Q permet d'écrire que :

$$Q(z) = Q = \pi r^2(z)V(z) \quad (\text{IV.3})$$

La variation de la viscosité suivant z s'exprime alors par :

$$\eta(z) = \frac{F}{3\frac{\partial V(z)}{\partial z}\pi r^2(z)} \quad (\text{IV.4})$$

et par substitution par l'équation IV.3 :

$$\eta(z) = \frac{F}{3\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{Q}{\pi r^2(z)}\right)\pi r^2(z)} \quad (\text{IV.5})$$

soit :

$$\eta(z) = \frac{F}{3\left(\frac{-2r'(z)}{\pi r^3(z)}\right)\pi r^2(z)Q} \quad (\text{IV.6})$$

et finalement

$$\eta(z) = \frac{Fr(z)}{-6Qr'(z)} \quad (\text{IV.7})$$

D'après l'équation IV.1, le taux déformation est :

$$\frac{\partial V(z)}{\partial z} = \frac{F}{3\eta(z)\pi r^2(z)} \quad (\text{IV.8})$$

Ainsi, connaissant le débit volumique et la force appliquée, il est possible de relier la viscosité et le taux de déformation à la variation de diamètre dans le cône d'étirage (via les équations

IV.7 et IV.8), dans l'approximation d'un matériau homogène.

ii) Analyses du cône d'étirage

Il n'a pas été possible d'observer la forme du barreau de verre présent dans le four, en raison de la forte température, de sa nature opaque et de l'éblouissement associé au rayonnement du corps noir. Le cône d'étirage a donc été analysé après refroidissement à température ambiante. Il est possible d'approximer que la forme du cône d'étirage est peu modifiée une fois que la tension de fibrage n'est plus appliquée. En effet, en première approximation, le poids de la fibre optique et la viscosité élevée du matériau n'engendrent pas de déformation notable. L'approximation est vérifiée plus tard dans cette partie grâce aux résultats obtenus.

Pour cette étude, nous avons analysé la forme du cône d'étirage de la préforme N25. Il s'agit d'une préforme étirée avec des conditions standard. La tension de fibrage se situe autour de 0,5 N et le débit de fibre est environ de 22 m par minute.

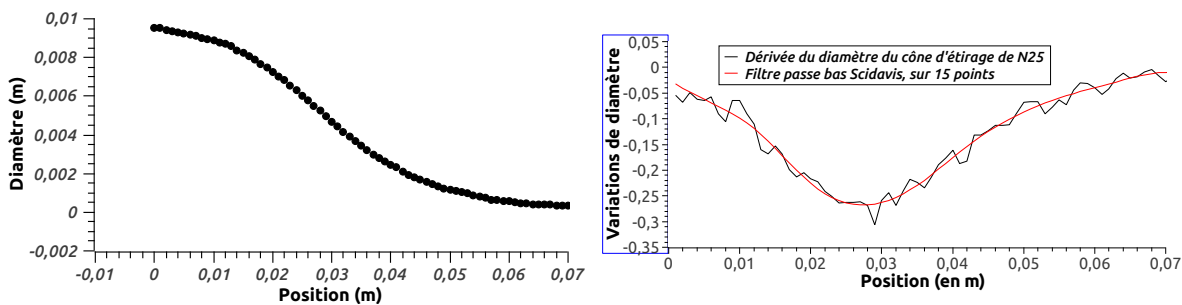


FIGURE IV.3 – Diamètre mesuré du cône d'étirage de N25 (A) et sa dérivée (B). Les deux courbes associées à la dérivée correspondent aux données brutes en noir et à sa courbe lissée sur le logiciel de traitement de données Scidavis par l'utilisation d'un filtre passe-bas sur 15 points.

La Figure IV.3-A montre l'évolution du diamètre mesurée en fonction de la position longitudinale. Le cône d'étirage de N25 a été photographié et son profil a été mesuré à partir de cette image sur une longueur d'une dizaine de centimètres. La conversion de pixels en mètre s'est faite à partir d'une règle présente sur la photographie. En raison de problématiques de résolution (1 pixel correspond à $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$), la variation du diamètre est présentée jusqu'à 7 cm après le premier point de mesure (de 9,52 cm à $300 \mu\text{m}$). La méthode est limitée par la résolution de l'image mais permet tout de même d'obtenir des informations sur le fibrage. La Figure IV.3-B montre la dérivée du diamètre par rapport à la position longitudinale. La courbe noire correspond à la dérivée brute et la courbe en rouge correspond à sa version lissée. Le lissage est obtenu par l'utilisation d'un filtre passe-bas sur 15 points qui ne préserve que les basses fréquences.

iii) Détermination de la viscosité au cours de l'étirage

La Figure IV.4 montre l'évolution de différentes grandeurs calculées à partir de la mesure de l'évolution du diamètre dans le cône d'étirage (échelle semi-logarithmique). Les parties finales ne traduisent pas de réalité physique puisque le diamètre n'évolue plus (cf équation IV.7. De même à partir de 6 cm, la résolution de l'image n'est plus suffisante pour décrire l'évolution du diamètre (quelques pixels). Cependant, la viscosité de la silice est autour de 10^6 Pa.s au cours du fibrage, en accord avec la définition de la température de Littleton. Ce qui, avec la tension de fibrage, donne un taux de déformation d'environ 10^2 s⁻¹. La courbe en violet, "Temps jusqu'à la position finale", définit le temps qu'il reste pour atteindre la position finale mesurée (10,8 cm comme présenté sur la Figure IV.3). Cette courbe permet de donner un ordre de grandeur sur le temps passé dans le four.

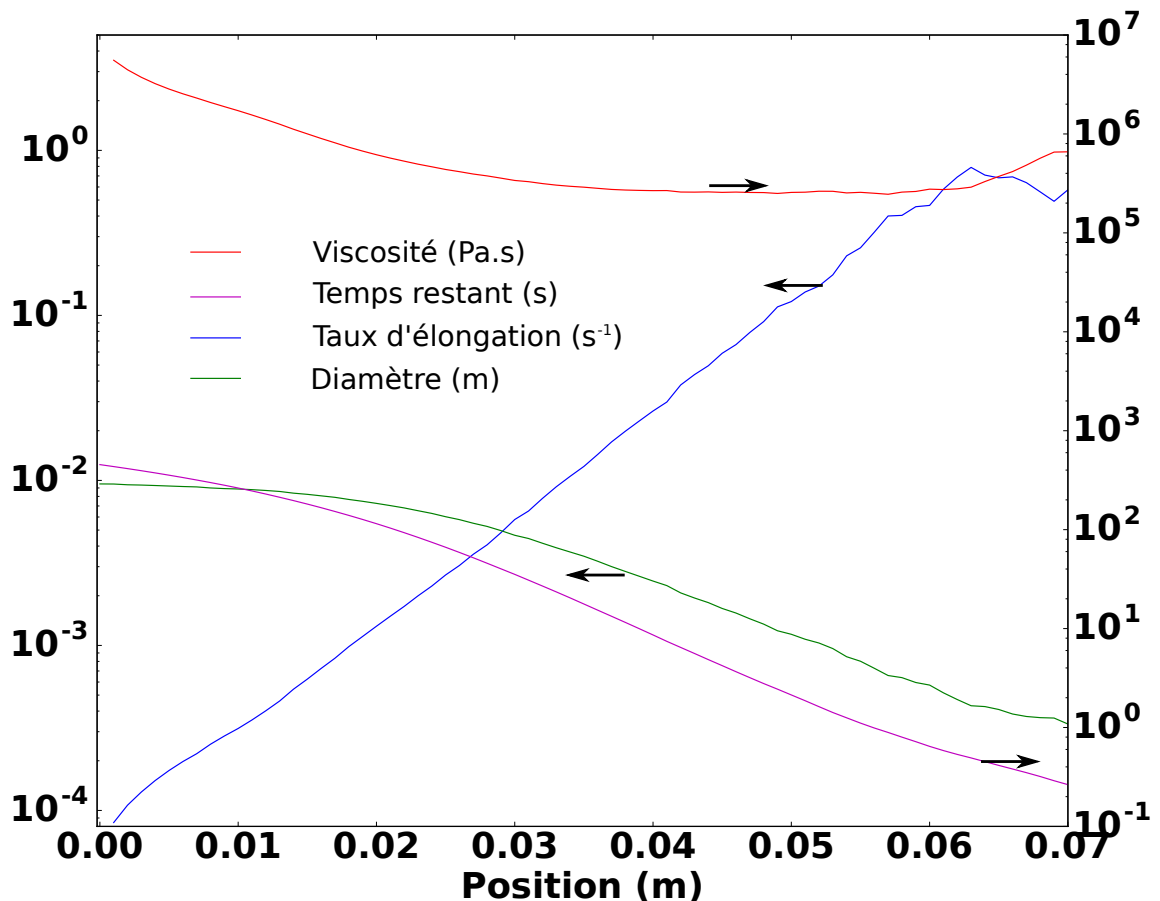


FIGURE IV.4 – Données obtenues sur le fibrage en échelle semi-logarithmique. Évolution mesurée du diamètre de fibrage en vert en fonction de la position. Les courbes rouge et bleue correspondent à la viscosité et au taux de déformation calculés à partir du diamètre et des équations IV.7 et IV.8. Le temps qu'il reste avant d'atteindre la position finale est exprimé en magenta à partir de la conservation du débit.

Ces données ne constituent qu'un indicateur de la dynamique et des temps caractéristiques du fibrage. En effet, il faut tenir compte de la faible précision de la mesure du diamètre. De plus, le cône d'étirage n'ayant pas été trempé tout de suite après l'arrêt du fibrage, nous avons cherché à déterminer si cela pouvait engendrer un allongement supplémentaire.

Par définition, la déformation ϵ est :

$$\epsilon = \frac{\dot{l}}{\dot{l}} \quad (\text{IV.9})$$

Avec \dot{l} vitesse de déformation par unité de longueur dl du cône d'étirage. D'après la viscosité élongationnelle, on a :

$$\tau = 3\eta\dot{\epsilon} \quad (\text{IV.10})$$

Le taux de déformation \dot{l} s'exprime donc comme :

$$\frac{\dot{l}(z)}{\delta l} = \frac{\tau}{3\eta(z)} \quad (\text{IV.11})$$

la seule contrainte considérée étant le poids sous la position z divisé par la surface à la position z .

La Figure IV.5 montre le taux de déformation du cône par seconde d'exposition à la température du four. La température du four est rapidement diminuée après arrêt du fibrage.

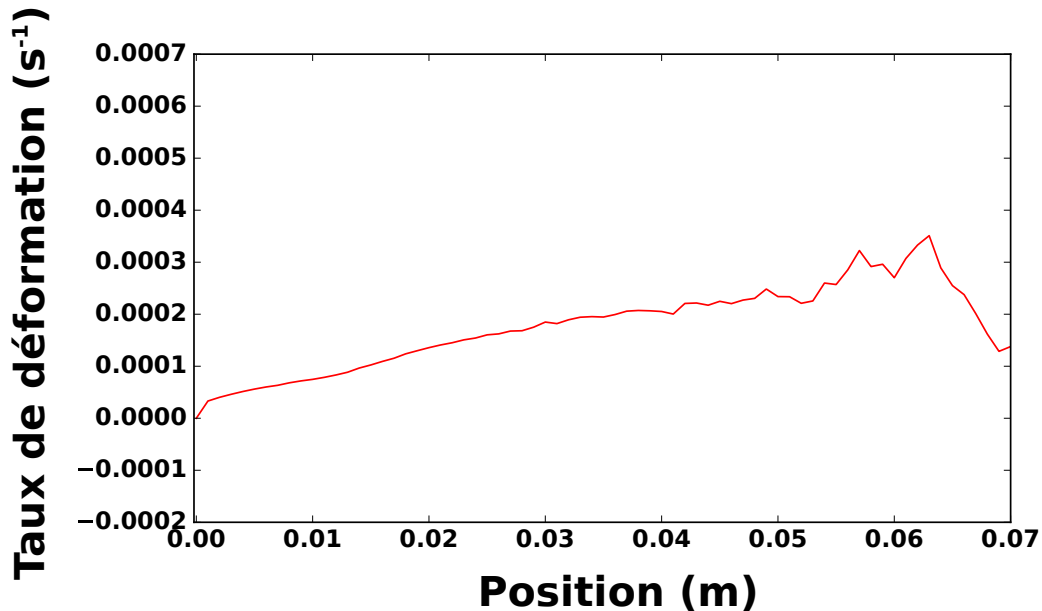


FIGURE IV.5 – Vitesse de déformation du cône d'étirage en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Avec un taux de déformation maximal de $3\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ pendant une minute, cela donne une déformation du cône d'étirage d'environ 0,01 sur l'ensemble de la zone mesurée (7 cm). Il y

a donc tout de même une contribution du temps passé dans le four au profil de déformation mesuré, mais qui est négligeable devant la déformation induite par l'étirage, 2,18.

2 Déformation et fragmentation

2.a) Résultats

Habituellement, pour des raisons de praticité, les fibres sont observées suivant la section transversale. Cette méthode d'observation a l'avantage de permettre une préparation rapide des échantillons, mais aussi une observation de la structure du cœur (composition radiale, dimension du cœur, etc...). Pourtant, cette méthode ne permet pas d'observer l'éventuelle élongation de particules dans le sens longitudinal.

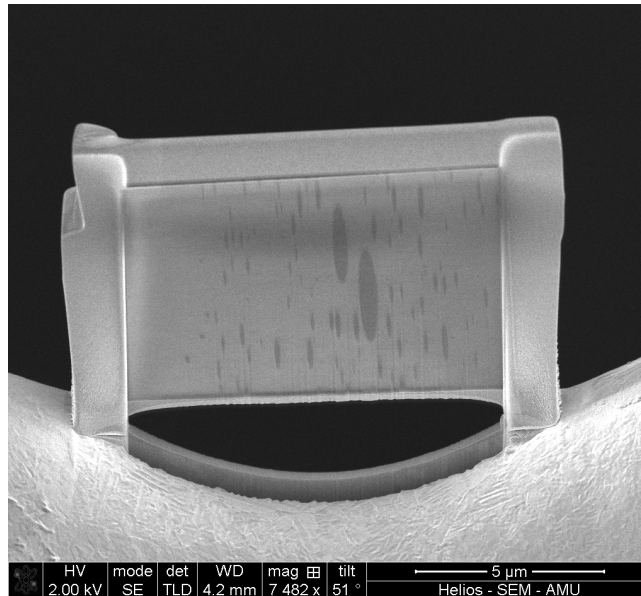


FIGURE IV.6 – Image MEB longitudinale du cœur de la préforme M17, l'angle entre la verticale et l'axe de l'étirage n'est pas déterminé.

M17, une préforme contenant des nanoparticules de silicate de lanthane, a été sélectionnée pour suivre l'évolution des particules au cours de l'étirage. La Figure IV.6 présente une image MEB d'une section longitudinale du cœur de la fibre M17. Cet échantillon a été préparé à l'aide d'un FIB. Cette image (inversée en couleur) révèle clairement la déformation de particules. L'angle entre l'axe de l'étirage et la face observée de l'échantillon n'est pas déterminé (il n'y avait pas de repère qui le permettait). Toutefois, l'élongation des particules montre qu'il ne s'agit pas d'une coupe transversale.

Pour cette analyse, une tomographie FIB/MEB a été réalisée dans le cœur de la fibre op-

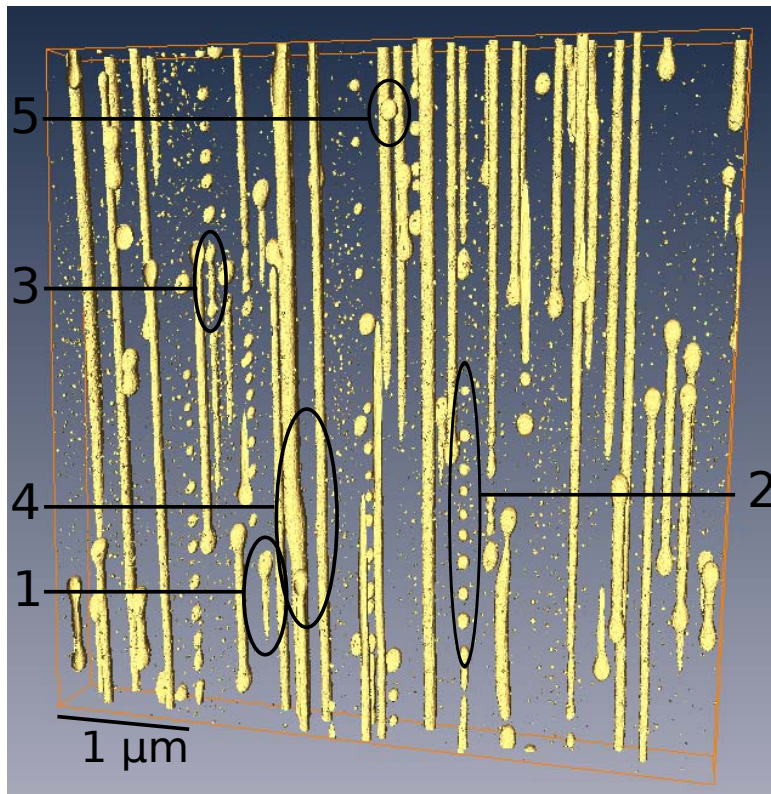


FIGURE IV.7 – Reconstruction 3D du cœur de la fibre M17 identique à la figure effectuée à partir de la méthode FIB/MEB. L'axe d'étirage est vertical. Les dimensions sont de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \times 500\ \text{nm}$. Les différents repères seront discutés dans la partie suivante

tique (principe présenté dans la partie expérimentale). La tomographie présentée sur la Figure IV.7 reconstruit un volume du cœur en 3 dimensions, sur une largeur et une longueur de $5\ \mu\text{m}$ et une profondeur de $500\ \text{nm}$. L'axe d'étirage est vertical et les particules riches en lanthane sont montrées en jaune. Seules les particules de rayon supérieur à $10\ \text{nm}$ sont présentées sur cette reconstruction, la matrice de silice entourant les particules n'est pas représentée.

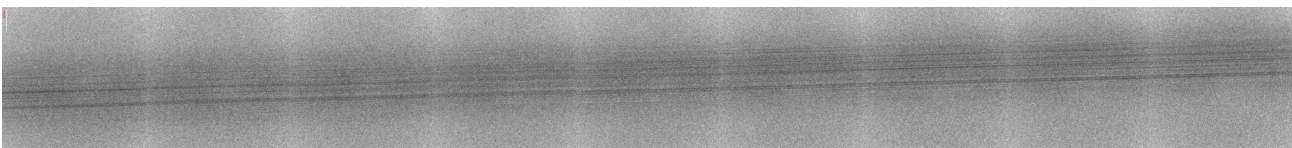


FIGURE IV.8 – Image 2D obtenue par nanotomographie X du cœur d'un échantillon de fibre M17. Cette image de $150\ \mu\text{m}$ de long est composée de 9 images de $16,5 \times 16,5\ \mu\text{m}$.

La Figure IV.8 représente une reconstruction 2D basée sur plusieurs images acquises par nanotomographie X [120]. La résolution est $16\ \text{nm}$. Les particules sont noires car la tomographie X est réalisée en transmission. Des particules ont une longueur supérieure à la zone analysée ($150\ \mu\text{m}$). Une acquisition supplémentaire a été réalisée après translation de l'échantillon de façon à suivre les particules. Nous avons alors observé qu'une particule peut s'étirer sur une longueur supérieure à $300\ \mu\text{m}$. Ces résultats montrent que les particules peuvent s'allonger sur de très grandes longueurs. Cependant l'analyse des images obtenues par nanotomographie

X est limitée à cause de la silice de la gaine (entourant le cœur) qui absorbe les rayons X et induit une dégradation du contraste pour l'imagerie des nanoparticules. Un nouveau procédé de préparation est actuellement développé afin de polir chimiquement la gaine par trempage dans de l'acide BOE (Buffered Oxide Etch). Dans la suite de ce manuscrit nous nous intéresserons aux particules fragmentées, caractérisables avec le MEB.

2.b) Description des phénomènes

Au cours de ce paragraphe nous discuterons de l'origine de la déformation des particules en se basant sur les résultats de la rhéologie des solutions biphasiques. Les résultats du traitement d'image seront ensuite présentés et discutés afin de décrire le comportement rhéologique du matériau expérimental.

i) Origines de la déformation

Il est possible d'observer sur les Figures IV.6 et IV.7 la présence de particules allongées dans le cœur de la fibre. La première question à laquelle il convient de répondre est : se sont-elles déformées pendant l'étirage ? Nous avons acquis des images MEB des sections longitudinales du cœur de la préforme et de la fibre. La Figure IV.9 montre que les particules dans le cœur de la préforme sont sphériques (image MEB à gauche). L'élongation des particules se produit donc au moment de l'étirage en fibre optique, et non pendant le rétreint par exemple.

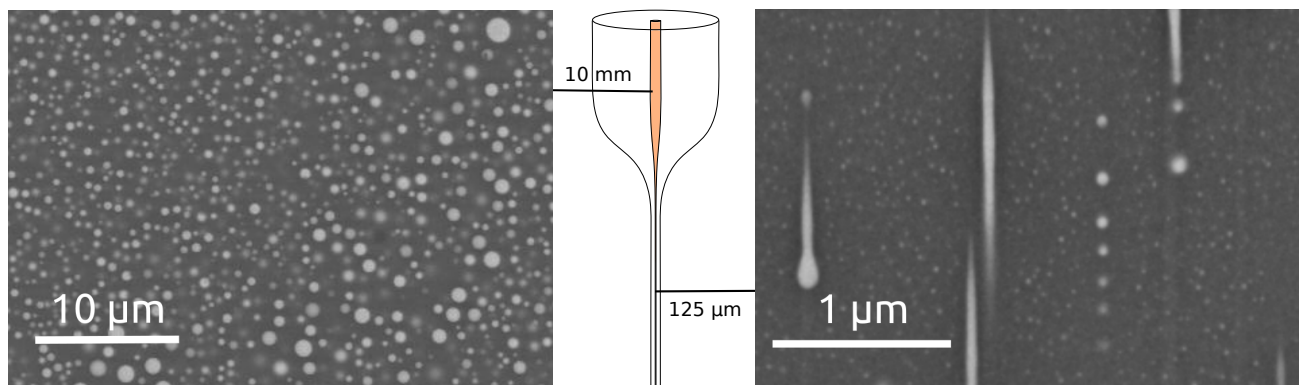


FIGURE IV.9 – Comparaison d'images MEB longitudinales des particules dans la préforme et dans la fibre-cône d'étirage

Comme énoncé précédemment, cette déformation est bien connue dans le domaine de la rhéologie avec notamment les travaux de G.I. Taylor, H.A. Stone et H.P. Grace [25, 121–130]. Cette déformation des particules peut apparaître en fonction de la compétition entre la tension de surface et les contraintes visqueuses. Les contraintes visqueuses induisent la déformation de

la matrice et tendent à allonger les particules. À l’opposé, la tension de surface tend à minimiser la surface de la particule, et à faible déformation, à la maintenir sphérique. L’importance de ces phénomènes est caractérisée par le nombre capillaire Ca :

$$Ca = \frac{\eta \dot{\epsilon} R}{\gamma} \quad (\text{IV.12})$$

où η correspond à la viscosité de la matrice, $\dot{\epsilon}$ correspond au taux de déformation, R au rayon de la particule, et γ à la tension de surface entre les deux liquides. Dans le cadre de la microfluidique, et donc en milieu confiné, il a été montré que ces considérations hydrodynamiques et rhéologiques restent vraies jusqu’à des dimensions d’une dizaine de molécules [131]. Le temps de relaxation τ de ces phénomènes est défini suivant l’équation IV.13.

$$\tau = \frac{\eta_p R}{\gamma} \quad (\text{IV.13})$$

où η_p est la viscosité de la particule. Pour caractériser le rapport d’aspect de la goutte obtenue par déformation, la forme de la particule est assimilée à celle d’une ellipsoïde [25, 132]. Le rapport d’aspect est communément caractérisé par le paramètre de Taylor, D .

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (\text{IV.14})$$

où L et B correspondent respectivement au grand axe et petit axe de l’ellipsoïde. L’intensité de l’allongement de la particule dépend principalement du nombre capillaire. Pour des inclusions de nombre capillaire inférieur à 0,01, il n’y a pas de déformation (sphérique). Pour des nombres capillaires compris entre 0,01 et le nombre capillaire critique, Ca_C , il existe un rapport d’aspect stationnaire qui dépend notamment du nombre capillaire. Enfin, au dessus du nombre capillaire critique, il n’existe pas de forme stationnaire stable. La goutte s’allonge indéfiniment jusqu’à se fragmenter.

ii) Nature de l’écoulement et rapports de viscosité

En plus de dépendre du nombre capillaire, la déformation dépend aussi du rapport des viscosités et de la nature de l’écoulement. La Figure IV.10 montre l’impact de la nature de l’écoulement sur le rapport d’aspect des gouttes à l’équilibre. L’écoulement passe d’un écoulement en cisaillement à élongationnel pur (irrotationnel) dans le sens trigonométrique. Ainsi, plus il y a de cisaillement, plus le rapport d’aspect à l’équilibre tend vers une valeur stationnaire basse (en fonction du nombre capillaire). À l’inverse, plus l’écoulement est de nature élongationnelle, plus il est facile d’allonger les particules.

La Figure IV.11 montre pour trois rapports de viscosité différents, dans un même écou-

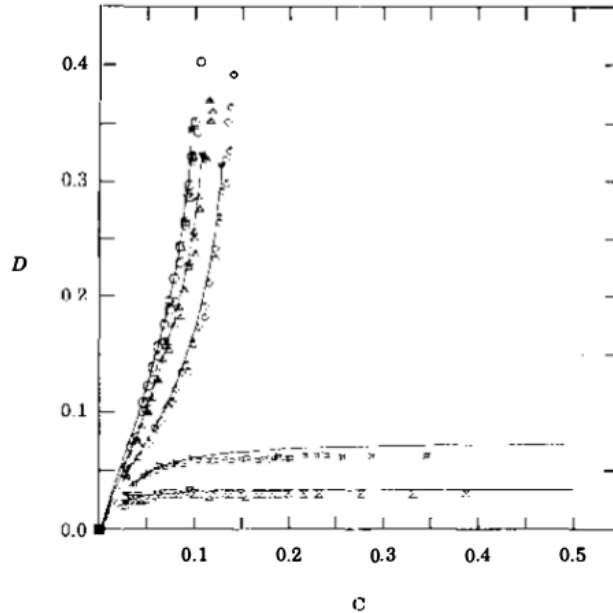


FIGURE IV.10 – Expression du rapport d'aspect stationnaire (D) en fonction du nombre capillaire (Ca). L'écoulement passe d'un écoulement en cisaillement à élongationnel dans le sens trigonométrique [128].

lement élongationnel, le rapport d'aspect stationnaire des particules (paramètre de Taylor). Les trois comportements sont différents, avec un comportement de saturation pour le rapport de viscosité de 0,0003 (image de gauche) et une divergence vers l'infini pour les rapports de viscosité plus grands.

iii) La fragmentation

La fragmentation d'une particule ne se produit que si elle a été allongée. Il est possible de montrer que lorsqu'une particule est allongée, des oscillations du diamètres minimisent la surface si celles-ci ont une longueur d'onde supérieure à $2\pi R$. Puisque ces oscillations sont favorables, celles-ci vont croître lors de l'écoulement. Finalement, la fragmentation se produit lorsque l'amplitude des oscillations est comparable au rayon du "cylindre" que forme la particule.

La fragmentation peut se produire soit au cours de l'écoulement, soit après son arrêt, chaque processus ayant sa propre dynamique. Tout d'abord, nous présentons, la fragmentation en relaxation qui a été étudiée dans la littérature. Il s'agit d'une particule allongée, qui, lorsque l'écoulement cesse, se rétracte depuis les extrémités à cause de la tension de surface [122]. Pour des particules allongées en relaxation (pas d'écoulement ou écoulement en dessous du nombre capillaire critique), deux phénomènes peuvent apparaître comme montré sur la Figure IV.12. Si la déformation est inférieure à la déformation critique, la particule retourne vers sa forme

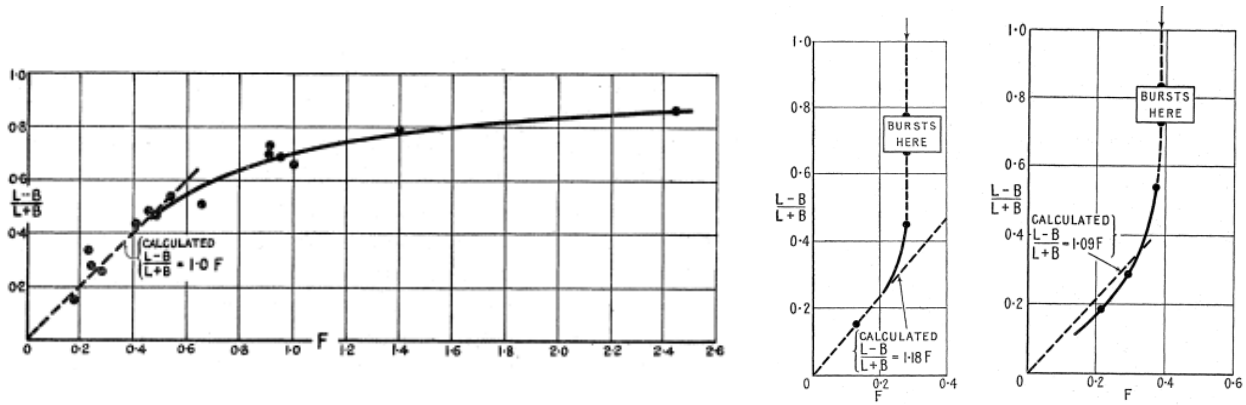


FIGURE IV.11 – Expression du rapport d’aspect stationnaire en fonction du nombre capillaire ici dénommé F . L’écoulement est élongationnel en 2D et les rapports de viscosité sont respectivement de la gauche vers la droite de 0,0003, 0,9 et 20 [25].

sphérique [121, 122, 128]. Si la déformation est supérieure à la déformation critique, la particule se fragmente depuis les extrémités en se rétractant (colonne A et B) [122]. Les colonnes A et B montrent l’élongation d’une particule en écoulement élongationnel et la relaxation après arrêt de l’écoulement. Le rapport de viscosité est plus faible pour la colonne A (0,01 contre 0,046). De même, l’allongement est plus faible que pour la colonne B. Dans les deux cas, la relaxation induit la fragmentation de la goutte mère en petites particules alignées. La colonne B, avec une élongation plus importante, et un rapport de viscosité plus élevé, produit un plus grand nombre de gouttes. Cette image montre que la fragmentation se propage des bords vers le centre. En outre, il est possible de remarquer que pour le faible rapport viscosité (colonne A), il n’y a pas de forme de coton tige atteinte, mais plutôt des extrémités pointues. L’utilisation de ce phénomène a déjà été proposée pour le contrôle de la taille de particules dans les fibres optiques et tappers [133, 134]. Toutefois, dans notre procédé de production des fibres optiques, la cinétique de trempe et la dynamique du fibrage font que la contrainte est toujours appliquée lorsque le matériau est figé. Il ne peut donc pas y avoir de relaxation pour les particules présentes dans la fibre optique.

Le deuxième type de fragmentation concerne celui produit directement lors de l’écoulement. Cette méthode produit des particules plus petites. Cette fragmentation apparaît lorsque le nombre capillaire est supérieur au nombre capillaire critique Ca_c . La fragmentation se produit alors par les instabilités Rayleigh-Plateau. Comme pour la dynamique de déformation, ce nombre capillaire critique dépend de la nature de l’écoulement et du rapport des viscosités (cf Figure IV.13). Lorsque le nombre capillaire critique est bas, cela traduit qu’il est plus facile d’allonger et d’induire la fragmentation de la goutte. Dans ce sens, la Figure IV.13 montre qu’un écoulement élongationnel est optimal pour la fragmentation (nombre capillaire critique plus bas qu’en cisaillement). De même, un rapport de viscosité proche de 1 favorise la fragmentation en écoulement.

Dans le cas des déformations en écoulement, plusieurs modes de fragmentation ont été

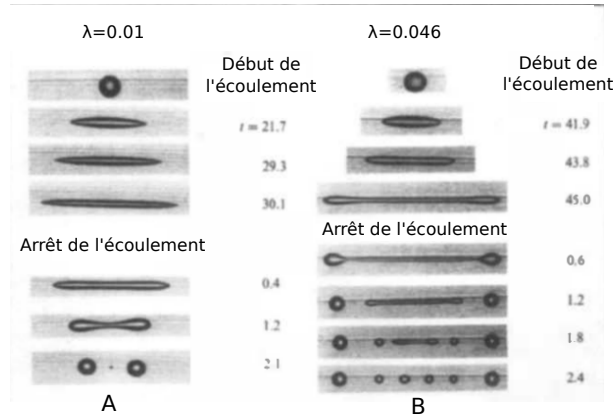


FIGURE IV.12 – Nombre capillaire critique et fragmentation de gouttes en écoulement et relaxation [122]. Les colonnes A et B montrent des images de la forme d’une inclusion à différents temps après le début d’un écoulement purement élongationnel (2 dimensions) et après arrêt de l’écoulement. Les rapports de viscosité pour les colonnes A et B sont respectivement 0,01 et 0,046. λ correspond au rapport de viscosité de la particule sur viscosité de la matrice.

caractérisés en fonction des rapports de viscosité [124]. La Figure IV.14 décrit les modes de fragmentation de type "tip-streaming" ou de type B1 ou B2 [124]. Bien que ces cas correspondent à un écoulement en cisaillement, et non élongationnel, ils constituent une base de discussion pour les rapports de viscosité.

Les travaux de H.P. Grace et T. Mikami décrivent les facteurs qui influencent la cinétique et les amplitudes de la fragmentation [121, 127]. Principalement, plus le nombre capillaire est élevé, plus la taille des particules produites est petite et ce pour une déformation (ou temps) plus faible. Plus le rapport de viscosité est faible, plus la fragmentation produit des particules petites, mais plus la déformation nécessaire est grande. Aussi, il a été montré que la variation du taux de déformation influence la dynamique de déformation et de fragmentation [136].

2.c) Analyse des résultats

Un deuxième échantillon de la même fibre a été analysé suivant le même protocole. Les analyses en tomographie n’ont pas été présentées mais sont bien évidemment considérées pour l’acquisition et le traitement des données.

i) Les premiers indicateurs visuels

Il est maintenant possible d’interpréter les résultats obtenus par la tomographie MEB/FIB. La Figure IV.7 reprend les résultats avec des repères permettant de faciliter la discussion. En plus des particules fortement allongées, plus grandes que $5 \mu\text{m}$, d’autres obser-

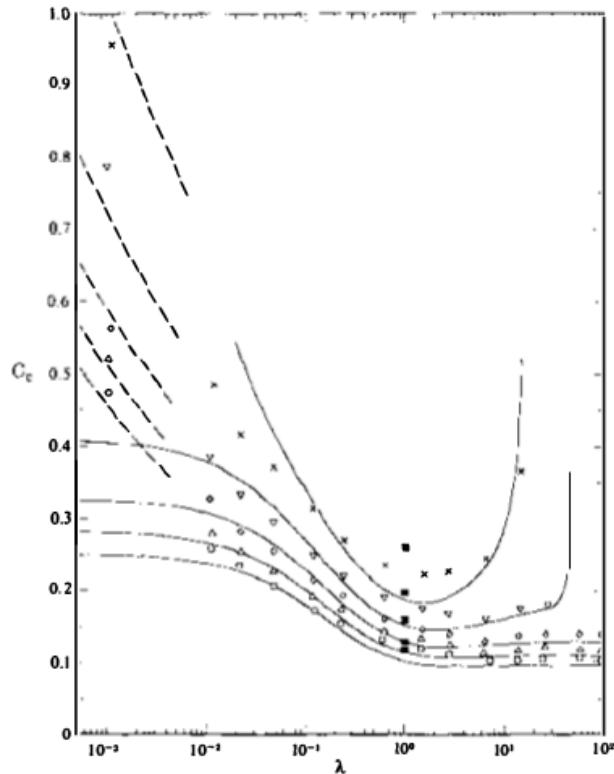


FIGURE IV.13 – Évolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité λ , viscosité des particules divisé par viscosité de la matrice. De haut en bas, les courbes décrivent les variations d'écoulement allant d'un quasi-cisaillement simple à écoulement élongationnel pur. Les courbes pleines représentent les prédictions associées à la théorie des faibles déformations et les courbes hachurées correspondent à celles de la théorie des corps allongés [122, 135].

vations sont possibles. Tout d'abord, les particules pointues (repérées par 1) sont des artefacts de la tomographie. En effet, les particules ne sont pas complètement incluses dans le volume reconstruit et l'axe de la particule présente un angle de 4° par rapport à la surface imagée. Le symbole 2 indique un des chapelets de particules, dont les particules sont alignées suivant l'axe d'étirage. Cet alignement et cette homogénéité de la distance sont une preuve de la production de ces particules par fragmentation. En plus de l'allongement, il y a donc aussi de la fragmentation. En 3, il est possible de voir une particule en cours de fragmentation. En effet, les oscillations longitudinales associées aux instabilités Rayleigh-Plateau sont perceptibles. Cela vient du fait que jusqu'à l'arrêt de l'écoulement, le nombre capillaire ne fait qu'augmenter et le matériau est trempé. Il n'y a donc pas de relaxation possible pour les particules dans la fibre. Le 4 représente une preuve de coalescence, qui sera abordée plus loin dans ce chapitre. Enfin, le 5 indique une particule isolée qui *a priori* n'appartient à aucun chapelet et qui est de volume plus faible que les particules allongées.

À quel stade du fibrage se déforment les particules? La Figure IV.15 montre les images MEB acquises sur des échantillons pris dans le cône d'étirage de la préforme M17. Ces échantillons ont été prélevés par préparation FIB entre la préforme et la fibre (entre 1 cm et 125

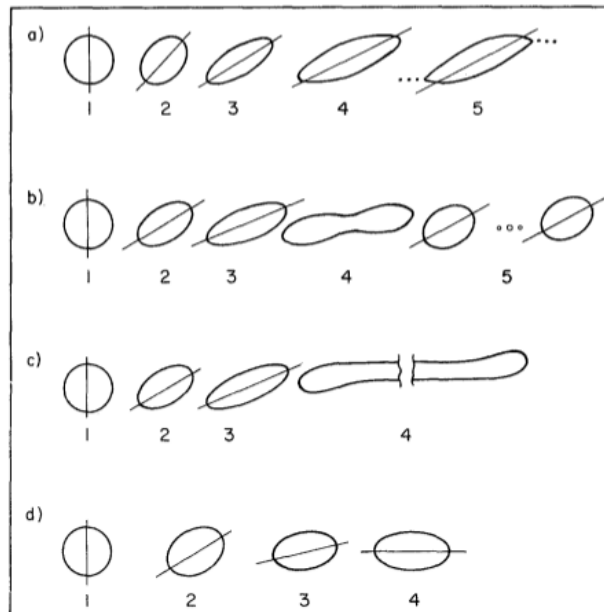


FIGURE IV.14 – Fragmentation de particules en cisaillement simple. Modes de fragmentation pour 3 gammes de viscosité. a) correspond au mode A qui concerne les viscosités inférieures à 0,02. Ce type de "fragmentation" est appelé le tip-streaming et correspond à la formation de fines particules par les extrémités pointues de la particule initiale. b) et c) correspondent au mode B1 et B2 de fragmentation qui concernent les rapports de viscosité compris entre 0,02 et 2. La fragmentation produit deux grosses particules séparées par trois gouttes satellites dans le cas B1. Pour le cas B2, l'élongation est plus grande avec production d'un plus grand nombre de particules (non satellites). d) correspond aux rapports de viscosité élevés, supérieur à 2. En cisaillement simple, les rapports de viscosité élevés ne permettent pas de provoquer la fragmentation [124].

μm de diamètre extérieur). Le diamètre extérieur est un repère de la position dans le cône d'étirage. Ces échantillons ont des diamètres de 2 mm, 1,25 mm et 503 μm . Il est possible d'observer sur les images correspondant aux deux plus petits diamètres que les particules sont sphériques. Toutefois, la sphéricité n'est pas un argument suffisant pour dire qu'à ce stade de l'étirage, les particules ne sont pas allongées. En effet, le cône d'étirage reste présent dans le four jusqu'à sa descente à température ambiante, et ne subit pas de trempe. Cette absence de trempe peut laisser place à de la relaxation (temps caractéristique de l'ordre de la dizaine de secondes). Pour des particules de taille et déformation suffisantes (non déterminées car dépendent de grandeurs non mesurées), cette relaxation produirait des chapelets caractéristiques (cf Figure IV.9). *A priori*, la déformation des particules dans ces zones est donc inférieure à la déformation critique. Ces observations sont cohérentes avec l'apparition de la fragmentation dans la dernière partie de la déformation, entre l'échantillon de plus petit diamètre et la fibre. En effet, la déformation nécessaire pour la fragmentation en écoulement est supérieure à la déformation critique nécessaire à la fragmentation en relaxation.

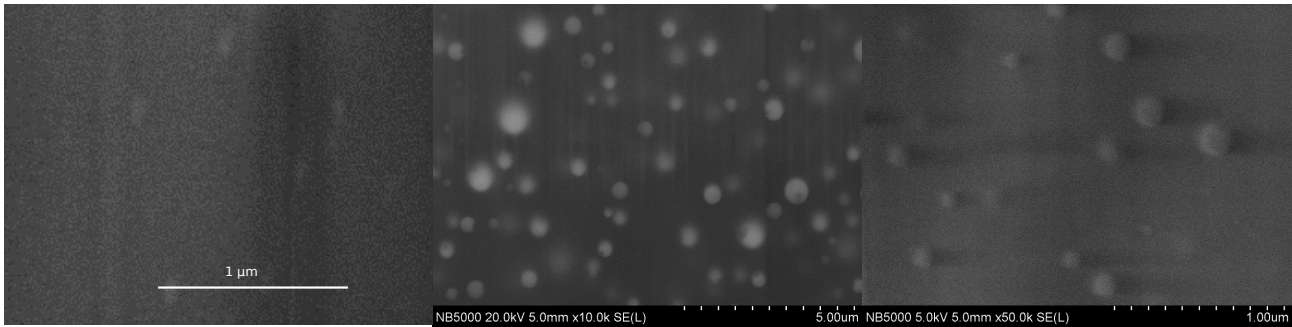


FIGURE IV.15 – Images MEB du cœur du cône d’étirage à différents diamètres, respectivement 2 mm, 1,25 mm et 503 μm . L’axe d’étirage correspond à la verticale des images.

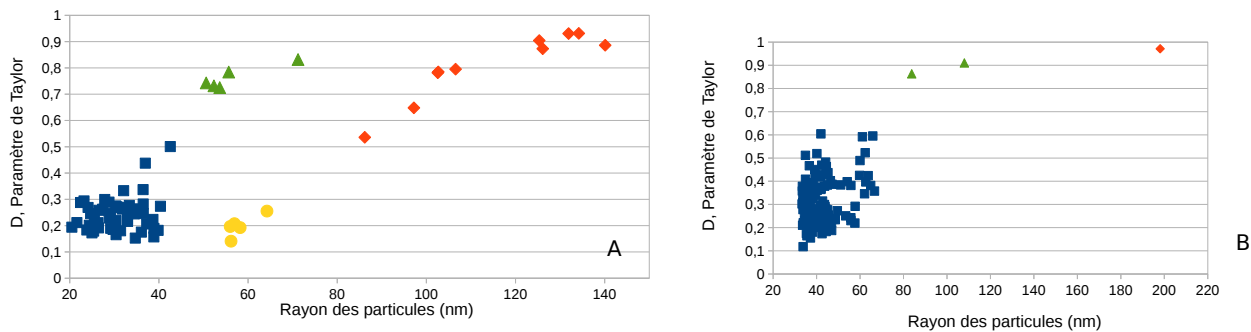


FIGURE IV.16 – Expression du rapport d’aspect des particules mesuré dans la fibre en fonction du rayon de la particule sphérique de volume équivalent. Le graphique de gauche correspond à la caractérisation de l’échantillon 1 et celui de droite à l’échantillon 2. Les deux échantillons sont pris dans la fibre et sont séparés par une distance de l’ordre du mètre (ou inférieur). L’utilisation d’un deuxième échantillon a été faite pour augmenter le nombre de données.

ii) Caractéristiques des particules

La Figure IV.16 montre les rapports d’aspect des particules mesurés dans la fibre en fonction des rayons des sphères de volumes équivalents. La partie gauche représente les données pour l’échantillon 1 et la partie droite pour l’échantillon 2. L’utilisation d’un deuxième échantillon a été faite pour augmenter le nombre de données. Pour les particules qui ne subissent pas de fragmentation, les particules sont considérées suivant leur volume dans la fibre. Pour les particules fragmentées, chacune des particules issue de la fragmentation est considérée indépendamment. Ainsi, on retrouve en bleu les particules qui ont été produites par la fragmentation, en vert, sont représentées les particules qui sont fortement déformées avec des instabilités apparentes, ou qui appartiennent à des chapelets (cas 3 de la Figure IV.7). Les particules isolées et peu déformées sont représentées en jaune, observables uniquement dans l’échantillon 1. Les particules fortement allongées sont représentées en rouge.

Il existe trois types de particules dans la préforme.

- Les petites particules, en jaune, qui perdurent à travers le fibrage et atteignent un faible rapport d’aspect dans la fibre.

- Les grosses particules (en rouge), qui sont fortement déformées, mais dont la déformation n'est pas suffisante pour induire la fragmentation.
- Les particules "moyennes", les particules d'intérêt, sont les particules qui fragmentent. Ces particules produisent deux types de particules dans la fibre. Des particules stables de faible taille, représentées en bleu, et des particules de tailles plus grandes qui subissent encore un processus de fragmentation (en vert) (cf 3 de la Figure IV.7).

Il est difficile de donner des gammes de taille pour ces particules. En effet, aucune des tomographies effectuées ne contient pas de chapelets complètement inclus dans le volume reconstruit, ou de particules qui contribuent à leur formation.

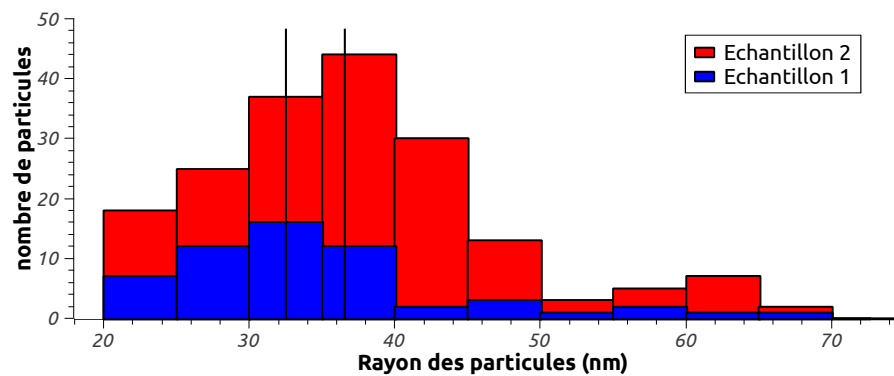


FIGURE IV.17 – Histogramme du rayon des particules en chapelet pour les deux échantillons analysés

La Figure IV.17 correspond à l'historgramme des rayons des particules produites par fragmentation pour les deux échantillons. Le diamètre des particules produites par fragmentation est autour de 70 nm et 80 nm pour les deux échantillons. La variation de diamètre entre les deux échantillons peut s'expliquer par une diminution du nombre capillaire. En effet, plus Ca est grand, plus les particules produites sont petites [121]. Il est donc possible qu'il y ait une variation de composition. Ces variations peuvent modifier les propriétés des particules (tension de surface, viscosité, rapport de viscosité), et par extension, les dynamiques de déformation/fragmentation [137].

3 Coalescence

Comme le montre la Figure IV.7 (repère 4), la coalescence peut survenir au cours de l'écoulement. La coalescence est un phénomène qui met en jeu trois étapes. Premièrement, la rencontre entre les particules, deuxièmement, le drainage du liquide qui les sépare, et enfin, la coalescence à proprement parler [138]. Ce qui est généralement considéré, d'un point de vue ingénierie, est la taille des particules produites. Cette taille provient d'un équilibre entre les taux de coalescence et de fragmentation [139]. En plus de ces études, la coalescence a fait l'ob-

jet d'études extensives, s'intéressant par exemple à l'impact de la fraction volumique ou des rapports de viscosité [140, 141]. Un point intéressant est que la coalescence apparaît jusqu'à une taille critique, au dessus de laquelle le drainage du liquide qui sépare les gouttes devient trop long. Ce qui se produit au-delà d'un diamètre minimum, à l'inverse de la fragmentation. Il existe une plage de recouvrement entre les deux, qui d'après les observations, est celle dans laquelle le système étudié se situe.

4 Discussions

Nous avons interprété l'allongement et la fragmentation des particules en nous basant sur des résultats de rhéologie. La maîtrise de ces mécanismes nécessite de connaître différents paramètres tels que le rapport de viscosité et la tension de surface. Nous présentons au cours de cette partie des expériences qui peuvent être mises en œuvre pour déterminer expérimentalement ces paramètres. Nous introduisons aussi une modélisation de ces phénomènes initiée en collaboration avec l'ICI (Nantes).

4.a) Rapports de viscosité

Le rapport de viscosité n'est pas aisé à mesurer. En effet, le moyen le plus usuel de mesurer une viscosité d'un liquide est d'étudier l'écoulement (dans un dispositif de Couette par exemple). Mais le mélange des particules n'est stable que dans un état de séparation de phase (binodale ou spinodale). Une autre possibilité consisterait à déterminer le nombre capillaire critique (cf Figure IV.13). Cependant, nous ne pouvons pas non plus l'estimer directement. Nous avons alors utilisé des informations sur la forme des inclusions et le verre de silice.

D'après l'article de Stone, la forme en coton tige des particules dans la fibre indique que le rapport de viscosité se situe entre 0,02 et 2 [122]. En effet, les particules de plus faible rapport de viscosité ont des bords plus pointus (cf Figure IV.12). Pour des rapports de viscosité supérieurs à 2, les particules ne peuvent pas fragmenter pour un cisaillement simple (cf Figure IV.13). Toutefois, il est possible de fragmenter de telles particules en écoulement élongationnel. Il n'est donc pas possible de déterminer avec certitude le rapport de viscosité à partir de la forme des particules.

Pour le verre de silice, l'ajout de faibles concentrations de dopants tend à modifier le réseau du vitreux. Ces perturbations entraînent généralement une diminution de la viscosité [17]. Toutefois, cela ne signifie pas nécessairement que les particules formées ont une viscosité plus faible. À titre indicatif, nous estimons d'après la forme des gouttes que le rap-

port de viscosité est compris entre 0,02 et 2.

4.b) Tension de surface

La tension de surface est un paramètre clef pour déterminer le nombre capillaire. Pourtant, il s'agit d'une grandeur difficile à mesurer. Comme pour les rapports de viscosité, un des moyens utilisé pour mesurer cette propriété est l'étude du comportement en écoulement. Il est possible d'utiliser le nombre capillaire critique, en connaissant le diamètre minimum pour lequel les particules fragmentent. Alors, si l'on connaît le rapport de viscosité (ou une estimation) il est possible d'estimer la tension de surface (cf Figure IV.13). Mais aucune tomographie n'a permis l'observation de particules complètement fragmentées.

Les données fournies par la littérature ne concernent que des écoulements stationnaires. Mais l'écoulement de l'étirage diffère grandement de ces cas pour deux raisons. Premièrement, l'écoulement n'est pas stationnaire d'un point de vue lagrangien. Du point de vue de la particule, le taux de déformation évolue le long du cône d'étirage. Deuxièmement, la température (viscosité) évolue. Comme discuté précédemment (p.96), cela peut induire une variation de la tension surface et des rapports de viscosité au cours de l'écoulement.

Il apparaît donc clairement qu'il est difficile d'extraire des informations sur la tension de surface. Il manque des données sur le rapport de viscosité et le nombre capillaire critique. De plus, Torza *et al.* ont montré que le mode de fragmentation et le nombre capillaire critique sont influencés par la variation du taux de déformation [136]. Nos estimations seraient donc très indirectes et issues de nombreuses approximations. Nous avons donc démarré une activité de modélisation afin de déterminer plus précisément la tension de surface et les rapports de viscosité.

4.c) Modélisation de la structure

La modélisation est utilisée dans le but de déterminer les propriétés de la matrice et des particules. Elle vise aussi à améliorer la compréhension de la structure à concevoir pour le matériau final. À quel moment cassent les particules ? Quelle est la distance entre les particules fragmentées d'un même chapelet ? Ces données sont reliées par le moment de la casse et le diamètre du cylindre lors de la casse des particules. Or, ce diamètre n'évolue pas de manière triviale avec le nombre capillaire (déjà difficile à estimer). La modélisation a donc été mise en œuvre pour répondre à ces problématiques. La modélisation permet de simuler la déformation pour différents nombres capillaires et rapports de viscosité. L'objectif est alors de comparer les résultats dans la fibre aux résultats obtenus pour différents paramètres. Les résultats les

plus satisfaisants donneront une idée de l'ordre de grandeur des paramètres, et permettront de prédire l'évolution de la structure.

Le projet a été démarré en collaboration avec Luisa Silva Da Rocha, de ICI, à L'École Centrale de Nantes. La modélisation se base sur le code développé par le groupe ICI qui utilise une méthode d'éléments finis avec un maillage adaptatif et une interface diffuse [142, 143]. L'interface diffuse consiste à définir les variations de domaine non pas de manière discontinue, mais par des fonctions continues et dérivables. Cette utilisation permet l'implémentation d'un maillage adaptatif robuste. Ce maillage adaptatif est une fonctionnalité qui permet d'optimiser automatiquement la distribution des nœuds sur les zones d'intérêt (à fort gradient de vitesse ou de viscosité par exemple). Cette caractéristique permet d'optimiser le temps et les ressources nécessaires à l'étude de systèmes multi-échelles, tels que des nanoparticules évoluant dans une fibre optique ou préforme (1 cm de diamètre). Toutefois, cette interface diffuse a généralement l'inconvénient d'engendrer des pertes de masse. Ces pertes de masses proviennent des algorithmes nécessaires au transport des fonctions qui décrivent les interfaces et de la diffusion numérique.

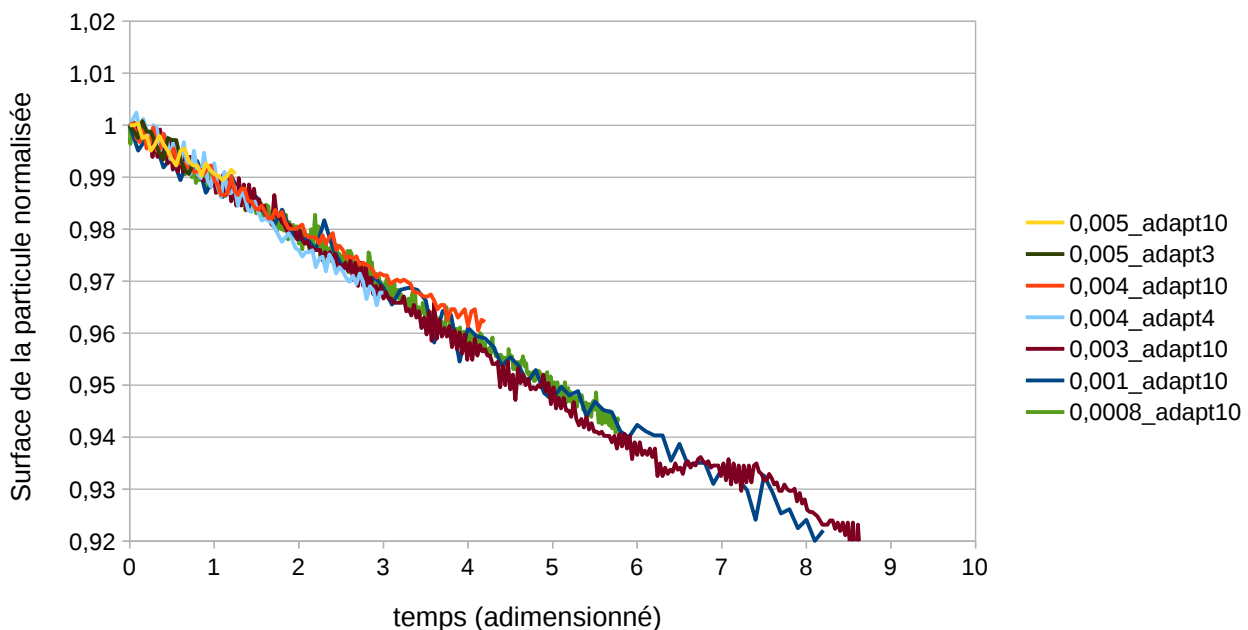


FIGURE IV.18 – Évolution de l'aire d'une particule en fonction du temps pour différents pas de temps (0,0008 ; 0,001 ; 0,003 ; 0,004 ; 0,005), $L_{max}=2.10^{-3}$. Les périodes d'adaptation du maillage sont exprimées à droite de la valeur du pas de temps. L'inclusion est placée dans un écoulement laminaire à bas nombre de Reynolds et sans gradient de vitesse (nombre capillaire nul)

Nous avons démarré la modélisation par la reproduction de la déformation de gouttes dans un écoulement en cisaillement. Notre motivation était d'abord de vérifier la capacité du modèle utilisé à reproduire la déformation de gouttes, mieux documentée en cisaillement. Les Figures IV.18 et IV.19 sont obtenues par modélisation d'une inclusion dans un écoulement lami-

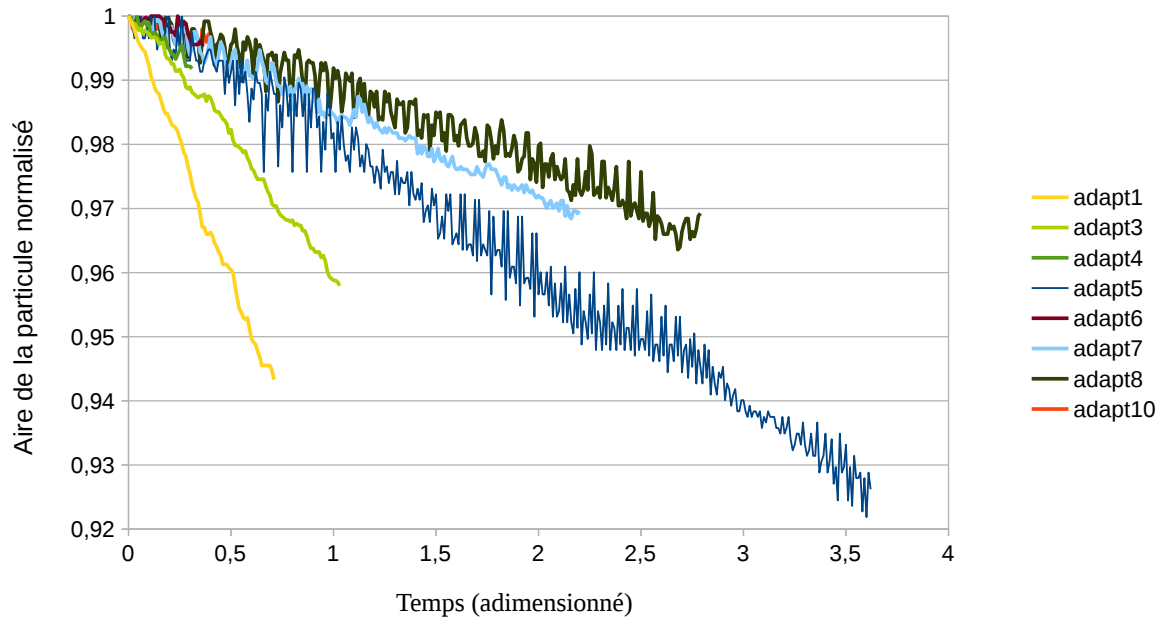


FIGURE IV.19 – Évolution de l'aire d'une particule en fonction du temps pour différentes périodes d'adaptation (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10), pas de temps de 10^{-3} , $L_{max}=10^{-3}$. L'inclusion est placée dans un écoulement laminaire à bas nombre de Reynolds et sans gradient de vitesse (nombre capillaire nul).

naire sans gradient de vitesse et déformation (nombre capillaire nul). La Figure IV.18 montre l'évolution de l'aire pour différents pas de temps et une épaisseur d'interface de $L_{max}=2 \cdot 10^{-3}$. Il est possible de voir que le pas de temps influence peu la dynamique de pertes de masse. La Figure IV.19 montre que la période d'adaptation a une influence plus prononcée, pour une épaisseur d'interface de $L_{max}=10^{-3}$. La période d'adaptation représente le nombre de pas de temps qui sépare la réadaptation du maillage. La réadaptation est utilisée car lorsque l'objet se déforme ou se déplace, le maillage reste fixe. Les zones d'intérêts (fort gradient, interfaces) peuvent alors sortir des zones avec un maillage plus raffiné. La réadaptation permet de reconstruire un nouveau maillage avec des pertes d'information (ici de masse) associées à la diffusion numérique et erreurs d'interpolation. Il existe un optimum de la période d'adaptation qui dans nos cas se situe autour de 8, avec une minimisation de la perte de masse. L'épaisseur de l'interface influence la précision du calcul mais aussi sa capacité à converger et sa sensibilité aux paramètres de la modélisation (période d'adaptation). Les pertes de masses sont plus importantes pour le L_{max} de 10^{-3} contrairement au $2 \cdot 10^{-3}$ et plus sensible à la période d'adaptation. Les oscillations des courbes sont dues à l'évolution des contrastes suivant les pixels et aux algorithmes de seuillage automatique du traitement d'image. En 2 dimensions, l'ordre de grandeur des pertes de masse est de 0.5 % du rayon par seconde (1 % de la surface). En 3 dimensions, les pertes de masse peuvent augmenter jusqu'à 1 % du rayon par seconde (3 % du volume).

Cette technique a déjà été utilisée pour différentes études afin de reproduire la déformation de gouttes en cisaillement simple [144–149]. Nous avons vérifié le modèle utilisé par

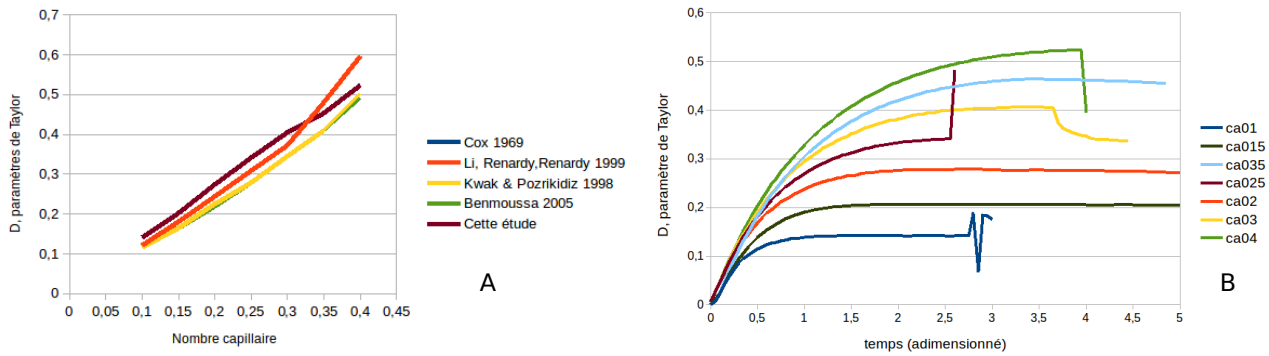


FIGURE IV.20 – A : rapports d’aspects mesurés d’après les résultats de simulation de cette étude, en fonction du temps, et pour différents nombres capillaires (0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35 et 0,4). B : rapport d’aspect stationnaire en fonction du nombre capillaire pour différentes études publiées sur la modélisation de la déformation.

le rapport d’aspect stationnaire de particule en cisaillement en fonction du nombre capillaire (2D). Le rapport de viscosité est fixé à 1 et la distance au bord est supérieure à 10 rayons de particules (effets de bord). La Figure IV.20-A compare les rapports d’aspects stationnaires obtenus pour les différentes études de la modélisation de ces phénomènes. Les résultats montrent que les rapports d’aspects sont proches des valeurs des autres études. Le graphique B de la Figure IV.20 montre l’évolution du rapport d’aspect des gouttes en fonction du temps pour différents nombres capillaires. Lorsque le nombre capillaire augmente, l’allongement augmente, ainsi que le temps mis pour atteindre la déformation maximale. Pour certaines valeurs du nombre capillaire, la valeur de D varie brutalement. Ces ruptures de tendance n’ont pas de sens physique et proviennent d’erreurs liées à une difficulté de convergence du modèle, ou diffusion numérique. Les valeurs des plateaux atteints sont utilisées pour décrire le rapport d’aspect stationnaire des nombres capillaires considérés.

La modélisation en 2 dimensions ne permet pas l’observation des instabilités capillaires et de la casse [144, 145]. Une goutte a donc été modélisée à 3 dimensions dans un écoulement de cisaillement simple à bas nombre de Reynolds $\frac{\rho\dot{\gamma}R^2}{\eta}$ (0,001, avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, R le rayon de la particule, ρ la densité et η la viscosité de la matrice). Le nombre capillaire utilisé est de 0,48 et le rapport de viscosité est fixé à 1. La Figure IV.21 montre l’évolution de la forme de la particule au cours du temps. Les images proviennent de coupes prises suivant un plan parallèle au plan de cisaillement. Le plan passe par le centre d’origine de la particule initiale. Il est possible d’observer l’allongement progressive de la particule dans le plan de cisaillement. Une première fragmentation s’effectue par les extrémités de la particules, puis le long du cylindre. La formation de boules aux extrémités est cohérente avec les résultats observés expérimentalement et reproduits. En revanche, le cylindre n’est pas déformé suivant une forme périodique. Ce résultat n’est pas attendu et n’a pas été retrouvé par les différentes modélisations utilisées dans la littérature.

Comme la modélisation engendre des pertes de masse, nous supposons que cet artefact

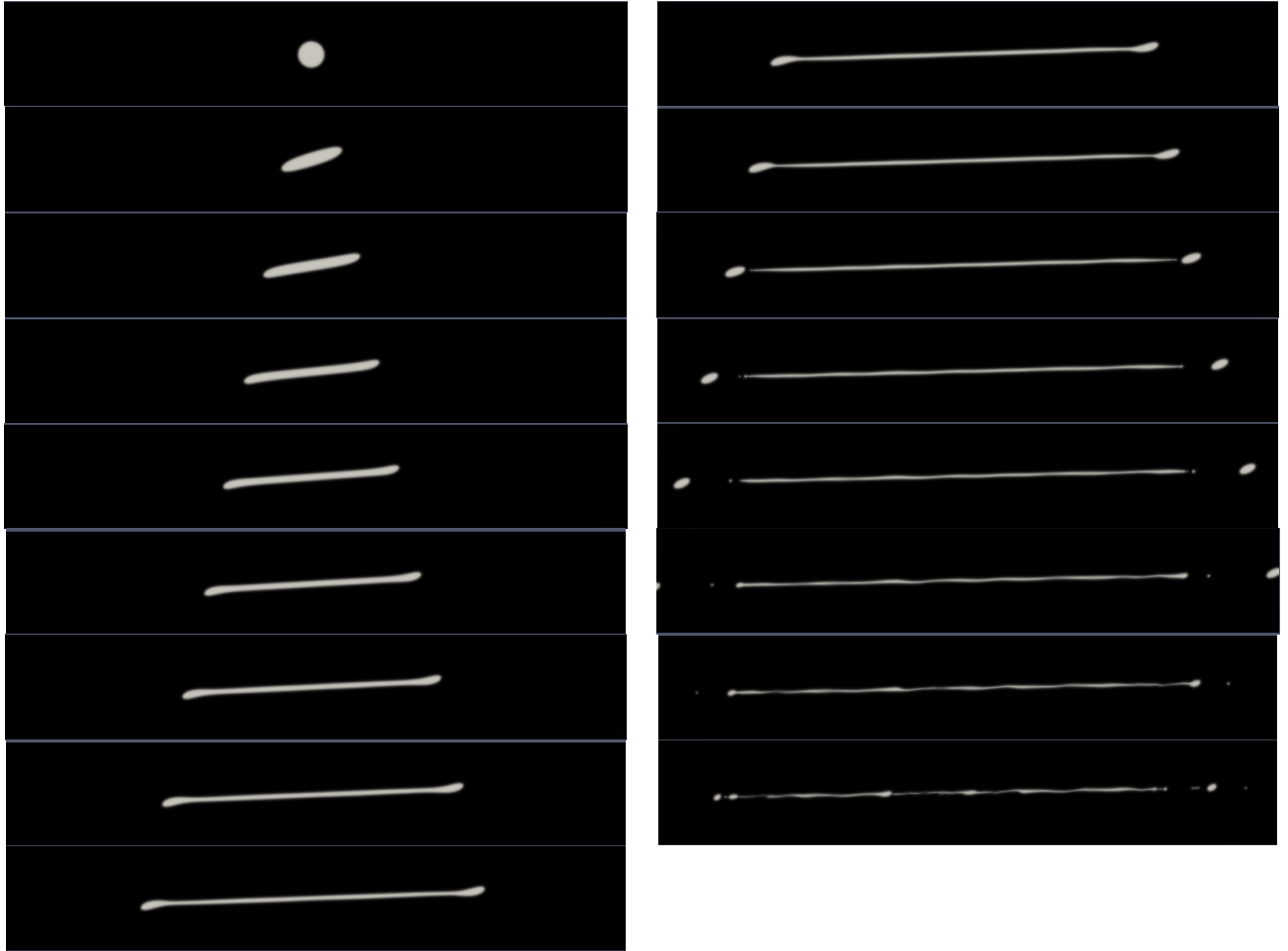


FIGURE IV.21 – Coupe 2D d'une inclusion 3D dans un écoulement en cisaillement simple à différents temps. La coupe passe par l'origine de la particule initiale et est parallèle au plan de cisaillement. Le pas de temps entre chaque image est de 4 secondes, le rapport de viscosité est égal à 1, et le nombre capillaire est de 0,48.

affecte la croissance des instabilités. En effet, la croissance des instabilités dépend du rayon du cylindre. Une modification de son évolution temporelle (perte de masse) peut donc entraîner une modification de l'évolution de sa forme. Cette piste est toujours en cours d'étude. Les efforts vont actuellement dans le sens d'une diminution de la perte de masse par une correction de l'interface. Le travail se focalise d'abord sur l'implémentation d'une étape supplémentaire pour préserver la forme de l'interface tout en corrigeant son aire avant d'initier l'analyse dans les conditions de l'étirage.

5 Un panel de perspectives

La déformation et la fragmentation offrent des possibilités pour les applications des fibres optiques dopées aux nanoparticules.

5.a) Pour la fragmentation

Comme explicité dans l'introduction, la taille des particules influe directement sur les propriétés spectroscopiques et la transparence des fibres optiques. La méthode actuelle pour contrôler leur taille se base uniquement sur des considérations thermodynamiques (nucléation, croissance, dissolution). Ces phénomènes influencent la taille des particules, et, relativement à la taille, affectent plus intensément les petites particules. La mise en évidence de la fragmentation permet de proposer une nouvelle approche basée sur des considérations rhéologiques. Cette approche "top-down" permet de considérer la fabrication de préformes contenant de "grosses" particules alors que jusqu'à maintenant seules les petites particules étaient envisagées. La force de cette idée est que la fragmentation s'exerce sur une large plage de tailles de particules originelles, et produit une taille homogène de particules.

5.b) Pour le rapport d'aspect

La déformation des particules en longs cylindres est toute aussi intéressante. En effet, la présence de ces longs cylindres peut par exemple offrir la possibilité d'obtenir des objets invariants par translation longitudinale. Ces objets peuvent par exemple être diffusants pour des problématiques de lasers aléatoires ou de propriétés optiques diverses pour obtenir des fibres microstructurées. John Ballato *et al* ont par exemple démontré la possibilité de fabriquer un fibroscope avec des fibres biphasiques de structure aléatoire [150]. De même, il a été montré que la forme influence les propriétés des particules métalliques. La forme des particules métalliques modifie par exemple les longueurs d'ondes de la résonance plasmonique de surface [151, 152].

Enfin, en plus de ces perspectives, ces analyses montrent aussi l'importance de caractériser les échantillons de fibre à nanoparticules par des analyses longitudinales. Jusqu'à présent, les particules sont usuellement mesurées par des études sur des sections transverses des fibres. La mise en évidence de leur allongement montre qu'une étude longitudinale est nécessaire à la caractérisation de leur forme et de leur taille (ou bien de la tomographie).

6 Conclusion du chapitre

Nous avons présenté au cours de ce chapitre les résultats qui permettent de conclure sur la déformation et la fragmentation des particules au cours de l'étirage des fibres optiques. Ces nouvelles observations offrent de nombreuses perspectives pour la structuration des nanoparticules dans les fibres optiques.

Nous avons présenté un état de l'art sur la déformation et la fragmentation de particules dans un écoulement. Toutefois, la complexité de l'écoulement et le manque de données sur les propriétés du matériau ne nous permettent pas de décrire quantitativement la déformation et la fragmentation des particules au cours de l'étirage. Les caractérisations de ces phénomènes se sont donc basées sur l'analyse des particules présentes dans les fibres optiques.

Une collaboration a été initiée dans le but de démarrer la modélisation de l'évolution rhéologique et capillaire des particules au cours de l'étirage. En effet, la modélisation de l'étirage apparaît comme une excellente solution pour mesurer les propriétés du matériau et étudier l'évolution des particules malgré la complexité de l'écoulement durant l'étirage.

Chapitre V

Évolution de la taille des nanoparticules induite par l'étirage

Dans le chapitre précédent, les mécanismes d'évolution des particules décrits concernent uniquement des considérations rhéologiques et capillaires. Cependant, compte tenu des hautes températures opérant pendant l'étirage, des mécanismes thermodynamiques peuvent aussi intervenir. Les phénomènes possibles consistent notamment en la croissance ou la dissolution des particules. Dans un objectif d'étude de l'évolution du matériau et de modélisation, ce chapitre a pour vocation de déterminer l'influence de l'étirage sur la taille des particules suivant des considérations thermodynamiques.

Cette étude porte sur l'évolution des nanoparticules dans une silice codopée au magnésium ou au lanthane. Le magnésium a été choisi car il permet d'améliorer la largeur du spectre d'émission de l'erbium dans la bande Télécoms à $1,55 \mu\text{m}$. Ces résultats seront discutés dans le chapitre VI. Cependant, comme nous le verrons au cours de ce chapitre, le faible contraste des images MEB et l'abrasion des particules rendent difficile la détection des particules et donc leur analyse. Le lanthane, déjà étudié précédemment, permet une meilleure observation des particules. Nous avons donc décidé d'étudier aussi l'évolution des particules pour le codopage lanthane-erbium.

Nous verrons au cours de ce chapitre que la concentration en codopants influence grandement la taille des particules. Notre étude porte donc sur l'influence de l'étirage sur la taille des particules en fonction de la concentration en codopants. Nous introduirons tout d'abord le protocole utilisé pour mener cette étude. Les recettes de fabrication des échantillons de préforme et de fibres seront décrites. Nous présenterons ensuite des analyses MEB et EDX des échantillons ainsi que les protocoles de traitements de données utilisés pour caractériser leurs propriétés. Finalement, nous discuterons de l'effet de l'étirage sur l'évolution thermodynamique des nano-

particules.

1 Problématiques du protocole expérimental

L'objectif de ce chapitre est de mesurer l'évolution de la taille des particules entre la préforme et la fibre. Dans ce sens, le protocole idéal serait de suivre l'évolution du matériau *in situ*. Cependant, considérant la température du matériau et du four (1950 °C) ainsi que la taille des particules, il n'est pas possible d'analyser leurs caractéristiques en temps réel. En effet, les Microscopes Électroniques à Balayage ne permettent pas des analyses d'échantillons chauffés à plus de 1500 °C, ni la présence d'un écoulement (pour allonger les particules). Nous avons utilisé une autre stratégie d'analyse : caractériser les échantillons de préformes, caractériser les échantillons de fibres et définir l'évolution du matériau à partir des différences. Cependant, l'analyse des préformes est destructrice puisqu'il faut découper et polir les échantillons. Les échantillons ne peuvent alors pas être étirés pour analyser les caractéristiques dans la fibre. Nous avons donc décidé de fabriquer plusieurs exemplaires des préformes, avec la même recette, afin de comparer la préforme et la fibre.

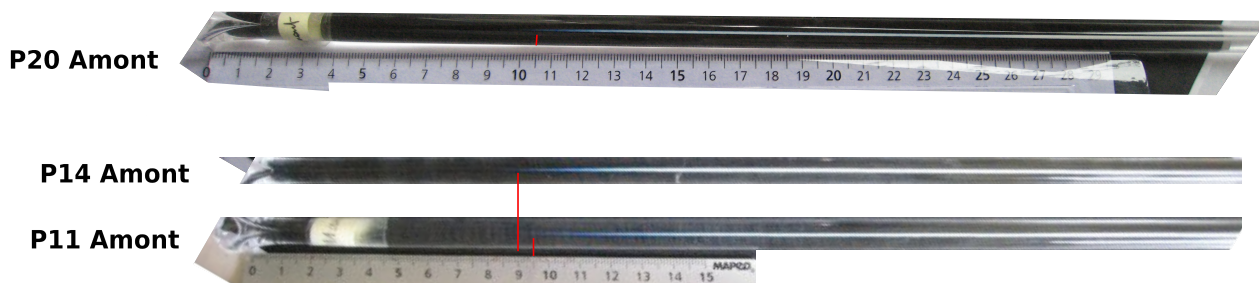


FIGURE V.1 – Comparaison macroscopique des préformes produites pour l'étude du codage au lanthane-erbium (les recettes sont présentées p.109). Les positions d'apparition des zones bleuté-blanche des cœurs des préformes sont indiquées par un repère rouge. La position varie entre les préformes en dépit de l'utilisation d'une recette de fabrication identique.

La fabrication des différentes préformes a permis d'observer que la reproductibilité des échantillons n'est pas suffisante pour se baser sur la position longitudinale dans la préforme. La Figure V.1 présente les 3 préformes fabriquées lors du codage de la silice avec du lanthane et de l'erbium. Ces trois préformes ont été fabriquées avec la même recette et les mêmes solutions (présentées p.109). Les zones bleutées correspondent à des zones de gradient de concentration obtenues par dopage graduel (cf p.11). Il est possible d'observer des variations entre les préformes. En effet, la préforme P20 a, par exemple, un cœur de coloration bleuté/blanche qui débute autour de 10,5 cm (repère rouge). Cette zone se retrouve autour de 9 et 9,5 cm pour les préformes P14 et P11.

Préforme	Température de dépôt de la couche poreuse	Solvant	Solution A (mol.L ⁻¹)	Solution B (mol.L ⁻¹)
O30	1615 °C	eau	([Er];[Mg])=(0,01 ;0,1)	([Er];[Mg])=(0,01 ;2)
O31	1615 °C	éthanol		
P09-P16	1535 °C	éthanol		
P11-P14-P20	1535 °C	éthanol	([Er];[La])=(0,01 ;0,01)	([Er];[La])=(0,01 ;0,7)

TABLE V.1 – Préformes utilisées pour l'étude du système magnésium erbium. L'erbium et le magnésium sont incorporés par un dopage graduel dont les solutions contiennent du ErCl₃ et du MgCl₃. Hormis les solutions et températures de dépôt, le protocole de fabrication est identique pour toutes les préformes présentées. Seules les préformes P14, P16 et P20 ont été fibrées.

Ces variations macroscopiques, bien que légères, nous indiquent qu'il n'est pas possible de se baser sur la position longitudinale pour retrouver des zones de préforme aux caractéristiques identiques. Nous avons donc décidé d'étudier chaque échantillon de fibre et de préforme en mesurant la taille des particules et les concentrations locales en codopants.

2 Élaboration des échantillons

2.a) Les échantillons de préformes

Afin de tenir compte de l'effet de la concentration en codopants, l'étude de l'évolution de la taille des particules au cours de l'étirage nécessite la production d'échantillons avec différentes concentrations en codopants. Le dopage graduel a été développé en interne durant la période de ce travail de thèse [87]. Ce dopage graduel permet notamment d'obtenir des variations longitudinales de la concentration en codopants et donc un plus grand nombre d'échantillons de concentrations différentes en une seule préforme (cf p.11).

i) Fabrication des préformes

La Table V.1 présente les différences entre les recettes utilisées pour élaborer les échantillons analysés pendant l'étude. Les préformes ont été obtenues par un dopage graduel dont les solutions contiennent du ErCl₃ et du MgCl₃ ou LaCl₃. Seules les températures de dépôt et les concentrations des solutions utilisées pour les recettes diffèrent entre les préformes. Pour le lanthane, les trois préformes (P11, P14 et P20) ont été fabriquées suivant la même recette par un dopage graduel. Les trois préformes présentaient toutes trois un gradient de coloration (de transparent à blanc) qui est visible sur la Figure V.1. Les préformes P09 et P16 sont fabriquées suivant la même recette et présentent un cœur dont l'apparence évolue longitudinalement (comme pour les préformes au lanthane).

ii) Sélection des échantillons de préformes

Les échantillons de préformes ont été prélevés sur les préformes O30, O31 et P09 (codopées au magnésium) ainsi que sur la préforme P11 (codopée au lanthane). La position longitudinale des échantillons est espacée de manière homogène typiquement (0,5 cm) sur une dizaine de centimètres, incluant des échantillons dans les parties transparentes, bleutées et blanches. Un échantillon supplémentaire a été prélevé à l'extrémité des préformes P09 et P11, dans les zones à forte concentration, afin de mesurer les tailles de particules pour les fortes concentrations en magnésium et en lanthane. La préparation des échantillons pour les analyses MEB est décrite dans la partie expérimentale p.48.

Les échantillons de la préforme P11 possèdent des concentrations maximales en lanthane comprises entre 0,06 et 1,32 at.%. Pour le magnésium, la concentration maximale des échantillons de P09 varie entre 0,74 et 3,14 at.%. En première approximation, nous considérons que les échantillons possèdent des profils de concentration gaussiens suivant une section transversale (cf Figure V.2).

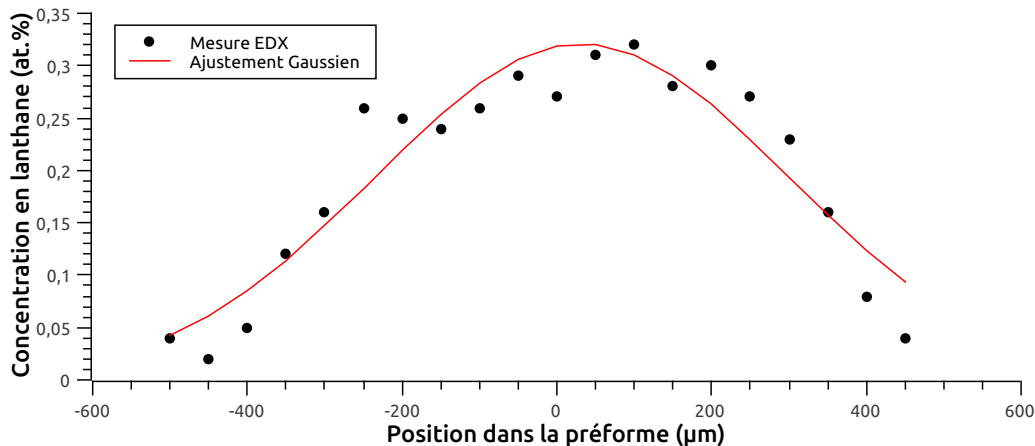


FIGURE V.2 – Évolution de la concentration en lanthane mesurée en EDX sur la section transversale du cœur de la préforme P11 et ajustée par une gaussienne (en rouge). Le coefficient de corrélation est de 0,89.

2.b) Les échantillons de fibres

i) Fabrication des fibres optiques

Les préformes P16 (magnésium) ainsi que P14 et P20 (lanthane) ont été fibrées pour obtenir des échantillons de fibres. Dans le cas du magnésium, la préforme P16 est élaborée suivant la même recette que P09, utilisée pour les analyses de préformes. La zone de préforme étirée est prise suivant la zone macroscopiquement similaire à la zone analysée dans la préforme.

Pour le lanthane, les recettes des préformes fibrées (P14 et P20) sont identiques à celle de la préforme P11, utilisée pour les analyses de la préforme. La préforme P14 a été fibrée à une tension de fibrage standard (P14).

Afin d'observer l'effet de la tension de fibrage sur l'allongement et la fragmentation des particules, la préforme P20 a été fibrée avec une augmentation de la contrainte de fibrage. La contrainte visqueuse est directement reliée à la tension de fibrage. La tension de fibrage est un paramètre libre sur la tour de fibrage qui sert à contrôler le diamètre de la fibre. L'augmentation de la contrainte de fibrage a été obtenue par une diminution de la température du four de 1950 à 1790 °C. Lorsque la température du four est diminuée, la viscosité augmente, il est donc nécessaire de tirer plus fort pour obtenir le diamètre de 125 μm . La variation de température du four a permis d'augmenter la tension de 0,3 à 2 N, qui a engendrée la casse de la fibre et l'arrêt de l'étirage.

ii) Sélection des échantillons de fibres

La préforme P16 (magnésium) a été étirée pour produire 890 m de fibre. Des échantillons ont été prélevés tous les 50 m et numérotés de 1 à 18. Pour le lanthane, la préforme P14 a été fibrée en 2 fois (fibrage standard). La première partie a fourni les échantillons 1 à 19, espacés de 40 m sur les 731 m de fibre. La deuxième fibre, prise dans la continuité de la première, dans une zone plus dopée, a fourni les échantillons 20 à 26, espacés d'environ 50 m (752 m de fibre). Des échantillons de fibres ont été prélevés sur la fibre P20 pour des tensions de fibrage de 0,3, 1,5 N et 2N (1950, 1814 et inférieure à 1794 °C).

iii) Composition des échantillons

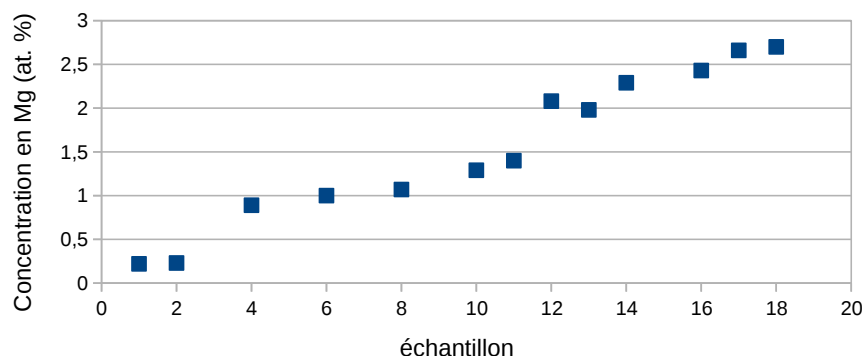


FIGURE V.3 – Évolution de la concentration en fonction de la position des échantillons de fibre. Les échantillons sont séparés d'une distance de 50 m.

La Figure V.3 montre l'évolution de la concentration en magnésium en fonction des échan-

tillons de fibre. Le maximum de concentration mesuré en EDX est représenté. La fibre P16 permet donc de caractériser les échantillons de fibres dont les concentrations en magnésium sont comprises entre 0,2 et 2,7 at.% de magnésium.

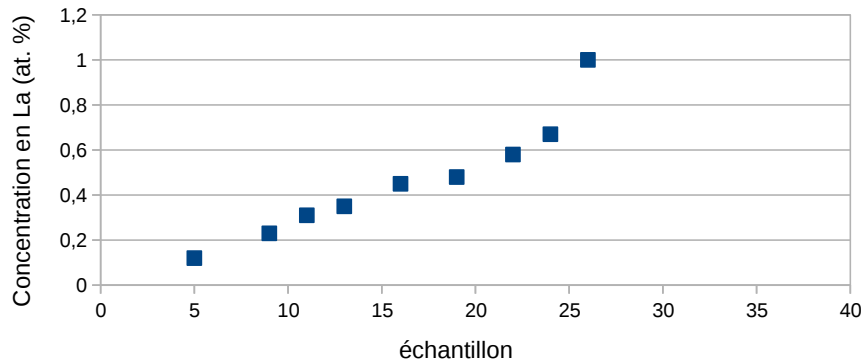


FIGURE V.4 – Évolution de la concentration en lanthane dans la fibre en fonction de la position des échantillons de fibres. Les échantillons sont séparés d’une distance de 40 m de l’échantillon 1 à l’échantillon 19. Les échantillons entre 20 et 26 sont séparés de 50 m.

La Figure V.4 montre l’évolution de la concentration en lanthane (mesurée en EDX) en fonction des échantillons de fibre. Le maximum de concentration des échantillons est représenté. Les échantillons 1 à 19 sont séparés d’une distance de 40 m. Les échantillons 20 à 26 sont espacés de 50 m. La fibre P14 permet de caractériser des échantillons avec des concentrations en lanthane comprises entre 0,1 et 1 at.%.

Les échantillons de P20 fibrés à 0,3 et 1,5 N et 2N ont respectivement une concentration maximale de 1,26 et 1,45 at.% et 0,93 at.% de lanthane.

iv) Préparation des échantillons pour le MEB

Comme nous l’avons discuté dans le chapitre précédent, l’analyse transverse des échantillons ne suffit pas à caractériser les particules présentes dans les fibres optiques. Il est donc nécessaire de préparer les échantillons pour les analyser en MEB suivant une section longitudinale, et/ou par tomographie. Cependant, la tomographie (utilisée pour les résultats du chapitre précédent), est une technique moins accessible car elle fait appel à une collaboration (CP2M Marseille). Nous avons donc développé en interne une technique de préparation des échantillons pour réaliser des observations en MEB.

La préparation des échantillons de fibres pour une analyse longitudinale s’est révélée complexe puisqu’il n’est pas possible de cliver les fibres avec les outils disponibles au laboratoire InPhyNi (préparation pour une analyse de la section transverse). Nous avons donc décidé de polir les échantillons dans le sens longitudinal jusqu’à ce que le cœur soit apparent. Les problématiques de cette idée résident dans le fait que la technique de polissage utilisée ne permet

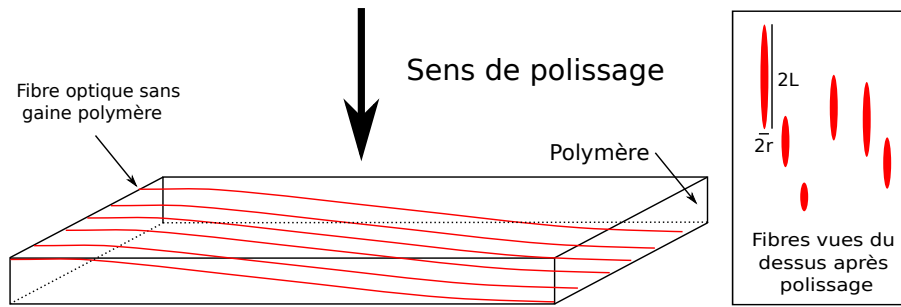


FIGURE V.5 – Support en polymère pour polir et analyser les fibres optiques. Les dimensions typiques sont de 5 cm de longueur et 3 mm d'épaisseur. La vue du dessus après polissage permet l'observation de morceaux de fibres apparents.

pas une précision suffisante pour l'épaisseur abrasée (même protocole que pour les préformes, cf p.48). En effet, les épaisseurs abrasées par le protocole sont typiquement de l'ordre de 0,5-1 mm alors que les fibres mesurent 125 μm de diamètre et leur cœur 10 μm . Alors, les fibres sans gaine polymère ont été coulées dans un bloc de polymère suivant un angle (cf Figure V.5). En raison de l'angle entre les fibres et le support (typiquement 4°), quelle que soit l'épaisseur abrasée par polissage, des sections de fibres et leurs cœurs sont apparents. Ces sections de fibres sont de forme ellipsoïdale. Le petit axe r correspond au rayon de la fibre, 62 μm . Le grand axe est relié à l'angle α entre la fibre et la surface suivant la formule V.1.

$$\sin(\alpha) = \frac{r}{L} \quad (\text{V.1})$$

En moyenne, 6 à 7 fibres optiques sont disposées dans la largeur de l'échantillon.

3 Analyse des échantillons

3.a) Analyses EDX et MEB

i) Analyse des préformes

Les échantillons sont analysés en MEB et en EDX. Notre analyse a d'abord consisté en la prise d'images des particules présentes dans les préformes et les fibres (environ 700 images). Pour chacune des images, la concentration EDX a été mesurée au centre de l'image sur une zone dont les surfaces sont typiquement de l'ordre de 5 % de l'image acquise. Plusieurs grossissements ont été utilisés lors de l'acquisition des images MEB afin de compenser les variations de taille des particules (compromis entre le nombre de particules et la résolution). De même, plusieurs brillances et contrastes ont été utilisés. En effet, les variations de concentration en codopants influencent la luminosité et le contraste de l'image (à paramètres d'acquisition équi-

valents).

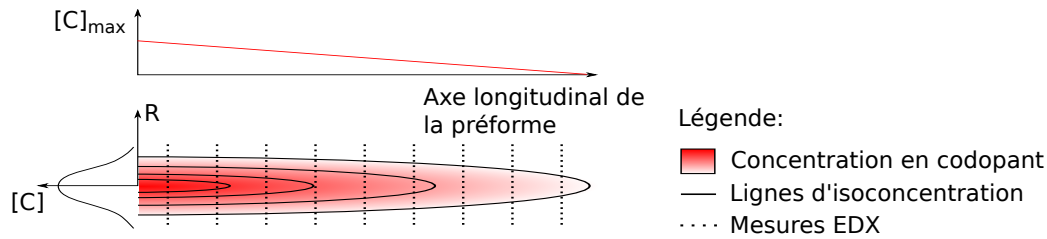


FIGURE V.6 – Schéma du cœur d'une préforme avec une variation longitudinale de la concentration en codopants et un profil gaussien de la variation radiale de la concentration.

Les distributions longitudinale et radiale de concentration en codopants sont schématisées sur la Figure V.6. Les échantillons ont été prélevés à plusieurs positions longitudinales et les analyses MEB et EDX ont été réalisées suivant des lignes qui traversent le cœur de la préforme (typiquement 20 points par échantillon). Comme il est possible de le remarquer grâce aux courbes d'isoconcentration, différents échantillons possèdent des concentrations similaires et des positions radiales différentes.

ii) Analyse des fibres

Pour les fibres, des images ont été acquises le long du cœur. Le protocole a consisté à parcourir l'ensemble du cœur longitudinalement en effectuant des images MEB et des mesures de concentration. Ce protocole a permis d'obtenir les assemblages d'images afin de reconstituer la surface du cœur (composés d'une vingtaine d'images).

Il est important de considérer que le gradient de concentration est plus fort dans le cas des fibres que des préformes (profils de concentrations similaires mais les cœurs font $10\ \mu\text{m}$ et $1\ \text{mm}$). Cette différence de gradient de concentration induit deux effets notables. Le premier point est que le gradient de concentration induit un gradient de contraste sur les images qui augmente le bruit des mesures (à l'échelle des grossissements utilisés). Le second point est que la mesure EDX sonde un environnement sous la surface. Le fort gradient de concentration dans les fibres induit que la concentration mesurée n'est pas celle qui correspond directement à la surface, mais entre la surface et $1\ \mu\text{m}$ de profondeur (cf p.71). Cet effet n'a pas été pris en compte pour la fibre codopée magnésium (P16) et la fibre codopée lanthane P14, qui n'ont pas été caractérisées suffisamment pour reconstruire les champs de concentrations. En effet, sans une correction de la concentration et une estimation de la localisation des images MEB, l'incertitude sur la concentration est rédhibitoire.

Une méthode de correction de la concentration a été utilisée pour tenir compte du fort gradient de concentration. L'idée était d'utiliser les assemblages d'images et les mesures EDX pour

reconstituer les champs de concentration dans les zones analysées. Les images MEB ont été acquises pour l'échantillon P20-0.3N et P20-1.5N pour former les assemblages présentés sur les Figures V.18 et V.19. Les mesures EDX ont été acquises au centre de chaque image. L'évolution de la concentration EDX sur l'ensemble de l'assemblage d'images a été ajustée par une gaussienne à deux dimensions dont le calcul est explicité en Annexe A. Le champ de concentration à la surface de l'échantillon est alors calculée, ainsi que la concentration à la position de chacune des particules. Il est important de considérer que ce champ ne calcule pas la concentration de la particule, mais la concentration de la matrice à l'endroit où se situe la particule.

La correction de la concentration a été réalisée pour la fibre P20 sur les trois échantillons issus de l'étirage à 0,3, 1,5 et 2 N.

3.b) Des images aux données

i) Observations visuelles

Cette partie permet de présenter quelques images MEB des préformes en fonction des concentrations en codopants. Les images sont sélectionnées aléatoirement en fonction de leur concentration (0,09 à 1,39 at.% pour le lanthane et 0,28 à 3,14 at.% pour le magnésium). Des images des quatre préformes (P09, O30, O31 codopées magnésium et P11 codopée lanthane) sont représentées sur la Figure V.8 pour différentes concentrations en codopants. Les images ne sont pas toutes au même grossissement pour des raisons qui seront explicitées plus tard dans cette partie. De même, il existe des différences de contraste associées aux paramètres d'acquisition et à la variation de concentration en codopants. Les images permettent de voir que globalement, et pour toutes les concentrations, les particules sont relativement monodisperses en taille. Pour avoir une visualisation des fibres, l'annexe A rassemble des images obtenues sur des fibres fortement dopées en codopants.

Les cercles et les cylindres noirs présents sur l'image MEB correspondent à des particules qui, nous supposons, ont été arrachées au cours du polissage. En effet, la Figure V.7 présente clairement que les particules noires correspondent à des zones creusées des échantillons. Ces particules noires n'ont été observées que pour le codopage au magnésium. Nous n'avons pas mené d'étude pour expliquer la présence de ces zones creuses.

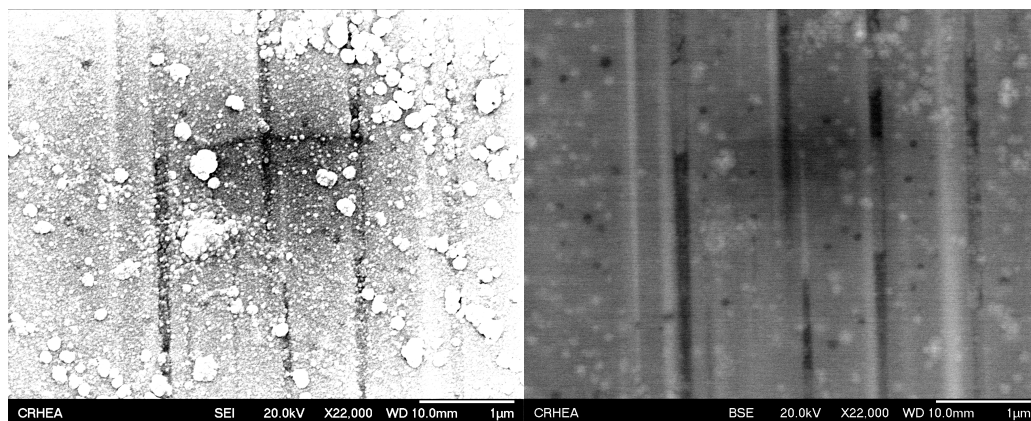


FIGURE V.7 – Image MEB en électrons secondaires d’une partie de la fibre P16 qui met en évidence des variations de reliefs en sombre (à gauche). L’image de droite est obtenue à partir des électrons rétrodiffusés. Il est possible de voir par comparaison que les particules noires de l’image acquise d’après les électrons diffusés correspond aux zones à relief négatif sur l’image par électrons secondaires.

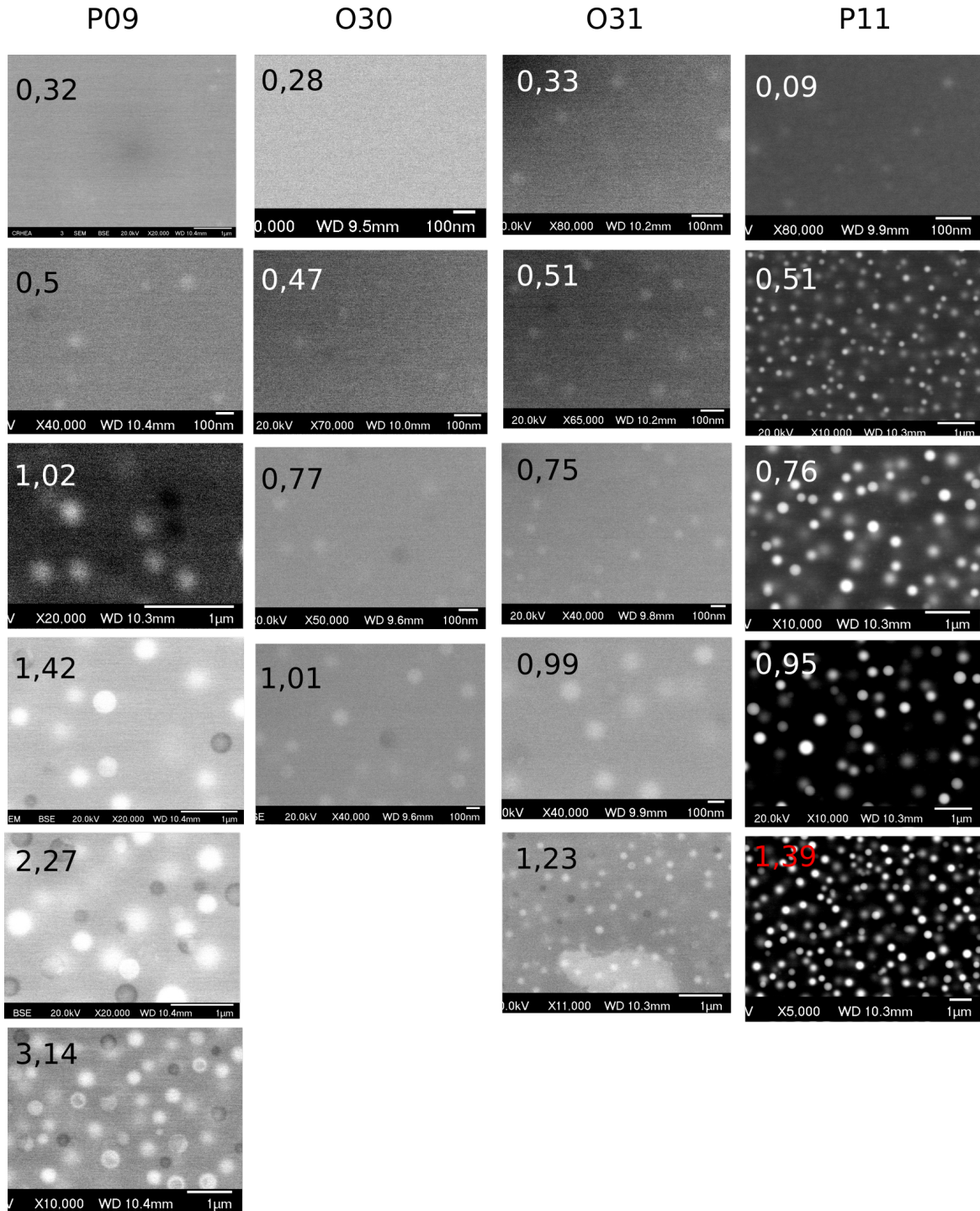


FIGURE V.8 – Images MEB des préformes P09, O30, O31 (codopées magnésium) et P11 (codopée lanthane) pour différentes concentrations en codopants. Les concentrations et les barres d'échelles sont exprimées pour chaque image.

ii) Artefacts du traitement d'image

Les analyses MEB et EDX permettent d'obtenir, pour différentes localisations, une image des particules et une concentration en codopant. Les images des préformes et des fibres sont ensuite traitées suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale (cf p.44). Ce traitement d'image permet de trier la grande diversité d'informations contenues dans les images afin de mettre en évidence la taille des particules. Celle-ci est obtenue par la mesure de l'aire des particules détectées. La détection est effectuée à partir d'un seuillage qui discrimine l'appartenance d'un pixel aux particules ou à la matrice en fonction des niveaux de gris (segmentation).

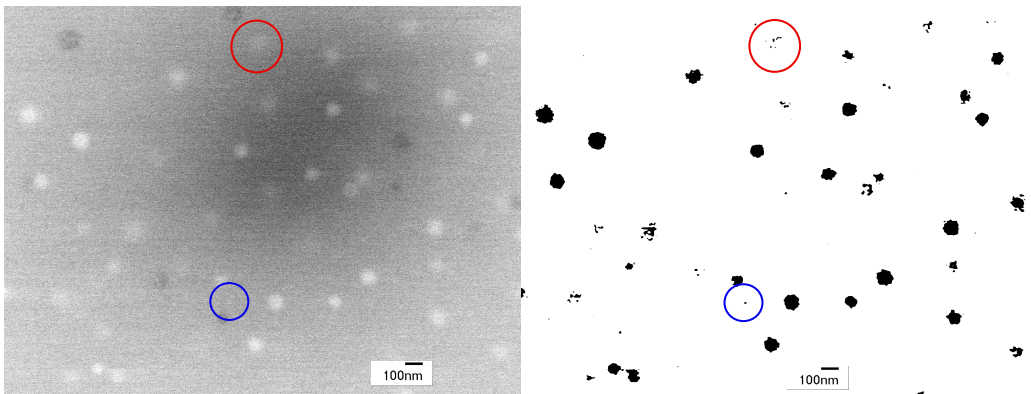


FIGURE V.9 – Image MEB avant traitement (à gauche) et particules détectées après traitement d'image (à droite). Le cas d'une particule détectée comme plusieurs particules est indiqué par un cercle rouge. De même, le cas d'une particule *a priori* non existante sur l'image MEB, mais détectée, est indiqué par un cercle bleu. Les particules noires présentes sur l'image MEB correspondent à des particules qui ont été abrasées/arrachées au cours du polissage.

Le bruit de l'image peut alors affecter la détection des particules de plusieurs façons. La Figure V.9 présente le cas où le bruit peut induire la détection de particules qui *a priori* n'existent pas sur les images MEB. Ce cas est indiqué par un cercle bleu. Ces "fausses" particules détectées sont généralement de petite taille. Aussi, une particule apparente peut être détectées comme plusieurs petites particules. Ce cas est indiqué par un cercle rouge sur la Figure V.9. La Figure V.10 présente le cas où certaines particules de l'image ne sont pas détectées. Le dernier cas correspond à la détection d'une particule composée de plusieurs particules cf Figure V.11.

iii) Extraction des données quantitatives

Toutes les particules détectées par le traitement d'image sont ajustées par des ellipses. L'algorithme impose l'égalité entre l'aire des particules détectées et l'aire des ellipses ajustées. Les paramètres libres sont donc B et L.

Pour chaque image la liste des caractéristiques de toutes les particules détectées est en-

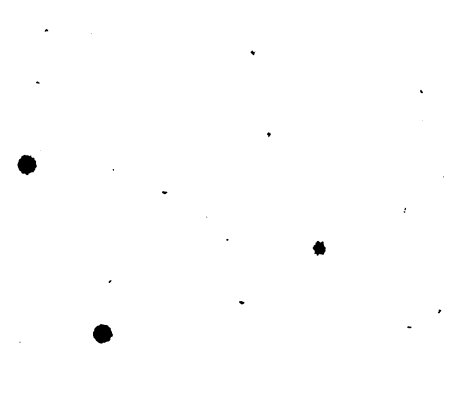
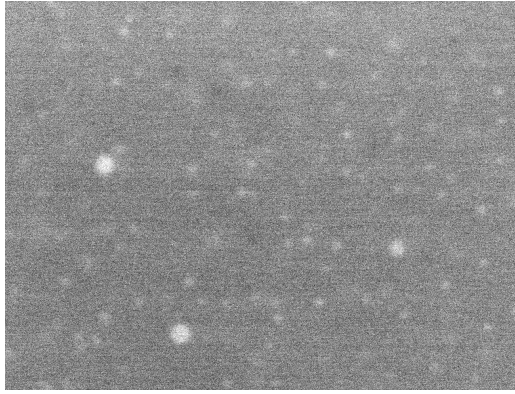


FIGURE V.10 – Image MEB avant traitement (à gauche) et particules détectées après traitement d'image (à droite). La Figure montre qu'une grande partie des particules n'est pas capturée lors de la segmentation. Les rayons des particules sont d'environ 13 et 26 nm pour l'image MEB.

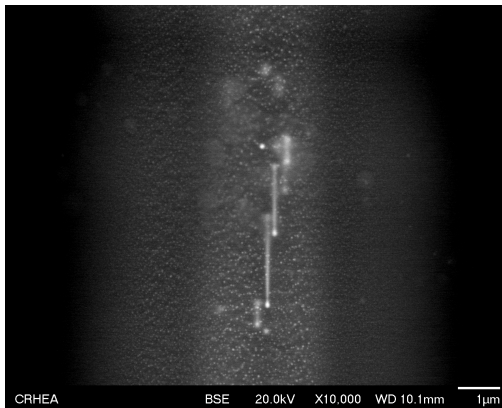


FIGURE V.11 – Image MEB avant traitement (à gauche) et particules détectées après traitement d'image (à droite). La Figure montre que plusieurs particules ont été détectées comme une seule particule après segmentation.

registrée. Les différentes caractéristiques enregistrées des particules correspondent à :

- L'aire A
- Le périmètre P
- La position du centre
- Le grand axe obtenu par ajustement par une ellipse L
- Le petit axe obtenu par ajustement par une ellipse B
- L'angle obtenu par l'ajustement par une ellipse θ
- La longueur du plus petit rectangle qui contient la particule L_{rect}
- La largeur du plus petit rectangle qui contient la particule B_{rect}

Le volume V des particules est ensuite calculé comme le volume des ellipsoïdes ajustées, $\frac{4}{3}\pi LB^2$. Par convention, le rayon de la sphère de volume équivalent sera utilisé pour discuter de la taille des particules, $R = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$.

iv) Post-traitement sur les données

Seules les particules ayant une circularité C comprise entre 0,60 et 1 sont sélectionnées dans le cas des préformes (cf équation V.2).

$$C = \frac{4\pi S}{P^2} \quad (\text{V.2})$$

Avec S la surface de la particule et P son périmètre. Ce rapport est compris entre 0 et 1 (pour un cercle parfait). Le critère de circularité permet de limiter la contribution du bruit, et notamment de discriminer une partie des agrégats de particules (1 particule détectée correspondant à plusieurs particules de l'image MEB).

Dans le cas des fibres, la circularité est problématique puisque les particules peuvent être allongées. Des filtrages supplémentaires ont été utilisés pour limiter ces contributions :

- Les particules dont le rapport L/B est supérieur à 1,4 (choisi arbitrairement) doit avoir son grand axe qui coïncide avec l'axe de fibrage (plus ou moins 5°). En effet, les particules peuvent être uniquement allongée suivant l'axe d'étirage.
- Toutes les particules doivent avoir le grand axe L obtenu par ajustement de l'ellipse compris entre $0,85 L_{rect}$ et $1,15 L_{rect}$. L'algorithme d'ajustement des particules fonctionne avec une conservation de l'aire. L'incertitude sur le volume correspond donc à 1/3 de l'incertitude sur L (sans prendre en compte l'erreur entre les images et la segmentation). Suivant cette discrimination, toute particule dont l'ajustement induit une erreur relative supérieure à 5 % n'est pas sélectionnée.
- Toute particule doit avoir une circularité supérieure à 0,8 fois la circularité de l'ellipse ajustée. Le critère de circularité est plus strict dans les fibres (0,6 pour les préformes) car il est établi par rapport à l'ellipse ajustée et l'ajustement peut lui même être une source d'erreur.

Nous rappelons ici que la méthode de préparation des échantillons de fibres induit la présence d'un angle non nul entre l'axe de la fibre et le support. Une première conséquence est que les particules observées ne sont pas nécessairement entières (en plus du cas des parties abrasées). Aussi, une partie des particules observée peut être présente sous la surface (pénétration du faisceau électronique de l'ordre du μm pour une tension d'accélération de 20 kV). Un coefficient de correction n'est pas nécessaire pour tenir compte de l'impact de l'angle en raison du faible angle (inférieur à 4° et de la perception dans le volume.

3.c) Paramètre descriptif de l'évolution de la taille

L'objectif de cette section est de présenter les paramètres utilisés pour quantifier l'évolution de la taille des particules en fonction de la concentration.

i) Bimodalité

Tout d'abord, une première observation dans le cas des préformes et des fibres est qu'il peut exister une bimodalité du rayon des particules pour le codopage au magnésium et au lanthane.

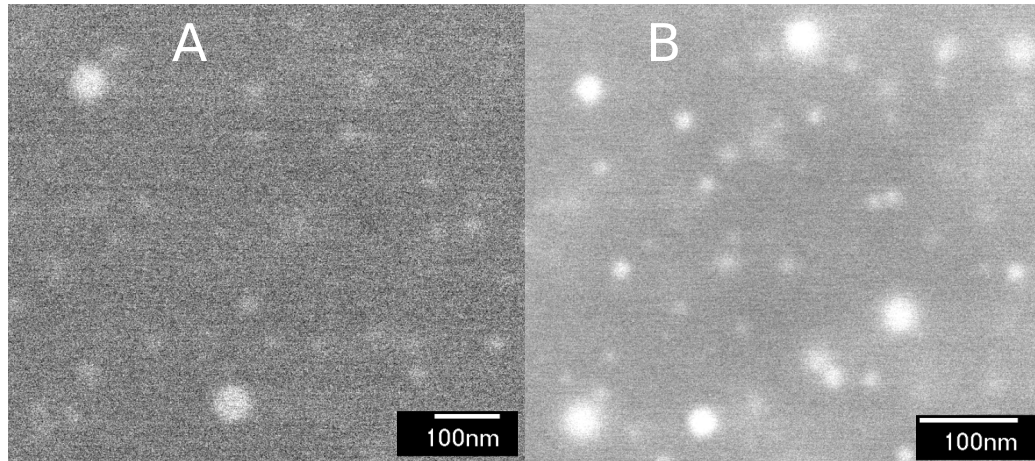


FIGURE V.12 – Images MEB des préformes P09 (A) et P11 (B). L'image A est prise à un grossissement de 80 000 et la concentration mesurée est de 0,51 at.% de magnésium. Les petites et grosses particules font environ 13 et 26 nm de rayon. L'image B est prise à un grossissement de 120 000 et la concentration mesurée est de 0,13 at.% de lanthane. Les petites et grosses particules font environ 8,5 et 16 nm de rayon.

La Figure V.12 correspond à des images MEB acquises dans la préforme P09 (A) et la préforme P11 (B). Il est possible de voir que pour les deux échantillons, il existe deux gammes de tailles pour les particules. Ces observations ont été faites sur de nombreuses images.

Dans le cas des fibres, la bimodalité de taille a aussi été observée. Les assemblages d'images présentés dans l'annexe A permettent de rendre compte de la présence de petites particules sphériques et de grosses particules qui peuvent être allongées.

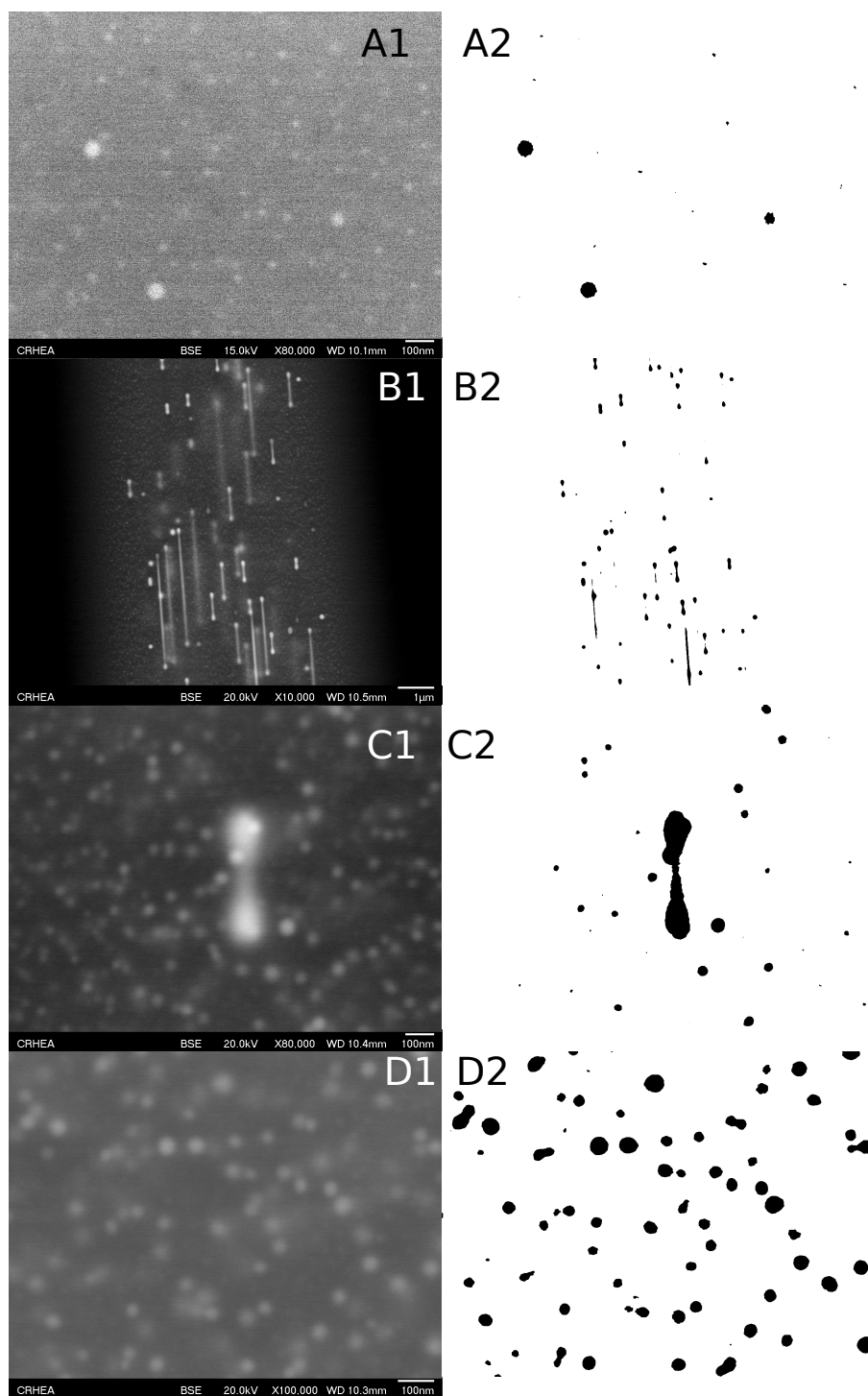


FIGURE V.13 – Image MEB acquise dans le cœur de la préforme P09 et son image segmentée (A1 et A2). Cet exemple illustre le problème de segmentation sur des images bimodales. Images MEB acquises dans le cœur de la fibre P14 (B1, C1 et D1) et leurs images segmentées (B2, C2 et D2). Les images B1 et B2 représentent le cas d'un faible grossissement afin d'obtenir une statistique sur les grosses particules. L'exemple C présente le cas d'un zoom à fort grossissement dans les fibres sur les petites particules, avec présence d'une grosse particule. D1 et D2 présentent le cas d'un zoom sur des petites particules. Les petites particules sont mieux capturées.

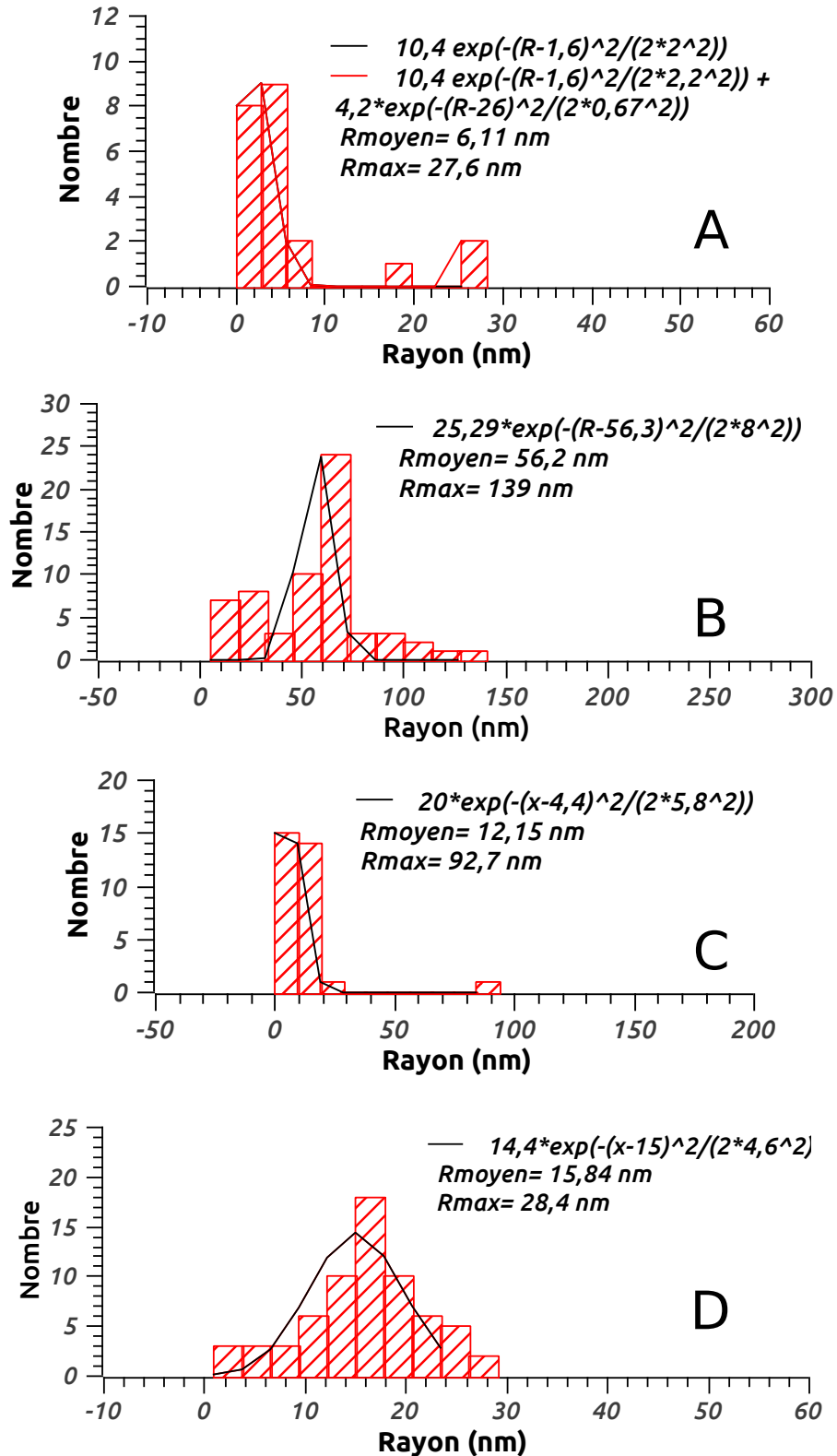


FIGURE V.14 – Histogrammes pour les images segmentées présentées sur la Figure V.13. Les histogrammes correspondent respectivement aux statistiques sur les tailles des particules des images A, B, C et D. Les expressions de l'ajustement de la distribution par une gaussienne sont présentées avec les valeurs pour l'ajustement à 2 gaussiennes lorsque l'algorithme d'ajustement "Levenberg-Marquardt Normalisé" a pu converger. Les rayons moyens et maximums des images segmentées sont indiqués.

ii) Paramètre pertinent

L'objectif de cette étude est de décrire la variation de taille des particules entre la préforme et la fibre en fonction de la concentration. Dans ce sens, il nous faut définir un paramètre qui permet de décrire la taille des particules.

Nous avons déjà présenté la bimodalité de taille dans la partie précédente. Une idée naturelle serait d'ajuster la taille des particules par 2 gaussiennes dont les centres décriraient les deux tailles moyennes. La Figure V.13-A présente une l'image MEB de la préforme P09 et la segmentation obtenue suivant le traitement d'image générique. Lors d'un traitement élaboré spécifiquement pour cette image, qui tient compte des dimensions des objets présents et du contraste local, les rayons obtenus sont de 13 et 26 nm. L'histogramme obtenu sur la taille de ces particules est présenté sur la Figure V.14-A. Un ajustement à deux gaussiennes a été effectué en proposant uniquement les deux positions initiales (minimum et maximum des tailles mesurées sur l'image). La première gaussienne représentera donc préférentiellement une distribution centrée sur les petites particules et la seconde sur les grosses particules. Un ajustement à une gaussienne est aussi effectué. Dans ce cas, l'ajustement par une gaussienne se centre sur les petites particules qui sont plus nombreuses, avec un rayon moyen de 6,11 nm. L'ajustement à deux gaussiennes permet dans ce cas de bien capturer les deux distributions de tailles obtenues sur l'image segmentée avec 6,11 nm et 27,6 nm. Dans le cas générique, les petites particules sont mal capturées lors de la segmentation (6,11 nm contre 13 nm avec un traitement spécifique). En effet, l'image B1 de la Figure V.13 correspond à une image qui constitue la reconstruction de la surface du cœur de la fibre P14 (cf Figure V.16). Il est possible de voir sur le zoom que la préforme contient des petites particules qui ne sont pas présentées sur l'histogramme (cf Figure V.14). Toutefois, ces particules ne sont pas capturées lors de la segmentation. L'ajustement à deux gaussiennes est donc limité par la segmentation.

Dans le traitement générique, la détection des particules est liée à des problématiques de contraste. Sans considérer d'éventuelles variations de composition, les petites particules possèdent un contraste plus faible qui est associé à leur plus faible volume à haut coefficient de rétrodiffusion (cf p.41). Il est donc difficile de capturer de manière satisfaisante les petites particules en présence de grosses particules. Le cas C représente le cas où un zoom est effectué de façon à augmenter la résolution sur les petites particules. Dans ce cas, l'ajustement à deux gaussiennes n'est pas bien effectué en raison de la faible contribution des grosses particules. La forte différence de taille impose un compromis entre la résolution et la quantité de particules pour obtenir une statistique représentative. De même, pour les petites particules, la forte différence de contraste impose un compromis entre la quantité de grosses et de petites particules. Nous avons donc privilégié la diversité des grossissements utilisés au cours des acquisitions afin d'obtenir des images qui comme B et D représenteront plus fidèlement les grosses et petites particules.

Les images seront aussi décrites en fonction de la position de l'unique gaussienne, du rayon moyen et du rayon maximal mesurés. Nous rappelons ici que les particules peuvent être tronquées en raison du polissage, pour les préformes, mais principalement pour les fibres. Les tailles des grosses particules dans les fibres peuvent donc être plus importantes.

3.d) Reconstruction de la surface du cœur et des champs de concentrations

Les différents assemblages d'images sont présentés ici. Un zoom sur ainsi que les champs de concentrations sont aussi présentés (lorsque calculés).

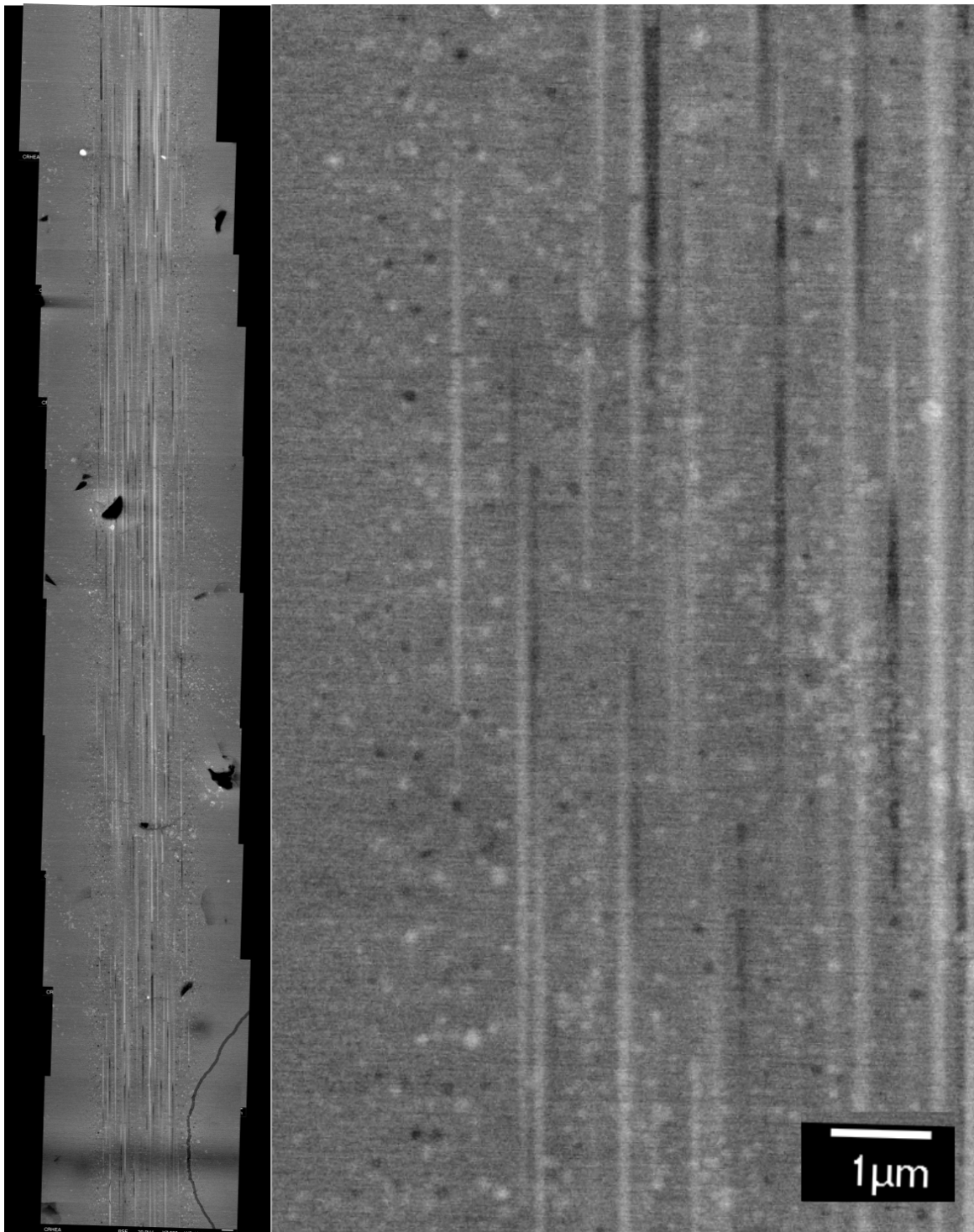


FIGURE V.15 – Reconstruction 2D du cœur de la fibre P16 (magnésium) obtenue pour un grossissement de 7000. Certaines particules de carbone sont visibles (blanc brillant). Les particules blanches allongées correspondent aux particules riches en magnésium. Des "particules" noires allongées sont visibles et correspondent à des parties arrachées des particules enrichies en magnésium.

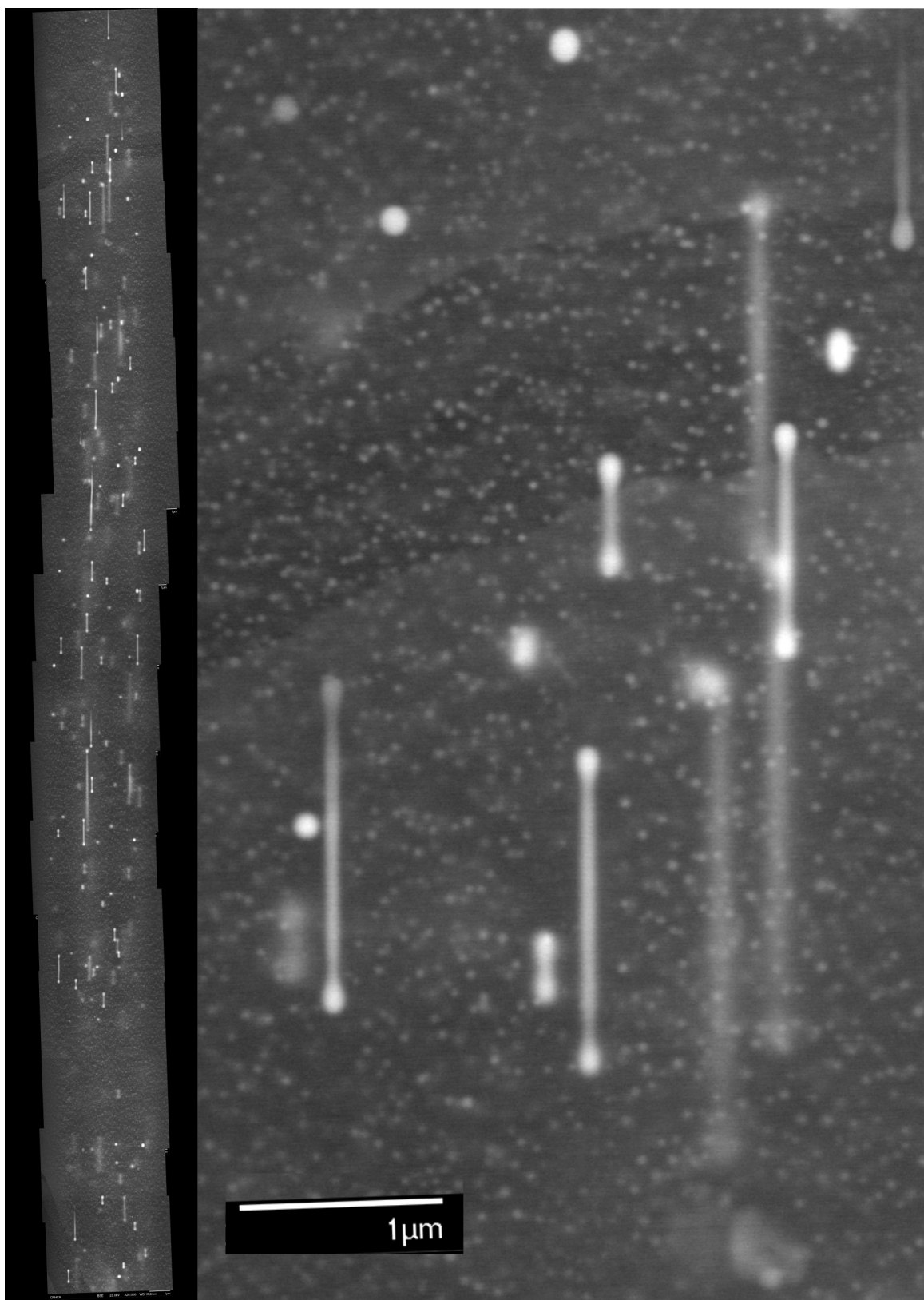


FIGURE V.16 – Reconstruction 2D du cœur de la fibre P14 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 20 000 (à gauche), et zoom sur une portion du cœur (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom.

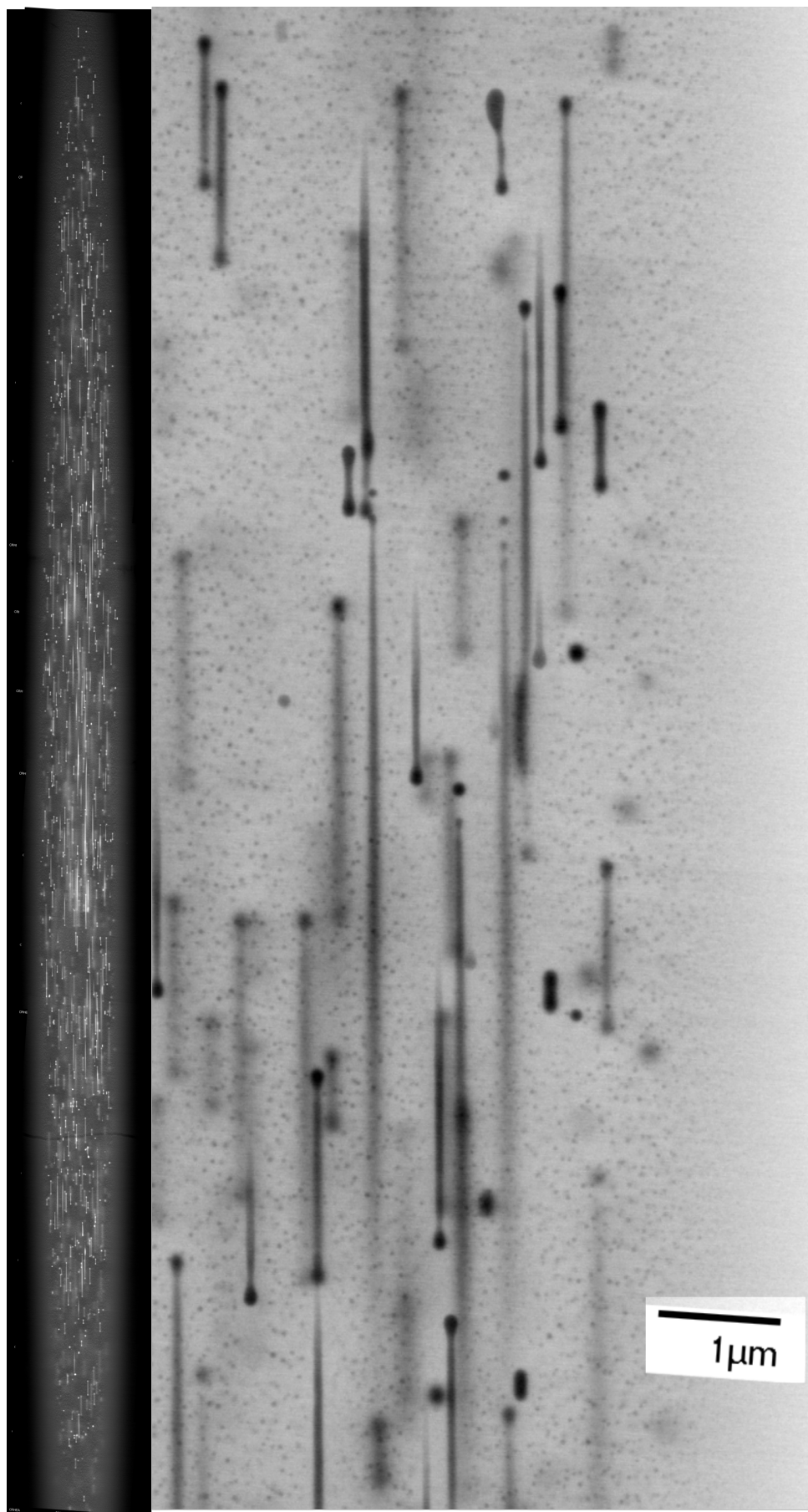


FIGURE V.17 – Reconstruction 2D du cœur de la fibre P14 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 7 000 (à gauche), et zoom sur une portion du cœur (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom.

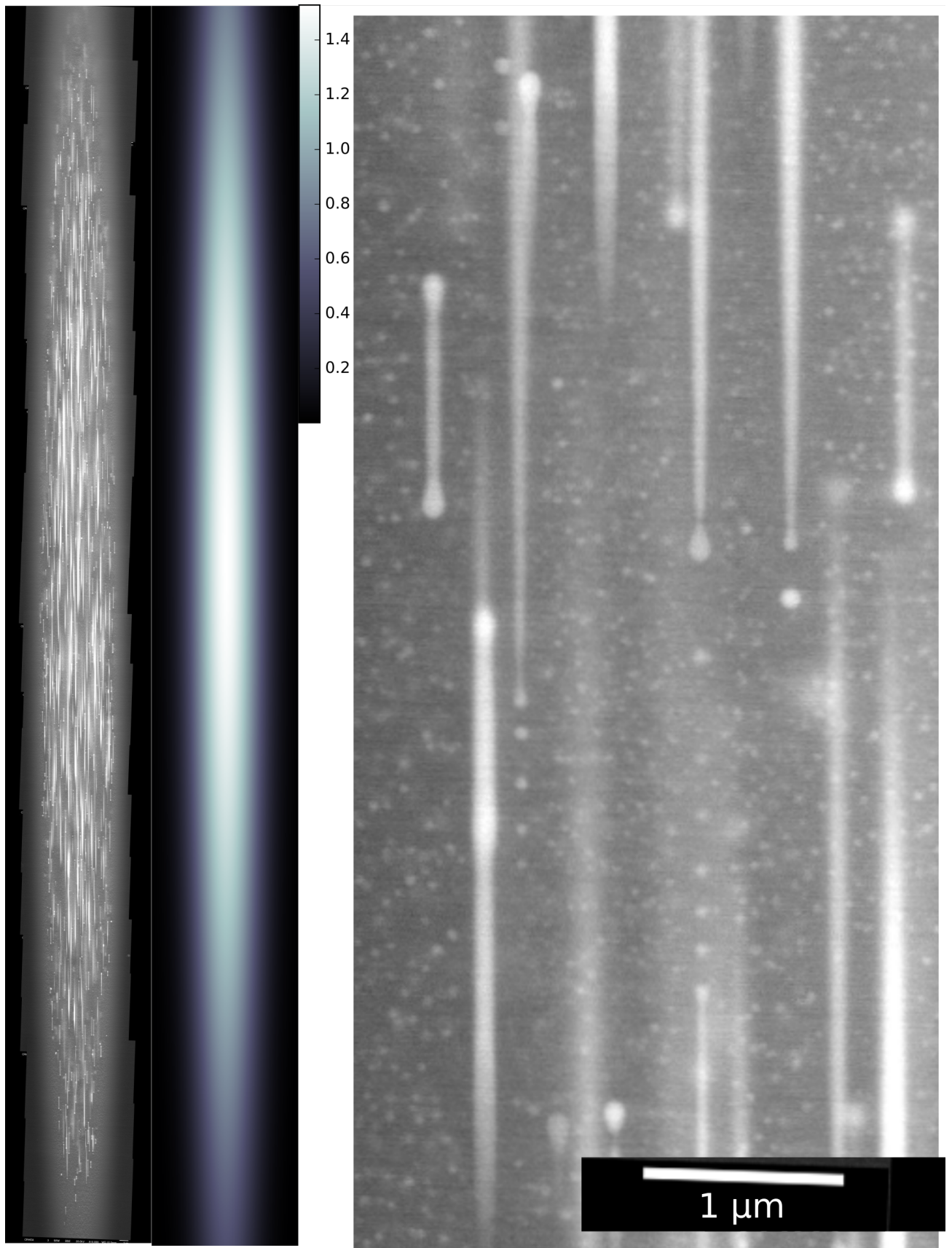


FIGURE V.18 – Reconstruction 2D du cœur de la fibre P20 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 10 000 (à gauche), et zoom sur une portion du cœur (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom. L'échantillon de fibre a été obtenu par étirage à une tension de 0,3 N et contient au centre du cœur 1,52 at.% de lanthane. Le champ de concentration a été reproduit pour cette image et est représenté.

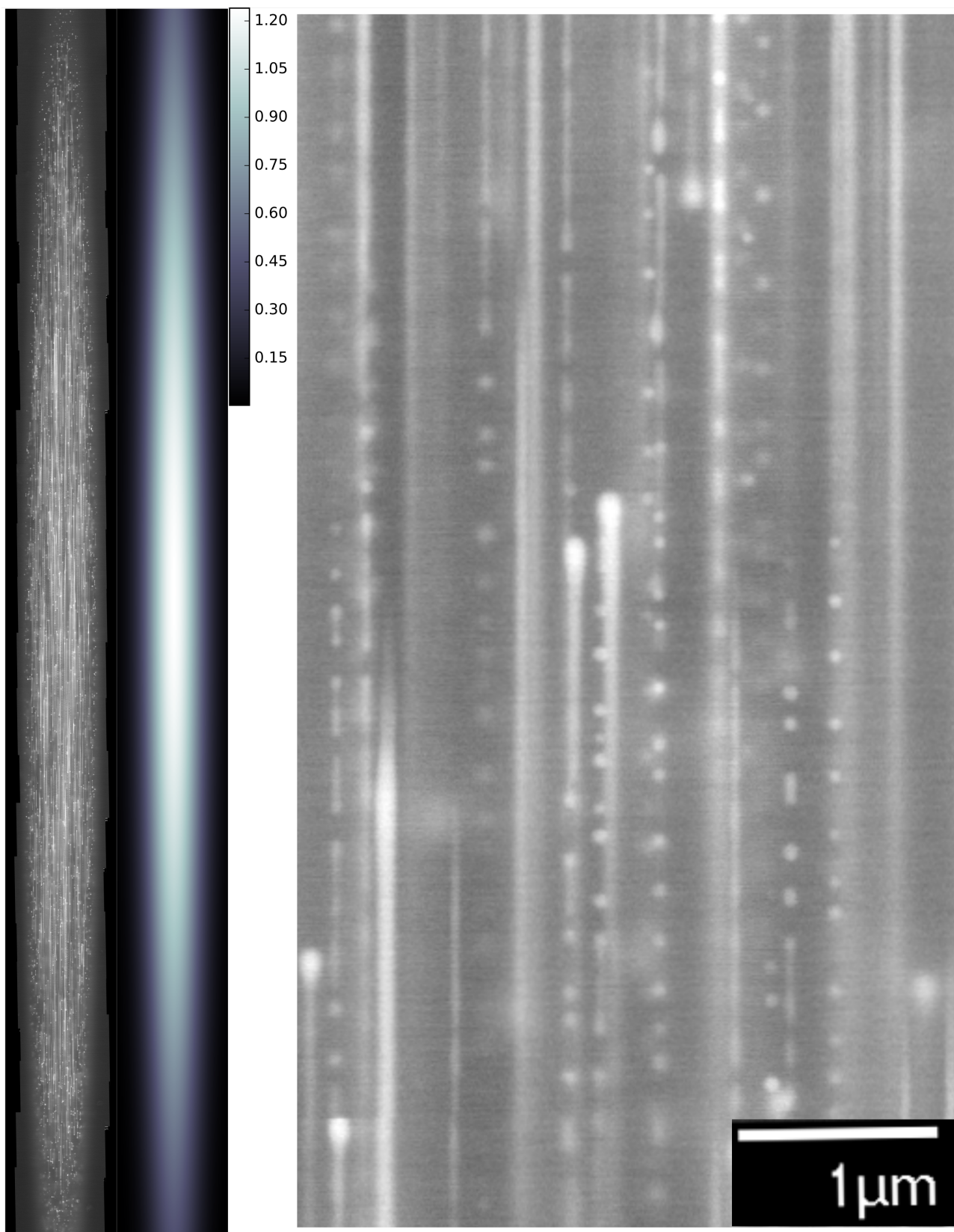


FIGURE V.19 – Reconstruction 2D du cœur de la fibre P20 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 10 000 (à gauche), et zoom sur une portion du (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom. L'échantillon de fibre a été obtenu par étirage à une tension de 1,5 N et contient au centre du cœur 1,24 at.% de lanthane. Le champ de concentration a été reproduit pour cette image et est représenté.

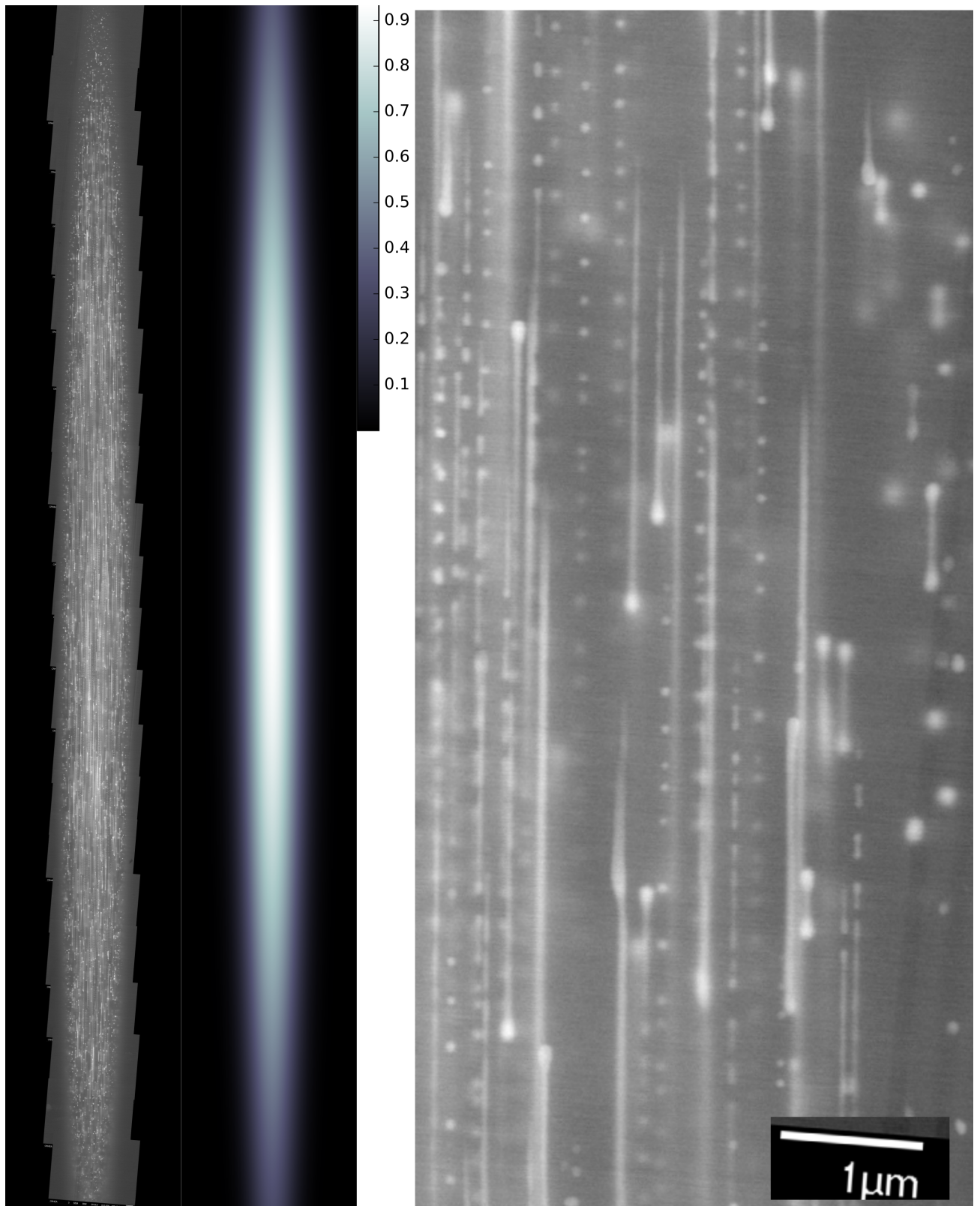


FIGURE V.20 – Reconstruction 2D du cœur de la fibre P20 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 10 000 (à gauche), et zoom sur une portion du cœur (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom. L'échantillon de fibre a été obtenu par étirage à une tension de 2 N et contient au centre du cœur 0,94 at.% de lanthane. Le champ de concentration a été reproduit pour cette image et est représenté.

4 Résultats

Les résultats de l'évolution de la taille en fonction des concentrations sont présentés ici. Pour les préformes, le codopage au lanthane et au magnésium seront discutés. Pour les fibres des discussions qualitatives seront proposées uniquement pour la fibre P20. Pour les autres fibres, les images seront discutées de manière qualitative.

4.a) Résultats sur les préformes

i) Codopage magnésium

Les Figures V.21 et V.22 montrent les positions des gaussiennes obtenues par l'ajustement des distributions de taille par deux gaussiennes sur les préformes codopées magnésium. La première gaussienne est principalement localisée autour de 10 nm de rayon pour l'ensemble des préformes, qui correspond probablement à du bruit. Aussi, pour des concentrations en magnésium supérieures à environ 0,6 at.%, des particules de plus forte taille sont détectées. Pour la seconde gaussienne, les grosses particules des trois préformes croissent en fonction de la concentration en magnésium. Il semble que O30 se comporte différemment avec une croissance du rayon moins prononcée. Pour O31 et P09, les rayons ajustés croissent globalement de 0 à 120 nm de rayon de 0,5 à 1,1 at.% en magnésium. Pour O30, la courbe est plus bruitée, et globalement, le rayon augmente de 0 à 60 nm entre 0,5 et 0,9 at.%. La première et la deuxième gaussiennes rendent compte de variations différentes (notamment pour O30).

Les Figures V.23, V.24 et V.25 montrent respectivement l'évolution du rayon moyen, du rayon maximum, et de l'ajustement à une gaussienne obtenu sur les images en fonction de la concentration locale mesurée en magnésium. Pour ces trois images, le comportement de O31 et P09 est encore similaire. De même, de faibles variations de tailles sont observées pour O30 exceptée pour l'expression de la taille maximale. Il est possible de voir que les variations du rayon maximum sont en accord avec les variations des secondes gaussiennes.

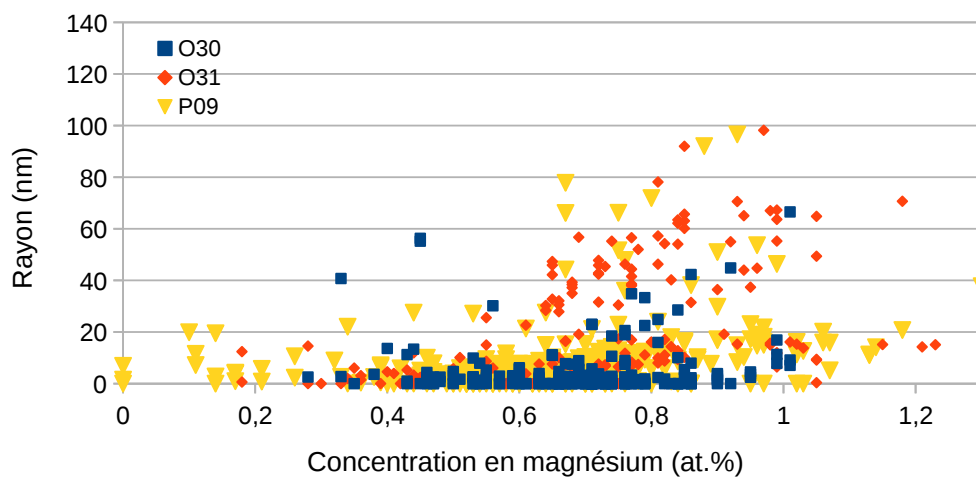


FIGURE V.21 – Position de la première gaussienne obtenue par ajustement des distributions de taille des particules sur les données traitées des 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.

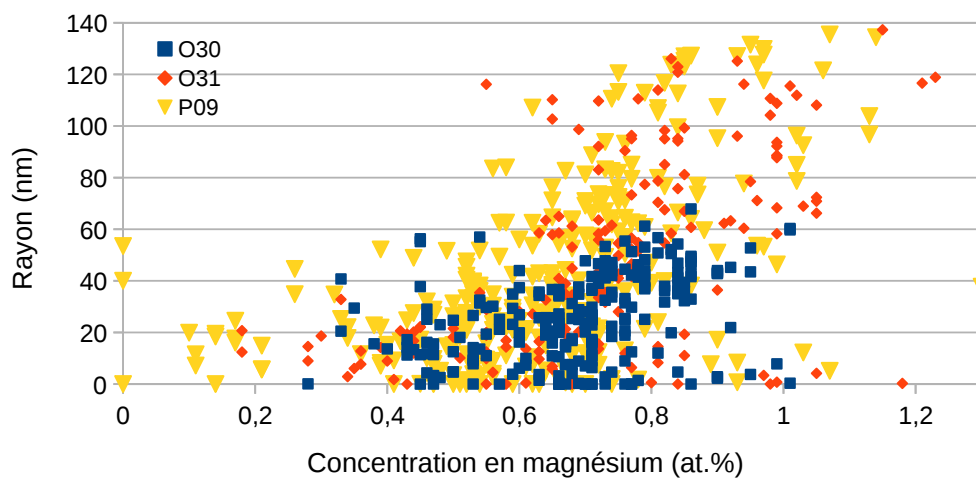


FIGURE V.22 – Position de la seconde gaussienne obtenue par ajustement des distributions de taille des particules sur les données traitées des 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.

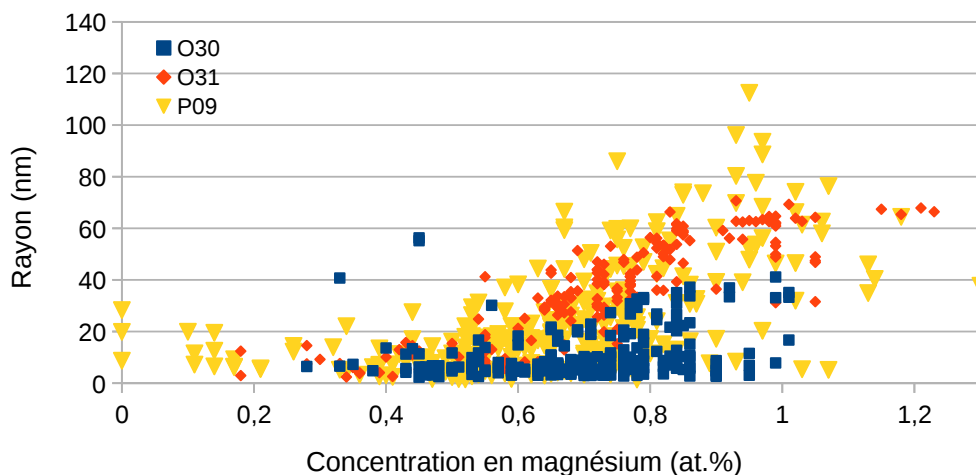


FIGURE V.23 – Taille moyenne des particules obtenues sur les données traitées des 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.

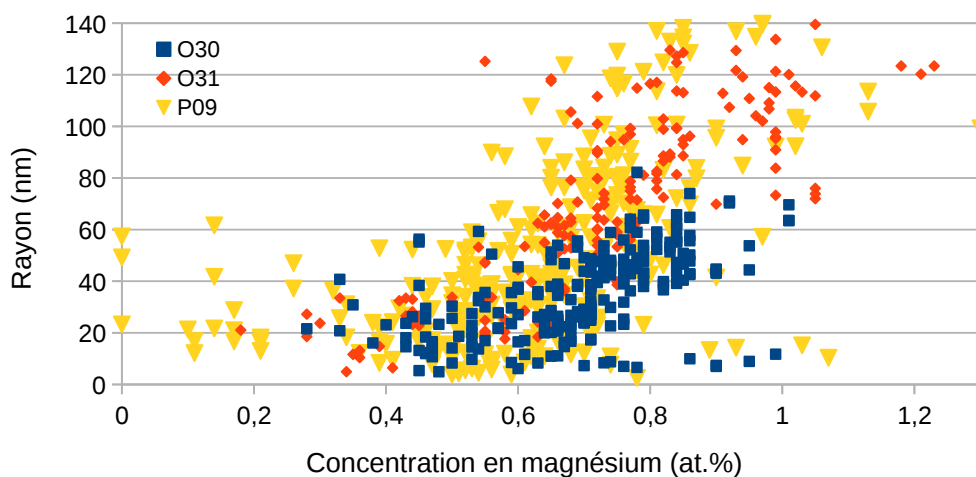


FIGURE V.24 – Taille maximale des particules détectées d'après les données traitées des 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.

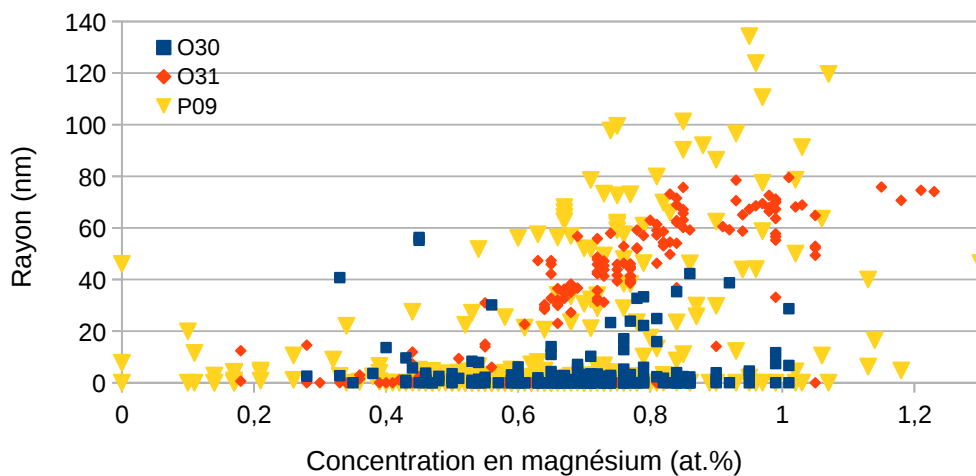


FIGURE V.25 – Position d'une unique gaussienne obtenue par ajustement des distributions de taille des particules sur les données traitées 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.

ii) Codopage au lanthane

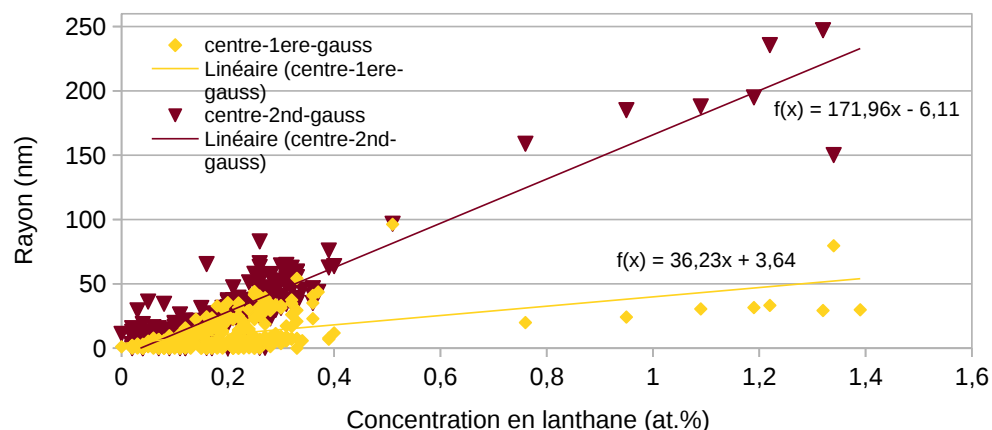


FIGURE V.26 – Positions de la première et de la seconde gaussiennes obtenues par ajustement à deux gaussiennes des distributions de taille des particules sur les données traitées de la préforme P11 codopée au lanthane.

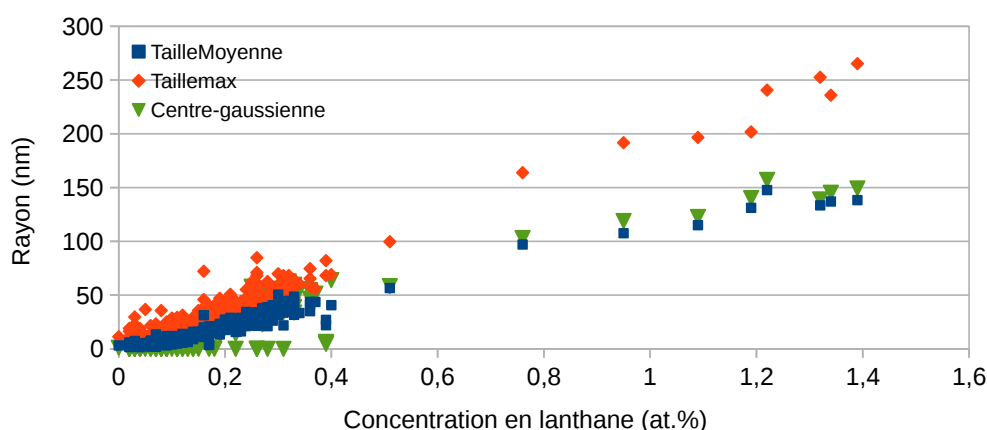


FIGURE V.27 – Position de la gaussienne obtenue par ajustement à une gaussienne des distributions de taille des particules, rayon maximum et rayon moyen obtenus sur les données traitées de la préforme P11 codopée au lanthane.

Il est possible de voir que dans le cas du lanthane, l'ajustement à deux gaussiennes donnent des résultats très distincts pour les deux gaussiennes (cf Figure V.26). La première gaussienne indique la détection de petites particules dont la taille grandit à 40 nm de rayon entre 0 et 1 at.% de lanthane. La deuxième gaussienne indique la présence de grosses particules dont le rayon croît d'environ 0 jusqu'à 250 nm entre 0 et 1,32 at.% de lanthane. La croissance semble linéaire pour les petites et les grosses particules. Les résultats ont été ajustés par des courbes linéaires dont les équations apparaissent sur la Figure V.26. La Figure V.27 montre un bon accord entre les représentations de la distribution de taille par une gaussienne et le rayon moyen. De même, la tendance linéaire est conservée pour les trois courbes.

Les résultats pour la préforme codopée lanthane, P11, montrent une tendance linéaire et

plus nette que les résultats pour les préformes codopées magnésium. Les équations des droites seront donc utilisées pour la comparaison entre les particules des préformes et des fibres.

4.b) Résultats des fibres

i) Analyse quantitative des caractéristiques des particules

Les trois échantillons de la fibre P20 fibrés à 0,3, 1,5 et 2 N possèdent respectivement des angles de 3,7, 3,11 et 3,25°.

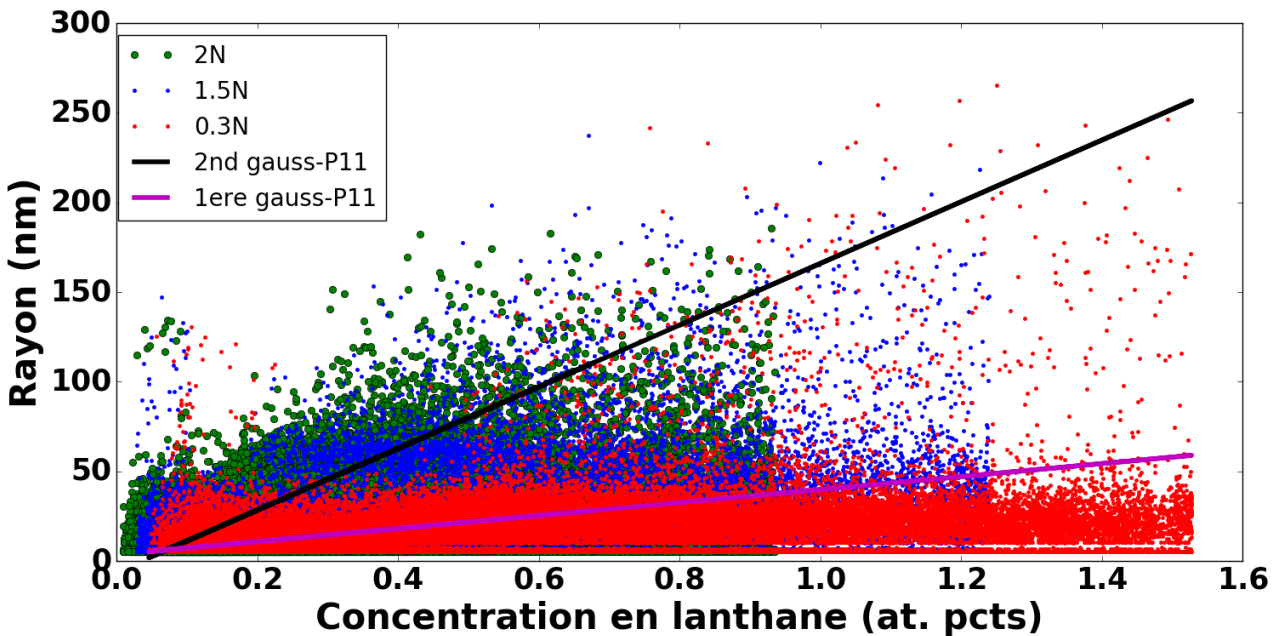


FIGURE V.28 – Rayon des particules en fonction de la concentration en lanthane pour les échantillons de la fibre P20 étirée à 0,3, 1,5 et 2 N. Les deux droites correspondent aux ajustement linéaires de la taille des particules en fonction de la concentration en lanthane sur la préforme P11. La droite noire correspond à la seconde gaussienne centrée sur les grosses particules de la préforme. La droite magenta correspond à la première gaussienne, centrée sur les petites particules.

La Figure V.28 montre la taille des particules des échantillons de fibre de P20 en fonction de la concentration calculée suivant le protocole décrit en annexe page 173. Les concentrations maximales utilisées pour les champs de concentrations sont de 1,52, 1,24 et 0,94 at.% en lanthane pour les 3 échantillons respectivement fibrés avec une tension de 0,3, 1,5 et 2 N. Les

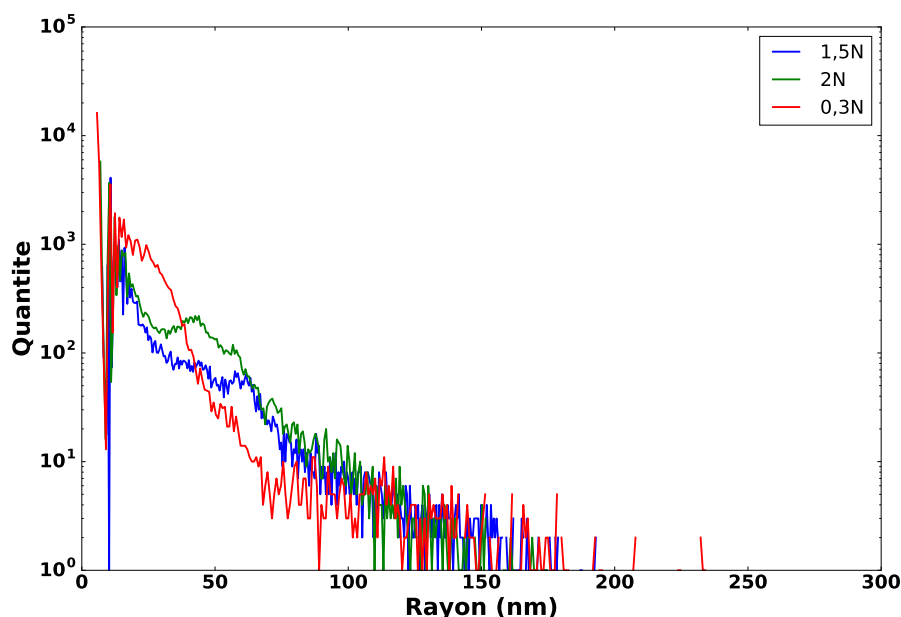


FIGURE V.29 – Histogramme de la taille des particules présentes dans les échantillons de la fibre optique P20.

tailles de particules sont polydispersées pour toutes les concentrations mesurées. Des petites particules sont détectées pour les trois assemblages d'images segmentés, mais il n'est possible de voir des "petites" particules que pour l'échantillon 0,3N (cf V.18). De plus, il semble qu'il existe un seuil de concentration à partir duquel la taille des particules croît rapidement. Ce seuil varie suivant les échantillons 0,3N, 1,5N et 2N et est respectivement d'une valeur d'environ 0,5, 0,23 et 0,18 at.% de lanthane. Pour les 3 échantillons, les résultats montrent que la taille des grosses particules peut être supérieure à la taille des "grosses" particules de la préforme P11 (même recette que pour P20) ajustée par la seconde gaussienne. Pour l'effet de la tension, il semble que pour les faibles concentrations, le seuil de croissance soit repoussé avec l'augmentation de la température. À l'inverse, pour les plus fortes concentrations, les résultats semblent indiquer que la taille des particules croît avec la température (décroît avec la tension de fibrage).

L'histogramme de la taille des particules des échantillons de la fibre P20 est présenté sur la Figure V.29. Pour les trois échantillons, la quantité de particules décroît en fonction de leurs tailles. Ces courbes présentent des maxima locaux.

ii) Analyse des rapports d'aspects

Le rapport d'aspect (paramètre de Taylor, D) des particules est décrit en fonction de leurs rayons pour les particules des échantillons de la fibre P20 (cf Figure V.30). La tendance est

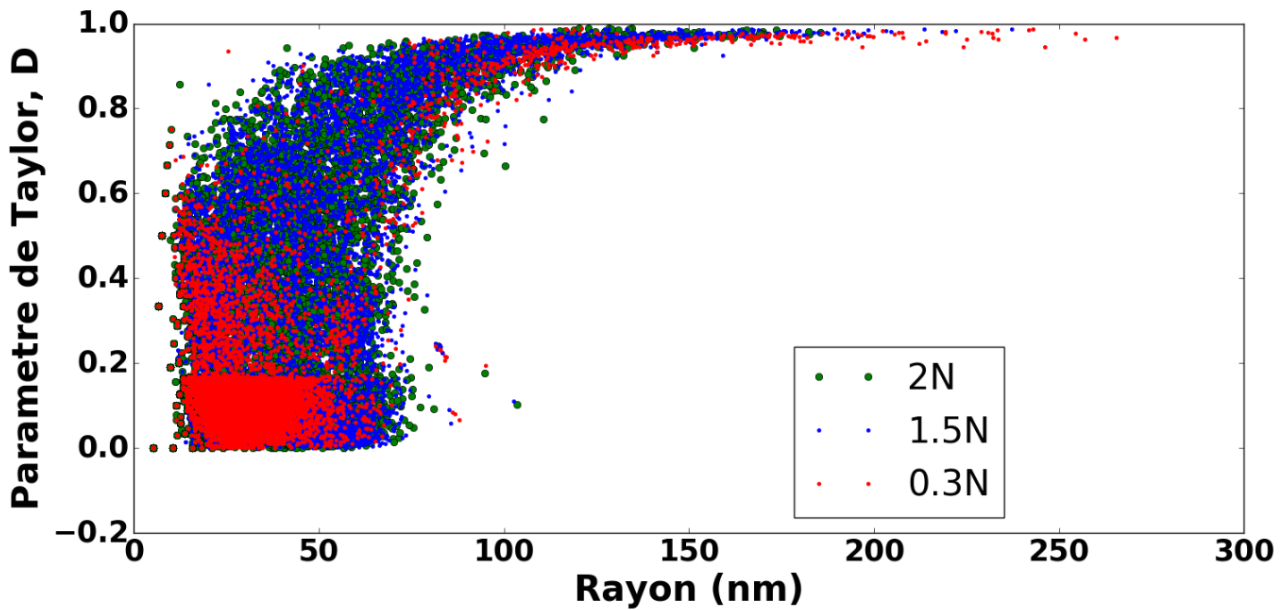


FIGURE V.30 – Rapport d'aspect des particules (D) en fonction du rayon des particules pour les échantillons de P20 fibrés à 0,3, 1,5 et 2 N.

similaire pour les trois courbes et le paramètre de Taylor, D , croît de 0 à environ 0,95 entre 0-70 et 150 nm de rayon. Les résultats indiquent que les particules de la fibre 0,3 N ont un rapport d'aspect plus faible que pour les fibres 2N et 1,5N. La différence entre les angles des fibres est faible et ne semble pas pouvoir être la cause de ces variations (les angles sont de 3,7, 3,11 et 3,25°).

5 Discussions : Effet de l'étirage sur les particules

Les propriétés des particules évoluent entre la préforme et la fibre. L'objectif de cette partie est de proposer une interprétation qui permet de rendre compte des différents résultats.

5.a) Polydispersité

Dans le cas du codopage au lanthane, la Figure V.28 montre que la bimodalité ne semble pas préservée, mais qu'il existerait un continuum de taille de particules (cf Figure V.29). Pour des concentrations identiques, il semble que les particules dans la fibre qui peuvent être plus grosses mais aussi plus petites que dans la préforme. La fragmentation des particules ne semble pas expliquer ce phénomène puisque l'échantillon 0,3N possède une forte polydispersité pour toutes les tailles bien qu'il ne présente que peu de particules fragmentées. Les faibles observations de coalescence, et la faible augmentation de taille associée ne semblent pas non

plus responsable de cette augmentation de taille. Deux particules de rayons R qui coalescent forment une particule de rayon $1,26 R$ seulement, alors que des augmentations de taille d'un facteur supérieur à 2 sont observées. De même, considérant la forme des particules, l'angle entre le support et la fibre ne semble pas suffisant pour expliquer ces observations. Une interprétation cohérente avec ces résultats est qu'il y ait du mûrissement d'Ostwald au cours de l'étirage. En effet, lors du mûrissement d'Ostwald, une partie des particules peut se dissoudre progressivement dans la matrice et entraîner l'augmentation de taille des grosses particules [104]. Cette analyse peut en effet rendre compte de la disparition de la bimodalité de taille et de l'augmentation de la taille maximale des particules.

5.b) Le cas des petites particules

Des petites particules sont visibles dans l'échantillon 0,3N de la fibre P20 (cf Figure V.18). Cette observation est cohérente avec le maximum local autour de 20-25 nm de rayon présent pour l'échantillon 0,3N (cf Figure V.29). Ces petites particules sont aussi présentes dans les échantillons de fibres étirées à la température standard de 1950 °C, si la concentration est suffisante pour former des particules (cf Figure V.16 et Figure V.17). Cependant, pour les échantillons étirés à plus forte tension de fibrage (plus basse température), 1,5N et 2N, étirés à 1790 et 1814 °C, les petites particules ne sont pas visibles.

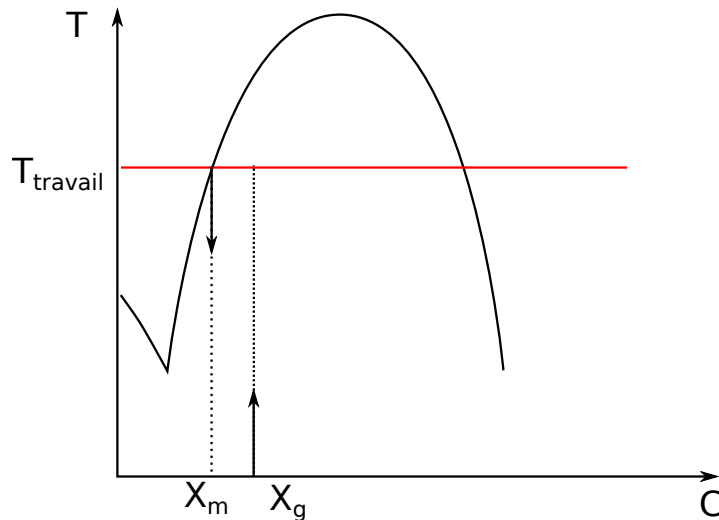


FIGURE V.31 – Représentation schématique du diagramme de phase contenant un dôme d'immiscibilité. La température de travail symbolise les températures atteintes lors de la fabrication de la préforme ou de la fibre. X_g représente la concentration en codopant de l'échantillon (Mg ou La). X_m représente la concentration en codopant de la matrice à l'équilibre à température de travail.

Nous proposons ici une interprétation basée sur le diagramme de phase. Nous proposons que cette bimodalité provient d'une différence de moment de formation. La Figure V.31 reprend le schéma du dôme d'immiscibilité. Considérons un échantillon préparé avec une concentration

globale X_g en lanthane ou magnésium par exemple. L'échantillon est chauffé au cours du procédé de fabrication à des températures maximales de 2200 °C pour le rétreint ou 1950 °C pour le fibrage. À cette température, il y a présence une démixtion du matériau en deux phases dans un arrangement binodale. À l'équilibre thermodynamique ou non, la concentration de la matrice s'approche de la concentration X_m . Lors du refroidissement, la matrice deviendrait hors équilibre thermodynamique et subirait une démixtion. Dans ce sens, puisque l'étirage se fait à plus basse température pour les échantillons 1,5 et 2N, le temps passé à température élevée serait plus faible, et la viscosité plus élevée (10^5 Pa.s à 1950°C et 10^6 Pa.s à 1800°C). Ces deux facteurs pourraient ainsi inhiber la cinétique de formation des particules, et induire la présence de particules de plus faible taille (non visibles sur les assemblages).

5.c) Le cas des grosses particules

Les échantillons présentent une différence d'évolution de la taille en fonction de la concentration.

Pour les faibles concentrations, entre 0 et 0,6 at.% de lanthane, l'échantillon 2N contient des particules plus grosses que l'échantillon 1,5N qui contient lui-même de plus grosses particules que l'échantillon 0,3N. La taille des particules semble donc décroître avec la température d'étirage (cf Figure V.28). Suivant le diagramme de phase, dans le cas de la séparation de phase binodale, la fraction volumique en phase minoritaire croît lorsque la température diminue. Nous proposons donc ici que l'augmentation de la taille aux faibles concentrations puisse être corrélée à l'augmentation de la fraction volumique à l'équilibre par la diminution de la température de travail.

Pour les plus fortes concentrations, au delà de 0,6 at.% de lanthane, une tendance inverse est observée. La taille des particules semble croître avec la température (diminution de la tension), cf Figure V.28. Nous proposons une interprétation basée sur la fragmentation. Le fait est que, en fragmentant, les particules peuvent induire, pour une concentration donnée, la diminution de la taille des grosses particules et la présence de plus petites particules. Dans ce sens, les analyses des rapports d'aspect indiquent que les échantillons 1,5N et 2N possèdent des particules plus déformées. Les assemblages d'images permettent aussi d'observer la présence d'un plus grand nombre de particules fragmentées pour ces échantillons (cf Figure V.19 et Figure V.20). Ces échantillons présentent des maxima locaux autour de 40 nm qui sont cohérents avec la présence de petites particules produites par fragmentation. De plus, le maximum local est plus prononcé pour l'échantillon 2N que pour l'échantillon 1,5N (cf Figure V.29). La fragmentation semble donc plus prononcée dans l'échantillon 2N que pour le 1,5N qui possède plus de particules fragmentées que l'échantillon 0,3N. La fragmentation peut donc contribuer à la diminution de la quantité de grosses particules pour de fortes concentrations.

5.d) Le cas du magnésium

Dans le cas du magnésium, un assemblage d'images a été réalisé pour reconstruire la surface du cœur de la fibre (cf Figure V.15). Cet échantillon présente des particules qui sont fortement allongées. Le contraste entre les particules et la matrice est plus faible que pour le lanthane, et ne permet pas une aussi bonne résolution. Malgré cela, il est possible de remarquer de petites particules. Pourtant, il n'y a pas de trace de fragmentation sur cette image alors que les particules visibles sont relativement allongées. Notre interprétation est qu'il y a une augmentation du nombre capillaire critique associée à une diminution du rapport de viscosité (par rapport au lanthane). En effet, l'assemblage d'images ne permet pas d'observer des particules en forme de "coton tige" comme pour le lanthane. Les particules allongées ont des extrémités pointues. Dans ce sens, ces extrémités pointues sont cohérentes avec un rapport de viscosité inférieur à 10^{-2} [122]. Comme le montre la Figure IV.13 (p.94), la diminution du rapport de viscosité indique une augmentation du nombre capillaire critique qui traduit une plus grande résistance à la fragmentation.

6 Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les problématiques de l'analyse de l'évolution de la taille des particules associées aux traitements thermiques de l'étirage. L'étude a été menée pour un codopage au magnésium et un codopage au lanthane. Nous avons présenté une technique de préparation des échantillons adaptée à la caractérisation des échantillons de préformes et de fibres afin de mesurer les tailles des particules pour différentes concentrations en codopants. La relation entre taille et concentration a été abordée uniquement dans les préformes pour le codopage au magnésium et pour les préformes et les fibres dans le cas du lanthane.

L'analyse dans les préformes et les fibres étirées à température standard (1950 °C) a révélé l'existence d'une distribution bimodale de la taille des particules. La description de la taille des petites particules est limitée par la segmentation des images MEB. En effet, la différence de contraste entre les petites particules et les plus grosses ainsi que leur forte différence de taille complexifient la retranscription des deux gammes de taille par le protocole. Nous avons proposé une explication de la formation de ces petites particules lors du refroidissement du matériau. Cette proposition se base sur le diagramme de phase et les traitements thermiques relatifs aux procédés de fabrication.

Pour les préformes, les mesures des tailles et des concentrations ont été effectuées à différentes positions radiales et ont été comparées en fonction des concentrations locales. Les ré-

sultats montrent qu'il existe une tendance qui indique que la concentration est un paramètre déterminant de la taille des particules. Pour le magnésium, le rapport signal sur bruit est trop faible pour déterminer une tendance claire. L'absence de fragmentation dans les fibres et les extrémités pointues des particules semblent tout de même indiquer que le rapport de viscosité est inférieur à 10^{-2} entre les particules enrichies en magnésium et la matrice. Dans le cas du codopage au lanthane, l'évolution de la taille des particules en fonction de la concentration indique une tendance linéaire.

Nos résultats suggèrent qu'il y a du mûrissement d'Ostwald qui affecte la taille des particules durant l'étirage. En effet, pour les échantillons de fibre, les mesures de taille et de concentration ont indiqué que les grosses particules peuvent être d'une plus grande taille, mais aussi plus petites que dans les préformes. De même, les histogrammes montrent que les particules sont plus polydisperses en taille que dans les préformes.

Enfin, la tension de fibrage a été augmentée par diminution de la température. Les résultats suggèrent que pour de faibles concentrations, la diminution de la température induit une augmentation de la taille des particules dans les échantillons de fibres. De même, la diminution de la température semble inhiber l'apparition des petites particules, mais favoriser celle des plus grosses particules. De même, il semble que l'augmentation de la contrainte de fibrage permette d'accentuer les cinétiques de déformation et de fragmentation des particules. La fragmentation, permet de diminuer la taille des particules dans les fibres aux fortes concentrations.

Deuxième partie

**Amélioration des propriétés
spectroscopiques des ions luminescents
par formation de nanoparticules**

Chapitre VI

Élargissement du spectre d'émission de l'erbium dans la bande Télécoms à 1,55 μm

Le travail de *D'Acapito et al.* propose que le magnésium permet d'obtenir un élargissement de la largeur d'émission [21]. Au cours de ce chapitre nous présentons les propriétés spectroscopiques de l'erbium (Er^{3+}) pour les échantillons codopés au lanthane et au magnésium. Un dopage ionique standard a été mis en oeuvre à partir de chlorures de lanthane ou de magnésium. La préparation des échantillons est discutée dans le chapitre V. La largeur du spectre d'émission et l'effet des concentrations en codopants seront discutés.

1 Largeur spectrale

La Figure VI.1 montre l'évolution du spectre d'émission normalisé par l'intensité maximale en fonction de l'échantillon analysé. Les concentrations en codopants des échantillons de fibres sont présentées sur la Figure V.4 p.112. La Figure VI.1 montre que l'augmentation de la concentration en lanthane de 0,1 à 1 at.% permet d'élargir le spectre d'émission.

De la même façon, la Figure VI.2 permet d'observer l'évolution du spectre d'émission en fonction des échantillons codopés magnésium (concentrations répertoriées p.111). Sur cette figure, l'évolution de la concentration en magnésium de 0,22 à 2,7 at.% semble avoir un effet plus faible que pour le lanthane. La Figure VI.3 présente les spectres d'émission normalisés par leurs aires de l'échantillon 17 de la fibre P14 codopée lanthane et de l'échantillon 18 de la fibre P16 codopée magnésium. Les spectres sont similaires en largeur mais la longueur d'onde

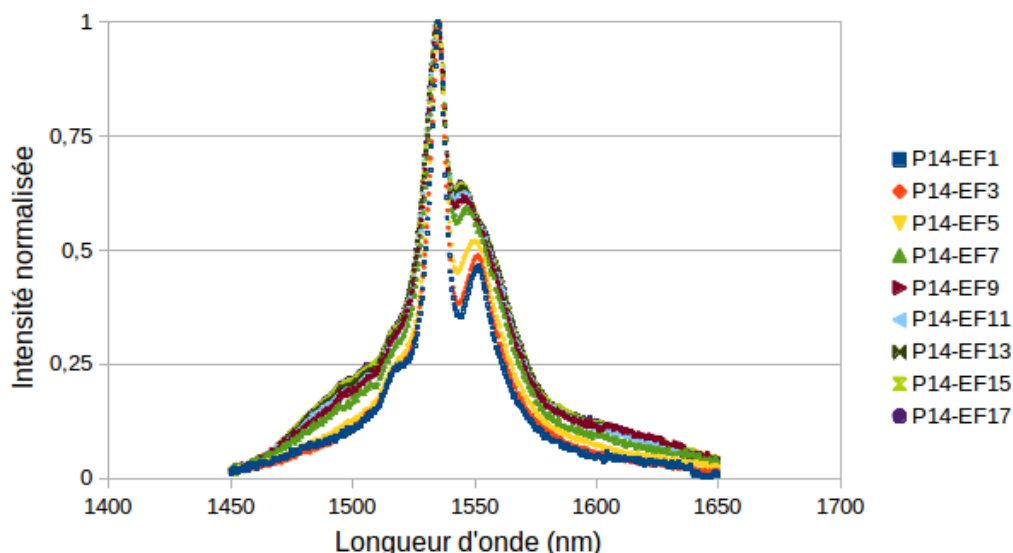


FIGURE VI.1 – Spectres d'émission de Er^{3+} à 1550 nm sous pompage à 980 nm pour les échantillons de la fibre P14 codopée au lanthane.

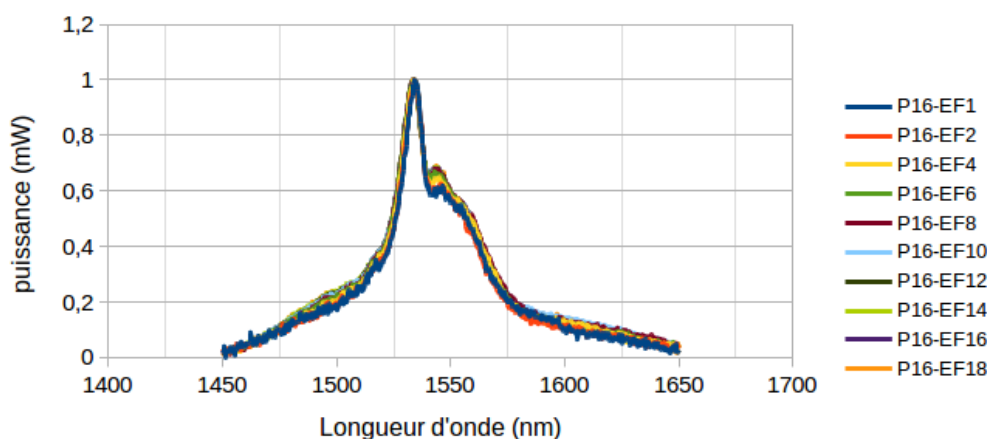


FIGURE VI.2 – Spectres d'émission de Er^{3+} à 1550 nm sous pompage à 980 nm pour les échantillons de la fibre P16 codopée au magnésium.

de l'intensité maximale est différente pour les deux échantillons. La largeur d'émission tend donc globalement vers la même largeur avec l'augmentation de la concentration en codopants.

Nous souhaitons maintenant quantifier l'évolution de la largeur du spectre d'émission. La largeur à mi-hauteur pourrait sembler être une valeur appropriée à la quantification de la largeur, ce n'est cependant pas le cas. En effet, le spectre d'émission de l'erbium est composé de deux pics principaux dont la hauteur relative peut varier. La Figure VI.1 montre qu'à faible codopage en lanthane, le pic secondaire autour de 1550 nm est situé à une intensité inférieure à la moitié de l'intensité maximale. Cependant, en augmentant la concentration en lanthane, le pic secondaire augmente au dessus des 50 % et peut alors changer de manière discontinue la largeur mesurée.

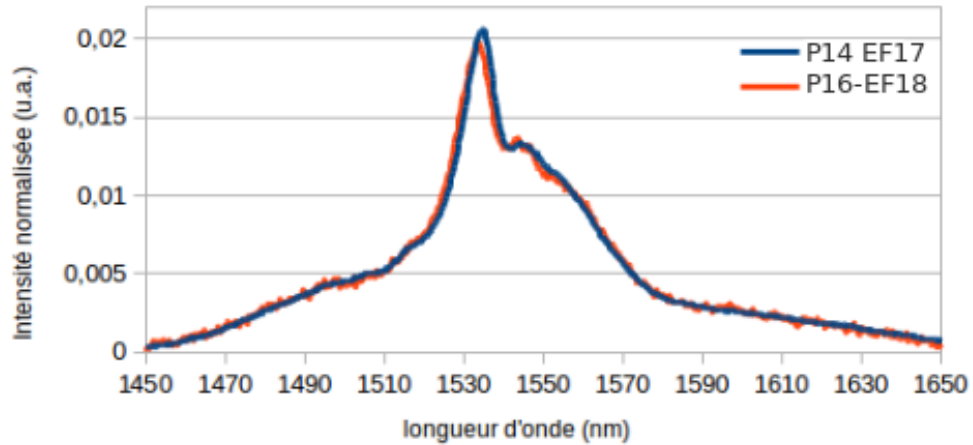


FIGURE VI.3 – Spectres d’émission de Er^{3+} à 1550 nm sous pompage à 980 nm pour les échantillons EF-17 de la fibre P14 codopée au lanthane et EF-18 de la fibre P16 codopée au magnésium. Les spectres sont normalisés par leurs aires respectives.

Nous avons donc calculé la largeur d’émission l en suivant un autre modèle qui n’est pas sensible à la variation relative de hauteur du pic secondaire à 1550 nm. L’équation VI.1 permet d’obtenir une distance caractéristique qui est reliée à la largeur du spectre d’émission. Nous avons voulu obtenir un écart type sur la distribution du spectre. Pour cela, l’intensité est normalisée par son intégrale. Il est alors possible de considérer $\frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda)d\lambda}$ comme une densité de probabilité. Le résultat obtenu correspond à l’écart-type de cette densité de probabilité et possède la dimension d’une distance.

$$l = \sqrt{\frac{\int I(\lambda)\lambda^2 d\lambda}{\int I(\lambda)d\lambda} - \left(\frac{\int I(\lambda)\lambda d\lambda}{\int I(\lambda)d\lambda}\right)^2} \quad (\text{VI.1})$$

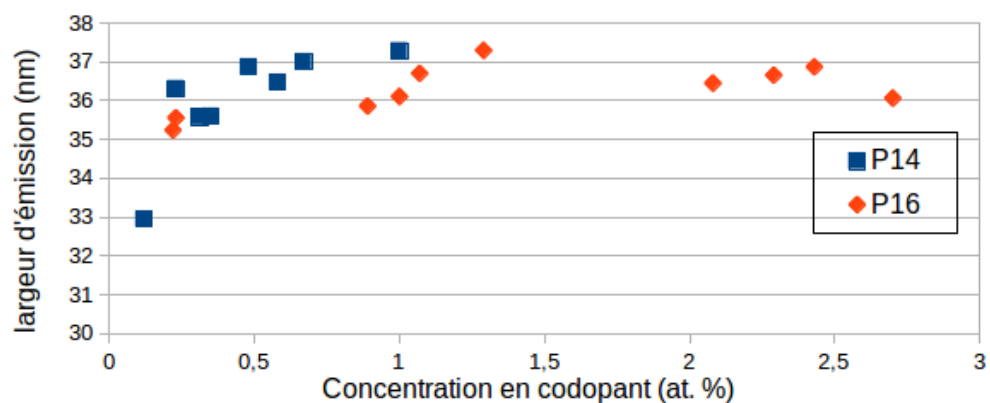


FIGURE VI.4 – Largeur spectrale de la bande d’émission de l’erbium à 1550 nm, comme définie suivant l’équation VI.1, en fonction de la concentration en codopants : magnésium (fibre P16) et lanthane (fibre P14).

La Figure VI.4 montre l’évolution de la largeur d’émission en fonction de la concentration en magnésium et lanthane (P16 et P14). Pour le magnésium, la largeur d’émission l est

relativement stable en fonction de la concentration et est comprise entre 35,5 et 37,3 nm sur la gamme de concentration analysée (0,22 et 2,8 at.% de magnésium). La largeur d'émission croît entre 33 et 37,3 nm entre 0,3 et 1 at.% de lanthane. La Figure VI.4 montre donc que la largeur du spectre d'émission augmente jusqu'à 37,3 nm et 36,5 nm avec la concentration en codopants. À titre indicatif, sans magnésium, un échantillon codopé germanium et phosphore possède une largeur l de 29,7 nm [21].

2 Pertes optiques

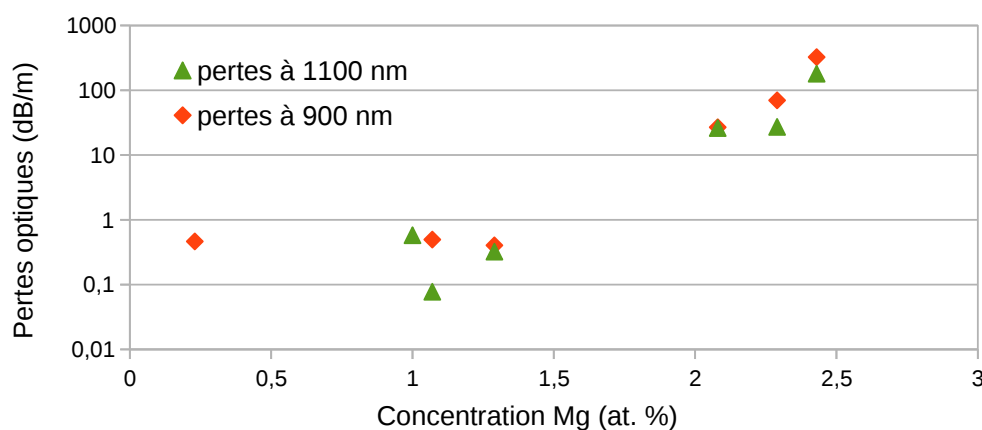


FIGURE VI.5 – Atténuation mesurée dans la fibre P16 en fonction de la concentration en magnésium.

Les pertes optiques de la fibre dopée au magnésium sont présentées en fonction de la concentration en magnésium sur la Figure VI.5. Les pertes optiques ont été mesurées à 900 et 1100 nm qui sont éloignées des bandes d'absorption de l'erbium. Les pertes sont situées autour d'une valeur plateau de $0,5 \text{ dB.m}^{-1}$ jusqu'à environ 1,3 at.% de magnésium. Le plateau est dû au bruit de la mesure. Le bruit des pertes d'atténuation provient du fait que la fibre peut être multimode aux longueurs d'onde de mesure (900 et 1100 nm, longueur d'onde de coupure minimale de 1050 nm), et des pertes à la soudure (typiquement $0,1 \text{ dB.m}^{-1}$). Les pertes augmentent ensuite jusqu'à quelques centaines de dB.m^{-1} pour des concentrations en magnésium de 2 à 2,4 at.%.

Le comportement est similaire pour la fibre P14 dopée au lanthane, avec une valeur plateau d'environ $0,6 \text{ dB.m}^{-1}$ jusqu'à environ 0,5 at.%. Il existe une rupture de comportement entre 0,5 et 0,6 at.%. Cette valeur coïncide avec l'apparition de la bimodalité de la distribution de taille trouvée pour l'échantillon fibré suivant le protocole standard (P20-0,3N, cf p136) L'atténuation augmente ensuite jusqu'à plusieurs milliers de dB.m^{-1} pour 1 at.% de lanthane (analysé sur des échantillons de taille millimétrique).

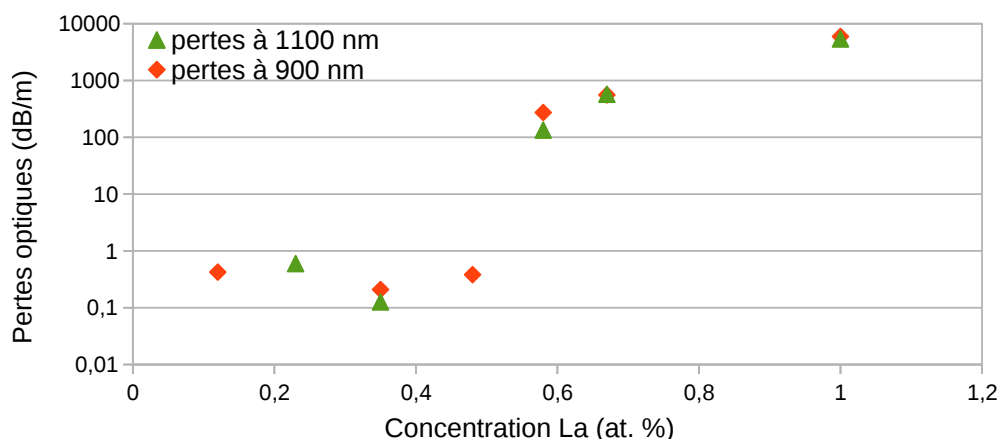


FIGURE VI.6 – Atténuation mesurée dans la fibre P14 en fonction de la concentration en lanthane.

3 Comparaisons

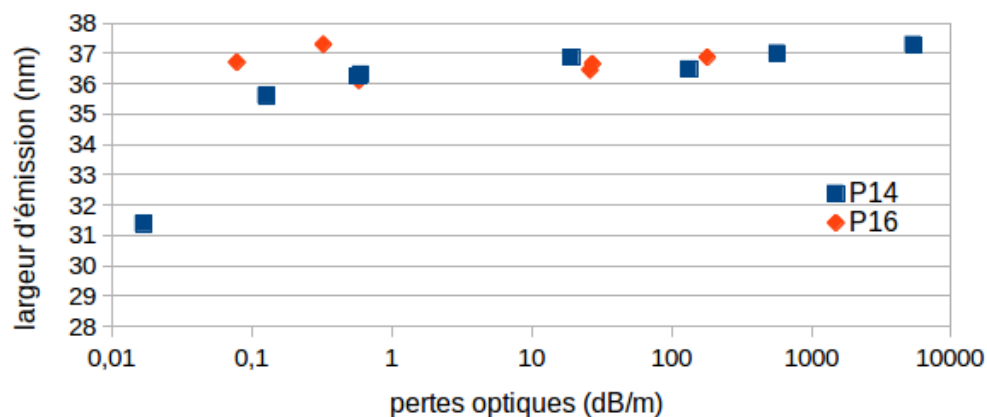


FIGURE VI.7 – Largeur spectrale de l'émission à 1550 nm de l'erbium en fonction des pertes mesurées, pour la fibre P16 dopée au magnésium et la fibre P14 dopée au lanthane.

La Figure VI.7 montre l'évolution de la largeur d'émission en fonction des pertes optiques à 1100 nm (échelle semi logarithmique). Dans le cas du lanthane, la valeur plateau de la largeur du spectre d'émission de l'erbium est atteinte au-delà de 1 dB.m^{-1} de pertes optiques. Dans le cas du magnésium, la variation est plus légère en fonction des pertes ; la largeur d'émission semble constante autour de 36,5 nm. Les valeurs plateaux sont similaires pour les deux codopages, environ 37 nm. Le codopage au magnésium offre donc un meilleur élargissement de la bande d'émission par rapport aux pertes.

4 Discussions

Le dopage des préformes MCVD par des sels de ErCl_3 ainsi que MgCl_3 et LaCl_3 a permis l'obtention de fibres dopées aux nanoparticules. Ce chapitre a permis de mettre en évidence

que le codopage au lanthane et au magnésium permettent tous deux d'améliorer la largeur du spectre d'émission de Er^{3+} dans la bande Télécoms par rapport à l'échantillon codopé phosphore (30 nm) [21]. Pour le codopage au lanthane, l'augmentation de la concentration en codopant de 0,12 et 1 at.% de lanthane a permis d'augmenter la largeur d'émission de 33 à 37 nm. Cependant, les nanoparticules induisent des pertes qui croissent avec la concentration en codopants en accord avec l'augmentation de la taille des particules avec la concentration présentée dans le chapitre V. Aussi, pour le codopage au lanthane, une rupture de pente a été observée pour une concentration similaire à celle de l'apparition de la bimodalité de taille dans les fibres. Pour le codopage au magnésium, l'élargissement est peu sensible à la concentration en codopants. Nos résultats montrent que la largeur d'émission atteint un plateau autour de 37 nm pour des pertes inférieures $0,1 \text{ dB.m}^{-1}$. Le magnésium apparaît donc comme un meilleur choix vis-à-vis du compromis entre les pertes optiques et l'élargissement du spectre d'émission de la bande télécoms.

Les résultats de l'étude de *D'Acapito, et al.* présentent une amélioration d'environ 22 nm à 48 nm pour de faibles concentrations en magnésium (suivant le modèle de largeur à mi-hauteur) et à 38 nm pour de plus fortes concentrations en magnésium [21]. Suivant notre définition, la largeur évolue de 26 à 38 nm. En effet, les fortes variations des profils d'intensité entre les spectres induisent une forte évolution des largeurs mesurées en fonction d'une normalisation par le maximum, ou par l'aire (notre définition). Pour nos échantillons, la valeur maximale de la largeur d'émission est d'environ 37 nm. Ces résultats coïncident avec les résultats obtenus par l'étude de *D'Acapito, et al.* [21]. Nous avons donc montré qu'il est possible d'obtenir un élargissement semblable pour de faibles pertes ($< 0,1 \text{ dB.m}^{-1}$). Finalement, nous proposons de retenir la définition de la largeur proposée qui est moins sensible aux variations relatives d'intensité des deux pics de l'erbium.

En perspective, il serait intéressant d'effectuer un codopage magnésium-erbium de 0 à 0,2 at.% en magnésium afin de confirmer l'évolution de la largeur d'émission dans la silice. De même, ces échantillons permettraient d'observer le lien entre l'élargissement et les propriétés matériaux aux plus faibles concentrations.

Chapitre VII

Amélioration de la durée de vie du niveau 3H_4 de Tm^{3+}

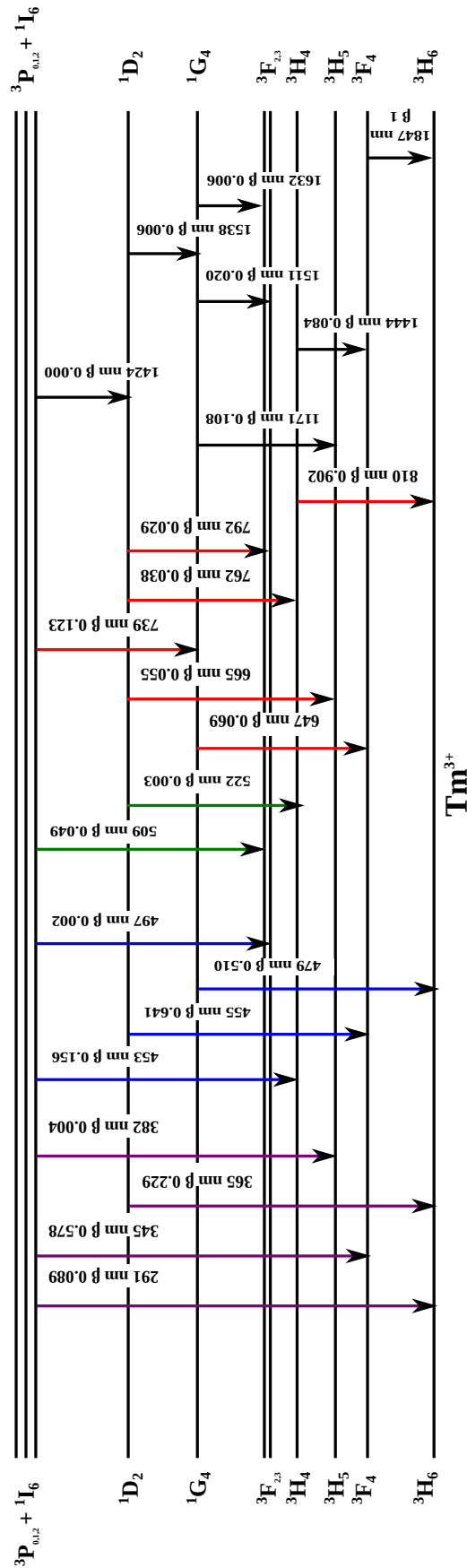


FIGURE VII.1 – Diagramme d'énergie du thulium dont les longueurs d'ondes sont présentées par plage de longueur d'onde. Les longueurs d'onde et les facteurs de branchement (β) des transitions sont indiqués [87].

Le thulium (Tm^{3+}) est un ion luminescent appartenant au groupe des lanthanides. Il est notamment utilisé pour les lasers ou amplificateurs développés à $1,9 \mu\text{m}$ [153]. Cette émission provient d'une transition entre le premier état excité, le niveau 3F_4 et le niveau fondamental, le niveau 3H_6 (cf Figure VII.1). Comme le montre la Figure VII.1, le thulium (Tm^{3+}) possède de nombreuses autres transitions optiques allant de l'UV jusqu'à l'infrarouge. L'équipe Fibre Optique (FO) du laboratoire InPhyNi s'intéresse plus particulièrement aux transitions issues du niveau 3H_4 [16, 87]. En effet, les transitions optiques du niveau 3H_4 incluent des émissions à 810 nm et $1,47 \mu\text{m}$ qui sont d'intérêt pour des applications de type lasers chirurgicaux ou amplification dans la bande S des télécoms. L'efficacité quantique des transitions vers les niveaux 3F_4 et 3H_6 est limitée à cause de la forte probabilité de désexcitations non-radiatives (transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$). Cette dernière a pour conséquence une diminution de la durée de vie de fluorescence du niveau 3H_4 .

En codopant le cœur avec de l'aluminium, l'équipe FO avait montré une augmentation de l'efficacité quantique des transitions issues du niveau 3H_4 [16]. Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'effet du codopage par des particules de $\text{LaF}_3\text{Tm}^{3+}$. Cette composition présente l'avantage d'avoir une énergie de phonon ($E_p=300 \text{ cm}^{-1}$) plus basse que celle de l'aluminium (870 cm^{-1}) [16, 88]. De plus, l'équipe de John Ballato (COMSET, US) avait rapporté une amélioration des propriétés spectroscopiques de Eu^{3+} dans une préforme de silice préparée à partir d'un codopage par des nanoparticules de $\text{LaF}_3\text{Tb,Eu}$. Une collaboration avec l'équipe du COMSET a été initiée afin d'étudier le comportement des nanoparticules de $\text{LaF}_3\text{Tm}^{3+}$ tout au long du procédé de fabrication (discuté dans le chapitre III) ainsi que leurs effets sur les propriétés de luminescence.

Ce chapitre décrit les caractérisations spectroscopiques effectuées pour les différents échantillons de fibre et de préforme. Le cas de la préforme M03, discuté dans le chapitre III (dopée par des nanoparticules de $\text{LaF}_3:0,1\%\text{Tm}$), est utilisé pour présenter les différentes techniques d'analyses spectroscopiques utilisées. Ensuite, l'effet du procédé de dopage et de la concentration en lanthane sur l'évolution des propriétés spectroscopiques du thulium (Tm^{3+}) seront discutés.

1 Mesures spectroscopiques

La préforme M03 possède 3 parties aux caractéristiques macroscopiques différentes, transparente, bleutée et blanche. La préforme a été fibrée. La partie fibrée inclut des zones des trois couleurs différentes. Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés spectroscopiques de ces échantillons de la fibre de M03. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre III, en dépit des efforts effectués pour analyser des échantillons provenant des différentes parties

de la préforme M03, tous les échantillons de fibre analysés possèdent les mêmes caractéristiques matériau.

1.a) Atténuation

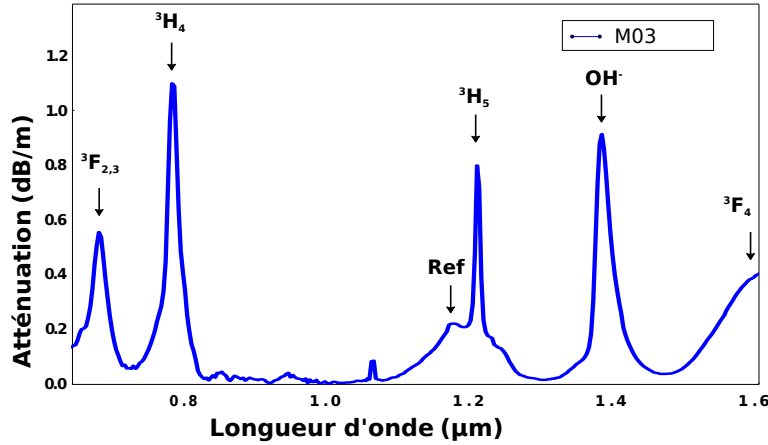


FIGURE VII.2 – Atténuation de la fibre M03.

La Figure VII.2 correspond à l'atténuation de la fibre M03, partie blanche. Les différentes absorptions sont indiquées par des flèches. La première information que l'on tire des mesures d'atténuation est la transparence de la fibre. Arbitrairement, celle-ci est mesurée comme étant le minimum d'atténuation autour de 1300 nm, éloigné des différents pics d'absorption. Les pertes sont ici inférieures à $0,03 \text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$. De par la différence d'indice de réfraction 10^{-2} dans la préforme (mesurée avec un profilomètre P101 York Technology) et la taille du cœur de la fibre ($3,9 \text{ }\mu\text{m}$, mesurée par SEM) la longueur d'onde de coupure est estimée à environ 1200 nm [35].

"Ref" (cf Figure VII.2) correspond à la longueur d'onde de référence pour mesurer les concentrations en thulium dans nos fibres par la méthode du "cut-back". En effet, l'EDX ne permet pas de mesurer les faibles concentrations en thulium de l'ordre de la dizaine de ppm atomique. Nous mesurons donc les quantités de thulium en utilisant une valeur d'atténuation de référence établie dans des fibres en silice codopées au lanthane et/ou aluminium de $55 \text{ dB/m}/1000\text{ppm}$ (nous faisons l'approximation de la même section efficace d'absorption pour toutes les compositions) [73]. La quantité de thulium mesurée est ici de 5 ppm atomique.

1.b) Présence d' OH^-

L'absorption à 1390 nm est caractéristique de la présence de radicaux hydroxyles (OH^-) dans le cœur de la fibre optique. Les analyses ne montrent pas de concentration mesurable par

absorption pour les échantillons sans codopage par nanoparticules. Ce résultat indique que ce sont les nanoparticules qui induisent la présence d' OH^- dans la fibre. Les quantités d'eau sont estimées à partir de l'absorption de référence de 65 dB/km/ppm à 1390 nm [154]. La quantité d'eau dans M03 est d'environ 14 ppm.

1.c) Durée de vie

Les mesures de durée de vie sont obtenues d'après le montage décrit dans la partie expérimentale (cf p.53). Les échantillons utilisés mesurent 1 cm de longueur. Les fibres sont pompées à 785 nm à température ambiante et la fluorescence est mesurée autour de 810 nm en contre-propagatif. L'échantillon N09 correspond à un échantillon de fibre de silice uniquement codopé avec 0,5 at.% de thulium (pas de germanium). La durée de vie de l'échantillon N09 est de 18 μs . Bien que les concentrations en thulium soient différentes, la durée de vie de l'échantillon N09 de 18 μs peut donc servir de référence pour le Tm^{3+} dans la silice. La durée de vie du niveau 3H_4 du Tm^{3+} (mesurée en 1/e) pour l'échantillon M03 est de 58 μs (cf Figure VII.3). Précédemment, le record était de 50 μs pour 8,7 % mol. de Al_2O_3 [16]. Il s'agit donc d'une durée de vie supérieure au précédent record, avec une fibre en silice transparente (pertes de fond inférieures à 0,1 dB.m $^{-1}$). Les déclinés ne sont pas monoexponentiels. Ce résultat est connu pour une matrice en verre et est associé à la grande variété de sites de la structure vitreuse (cf p.27).

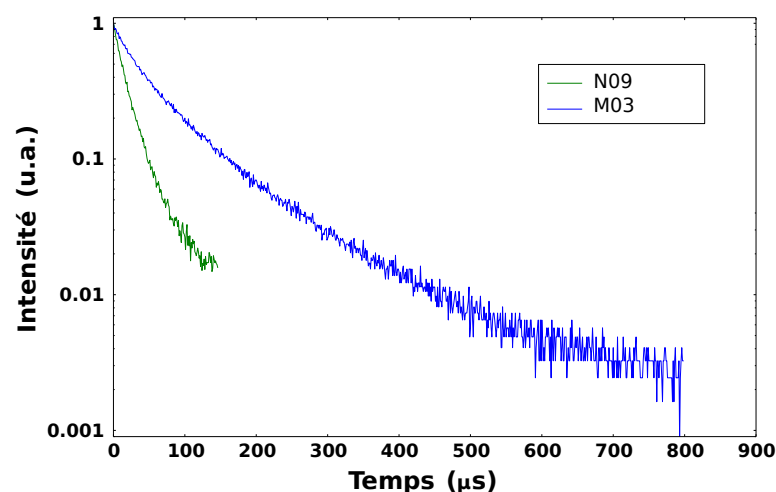


FIGURE VII.3 – Décroissance de la luminescence en fonction du temps pour la fibre M03 partie blanche.

2 Étude systématique du dopage lanthane thulium dans la silice

Différentes préformes ont été produites dans le but d'étudier l'effet de la composition sur les propriétés des fibres optiques. En effet, la durée de vie de M03 est satisfaisante, puisqu'elle constituait alors un record pour des fibres en silice. La transparence est aussi acceptable pour des applications de type amplificateur, puisque inférieure à $0,1 \text{ dB.m}^{-1}$. Toutefois, la quantité de thulium est assez faible, de l'ordre de 5 ppm atomique. Nous avons donc cherché à obtenir des propriétés spectroscopiques améliorées, tout en augmentant la quantité de thulium dans le cœur de la fibre. Deux stratégies ont été utilisées, l'augmentation de la quantité de nanoparticule déposées dans le cœur de la fibre, et l'augmentation de la concentration en thulium dans les particules de LaF_3 .

2.a) Échantillons de préformes et observations macroscopiques

Préforme	Type de dopage	Codopant	Concentration en solution en mol.L^{-1} (nbre d'injections de solution)	Fissures	Aspect coeur
M03	évap.	$LaF_3 0,1\%Tm^{3+}$	0,088 (3)	Non	blanc-transparent
M17	évap.	$LaF_3 0,1\%Tm^{3+}$	0,53 (3)	Oui	blanc
N03	évap.	$LaF_3 1\%Tm^{3+}$	0,088 (3)	Oui	blanc-transparent
N06	évap.	$LaF_3 1\%Tm^{3+}$	0,0265 (1)	Non	blanc-transparent
N17	évap.	$LaF_3 1\%Tm^{3+}$	0,0265 (1)	Non	blanc-transparent
M14	solution	$TmCl_3-LaCl_3$	0,0003-0,03	Non	transparent
M20	solution	$TmCl_3-LaCl_3$	0,0003-0,03	Non	transparent
N25	solution	$TmCl_3-LaCl_3$	0,0015-0,15	Non	transparent
N09	solution	$TmCl_3$	0,08	Non	transparent

TABLE VII.1 – Table des recettes de fabrication des préformes. Deux types de particules de LaF_3 ont été utilisées contenant 0,1 et 1 at.% en thulium (par rapport à la quantité de lanthane). 1 ou 3 injections de 5 mL de solution ont été utilisées pour le dopage évaporatif. Certains échantillons présentaient des fissures, et pas nécessairement sur la totalité de la préforme. Lorsque "blanc" ou "transparent" sont répertoriés, toute la préforme avait un coeur de cette caractéristique. Pour le cas "blanc-transparent" une succession longitudinale aperiodique des deux caractéristiques était généralement observée (cf p.63).

La Table VII.1 décrit les paramètres de fabrication qui évoluent entre les différentes pré-

formes. Tous les autres paramètres de la fabrication sont identiques (température de dépôt du poreux, de densification...). Certaines préformes ont été élaborées par dopage en évaporatif, en faisant varier les quantités de nanoparticules déposées ainsi que leur teneur en Tm^{3+} . Des préformes ont aussi été élaborées par dopage en solution ionique ($LaCl_3$ et $TmCl_3$) afin de vérifier l'effet de la méthode de dopage.

Les préformes élaborées par dopage évaporatif présentent un problème de reproductibilité. En effet, si l'on compare N03 et M03, la seule différence vis-à-vis de la recette correspond au dopage en thulium (0,1 et 1 at.%). Pourtant, les deux préformes possèdent des caractéristiques macroscopiques très différentes avec notamment une préforme toute blanche et fissurée dans le cas de N03. Les mesures EDX ont aussi confirmé qu'il y a une différence notable de composition entre les deux préformes (cf p.71). Face à ces problématiques de reproductibilité et d'hétérogénéité longitudinale, les échantillons sont discutés en fonction des concentrations mesurées, et non pas en fonction de leur recette d'origine.

2.b) Caractérisation des échantillons de fibre

Les différents échantillons de fibre sont référencés dans la Table VII.2. Nous rappelons ici que les différents échantillons peuvent provenir d'une même préforme et posséder différentes concentrations en thulium, et différentes caractéristiques.

La durée de vie mesurée dans les fibres a été obtenue pour des échantillons courts (de l'ordre du cm). Les atténuations sont typiquement mesurées sur une distance de 1 m pour les échantillons possédant des pertes inférieures à 1 dB.m^{-1} . Lorsque les échantillons sont moins transparents, les longueurs d'échantillon peuvent devenir millimétriques. Les concentrations en thulium et en lanthane sont obtenues par atténuation et mesures EDX/EPMA lorsque les mesures le permettent.

Une des principales problématiques des échantillons produits est de mesurer les concentrations en thulium et lanthane (concerne les préformes blanches par dopage évaporatif comme M17). Deux types d'échantillon complexifient la mesure de ces concentrations. Le premier cas concerne les échantillons fortement diffusants. Lorsque les pertes optiques sont élevées, elles peuvent être supérieures à l'absorption du thulium (cas de M17). Dans ce cas là, il n'est pas possible de mesurer la concentration en thulium à partir de son absorption. La deuxième situation concerne le cas où les concentrations en lanthane et en thulium sont très faibles. La réponse du lanthane est inférieure à la limite de détection de l'EDX. Pour ces deux cas, nous avons décidé d'utiliser le fait que le ratio en thulium/lanthane est connu dans les particules de LaF_3 . La concentration en thulium est alors déterminée comme 0,1 ou 1 at.% de la concentration en lanthane, en fonction des particules utilisées pour la fabrication des échantillons

Échantillon	[Tm] (ppm at.)	[La] (ppm at.)	Pertes à 1300 nm (dB.m ⁻¹)	Durée de vie (μ s)	[Ge] (at. %)
M03-Tm0,1	5	3000	0,02	58	2
M17-Tm0,1	312,5*	20000	2250	70	0,8
N09	5000	0	N.A.	18	0
M14	2,5	1000	0,01	29	1.1
M20	26	1200	0,01	24	1.2
N25	22	3300	0,9	64	N.A.
N17	40	2560*	0,05	46	N.A.
N06-S1-Tm1	80*	5100	275	41	1.1
N06-S2-Tm1	95*	6100	250	51	1.2
N06-S3-Tm1	5	500	0,03	23	2
N06-S4-Tm1	11	1100	0,05	25	2
N06-S5-Tm1	24	1500	0,15	31	N.A.
N06-S6-Tm1	20	2200	0,01	32	2
N06-S7-Tm1	34	1700	0,03	36	1.9
N06-S8-Tm1	38	2400	0,03	34	0.7
N06-S9-Tm1	2	128*	0,02	24	N.A.
N06-S10-Tm1	33	2112*	0,06	33	N.A.
N06-S11-Tm1	192*	12300	N.A.	46	0

TABLE VII.2 – Table des échantillons de fibre contenant les données analysées. "N.A." correspond à des valeurs non analysées. Pour les mesures de composition, les valeurs EPMA sont affichées lorsqu'elles ont été effectuées (M17, N06-S2 et N06-S8). Le symbole * indique les valeurs calculées d'après le ratio thulium/lanthane des particules. Les autres mesures de compositions sont obtenues en EDX. Les mesures de durée de vie et d'atténuation sont décrites dans la section 1 de ce chapitre.

(mesures avec un symbole *).

2.c) Effet des dopages sur les propriétés spectroscopiques

i) Les pertes optiques

Les pertes optiques présentées ici (Figure VII.4) ont été mesurées pour plusieurs concentrations en lanthane (Table VII.2). Le graphique est en échelle log-log de façon à mieux visualiser les mesures dont les valeurs s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur. Les pertes optiques à 1300 nm restent relativement stables de 800 à 3000 ppm at. de La. Il est intéressant de préciser que toutes les fibres optiques analysées contenant moins d'environ 3000 ppm at. de lanthane ne présentent pas de nanoparticules visibles (pour l'étude sur le thulium). La valeur plateau est d'environ 0,05 dB.m⁻¹. Nous interprétons ce plateau comme une limite basse pour la mesure d'atténuation de nos échantillons de 1 m sur notre dispositif (pertes à la soudure,

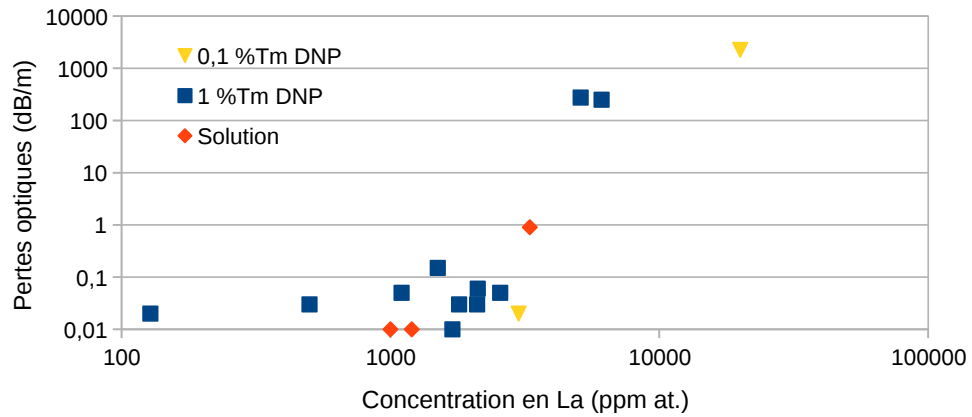


FIGURE VII.4 – Pertes optiques des fibres à 1390 nm. Les symboles noirs représentent les différentes méthodes de dopages utilisées, particules de LaF_3 dopées à 0,1 et 1 % de lanthane (triangles jaunes et carrés bleus), et dopage en solution (losange rouge). La courbe verte représente une fonction arbitraire qui correspond à une constante multipliée par la concentration en lanthane à la puissance 6.

couplage de la lumière, détecteurs). Les pertes optiques augmentent de $0,1 \text{ dB.m}^{-1}$ à 3000 dB.m^{-1} pour 3000 à 20000 ppm at. de lanthane. Au dessus de 3000 ppm , les pertes optiques sont principalement dues à de la diffusion de lumière par les nanoparticules. Il ne semble pas y avoir de différence de comportement entre les échantillons obtenus par dopage en solution ou dopage en évaporatif.

ii) Évolution de la durée de vie

De manière générale, les déclins de fluorescence du niveau 3H_4 du Tm^{3+} dans un verre sont peu discutés dans la littérature. En effet, la structure vitreuse induit des déclins non exponentiels qui sont plus difficiles à interpréter (cf p.27). Dans notre cas, en plus de ce phénomène, se rajoutent des problématiques de nanoparticules (effet de la taille des particules, distance à l'interface, cf p.38), et des problématiques d'échanges d'énergie connues dans le cas du thulium (cf p.153). La forme des déclins n'est donc pas discutée. Les discussions se baseront sur les temps pour lesquels la luminescence atteint la valeur $I(0)/e$.

La Figure VII.5 représente l'évolution de la durée de vie en fonction de la concentration en lanthane. Les carrés représentent les fibres obtenues à partir du dopage avec des nanoparticules de 0,1 % de thulium (M17). Les triangles représentent celles élaborées à partir de nanoparticules dopées à 1 % de thulium, et les ronds correspondent aux dopages en solution, avec des taux variables de thulium/lanthane. Les triangles verts, représentent des résultats obtenus avec un codopage à l'aluminium. La concentration en aluminium est constante pour les échantillons de cette série (2 % at.).

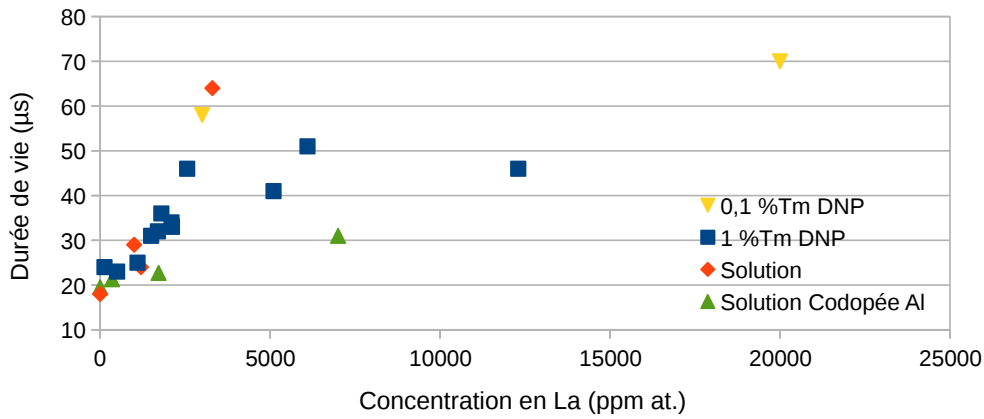


FIGURE VII.5 – Durées de vie du niveau 3H_4 mesurées dans les échantillons de fibres optiques. Les symboles noirs représentent les différentes méthodes de dopage utilisées, particules de LaF_3 dopées à 0,1 et 1 % de lanthane (triangles jaunes et carrés bleus), et dopage en solution (losange rouges). Les triangles verts correspondent à des échantillons dopés à 2 % at. d'aluminium et proviennent d'une autre étude menée au laboratoire InPhyNi [73].

La première observation est que la durée de vie augmente avec la concentration en lanthane pour toutes les séries de mesure. En dépit de la réaction du LaF_3 ($E_P=300\text{ cm}^{-1}$), l'oxyde de lanthane est aussi connu pour avoir une énergie de phonon plus faible que la silice (700 cm^{-1}) [155]. Notre interprétation, en accord avec les résultats attendus, est que le lanthane augmente la durée de vie en diminuant l'énergie de phonon de l'environnement du thulium.

Pour des concentrations de 3000 ppm, la durée de vie des échantillons $LaF_3:0,1\%Tm^{3+}$ et dopage en solution sont supérieures à la durée de vie des échantillons $LaF_3:1\%Tm^{3+}$. Notre interprétation est que les durées de vie des échantillons $LaF_3:1\%Tm^{3+}$ sont plus sensibles aux transferts d'énergie (relaxation croisée), dont l'effet augmente avec la concentration en ions luminescents (cf p.25). Il est en effet connu que la durée de vie du niveau 3H_4 est affectée par des échanges d'énergie (${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$) qui induisent une diminution de la durée de vie en fonction de la concentration [153]. Au delà de 3000 ppm, la concentration globale en thulium augmente, ce qui pourrait diminuer la durée de vie à cause des transferts d'énergie. Pourtant, il n'y a pas de diminution de la durée de vie observée. En effet, notre interprétation est que le codopage par nanoparticules de LaF_3Tm^{3+} assure un ratio Tm/La constant localement.

Les durées de vie les plus élevées sont obtenues pour N25 (dopage en solution) qui contient un ratio Tm/La de 0,67 % ainsi que pour M17 et M03 (dopage évaporatif de nanoparticules) avec un ratio de 0,1 %. La différence de durée de vie entre le dopage $LaF_3:0,1\%Tm^{3+}$ et le dopage en solution est faible. La durée de vie est tout de même supérieure dans l'échantillon élaboré par dopage solution, alors qu'il y a environ 7 fois plus de thulium. La durée de vie dans l'échantillon préparé par le dopage en solution devrait donc être inférieure à M17 ou M03 à cause des transferts d'énergie entre les ions Tm^{3+} . Toutefois, les spectres d'atténuations ont révélé la présence d'une concentration importante en radicaux OH^- vers lesquels les ions thu-

lium peuvent aussi transférer leur énergie à partir du niveau 3H_4 . Une durée de vie supérieure pourrait donc être obtenue en éliminant les radicaux OH^- .

Le plus intéressant ici est que les échantillons codopés aluminium montrent la plus faible croissance de durée de vie avec la concentration en lanthane. Le lanthane augmente en effet la durée de vie, comme l'indique la Figure VII.5. L'aluminium est aussi connu pour augmenter la durée de vie du niveau 3H_4 [16]. Toutefois, l'aluminium est aussi connu pour repousser la limite de solubilité des ions luminescents (séparation en phase) [156]. En effet, aucun des échantillons codopés à l'aluminium ne présente de particules suivant les analyses MEB, même pour la concentration de 7000 at.ppm. Le seuil d'apparition des particules est d'environ 3000 ppm pour les échantillons sans aluminium.

La durée de vie non-radiative augmente avec la concentration locale en lanthane. Lorsque la concentration augmente dans l'échantillon codopé aluminium, il y a une augmentation relativement homogène de la concentration en lanthane. Cependant, dans la région d'immiscibilité (environ 2 à 22 mol.% de La_2O_3), la formation des nanoparticules permet d'obtenir une concentration locale en lanthane plus importante que pour un matériau homogène, de l'ordre de 22 mol.% de La_2O_3 (cf p.20 et p.73). Notre interprétation est que la prévention de la formation des nanoparticules par l'aluminium diminue la concentration locale en lanthane dans l'environnement des ions thulium (par rapport au cas avec formation de nanoparticules).

3 Tests préliminaires sur les problématiques du thulium

i) Mesure de gain des échantillons à 800 nm

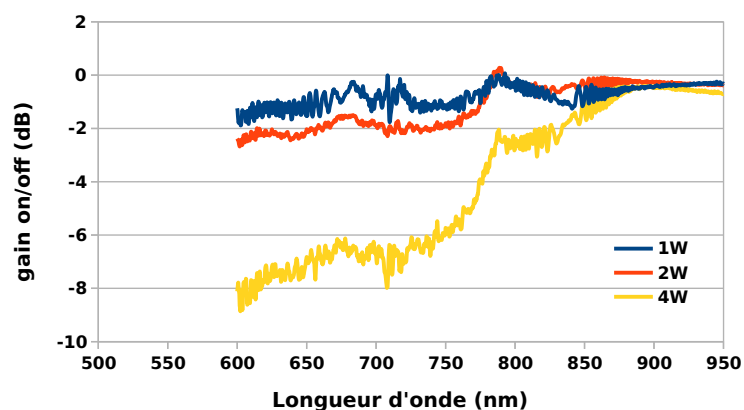


FIGURE VII.6 – Mesure de gain à 800 nm dans une fibre contenant des nanoparticules

Nous avons effectué des mesures afin de déterminer les performances amplificatrices de nos échantillons. La Figure VII.6 montre le gain on/off (cf p.55) comparé à l'atténuation de M03

(en dB/m) pour trois puissances distinctes. Il existe un gain dans un échantillon si le gain on/off est supérieur aux pertes dues à l'atténuation. Nous nous intéressons ici à la bande autour de 800 nm, c'est à dire à l'émission ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$. Il est possible d'observer que le gain on/off est négatif pour les trois puissances utilisées (donc inférieur à l'absorption du thulium). De plus, même si le gain augmente de 1 à 2 W de puissance de pompe autour de 785 nm, il diminue ensuite avec la puissance de pompe. Cet effet est connu, il s'agit du photo-noircissement du thulium, la diminution de la transparence lors du pompage du matériau par un laser à 1,07 μm (cf p.32). M03 est un de nos échantillons les plus favorables pour des mesures de gain (faible concentration en thulium, durée de vie élevée et transparence élevée). Pourtant, pour cet échantillon, les nanoparticules ne semblent pas avoir un impact significatif sur le photo-noircissement en comparaison avec le travail effectué par J.-F.Lupi *et al.* [73]. L'absence de gain pour cet échantillon montre qu'il est donc important de continuer à travailler sur ce matériau qui permet une amélioration de la durée de vie.

ii) Performances pour le niveau 3F_4

Le thulium est déjà utilisé dans des fibres optiques amplificatrices pour sa transition à 1,9 μm . Ce dispositif est basé sur l'échange d'énergie (${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$) sous pompage du 3H_4 (à 785 nm). L'augmentation de la durée de vie non radiative du 3H_4 est favorable à l'augmentation de l'efficacité de ce transfert d'énergie pour peupler le 3F_4 (puisque 1 photon de pompe peuple 2 ions dans le niveau 3F_4) [153, 157]. La durée de vie du niveau 3F_4 et le coefficient de transfert d'énergie sont donc des critères de performances pour cette problématique.

Une fibre a été élaborée dans l'objectif de tester les performances de ces fibres optiques contenant des nanoparticules, pour le laser à 1,9 μm . La fibre N28 a été élaborée par dopage de nanoparticules de TmF_3 . La fibre N28 contient environ 400 ppm (équivalent à environ 0,5 at.%) de thulium et une durée de vie de 22 μs pour le niveau 3H_4 , avec des pertes inférieures à 0,05 dB.m⁻¹. Pour la durée de vie, nous avons pu obtenir des mesures de durée de vie du 3F_4 sur un échantillon de fibre grâce à une collaboration avec P. Peterka et J. Cajzl (Institute of Photonics and Electronics ASCR, République Tchèque). Les mesures indiquent une faible durée de vie du 3F_4 , de 290 μs contre 1 ms dans les fibres actuelles utilisées dans les applications [158]. De même, l'amélioration de la durée de vie du niveau 3H_4 a un effet positif sur le gain des lasers à 1,9 μm [157]. Ces analyses préliminaires ont montré les faibles durées de vie des niveaux 3F_4 et 3H_4 pour l'échantillon analysé. Cependant, considérant les résultats sur les échanges d'énergie présentés pour les nanoparticules, il serait intéressant d'analyser des échantillons à différentes teneurs en Tm/La comme $La_{0,5}Tm_{0,5}F_3$.

4 Discussions

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les résultats concernant le dopage par du LaCl_3 et du TmCl_3 , l'effet d'un codopage avec du AlCl_3 , le dopage par des nanoparticules de $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ ainsi que les modifications spectroscopiques des ions Tm^{3+} . Le résultat majeur concerne l'amélioration de l'efficacité quantique des transitions issues du niveau 3H_4 .

Grâce aux différents procédés de dopage, nous avons observé que la durée de vie du niveau 3H_4 augmente avec la concentration en lanthane. Une durée de vie de $58 \mu\text{s}$ a ainsi été mesurée dans une fibre à faibles pertes optiques (concentration en lanthane de 0,3 at.%), avec une durée de vie record de $70 \mu\text{s}$ pour une fibre non transparente (2 at.% de lanthane). Ces résultats correspondent à une nette amélioration par rapport aux précédentes études sur le dopage avec de l'aluminium puisque la durée de vie la plus élevée était alors de $50 \mu\text{s}$ pour une concentration en aluminium d'environ 3,5 at.%. Compte tenu des études matériaux, cette amélioration est expliquée par un environnement de Tm^{3+} riche en La^{3+} . La réduction de la teneur en OH^- dans les fibres dopées aux nanoparticules reste une voie à explorer afin d'améliorer encore les propriétés de luminescence de Tm^{3+} .

Le dopage par des nanoparticules de LaF_3 a permis un contrôle du ratio Tm/La pour l'étude de l'influence des concentrations en Tm. Cette étude a mis en avant que dans ces matériaux riches en nanoparticules, l'effet des échanges d'énergie $\text{Tm}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ est notable pour une concentration globale en thulium inférieure à la centaine de ppm atomique. L'étude de l'effet du ratio Tm/La est aussi à explorer dans le but d'améliorer l'efficacité quantique des lasers à $1,9 \mu\text{m}$.

Conclusion et perspectives

La majorité des fibres optiques sont élaborées en silice. C'est en effet un matériau de choix pour ses différentes propriétés telles que la transparence ou le coût. Des fibres optiques dopées aux ions luminescents ont permis l'élaboration de différents dispositifs de type laser ou amplificateur. Aujourd'hui, l'une des voies d'amélioration de ces dispositifs de luminescence repose sur la modification du matériau. Parmi les différentes stratégies, il est possible de citer l'ajout de codopants pour fabriquer des matériaux homogènes, pour la formation de nanoparticules cristallines par traitements thermiques, mais aussi pour la formation de nanoparticules par séparation de phase. C'est sur ce dernier procédé que s'est concentré ce travail de thèse. En effet, le choix des nanoparticules provient du fait que les propriétés spectroscopiques sont déterminées par l'environnement proche des ions luminescents, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. De plus, les traitements thermiques utilisés pour la formation des cristaux peuvent fragiliser les fibres optiques. Pour ces différentes raisons, ce travail de thèse porte sur les nanoparticules dont la formation survient spontanément au cours de la fabrication des fibres optiques.

Différentes études ont déjà montré que la formation des nanoparticules permet de conférer des propriétés spectroscopiques modifiées aux fibres optiques dopées aux ions luminescents (ions de terres rares). Cependant, la présence de ces nanoparticules dans les fibres optiques induit aussi de la diffusion de lumière qui peut-être rédhibitoire pour les propriétés de guidage. Cette diffusion de lumière croît avec la taille des particules. Aussi, il a été montré que l'amélioration des propriétés spectroscopiques croît avec la taille des particules. Il existe donc pour les différentes particules un compromis entre une taille réduite pour les pertes par diffusion et suffisante pour des propriétés de luminescence améliorées. Cette technologie nécessite donc de connaître l'évolution des particules au cours de la fabrication, ainsi que leur effet sur les propriétés spectroscopiques, les deux objectifs de ce travail de thèse.

Nous avons présenté les résultats concernant le dopage par des nanoparticules de $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ et l'évolution de ces nanoparticules au cours du procédé (jusqu'à la fibre optique). Nous avons montré que ce dopage permet de former des nanoparticules dans les fibres optiques. Cependant, nous avons montré que les particules peuvent aussi réagir chimiquement avec la

matrice en silice avec notamment, l'évaporation du fluor au cours de la fabrication. La composition des nanoparticules dans les fibres n'a pu être déterminée précisément. Nous avons montré qu'il devrait s'agir d'un silicate de lanthane. Finalement, ce protocole a montré la possibilité de produire des échantillons de fibres avec des nanoparticules dont le ratio de concentration entre thulium et lanthane est contrôlé.

L'approche habituelle du contrôle de la taille des particules passe par une limitation de la concentration en codopants. Les observations effectuées durant ce travail de thèse nous ont permis d'envisager une nouvelle approche. En effet, l'étude par tomographie d'échantillons de fibres fortement dopées a permis pour la première fois l'observation de nanoparticules allongées dans la fibre. Ces particules allongées sont issues de la déformation des particules sphériques de la préforme par la contrainte appliquée au cours de l'étirage en fibre optique. Mais aussi, ces échantillons ont permis l'observation de chapelets de particules. Ces chapelets sont caractéristiques de la fragmentation des particules. L'analyse des échantillons a permis d'observer que la fragmentation produit spontanément des particules d'environ 70-80 nm de diamètre. Ces dimensions sont légèrement supérieures aux dimensions généralement désirées d'environ 50 nm de diamètre. Toutefois, la taille des particules produite par fragmentation dépend des paramètres du matériau et de la fabrication. La taille des particules produites peut donc être diminuée. Vis-à-vis des limitations des pertes par diffusion, ces observations permettent d'envisager l'utilisation de ces instabilités capillaires pour contrôler la taille des particules lors de l'étirage. Dans ce sens, il est alors nécessaire de connaître différents paramètres des particules comme leur viscosité ou tension de surface. Ces données sont des paramètres qui peuvent être obtenus par une analyse de la déformation des particules. Nous avons alors démarré une collaboration qui vise à modéliser la déformation et fragmentation des particules au cours du fibrage. La modélisation permettrait d'estimer les différentes propriétés du matériau par comparaison avec les données expérimentales. En effet, pour les fibres optiques qui contiennent des nanoparticules, le contrôle de leur taille, de leur forme, ou de leur arrangement offrent de nouvelles perspectives pour le design des propriétés optiques et spectroscopiques.

L'étude de l'évolution de particules enrichies en magnésium pendant l'étirage en fibre optique a été réalisée dans le cadre du projet ANR Nice-Dream. Des échantillons de préformes et de fibres ont été caractérisés pour observer l'évolution des nanoparticules formées par séparation de phase. Les échantillons de préformes et de fibres ont été préparés puis analysés en composition et en structure. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont été analysées par traitement d'image pour obtenir des statistiques sur les tailles des particules. Les résultats du traitement d'image et des analyses de composition ont été comparés pour observer les caractéristiques des préformes et des échantillons de fibre. Des tendances ont été observées qui confirment l'évolution de la taille des particules avec les concentrations en codopants (lanthane ou magnésium). Pour le magnésium, les résultats montrent que la taille des particules croît avec la concentration pour la préforme et la fibre optique. De même, la

reconstruction de la surface du coeur semble indiquer que le rapport de viscosité entre les particules enrichies en magnésium et la matrice est inférieur à 10^{-2} . Cependant, le magnésium est un élément qui a un faible contraste avec la silice pour l'imagerie par microscopie électronique à balayage. Le faible contraste nous a conduit à effectuer un codopage au lanthane, un élément plus lourd et plus contrasté. Les échantillons obtenus par dopage au lanthane ont permis d'obtenir des résultats moins bruités lors du traitement d'image.

La variation de taille des particules entre la préforme et la fibre a été discutée. Nous avons proposé que l'étirage peut induire du mûrissement d'Ostwald. En effet, les résultats ont permis de conclure que la taille des particules peut augmenter au cours de l'étirage mais qu'une partie des particules possède une taille inférieure à celles de la préforme. Aussi, la présence de petites particules dans les échantillons de fibre et de préforme a été présentée. Les résultats sont cohérents avec la formation de ces petites particules lors de la trempe thermique.

La variation de la contrainte de fibrage, réalisée par modification de la température du four, a permis de mettre en évidence l'impact des conditions de fibrage. Aussi, nous avons montré que les conditions de fibrage agissent sur les dynamiques de déformation et de fragmentation. Les résultats semblent indiquer que la diminution de la température de fibrage diminue le seuil en concentration d'apparition des grosses particules ainsi que contribue à l'augmentation de leur taille. En revanche, il semble que cette diminution de la température inhibe aussi la formation des plus petites nanoparticules. Aux concentrations les plus élevées, il semble que l'augmentation de la contrainte de fibrage permette d'accentuer les cinétiques de déformation et de fragmentation des particules, induisant ainsi une diminution de la taille des particules dans les fibres.

D'un point de vue spectroscopique, les propriétés des échantillons de fibre optique codopée au magnésium et au lanthane ont été mesurées. Les résultats montrent que le lanthane permet aussi un élargissement du spectre d'émission de l'erbium dans la bande Télécoms. La croissance de la largeur d'émission avec la concentration en lanthane suggère la possibilité d'augmenter les valeurs obtenues en augmentant la concentration en codopant. Pour un compromis amélioration et pertes optiques, le magnésium offre de meilleures possibilités.

Finalement, nous avons présenté les résultats spectroscopiques de l'étude sur le dopage des fibres optiques dopées par des particules de $\text{LaF}_3\text{Tm}^{3+}$ (0,1 et 1 % de Tm^{3+}). Nous avons montré que les nanoparticules formées permettent d'obtenir des propriétés spectroscopiques améliorées par rapport à la silice. Des résultats spectroscopiques similaires ont été obtenus pour un dopage classique à partir de sels de LaCl_3 et TmCl_3 qui indiquent que la concentration en lanthane est le paramètre clef. Nous avons alors effectué une étude systématique sur l'impact de la quantité de lanthane introduite, ainsi que l'impact de la concentration en thulium. Nous avons montré que la diminution de la concentration en thulium dans les nanoparticules

de LaF_3 permet l'augmentation de la durée de vie du niveau 3H_4 du thulium (typiquement d'environ 46 à 58 μs de 1 à 0,1 at.% de thulium). Ce résultat est cohérent avec une diminution des transferts d'énergie qui dépeuplent le niveau. Pour les quantités de lanthane, nous avons montré que l'augmentation de la concentration permet d'améliorer les propriétés spectroscopiques jusqu'à une durée de vie record de 70 μs dans un verre de silice mais augmente aussi les pertes optiques à des valeurs pouvant s'élever à plusieurs milliers de $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$. La diminution des concentrations en thulium et la limitation des quantités de dopage en nanoparticules ont permis la fabrication d'échantillons aux faibles pertes et aux propriétés améliorées (58 μs et pertes inférieures à 0,1 $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$).

En perspective, le projet ANR Nano Slim permettra de prolonger cette étude sur la structuration des particules lors de la fabrication des fibres optiques. Le projet implique de la fabrication de préformes par la voie sol-gel et MCVD avec les laboratoires ICGM de Montpellier et InPhyNi de Nice. Seront aussi effectués des caractérisations matériaux avec le CEMES de Toulouse (Microscopie Électronique en Transmission), le GPM de Rouen (tomographie par sonde atomique) et le laboratoire CP2M de Marseille (tomographie par faisceau d'électrons et Microscopie Électronique à Balayage). De la modélisation sera aussi effectuée avec le LPhiA d'Angers (dynamique moléculaire) et le groupe ICI-ECN de Nantes (modélisation par éléments finis).

Les résultats de ce travail de thèse ont montré qu'il est possible de caractériser la variation de taille associée aux traitements thermiques entre la préforme et la fibre optique. Cette étude peut être continuée en améliorant l'observation des particules dans la fibre, par tomographie, ou un polissage avec un angle moins important entre la fibre et le support. De plus, afin de mieux étudier l'évolution de taille en fonction de la concentration, il serait intéressant d'obtenir des échantillons avec des gradients de concentration plus faibles (cœur plus gros, ou fibre de composition uniforme). Ces deux modifications sur les échantillons et leurs analyses permettraient d'accroître la capacité du protocole à retranscrire l'évolution du matériau. Mais il serait intéressant de décomposer l'étude en deux parties, en analysant d'abord uniquement l'effet des traitements thermiques, préférentiellement sur des particules sphériques. Il serait intéressant d'effectuer une étude sur le matériau du cœur par chauffe des échantillons à différentes températures, et à différentes cinétiques de trempe. Ces études permettraient de mieux comprendre l'origine de la formation des petites particules et de la croissance des plus grosses.

Enfin, la complexité de l'écoulement du fibrage ne permet pas l'analyse des propriétés rhéologiques et capillaires du matériau (viscosités des phases et tension de surface). Il serait donc intéressant d'effectuer des chauffes des fibres optiques pour mesurer la dynamique de relaxation des particules qui est plus facilement interprétable. Bien évidemment, ces analyses nécessitent une connaissance des variations des tailles associées aux traitements thermiques.

Communications scientifiques et Récompenses

RECOMPENSES

- 2015 Sélectionné pour participation à l'école Glass and Glass ceramics (2015)
- 2015 Deuxième prix présentation poster Journées Verres 2015
- 2016 Premier prix présentation poster C'nano PACA, 2016
- 2016 Premier prix présentation Orale SiO₂ 2016
- 2016 Lauréat de l'Université Nice Côte d'Azur

PUBLICATIONS

Lupi, J. F., Vermillac, M., Blanc, W., Mady, F., Benabdesselam, M., Dussardier, B., & Neuville, D. R. (2016). Steady photodarkening of thulium alumino-silicate fibers pumped at 1.07 μm : quantitative effect of lanthanum, cerium, and thulium. *Optics letters*, 41(12), 2771-2774.

Vermillac, M., Fneich, H., Lupi, J. F., Tissot, J. B., Kucera, C., Vennéguès, P., ... & Blanc, W. (2017). Use of thulium-doped LaF₃ nanoparticles to lower the phonon energy of the thulium's environment in silica-based optical fibres. *Optical Materials*, 68, 24-28.

Vermillac, M., Lupi, J. F., Peters, F., Cabié, M., Vennéguès, P., Kucera, C., ... & Blanc, W. (2017). Fiber-draw-induced elongation and break-up of particles inside the core of a silica-based optical fiber. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(5), 1814-1819.

Lupi, J. F., Vermillac, M., Blanc, W., Mady, F., Benabdesselam, M., Dussardier, B., & Neuville, D. R. (2017). Impact of cerium and lanthanum on the photo-darkening and photo-bleaching mechanisms in thulium-doped fibre. *Optical Materials*, 72, 106-114.

Cicconi, M. R., Neuville, D. R., Blanc, W., Lupi, J. F., Vermillac, M., & de Ligny, D. (2017). Cerium/aluminum correlation in aluminosilicate glasses and optical silica fiber preforms. *Journal of Non-Crystalline Solids*.

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

Jean-François Lupi, Manuel Vermillac, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, « Photo-darkening In Thulium-Doped Alumino-Silicate Fibres Pumped At 1.07 μm : Effect of Co-Doping with Lanthanum or Cerium », CLEO/Europe-EQEC Conference, 21-25 juin 2015, Munich (Germany) (poster)

M. Vermillac, J.F. Lupi, M. Ude, S. Trzesien, B. Dussardier, W. Blanc, O. Tottereau, P. Vennegues, C. Kucera, J. Furtick, J. Ballato, « Spectroscopic properties of LaF₃:Tm³⁺ nanoparticle-doped silica optical fibers », Specialty Optical Fibers (SOF), Barcelona (Spain), 28-31 juillet 2014 (oral)

Manuel Vermillac, Jean-François Lupi, Courtney Kucera, John Ballato, Philippe Vennéguès, Daniel R. Neuville, Jean-Baptiste Tissot, Hussein Fneich, Ahmad Mehdi, Wilfried Blanc, "Use of thulium-doped LaF₃ nanoparticles to enhance thulium 3H₄ lifetime in silica-based optical fibers", submitted to 6th International Workshop on Photoluminescence in rare-earth : photonic materials and devices (PRE'16) (2016)

M. Vermillac, J.-F. Lupi, F. Peters, P. Vennéguès, M. Cabié, T. Neisius, C. Kucera, J. Ballato, W. Blanc, "Fiber-draw-induced elongation and break-up of particles inside the core of a silica-based optical fiber", submitted to SiO₂, Advanced Dielectrics and Related Devices Symposium (2016)

Jean-François Lupi, Manuel Vermillac, Wilfried Blanc, Franck Mady, Mourad Benabdesselam, Bernard Dussardier and Daniel R. Neuville. Steady photo-darkening of thulium alumino-silicate fibers pumped at 1.07 μm : Quantitative effect of lanthanum, cerium and thulium. submitted to SiO₂, Advanced Dielectrics and Related Devices Symposium (2016)

M. Vermillac, J.-F. Lupi, F. Peters, P. Vennéguès, M. Cabié, T. Neisius, C. Kucera, J. Ballato, W. Blanc, « Fiber-draw-induced elongation and break-up of particles inside the core of a silica-based optical fiber », NCM2016 (oral)

M. Vermillac Hussein Fneich J.-F. Lupi, M. Cabié, D. Borschneck, Ahmad Mehdi, F. Peters, P. Vennéguès, T. Neisius, C. Kucera, J. Ballato, W. Blanc, « Improving Tm³⁺ luminescence and tailoring nanoparticles size in silica-based optical fibers », ICL 2017 (oral)

J.F. Lupi, M. Vermillac, M. Ude, S. Trzesien, F. Mady, M. Benabdesselam, W. Blanc, B. Dussardier, « Photo-noircissement dans des fibres optiques à base de silice dopée Tm³⁺ », Journées Verre, Nice, 18-20 Novembre, poster

M. Vermillac, J.F. Lupi, S. Trzesien, M. Ude, J.B. Tissot, H. Fneich, A. Mehdi, O. Totterau, P. Vennegues, C. Kucera, J. Furtick, J. Ballato, W. Blanc, « Vie et mort d'une nanoparticule de LaF₃ dans la silice à haute température », Journées Verre, Nice, 18-20 Novembre, poster

Jean-François Lupi, Manuel Vermillac, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Franck Mady, Mourad Benabdesselam, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, « Réduction du photo-noircissement par un co-dopage au lanthane ou au cérium des fibres optiques dopées au thulium pompées à 1070 nm », Journées Nationales d'Optiques Guidées (Congrès Optique Bretagne 2015), Jul 2015, Rennes, France. 2015

Jean-François Lupi, Manuel Vermillac, Wilfried Blanc et Bernard Dussardier, « SPECTROSCOPIE DU THULIUM POMPE à 1070 NM DANS UNE FIBRE ALUMINO-SILICATE. FLUORESCENCE, PHOTO-NOIRCISSEMENT ET SIMULATION. », 34e Journées Nationales d'Optique Guidée, Nice, 29-31 octobre 2014, poster

Jean-François Lupi, Manuel Vermillac, Wilfried Blanc, Franck Mady, Mourad Benabdesselam, Bernard Dussardier, Daniel R. Neuville, "Photo-noircissement des fibres alumino-silicates dopées thulium pompées à 1,07 μm : effet quantitatif du lanthane, cérium et thulium.", submitted to national conference JNOG (2016)

Manuel Vermillac, Jean-François Lupi, Courtney Kucera, John Ballato, Philippe Vennégues, Daniel R. Neuville, Jean-Baptiste Tissot, Hussein Fneich, Ahmad Mehdi, Wilfried Blanc, "Use of thulium-doped LaF₃ nanoparticles to lower the phonon energy of the thulium's surrounding in silica-based optical fibers", submitted to SiO₂, Advanced Dielectrics and Related Devices Symposium (2016)

Annexe A

Correction de la concentration dans les fibres

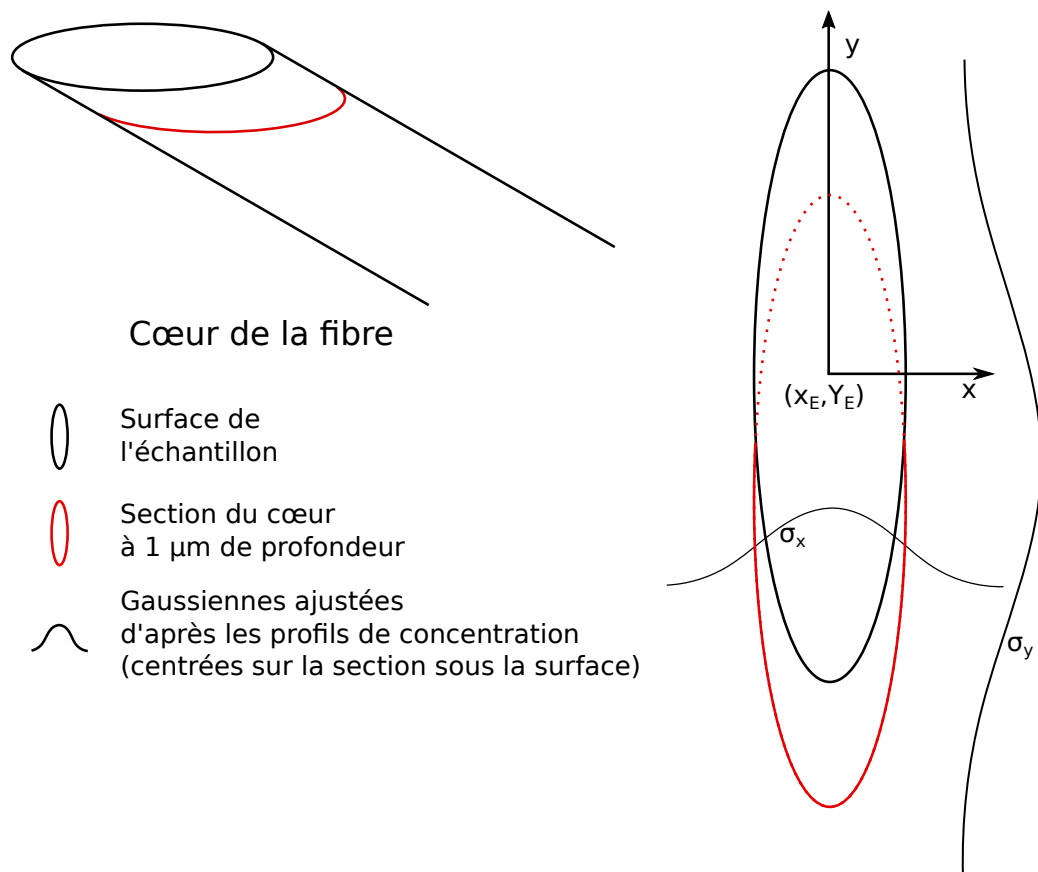


FIGURE A.1 – Schéma du cœur de la fibre apparent à la surface de l'échantillon (ellipse noire). L'ellipse rouge symbolise le cœur présent sous la surface, sondé par EDX. Cette zone sous la surface est décalée à cause de l'angle entre l'axe de la fibre et le support.

Une méthode de correction de la concentration a été utilisée pour tenir compte du fort gradient de concentration. L'idée était d'utiliser les assemblages d'images et les mesures EDX

pour reconstituer les champs de concentration dans les zones analysées. Cette stratégie repose sur une approximation du profil de concentration. L'approximation est que le profil radial de la concentration est gaussien, déjà discuté précédemment (cf p. 110). Suivant cette approximation et la forme ellipsoïdale du coeur, la concentration est exprimée suivant une gaussienne à deux dimensions composée de deux axes distincts présentés sur la Figure A.1. L'équation A.1 décrit alors le champ de concentration :

$$C(x, y) = A * \exp\left(\frac{(x - x_c)^2}{2\sigma_x^2}\right) * \exp\left(\frac{(y - y_c)^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad (\text{A.1})$$

Avec, y la position verticale, x la position horizontale, x_c et y_c les positions centrales de la gaussienne du champ de concentration. A et σ_y correspondent respectivement à l'amplitude et la largeur de la gaussienne obtenue par ajustement de la variation longitudinale de concentration mesurée par EDX. La largeur σ_x est déterminée à partir d'une ligne transversale le long du coeur.

Les positions centrales des gaussiennes ajustées par les profils de concentration sont modifiées. En effet, l'analyse EDX sonde un volume situé sous la surface analysée ($1 \mu\text{m}$). La position du centre des gaussiennes par EDX et du centre de l'ellipse formée à la surface de l'échantillon diffèrent (typiquement de $2 \mu\text{m}$!). Le coeur est alors ajusté par une ellipse dont la position du centre est extraite (x_E, y_E). Les positions x_c et y_c de la gaussienne du champ de concentration ne proviennent donc pas de l'analyse EDX, mais sont remplacées par la position du centre de l'ellipse (x_E, y_E).

Bibliographie

- [1] KC Kao and George A Hockham. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies. In *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, volume 113, pages 1151–1158. IET, 1966.
- [2] DJ Richardson, J Nilsson, and WA Clarkson. High power fiber lasers : current status and future perspectives [invited]. *JOSA B*, 27(11) :B63–B92, 2010.
- [3] Robert J Mears, L Reekie, IM Jauncey, and David N Payne. Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μm . *Electronics Letters*, 23(19) :1026–1028, 1987.
- [4] Emmanuel Desurvire, Jay R Simpson, and PC Becker. High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier. *Optics Letters*, 12(11) :888–890, 1987.
- [5] JS Wang, EM Vogel, and E Snitzer. Tellurite glass : a new candidate for fiber devices. *Optical materials*, 3(3) :187–203, 1994.
- [6] Edward I Moses and Craig R Wuest. The national ignition facility : laser performance and first experiments. *Fusion Science and Technology*, 47(3) :314–322, 2005.
- [7] Xiushan Zhu and N Peyghambarian. High-power ZBLAN glass fiber lasers : review and prospect. *Advances in OptoElectronics*, 2010, 2010.
- [8] Jean-Luc Adam. Non-oxide glasses and their applications in optics. *Journal of non-crystalline solids*, 287(1) :401–404, 2001.
- [9] Polina Ebeling, Doris Ehrt, and Manfred Friedrich. X-ray induced effects in phosphate glasses. *Optical Materials*, 20(2) :101–111, 2002.
- [10] Benjamin J Eggleton, Barry Luther-Davies, and Kathleen Richardson. Chalcogenide photonics. *Nature Photonics*, 5(3) :141–148, 2011.
- [11] JH Cullom and RW Waynant. Determination of laser damage threshold for various glasses. *Applied Optics*, 3(8) :989–990, 1964.
- [12] Xiushan Zhu and Ravi Jain. 10-W-level diode-pumped compact 2.78 μm ZBLAN fiber laser. *Optics letters*, 32(1) :26–28, 2007.
- [13] Eric Stiles. New developments in IPG fiber laser technology. In *Proceedings of the 5th International Workshop on Fiber Lasers*, volume 2, 2009.
- [14] DC Hanna, IM Jauncey, RM Percival, IR Perry, RG Smart, PJ Suni, JE Townsend, and AC Tropper. Continuous-wave oscillation of a monomode thulium-doped fibre laser. *Electronics letters*, 24(19) :1222–1223, 1988.
- [15] Michel JF Dignonnet. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, revised and expanded*. CRC press, 2001.
- [16] Basile Faure, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, and Gérard Monnom. Improvement of the $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$ level lifetime in silica optical fibers by lowering the local phonon energy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(29) :2767–2773, 2007.
- [17] James Barton and Claude Guillemet. Le verre. *Science et Technologie*, pages 110–116, 2005.
- [18] DR Neuville, L Cormier, D Caurant, and L Montagne. From glass to crystal–nucleation, growth and phase separation, from research to applications. *EDP Sciences, Les Ulis, France*, 2017.

- [19] LJ Tian, YJ Sun, Y Yu, XG Kong, and H Zhang. Surface effect of nano-phosphors studied by time-resolved spectroscopy of Ce^{3+} . *Chemical Physics Letters*, 452(1) :188–192, 2008.
- [20] Daniel R Neuville, Laurent Cormier, and Daniel Caurant. *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. EDP sciences, 2013.
- [21] Francesco d’Acapito, Wilfried Blanc, and Bernard Dussardier. Different Er^{3+} environments in Mg-based nanoparticle-doped optical fibre preforms. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 401 :50–53, 2014.
- [22] PA Tick. Are low-loss glass–ceramic optical waveguides possible? *Optics letters*, 23(24) :1904–1905, 1998.
- [23] BN Samson, LR Pinckney, J Wang, GH Beall, and NF Borrelli. Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber. *Optics letters*, 27(15) :1309–1311, 2002.
- [24] Valerie Mauroy. *Élaboration de fibres optiques nanostructurées dopées aux ions de terres rares : influence des paramètres de fabrication sur la synthèse et la croissance des nanoparticules*. PhD thesis, Université Nice Sophia Antipolis, 2012.
- [25] GI Taylor. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 146(858) :501–523, 1934.
- [26] Alan Macfarlane and Gerry Martin. *Glass : a world history*. University of Chicago Press, 2002.
- [27] Wilfried Blanc. Le développement des fibres optiques de silice. *Matériaux & Techniques*, 101(7) :23, 2013.
- [28] Jeff Hecht. *City of light : the story of fiber optics*. Oxford University Press on Demand, 2004.
- [29] Jacques Babinet. Note sur la transmission de la lumière par des canaux sinueux. *Comptes Rendus*, 15 :802, 1842.
- [30] Daniel Colladon. Sur les réflexions d’un rayon de lumière à l’intérieur d’une veine liquide parabolique. *Comptes rendus*, 15(1800), 1842.
- [31] JL Baird. An improved method of and means for producing optical images. *British patent*, 285, 1928.
- [32] Clarence W. Hansell et al. Picture transmission, March 25 1930. US Patent 1,751,584.
- [33] Abraham CS van Heel. A new method of transporting optical images without aberrations. *Nature*, 173(4392) :39–39, 1954.
- [34] Wikipedia. Transverse mode — wikipedia, the free encyclopedia, 2017. [Online ; accessed 10-July-2017].
- [35] Ajoy Ghatak and K Thyagarajan. *An introduction to fiber optics*. Cambridge university press, 1998.
- [36] D Marcuse. Gaussian approximation of the fundamental modes of graded-index fibers. *JOSA*, 68(1) :103–109, 1978.
- [37] Siddharth Ramachandran. Dispersion-tailored few-mode fibers : a versatile platform for in-fiber photonic devices. *Journal of lightwave technology*, 23(11) :3426–3443, 2005.
- [38] Hendrik Christoffel Hulst and Hendrik C van de Hulst. *Light scattering by small particles*. Courier Corporation, 1957.
- [39] Masaaki Hirano. Ultra-low loss fiber for 100G-based trans-oceanic transmission. In *Asia Communications and Photonics Conference*, pages ATh1C–1. Optical Society of America, 2014.
- [40] GW Barton, SH Law, P McNamara, and TN Phan. Measurement and control challenges for the specialty optical fibre industry in the 21st century. In *Control Conference, 2004. 5th Asian*, volume 2, pages 1137–1144. IEEE, 2004.
- [41] Ranjan Sen and Anirban Dhar. An improved method of fabricating rare earth doped optical fiber. In *Selected Topics on Optical Fiber Technology*. InTech, 2012.
- [42] Suzanne R Nagel. Optical fiber-the expanding medium. *IEEE Circuits and Devices Magazine*, 5(2) :36–45, 1989.

- [43] Peter C Schultz. Optical absorption of the transition elements in vitreous silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(7) :309–313, 1974.
- [44] Yoshiaki Tamura, Hiroataka Sakuma, Keisei Morita, Masato Suzuki, Yoshinori Yamamoto, Kensaku Shimada, Yuya Honma, Kazuyuki Sohma, Takashi Fujii, and Takemi Hasegawa. Lowest-ever 0.1419-dB/km loss optical fiber. In *Optical Fiber Communication Conference*, pages Th5D–1. Optical Society of America, 2017.
- [45] Tingye Li. *Optical fiber communications : fiber fabrication*. Elsevier, 2012.
- [46] Carole Meunier. *Contribution à la création d'un centre de fabrication de préformes pour fibres optiques hors normes : premières réalisations*. PhD thesis, Université Nice Sophia Antipolis, 1988.
- [47] JE Townsend, SB Poole, and DNT Payne. Solution-doping technique for fabrication of rare-earth-doped optical fibres. *Electronics Letters*, 7(23) :329–331, 1987.
- [48] Johannes Kirchhof and Sonja Unger. Viscous behavior of synthetic silica glass tubes during collapsing. *Optical Materials Express*, 7(2) :386–400, 2017.
- [49] J Zarzycki. Les verres et l'état vitreux. 1982. *Edition Masson, Paris*, pages 300–24.
- [50] Edgar D Zanutto and John C Mauro. The glassy state of matter : Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471 :490–495, 2017.
- [51] William Houlder Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10) :3841–3851, 1932.
- [52] Denis Gebauer, Matthias Kellermeier, Julian D Gale, Lennart Bergström, and Helmut Cölfen. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation. *Chemical Society Reviews*, 43(7) :2348–2371, 2014.
- [53] Fred Gornick and John D Hoffman. Nucleation in polymers. *Industrial & Engineering Chemistry*, 58(2) :41–53, 1966.
- [54] N Karpukhina, RG Hilla, and RV Law. Crystallisation in oxide glasses—a tutorial review. *Chem. Soc. Rev*, 43 :2174–2186, 2014.
- [55] Roger C Welch, John R Smith, Marcel Potuzak, Xiaojun Guo, Bradley F Bowden, TJ Kiczenski, Douglas C Allan, Ellyn A King, Adam J Ellison, and John C Mauro. Dynamics of glass relaxation at room temperature. *Physical review letters*, 110(26) :265901, 2013.
- [56] Edgar Dutra Zanutto. Do cathedral glasses flow? *American Journal of Physics*, 66(5) :392–395, 1998.
- [57] Jerzy Zarzycki. *Glasses and the vitreous state*. Number 9. Cambridge University Press, 1991.
- [58] Theodore H Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736) :493–494, 1960.
- [59] Jean-Claude G Bünzli and Svetlana V Eliseeva. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chemical Science*, 4(5) :1939–1949, 2013.
- [60] Svetlana V Eliseeva and Jean-Claude G Bünzli. Rare earths : jewels for functional materials of the future. *New Journal of Chemistry*, 35(6) :1165–1176, 2011.
- [61] Harsha E Rajapakse, D Rajasekhar Reddy, Shabnam Mohandessi, Nathaniel G Butlin, and Lawrence W Miller. Luminescent terbium protein labels for time-resolved microscopy and screening. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(27) :4990–4992, 2009.
- [62] Jean-Claude G Bünzli and Anne-Sophie Chauvin. Lanthanides in solar energy conversion. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 44 :169–281, 2014.
- [63] I Sage, R Badcock, L Humberstone, N Geddes, M Kemp, and G Bourhill. Triboluminescent damage sensors. *Smart Materials and Structures*, 8(4) :504, 1999.
- [64] E Shcherbakov, V Fomin, A Abramov, A Ferin, D Mochalov, and Valentin P Gapontsev. Industrial grade 100 kW power CW fiber laser. In *Advanced Solid State Lasers*, pages ATh4A–2. Optical Society of America, 2013.
- [65] Alfred Kastler. Optical methods of atomic orientation and of magnetic resonance. *JOSA*, 47(6) :460–465, 1957.

- [66] Myoung Bok Lee, Jung Hee Lee, Brian G Frederick, and Neville V Richardson. Surface structure of ultra-thin Al_2O_3 films on metal substrates. *Surface science*, 448(2) :L207–L212, 2000.
- [67] RM Jaeger, H Kuhlenbeck, H-J Freund, M Wuttig, W Hoffmann, R Franchy, and H Ibach. Formation of a well-ordered aluminium oxide overlayer by oxidation of NiAl (110). *Surface science*, 259(3) :235–252, 1991.
- [68] J Zarembowitch, J Gouteron, and AM Lejus. Raman spectra of lanthanide sesquioxide single crystals with A-type structure. *physica status solidi (b)*, 94(1) :249–256, 1979.
- [69] Youjin Lee, Guanghui He, Austin J Akey, Rui Si, Maria Flytzani-Stephanopoulos, and Irving P Herman. Raman analysis of mode softening in nanoparticle CeO_2 - δ and Au-CeO $_2$ - δ during CO oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 133(33) :12952–12955, 2011.
- [70] BM Walsh and NP Barnes. Comparison of Tm:ZBLAN and Tm:silica fiber lasers ; spectroscopy and tunable pulsed laser operation around 1.9 μm . *Applied Physics B*, 78(3-4) :325–333, 2004.
- [71] Xavier Délen, François Balembois, and Patrick Georges. Temperature dependence of the emission cross section of Nd : YVO $_4$ around 1064 nm and consequences on laser operation. *JOSA B*, 28(5) :972–976, 2011.
- [72] M Clara Gonçalves, Luís F Santos, and Rui M Almeida. Rare-earth-doped transparent glass ceramics. *Comptes Rendus Chimie*, 5(12) :845–854, 2002.
- [73] Jean-François Lupi, Manuel Vermillac, Wilfried Blanc, Franck Mady, Mourad Benabdes-selam, Bernard Dussardier, and Daniel R Neuville. Steady photodarkening of thulium alumino-silicate fibers pumped at 1.07 μm quantitative effect of lanthanum, cerium, and thulium. *Optics Letters*, 41(12) :2771–2774, 2016.
- [74] Kyunghwan Oh, TF Morse, PM Weber, A Kilian, and L Reinhart. Continuous-wave oscillation of thulium-sensitized holmium-doped silica fiber laser. *Optics letters*, 19(4) :278–280, 1994.
- [75] NE Alekseev, VP Gapontsev, ME Zhabotinskii, VB Kravchenko, and Iu P Rudnitskii. Laser phosphate glasses. *Moscow Izdatel Nauka*, 1980.
- [76] S Zemon, G Lambert, LJ Andrews, WJ Miniscalco, BT Hall, T Wei, and RC Folweiler. Characterization of Er^{3+} -doped glasses by fluorescence line narrowing. *Journal of Applied Physics*, 69(10) :6799–6811, 1991.
- [77] J Stone and C_A Burrus. Neodymium-doped silica lasers in end-pumped fiber geometry. *Applied Physics Letters*, 23(7) :388–389, 1973.
- [78] Charles J Koester and Elias Snitzer. Amplification in a fiber laser. *Applied optics*, 3(10) :1182–1186, 1964.
- [79] Eric Maurice, Gérard Monnom, DB Ostrowsky, and GW Baxter. High dynamic range temperature point sensor using green fluorescence intensity ratio in erbium-doped silica fiber. *Journal of Lightwave Technology*, 13(7) :1349–1353, 1995.
- [80] Efraín Mejía and Víctor Pinto. Optically controlled loss in an optical fiber. *Optics letters*, 34(18) :2796–2798, 2009.
- [81] Moh Yasin, Sulaiman W Harun, and Hamzah Arof. *Selected topics on optical fiber technology*. InTech, 2012.
- [82] Inka Manek-Hönninger, J Boulet, Thierry Cardinal, François Guillen, S Ermeneux, M Podgorski, R Bello Doua, and François Salin. Photodarkening and photobleaching of an ytterbium-doped silica double-clad LMA fiber. *Optics Express*, 15(4) :1606–1611, 2007.
- [83] Yasmine Mebrouk, Franck Mady, Mourad Benabdesselam, Jean-Bernard Duchez, and Wilfried Blanc. Experimental evidence of Er^{3+} ion reduction in the radiation-induced degradation of erbium-doped silica fibers. *Optics letters*, 39(21) :6154–6157, 2014.
- [84] Franck Mady, Mourad Benabdesselam, and Wilfried Blanc. Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbium-doped silica fibers. *Optics letters*, 35(21) :3541–3543, 2010.

- [85] A Zakery and SR Elliott. Optical properties and applications of chalcogenide glasses : a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330(1) :1–12, 2003.
- [86] Mourad Benabdesselam, Franck Mady, Sylvain Girard, Yasmine Mebrouk, Jean Bernard Duchez, M Gaillardin, and Philippe Paillet. Performance of ge-doped optical fiber as a thermoluminescent dosimeter. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 60(6) :4251–4256, 2013.
- [87] Jean-François Lupi. *Photo-noircissement dans les fibres optiques dopées au thulium pompées à 1, 07 μm* . PhD thesis, Côte d’Azur, 2016.
- [88] Peter R Diamente, Mati Raudsepp, and Frank CJM van Veggel. Dispersible Tm^{3+} -doped nanoparticles that exhibit strong 1.47 μm photoluminescence. *Advanced Functional Materials*, 17(3) :363–368, 2007.
- [89] S Yoo, MP Kalita, AJ Boyland, AS Webb, RJ Standish, JK Sahu, Mukul Chandra Paul, S Das, Shyamal Kumar Bhadra, and Mrinmay Pal. Ytterbium-doped Y_2O_3 nanoparticle silica optical fibers for high power fiber lasers with suppressed photodarkening. *Optics Communications*, 283(18) :3423–3427, 2010.
- [90] AV Kir’yanov, Mukul Chandra Paul, Yu O Barmenkov, Shyamal Das, Mrinmay Pal, Shyamal Kumar Bhadra, L Escalante Zarate, and AD Guzman-Chavez. Fabrication and characterization of new Yb-doped zirconia-germano-alumino silicate phase-separated nanoparticles based fibers. *Optics express*, 19(16) :14823–14837, 2011.
- [91] SM Popoff, Geoffroy Lerosey, Mathias Fink, Albert Claude Boccara, and Sylvain Gigan. Image transmission through an opaque material. *arXiv preprint arXiv :1005.0532*, 2010.
- [92] SM Popoff, G Lerosey, R Carminati, M Fink, AC Boccara, and S Gigan. Measuring the transmission matrix in optics : an approach to the study and control of light propagation in disordered media. *Physical Review Letters*, 104(10) :100601, 2010.
- [93] Akira Ishimaru and Yasuo Kuga. Attenuation constant of a coherent field in a dense distribution of particles. *Journal of the Optical Society of America*, 72(10) :1317–1320, 1982.
- [94] MP Shepilov. Light scattering in optical material containing polydisperse spherical nanoparticles. *Optical Materials*, 31(2) :385–390, 2008.
- [95] J Kirchhof, S Unger, A Schwuchow, S Grimm, and V Reichel. Materials for high-power fiber lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(23) :2399–2403, 2006.
- [96] Vladimir P Dick and Arkady P Ivanov. Extinction of light in dispersive media with high particle concentrations : applicability limits of the interference approximation. *Journal of the Optical Society of America A*, 16(5) :1034–1039, 1999.
- [97] BN Samson, PA Tick, and NF Borrelli. Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier. *Optics letters*, 26(3) :145–147, 2001.
- [98] Zaijin Fang, Shupeizheng, Wencai Peng, Hang Zhang, Zhijun Ma, Shifeng Zhou, Daping Chen, and Jianrong Qiu. Fabrication and characterization of glass-ceramic fiber-containing Cr^{3+} -doped ZnAl_2O_4 nanocrystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(9) :2772–2775, 2015.
- [99] Zaijin Fang, Xusheng Xiao, Xin Wang, Zhijun Ma, Elfed Lewis, Gerald Farrell, Pengfei Wang, Jing Ren, Haitao Guo, and Jianrong Qiu. Glass-ceramic optical fiber containing $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystals for frequency conversion of lasers. *Scientific Reports*, 7 :44456, 2017.
- [100] JW Creig. Immiscibility in silicate melts ; part ii. *American Journal of Science*, (74) :133–154, 1927.
- [101] Seongwoo Yoo, Un-Chul Paek, and Won-Taek Han. Development of a glass optical fiber containing $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics doped with Co^{2+} and its optical absorption characteristics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315(1) :180–186, 2003.
- [102] Michael D Mulholland and David N Seidman. Nanoscale co-precipitation and mechanical properties of a high-strength low-carbon steel. *Acta Materialia*, 59(5) :1881–1897, 2011.
- [103] H Francois-Saint-Cyr, I Martin, P Lecoustumer, C Hombourger, D Neuville, TJ Prosa, DJ Larson, E Gonthier, L Geai, C Guillermier, et al. Variation of sub-10nm nanoparticle chemical composition in glass revealed by atom probe tomography. In *Colloque SF μ 2015*, 2015.

- [104] Ilya M Lifshitz and Vitaly V Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1-2) :35–50, 1961.
- [105] François Brisset et al. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP sciences, 2012.
- [106] Lorenz Holzer, F Indutnyi, PH Gasser, B Münch, and M Wegmann. Three-dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography. *Journal of Microscopy*, 216(1) :84–95, 2004.
- [107] V Sudarsan, Frank CJM Van Veggel, Rodney A Herring, and Mati Raudsepp. Surface Eu³⁺ ions are different than “bulk” Eu³⁺ ions in crystalline doped LaF₃ nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 15(13) :1332–1342, 2005.
- [108] ST Thoroddsen and L Mahadevan. Experimental study of coating flows in a partially-filled horizontally rotating cylinder. *Experiments in fluids*, 23(1) :1–13, 1997.
- [109] AE Hosoi and L Mahadevan. Axial instability of a free-surface front in a partially filled horizontal rotating cylinder. *Physics of Fluids*, 11(1) :97–106, 1999.
- [110] Sung S Kim, Jun Y Park, and Thomas H Sanders. Thermodynamic modeling of the miscibility gaps and the metastability in the R₂O₃–SiO₂ systems (R= La, Sm, Dy, and Er). *Journal of Alloys and Compounds*, 321(1) :84–90, 2001.
- [111] Koichiro Fukuda, Toru Asaka, Ryuta Hamaguchi, Takahiro Suzuki, Hideki Oka, Abid Berghout, Emilie Béchade, Olivier Masson, Isabelle Julien, Eric Champion, et al. Oxide-ion conductivity of highly c-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystal formed by reactive diffusion between La₂SiO₅ and La₂Si₂O₇. *Chemistry of Materials*, 23(24) :5474–5483, 2011.
- [112] Matthieu Lancry, Elise Régnier, and Bertrand Poumellec. Fictive temperature in silica-based glasses and its application to optical fiber manufacturing. *Progress in Materials Science*, 57(1) :63–94, 2012.
- [113] UC Paek and RB Runk. Physical behavior of the neck-down region during furnace drawing of silica fibers. *Journal of Applied Physics*, 49(8) :4417–4422, 1978.
- [114] Delphine Rinaldi-Mareel. *Amélioration des propriétés optiques des fibres de verre utilisées en “télécommunication”*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [115] Zhiyong Wei, Kok-Meng Lee, Serge W Tchikanda, Zhi Zhou, and Siu-Ping Hong. Free surface flow in high speed fiber drawing with large-diameter glass preforms. *Transactions-American Society of Mechanical Engineers Journal of Heat Transfer*, 126 :713–722, 2004.
- [116] Robert H Doremus. Viscosity of silica. *Journal of Applied Physics*, 92(12) :7619–7629, 2002.
- [117] Xavier Bidault, Stéphane Chaussedent, Wilfried Blanc, and Daniel R Neuville. Deformation of silica glass studied by molecular dynamics : Structural origin of the anisotropy and non-newtonian behavior. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 433 :38–44, 2016.
- [118] Joseph H Simmons, Robert K Mohr, and CJ Montrose. Non-newtonian viscous flow in glass. *Journal of Applied Physics*, 53(6) :4075–4080, 1982.
- [119] JH Li and DR Uhlmann. The flow of glass at high stress levels : I. non-newtonian behavior of homogeneous 0.08 Rb₂O· 0.92 SiO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 3(1) :127–147, 1970.
- [120] Astrid Avellan, Fabienne Schwab, Armand Masion, Perrine Chaurand, Daniel Borschneck, Vladimir Vidal, Jérôme Rose, Catherine Santaella, and Clément Levard. Nanoparticle uptake in plants : Gold nanomaterial localized in roots of arabidopsis thaliana by x-ray computed nanotomography and hyperspectral imaging. *Environmental Science & Technology*, 51(15) :8682–8691, 2017.
- [121] Harold P Grace. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3-6) :225–277, 1982.
- [122] Howard A Stone. Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 26(1) :65–102, 1994.

- [123] Andreas Acrivos and TS Lo. Deformation and breakup of a single slender drop in an extensional flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 86(04) :641–672, 1978.
- [124] F-D Rumscheidt and SG Mason. Particle motions in sheared suspensions xii. deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow. *Journal of Colloid Science*, 16(3) :238–261, 1961.
- [125] JM Rallison and Andrias Acrivos. A numerical study of the deformation and burst of a viscous drop in an extensional flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 89(01) :191–200, 1978.
- [126] I Delaby, B Ernst, D Froelich, and R Muller. Droplet deformation in immiscible polymer blends during transient uniaxial elongational flow. *Polymer Engineering & Science*, 36(12) :1627–1635, 1996.
- [127] T Mikami, RG Cox, and SG Mason. Breakup of extending liquid threads. *International Journal of Multiphase Flow*, 2(2) :113–138, 1975.
- [128] HA Stone and LG Leal. The influence of initial deformation on drop breakup in subcritical time-dependent flows at low Reynolds numbers. *Journal of fluid mechanics*, 206 :223–263, 1989.
- [129] S Tomotika. Breaking up of a drop of viscous liquid immersed in another viscous fluid which is extending at a uniform rate. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 153(879) :302–318, 1936.
- [130] Simon L Goren. The shape of a thread of liquid undergoing break-up. *Journal of Colloid Science*, 19(1) :81–86, 1964.
- [131] Todd M Squires and Stephen R Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of Modern Physics*, 77(3) :977, 2005.
- [132] Wei Yu and Mosto Bousmina. Ellipsoidal model for droplet deformation in emulsions. *Journal of Rheology*, 47(4) :1011–1039, 2003.
- [133] Soroush Shabahang, Guangming Tao, Joshua J Kaufman, Yangyang Qiao, Lei Wei, Thomas Bouchenet, Ali P Gordon, Yoel Fink, Yuanli Bai, Robert S Hoy, et al. Controlled fragmentation of multimaterial fibres and films via polymer cold-drawing. *Nature*, 2016.
- [134] S Shabahang, JJ Kaufman, DS Deng, and AF Abouraddy. Observation of the plateau-rayleigh capillary instability in multi-material optical fibers. *Applied Physics Letters*, 99(16) :161909, 2011.
- [135] BJ Bentley and L Gary Leal. An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 167 :241–283, 1986.
- [136] S Torza, RG Cox, and SG Mason. Particle motions in sheared suspensions XXVII. transient and steady deformation and burst of liquid drops. *Journal of colloid and interface science*, 38(2) :395–411, 1972.
- [137] WD Kingery. Surface tension of some liquid oxides and their temperature coefficients. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(1) :6–10, 1959.
- [138] Uttandaraman Sundararaj and CW Macosko. Drop breakup and coalescence in polymer blends : the effects of concentration and compatibilization. *Macromolecules*, 28(8) :2647–2657, 1995.
- [139] Doraiswami Ramkrishna. The status of population balances. *Reviews in Chemical Engineering*, 3(1) :49–95, 1985.
- [140] Fabio Baldessari and L Gary Leal. Effect of overall drop deformation on flow-induced coalescence at low capillary numbers. *Physics of fluids*, 18(1) :013602, 2006.
- [141] T Tobin, R Muralidhar, H Wright, and D Ramkrishna. Determination of coalescence frequencies in liquid—liquid dispersions : effect of drop size dependence. *Chemical Engineering Science*, 45(12) :3491–3504, 1990.
- [142] Laurence Ville, Luisa Silva, and Thierry Coupez. Convected level set method for the numerical simulation of fluid buckling. *International Journal for numerical methods in fluids*, 66(3) :324–344, 2011.
- [143] Thierry Coupez, Luisa Silva, and Elie Hachem. Implicit boundary and adaptive anisotropic meshing. In *New Challenges in Grid Generation and Adaptivity for Scientific Computing*, pages 1–18. Springer, 2015.

[144] Hua Zhou and C Pozrikidis. The flow of suspensions in channels : single files of drops. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 5(2) :311–324, 1993.

[145] SB Pillapakam and P Singh. A level-set method for computing solutions to viscoelastic two-phase flow. *Journal of Computational Physics*, 174(2) :552–578, 2001.

[146] Jie Li and Yuriko Renardy. Numerical study of flows of two immiscible liquids at low Reynolds number. *SIAM review*, 42(3) :417–439, 2000.

[147] Jie Li, Yuriko Y Renardy, and Michael Renardy. Numerical simulation of breakup of a viscous drop in simple shear flow through a volume-of-fluid method. *Physics of Fluids*, 12(2) :269–282, 2000.

[148] A Fortin and K Benmoussa. An adaptive remeshing strategy for free-surface fluid flow problems. Part I : the axisymmetric case. *Journal of polymer engineering*, 26(1) :21–58, 2006.

[149] K Benmoussa and A Fortin. An adaptive remeshing strategy for free-surface fluid flow problems. Part II : the three-dimensional case. *Journal of polymer engineering*, 26(1) :59–86, 2006.

[150] Salman Karbasi, Ryan J Frazier, Karl W Koch, Thomas Hawkins, John Ballato, and Arash Mafi. Image transport through a disordered optical fiber mediated by transverse anderson localization. *NATURE*, 5(3362), 2014.

[151] JJ Mock, M Barbic, DR Smith, DA Schultz, and S Schultz. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15) :6755–6759, 2002.

[152] Garnett W Bryant, F Javier García de Abajo, and Javier Aizpurua. Mapping the plasmon resonances of metallic nanoantennas. *Nano letters*, 8(2) :631–636, 2008.

[153] Stuart D Jackson and Terence A King. Theoretical modeling of Tm-doped silica fiber lasers. *Journal of Lightwave Technology*, 17(5) :948, 1999.

[154] T Moriyama, O Fukuda, K Sanada, K Inada, T Edahiro, and K Chida. Ultimately low OH content VAD optical fibres. *Electronics Letters*, 16(18) :698–699, 1980.

[155] Jianlan Cui and Gregory A Hope. Raman and fluorescence spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇. *Journal of Spectroscopy*, 2015 :1–7, 2015.

[156] Hiroyuki Suda, Nobuo Tomita, Shin’ichi Furukawa, Fumihiko Yamamoto, Katsura Kimura, Makoto Shimizu, Makoto Yamada, and Yasutake Ohishi. Application of LD-pumped Pr-doped fluoride fiber amplifier to digital and analog signal transmission. In *Optical Amplifiers and Their Applications*, page PD8. Optical Society of America, 1993.

[157] Pavel Peterka, Basile Faure, Wilfried Blanc, Miroslav Karasek, and Bernard Dussardier. Theoretical modelling of s-band thulium-doped silica fibre amplifiers. *Optical and Quantum Electronics*, 36(1) :201–212, 2004.

[158] RC Sharp, DE Spock, N Pan, and J Elliot. 190-fs passively mode-locked thulium fiber laser with a low threshold. *Optics letters*, 21(12) :881–883, 1996.

Table des figures

I.1	Différents modes transverses de propagation de la lumière [34].	3
I.2	Illustration de la loi de Beer-Lambert.	4
I.3	Illustration du principe d’absorption par un système à deux niveaux d’énergie.	6
I.4	Illustration de l’évolution de la transparence du verre jusqu’à la fin des années 70 [42].	7

I.5	Schéma d'explication des principales étapes de la fabrication d'une préforme par le procédé MCVD.	8
I.6	Image MEB de dépôt poreux obtenu par le procédé MCVD (après séchage sous flux d'oxygène, pour une température de dépôt de 1250°C. (A). Distributions des tailles de pores obtenues pour différentes températures de dépôt (B). . . .	10
I.7	Représentation schématique des différentes étapes du dopage graduel	11
I.8	(A), schéma de la tour d'étirage utilisée au cours de ce travail et déformation de la préforme en filament par gravité (B).	13
I.9	Cône d'étirage d'une préforme obtenue par le procédé MCVD. Le diamètre à gauche est de 1 cm et le diamètre à droite d'environ 125 μm . L'estimation de la zone chaude est présentée par un trait rouge.	13
I.10	Variation de l'énergie libre d'un nucleus en fonction de sa taille. [20,52]	15
I.11	Evolution de la cristallisation en fonction de la température. [54]	16
I.12	Description des différents états de la matière pour un matériau vitrifiable.	17
I.13	Diagramme de phase schématique d'un système E_1-E_2 qui possède un dôme d'immiscibilité et deux points eutectiques.	19
I.14	Représentation d'un mélange de deux phases visqueuses suivant une structure spinodale (à gauche) et binodale (à droite) [52].	20
I.15	Premiers niveaux du diagramme d'énergie de l'ion de thulium Tm^{3+} (encadré en rouge), expliqué par les levées de dégénérescence. Seuls les 7 premiers niveaux sont représentés.	22
I.16	Schémas de principe de l'émission spontanée (A) et de l'émission stimulée (B) d'un photon par un système à deux niveaux.	24
I.17	Principe de la désexcitation non radiative par émission de phonons.	25
I.18	Principe du transfert d'énergie entre deux ions distincts. Les deux ions possèdent deux niveaux d'énergie séparés par un même écart d'énergie ΔE . Un des deux ions est dans l'état excité, l'autre non. L'ion excité peut alors se désexciter sans émettre de photon en excitant directement le deuxième ion.	26
I.19	Schéma récapitulatif des influences du spectre d'émission. Description d'un diagramme d'énergie à trois multiplets avec émission et absorption de photon. La courbe exprimée en dB.m^{-1} montre un exemple de réponses spectroscopiques associées à des émissions ou absorptions de photons. Les schémas 1 et 2 et 3 décrivent successivement la contribution des différents effets à la forme du spectre d'émission. Respectivement, l'élargissement homogène, l'élargissement inhomogène et les transitions entre sous-niveaux Starks.	28

I.20	Effet de la fraction volumique en diffuseurs sur la diffusion de lumière pour différentes tailles de particules. γ correspond au rapport du coefficient α mesuré sur le coefficient α prédit par la diffusion Rayleigh. \circ , Δ , $+$ et \times correspondent respectivement aux différentes tailles de particules (91 nm, 109 nm, 481 nm et 1101 nm). La courbe γ_T correspond à la prédiction du modèle de Twersky pour la gamme de diffusion Rayleigh. L'expérience est conduite avec un laser He-Ne (632,8 nm).	36
I.21	Effet de la polydispersité sur les pertes optiques, et effet de la concentration [94]. A : Pertes de lumière associées à une fraction volumique pour 4 distributions de taille de particules et une fraction volumique de 20%. B : Pertes de lumière associées à une fraction volumique pour 4 distributions de taille de particules et une fraction volumique de 5%.	36
II.1	42
II.2	Poire d'interaction des électrons primaires avec le matériau. Les volumes sondés sont différents en fonction de la réponse collectée. Les électrons secondaires sondent une couche superficielle. Les électrons rétrodiffusés et les rayons X proviennent de plus grandes profondeurs [105].	42
II.3	Concentrations obtenues par des mesures EDX sur le cœur d'une préforme. Cette courbe de concentration a été établie à partir d'une ligne traversant le cœur de la préforme. La réponse du matériau a été analysée et contient l'information de la présence de fluor, de thulium, de lanthane et de germanium.	44
II.4	Préparation de l'image pour le traitement d'image avec ImageJ. Image originale (A), puis coupée (B) et convertie au format 32-Bits pour analyse (C).	45
II.5	Effet de l'application du filtre passe bande d'ImageJ (BandPass Filter...). Image 32 bits dont les structures sont filtrées avec un filtre passe haut à 1 (A), 3 (B), 5 (C) et 10 pixels (D).	46
II.6	Effet de la soustraction du bruit de fond "Substract Background..." d'ImageJ. L'image obtenue après le filtre gaussien subit une soustraction du bruit de fond avec une zone d'homogénéisation de 5 (A), 60 (B) et 100 pixels de large (C).	46
II.7	Seuillage automatique sur différentes images. L'image (A) correspond à l'image originale après soustraction de la bande noire. L'image B montre le résultat du seuillage automatique effectué sur l'image originale. L'image C montre le résultat du seuillage automatique appliqué sur l'image ayant subit les étapes de traitements précédemment décrites.	47
II.8	Schéma du montage expérimental de mesure de l'atténuation des échantillons de fibre. OSA : Analyseur de spectre optique, SCS : source polychromatique (source super-continuum par exemple), M : miroir métallique [87].	48

II.9	Schéma de l'échantillon de fibre, du cœur de la fibre, et de la zone analysée par la tomographie MEB/FIB réalisée. Le cœur est creusé par découpe FIB et laisse apparaître une forme de ponton. La surface bleutée correspond à la surface analysée en MEB pour la mise en évidence des particules. La hauteur de l'image coïncide avec l'axe de l'étirage. Le faisceau d'électrons fait un angle de 52 ° avec la surface analysée.	50
II.10	Principe de la tomographie MEB/FIB réalisée dans le cœur des fibres optiques. Les images A et B représentent respectivement l'échantillon pour les premières et dernières images d'acquisition MEB. C et D, montrent la vue utilisée pour la découpe FIB lors de la première et la dernière image d'acquisition. . .	51
II.11	Schéma du montage expérimental de mesure, sur échantillons de fibre, du spectre d'émission de l'erbium.	53
II.12	Diagramme d'énergie du thulium et schéma du montage de la mesure du déclin de la fluorescence des échantillons. <i>DL</i> : Diode Laser, <i>PDA</i> : Photodiode Avalanche, <i>compteur</i> : compteur de photons [87].	53
II.13	Principe de la mesure du déclin de la fluorescence des échantillons dopés au thulium. [87]	54
II.14	Schéma du montage expérimental de mesure de gain sur échantillons de fibre dopée au thulium.	55
III.1	Photographie de la préforme M03	62
III.2	Image MEB du cœur d'une préforme séchée par un chauffage d'appoint. Le contraste a été augmenté pour mettre en évidence ses variations.	63
III.3	Images MEB de trois parties différentes de la préforme, blanche (à gauche), bleutée (au milieu) et transparente (à droite).	65
III.4	Images MEB de la fibre M03 dans une partie blanche (à gauche), bleutée (au milieu) et transparente (à droite).	65
III.5	Comparaison des résultats EDX-EPMA pour les concentrations en lanthane.	66
III.6	Mesures EDX effectuées suivant une ligne sur une section transverse des préformes sur les échantillons transparent (à gauche), bleuté (à droite) et blanc (en bas). Les mesures traduisent la variation des concentrations en lanthane et germanium.	67
III.7	Résultats des analyses EDX sur les différentes parties de la fibre : transparente (gauche), bleutée (droite) et blanche (en bas).	68
III.8	Résultats de la mesure XPS sur la préforme, partie blanche (à gauche) et zoom sur la zone de réponse du fluor (à droite).	69
III.9	Résultats de l'ATG pour SiO ₂ (vert), LaF ₃ (bleu) et le mélange de 3,5 SiO ₂ et 2 LaF ₃ (rouge)	70

III.10	Simulation de la poire d'interaction entre les électrons primaires et la silice pour une tension de 20 kV. La simulation est effectuée à partir du logiciel Casino.	71
III.11	Image MEB d'une particule dans le cœur de la préforme N03 (à gauche) et ligne d'analyse EDX. La couleur de l'image est inversée (effectué automatiquement par le logiciel de mesure EDX). Résultats de la ligne EDX effectuée à travers la particule (à droite).	72
III.12	Image MEB du coeur de la préforme N03. Le cœur présente une fissure visible sur la partie extérieure gauche.	72
III.13	Diagramme de phase calculé pour le mélange La_2O_3 - SiO_2 [110].	73
III.14	Images réalisées en TEM basée sur les contrastes chimiques, à gauche analyse standard, et à droite, réponse provenant du lanthane.	74
III.15	Particule cristalline observée dans le cœur de la préforme M17	74
III.16	Analyse par spectroscopie Raman d'une zone contenant des nanoparticules dans la préforme M17 (vert). Résultats de spectroscopie Raman tirés de la littérature pour les phases La_2SiO_5 (bleu), $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (rouge) et $La_2Si_2O_7$ (noir) [111].	76
III.17	Analyse par spectroscopie Raman d'une seconde zone du cœur avec des nanoparticules (bleu). Les courbes rouge et verte correspondent aux spectres Raman de GeO_2 et au mélange $0,33GeO_2$ - $0,66SiO_2$	77
III.18	Analyse par spectroscopie Raman d'une zone de la préforme M17 (vert). Résultats de spectroscopie Raman tirés de la littérature pour les phases La_2SiO_5 (bleu), $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (rouge) et $La_2Si_2O_7$ (noir) [111].	78
IV.1	Log de la viscosité de la silice en Poise (0,1 Pa.s) exprimé en fonction de l'inverse de la température en K [116].	81
IV.2	Schéma du cône d'étirage et des variables utilisées pour l'expression des profils de viscosité et champs de vitesse (à gauche). Photographie d'un cône d'étirage d'une préforme (à droite).	82
IV.3	Diamètre mesuré du cône d'étirage de N25 (A) et sa dérivée (B). Les deux courbes associées à la dérivée correspondent aux données brutes en noir et à sa courbe lissée sur le logiciel de traitement de données Scidavis par l'utilisation d'un filtre passe-bas sur 15 points.	84
IV.4	Données obtenues sur le fibrage en échelle semi-logarithmique. Évolution mesurée du diamètre de fibrage en vert en fonction de la position. Les courbes rouge et bleue correspondent à la viscosité et au taux de déformation calculés à partir du diamètre et des équations IV.7 et IV.8. Le temps qu'il reste avant d'atteindre la position finale est exprimé en magenta à partir de la conservation du débit.	85
IV.5	Vitesse de déformation du cône d'étirage en $m.s^{-1}$	86

IV.6	Image MEB longitudinale du cœur de la préforme M17, l'angle entre la verticale et l'axe de l'étirage n'est pas déterminé.	87
IV.7	Reconstruction 3D du cœur de la fibre M17 identique à la figure effectuée à partir de la méthode FIB/MEB. L'axe d'étirage est vertical. Les dimensions sont de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 500 \text{ nm}$. Les différents repères seront discutés dans la partie suivante	88
IV.8	Image 2D obtenue par nanotomographie X du cœur d'un échantillon de fibre M17. Cette image de $150 \mu\text{m}$ de long est composée de 9 images de $16,5 \times 16,5 \mu\text{m}$	88
IV.9	Comparaison d'images MEB longitudinales des particules dans la préforme et dans la fibre-cône d'étirage	89
IV.10	Expression du rapport d'aspect stationnaire (D) en fonction du nombre capillaire (Ca). L'écoulement passe d'un écoulement en cisaillement à élongationnel dans le sens trigonométrique [128].	91
IV.11	Expression du rapport d'aspect stationnaire en fonction du nombre capillaire ici dénommé F . L'écoulement est élongationnel en 2D et les rapports de viscosité sont respectivement de la gauche vers la droite de 0,0003, 0,9 et 20 [25].	92
IV.12	Nombre capillaire critique et fragmentation de gouttes en écoulement et relaxation [122]. Les colonnes A et B montrent des images de la forme d'une inclusion à différents temps après le début d'un écoulement purement élongationnel (2 dimensions) et après arrêt de l'écoulement. Les rapports de viscosité pour les colonnes A et B sont respectivement 0,01 et 0,046. λ correspond au rapport de viscosité de la particule sur viscosité de la matrice.	93
IV.13	Évolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité λ , viscosité des particules divisé par viscosité de la matrice. De haut en bas, les courbes décrivent les variations d'écoulement allant d'un quasi-cisaillement simple à écoulement élongationnel pur. Les courbes pleines représentent les prédictions associées à la théorie des faibles déformations et les courbes hachurées correspondent à celles de la théorie des corps allongés [122, 135].	94
IV.14	Fragmentation de particules en cisaillement simple. Modes de fragmentation pour 3 gammes de viscosité. a) correspond au mode A qui concerne les viscosités inférieures à 0,02. Ce type de "fragmentation" est appelé le tip-streaming et correspond à la formation de fines particules par les extrémités pointues de la particule initiale. b) et c) correspondent au mode B1 et B2 de fragmentation qui concernent les rapports de viscosité compris entre 0,02 et 2. La fragmentation produit deux grosses particules séparées par trois gouttes satellites dans le cas B1. Pour le cas B2, l'élongation est plus grande avec production d'un plus grand nombre de particules (non satellites). d) correspond aux rapports de viscosité élevés, supérieur à 2. En cisaillement simple, les rapports de viscosité élevés ne permettent pas de provoquer la fragmentation [124].	95

IV.15	Images MEB du cœur du cône d'étirage à différents diamètres, respectivement 2 mm, 1,25 mm et 503 μm . L'axe d'étirage correspond à la verticale des images.	96
IV.16	Expression du rapport d'aspect des particules mesuré dans la fibre en fonction du rayon de la particule sphérique de volume équivalent. Le graphique de gauche correspond à la caractérisation de l'échantillon 1 et celui de droite à l'échantillon 2. Les deux échantillons sont pris dans la fibre et sont séparés par une distance de l'ordre du mètre (ou inférieur). L'utilisation d'un deuxième échantillon a été faite pour augmenter le nombre de données.	96
IV.17	Histogramme du rayon des particules en chapelet pour les deux échantillons analysés	97
IV.18	Évolution de l'aire d'une particule en fonction du temps pour différents pas de temps (0,0008 ; 0,001 ; 0,003 ; 0,004 ; 0,005), $L_{max}=2.10^{-3}$. Les périodes d'adaptation du maillage sont exprimées à droite de la valeur du pas de temps. L'inclusion est placée dans un écoulement laminaire à bas nombre de Reynolds et sans gradient de vitesse (nombre capillaire nul)	100
IV.19	Évolution de l'aire d'une particule en fonction du temps pour différentes périodes d'adaptation (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10), pas de temps de 10^{-3} , $L_{max}=10^{-3}$. L'inclusion est placée dans un écoulement laminaire à bas nombre de Reynolds et sans gradient de vitesse (nombre capillaire nul).	101
IV.20	A : rapports d'aspects mesurés d'après les résultats de simulation de cette étude, en fonction du temps, et pour différents nombres capillaires (0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35 et 0,4). B : rapport d'aspect stationnaire en fonction du nombre capillaire pour différentes études publiées sur la modélisation de la déformation.	102
IV.21	Coupe 2D d'une inclusion 3D dans un écoulement en cisaillement simple à différents temps. La coupe passe par l'origine de la particule initiale et est parallèle au plan de cisaillement. Le pas de temps entre chaque image est de 4 secondes, le rapport de viscosité est égal à 1, et le nombre capillaire est de 0,48.	103
V.1	Comparaison macroscopique des préformes produites pour l'étude du codopage au lanthane-erbium (les recettes sont présentées p.109). Les positions d'apparition des zones bleutée-blanche des cœurs des préformes sont indiquées par un repère rouge. La position varie entre les préformes en dépit de l'utilisation d'une recette de fabrication identique.	108
V.2	Évolution de la concentration en lanthane mesurée en EDX sur la section transversale du cœur de la préforme P11 et ajustée par une gaussienne (en rouge). Le coefficient de corrélation est de 0,89.	110
V.3	Évolution de la concentration en fonction de la position des échantillons de fibre. Les échantillons sont séparés d'une distance de 50 m.	111

V.4	Évolution de la concentration en lanthane dans la fibre en fonction de la position des échantillons de fibres. Les échantillons sont séparés d'une distance de 40 m de l'échantillon 1 à l'échantillon 19. Les échantillons entre 20 et 26 sont séparés de 50 m.	112
V.5	Support en polymère pour polir et analyser les fibres optiques. Les dimensions typiques sont de 5 cm de longueur et 3 mm d'épaisseur. La vue du dessus après polissage permet l'observation de morceaux de fibres apparents.	113
V.6	Schéma du cœur d'une préforme avec une variation longitudinale de la concentration en codopants et un profil gaussien de la variation radiale de la concentration.	114
V.7	Image MEB en électrons secondaires d'une partie de la fibre P16 qui met en évidence des variations de reliefs en sombre (à gauche). L'image de droite est obtenue à partir des électrons rétrodiffusés. Il est possible de voir par comparaison que les particules noires de l'image acquise d'après les électrons diffusés correspond aux zones à relief négatif sur l'image par électrons secondaires. . .	116
V.8	Images MEB des préformes P09, O30, O31 (codopées magnésium) et P11 (codopée lanthane) pour différentes concentrations en codopants. Les concentrations et les barres d'échelles sont exprimées pour chaque image.	117
V.9	Image MEB avant traitement (à gauche) et particules détectées après traitement d'image (à droite). Le cas d'une particule détectée comme plusieurs particules est indiqué par un cercle rouge. De même, le cas d'une particule <i>a priori</i> non existante sur l'image MEB, mais détectée, est indiqué par un cercle bleu. Les particules noires présentes sur l'image MEB correspondent à des particules qui ont été abrasées/arrachées au cours du polissage.	118
V.10	Image MEB avant traitement (à gauche) et particules détectées après traitement d'image (à droite). La Figure montre qu'une grande partie des particules n'est pas capturée lors de la segmentation. Les rayons des particules sont d'environ 13 et 26 nm pour l'image MEB.	119
V.11	Image MEB avant traitement (à gauche) et particules détectées après traitement d'image (à droite). La Figure montre que plusieurs particules ont été détectées comme une seule particule après segmentation.	119
V.12	Images MEB des préformes P09 (A) et P11 (B). L'image A est prise à un grossissement de 80 000 et la concentration mesurée est de 0,51 at.% de magnésium. Les petites et grosses particules font environ 13 et 26 nm de rayon. L'image B est prise à un grossissement de 120 000 et la concentration mesurée est de 0,13 at.% de lanthane. Les petites et grosses particules font environ 8,5 et 16 nm de rayon.	121

V.13	Image MEB acquise dans le cœur de la préforme P09 et son image segmentée (A1 et A2). Cet exemple illustre le problème de segmentation sur des images bimodales. Images MEB acquises dans le cœur de la fibre P14 (B1, C1 et D1) et leurs images segmentées (B2, C2 et D2). Les images B1 et B2 représentent le cas d'un faible grossissement afin d'obtenir une statistique sur les grosses particules. L'exemple C présente le cas d'un zoom à fort grossissement dans les fibres sur les petites particules, avec présence d'une grosse particule. D1 et D2 présentent le cas d'un zoom sur des petites particules. Les petites particules sont mieux capturées.	122
V.14	Histogrammes pour les images segmentées présentées sur la Figure V.13. Les histogrammes correspondent respectivement aux statistiques sur les tailles des particules des images A, B, C et D. Les expressions de l'ajustement de la distribution par une gaussienne sont présentées avec les valeurs pour l'ajustement à 2 gaussiennes lorsque l'algorithme d'ajustement "Levenberg-Marquardt Normalisé" a pu converger. Les rayons moyens et maximums des images segmentées sont indiqués.	123
V.15	Reconstruction 2D du cœur de la fibre P16 (magnésium) obtenue pour un grossissement de 7000. Certaines particules de carbone sont visibles (blanc brillant). Les particules blanches allongées correspondent aux particules riches en magnésium. Des "particules" noires allongées sont visibles et correspondent à des parties arrachées des particules enrichies en magnésium.	126
V.16	Reconstruction 2D du cœur de la fibre P14 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 20 000 (à gauche), et zoom sur une portion du cœur (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom.	127
V.17	Reconstruction 2D du cœur de la fibre P14 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 7 000 (à gauche), et zoom sur une portion du cœur (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom.	128
V.18	Reconstruction 2D du cœur de la fibre P20 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 10 000 (à gauche), et zoom sur une portion du cœur (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom. L'échantillon de fibre a été obtenu par étirage à une tension de 0,3 N et contient au centre du cœur 1,52 at.% de lanthane. Le champ de concentration a été reproduit pour cette image et est représenté.	129
V.19	Reconstruction 2D du cœur de la fibre P20 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 10 000 (à gauche), et zoom sur une portion du (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom. L'échantillon de fibre a été obtenu par étirage à une tension de 1,5 N et contient au centre du cœur 1,24 at.% de lanthane. Le champ de concentration a été reproduit pour cette image et est représenté. . .	130

V.20	Reconstruction 2D du cœur de la fibre P20 (lanthane) obtenue pour un grossissement de 10 000 (à gauche), et zoom sur une portion du cœur (à droite). La couleur a été inversée pour le zoom. L'échantillon de fibre a été obtenu par étirage à une tension de 2 N et contient au centre du cœur 0,94 at.% de lanthane. Le champ de concentration a été reproduit pour cette image et est représenté.	131
V.21	Position de la première gaussienne obtenue par ajustement des distributions de taille des particules sur les données traitées des 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.	133
V.22	Position de la seconde gaussienne obtenue par ajustement des distributions de taille des particules sur les données traitées des 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.	133
V.23	Taille moyenne des particules obtenues sur les données traitées des 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.	134
V.24	Taille maximale des particules détectées d'après les données traitées des 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.	134
V.25	Position d'une unique gaussienne obtenue par ajustement des distributions de taille des particules sur les données traitées 3 préformes codopées magnésium O30, O31 et P09.	134
V.26	Positions de la première et de la seconde gaussiennes obtenues par ajustement à deux gaussiennes des distributions de taille des particules sur les données traitées de la préforme P11 codopée au lanthane.	135
V.27	Position de la gaussienne obtenue par ajustement à une gaussienne des distributions de taille des particules, rayon maximum et rayon moyen obtenus sur les données traitées de la préforme P11 codopée au lanthane.	135
V.28	Rayon des particules en fonction de la concentration en lanthane pour les échantillons de la fibre P20 étirée à 0,3, 1,5 et 2 N. Les deux droites correspondent aux ajustement linéaires de la taille des particules en fonction de la concentration en lanthane sur la préforme P11. La droite noire correspond à la seconde gaussienne centrée sur les grosses particules de la préforme. La droite magenta correspond à la première gaussienne, centrée sur les petites particules.	136
V.29	Histogramme de la taille des particules présentes dans les échantillons de la fibre optique P20.	137
V.30	Rapport d'aspect des particules (D) en fonction du rayon des particules pour les échantillons de P20 fibrés à 0,3, 1,5 et 2 N.	138
V.31	Représentation schématique du diagramme de phase contenant un dôme d'immiscibilité. La température de travail symbolise les températures atteintes lors de la fabrication de la préforme ou de la fibre. X_g représente la concentration en codopant de l'échantillon (Mg ou La). X_m représente la concentration en codopant de la matrice à l'équilibre à température de travail.	139

VI.1	Spectres d'émission de Er^{3+} à 1550 nm sous pompage à 980 nm pour les échantillons de la fibre P14 codopée au lanthane.	146
VI.2	Spectres d'émission de Er^{3+} à 1550 nm sous pompage à 980 nm pour les échantillons de la fibre P16 codopée au magnésium.	146
VI.3	Spectres d'émission de Er^{3+} à 1550 nm sous pompage à 980 nm pour les échantillons EF-17 de la fibre P14 codopée au lanthane et EF-18 de la fibre P16 codopée au magnésium. Les spectres sont normalisés par leurs aires respectives.	147
VI.4	Largeur spectrale de la bande d'émission de l'erbium à 1550 nm, comme définie suivant l'équation VI.1, en fonction de la concentration en codopants : magnésium (fibre P16) et lanthane (fibre P14).	147
VI.5	Atténuation mesurée dans la fibre P16 en fonction de la concentration en magnésium.	148
VI.6	Atténuation mesurée dans la fibre P14 en fonction de la concentration en lanthane.	149
VI.7	Largeur spectrale de l'émission à 1550 nm de l'erbium en fonction des pertes mesurées, pour la fibre P16 dopée au magnésium et la fibre P14 dopée au lanthane.	149
VII.1	Diagramme d'énergie du thulium dont les longueurs d'ondes sont présentées par plage de longueur d'onde. Les longueurs d'onde et les facteurs de branchement (β) des transitions sont indiqués [87].	152
VII.2	Atténuation de la fibre M03.	154
VII.3	Décroissance de la luminescence en fonction du temps pour la fibre M03 partie blanche.	155
VII.4	Pertes optiques des fibres à 1390 nm. Les symboles noirs représentent les différentes méthodes de dopages utilisées, particules de LaF_3 dopées à 0,1 et 1 % de lanthane (triangles jaunes et carrés bleus), et dopage en solution (losange rouge). La courbe verte représente une fonction arbitraire qui correspond à une constante multipliée par la concentration en lanthane à la puissance 6.	159
VII.5	Durées de vie du niveau 3H_4 mesurées dans les échantillons de fibres optiques. Les symboles noirs représentent les différentes méthodes de dopage utilisées, particules de LaF_3 dopées à 0,1 et 1 % de lanthane (triangles jaunes et carrés bleus), et dopage en solution (losange rouges). Les triangles verts correspondent à des échantillons dopés à 2 % at. d'aluminium et proviennent d'une autre étude menée au laboratoire InPhyNi [73].	160
VII.6	Mesure de gain à 800 nm dans une fibre contenant des nanoparticules	161
A.1	Schéma du cœur de la fibre apparent à la surface de l'échantillon (ellipse noire). L'ellipse rouge symbolise le cœur présent sous la surface, sondé par EDX. Cette zone sous la surface est décalée à cause de l'angle entre l'axe de la fibre et le support.	173

Liste des tableaux

I.1	Table de conversions des pertes optiques de linéaires à dB.	5
I.2	Table de valeur décrivant les propriétés des verres les plus usuels. [5,8,9,15,20,39]	33
III.1	Table des recettes de fabrication des préformes utilisées dans ce chapitre. Deux types de particules de LaF_3 ont été utilisées contenant 0,1 et 1 at.% en thulium (par rapport à la quantité de lanthane). 1 ou 3 injections de 5 mL de solution ont été utilisés pour le dopage évaporatif. Certains échantillons présentaient des fissures, et pas nécessairement sur la totalité de la préforme. Lorsque "blanc" ou "transparent" sont répertoriés, toute la préforme avait un cœur de cette caractéristique. Pour le cas "blanc-transparent" une succession longitudinale apériodique des deux caractéristiques était généralement observée (cf p.63).	64
V.1	Préformes utilisées pour l'étude du système magnésium erbium. L'erbium et le magnésium sont incorporés par un dopage graduel dont les solutions contiennent du ErCl_3 et du MgCl_3 . Hormis les solutions et températures de dépôt, le protocole de fabrication est identique pour toutes les préformes présentées. Seules les préformes P14, P16 et P20 ont été fibrées.	109
VII.1	Table des recettes de fabrication des préformes. Deux types de particules de LaF_3 ont été utilisées contenant 0,1 et 1 at.% en thulium (par rapport à la quantité de lanthane). 1 ou 3 injections de 5 mL de solution ont été utilisées pour le dopage évaporatif. Certains échantillons présentaient des fissures, et pas nécessairement sur la totalité de la préforme. Lorsque "blanc" ou "transparent" sont répertoriés, toute la préforme avait un coeur de cette caractéristique. Pour le cas "blanc-transparent" une succession longitudinale apériodique des deux caractéristiques était généralement observée (cf p.63).	156
VII.2	Table des échantillons de fibre contenant les données analysées. "N.A." correspond à des valeurs non analysées. Pour les mesures de composition, les valeurs EPMA sont affichées lorsqu'elles ont été effectuées (M17, N06-S2 et N06-S8). Le symbole * indique les valeurs calculées d'après le ratio thulium/lanthane des particules. Les autres mesures de compositions sont obtenues en EDX. Les mesures de durée de vie et d'atténuation sont décrites dans la section 1 de ce chapitre. . .	158