



HAL
open science

Fibres optiques vitrocéramiques pour application laser

Damien Pomarede

► **To cite this version:**

Damien Pomarede. Fibres optiques vitrocéramiques pour application laser. Optique / photonique. Université de Limoges, 2018. Français. NNT : 2018LIMO0019 . tel-01793286

HAL Id: tel-01793286

<https://theses.hal.science/tel-01793286v1>

Submitted on 16 May 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.

Université de Limoges

École Doctorale Sciences et Ingénierie pour l'Information,
Mathématiques (ED 521)

Institut de Recherche Xlim – Photonique fibre

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Présentée et soutenue par
Damien POMAREDE

Le 23 mars 2018

Fibres optiques vitrocéramiques pour application LASER

Thèse dirigée par Jean-Louis AUGUSTE, Georges HUMBERT et Gaëlle DELAIZIR

JURY :

Président du jury

M. Guy MATZEN, Directeur de Recherche CNRS, Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, Université d'Orléans

Rapporteurs

M. Laurent BIGOT, Directeur de Recherche CNRS, Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Université de Lille.

M. Laurent CORMIER, Directeur de Recherche CNRS, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Sorbonne Université.

Examineurs

M. Xiang-Hua ZHANG, Directeur de Recherche CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1.

Mme. Ekatarina BUROV, Docteur-Ingénieur, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers.

Invités

M. Mathieu ALLIX, Chargé de Recherche CNRS, Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, Université d'Orléans.

M. Sébastien CHENU, Maître de Conférences, Institut de Recherche sur les Céramiques, Université de Limoges.

Directeurs de thèse

M. Jean-Louis AUGUSTE, Ingénieur de Recherche CNRS, Institut de Recherche Xlim, Université de Limoges.

M. Georges HUMBERT, Chargé de Recherche CNRS, Institut de Recherche Xlim, Université de Limoges.

Mme. Gaëlle DELAIZIR, Maître de Conférences, Institut de Recherche sur les Céramiques, Université de Limoges.

Rien n'est jamais perdu tant qu'il reste quelque chose à trouver

Pierre Dac

La simplicité est la sophistication suprême

Leonard De Vinci



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les rapporteurs de cette thèse, Laurent BIGOT, Directeur de Recherche au PhLAM de l'Université de Lille, et Laurent Cormier, Directeur de Recherche CNRS à l'IMPMC de l'Université de Paris Sorbonne Université. Pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, pour le temps consacré à la lecture de mon manuscrit, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche et pour les questions et discussions proposées lors de ma soutenance. J'espère sincèrement que nous garderons un excellent souvenir de cette thèse et de ce « parcours » jusqu'à Limoges.

J'adresse également mes remerciements au Président du Jury, Guy MATZEN, Directeur de Recherche CNRS du laboratoire CEMHTI de l'Université d'Orléans, pour avoir accepté d'examiner cette thèse, ainsi que pour ses contributions et suggestions précieuses à ce travail.

Je voudrais remercier l'examinatrice de cette thèse Ekaterina BUROV, Docteur-Ingénieur chez Saint-Gobain Recherche, pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit, pour le temps consacré à sa lecture et pour les questions soulevées lors la soutenance. Toutes les réponses n'ont pas été apportées mais je suis sûre que nous y parviendrons tôt ou tard.

De la même manière, je voudrais remercier Xiang-Hua ZHANG, Directeur de Recherche CNRS à l'ISC de l'Université de Rennes, pour le temps consacré à l'examen de ce manuscrit, pour ses questions fondamentales et la précision de ses commentaires.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements aux directeurs de cette thèse, Jean-Louis AUGUSTE, Ingénieur de Recherche CNRS à Xlim, Georges HUMBERT, Chargé de Recherche CNRS à Xlim et Gaëlle DELAIZIR, Maître de Conférences, Institut de Recherche sur les Céramiques, Université de Limoges. Je remercie de même Mathieu ALLIX, Chargé de Recherche CNRS et responsable du projet FOCAL dans le cadre duquel s'inscrit ma thèse. De manière collective, je vous remercie chaleureusement pour la confiance que vous m'avez accordée en m'accueillant à bords. Le pari était risqué, mais je crois, j'espère, que ce travail restera le souvenir d'une collaboration réussie.

Plus spécifiquement, Jean-Louis merci d'avoir accepté de m'encadrer, pour la confiance que tu m'as accordée durant mes recherches, pour ton pragmatisme à toute épreuve, pour les nombreux fibrages (réussis ou non, mais toujours dans la bonne humeur !), pour les écoles thématiques dans des décors de cartes postales, les joggings interminables dans la pinède (encore une fois, désolé ... je n'ai pas le sens de l'orientation. Pas du tout.) et toutes les connaissances que cela m'a permis de faire pendant mon doctorat.

Merci Georges pour tes idées et tes conseils en optique qui m'ont permis d'avancer et de m'épanouir dans un domaine qui était assez éloigné de ce que je connaissais. Pour tes explications qui m'ont aidé à améliorer ma compréhension de l'optique et de la physique, pour les nombreuses manipulations que tu m'as montré, pour tes encouragements (notamment quand ça ne marche pas du premier coup, ni du deuxième ...), pour ta bonne humeur, ton écoute et ta confiance.

Merci Gaëlle, pour ton encadrement dynamique et dynamisant ! Pour le temps et l'énergie que tu as consacrée dans ce travail, que tu m'as consacré pour me donner la motivation d'aller plus loin. Pour tes idées, tes ressources et ta réactivité qui ont permis de débloquer de nombreuses situations, allant de la fabrication jusqu'à la caractérisation de nos matériaux.



Merci Mathieu d'avoir organisé mon accueil à Orléans et de m'avoir fait confiance pour travailler avec toi et le reste de l'équipe au CEMHTI. Pour la bonne humeur et l'intérêt permanent dont tu as fait preuve tout au long de ce travail, ainsi que pour tes explications éclairées sur les structures que tu nous as fournies.

Je souhaite également remercier Sébastien CHENU pour m'avoir accompagné tout au long de ce travail. De nombreux conseils pour les synthèses et les analyses, beaucoup de discussions et une disponibilité sans faille. Merci beaucoup pour le temps consacré et tous les secrets de fabrications que tu m'as donnés !

Je voudrais remercier aussi les chercheurs du SPCTS. Merci à Yann LAUNAY, et Patrice DUPORT, équipe de choc ! Pour les formations de haut niveau, pour votre disponibilité, pour nos discussions et pour la quantité incroyable de fibres que l'on a analysées ensemble.

Je remercie également Cécile GENEVOIS et Emmanuel VERON pour le travail remarquable qu'ils ont injectés dans cette thèse et pour les explications et le temps qu'ils m'ont consacré lors de mes séjours à Orléans.

Je souhaite adresser aussi mes remerciements à Philippe ROY pour sa bonne humeur, pour les repas de groupes et pour ses explications sur les lasers, à Raphael JAMIER pour sa bonne humeur et ses conseils sur les meilleures adresses de Limoges, à Sébastien FEVRIER pour nos discussions spontanées, pertinentes et toujours intéressantes.

Je tien ensuite à remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à Limoges au cours de ces trois années (et demi), et qui ont rendu cette expérience véritablement épanouissante. D'abord collègues, vous êtes rapidement devenus de vrais amis. Je te remercie tout particulièrement Maryna, tu m'as prise sous ton aile dès mon arrivée et tu m'as fait découvrir la ville et les gens bien plus vite que je ne l'aurais pensé possible. C'est grâce à toi que j'ai pu me sentir chez moi ici. Alors du fond du cœur, merci !

Merci à toute la bande !

Erwan CAPITAINE, l'un des seuls vrais durs qui ai accepté de venir avec moi pour courir et transpirer aux cours de fitness de Geneviève MOUDELAUD (que je remercie également au passage, elle a changé une partie de ma vision du monde).

Raphael FLORENTIN, juste incroyable d'humour, de bonne humeur et joie de vivre. C'est un vrai plaisir de te côtoyer !

Romain DAULIAT, entre tes terrines succulentes, la trouspinette littéralement à tomber par terre et ton état d'esprit hyper positif... que dire, merci !

Geoffroy GRANGER et Mathieu JOSSENT, des coups de gueules mémorables et des tirades savoureuses, Limoges ne serait pas la même sans vous !

Pierre LECLERC, un grand Homme, que je peux maintenant me permettre d'appeler Confrère ! Et camarade mémorable de soirée !

Rémy DU JEU, Dia DARWICH, et Maryna KUDINOVA, désolé pour l'accident de voiture ... pas de bobos heureusement ! Je garderais d'excellents souvenirs de votre compagnie !

Richard BEZIN, David MOREAU, Johann SENCE, Assad BAZ, Baptiste LECOMPTE, Philippe BIREMBAUX ... Je n'aurais pas la prétention d'affirmer que je me souviens de toutes les soirées que l'on a passées ensemble, mais je peux dire sans me tromper que vous êtes géniaux.



Enfin, je voudrais remercier tout particulièrement Maryna KUDINOVA, ma collègue et mon amie. Il est difficile d'exprimer combien tu as marqué ce travail, cette tranche de vie à Limoges et finalement ma vie. Tes conseils, ton aide dans les moments difficiles, ton soutiens lorsque j'étais atteint physiquement ou moralement, ta bienveillance et encore tellement d'autres de choses ... « je ne vais jamais oublier ton aide » non plus, tu sais. Merci pour tout.



Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

Remerciements	3
Droits d'auteurs	6
Table des matières	7
Introduction	9
Chapitre I. FOCAL : contexte scientifique et technique	12
I.1. Fibres optiques vitrocéramiques : une combinaison de technologies	16
I.1.1. A l'interface du verre et du cristal : les vitrocéramiques	16
I.1.2. Les fibres optiques : une perpétuelle évolution	27
I.1.3. Fibres optiques vitrocéramiques	39
I.2. Etat de l'art sur les fibres optiques vitrocéramiques	43
I.2.1. Matériaux pour fibres optiques vitrocéramiques.....	43
I.2.2. Procédés de fabrication associés	48
I.2.3. Post-traitements de cristallisation	51
I.3. Méthodes de caractérisation du massif à la fibre.....	52
I.3.1. Composition et structure.....	52
I.3.2. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie	55
I.3.3. Propriétés optiques.....	56
Chapitre II. De la vitrocéramique massive à la fibre optique vitrocéramique....	61
II.1. Vitrocéramique issue du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$	64
II.1.1. Un fort potentiel pour la photonique	64
II.1.2. Méthode de fabrication et compositions étudiées	66
II.1.3. Caractérisation du matériau massif	70
II.2. Conception et étirage des préformes par le procédé poudre.....	77
II.2.1. Elaboration des préformes de fibrage	78
II.2.2. Etirage des préformes par le procédé poudre	79
II.2.3. Phénomène de diffusion à haute température	87
II.3. Optimisation des performances des fibres vitrocéramiques	89
II.3.1. Etirage des verres parents de vitrocéramiques.....	90
II.3.2. Optimisation des pertes optiques.....	96
II.3.3. Nanostructure des fibres vitrocéramiques.....	97
Chapitre III. Fibres optiques vitrocéramiques actives	102
III.1. Fibres optiques actives	104
III.1.1. Mise en évidence du changement d'environnement	104
III.1.2. Pompage optique	112
III.1.3. Nano structure des fibres vitrocéramiques.....	116
III.2. Optimisation des propriétés de luminescence des fibres dopées par du nickel	117
III.2.1. Intérêt du dopage par du nickel (II) par rapport au chrome (III)	117
III.2.2. Influence de la composition du cœur de la fibre.....	119
III.2.3. Influence de la longueur (L)	123
III.2.4. Influence du temps et de la température de recuit	125
III.3. Performance des fibres vitrocéramiques	131
III.3.1. Positionnement par rapport à la littérature	131
III.3.2. Perspectives de caractérisations et développements	134
III.3.3. Applications potentielles	136

Conclusion	141
Références bibliographiques	143
Ouvrages généraux	143
Ouvrages spéciaux	143
Annexes	151
Annexe 1. Optimisation des recuits.....	152
Table des illustrations	154
Table des tableaux	159
Contributions scientifiques	161



Introduction

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR FOCAL, Fibre Optique Céramique et vitrocéramique pour Applications Lasers, dont le but est de produire de nouvelles générations de fibres optiques aux propriétés améliorées. En effet, la demande croissante du marché des lasers pour des solutions fibrées, toujours plus puissantes et sur des gammes de longueurs d'ondes toujours plus variées, requiert l'introduction de nouvelles technologies. De fait, si les solutions de fibres optiques de silice dopées par des ions de terres rares permettent d'atteindre des niveaux de performances très élevés grâce aux qualités intrinsèques de la silice qui les composent, certaines longueurs d'ondes ne peuvent être couvertes, notamment dans les domaines des longueurs d'ondes visibles et infrarouges moyen. L'utilisation de matrices vitreuses originales telles que les verres de fluorures et chalcogénures constitue une alternative crédible pour l'émission laser dans le visible et la transmission optique dans l'infrarouge moyen. Cependant, ces fibres optiques restent plus complexes à élaborer et à utiliser que les fibres de silice du fait de leurs relative fragilité et hygroscopicité. Leur tenue au flux moins élevée que celle de la silice leurs interdit par ailleurs les applications requérant de fortes puissances.

Ce constat fait ressortir le besoin d'introduire des matériaux en rupture avec les matrices vitreuses traditionnellement utilisées, alliant les qualités de la silice en termes de transparence et de tenue mécanique, thermique et chimique, tout en contournant ses principaux défauts qui sont son énergie de phonon élevée et sa faible capacité à solubiliser des dopants. Depuis les années 1990 et les travaux de Wang et Ohwaki [1] sur des vitrocéramiques présentant des niveaux de transparence comparables à celles de verres optiques, de nombreuses vitrocéramiques et céramiques transparentes ont été développées. Ces matériaux répondent en partie aux problématiques rencontrées dans les fibres optiques, grâce à leurs propriétés mécaniques, thermiques et chimiques meilleures que celles des verres traditionnellement utilisés. De plus, les propriétés spectroscopiques améliorées et la capacité de dopage par des ions luminescents apportées par les cristaux, permettent d'envisager des applications de sources, amplificateurs et lasers fibrés. Les longueurs de fibres nécessaires, bien plus courtes que dans le cas de fibres vitreuses, compensent la transparence réduite de ces matériaux cristallins. En effet, les niveaux de pertes optiques que présentent ces céramiques et vitrocéramiques constituent un verrou technologique qui n'est pas encore levé aujourd'hui. La diffusion Rayleigh de la lumière, aux joints de grains dans les céramiques, et à chaque interface entre la phase vitreuse et les cristallites dans les vitrocéramiques, réduit fortement leur transparence. De plus, leurs propriétés thermomécaniques particulières nécessitent l'utilisation de procédés de fabrication et de mise en forme adaptés.

Le consortium réuni dans le cadre de FOCAL a pour ambition d'apporter des solutions technologiques concrètes permettant la mise en œuvre de céramiques et vitrocéramiques transparentes sous la forme de fibres optiques actives et passives. Grâce à l'apport de compositions de céramiques et vitrocéramiques nouvelles, de technologies d'élaboration des fibres optiques originales et de moyens de caractérisations optiques et structuraux, ce projet se dote de ressources conséquentes pour réaliser ses objectifs. Il vise à développer d'une part des fibres dont le cœur est composé de céramiques transparentes jusqu'à 6 μm (contre 2,5 μm pour la silice) et pouvant être fortement dopées par des ions de terres rares (jusqu'à plusieurs pourcents). Un second volet, qui constitue le sujet de ma thèse, consiste à élaborer des fibres optiques à cœur vitrocéramique pouvant être dopées par des métaux de transitions. Ce type de dopant est relativement peu utilisé dans les fibres vitreuses du fait de leur faible



efficacité quantique dans des environnements amorphes. Leur introduction dans des fibres optiques à base de silice permet l'accès à des propriétés spectroscopiques inédites dans des fibres optiques.

Ce manuscrit de thèse reprend les travaux réalisés au sein des laboratoires Xlim, SPCTS, et CEMHTI sur le développement de fibres optiques à cœur vitrocéramique menés dans le cadre du projet FOCAL. Le premier chapitre rappelle les bases scientifiques nécessaires à la compréhension du manuscrit. Les concepts de vitrocéramique, de fibre optique et les spécificités des dopants utilisés seront détaillés. Dans un second temps, on retrouvera un état de l'art sur les différentes stratégies proposées dans la littérature pour développer des fibres à cœur vitrocéramique. Enfin nous verrons les méthodes de caractérisations qui ont été mises en œuvre et les spécificités relatives à la caractérisation des fibres optiques.

Dans le second chapitre, on présentera de manière plus spécifique le système de vitrocéramique que nous avons utilisée dans le cadre de ce travail, et les raisons qui ont motivés ce choix de matériau. Le protocole d'élaboration des fibres optiques par voie poudre sera ensuite présenté de sorte à mettre en évidence les avantages et les atouts qu'il présente pour la mise en œuvre de notre vitrocéramique. L'accent sera alors mis sur les relations existantes entre les matériaux initiaux, le protocole de fabrication des fibres et ses modalités, et les propriétés finales des objets fabriqués. Pour cela, de nombreuses méthodes de caractérisations ont été mises en œuvre, avec notamment des observations au microscope électronique en transmission qui révèlent la nature de la microstructure en fonction de la position dans le cœur de la fibre. Ce travail aboutit à la mise au point d'un protocole de fabrication de fibres optiques dans lequel on aura optimisé la composition initiale des matériaux à étirer, les paramètres de fibrage et la composition finale des fibres optiques.

Le troisième chapitre résume les travaux d'élaboration et d'optimisation des fibres optiques vitrocéramiques dopées par des ions de chrome (III) et de nickel (II) que nous avons réalisés. Ce travail s'appuie sur le protocole mis au point dans le chapitre 2 et inclut l'étape de recuit thermique de cristallisation permettant l'obtention de fibres vitrocéramisées possédant une nanostructure propice à la luminescence. Un travail d'optimisation de différents paramètres, incluant la composition des fibres, leurs longueurs et le temps et la température du recuit a été conduit afin de maximiser les puissances émises par les fibres vitrocéramiques. Les performances obtenues ont été comparées à l'état de l'art des fibres vitrocéramiques ainsi qu'à d'autres technologies commerciales et en cours de développement. Enfin, des pistes de poursuites d'études et d'améliorations sont proposées afin de valoriser les résultats obtenus avec le développement de preuves de concepts et de prototypes innovants.



Chapitre I.

FOCAL : contexte scientifique et technique



Animé par une forte croissance, l'environnement économique qui entoure le marché des lasers est des plus dynamiques. Porté par une intense compétition entre ses différents acteurs et les innovations technologiques qu'ils proposent, il opère depuis quelques années une transformation majeure avec l'utilisation d'une proportion toujours plus grande de lasers fibrés, au détriment des lasers solides et gazeux.

Cet attrait pour les technologies fibrées s'explique par plusieurs facteurs. Tout d'abord cette géométrie permet intrinsèquement une intégration compacte dans un système laser où aucun élément d'optique en espace libre n'est requis. Ceci les rend plus robustes vis-à-vis des poussières et des vibrations, plus facilement intégrables et utilisables que leurs homologues solides et gazeux. Sur le plan opérationnel, les fibres présentent un rapport surface/volume qui facilite grandement la gestion thermique par rapport aux lasers solides d'une part, et une excellente qualité de faisceau par rapport aux autres types de systèmes d'autre part. Ces qualités intrinsèques sont reconnues depuis les premiers développements de cavités lasers fibrées dans les années 1960. Cependant, c'est l'évolution relativement récente des systèmes de pompage optique ainsi que l'exploitation de nouvelles méthodes de fabrication qui ont ouvert de nouvelles perspectives à ces lasers, notamment dans les domaines des fortes puissances (usinage des matériaux), de la lithographie, de la R&D, de la médecine et de l'esthétique. Aujourd'hui, les technologies fibrées sont nettement prépondérantes sur le marché des lasers comme cela est montré dans le *Tableau 1*, reprenant les chiffres d'affaires générés par les différentes technologies de lasers entre 2013 et 2017.

Type de laser	2013	2014	2015	2016 est	2017 proj
CO ₂	863	884	910	874	870
Solide	456	444	428	424	436
Fibré	841	960	1168	1305	1409
Diode et Excimer	327	343	360	554	717
Total	2487	2631	2866	3157	3432

Tableau 1: Chiffre d'affaire généré par le marché des lasers par technologie entre 2013 et 2017 en M US\$ (données laserfocusworld.com)

Si les lasers fibrés occupent une part majoritaire du marché, ils connaissent néanmoins quelques limitations liées à la nature chimique des matériaux qui les composent. En effet, la grande majorité de ces lasers sont composés de silice dopée par un ou plusieurs éléments permettant de modifier l'indice de réfraction du cœur et de la gaine, et des ions de terres rares luminescents qui confèrent une activité optique. Ce choix de la silice remonte aux années 1960 et aux travaux de Charles Kao sur les guides d'onde diélectriques, qui ont conduit plus tard au développement de fibres optiques extrêmement transparentes, idéales pour les communications optiques. Les faibles pertes optiques associées à une possibilité de dopage par des ions de terre rare comme l'erbium ont par la suite largement contribué à l'avènement des communications optiques et de l'internet tel qu'on le connaît aujourd'hui. D'autre part, la très bonne stabilité chimique, mécanique et thermique de la silice en fait un matériau versatile, utilisable relativement facilement, dans des environnements difficiles et dans des applications requérant de fortes puissances. Néanmoins, elle possède une fenêtre de transmission relativement restreinte, entre 200 nm et 2500 nm, qui interdit toutes les applications dans les domaines spectroscopiques de l'infra-rouge moyen et lointain. Par ailleurs, l'énergie de phonon élevée de ce matériau limite fortement les transitions radiatives au profit des transitions non radiatives. Ainsi, bien que l'on dispose d'un grand nombre de terres rares pouvant couvrir de nombreuses bandes d'émissions, les lasers fibrés à base de silice dopée par des terres rares sont en pratique confinés sur une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 900 nm

et 2200 nm, où de nombreuses longueurs d'ondes ne sont pas accessibles. On retrouve classiquement dans ces lasers à fibres les bandes 1030 nm et 1050 nm (dopage ytterbium), 1540 nm (dopage erbium), 1700 – 2100 nm (dopage thulium), 1900 – 2200 nm (dopage holmium) [2]. Une alternative aux fibres de silice réside dans l'utilisation de verre de chalcogénures ou fluorures comme matériaux de cœur. En effet ils présentent des fenêtres de transmission bien plus étendues dans l'infrarouge moyen, et possèdent des énergies de phonon plus faibles que la silice. Ainsi on trouve des exemples remarquables de réalisations dans les travaux de Kohno *et al.* [3], Dennis *et al.* [4] et Okamoto *et al.* [5] qui proposent des lasers fibrés à 810 nm, 497 nm, 515–548, 597–737, et 849–960 nm. Ces exemples ne font cependant pas oublier les difficultés rencontrées lors de la fabrication de ces verres, de leur mise en œuvre sous forme de fibre optique et de leur utilisation comme laser du fait de leur hygroscopicité, de leur fragilité et de leur tenue au flux bien plus faible comparée à la silice.

L'intérêt économique que représente le marché des lasers fibrés est évident. Bien que les fibres optiques présentent de nombreux avantages face aux lasers solides et gazeux, force est de constater que de nombreuses longueurs d'ondes ne sont pas ou peu indexées du fait de certaines limitations intrinsèques aux verres utilisés. L'utilisation de verres plus exotiques comme les fluorures et chalcogénures représente une alternative convaincante dans certains cas, mais pose des difficultés d'ordre opérationnelles considérables. Ces verres ne se révèlent d'ailleurs pas toujours compétitifs face aux autres technologies lasers disponibles dans le domaine des longueurs d'ondes visibles. Fort de ce constat, l'ANR FOCAL (Fibres Optiques Céramiques pour Application Laser), projet de recherche dans lequel s'inscrit ma thèse, propose une alternative originale pour contourner les limitations imposées par la silice. L'idée directrice consiste à combiner dans une fibre optique les propriétés spectroscopiques des cristaux d'une part, la stabilité thermomécanique et chimique, la transparence et la facilité de mise en œuvre des verres de silice d'autre part. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser un matériau transparent, contenant des cristaux pouvant être dopés par des ions luminescents. De cette manière le matériau de cœur reste essentiellement vitreux, transparent et facilement transformable, et l'environnement direct du dopant est constitué d'un cristal dont l'énergie de phonon est significativement plus faible que celle de la silice et où l'ordre cristallin permet d'exacerber la luminescence de métaux de transitions et/ou des terres rares utilisés comme dopants. Le challenge dans ce type de configuration est de limiter les effets de diffusion optique aux interfaces cristal / matrice afin de conserver une transparence suffisante pour rencontrer les exigences des applications, à s'avoir l'amplification de la lumière et la génération de laser.

Ce projet s'appuie sur les vitrocéramiques transparentes récemment développées par le CEMHTI, et le procédé de fibrage poudre développé à Xlim. Le dopage de ces vitrocéramiques par des métaux de transitions tels que le chrome et le nickel permet d'ouvrir de nouvelles perspectives avec des bandes d'émissions qui ne sont pas ou peu couvertes par les fibres actuelles sur la gamme 600 – 1600 nm. Pour arriver à cela, un consortium composé du laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation), de l'Institut de Recherche Xlim et du laboratoire SPCTS (Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface) a été réuni dans le cadre de l'ANR FOCAL. Les rôles de chaque laboratoire correspondent à leurs domaines d'expertise respectifs à savoir (i) le développement et l'optimisation de compositions de vitrocéramiques transparentes, (ii) le fibrage via le procédé poudre de ces vitrocéramiques et la caractérisation optique des fibres obtenues, (iii) la caractérisation structurale et micro structurale des matériaux massifs et fibrés. J'ai pour ma part essentiellement évolué au sein des laboratoires Xlim et SPCTS, ce qui a



permis de produire ce travail focalisé sur le fibrage et l'optimisation des propriétés optiques et structurales de fibres optiques vitrocéramiques.

Le but de ce premier chapitre est de rappeler les bases scientifiques nécessaires à la compréhension du manuscrit. Les concepts de vitrocéramique, de fibre optique et les rôles des terres rares et métaux de transition comme dopants seront détaillés dans le but de mieux définir le concept de fibre optique vitrocéramique tel qu'on l'entend dans ce travail. Dans un second temps, nous ferons un état de l'art sur les différentes stratégies proposées dans la littérature pour développer des fibres à cœur vitrocéramique. Enfin nous verrons les méthodes de caractérisation qui ont été mises en œuvre et les spécificités relatives à la caractérisation des fibres optiques.



I.1. Fibres optiques vitrocéramiques : une combinaison de technologies

I.1.1. A l'interface du verre et du cristal : les vitrocéramiques

I.1.1.1. Un matériau récent

Les vitrocéramiques désignent une catégorie de matériaux située, comme son nom l'indique, entre les verres et les céramiques. Une définition triviale de ces matériaux désignerait les vitrocéramiques comme tous matériaux constitués d'au moins une phase vitreuse contenant des cristallites. Elles sont obtenues par cristallisation contrôlée d'un verre parent de manière à ce qu'une, ou des, phases cristallines croissent au sein de la phase vitreuse. Le verre résiduel, dont la proportion peut être importante ou au contraire devenir très faible par rapport à la proportion de la phase cristalline, voit sa composition varier au cours de la cristallisation.

L'histoire des vitrocéramiques débute au milieu du 18^{ième} siècle avec les travaux de R. A. Réaumur sur la dévitrification des verres [Réaumur, 1739]. Son objectif était de former des porcelaines par recuit thermique et cristallisation complète de pièces en verre. Le procédé n'était alors pas maîtrisé et les mécanismes à l'œuvre non élucidés. Par la suite, des observations visuelles comme celles pratiquées par Bontemps [Bontemps, 1868] et Peligot [Peligot, 1862], dont des représentations sont rapportées en *Figure 1*, ont permis de démontrer que ce processus de dévitrification était intrinsèque au verre. Les propriétés remarquables de ces premières vitrocéramiques, notamment du point de vue mécanique, ont rapidement suscité l'intérêt des industriels. Cependant les difficultés liées au manque de maîtrise et de compréhension du processus de cristallisation ont fait obstacle au développement de ces matériaux pendant près de 200 ans.

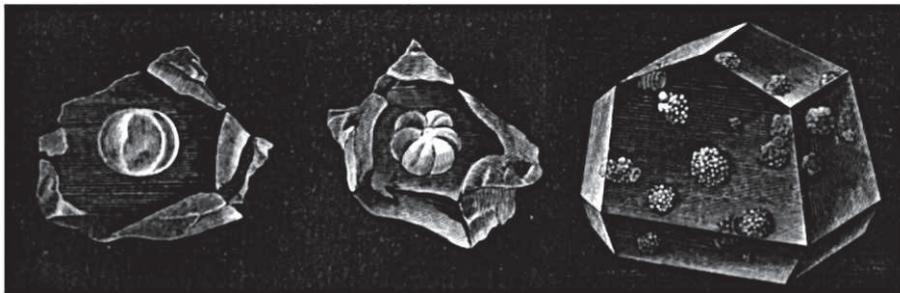


Figure I-1: Représentation de cristaux observés dans des verres par Bontemps et Peligot [Bontemps, 1868] [Peligot, 1862]

Il faut attendre les années 1950 et les travaux de Stookey pour voir le développement industriel et commercial des vitrocéramiques. Sa découverte fait suite à une série d'évènements accidentels survenus dans le cadre de ses travaux sur la précipitation de particules d'argent dans des verres de type $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, visant à produire des images photographiques permanentes [Stookey, 1949]. Ces verres étaient normalement exposés pendant une nuit à des rayonnements ultraviolets et à une température légèrement inférieure à leur température de transition vitreuse, soit 450°C . Suite à une défaillance de l'un des fours de traitement thermique, Stookey constate que le verre recuit la nuit précédente a été exposé à une température de 850°C . Il s'attend logiquement à retrouver une « flaque » de verre fondue dans le four, mais il a la surprise de découvrir une pièce de couleur blanche, dont la forme et les dimensions correspondent à la pièce de verre qu'il y a introduite la veille. Il reconnaît le caractère céramisé de la pièce qu'il vient de fabriquer, et constate rapidement sa résistance mécanique remarquable suite à une chute qu'il lui fait subir. La présence d'argent dans le verre

a en fait permis la précipitation de cristaux de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ au cours du recuit thermique. Il s'agit là du premier exemple de l'utilisation d'un agent nucléant pour la fabrication de vitrocéramiques, et de la première vitrocéramique industrielle de l'histoire. Conscient du potentiel de cette expérience et se rappelant des travaux de Hummel en 1951 [6] sur des cristaux d'aluminosilicates de lithium ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) présentant une dilatation thermique quasi nulle, Stookey s'attache à précipiter ces cristaux dans des verres qu'il aura développés dans ce but. Si l'argent constitue un agent nucléant très peu efficace dans ce cas précis, le titane se révèle extrêmement intéressant et permet en moins de deux ans la fabrication et la commercialisation de vitrocéramiques résistantes aux chocs thermiques et à la résistance mécanique accrue. Ces produits vont être utilisés dans la fabrication de nombreux produits allant du radome de missile jusqu'aux éléments de cuissons et ustensiles de cuisine sous la dénomination commerciale CORNINGWARE® dès 1959 [7].

Dès lors, ces matériaux hybrides à l'interface entre les verres et les céramiques et alliant des propriétés encore jamais rassemblées en un même matériau, connurent un essor dans tous les domaines industriels. Le succès rencontré est tel que l'on compte aujourd'hui une quantité remarquable de nouveaux matériaux, pour la plupart protégés par près de 2400 brevets aux USA et 1500 en Europe [Neuville, 2013]. Cependant, la fabrication de tels matériaux nécessite une parfaite maîtrise des phénomènes de formation des cristaux, ainsi qu'une compréhension des mécanismes à l'œuvre. La théorie de nucléation classique, couramment appelée CNT, pour « Classical Nucleation Theory », permet d'apporter quelques éléments nécessaires à la compréhension de ces systèmes.

I.1.1.2. Théorie de nucléation classique

Comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent, une vitrocéramique est obtenue lors du recuit thermique d'un verre parent à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. La CNT permet de décrire ce processus du point de vue de la thermodynamique. Cette théorie est introduite par Gibbs en 1876 et prend sa forme actuelle en 1935 suite aux travaux de Becker et Döring [8]. Elle s'appuie sur deux postulats fondamentaux qui sont que le germe (i) possède une forme sphérique et une interface de type plan fini qui minimise son énergie de surface avec le milieu extérieur, (ii) possède les mêmes propriétés que le cristal à venir, quelle que soit sa taille.

La CNT stipule qu'une transformation de phase, par exemple la transition de l'état liquide à l'état cristallin, s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre de Gibbs de sorte à la minimiser. Comme le montre la *Figure 2(a)*, l'enthalpie libre du cristal est supérieure à l'enthalpie libre du liquide pour les températures supérieures à la température de fusion, ce qui justifie que la phase stable à haute température est la phase liquide. Lorsque la température diminue, l'enthalpie libre de la phase liquide augmente plus rapidement que celle du cristal, si bien qu'à partir de la température de fusion, l'enthalpie du cristal devient inférieure à celle de la phase liquide. Le système peut alors passer de l'état liquide à l'état cristallisé sous l'effet d'une force motrice que l'on appelle énergie libre de Gibbs, et qui s'exprime :

Équation 1

$$\Delta G_v = G_{\text{cristal}} - G_{\text{liquide}} \quad (\text{Pour } T < T_f)$$

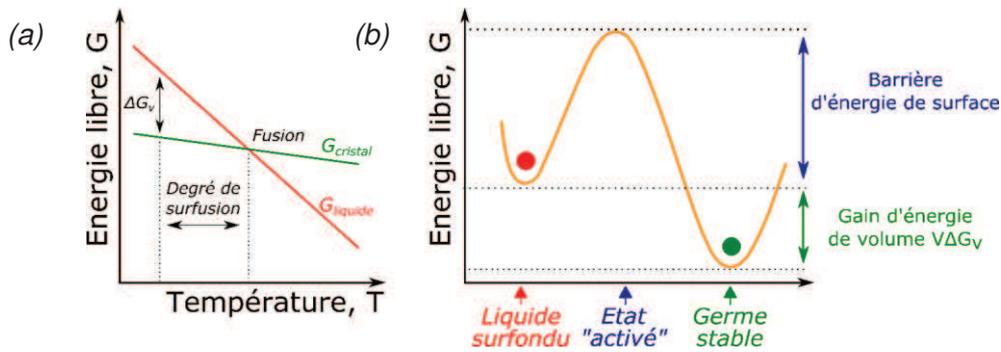


Figure I-2: Schéma représentant (a) l'énergie libre du liquide et du cristal en fonction de la température, (b) l'évolution de l'énergie libre de Gibbs du système au cours de la transition du liquide au cristal

L'énergie libre de Gibbs est d'autant plus forte que le degré de surfusion, c'est-à-dire la différence entre la température du système et sa température de fusion, est grande. A une température inférieure à T_f donnée (dans des conditions de surfusion données), un germe de cristal de rayon r va pouvoir apparaître dans le liquide. Les variations locales de densité, de composition ou d'entropie (qui sont des phénomènes activés thermiquement) vont favoriser ce processus dans les conditions de nucléation homogène. Le germe va alors être soumis à trois travaux :

- La réduction de son énergie libre volumique (V) $\Delta G_v \times V$, favorable à la germination
- L'augmentation de son énergie de surface (S) $\gamma \times S$, défavorable à la germination
- L'augmentation de son énergie de contrainte liée à la différence de volume entre la phase vitreuse et la phase cristalline, défavorable à la germination (souvent négligée)

En négligeant l'énergie de contrainte liée à la formation du cristal, le travail de formation s'écrit :

Équation 2

$$W = 4\pi \cdot r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \Delta G_v$$

Et il est possible de déterminer une valeur de rayon critique (r^*) à partir duquel le germe est stable thermodynamiquement et sa croissance devient propice à une diminution de l'énergie du système. Il est alors appelé germe supercritique. Cette condition est satisfaite lorsque $\partial W / \partial r = 0$. On a alors :

Équation 3

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} ; W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

Tant que r est inférieur au rayon critique r^* , le travail est dominé par l'énergie de surface et le germe tend à se dissoudre dans le liquide surfondu. Dès que r devient supérieur à r^* , l'énergie de volume domine et le travail total tend à faire croître le germe. L'énergie de surface constitue une barrière d'énergie qu'il est nécessaire de dépasser pour obtenir la cristallisation du système. Dans le cas de la nucléation homogène, cette énergie est apportée par la surfusion. On notera d'ailleurs que plus l'état de surfusion du système est grand, c'est-à-dire plus la

température est faible, plus le travail de formation et de croissance du germe critique est grand. Cela ne s'observe pas totalement expérimentalement car il est nécessaire de prendre en compte l'aspect cinétique de ces transformations, ce qui sera fait dans le prochain paragraphe.

Ce modèle de nucléation est dit homogène car il suggère qu'un germe peut se former de manière équiprobable partout dans le liquide. Cela ne rend pas compte des observations expérimentales : bien souvent la germination s'amorce là où existent des défauts ou des inhomogénéités. Dans la grande majorité des cas, les cristaux se forment sur des sites préférentiels qui permettent de réduire la tension de surface du germe, c'est à dire :

- Sur des interfaces existantes comme les parois du creuset
- Sur des phases cristallines préexistantes, agents nucléants, défauts de surface, bulles, catalyseurs...

On peut décrire l'effet de ces sites en considérant la variation de l'énergie de surface du germe sur un substrat. Comme cela est représenté en *Figure 3*, un germe posé sur un substrat va se déformer plus ou moins en fonction de son affinité avec celui-ci. Il est possible de prédire la valeur de l'angle de contact entre le germe et le catalyseur θ en considérant les différentes contributions à l'énergie de surface, c'est-à-dire les tensions de surface entre le germe et le liquide (γ_{gl}), entre le liquide et le catalyseur (γ_{cl}) et entre le germe et le catalyseur (γ_{cg}).

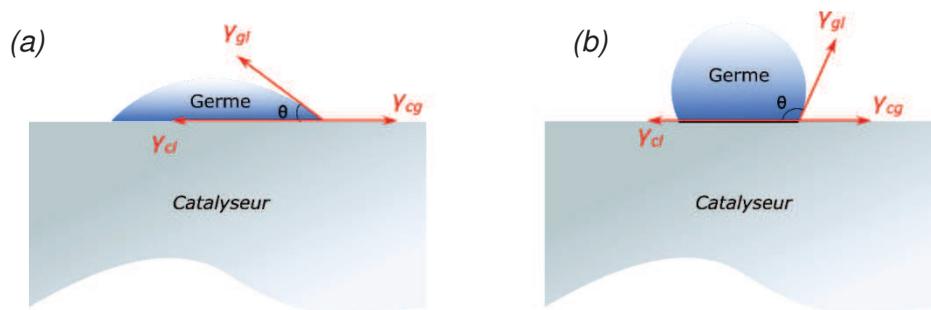


Figure I-3: Schéma représentant le mouillage et les composantes de tensions de surface d'un germe (a) sur un bon et (b) sur un mauvais catalyseur

L'équation de Young Dupré permet de relier ces grandeurs de tensions :

Équation 4

$$\gamma_{cl} = \gamma_{cg} + \gamma_{gl} \cos(\theta)$$

En tenant compte des contributions des différentes tensions de surface, des aires d'interface germe/liquide (A_{gl}) et germe/catalyseur (A_{cg}), et du volume du germe (V_g), on détermine son travail de formation tel que :

Équation 5

$$W_{\text{hétérogène}} = V_g \times \Delta G_V + A_{gl} \times \gamma_{gl} - A_{cg} \times \gamma_{gl} \times \cos(\theta)$$

$$W_{\text{hétérogène}} = W_{\text{homogène}} \times \frac{(2 + \cos(\theta)) \cdot (1 - \cos(\theta))^2}{4}$$

Où le terme à droite de $W_{\text{homogène}}$ est inférieur ou égale à 1. Le rayon du germe supercritique et la valeur du travail permettant la formation de ce germe deviennent alors :

Équation 6

$$r_{\text{hétérogène}}^* = -\frac{2\gamma_{gl}}{\Delta G_V} ; W_{\text{hétérogène}}^* = \frac{1}{4} W_{\text{homogène}}^* \times (2 - 3\cos(\theta) + \cos^3(\theta))$$

Le catalyseur abaisse donc la tension de surface entre le germe et le liquide qui l'entoure. La réduction de cette tension réduit le travail de formation du germe et favorise la nucléation. En revanche la taille du germe critique reste inchangée. Ce processus est illustré en *Figure 4* où l'on schématise la barrière d'énergie existant lors de la transition liquide vers cristal et l'évolution des forces s'exerçant sur un germe en fonction de son rayon. On constate que la nucléation se produit de manière sélective sur ces catalyseurs. Pour la fabrication des vitrocéramiques, ces éléments sont d'une grande importance dans la mesure où ils permettent de favoriser la nucléation sur ces agents plutôt que sur les défauts de surface d'une pièce ou les parois d'un creuset. Cette approche permet de promouvoir la nucléation dans le volume de la vitrocéramique et de maîtriser dans une certaine mesure le nombre de germes et les conditions thermiques de la nucléation.

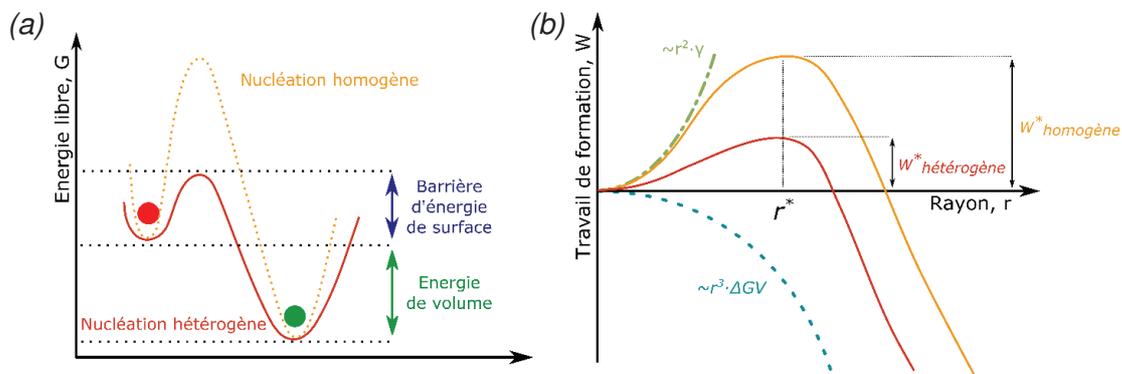


Figure I-4: Schéma de l'évolution de (a) l'énergie libre de Gibbs au cours de la transition liquide vers cristal et (b) évolution du travail de formation correspondant dans des conditions de nucléation homogène et hétérogènes

Dans ce paragraphe, nous avons exposé les conditions propices à la cristallisation et avons montré l'intérêt que représente l'utilisation des agents nucléants. Dans le cas de la fabrication de vitrocéramiques, leur utilisation est primordiale dans la mesure où ils permettent la cristallisation d'une phase dans le cœur de la phase vitreuse, et non en surface comme dans le cas des expériences de Réaumur. Dans le paragraphe suivant, nous aborderons succinctement les aspects cinétiques liés à la cristallisation des vitrocéramiques et en particulier comment se succèdent les étapes de nucléation et de croissance des germes de cristaux.

I.1.1.3. Cinétique de nucléation et de croissance

En effet, la cristallisation à partir d'un liquide surfondu (cas des vitrocéramiques) se joue en deux étapes :

- La nucléation de germes supercritiques pour lesquels on a exposé les conditions favorisant l'apparition dans le paragraphe précédent
- La croissance de ces germes au sein de la matrice vitreuse.

Dans des conditions thermodynamiques propices à l'apparition de germes cristallins, la quantité de germes supercritiques formés va dépendre du nombre d'atomes provenant de la phase vitreuse qui se déposent à la surface des germes. Cette transition du liquide vers le

germe possède une énergie libre d'activation notée ΔG_D à partir de laquelle on peut exprimer la fréquence de saut d'un atome du liquide au germe [Neuville, 2013] :

Équation 7

$$v = Nf \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right)$$

Où N et f sont respectivement le nombre d'atomes situés en bordure du germe et la fréquence de vibration du réseau ($\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$), k_b est la constante de Boltzmann et T la température. L'énergie d'activation de cette transition dépend du coefficient de diffusion, lui-même dépendant de la température et de la viscosité d'après la relation de Stokes-Einstein :

Équation 8

$$D = \frac{k_B T d_\lambda^2}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right)$$

Équation 9

$$D = \frac{k_B T}{3\pi \cdot d_\lambda \eta}$$

Où d_λ est la distance de saut (environ deux fois le rayon ionique), η est la viscosité et h est la constante de Planck. Il apparait que plus la viscosité est grande plus la diffusion des espèces est faible. Cette diminution de la mobilité des espèces limite le nombre de germes qui se forment par unité de temps, alors même que du point de vue thermodynamique leur formation est favorisée par le fort degré de surfusion. Le taux de nucléation des germes s'exprime alors comme le produit du nombre de germes critiques par la fréquence à laquelle ils deviennent supercritiques :

Équation 10

$$I(T) \propto \frac{h}{3\pi \cdot d_\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right)$$

La courbe de la fonction du taux de nucléation en fonction de la température présente une forme en cloche qui traduit la compétition entre les termes thermodynamiques (W^*) et cinétiques (η) :

- A haute température, ΔG_v diminue et la tension interfaciale domine, donc peu de germes critiques se forment
- A basse température la mobilité des espèces est faible, ce qui limite le passage du germe critique au germe supercritique

Une fois les germes formés, un équilibre comme celui représenté en *Figure 5* se crée entre les atomes qui s'adsorbent sur le germe supercritique et ceux qui se désorbent du fait de l'agitation thermique.

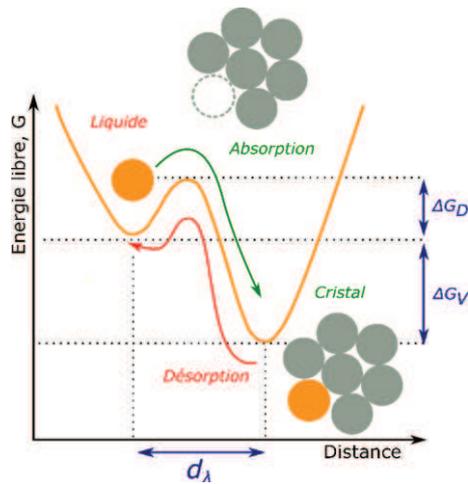


Figure I-5: Schéma énergétique représentant l'équilibre entre l'adsorption et la désorption d'atomes au cours de la phase de croissance cristalline

Le taux de croissance des cristaux s'écrit :

Équation 11

$$C(T) = Fd_{\lambda}v \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_b T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_b T}\right)\right]$$

Où F est la fraction de sites disponibles à la surface du cristal. Cette fonction décrit elle aussi une courbe en cloche qui se superpose plus ou moins à la fonction du taux de nucléation.

Le cas idéal présenté en *Figure 6* peut être décomposé en 3 zones :

- Zone A, où les germes se forment mais sont incapables de croître
- Zone B, où les germes se forment et peuvent croître simultanément
- Zone C, où les germes préalablement formés peuvent croître

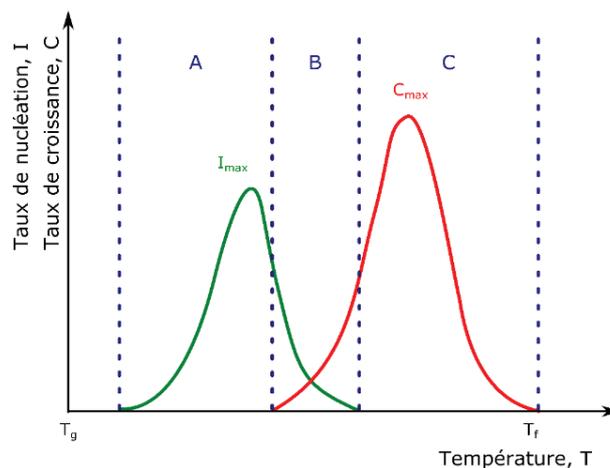


Figure I-6: Evolution des taux de nucléation et de croissance cristalline en fonction de la température entre T_g et T_f

Ce schéma donne les lignes directrices permettant le contrôle de la microstructure d'une vitrocéramique et suggère le cycle thermique idéal permettant de l'obtenir. Ainsi, les traitements thermiques utilisés dans l'industrie sont souvent décomposés en deux paliers

successifs permettant la nucléation (palier dans la zone A) puis la croissance des cristaux (palier dans la zone C) dans la vitrocéramique. Cette approche permet d'ajuster le nombre et la taille des cristaux formés. Dans le cas où les courbes de nucléation et de croissance se superposent trop, un recuit en une étape dans la zone B peut être effectué, cependant il devient difficile de décorrélérer les étapes de nucléation et de croissance cristalline, et donc de contrôler la microstructure.

La théorie de nucléation classique s'impose en préambule dans la plupart des études sur la nucléation du fait de sa simplicité. Bien qu'elle permette de retrouver l'allure générale des différents processus, elle ne permet pas de décrire quantitativement les phénomènes ni d'intégrer les différents mécanismes de cristallisation. L'écart constaté entre les valeurs calculées par la CNT et les mesures expérimentales sur le taux de nucléation peut atteindre 20 ordres de grandeurs.

Ces différences sont dues aux hypothèses à la base de la CNT qui s'avèrent être inexactes :

- Le germe possède les mêmes propriétés et la même structure que le cristal macroscopique final. Ceci est inexact dans beaucoup de cas où la cristallisation procède par la précipitation de phases cristallines intermédiaires (cas décrit par la loi d'Ostwald qui stipule qu'une transformation d'un état métastable vers un état stable se fera *via* une multitude d'états intermédiaires dont l'énergie est la plus proche de l'état initial). Ces phases métastables présentent *a fortiori* des propriétés qui leurs sont propres
- Le germe possède une surface sphérique et une interface avec le liquide qui l'entoure présentant une tension de surface macroscopique indépendante de la taille du germe et de la température. Cette condition est peu réaliste pour les germes de petite taille où le nombre d'atomes en surface et dont la coordinence n'est pas satisfaite est significatif

D'autres théories permettent de décrire quantitativement les processus de nucléation et de croissance cristalline, tels que l'approche généralisée de Gibbs [Neuville, 2013], mais ils ne seront pas présentés dans le cadre de cette thèse. La théorie de nucléation classique nous permet de comprendre dans quelles conditions surviennent les transformations de phases et nous éclaire sur la cristallisation de phases cristalline dans les vitrocéramiques.

Si les transformations de phases peuvent faire l'objet d'un changement d'état comme la transition de l'état vitreux à l'état cristallin, d'autres transformations peuvent avoir lieu au cours du refroidissement des verres. La démixtion est un phénomène bien connu des verriers puisqu'elle peut entraîner une détérioration des propriétés optiques et mécaniques des pièces fabriquées. Ces démixtion surviennent notamment lorsqu'un mélange de composés, stable à haute température, devient instable à plus faible température. La description de cette transformation de phase fait l'objet du paragraphe suivant.

I.1.1.4. Séparation de phases dans les verres usuels

Dans des systèmes de composition plus complexes, il est possible d'observer au cours du refroidissement du liquide un phénomène de démixtion, c'est-à-dire une séparation des différents éléments contenus dans le liquide. Si ce phénomène est particulièrement néfaste

lors de la fabrication de verres, il permet d'accéder à de nouvelles compositions, microstructures et propriétés dans le cas de la fabrication de vitrocéramiques. Dans ce paragraphe on se propose de rappeler les fondamentaux thermodynamiques permettant de décrire la démixtion dans un système binaire.

Pour comprendre ce phénomène, on peut considérer un système composé de deux espèces A et B pour lesquelles l'enthalpie libre de mélange (c'est-à-dire la différence entre les enthalpies libres totales avant et après mélange) s'écrit :

Équation 12

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

L'enthalpie libre est ainsi composée d'un terme enthalpique ΔH_m , qui traduit les échanges thermiques liés à la réaction concernée, et d'un terme entropique $T\Delta S_m$ qui traduit l'état de désordonnement du système. Dans le cas des solutions régulières, l'enthalpie de mélange va dépendre fortement de l'affinité entre les espèces A et B et de leurs fractions molaires respectives X_A et X_B :

Équation 13

$$\Delta H_m = \Lambda X_A X_B$$

$$\Delta H_m = -ZNa \left(E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right)$$

Où Z est la coordinance des atomes A et B , Na est le nombre d'Avogadro et E_{ab} , E_{aa} et E_{bb} sont les énergies d'interaction entre les espèces A et B , A et A et B et B respectivement. En fonction du signe de ΔH_m , deux cas de figure sont possible :

- $\Delta H_m < 0$, le processus est exothermique et le mélange est favorisé
- $\Delta H_m > 0$, le processus est endothermique et le mélange est défavorisé

C'est ce dernier cas de figure qui survient dans le cas de la démixtion des verres : les espèces se séparent de sorte à former d'avantage d'interactions avec les espèces du même type (interactions AA ou BB) au détriment du mélange (interactions AB). L'enthalpie libre du mélange s'écrit alors :

Équation 14

$$\Delta G_m = \Lambda X_A X_B - RT \cdot [X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)]$$

La *Figure 7(a)* montre la fonction d'enthalpie libre de mélange ΔG_m dans le cas où ΔH_m d'une solution de composition X est fortement positive et pour différentes températures. Il apparaît qu'à haute température, le terme entropique ($T\Delta S_m$) domine et l'enthalpie libre du système présente un seul minimum, ce qui indique que le système est homogène. Lorsque la température diminue, l'entropie du système diminue et le terme enthalpique domine à nouveau. La fonction d'enthalpie libre présente alors deux minima, et l'on peut éventuellement observer une séparation de phases. Lorsque la composition contient près de 100% de A , le mélange présente une seule phase A dans laquelle la faible quantité de B est dissoute. De même que pour un mélange très riche en B , on obtient une phase de B dans laquelle est dissoute la faible quantité de A . Pour des compositions intermédiaires délimitées par la binode

(courbe de démarcation entre deux domaines sur le diagramme de phases) représentée sur la *Figure 7(b)*, le mélange va donner lieu à la formation de deux phases dont on peut calculer la quantité de *A* et de *B* à l'aide de la formule :

Équation 15

$$\frac{X_X - X_{B1}}{X_{A1} - X_X} = \frac{XB1}{XA1}$$

Au cours du refroidissement, les germes de chacune des phases apparaissent à l'occasion de fluctuations de température ou de composition. Le mécanisme de formation des phases et la microstructure qui en découle va dépendre fortement de la composition initiale du système. Ainsi, le domaine d'immiscibilité est décomposé en trois zones comme cela est montré en *Figure 7(c)*. Lorsque la composition s'éloigne du rapport 50 :50 on observe une séparation de phases par nucléation – croissance de l'espèce minoritaire dans la phase majoritaire. Ce mode de formation conduit à la précipitation de nodules de l'espèce minoritaire dans la phase majoritaire. Lorsque la composition contient environ autant d'espèce *A* et *B*, on observe une séparation de phases par décomposition spinodale où deux phases continues sont imbriquées.



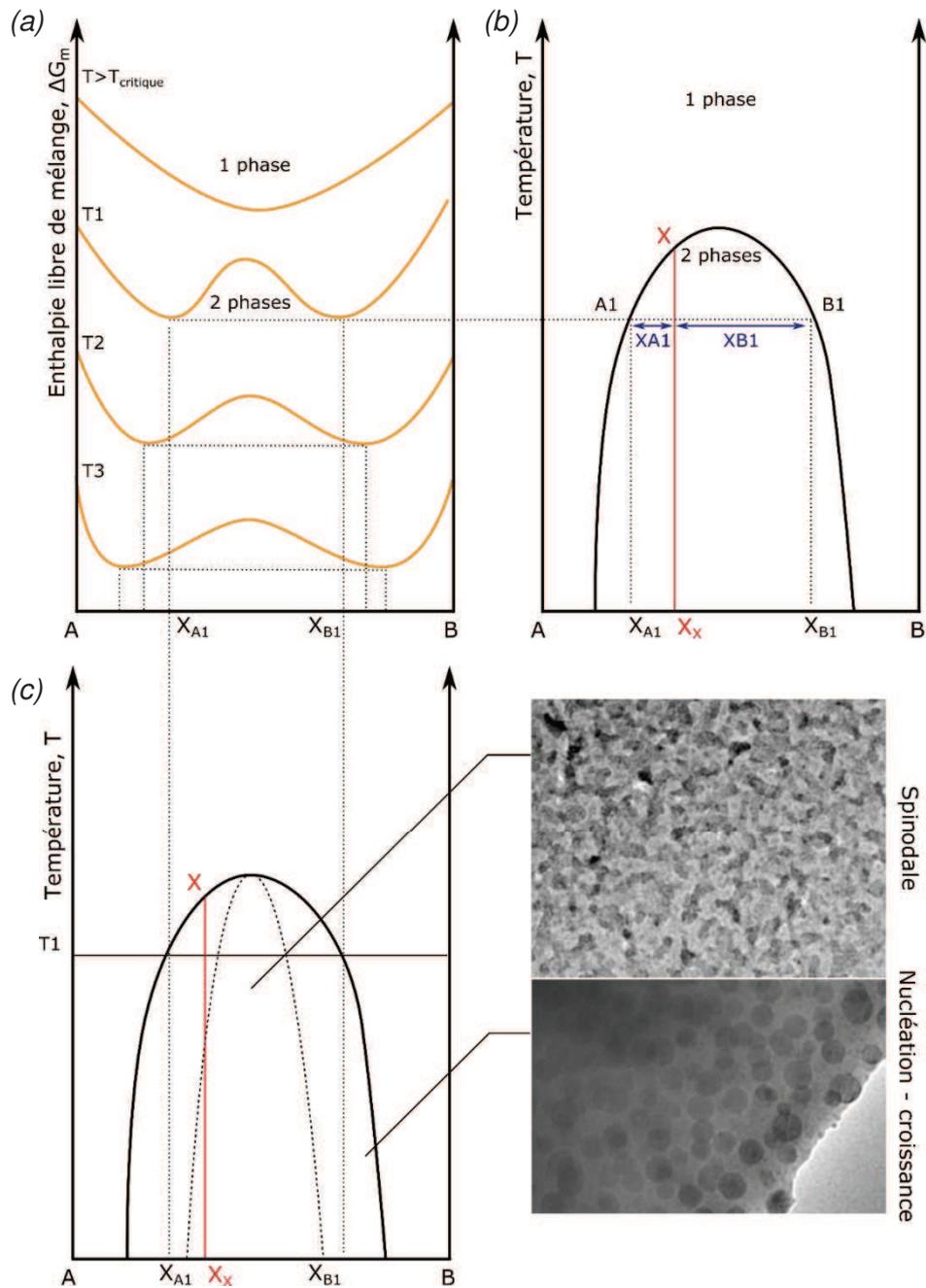


Figure I-7: Schémas représentant (a) l'enthalpie libre de mélange en fonction de la composition à différente température, (b) le diagramme de phase découlant de la fonction d'enthalpie libre de mélange et (c) le diagramme de phase représentant les différents types. Les clichés MEB sont extraits des travaux de Chenu *et al.* [9]

I.1.2. Les fibres optiques : une perpétuelle évolution

Les premières fibres optiques sont apparues au début des années 1960, de manière concurrente à l'apparition des premiers lasers [10]. Elles sont initialement constituées d'un cœur et d'une gaine cylindriques composés de matériaux diélectriques transparents, possédant des indices de réfraction légèrement différents. Cet objet a rapidement intéressé la communauté scientifique pour ses potentielles applications en tant que guide d'ondes pour la transmission optique d'informations (endoscopie, télécommunications) [11] et comme cavité laser [12]. Du fait de sa transparence, de son abondance, de son coût et de sa relative facilité de mise en œuvre, la silice s'est rapidement imposée comme matériau de choix pour la fabrication de fibres optiques à faibles pertes [13]. Par la suite, Payne *et al.* ont largement contribué au développement des technologies fibrées avec la fabrication d'amplificateurs basés sur des fibres de silice dopées par du néodyme [14] puis de l'erbium [15] opérant autour de 1540 nm. Ce choix de longueur d'onde n'est pas anodin puisqu'il correspond au minimum d'atténuation des fibres optiques de silice, ce qui a rendu possible la démocratisation des télécommunications optiques à grande distance.

Depuis ces débuts, de nombreuses fibres, présentant des géométries et des compositions très différentes ont été développées et trouvent aujourd'hui des applications dans les domaines des capteurs, des sources optiques et des amplificateurs en plus des télécommunications optiques et des lasers. Cependant, je me contenterai de présenter dans ce chapitre le type de géométrie de fibre avec laquelle nous avons travaillé ainsi que leurs propriétés de base. J'évoquerai ensuite le rôle de la matrice et des dopants dans l'activité optique afin de mettre en évidence les limitations des matrices vitreuses. Je conclurai enfin sur les avantages qu'apportent les vitrocéramiques pour la fabrication de fibres optiques par rapport aux matrices vitreuses couramment utilisées.

I.1.2.1. Fibres optiques de géométrie cœur/gaine

Depuis les années 1960, de nombreuses géométries de fibres ont été développées et il serait trop long de toutes les citer ici. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la géométrie la plus simple et la plus ancienne. Les fibres que nous considérons sont donc composées d'un cœur et d'une gaine cylindriques, possédant des indices de réfraction respectifs n_1 et n_2 tels que $n_1 > n_2$. Ce type de fibre est caractérisé par son profil d'indice de réfraction, son ouverture numérique, sa fréquence spatiale normalisée et son atténuation optique. A titre indicatif, une fibre optique monomode standard utilisée dans le domaine des télécommunications (type SMF-28) est constituée :

- d'un cœur de 8 μm en silice,
- d'une gaine de 125 μm de diamètre également en silice.

Le cœur est couramment dopé par du germanium ou du phosphore pour augmenter son indice de réfraction. La gaine est quant à elle dopée par du bore ou du fluor pour réduire son indice de réfraction. On crée ainsi une différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine.

Les principales propriétés de ces fibres sont rappelées dans le *Tableau 2*.

Propriété	Formule	Valeur dans SMF-28
Différence d'indice de réfraction cœur/gaine	$\Delta n = n_{\text{cœur}} - n_{\text{gaine}}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Ouverture numérique	$ON = \sin(\theta) = \sqrt{n_{\text{cœur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2}$	0.13
Fréquence spatiale normalisée	$V = \frac{2\pi \cdot r_{\text{cœur}}}{\lambda} \times ON$	Fibre à saut si $V < 2,405$
Longueur d'onde de coupure	$\lambda_c = \frac{2\pi \cdot r_{\text{cœur}}}{2,405} \times ON$	1260 nm
Nombre de modes	$N = \frac{V^2}{2}$	Fibre monomode pour $\lambda > 1260$ nm
Atténuation	$A = -\frac{10}{L} \times \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$	0,2 dB/km à 1550 nm

Tableau 2: Propriétés de base des fibres optiques de type cœur/gaine à saut d'indice de réfraction, formules correspondantes et valeurs observées dans une fibre standard SMF-28 (données www.corning.com)

Comme le montre la *Figure 8*, la condition sur la différence d'indice de réfraction permet, d'après la loi de Snell – Descartes, la réflexion totale de la lumière à l'intérieure de la fibre. Ce guidage par réflexion totale interne est possible pour tous les rayons possédant un angle d'incidence inférieur à θ (rayons bleus et verts sur la *Figure 8*, le rayon rouge n'est pas guidé). L'ouverture numérique, représentée en jaune, détermine l'angle critique au-delà duquel les rayons ne sont plus guidés dans la fibre. Etant donné que la fibre optique possède une ouverture numérique non nulle, une multitude de rayons ayant des angles d'incidence différents peuvent y être guidés, permettant à plusieurs modes de s'y propager. La fréquence spatiale normalisée permet d'estimer le caractère monomode ou multimode de la fibre : plus le diamètre du cœur et/ou la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine est grande, plus la fréquence spatiale normalisée est grande. Une fibre est alors monomode pour toutes les longueurs d'ondes supérieures à sa longueur d'onde de coupure.

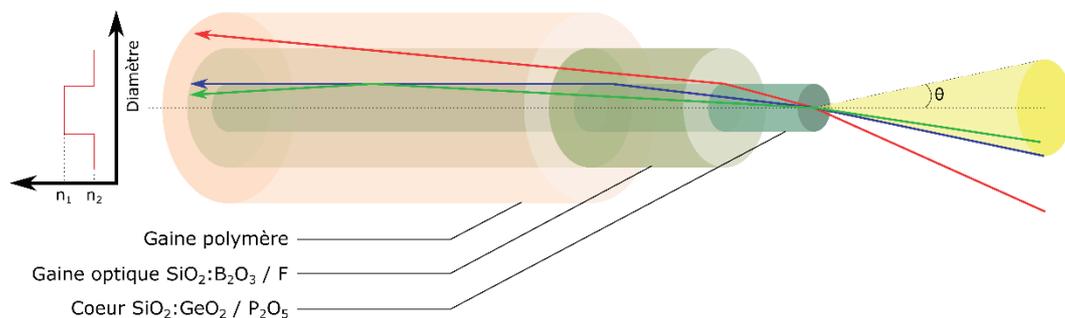


Figure I-8: Schéma d'une fibre optique de type cœur/gaine à saut d'indice de réfraction

L'atténuation de la fibre caractérise l'écart de puissance observé entre l'entrée et la sortie de celle-ci. Les sources d'atténuation sont multiples et peuvent être attribuées à des effets intrinsèques au matériau utilisé dans l'élaboration du cœur ainsi qu'à des effets de l'environnement de la fibre [Lecoy, 1992]. Parmi les sources intrinsèques, on retrouve :

- l'absorption de la lumière par le matériau du fait (i) des transitions électroniques (écart d'énergie entre les bandes de valence et de conduction provoquant une absorption dans l'ultra-violet), (ii) des vibrations moléculaires (multiples pics d'absorption, notamment dans l'infrarouge), (iii) de l'absorption propre aux impuretés contenues dans le matériau de cœur
- la diffusion Rayleigh de la lumière sur des défauts de petite taille, induits par des fluctuations locales de la densité du matériau par exemple. La diffusion Rayleigh évolue comme l'inverse de la longueur d'onde à la puissance 4, et donc prédomine aux courtes longueurs d'ondes

A ces limitations intrinsèques s'ajoutent les pertes extrinsèques de raccordement et de courbure :

- les réflexions de Fresnel aux interfaces verre/air à chaque extrémité de la fibre
- les désaccords dimensionnels et mésalignements axiaux et angulaires entre les éléments raccordés
- l'augmentation locale de l'angle d'incidence θ du fait de la courbure de la fibre ou d'une déformation du cœur induite par une contrainte mécanique ou par le procédé de fabrication.

De nos jours, les fibres optiques composées de silice dopée germanium sont fabriquées de sorte à limiter au maximum les sources d'atténuation et présentent des niveaux de pertes record de l'ordre de 0,2 dB/km à 1550 nm. Ce niveau de transparence autorise la transmission d'informations sur des distances relativement grande puisque qu'il ne faut pas moins de 15 km de fibre pour dissiper la moitié de la puissance injectée. **Une transparence extrêmement faible n'est pourtant par indispensable à la conception de cavités optiques pour amplificateurs et lasers, où les longueurs utiles sont de l'ordre de quelques mètres voir quelques centimètres.** Dans le contexte actuel, où l'enjeu économique s'est déplacé du marché des télécommunications à celui des lasers, les contraintes sur les niveaux de transparence requis sont nettement relâchées. Ainsi on considère qu'un niveau acceptable de pertes pour ce type d'application se situe en dessous de 1 dB/m [16], ce qui permet d'envisager de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés de fabrications des fibres optiques. Cet objectif en termes de transparence est réalisé dès 1964 avec les travaux de Koester et Snitzer [12], mais il faut attendre 1985 et les travaux de Payne *et al.* [14] pour voir le développement d'amplificateurs fibrés efficaces, constitués de silice dopée par des ions terres rares. On se propose dans le paragraphe suivant de décrire succinctement les mécanismes à l'origine de l'activité optique de ces systèmes et les rôles joués par les ions de dopant et la matrice.

I.1.2.2. Rôle des dopants et de la matrice

Lorsqu'un ion luminescent est éclairé par un photon, un électron de couche externe peut l'absorber et passer à un état d'énergie supérieur. Cette absorption est d'autant plus probable que l'énergie du photon incident est proche de l'écart d'énergie entre l'état stable et l'état de plus haute énergie. Trois phénomènes peuvent alors se produire :

- Emission spontanée (Amplified Spontaneous Emission, ASE) : l'électron cède naturellement son énergie de sorte à revenir à un état plus stable. Ce processus se produit au bout d'un temps τ appelé temps de vie, caractéristique de la transition. Il s'accompagne de l'émission de phonons et/ou de photons.



- Emission stimulée : un électron déjà excité par un premier photon, est excité par un second photon. L'électron se désexcite vers un niveau de plus faible énergie de manière radiative et le photon émis possède la même fonction d'onde et la même énergie que le second photon incident.
- L'up conversion (UC, conversion ascendante) : un électron déjà excité absorbe un second photon pour passer à un niveau d'énergie encore supérieur. La transition de l'état « très » excité vers l'état stable s'accompagne alors de l'émission d'un photon de longueur d'onde plus courte que celle du photon incident.

La *Figure 9* représente les phénomènes décrits ci-dessus. La position des bandes d'absorption et d'émission du matériau optiquement actif va dépendre de la nature de l'ion luminescent utilisé et de la matrice dans laquelle il est incorporé. Dans le cas des fibres optiques amplificatrices, les matrices sont, à quelques exceptions, constituées de verre. Ceci implique que le site qui accueille l'ion luminescent possède une symétrie et une énergie de champ cristallin relativement faible [17]. Si cela n'empêche pas la luminescence des ions de terres rares, cela inhibe fortement la luminescence des métaux de transitions comme nous le verrons ultérieurement. La matrice intervient également dans les processus de désexcitation qui sont soumis à une compétition entre les relaxations non radiatives par émission de phonons, les relaxations radiatives par émission de photons et les phénomènes de relaxation croisés et de « quenching » lorsque les ions de dopants sont agglomérés.

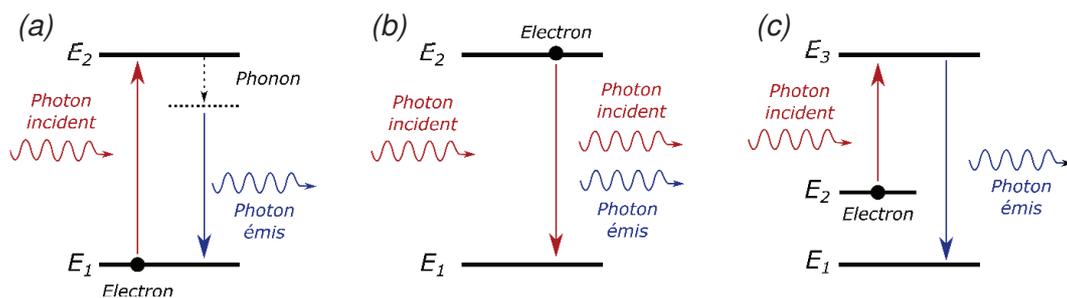


Figure I-9: Schémas représentant les mécanismes de désexcitation par (a) émission spontanée, (b) émission stimulée et (c) up-conversion

Deux éléments principaux limitent donc l'efficacité d'émission optique des ions de dopants dans une matrice donnée : l'énergie maximale des phonons de la matrice et la solubilité des dopants qui conditionne la formation d'agrégats.

L'influence de l'énergie de phonon peut être évaluée de la manière qui suit. En l'absence de défauts (structuraux, pièges électroniques, groupements OH, agglomérats d'ions de dopants), la probabilité d'émission de photons dépend directement de l'écart d'énergie entre les niveaux excités et non excités et de l'énergie maximale des phonons dans la matrice. Des méthodes permettant de calculer les taux de relaxations non radiatives d'ions de terres rares ont été utilisées notamment par Layne *et al.* [18]. Il apparaît que l'énergie des phonons dans la matrice joue un rôle primordial sur la probabilité de désexcitation non radiative. Ceci est illustré en *Figure 10*, où l'on représente une transition entre deux états E_1 et E_2 séparés d'un gap d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$. Il faut un certain nombre de phonons $p = \Delta E / \eta \omega$ en phase pour réaliser la transition E_2 vers E_1 . Ainsi, plus ΔE est grand et plus $\eta \omega$ est faible, plus la probabilité d'une désexcitation non radiative est faible.

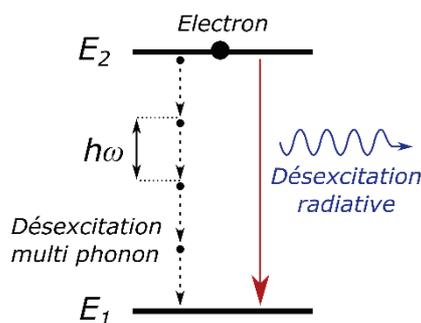


Figure I-10: Schéma représentant les processus de désexcitation radiatifs et non radiatifs

Cette énergie de phonons peut être calculée à partir de la masse des éléments chimiques composant la matrice. Des valeurs typiques d'énergies de phonons sont reportées dans le *Tableau 3* pour différents verres et cristaux. Il apparaît que plus les éléments qui composent la matrice sont lourds, plus l'énergie de phonon qui la caractérise est faible.

	Matrice	$\eta\omega$ (cm ⁻¹)
Vitreaux	Borate	1400
	Phosphate	1200
	Silicate	1100
	Germanate	900
	Tellurite	700
Cristallines	YAlO ₃	575
	Y ₂ O ₃	490
	LaF ₃	350
	LaCl ₃	260
	LaBr ₃	175

Tableau 3: Energies de phonons dans différents verres et cristaux

La *Figure 11* est une compilation de données expérimentales extraites des travaux de Layne [18], Weber [19] et Riseberg [20], donnant le taux de désexcitation multi phonon W en fonction du gap d'énergie ΔE pour des cristaux et différents verres. D'après ce graphique, on comprend les deux éléments suivants :

- Plus le ΔE de la transition est faible, plus le taux de relaxation multi phonon augmente. On considère ainsi souvent que dans la silice, les transitions ayant un ΔE inférieur à 5000 cm⁻¹ (2000 nm) s'effectuent essentiellement par l'émission de phonons.
- Pour un ΔE donné, le taux de relaxation multi phonon est d'autant plus faible que la fréquence de phonons est faible. Ce qui explique que les matrices possédant des énergies de phonons moins grandes présentent de meilleures efficacités quantiques. Ainsi, les verres de silice sont moins efficaces que les verres de tellurite, eux même globalement moins efficaces que les cristaux de YAlO₃, Y₂O₃ et halogénures de lanthane.

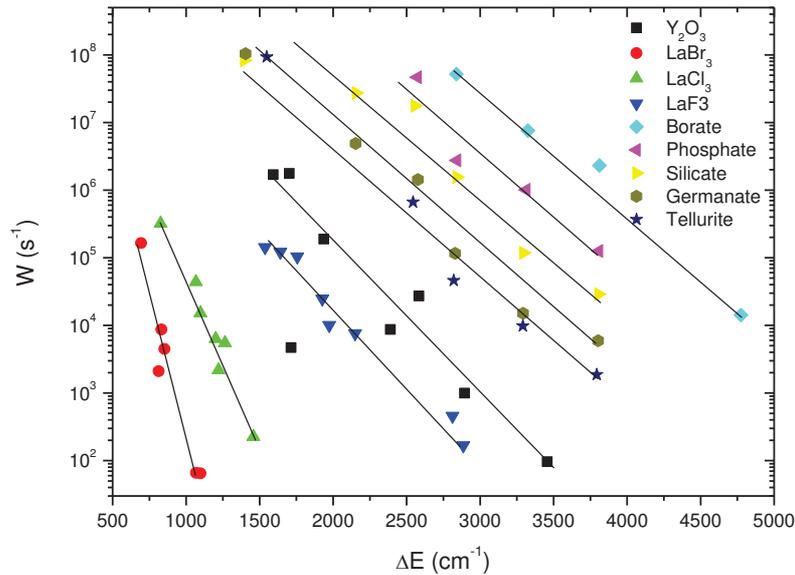


Figure I-11: Taux de relaxation multi phonon en fonction du gap d'énergie caractérisant la transition pour différents matériaux

La représentation donnée en *Figure 11* permet de constater que plusieurs ordres de grandeurs séparent les taux de désexcitation non radiatifs dans les cristaux et les verres (les droites ont été placées manuellement de sorte à faciliter la lecture). Dans le cas des amplificateurs et des lasers fibrés, les matrices utilisées sont quasiment toutes vitreuses et donc intrinsèquement moins efficaces que d'autres matériaux, notamment cristallins. Ceci constitue un levier puissant d'amélioration de ces systèmes.

Du point de vue de la solubilité des ions de dopant, il est couramment admis que des taux de dopage optimums dans les amplificateurs fibrés sont de l'ordre de quelques centaines de ppm [17]. Typiquement, l'amplificateur fibré composé de silice dopée par de l'erbium proposé par Keoster *et al.* contient environ 10^{19} ions d'erbium par cm^3 (l'amplificateur à erbium classique contient quelques 250 ppm_{masse}). Ces valeurs relativement faibles permettent de maximiser l'efficacité optique tout en limitant les phénomènes de « quenching » et de relaxation croisés non désirés. A l'inverse, les lasers solides constitués de cristaux dopés par des ions luminescents comme $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$, présentent des taux de dopage allant jusqu'à quelques pourcents. Ainsi, les verres utilisés dans l'élaboration du cœur des fibres optiques présentent des énergies de phonons élevées et acceptent des taux de dopants plus faibles que les matrices cristallines. Ces observations justifient le travail entrepris dans le cadre de cette thèse, à savoir l'utilisation de nouveaux matériaux pour concevoir le cœur de la fibre optique.

Le paragraphe suivant proposera quelques éléments de compréhension sur l'activité optique des terres rares et des métaux de transition dans le but de mettre en évidence l'avantage que peut avoir leur utilisation comme dopants.

I.1.2.3. Spécificités des ions de terre rares et des ions de métaux de transition

Comme cela est rappelé précédemment, il est possible d'incorporer des ions de terres rares dans le cœur d'une fibre optique afin de lui conférer une activité optique intéressante. D'après l'I.U.P.A.C. (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), les terres rares sont un groupe de métaux constitué des 15 lanthanides auxquels s'ajoutent le scandium et l'yttrium. Elles possèdent une configuration électronique du type $[Xe] 4f^n 6s^2$ où la couche $4f$ est incomplète (sauf pour le scandium et l'yttrium qui ont pour configuration $[Ar] 3d^1 4s^2$ et $[Kr] 4d^1 5s^2$). Les orbitales f qui confèrent leurs propriétés optiques aux terres rares sont spatialement moins étendues que les orbitales $5s$, $5p$ et $6s$. Cette particularité a pour conséquence d'isoler partiellement ces premières de l'environnement extérieur. De ce fait, la dégénérescence des orbitales f en une multitude de niveaux d'énergie est imputable d'avantage aux interactions entre les électrons de la couche f entre eux (couplage spin-orbite) plutôt qu'à l'interaction des électrons avec le champ cristallin imposé par la matrice. Le diagramme de Dieke (extrait de [21]) donné en *Figure 12* présente les niveaux d'énergies pour les lanthanides (hors lutétium qui possède une couche $4f$ complète) dans une matrice de $LaCl_3$. L'action du champ cristallin induit tout de même un éclatement des orbitales en niveaux de Stark, représentés par la largeur des traits représentant les niveaux. Cette particularité permet aux terres rares d'être optiquement actives en l'absence d'un champ cristallin intense, et donc permet une activité optique aussi bien dans des matrices amorphes que dans des cristaux et des céramiques.



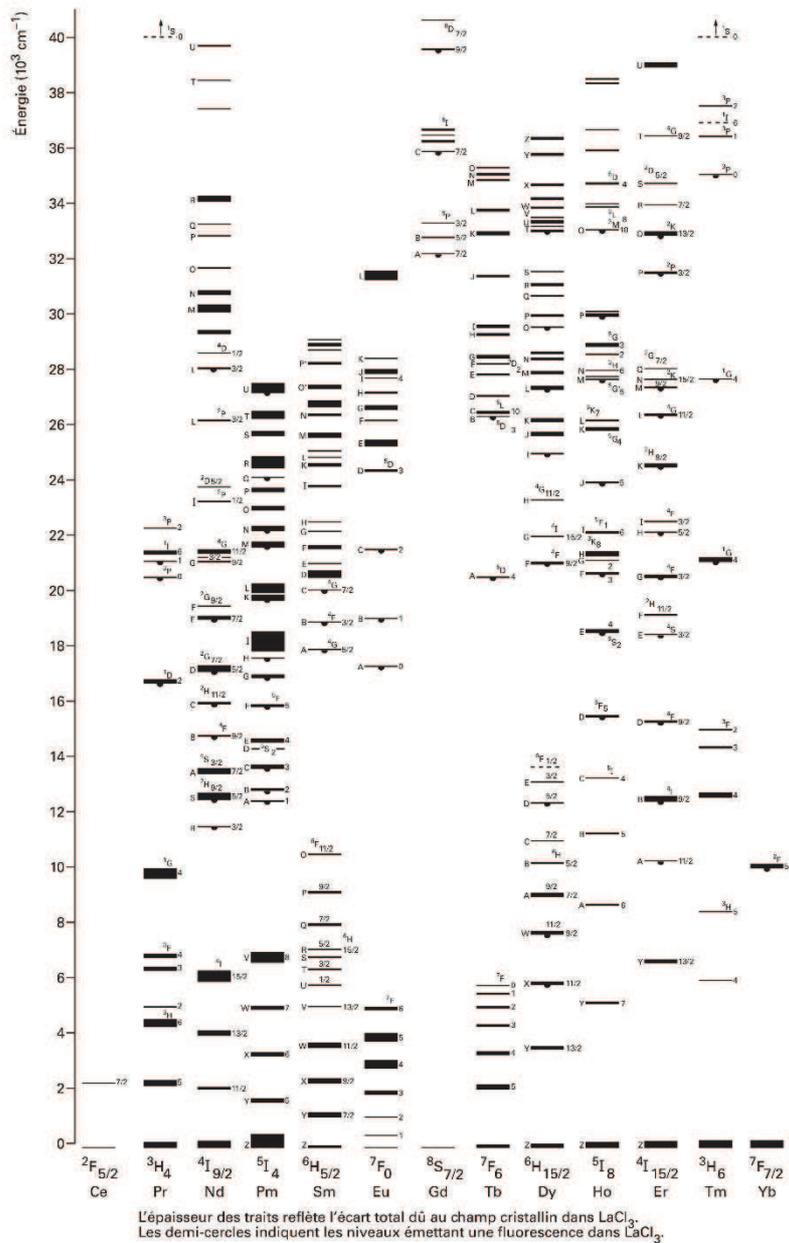


Figure I-12: Diagramme de Dieke représentant les niveaux d'énergie des orbitales f des lanthanides à couche $4f$ incomplète dans une matrice de LaCl_3 [21]

La famille des métaux de transition est quant à elle composée des éléments présentant une couche d incomplète ou pouvant donner des cations dont la couche d est incomplète. Lorsqu'ils sont placés dans des sites de symétrie élevée, les interactions entre le champ cristallin de la matrice et leurs électrons externes provoquent une dégénérescence des orbitales d . Par ailleurs, les interactions répulsives entre électrons vont permettre l'apparition d'un grand nombre d'états spectroscopiques et par suite d'une multitude de niveaux d'énergie. Ces interactions peuvent être décrites par la théorie du champ cristallin introduite par Hans Bethe en 1929 et Van Vleck en 1932 [22]. Si l'on considère un cation isolé, ses orbitales d (dont une représentation en est donnée en *Figure 13*) ont toutes le même niveau d'énergie. En présence d'un ligand (espèce donneur d'électrons) capable de satisfaire sa coordinance, on observe une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de ces orbitales atomiques. Cette dégénérescence correspond à la stabilisation ou déstabilisation des orbitales du fait de

l'appariement des électrons du cation et du ligand. La formation du complexe issu de ces interactions permet alors de minimiser l'état d'énergie du cation.

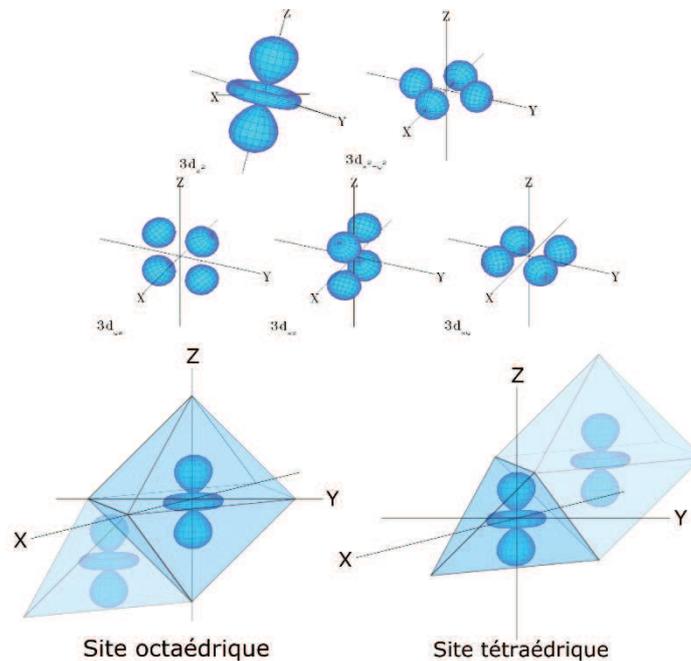


Figure I-13: Représentation des orbitales $3d$ et d'une orbitale $3d_{z^2}$ dans un site octaédrique et tétraédrique

Dans une configuration où le cation serait placé dans un site de symétrie octaédrique ou tétraédrique, certaines orbitales sont orientées face au ligand alors que d'autres s'intercalent entre les ligands. Les répulsions stériques et électroniques qui en découlent stabilisent certaines orbitales au détriment des autres. On donne pour l'exemple en *Figure 13* la représentation d'un cation dans des environnements octaédriques et tétraédriques. Dans le cas octaédrique, les orbitales pointant entre les axes sont stabilisées alors que celles qui pointent en direction des axes sont déstabilisées. Ainsi les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} présentent un niveau d'énergie plus faible que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} . A l'inverse, dans une configuration tétraédrique le même raisonnement conduit à la conclusion que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont stabilisées au détriment des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} .

Les orbitales d permettent ainsi la formation d'interactions avec l'environnement du cation et sont donc particulièrement sensibles à celui-ci. Cette différence avec les ions de terre rare explique leur efficacité faible dans les matrices amorphes. En effet, la nature du ligand a une influence capitale sur la symétrie du site et la dégénérescence des orbitales. Le schéma énergétique du cation prendra alors la forme donnée en *Figure 14*.

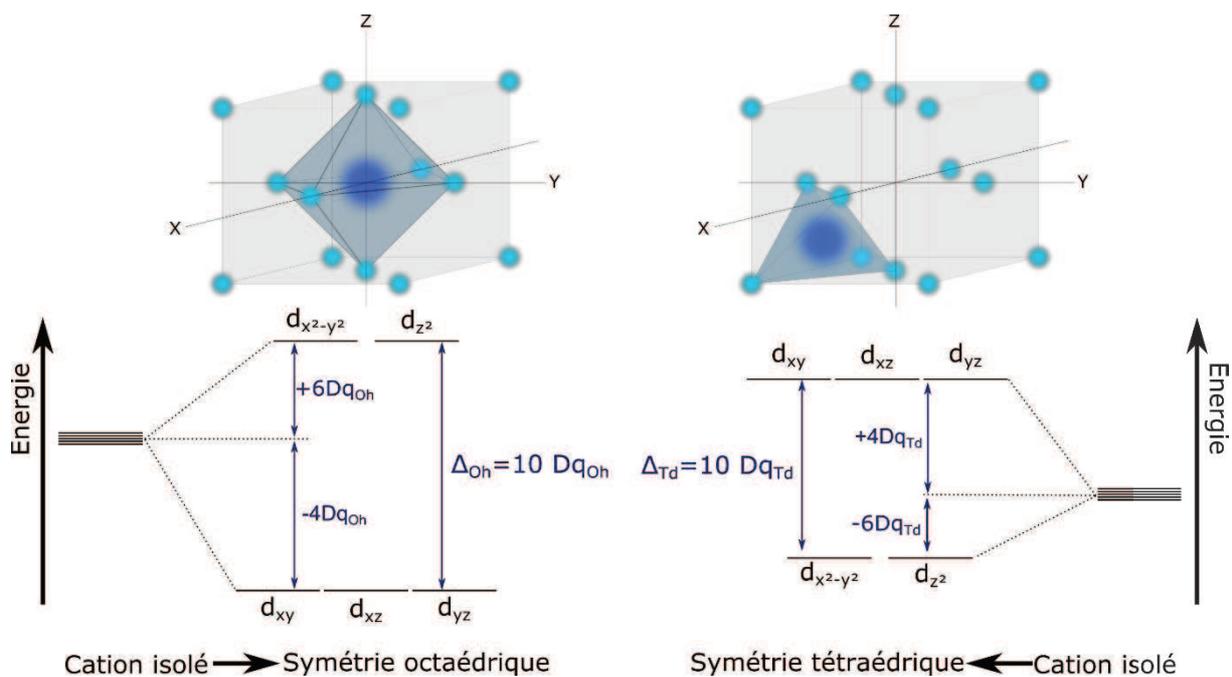


Figure I-14: Schéma de l'éclatement des orbitales d dans un champ cristallin octaédrique (gauche) et tétraédrique (droite)

L'écart d'énergie $\Delta = 10 Dq$ observé correspond à l'énergie de stabilisation du champ cristallin qui dépend de la force du ligand, de la symétrie du site et de l'état d'oxydation du cation. Une fois les niveaux d'énergies connus, il est possible de procéder au remplissage électronique des orbitales en suivant les règles de Hund et de Pauli. En fonction de la valeur de Dq , deux cas de figure se présentent :

- Le champ cristallin est faible, on adoptera la plus forte multiplicité de spin électronique et la configuration est dite « haut spin »
- Le champ cristallin est fort, on adoptera la plus grande multiplicité d'orbites et la configuration est dite « bas spin »

La mesure du champ cristallin nous renseigne sur l'interaction des orbitales du métal avec son environnement. Une fois les liaisons métal – ligand formées, on observe des interactions entre les électrons d impliqués. Afin de tenir compte de ces interactions électrostatiques entre les électrons d , on introduit les paramètres de Racah A , B et C [23] qui permettent de calculer l'ensemble des termes spectroscopiques (c'est-à-dire toutes les configurations des n électrons sur les 5 orbitales d) issus d'une configuration électronique où :

- A est une constante au sein d'une configuration électronique et n'est donc pas utile pour calculer les différences d'énergies entre deux niveaux
- B et C correspondent aux répulsions entre électrons d

Enfin, les diagrammes de Tanabe-Sugano, introduits par Yukito Tanabe et Satoru Sugano en 1954 [24] permettent de représenter les niveaux d'énergie des orbitales d en fonction de l'énergie de stabilisation du champ cristallin, normalisée par le paramètre de Racah B . Ces diagrammes permettent, pour une configuration d^n donnée et pour une symétrie donnée (octaédrique ou tétraédrique) de déterminer les bandes d'absorption et d'émission d'un complexe de coordination. Ils permettent d'expliquer notamment la coloration des complexes

et les propriétés de luminescence observées dans les cristaux dopés par des métaux de transition.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la luminescence du chrome (III) et du nickel (II) dans un environnement octaédrique. Les configurations respectives de ces ions sont $[Ar] : 4s^0 3d^3$ et $[Ar] : 4s^0 3d^8$. Les diagrammes de Tanabe-Sugano correspondant sont donnés en Figure 15.

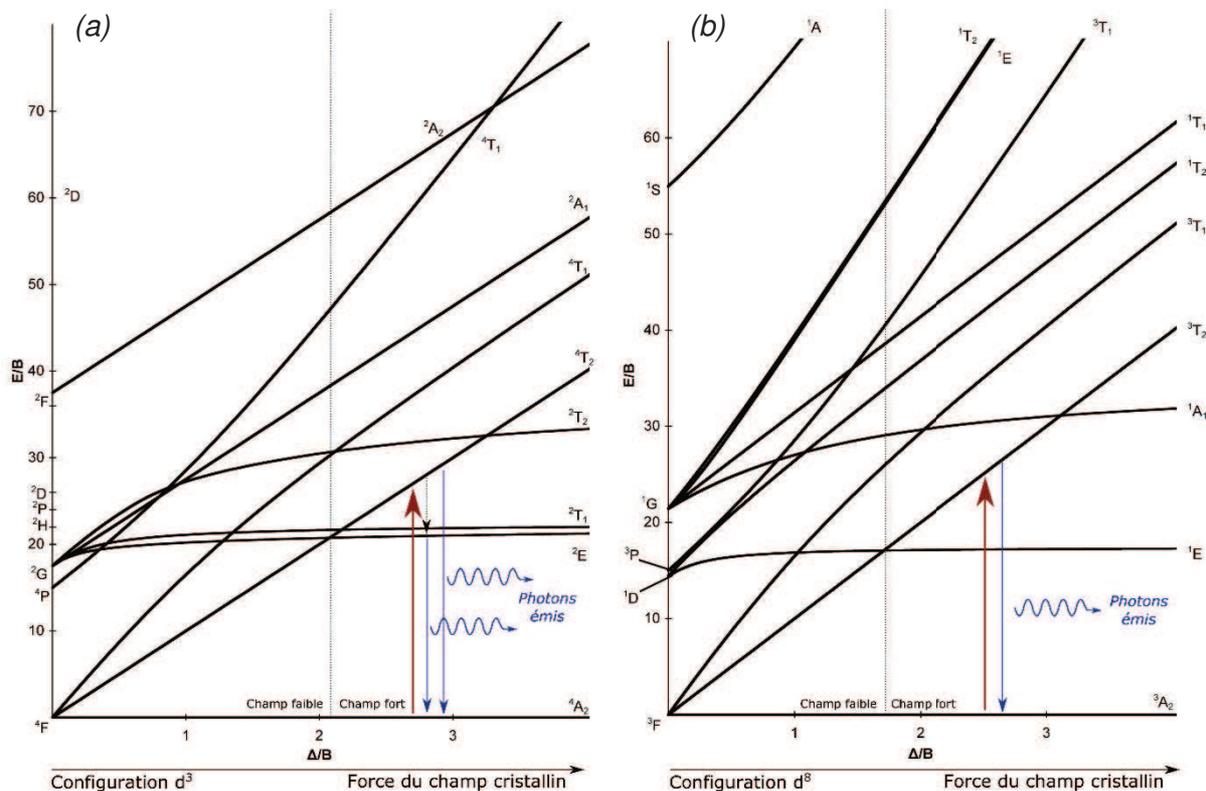


Figure I-15: Diagrammes des Tanabe - Sugano pour les configurations (a) d^3 et (b) d^8 en symétrie octaédrique

Dans le cas du chrome (III) en symétrie octaédrique, on peut se reporter au diagramme de gauche sur la Figure 15(a). Une excitation à une longueur d'onde suffisamment courte permet d'effectuer la transition autorisée de spin $⁴A_2$ vers $⁴T_2$. En se désexcitant, le système suit simultanément deux schémas de désexcitation. Le premier procède par une désexcitation par émission de phonons pour transiter de l'état $⁴T_2$ vers $²E$, puis par la transition interdite de spin et de parité $²E$ vers $⁴A_2$ avec l'émission d'un photon. Ces transitions étant interdites de spin, elles sont peu probables et sont caractérisées par un temps de vie long. De plus, comme le niveau d'énergie de l'orbitale $²E$ dépend peu de l'énergie de champ cristallin, la transition sera caractérisée par une bande d'émission fine. Le second schéma de désexcitation correspond à la transition $⁴T_2$ vers $⁴A_2$, autorisée de spin (probabilité forte, transition rapide) qui s'effectue directement par l'émission d'un photon. Le spectre d'émission est alors caractérisé par une raie d'émission fine, correspondant à la transition $²E$ vers $⁴A_2$ et une bande d'émission plus large correspondant à la transition $⁴T_2$ vers $⁴A_2$ [25]. L'acquisition d'un spectre d'absorption pour déterminer les longueurs d'ondes d'absorption des transitions $²E$ vers $⁴A_2$ et $⁴T_2$ vers $⁴A_2$ permet de déterminer les valeurs de Dq et de B comme cela est fait dans les travaux de D. Chen [25] et M. Casalboni [26].

Dans le cas du nickel (II), il faut se reporter au diagramme de droite sur la *Figure 15(b)*. Une excitation optique, permet d'effectuer la transition 3A_2 vers 3T_2 [27]. Le système se désexcite alors suivant la transition 3T_2 vers 3A_2 , avec l'émission d'un photon de même énergie, légèrement affecté par un effet de décalage Stokes [28]. Ici encore, il est possible de calculer les paramètres Dq et B à partir des longueurs d'ondes propres aux bandes d'absorption correspondant aux transitions 3A_2 vers 3T_2 et 3A_2 vers 3T_1 [27].

A titre d'exemple, on donne dans le *Tableau 4* des valeurs de Dq et B pour différents cristaux et vitrocéramiques dopés chrome (III) et nickel (II) en environnements octaédriques. Une valeur de Dq élevée traduit une interaction forte entre la matrice et le cation. Le paramètre B traduit l'intensité des répulsions électroniques. Le rapport de ces deux paramètres (Dq/B) traduit la force du champ cristallin. Ainsi, les longueurs d'ondes correspondant aux transitions seront d'autant plus grandes que la valeur de Dq sera faible. Typiquement, le nickel (II) dans une matrice de $KZnF_3$ ayant un Dq de 736 cm^{-1} et un paramètre B de 1002 cm^{-1} présente une bande d'émission autour de 1800 nm (transition 3T_2 vers 3A_2). La même transition dans une matrice de Ga_2O_3 est accompagnée d'une émission centrée autour de 1200 nm .

Matrice	$Dq\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$B\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{\text{émission}}\text{ (nm)}$	Référence
$KZnF_3 : Ni^{2+}$	736	1002	1800	[28]
$NaMgF_3 : Ni^{2+}$	785	925	1620	[29]
$BaTiO_3 : Ni^{2+}$	891	857	1370	[30]
$ZnGa_2O_4 : Ni^{2+}$	926	940	1291	[27]
$ZnAl_2O_4 : Ni^{2+}$	932	652	1350	[31]
$LiGa_5O_8 : Ni^{2+}$	948	895	1300	[32]
$Ga_2O_3 : Ni^{2+}$	989	892	1200	[33]
$ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}$	1805	648	690	[25]
$Ga_2O_3 : Cr^{3+}$	1764	739	-	[25]
$LiGa_5O_8 : Cr^{3+}$	1686	733	-	[25]

Tableau 4: Valeurs des paramètres Dq et B dans différentes matrices cristallines dopées Ni^{2+} et Cr^{3+} en site octaédrique

Ces valeurs de champs cristallins ne sont pas atteignables dans les matrices vitreuses classiquement utilisée. Ceci associé aux énergies de phonons élevées dans la silice rend l'efficacité optique des métaux de transition quasiment inexistante. Si les terres rares semblent mieux adaptées à ces compositions amorphes, on constate cependant leur faible solubilité dans les verres qui limite grandement les taux de dopage. De ce fait, l'incorporation de métaux de transition dans des matrices vitrocéramiques fibrées permettrait de repousser les limites de la silice tout en conservant ses excellentes qualités optiques, thermomécaniques, mécaniques et chimiques.

I.1.3. Fibres optiques vitrocéramiques

Comme nous l'avons vu, les fibres optiques actives sont essentiellement basées sur des verres de silices dopés par des terres rares. Cependant, les énergies de phonons élevées de ces matrices associées à leurs faibles capacités de dopage limitent leurs performances. L'optimisation du matériau de cœur des fibres est à l'origine de nombreux travaux de recherches, qui ont abouti à l'introduction de verres fluorures et chalcogénures dont les énergies de phonon sont réduites. Si ces approches ont permis d'ouvrir le domaine spectral de l'infrarouge et d'améliorer les performances de lasers dans le visible, ces verres exotiques n'en restent pas moins difficiles à utiliser. En effet ils sont relativement complexes à fabriquer, mettre en œuvre, souder et utiliser notamment du fait de leur hygroscopicité et de leur faible résistance mécanique et thermique par rapport à la silice.

D'un autre côté, l'utilisation de cristaux ou de céramiques comme matériau de cœur est techniquement difficilement réalisable [34], [35]. L'utilisation de vitrocéramiques, matériaux à l'interface entre les cristaux et les verres, apparaît alors comme une solution particulièrement séduisante. Dans le paragraphe suivant, on propose de détailler succinctement les avantages que présentent ces systèmes ainsi que les éléments clés permettant leur fonctionnement.

I.1.3.1. Les avantages attendus et les paramètres clés

Parmi les avantages que l'on attend des systèmes vitrocéramiques appliqués à la fabrication de fibres optiques, on retrouve :

- La facilité de mise en œuvre liée à la nature même de ces matériaux. Les vitrocéramiques sont obtenues par recuit thermique d'un verre parent. Ceci signifie qu'elles peuvent potentiellement être mises en forme de la même manière qu'un verre avant d'être partiellement cristallisées. Ce concept est à l'origine de nombreux travaux sur les fibres vitrocéramiques dont nous ferons l'état de l'art plus tard.
- La présence de cristaux dont on peut contrôler le nombre et la taille. Ces cristaux fournissent des sites d'accueil préférentiels pour les ions de dopants. Comme nous l'avons vu, l'environnement cristallin favorise fortement la luminescence des ions de métaux de transition en particulier.
- La concentration en dopant plus élevée. En effet, les verres ne peuvent pas accommoder de grandes quantités de dopants sans engendrer la formation d'agrégats. De plus, à taux de dopage équivalent la concentration locale, c'est-à-dire au sein d'un cristal, est beaucoup plus élevée dans une vitrocéramique que dans verre du fait de la migration préférentielle des dopants dans les phases cristallines. Ceci va dans le sens d'une meilleure efficacité d'émission optique.
- Les propriétés remarquables de résistance chimique, mécaniques et thermiques de la silice qui permettent l'utilisation et l'intégration facile dans des systèmes optiques fibrés.

Cependant, l'introduction de cristaux dans une fibre optique s'accompagne de quelques inconvénients notamment du point de vue de la transparence. Afin de limiter au maximum les effets de diffusion de la lumière aux interfaces matrice/cristallites, plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre. Dans le paragraphe suivant, on se propose de rappeler les deux principales méthodes pour y parvenir.

I.1.3.2. Une transparence, deux écoles

Lors de la cristallisation d'un verre, la transparence peut être fortement affectée. Les sources d'atténuation de la lumière sont classiquement dûes aux réflexions sur les faces d'entrée et de sortie, l'absorption atomique et la diffusion [36]. Un choix judicieux de la composition de vitrocéramique permet de limiter les effets de réflexion et d'absorption atomique. Ne reste alors qu'à limiter la diffusion, dont les effets sont généralement prépondérants. Cette dernière s'exprime généralement comme suit [Neuville, 2013] :

Équation 16

$$I = I_0 \frac{(1 + \cos^2(\theta))}{L^2} \frac{8\pi^4}{\lambda^4} r^6 \left[\frac{M^2 - 1}{M^2 + 1} \right]^2$$

Où I et I_0 sont respectivement les intensités diffusées et incidentes, L est la longueur de diffusion, θ est l'angle entre l'onde incidente et l'observateur, λ est la longueur d'onde, r est le rayon des cristallites et M est le rapport d'indice de réfraction entre les cristallites et la matrice.

Ainsi, il apparaît que la diffusion Rayleigh est d'autant plus faible que :

- La différence d'indice de réfraction entre la matrice et les cristallites est faible ($M=1$)
- La taille des cristallites est faible par rapport à la longueur d'onde ($r^6/\lambda^4 \ll 1$)

La première approche permettant de limiter la diffusion consiste donc à limiter autant que possible les variations d'indice de réfraction au passage de la lumière. Des structures isotropes (cristaux de structure cubique) ou présentant de très faibles biréfringences sont donc préférables. De plus, une faible différence d'indices de réfraction entre les cristallites et la matrice permet de limiter encore la diffusion. Ceci est possible dans certains systèmes dont on aura optimisé la composition. Lorsque ce principe est poussé à l'extrême, il est possible de faire coïncider les indices de réfractifs de la matrice et des cristallites de sorte que la lumière ne rencontre pas d'interface pouvant modifier son chemin optique. Quelques exemples de tels systèmes de vitrocéramiques sont connus dans la littérature. T. Berthier *et al.* [37] a proposé un système de vitrocéramique transparente dans lequel on retrouve jusqu'à 97% de cristallites dont la taille atteint 7 μm . Un cliché MEB extrait de ses travaux est proposé en *Figure 16*. Dans cette vitrocéramique, la grande taille et la grande quantité de cristaux ne nuit pas, ou peu à sa transparence. Ceci est possible notamment grâce à la faible différence d'indice de réfraction entre la matrice et les cristallites de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-2}$. En pratique, ce type de système est difficile à identifier et mettre en œuvre. C'est pourquoi dans la plupart des cas on se tourne vers la seconde option.

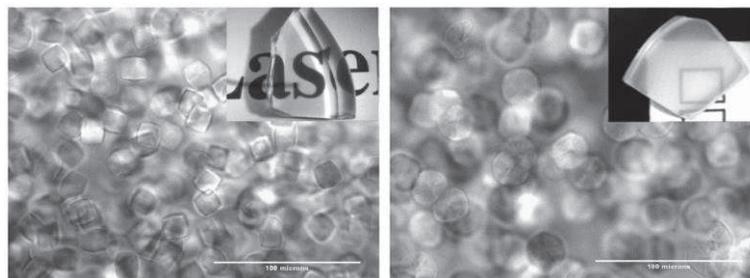


Figure I-16: Clichés MEB extraits de [37] montrant les microstructures de deux vitrocéramiques transparentes avec en insert des photographies optiques des dites vitrocéramiques

Cette seconde option consiste à minimiser la diffusion de Rayleigh en réduisant les tailles et/ou le nombre de particules. Cette approche a été mise en œuvre dans le cadre de notre travail sur les fibres optiques à cœur vitrocéramique, où nous avons utilisé un système dans lequel cristallise la phase spinelle $ZnGa_2O_4$ au sein d'une matrice de silice. L'optimisation du nombre et de la taille des cristaux a ainsi été au cœur de nos travaux, de manière analogue à ce que propose S. Chenu *et al.* [9]. Quatre conditions doivent alors être remplies pour obtenir la transparence de la vitrocéramique : (i) les cristallites doivent faire moins de 15 nm de rayon, (ii) la distance inter cristallite doit être comparable à la taille des cristallites, (iii) la distribution en taille des cristallites doit être étroite et (iiii) les cristallites ne doivent pas s'agglomérer [36].

Les modèles utilisés pour décrire les phénomènes de diffusion sont proposés dans le paragraphe suivant.

1.1.3.3. Turbidité des vitrocéramiques

L'introduction de cristallites de taille nanométrique dans un matériau induit, comme nous l'avons vu, des pertes optiques par diffusion Rayleigh. Ces pertes peuvent sembler marginales à l'échelle du massif, à tel point qu'il est impossible de distinguer la transparence d'une vitrocéramique ultra transparente de celle d'un verre de haute qualité optique [38]. Cependant, à l'échelle d'une fibre, où les longueurs de transmission passent de quelques millimètres à quelques centimètres voir mètres, la diffusion de la lumière devient particulièrement critique. Ainsi, il est possible d'exprimer le niveau d'atténuation imputable à la diffusion ($A_{diffusion}$, en dB/m) dans une fibre optique à partir de la puissance initiale I_0 , de la puissance I après un parcours de longueur L et du coefficient $\alpha_{diffusion}$ (dB/m) :

Équation 17

$$\begin{aligned} I &= I_0 \exp(-\alpha_{diffusion} \cdot L) \\ \Leftrightarrow 10 \log\left(\frac{I}{I_0}\right) &= 10 \log[\exp(-\alpha_{diffusion} \cdot L)] \\ \Leftrightarrow 10 \log\left(\frac{I}{I_0}\right) &= \frac{10}{\ln(10)} \times -\alpha_{diffusion} \cdot L \\ \Leftrightarrow A_{diffusion} &= 4.34 \times \alpha_{diffusion} \end{aligned}$$

Où I_0 et I sont respectivement les intensités initiales et finales et L est la longueur de diffusion. On considère ici que le recouvrement entre le mode guidé et la zone du cœur contenant les particules est égal à 1. Dans le cas contraire, il est possible d'affecter à l'équation 17 un facteur de recouvrement compris entre 0 et 1 [17]. Le coefficient de diffusion $\alpha_{diffusion}$ peut être modélisé par différentes approches en fonction de la nature de la vitrocéramique considérée [36], [39]. Dans un premier cas, on considère que les cristallites contenues dans la vitrocéramique se comportent comme des points diffusants de petite taille et isolés les uns des autres. La turbidité, ou atténuation due à la diffusion, est alors donnée par le modèle de Rayleigh – Gans :

Équation 18

$$\alpha_{Rayleigh-Gans} (m^2) \approx \frac{2}{3} NVk^4 r^3 (n\Delta n)^2$$

Où N est la densité volumique de cristallites, V est le volume d'un cristallite (assimilé à une sphère de rayon r), $k = 2\pi/\lambda$, λ est la longueur d'onde, r est le rayon d'un cristallite, n est

l'indice de réfraction des cristallites et Δn est la différence d'indice de réfraction entre les cristallites et la matrice. Dans ce modèle, et comme cela est représenté en *Figure 17(a)*, on considère que la transparence est possible pour des cristallites plus petites que 30 nm de diamètre et pour une différence d'indice de réfraction avec la matrice inférieure à 0,1. Ce modèle donne une bonne estimation des pertes par diffusion dans le cas où le matériau contient peu de cristaux et que ces derniers sont largement espacés et distribués de manière homogène (densité volumique de l'ordre de 10^{20} m^{-3}) [17].

Dans les mêmes conditions et avec une densité de cristallites plus élevée, la taille limite de cristaux tombe à près de 5 nm de rayon (*Figure 17(b)*). Dans ce cas, les cristallites sont moins espacées les unes des autres et le modèle de Rayleigh – Gans n'est plus pertinent. Un modèle dit de quasi – continuum peut être utilisé afin de rendre compte de la transparence de ces vitrocéramiques. Développé de manière indépendante par Andreev [40] et Hopper [41], il tient compte des interférences entre les champs diffusés par chaque cristallite, générant un effet de compensation important. Hopper exprime alors la turbidité comme :

Équation 19

$$\alpha_{\text{Hopper}}(m^2) \approx \frac{2}{3} \cdot 10^{-3} \times k^4 \theta^3 (n \Delta n)$$

Où $k = 2\pi/\lambda$, $\theta = r + W/2$, W est la distance inter cristallite, n est l'indice de réfraction des cristallites et n et Δn sont l'indice de réfraction des cristallites et la différence d'indice de réfraction entre les cristallites et la matrice respectivement. On note que le modèle de Hopper nécessite la détermination d'une longueur de corrélation θ difficilement mesurable expérimentalement. La différence entre ces deux modèles est de taille puisque le coefficient de diffusion évolue en r^6 ($4/3\pi \cdot r^3 \times r^3$) dans le modèle de Rayleigh – Gans contre r^3 dans le modèle de Hopper. L'effet de compensation, qui est pris en compte dans ce dernier permet de relâcher la contrainte sur la taille et l'indice de réfraction des cristallites [36]. Si de bonnes corrélations entre mesures expérimentales et calculs ont été obtenues, notamment par Sakamoto *et al.* [39], [42], ces processus ne sont pas encore très bien élucidés et des modèles sont toujours proposés et discutés dans la littérature [43], [44].

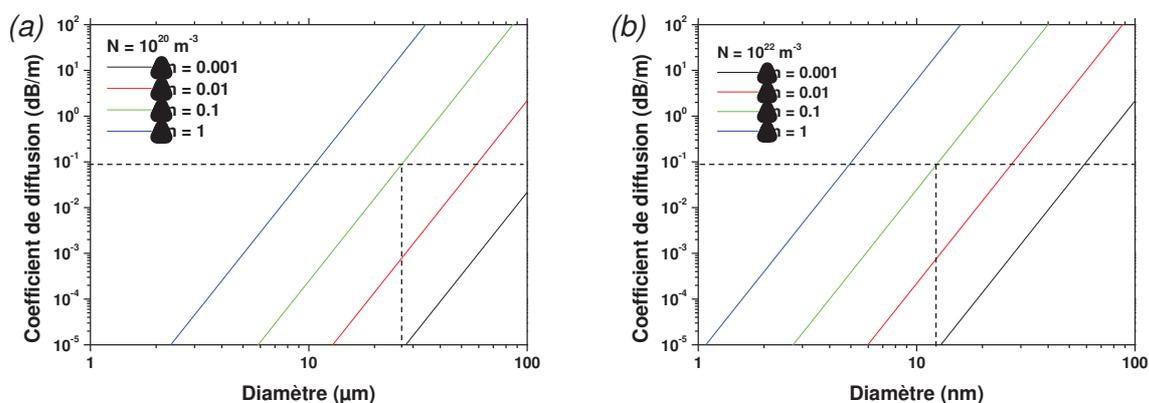


Figure I-17: Coefficients de diffusion en fonction du diamètre des cristaux pour un système contenant (a) 10^{20} cristaux/ m^3 et (b) 10^{22} cristaux/ m^3 à 1300 nm



I.2. Etat de l'art sur les fibres optiques vitrocéramiques

Les premières vitrocéramiques sont apparues au même moment que les premières fibres optiques, au cours des années 1960. Elles étaient alors utilisées principalement pour leur grande résistance aux contraintes thermiques et mécaniques, associée à une relative transparence. Ce n'est pourtant qu'à partir de 1993 et les travaux de Wang et Ohwaki sur des vitrocéramiques oxyfluorées issues du système $30 \text{ SiO}_2\text{-}15 \text{ AlO}_{1,5}\text{-}24 \text{ PbF}_2\text{-}20 \text{ CdF}_2\text{-}10 \text{ YbF}_3\text{-}1 \text{ ErF}_3$, que leur potentiel comme matériau laser est démontré [1]. Durant ces trois décades, les fibres optiques ont connu un développement rapide avec de nombreuses applications en tant qu'amplificateur et lasers avec des puissances pouvant atteindre jusqu'à quelques dizaines de kilowatts en régime continu [45]. Ces succès reposent sur les qualités intrinsèques de transparence et de résistance mécanique, thermique et chimique de la silice. Cependant, ses limites, et plus généralement les limitations des verres, en termes d'énergies de phonons, de possibilité de dopage et d'environnement cristallin ont motivé la recherche de nouveaux matériaux de cœur pour les fibres optiques. L'introduction de cristallites dans les fibres vitreuses est rapidement apparue comme une solution permettant de combiner les avantages des verres et des nano cristaux. Que ce soit par l'intermédiaire d'une vitrocéramique ou suite à l'introduction de nanoparticules dans la préforme, l'objectif reste toujours le même : conférer aux ions luminescents des sites d'accueils permettant de promouvoir leur luminescence grâce à une énergie de champs cristallin plus forte et une énergie de phonons plus faible. Si les approches sont nombreuses et variées, les géométries de fibres n'en restent pas moins limitées aux fibres mono indice et fibres cœur / gaine. Afin de rendre compte de l'état de l'art, on propose de distinguer les matériaux utilisés, les procédés de fabrication des fibres optiques et les post-traitements permettant l'obtention des fibres vitrocéramisées. Ce paragraphe sera donc composé d'une première partie portant sur les matériaux de cœur utilisés dans l'élaboration de fibres optiques vitrocéramiques et les résultats marquants obtenus dans ce domaine. Les procédés de fabrication seront ensuite présentés afin de donner un éclairage supplémentaire sur le premier paragraphe. Enfin on présentera quelques méthodes permettant la cristallisation des fibres dans une troisième partie.

I.2.1. Matériaux pour fibres optiques vitrocéramiques

Nous avons précédemment introduit le concept de matériau vitrocéramique et l'avons défini comme un matériau constitué d'au moins deux phases où l'une est vitreuse et l'autre cristalline. La phase cristalline est généralement obtenue par la cristallisation contrôlée d'un verre parent au cours d'un traitement thermique approprié. De la même manière, nous avons défini la fibre optique vitrocéramique comme étant une fibre optique dont le cœur est constitué de deux phases où l'une est vitreuse et l'autre est constituée de cristaux, généralement de taille nanométrique. Cette définition relativement vague inclut bien sûr les vitrocéramiques telles que nous les avons définies, mais aussi tous les systèmes composés d'un verre dans lequel on ajoute des particules cristallines. On parlera alors de matériaux composites. Ainsi, des fibres optiques dont le cœur contient des nanoparticules non issues de la cristallisation contrôlée d'un verre parent sont définies comme des fibres optiques vitrocéramiques, bien que le matériau de cœur ne réponde pas à la définition de vitrocéramiques que nous avons donné. Ces exemples n'en sont pourtant pas moins remarquables dans la mesure où ils répondent à la problématique de doter les ions optiquement actifs d'un environnement propice à la luminescence. Nous commencerons ce paragraphe avec des fibres à cœur vitrocéramique oxyfluorée puis oxydes. Nous discuterons ensuite des fibres optiques contenant des



nanoparticules, cristallines ou non, mais permettant une modification de l'environnement des ions luminescents.

I.2.1.1. Cœur vitrocéramique d'oxyfluorures

Suite aux travaux de Wang et Ohwaki [1] sur l'utilisation de vitrocéramiques ultra transparentes comme milieu amplificateur pour laser, il a fallu développer et adapter des méthodes de fabrication permettant de mettre en œuvre ces matériaux sous la forme de fibres optiques. En 1998, P.A. Tick, alors employé par Corning, démontre le concept de fibre optique vitrocéramique en fabriquant pour la première fois une fibre monomode dont le cœur est composé d'une vitrocéramique issue du système $30 \text{ SiO}_2\text{-}15\text{-AlO}_{3/2}\text{-}29 \text{ CdF}_2\text{-}17 \text{ PbF}_2\text{-}4 \text{ YF}_3\text{-}5 \text{ ZnF}_2$ [38]. L'analyse par microscopie électronique en transmission permet de mettre en évidence la cristallisation de la vitrocéramique après recuit thermique. Elle révèle également une nanostructure composée d'environ 10%_{vol} de cristaux d'environ 10 nm de diamètre, dispersés de manière homogène dans la matrice. Les pertes mesurées alors sont inférieures à 750 dB/km à 1350 nm, rendant ce système compatible avec les applications photonique. Trois conclusions émergent de ce premier travail : (i) il est possible de fibrer le verre parent d'une vitrocéramique pour la mettre en œuvre sous la forme d'une fibre optique, (ii) la présence de cristaux dans la fibre n'est pas obligatoirement incompatible avec une grande transparence, (iii) les ions luminescents migrent préférentiellement dans les cristaux lors du recuit thermique.

Suite à ce premier travail, P.A. Tick accompagné de N.F. Borrelli, I.M. Reaney et B.N. Samson chez Corning optimisent à la fois la méthode de fibrage en double creuset et les traitements thermiques permettant l'obtention de nanostructures idéales entre 1998 et 2001 [46], [16]. Ce travail aboutit au développement d'un laser fibré dopé Nd^{3+} présentant une efficacité de 30% qui sera protégé par un brevet international [47]. Malgré cette preuve de concept et la réalisation d'un laser fibré efficace, on remarque que le gain apporté par la présence des cristaux dans le laser de B.N. Samson n'est que d'environ 1 dBm sur le spectre d'émission. De même, le décalage spectral entre les raies d'émissions dans la fibre de verre et dans la fibre vitrocéramisée est de 20 nm environ. Comme cela a été rappelé plus tôt, les terres rares sont relativement peu sensibles à la nature de leur environnement. De ce fait, le gain apporté par le champ cristallin et l'énergie de phonons des cristaux ne suffit pas forcément à compenser les pertes induites par la présence de ces mêmes cristaux (ou par les impuretés ajoutées par les procédés de fabrication spéciaux utilisés). Par ailleurs, si la méthode du fibrage en double creusets utilisée par Corning permet le fibrage de ces vitrocéramiques, elle demande tout de même un savoir-faire et du matériel soigneusement dimensionné et relativement coûteux. Ces deux éléments peuvent expliquer qu'assez peu de travaux sur des fibres optiques basées sur des systèmes de vitrocéramiques oxyfluorées dopées par des ions de terres rares sont recensés dans la littérature après 2001. Il est pourtant indispensable de développer des méthodes de fibrage adaptées à la fabrication de fibres vitrocéramiques. En effet, les méthodes classiques de fibrage nécessitent de chauffer une préforme à une température légèrement supérieure à la température de ramollissement du verre composant la gaine de la fibre. Cette température est souvent largement supérieure à la température de cristallisation du verre contenue dans le cœur, ce qui conduit à la croissance incontrôlée de cristaux et par suite à l'augmentation des pertes optiques.

Une seconde approche est proposée entre 2012 et 2014 par Augustyn *et al.* [48], [49] puis en 2017 par Krishnaiah *et al.* [50]. Les auteurs proposent ici de fabriquer des préformes

cylindrique dites « mono indice », puis de les fibrer directement en les réchauffant à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation du verre parent. En se libérant des contraintes thermomécaniques imposées par le verre constituant la gaine de la fibre, il est possible de fibrer à des températures plus faibles, ne permettant pas la croissance des cristaux. Les travaux d'Augustyn *et al.* ont permis la fabrication de fibres mono indice issues du système $48 \text{ SiO}_2\text{-}11\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}10\text{CaO}\text{-}10\text{PbO}\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}3\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3$ dans lequel précipite des cristaux de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$, $\text{Er}_4\text{F}_2\text{O}_{11}\text{Si}_3$ et $\text{Er}_3\text{FO}_{10}\text{Si}_3$ dont la taille n'excède pas 10 nm de diamètre. Encore une fois les auteurs constatent une migration préférentielle des ions de terres rares dans les cristaux, avec pour conséquence la réduction de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission de l'erbium (III) autour de 1550 nm, ainsi qu'une variation des niveaux de Stark, du fait de l'énergie de champs cristallin plus élevée dans les cristaux [49]. De la même manière, Krishnaiah *et al.* a démontré qu'un fibrage à une température supérieure à la température de cristallisation du verre parent (verre issu du système $30 \text{ SiO}_2\text{-}15 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}27 \text{ CdF}_2\text{-}22 \text{ PbF}_2\text{-}4 \text{ YF}_3\text{-}2\text{YbF}_3$ dans ce cas) conduit à l'apparition non contrôlée de cristaux dans la fibre brute de fibrage. Une alternative proposée consiste à fibrer le verre parent en renversant le mélange de verre fondu directement depuis le creuset de synthèse. Si cette approche ne permet pas d'obtenir de grande longueur de fibres (typiquement 1 mètre), ni de contrôler finement son diamètre, elle a permis la fabrication de fibres vitrocéramique mono indice dont la nano structure est composée de cristaux de $\text{Pb}_{(1-x-y-z)}\text{Cd}_x\text{Y}_y\text{Yb}_z\text{F}_2$ ($x \approx y \approx z \approx 0,3\text{-}0,4$) de taille comprise entre 6 et 11 nm distribués de manière homogène dans le matériau. En conséquence, les auteurs observent des propriétés de luminescence améliorées dans la fibre vitrocéramisée par rapport à la fibre de verre, qu'ils attribuent à la partition des ions luminescents dans les cristaux. Dans ces systèmes, les pertes optiques restent relativement élevées, de l'ordre de 15 dB/m. Ce niveau de pertes peut être attribué en partie à la géométrie mono indicielle de la fibre qui ne permet pas un confinement parfait de la lumière dans le guide d'onde.

Le fibrage de préformes mono indicielles ne permet pas à l'heure actuelle d'obtenir des fibres de grande transparence. Une troisième approche présentée par Peng *et al.* [51], est basée sur le procédé de fibrage développé par l'équipe de Jianrong Qiu [52], lui-même inspiré du procédé breveté par Corning en 2001 [53] en tant que « Viscous-liquid-in-tube process ». L'approche proposée dans ce travail sous le nom de « Melt-in-tube » consiste à fibrer une préforme de fibrage de type « Rod-in-tube » à une température supérieure à la température de liquidus du verre contenu dans le cœur, et inférieure à la température de cristallisation du verre composant la gaine. Peng *et al.* a ainsi fabriqué des fibres vitrocéramiques issues du système $60 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}8 \text{ Bi}_2\text{O}_3\text{-}32 \text{ CaF}_2\text{-}1 \text{ YbF}_3\text{-}0,5 \text{ ErF}_3$ dans lequel précipite des cristaux de CaF_2 de 2 à 5 nm de diamètre. Les pertes optiques des fibres fabriquées via cette méthode ne sont pas connues, il n'est donc pas possible de comparer les performances de ce procédé avec la méthode du double creuset. Néanmoins il apparaît que les auteurs aient mesurés des performances d'up-conversion meilleures dans les fibres vitrocéramisées par rapport aux fibres vitreuses, ce qui suggère l'incorporation des ions de terres rare dans les cristaux. Le *Tableau 5* reprend les résultats marquants obtenus dans des fibres optiques à cœur vitrocéramique oxyfluorées.

Auteurs	Procédé	Atténuation de fond	Dopage	Emission (nm)	Phénomène	Année
Samson <i>et al.</i>	Double creuset	0,1 dB/m	Nd ³⁺	1055	Laser	2001
Augustyn <i>et al.</i>	Mono indice	-	Er ³⁺ /Yb ³⁺	1550	ASE	2014
Peng <i>et al.</i>	Melt-in-tube	-	Er ³⁺ /Yb ³⁺	520 – 660	UC	2016
Krishnaiah <i>et al.</i>	Mono indice	15 dB/m	Yb ³⁺	1000 – 1010	ASE	2017

Tableau 5: Résultats marquants obtenus avec des fibres optiques oxyfluorées

Les systèmes de vitrocéramiques oxyfluorées ont suscité beaucoup d'intérêt pour la fabrication de fibres optiques vitrocéramiques du fait de leur grande transparence et leurs potentiels en tant que milieu amplificateur et laser. Les recherches sur les matériaux vitrocéramiques se sont cependant poursuivies avec l'identification et la fabrication de compositions de vitrocéramiques à base d'oxydes dopés par des ions de métaux de transition et présentant des niveaux de transparence remarquables. Avec des transparences proches de celles de leurs verres parents, ces vitrocéramiques ont rapidement été envisagées pour la fabrication de fibres vitrocéramiques.

I.2.1.2. Cœur vitrocéramique d'oxydes

Suite à ces premiers travaux sur les fibres vitrocéramiques, P.A. Tick, N.F. Borrelli, I.M. Reaney et B.N. Samson s'associent à G.H. Beall et L.R. Peackney chez Corning pour développer de nouvelles fibres, à partir de nouvelles compositions de vitrocéramiques. Ainsi dès 2001, Downey *et al.* [54] présente pour la première fois une fibre optique vitrocéramique contenant des cristaux de Mg_2SiO_4 dopés par du chrome (IV) à l'occasion de la conférence « Conference on Lasers and Electro-Optics » CLEO 2001. Cette fibre vitrocéramique fabriquée par Rod-in-Tube suivi d'un recuit thermique de cristallisation présente une fluorescence autour de 1100 nm sous pompage optique à 1064 nm. La rupture technologique est de taille puisque (i) ces verres parents possèdent des températures de transition vitreuse plus compatibles avec celle de la silice, ce qui permet l'utilisation de procédés de fibrage moins contraignants que le double creuset, (ii) l'activité optique des ions de métaux de transition dans les verres parents est nulle, alors que l'on retrouve les principaux paramètres spectroscopiques des cristaux de $Mg_2SiO_4 :Cr^{4+}$ massifs dans les fibres cristallisées. Ce travail ouvre donc la voie à toute une gamme de nouvelles vitrocéramiques transparentes pouvant être dopées par des métaux de transition. Il s'en suit le fibrage d'une seconde composition basée sur le système $SiO_2-Ga_2O_3-Al_2O_3-K_2O-Na_2O-Li_2O$ dans lequel cristallisent les phases $Li(Ga,Al)_5O_8$ et $\gamma-(Ga,Al)_2O_3$. Samson *et al.* [55] démontre alors l'intérêt de ces travaux en proposant une fibre vitrocéramique dopée par du nickel (II) présentant un niveau de pertes optiques de l'ordre de 15 dB/m à 1310 nm et une émission large bande (largeur à mi-hauteur de 250 nm) centrée autour de 1200 nm. Ces travaux seront protégés par deux brevets internationaux portant sur la méthode de fabrication des fibres vitrocéramiques [53], et sur leur utilisation en tant que source optique fibrée large bande [47]. On notera que la méthode de fabrication développée par Corning et utilisée dans le cadre de ces travaux (« Viscous-liquid-in-tube process ») sera reprise par Fang *et al.* en 2015 [52], [56] sous le nom de « Melt-in-Tube » pour la fabrication de fibres vitrocéramiques contenant des cristaux de $ZnAl_2O_4$ dopés par du chrome (III) (émission spontanée autour de 700 nm) et $LiGa_5O_8$ dopés par du nickel (II) (émission spontanée autour de 1300 nm). La méthode sera encore déclinée pour fibrer des compositions très diverses permettant la précipitation (i) de cristaux nanométriques de $Ba_2Ti_2SiO_8$ utilisés pour de la conversion de fréquence [57] (ii) de quantum dots de sulfure de plomb [58], [59].

Une seconde approche consistant à fibrer directement un cristal (monocristal massif ou réduit en morceaux) inséré dans un tube de silice a également largement été explorée par Huang *et al.* entre 2006 et 2010 [60], [61], [62], et par Balatto *et al.* en 2009 [63]. Le but était de retrouver les propriétés spectroscopiques d'un monocristal de YAG dopé par du chrome dans la fibre optique. On constate cependant que la composition du cœur est fortement altérée suite à l'étape de fibrage du fait de la diffusion d'éléments provenant de la gaine de silice. De plus, l'ordre cristallin du monocristal est complètement perdu suite au fibrage. L'intérêt de cette approche reste donc limité, même si des travaux sont toujours menés sur le sujet aujourd'hui.

Ces recherches ont cependant orienté Huang *et al.* vers le procédé Powder-in-Tube, qui devait lui permettre d'augmenter les taux de dopant dans le cœur des fibres optiques [64]. Il parvient ainsi en 2013 [65] à produire une fibre optique dont le cœur contient des cristaux de Mg_2SiO_4 dopés par du chrome (IV). En maîtrisant les phénomènes de diffusions atomiques survenant lors du fibrage par voie poudre et la pression au sein de la préforme, il parvient à produire une fibre optique monomode au-delà de 1300 nm. Le pompage optique à 980 nm d'une fibre recuite thermiquement permet alors d'observer la luminescence autour de 1050 nm caractéristique du chrome (IV) dans un environnement cristallin. Ainsi, bien que les pertes optiques soient relativement élevées (échantillons analysés de longueur 8 cm), Huang *et al.* démontre la possibilité d'utiliser le procédé poudre pour produire des fibres optiques vitrocéramiques.

Il est remarquable de constater que, comme le montre le *Tableau 6*, la fibre fabriquée par Samson *et al.* reste la référence actuelle par rapport aux autres fibres vitrocéramiques à base d'oxydes, en termes de pertes optiques et de puissances émises. Aucun laser n'a encore été produit à partir de ce type de vitrocéramique, vraisemblablement du fait des pertes optiques trop élevées.

Auteurs	Procédé	Atténuation de fond	Dopage	Emission (nm)	Phénomène	P_{pic}
Samson <i>et al.</i>	Rod-in-tube	15 dB/m	Ni^{2+}	1200	ASE	500 nW
Huang <i>et al.</i>	Powder-in-tube	-	Cr^{4+}	1050	ASE	200 pW
Fang <i>et al.</i>	Melt-in-tube	-	Cr^{3+}	700	ASE	-
Fang <i>et al.</i>	Melt-in-tube	-	Ni^{2+}	1300	ASE	-

Tableau 6: Résultats marquants obtenus avec des fibres optiques d'oxydes (de silice)

I.2.1.3. Nanoparticules métalliques ou diélectriques

Comme nous l'avons vu, l'introduction de cristaux dans une fibre optique peut se faire par le fibrage du verre parent d'une vitrocéramique dont on aura optimisé la composition. Cependant, les procédés de fabrication permettant le fibrage de ces verres peuvent rendre difficile le contrôle de la nano structure et de la composition du cœur de la fibre. Par conséquent, des approches alternatives ont été proposées. Ces approches consistent à synthétiser des nanoparticules de compositions et de tailles optimales pendant la fabrication de la préforme. Elles sont essentiellement basées sur le procédé de dépôt de couches en phase vapeur MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) associé à la méthode de dopage en solution (Solution Doping). Cela consiste à déposer une couche de silice poreuse formant le cœur de la fibre, puis d'imprégner cette couche avec une solution contenant des dopants et/ou des particules de taille et de composition choisies. Cette procédure permet soit (i) d'introduire dans la solution des nanoparticules préformées, comme des particules de silice ou d'alumine dopées par des ions erbium [66], (ii) de doper la silice composant le cœur de la préforme de sorte que le verre démixe naturellement au cours des étapes de traitements thermiques propres au procédé MCVD [67]. Ainsi, W. Blanc *et al.* a réalisé une fibre optique de silice contenant des nano particules de 40 nm de diamètre supposées être de composition Mg_2SiO_3 dopées par de l'erbium. Les rapports ont montré que la fibre contient près de 0,1% de magnésium, ce qui permet de limiter le niveau de pertes autour de 0,4 dB/m à 1350 nm. On constate que ce dopage de nano particules permet de modifier les propriétés spectroscopiques de l'erbium en élargissant sa bande d'émission autour de 1550 nm de près de 50%. D'autres rapports confirment la formation de nano particules de 5 à 8 nm de diamètre, dopée par de l'ytterbium, de l'yttrium et de l'aluminium [68]. Cependant il peut être nécessaire de traiter thermiquement la préforme pour promouvoir la précipitation de ces particules. Cette méthode peut être

transposée aussi à des particules métalliques, comme dans les travaux de Halder *et al.* [69], [70] qui ont fabriqué une fibre optique contenant des nanoparticules d'argent de 5 à 10 nm de diamètre. La fibre présente une luminescence entre 500 et 1100 nm et une atténuation de 0,01 dB/m à 1200 nm.

Il existe cependant quelques inconvénients à introduire les particules dans la préforme : tout d'abord la fraction volumique de cristaux ou de nanoparticules relevée dans les exemples cités plus haut est relativement faible, généralement inférieure au pourcent. Ceci est à comparer aux fibres contenant 10%_{vol} de cristaux [46] et qui présentent des niveaux de pertes équivalents ou quasi équivalents. Par ailleurs, dans la plupart des cas les nano particules sont formées dans la préforme avant fibrage, ce qui implique qu'elles doivent supporter les contraintes thermomécaniques intrinsèques à ce procédé. Vermillac *et al.* [71] a montré que des nanoparticules de LaF₃ formées dans une préforme de fibrage réalisée par MCVD+SD (Modified Chemical Vapour Deposition + Solution Doping) subissent une déformation importante suivant l'axe de la fibre.

Dans le cas où les nanoparticules ne peuvent pas être élaborées par le procédé MCVD (procédé haute température), certains travaux se sont attachés à préparer des préformes par dépôts de couches successives de sols contenant des nanoparticules d'intérêts. Un ou plusieurs traitements thermiques de la préforme permettent de transformer le sol en gel avant de procéder au fibrage de la préforme [72].

Il existe donc plusieurs solutions permettant d'introduire des nanoparticules métalliques, semi-conductrices ou diélectriques dans la préforme de fibre optique. La méthode de MCVD+SD est alors l'outil de choix du fait de la grande souplesse qu'il autorise. Les apports de la chimie sol-gel ouvrent également de nouvelles possibilités pour concevoir des préformes toujours plus élaborées. Enfin, l'incorporation de particules avant le fibrage permet de s'affranchir d'un post traitement de cristallisation qui compliquerait l'industrialisation du procédé. En contrepartie, ces méthodes ne permettent pas facilement d'incorporer des fractions importantes de cristaux dans le cœur de la fibre. De plus, les objets formés dans la préforme doivent supporter les températures élevées ainsi que les contraintes de thermomécaniques lors du fibrage.

Auteurs	Procédé	Atténuation de fond	Dopage	Emission (nm)	Phénomène	Année
Brasse <i>et al.</i>	Sol-Gel	0.7 dB/m	-	-	-	2007
Blanc <i>et al.</i>	MCVD+SD	0.4 dB/m	Er ³⁺	1550	ASE	2011
Hadler <i>et al.</i>	MCVD+SD	0.01 dB/m	Ag ⁰	500-1100	ASE	2012

Tableau 7: Résultats marquants obtenus avec des fibres optiques contenant des nanoparticules

I.2.2. Procédés de fabrication associés

Les trois paragraphes précédents étaient consacrés à l'état de l'art concernant la fabrication de fibres optiques à cœur vitrocéramique. Plusieurs procédés de fabrication ont ainsi été cités sans être décrits. On propose dans la partie suivante une succincte présentation des procédés de fabrication des fibres vitrocéramiques.

I.2.2.1. Etirage de fibre mono indice

La première méthode de fabrication, et la plus simple, consiste à étirer à haute température un barreau du matériau d'intérêt. Des exemples de réalisations de ce type sont disponibles dans les travaux de Krishanaiah *et al.* [50] et Augustyn *et al.* [48]. L'avantage de cette méthode

est qu'elle permet de passer outre les contraintes thermomécaniques et chimiques liées aux différences entre le matériau de cœur et celui de la gaine, et évite les contaminations au contact du milieu extérieur. Cependant, une fibre mono indice présente généralement un diamètre de cœur élevé, typiquement supérieur à 100 μm , et des propriétés de confinement de la lumière limitée du fait de la nature de son interface avec l'air. De ce fait, elles sont rarement utilisées de manière opérationnelle en tant que fibre optique.

I.2.2.2. Procédé « Powder in Tube »

Le procédé poudre peut être défini de manière triviale comme le fibrage d'un tube de verre rempli par une poudre en une fibre d'une centaine de micromètres de diamètre [73]. L'avantage de cette méthode est sa simplicité de mise en œuvre puisqu'elle ne nécessite aucune mise en forme du matériau de cœur hormis son broyage. Ainsi, dès lors que l'on est capable de synthétiser le matériau et que ses propriétés thermomécaniques et chimiques sont compatibles avec celles des tubes utilisés comme gaine, il est virtuellement possible d'en réaliser une fibre. Le procédé offre également une grande souplesse en termes de design lorsqu'il est associé à d'autres méthodes de fabrication des préformes comme le « stack and draw » (empilement-étirage) qui consiste à empiler des tubes et des barreaux de verre de sorte à former une préforme de topologie plus complexe. Le ou les matériaux pulvérulents peuvent alors être incorporés à dessin dans certaines zones de la fibre [74]. Enfin, dans sa version modifiée (Modified Powder in Tube, MPIT), le procédé comprend une étape de vitrification des poudres de verres permettant leur consolidation et l'élimination de toutes les bulles d'air qu'elles contiennent avant l'étape d'étirage, ce qui le rend encore plus versatile.

Travailler avec des poudres de verres implique cependant de synthétiser et broyer les matériaux avant de les étirer. Ces étapes sont souvent source de pollutions au contact du creuset de synthèse ou du matériel de broyage (jarres et billes). Dans certains cas, il est possible de contourner ce problème en introduisant un mélange de poudres de précurseurs de verre, et non un verre préalablement synthétisé et broyé, dans la préforme de fibrage. Ainsi, le verre est synthétisé au moment de l'étirage, lors de la phase haute température du fibrage. La silice qui constitue le tube de préforme est utilisé comme creuset, et les éléments diffusant de la gaine vers le cœur ne sont pas considéré comme des polluants lorsque les compositions de cœurs sont des verres à base de silice. La fibre ainsi obtenue présente une pureté correspondant à celles des matériaux précurseurs [75].

Le fait de chauffer une poudre implique également quelques complications :

- Comme dans tout fibrage, il est nécessaire que la température de transition vitreuse ou de liquidus du matériau de cœur soit inférieure à celle du tube.
- Les contraintes mécaniques engendrées par la différence de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux de cœur et de gaine ne doivent excéder la résistance mécanique du matériau de cœur ou de gaine.
- L'air contenu dans la poudre doit être éluée lors de l'étape de fibrage afin de limiter la formation de bulles dans la préforme ou dans la fibre, qui conduiraient à l'apparition de défauts de remplissage et à la rupture de la préforme. Lorsqu'il s'agit de chauffer un mélange de précurseurs de verre, l'utilisation de précurseurs pouvant dégazer lors du chauffage (carbonates, halogénures ...) peut grandement complexifier les conditions d'étirage.

I.2.2.3. Dépôts de couches en phase vapeur et dopage en solution

La méthode MCVD pour Modified Chemical Vapor Deposition est une méthode de fabrication des préformes couramment utilisée dans la fabrication de fibres commerciales de spécialité du fait de la grande flexibilité qu'elle permet. Ce procédé, initialement développé dans les années 1970 par Mac Chesney *et al.* [76], consiste à déposer de manière successive des suies à l'intérieur d'un tube. La composition des couches est contrôlée par la nature des gaz utilisés pour former ces suies. Un dopage en solution (SD pour Solution Doping) par élution d'une solution dans le tube permet d'imprégner la couche de silice précédemment formée avec des éléments précurseurs de dopants (ErCl_3 , AlCl_3 ... etc) qui resteront dans le cœur de la préforme. Une fois la solution totalement éluee et séchée, la préforme est collapsée et densifiée afin qu'aucune bulle d'air ne persiste dans le cœur. On récupère alors un barreau qui sera inséré dans un tube de sorte à constituer une préforme de fibrage, qui sera étirée à haute température. L'avantage majeur de cette méthode est le niveau de pureté qu'elle permet d'atteindre, relative à la pureté des précurseurs utilisés. En revanche, les taux de dopage accessibles restent limités à quelques moles pourcents afin de limiter les effets de dévitrification du verre. Le procédé requiert également de nombreuses étapes à haute température, ce qui impacte les objets, tels que des nanoparticules, formées dans la préforme. [17]

I.2.2.4. Procédé « Rod-in-Tube »

La méthode Rod in tube consiste, comme son nom l'indique, à insérer un barreau constituant le futur cœur de la fibre, dans un tube qui deviendra la gaine. Les compositions du tube et du barreau sont sélectionnées de sorte que l'indice de réfraction du futur cœur soit supérieur à celui de la future gaine, et les propriétés thermomécaniques des deux matériaux doivent être compatibles entre elles pour supporter l'étape de fibrage. La préforme ainsi assemblée est étirée à haute température sur une tour de fibrage. Ces modalités de réalisation offrent une grande souplesse quant à la diversité des matériaux qui peuvent être étirés, et permet la réalisation de fibres optiques sans défauts de remplissage et de bonne qualité optique. Bien qu'il semble relativement simple, il n'en reste pas moins difficile à mettre en œuvre. En effet, le matériau de cœur doit être mis en œuvre sous la forme d'un barreau de dimension adaptée (quelques millimètres de diamètre sur quelques centimètres de long). Cela implique qu'il doit être coulé dans un moule et qu'il soit suffisamment stable pour ne pas dévitrifier et suffisamment robuste pour résister aux contraintes thermiques apparaissant au refroidissement. Les surfaces du barreau et de l'intérieur du tube doivent être finement polies et décapées pour limiter les contaminations et l'apparition de défauts à l'interface entre le cœur et la gaine qui génèreraient des pertes optiques [77].

I.2.2.5. Procédé double creuset

La méthode du double creuset s'appuie sur un dispositif de double entonnoir concentrique dans lequel sont insérés deux matériaux qui constitueront le cœur (creuset intérieur) et la gaine (creuset extérieur) de la fibre optique. Ces deux matériaux sont portés à haute température de sorte à ce qu'ils s'écoulent par le bas du creuset. Les deux flux de matériaux fondus s'écoulent l'un dans l'autre et se solidifie par refroidissement naturel de sorte que l'on obtient une fibre optique de géométrie cœur/gaine. Si cette méthode permet la mise en œuvre d'une grande variété de combinaisons de matériaux, elle n'en reste pas moins difficile à mettre en œuvre. Le design du double creuset et le choix des conditions nécessitent beaucoup de soins. Par

ailleurs, le creuset peut polluer les matériaux de cœur et de gaine lors de la phase haute température du fibrage [46],[78].

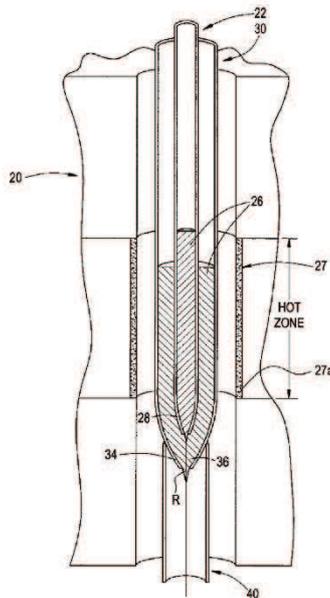


Figure I-18: Schéma d'un dispositif de double creuset extrait de [78]

I.2.3. Post-traitements de cristallisation

I.2.3.1. Cas des particules formées avant fibrage

Dans de nombreux cas, des particules sont introduites dans la préforme *via* des procédés dérivants du MCVD+SD [79]. Ces particules peuvent supporter l'étape de haute température du fibrage et ainsi participer à l'amélioration des propriétés spectroscopiques de la fibre. Dans ce cas-là, aucun post traitement de cristallisation n'est nécessaire et la fibre peut être utilisée directement en sortie de fibrage. Ce type de configuration est idéal du point de vue de l'industrialisation du processus de fabrication. Les exemples sont cependant relativement rares [70], [80] du fait de la difficulté de trouver des systèmes capables de supporter les contraintes thermomécaniques du fibrage.

I.2.3.2. Recuit thermique de cristallisation

Un recuit thermique de cristallisation est réalisé sur les fibres issues du fibrage d'un verre parent de vitrocéramique. Ce recuit thermique est généralement effectué à une température légèrement inférieure ou égale à la température de cristallisation du matériau de cœur. Ainsi Tick *et al.* a réalisé des recuits thermiques sur des tronçons de 5 mètres de fibre à des températures allant de 440°C à 470°C pendant 30 à 60 minutes, sachant que la température de cristallisation est légèrement inférieure à 475°C. Fang *et al.* [56] a quant à lui procédé à un recuit à la température de cristallisation de la vitrocéramique pendant 10 heures. Ainsi, l'optimisation des durées et des temps de recuits permettent de contrôler la cristallisation du matériau de cœur et par suite de maximiser l'efficacité optique de ces fibres. On note que, à notre connaissance, aucun traitement thermique composé de plusieurs paliers n'a été utilisé. En effet s'il peut être intéressant de créer de nombreux cristaux dans la matrice, il faut en revanche limiter leur croissance.

I.2.3.3. Recuit par irradiation laser

Le dernier type de post traitement consiste à irradier une zone de la fibre par un laser afin de provoquer la cristallisation. S. Ohara *et al.* [81] a ainsi cristallisé de manière sélective une région du cœur d'une fibre optique vitrocéramique afin de la rendre biréfringente. De la même manière, Danto *et al.* [82] a utilisé cette technique pour précipiter des clusters d'argent dans des fibres de verre phosphate de zinc. La précipitation sélective de ce cluster permet de conférer des propriétés de fluorescence et de guidage particulières aux zones irradiées. Ceci permet alors d'inscrire par irradiation laser des composants tels que des interféromètres, des résonateurs et des guides d'onde à la surface de ces fibres.

I.3. Méthodes de caractérisation du massif à la fibre

L'étude des vitrocéramiques implique l'utilisation d'outils spécifiques permettant de déterminer leur composition, leur nature cristallographique ainsi que leurs propriétés thermomécaniques et optiques. Si ces analyses sont assez couramment réalisées sur les objets massifs, il peut être plus difficile de les transposer à l'analyse de fibres optiques à cœur vitrocéramique du fait de la dimension même de ces objets et des volumes de matériaux à analyser.

Dans ce chapitre, on propose de rappeler les principales techniques d'analyse utilisées pour caractériser les vitrocéramiques massives (avant fibrage) et les fibres vitrocéramiques (après fibrage).

I.3.1. Composition et structure

I.3.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre

L'une des premières analyses à effectuer lors de la fabrication d'une vitrocéramique est une DRX sur poudre. Cette analyse permet de déterminer la nature amorphe ou cristalline du matériau analysé, et la ou les phases présentes le cas échéant.

Elle est effectuée sur un échantillon de quelques dizaines de milligrammes réduit en poudre et placé sous un faisceau de rayons X dont la longueur d'onde correspond généralement à la raie $K\alpha_1$ du cuivre (1,54 angströms). L'interaction des rayons X avec un matériau cristallin, comme montré en *Figure 19(a)*, donne lieu à des interférences constructives lorsque les conditions de Bragg données en *Equation 20* sont satisfaites :

Équation 20

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = \lambda$$

Où d_{hkl} est la distance inter planaire, θ_{hkl} est l'angle d'incidence des rayons X et λ est la longueur d'onde des rayons incidents.

Ainsi, quand l'angle d'incidence des rayons X vérifie la loi de Bragg, on observe une raie de diffraction caractéristique de la distance inter-réticulaire pour une famille de plans. Ces raies de diffraction sont reportées sur un diffractogramme donnant l'intensité réfléchi par le matériau en fonction de l'angle d'incidence θ ou 2θ en fonction des configurations adoptées. En présence d'un matériau amorphe, la loi de Bragg n'est jamais satisfaite et on n'observe qu'une très large raie caractéristique de la matrice amorphe analysée. Dans une vitrocéramique, on retrouvera les angles de diffraction caractéristiques de la ou des phases

présentes ainsi que la raie large correspondant à la matrice amorphe comme cela est montré en *Figure 19(b)*.

Enfin, la DRX permet d'estimer la taille des nanoparticules lorsque celles-ci sont suffisamment petites. En effet, des particules de taille nanométriques donnent des raies de diffraction plus larges caractérisées par l'équation de Scherrer :

Équation 21

$$d_{\text{cristallite}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Où $d_{\text{cristallite}}$ est le diamètre du cristal assimilé à une sphère, K est un facteur de forme souvent proche de 1, λ est la longueur d'onde de travail, β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré et θ est l'angle de diffraction considéré.

Il est possible de réaliser cette mesure sur fibre en broyant une grande longueur de fibre optique. Cependant, l'échantillon contiendra une grande proportion de verre issu de la gaine de silice, et les pics de diffractions propres à la vitrocéramique risquent de ne pas être suffisamment intenses. Un temps d'accumulation plus long peut permettre de contourner cet inconvénient.

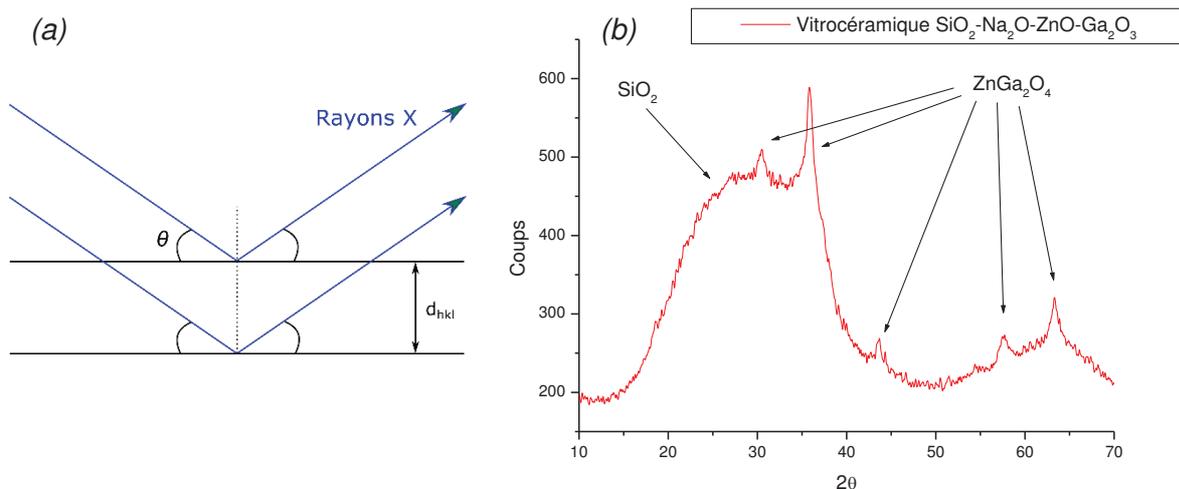


Figure I-19 : Conditions de Bragg et diffractogramme d'une vitrocéramique massive issue du système SiO₂-Na₂O-ZnO-Ga₂O₃ (JCPDS 71-0843)

I.3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage

Le MEB (SEM pour Scanning Electron Microscope) est un appareil d'imagerie permettant l'acquisition de clichés dont la résolution peut être inférieure au micromètre. Ces derniers sont obtenus grâce à l'interaction d'électrons avec la surface du matériau. Les MEB peuvent ainsi être utilisés suivant deux modes :

- En mode électrons secondaires (SE pour Secondary Electrons), les clichés sont caractérisés par un contraste essentiellement topologique, où les objets les plus proches apparaissent en blanc,

- En mode électrons rétrodiffusés (BSE pour Back Scattered Electrons), les clichés sont caractérisés par un contraste chimique, où les atomes les plus lourds apparaissent en blanc.

L'ajout de détecteurs adaptés sur l'appareil permet de déterminer la composition de l'échantillon par spectroscopie dispersive en énergie (EDS pour Energy dispersive Spectroscopy) ou en longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy). La première est une analyse relativement rapide et semi quantitative de la composition élémentaire de l'échantillon. La seconde, beaucoup plus longue, est plus résolue et précise. Cette spectroscopie consiste à éclairer l'échantillon avec un flux d'électrons afin d'exciter les éléments chimiques présents sous le faisceau. Ces éléments retournent à l'état fondamental en émettant des photons X dont l'énergie leur est caractéristique.

Les échantillons massifs sont idéalement polis et collés sur un porte échantillon à l'aide d'un adhésif conducteur, surtout dans le cas où le matériau est diélectrique. En effet, un matériau isolant évacue difficilement les charges électriques, ce qui tend à perturber les observations et mesures. Si l'objectif est de réaliser des images très résolues sur des échantillons fortement diélectriques, il conviendra de métalliser la surface de l'échantillon à l'aide d'un dépôt d'une couche de carbone de 10 à 20 nm d'épaisseur par exemple. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le MEB pour déterminer la composition de nos matériaux et fibres optiques par EDS. Les échantillons ont été clivés (actions d'introduire un défaut sur le côté de la fibre, puis de le propager dans tout le cœur de manière à provoquer une rupture fragile perpendiculaire à l'axe de la fibre. La surface découverte est alors lisse et exempte de poussières) et collées sur un porte échantillon à l'aide d'une laque d'argent.

I.3.1.3. Microscopie électronique en transmission

Le MET (TEM pour Transmission Electron Microscope) est une technique d'imagerie basée sur la transmission d'électrons à travers un échantillon. Ce mode de fonctionnement implique que les échantillons ne soient pas plus épais que quelques dizaines de nanomètres, ce qui suggère des protocoles de préparation des échantillons très spécifiques en particulier pour les fibres optiques. Nous reviendrons le moment venu sur la préparation des échantillons.

La méthode permet cependant d'accéder à des résolutions de l'ordre de l'Angstrom dans le cas du MET Haute Résolution (HRTEM). Deux modes sont encore une fois disponibles :

- Mode imagerie en champs clair ou champ sombre qui permet la formation d'images où le contraste est topologique et cristallographique. En champ clair, les cristaux ressortent en sombre. A l'inverse en champ sombre les cristaux ressortent en clair.
- Mode diffraction basé sur la diffraction des électrons lors de leur passage au travers des structures cristallines. Les clichés de diffraction obtenus (clichés de Laue) sont caractéristiques de la phase étudiée. Ils sont souvent associés à un cliché en imagerie champ clair ou champ sombre sous le nom SAED (Selected Area Electron Diffraction) et permettent d'identifier la nature cristalline d'une zone du cliché, ainsi que la ou les phases présentes le cas échéant.

On présente en *Figure 20* un cliché MET obtenu sur un échantillon de vitrocéramique issue du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ accompagné du cliché de diffraction SAED réalisés au CEMHTI.

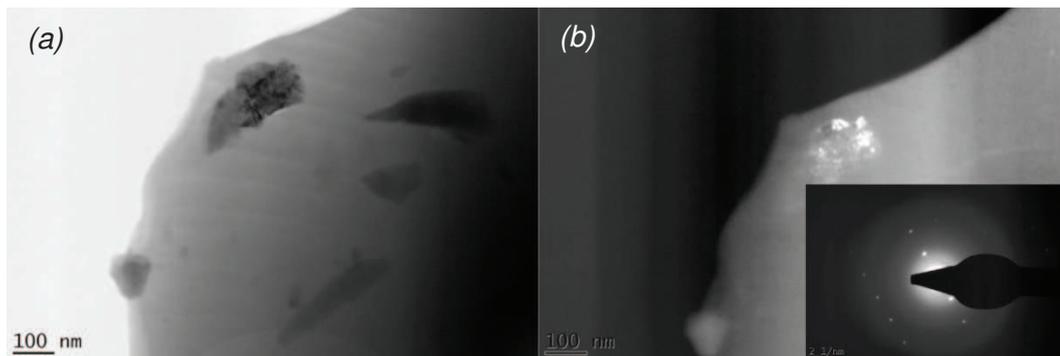


Figure I-20: cliché MET d'une vitrocéramique $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ (a) en champ clair, (b) en champ sombre, et cliché SAED en insert

Sur l'image en champ clair, on peut voir une matrice qui apparaît en gris clair, avec quelques particules qui apparaissent en noir. Ce contraste indique que les particules sont plus denses, et composées d'éléments plus lourds que la matrice, vraisemblablement du zinc et du gallium. En champ sombre, on peut voir que ces particules ressortent en blanc alors que la matrice apparaît en gris. Cela suggère que ces particules sont cristallines, ce qui est confirmé par le cliché SAED réalisé sur cette particule. La présence de spots révèle la présence d'un ordre cristallin dans l'arrangement atomique de cette particule. La mesure des distances entre les spots et le spot central permet de retrouver les distances inter planaires caractéristiques de la ou des phases en présence.

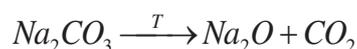
I.3.2. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

L'Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/TG) permet de mesurer les transformations exothermiques ou endothermiques ainsi que les variations de masses survenant dans un échantillon au cours d'une rampe de température. Ceci permet de détecter notamment :

- La température de dégazage d'un composé contenu dans le matériau
- La quantité de composé qui dégaze
- La température transition vitreuse (T_g)
- La température de cristallisation (T_c)
- La température de fusion (T_f)

Ces informations sont de première importance pour déterminer notamment les types de verres utilisables comme matériau de gaine ainsi que les températures de recuit permettant de cristalliser les fibres optiques fabriquées. La *Figure 21* représente un thermogramme comprenant toutes ces transformations. La courbe verte représente l'évolution de la masse de l'échantillon au cours de la montée en température. On peut y voir une variation abrupte, correspondant à une perte de masse ponctuelle de l'échantillon. Cela est couramment observé dans des échantillons pouvant se décomposer comme dans le cas du carbonate de sodium donné ci-après.

Équation 22



La courbe rouge comporte les trois transitions couramment rencontrées dans les verres, à savoir :

- Un premier phénomène endothermique correspondant à la température de transition vitreuse du matériau
- Un pic exothermique correspondant à une cristallisation (le matériau concède de la chaleur au milieu lors de sa cristallisation)
- Un pic endothermique (le matériau prélève de la chaleur au milieu pour opérer la fusion)

La connaissance de ces points caractéristiques permet de définir des plages de températures dans lesquelles on pourra travailler pour mettre en œuvre nos verres. La synthèse se fera généralement au-dessus de la température de fusion, alors que la mise en forme se fera entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation.

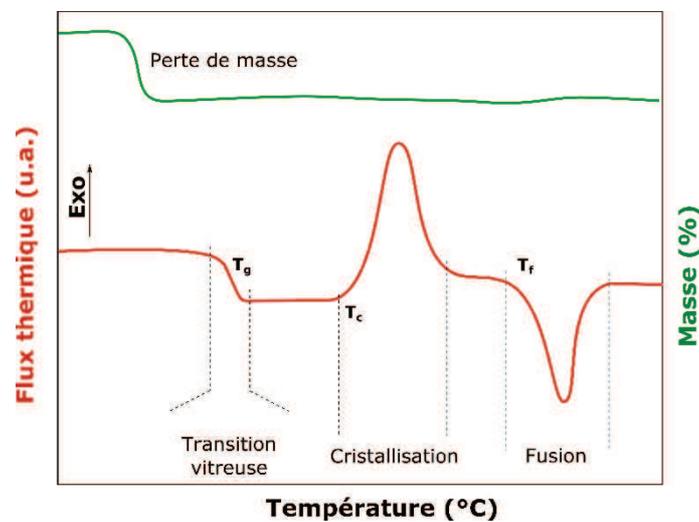


Figure I-21 : Schéma de thermogrammes d'un verre par ATD/TG

I.3.3. Propriétés optiques

I.3.3.1. Indice de réfraction sur massif

L'ellipsométrie est une méthode de mesure optique basée sur le changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. Dans notre cas, elle est réalisée à angle d'incidence fixe, sur des échantillons homogènes et isotropes. La quantité mesurée est le rapport des coefficients de réflexions pour des polarisations parallèles et perpendiculaires $\rho = r_p/r_s$. Il est alors possible de calculer l'indice de réfraction complexe avec la formule :

Équation 23

$$\frac{N_1}{N_0} = \sin(\Phi_0) \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2(\Phi_0)}$$

Où N_1 est l'indice de réfraction complexe de l'échantillon, N_0 est l'indice du milieu dans lequel on fait l'analyse (1 pour de l'air ou du vide) Φ est l'angle d'incidence. Un exemple de résultat

de mesure effectué sur un échantillon de verre d'environ 1 mm d'épaisseur, polis avec deux faces parallèles dont une face est dépolie, est donnée en *Figure 22*. La mesure de l'indice de réfraction du matériau massif est une référence permettant d'estimer la différence d'indice de réfraction théorique entre le cœur et la gaine des fibres optiques. Son suivi au cours du processus de fabrication de la fibre optique permet d'évaluer les transformations subies par le matériau. Une dérive de la composition aura par exemple pour effet de modifier l'indice de réfraction dans des proportions mesurables.

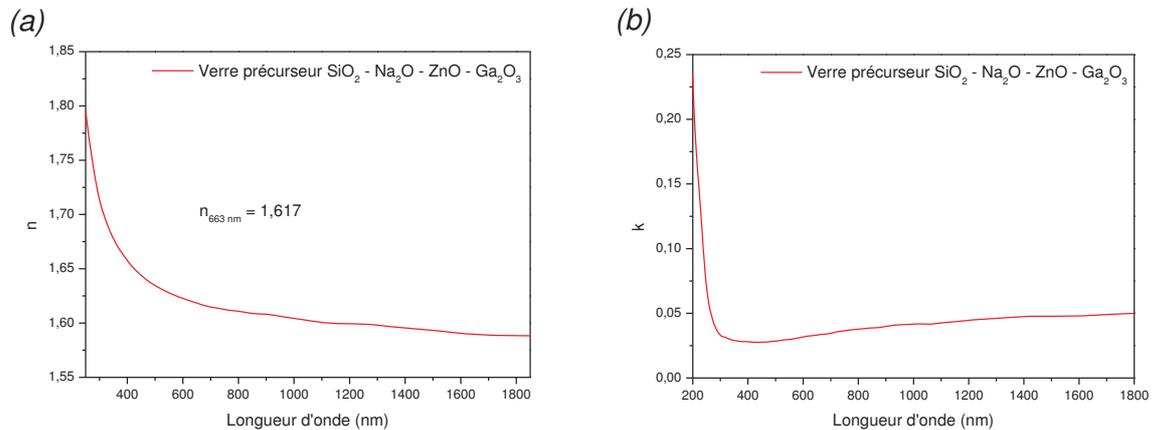


Figure I-22: Mesure de l'indice de réfraction (a) réel et (b) complexe d'un verre parent de vitrocéramique issu du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ par ellipsométrie optique

I.3.3.2. Indice de réfraction sur fibre

La mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie n'est pas réalisable sur les fibres optiques. Il est cependant possible de mesurer les profils d'indice de réfractés par mesures en champ proche réfracté effectué à l'aide d'un appareil de type EXFO NR-9200. La fibre, dénudée et clivée, est immergée dans une solution d'huile dont l'indice de réfraction est calibré. La face immergée de la fibre est éclairée par un laser à 667,94 nm et les rayons réfractés sont collectés sur un capteur idéalement positionné dans la cellule. On scanne alors la surface de la fibre suivant deux axes perpendiculaires contenus dans le plan de balayage afin de reconstituer son profil d'indice de réfraction. Un exemple de profil d'indice réalisé sur une fibre optique est donné en *Figure 23*.

La mesure de la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine permet, connaissant le diamètre du cœur, de calculer l'ouverture numérique de la fibre et d'estimer le nombre de modes qu'elle peut contenir. Le profil d'indice de réfraction permet également de déterminer si la fibre est dite à gradient d'indice ou à saut d'indice. Dans notre cas, un gradient d'indice de réfraction est synonyme d'un gradient de composition et de nanostructure. Le profil d'indice (valeur maximum et évolution suivant le diamètre) nous renseigne donc sur la diffusion chimique entre la gaine et le cœur de la fibre ayant eu lieu lors de sa fabrication. Une mesure sur deux axes perpendiculaires, voir en 3 dimensions, permet d'apprécier la géométrie (circularité ou l'ovalité) du cœur.

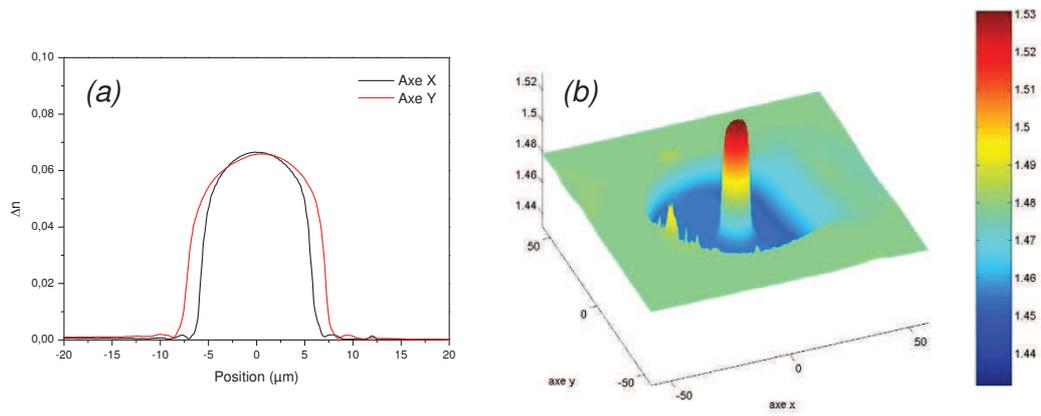


Figure I-23: Profil d'indice de réfraction (a) en deux dimensions et (b) en trois dimensions réalisé sur une fibre optique vitrocéramique issue du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ avant recuit de cristallisation

Dans ce chapitre, nous avons défini les vitrocéramiques en rappelant les bases thermodynamiques qui décrivent leurs modes d'obtention et leur morphologie. Nous avons ensuite réintroduit les principes à la base du fonctionnement des fibres optiques et discuté des rôles joués par la matrice et par les ions luminescents sur les propriétés spectroscopiques des amplificateurs et lasers fibrés. Les différences entre les ions de terres rares et les métaux de transitions ont été évoquées et nous avons rappelé les mécanismes permettant de promouvoir l'émission de lumière dans ces systèmes, en s'attardant plus particulièrement sur le cas des ions chrome III et nickel II. Une fois les concepts de fibres optiques et de vitrocéramiques introduits, nous avons développé le principe des fibres optiques vitrocéramiques comme objet permettant de combiner les propriétés spectroscopiques des cristaux et les performances des fibres optiques de silice pour les applications d'amplificateurs et de lasers fibrés. On se rend compte alors que la transparence est le paramètre clé dans l'élaboration de ces systèmes. Nous avons discuté des moyens pour l'obtenir ainsi que des modèles théoriques permettant de la modéliser.

Dans un second temps, nous avons proposé un état de l'art sur les fibres vitrocéramiques, qui commence avec les travaux de P. A. Tick en 1998. Nous nous sommes principalement intéressés aux travaux portant sur des matrices oxyfluorées dopées par des ions terres rares, des matrices d'oxydes dopées par des métaux de transitions et sur les systèmes dans lesquels ont précipité des nanoparticules diélectriques et des quantum dots. Il ressort de cette étude que relativement peu de travaux ont permis la fabrication de telles fibres, et encore moins ont permis le développement de prototypes dont les performances sont en rapport avec les exigences des applications d'amplificateur ou de laser fibré. Nous retenons essentiellement les travaux de B.N. Samson *et al.* sur les fibres à cœur vitrocéramique dopée néodyme III, permettant une émission laser autour de 1050 nm, et dopée nickel II permettant une émission spontanée relativement intense et très large bande autour de 1300 nm. On note également les travaux de Z. Fang *et al.*, membre d'une équipe particulièrement active depuis 2015 dans le domaine de la fabrication de fibres à cœur vitrocéramiques dopées par des métaux de transitions.

Enfin, nous avons proposé une revue des procédés de fabrications couramment mis en œuvre dans l'élaboration des fibres à cœur vitrocéramiques, ainsi que du procédé utilisé dans le cadre du projet FOCAL, à savoir le procédé poudre. Les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail ont également été listées et décrites afin de clarifier le but et les informations auxquelles elles nous donnent accès.

Ce chapitre introductif doit permettre à tous les lecteurs de retrouver les informations nécessaires à la compréhension du reste du manuscrit, qui porte sur l'élaboration et le développement de fibres optiques à cœur vitrocéramiques. Les bases théoriques ainsi que le contexte scientifique évoqué ici seront utilisés dans les chapitres suivants, portant sur l'élaboration des fibres vitrocéramiques et sur le développement de fibres optiquement actives à fort potentiel dans des applications d'amplificateur et de laser fibré.





Chapitre II.

De la vitrocéramique massive à la fibre optique vitrocéramique



Ce travail de thèse est issu de la collaboration entre le CEMHTI, le SPCTS et Xlim. Il s'appuie sur les compositions de vitrocéramiques stabilisant la phase spinelle $ZnGa_2O_4$ développées au CEMHTI par S. Chenu *et al.* [9], sur l'expertise du SPCTS en matière de caractérisation structurale et microstructurale des verres et des céramiques et sur le procédé de fibrage par la technologie poudre dans tube développée à Xlim.

Les travaux et l'expertise du CEMHTI dans l'élaboration et la fabrication de céramiques et vitrocéramiques transparentes ont permis le développement de nombreuses matrices prometteuses pour des applications en optique. L'équipe a notamment développée une série de céramiques transparentes obtenues par fusion congruente d'un verre parent [83], [84], ainsi que plusieurs vitrocéramiques à base d'oxydes de silice et de germanium [9] [85]. Ces dernières présentent une grande transparence et des propriétés spectroscopiques potentiellement intéressantes pour les domaines des amplificateurs et des lasers. Les compositions à base de $ZnGa_2O_4$ présentées dans les travaux de S. Chenu *et al.* ont d'ailleurs fait l'objet d'un brevet en 2015 [86]

La vitrocéramique stabilisant la phase $ZnGa_2O_4$ est relativement peu étudiée dans la littérature. Elle présente cependant de nombreux avantages comme une mise en forme facilitée et la possibilité de contrôler sa nano-structure en fonction de sa composition chimique. Cette phase spinelle, substituée par de l'oxyde de germanium a par ailleurs démontré des propriétés optiques remarquables comme une luminescence persistante sur une durée record de plus de 360h [87]. Les vitrocéramiques que nous utilisons sont particulièrement intéressantes du fait de leur grande transparence entre 0,3 μm et 4 μm , qui permettent d'exploiter les propriétés de luminescence de l'ensemble du volume de matière disponible, sur une large gamme de longueurs d'ondes.

En parallèle, Xlim développe depuis 2007 [88] [89] le procédé de fibrage « Powder in Tube » et « Modified Powder in Tube » pour la mise en œuvre de fibres optiques multi matériaux. Ce procédé a démontré sa grande souplesse autant en termes de design de fibres que de compositions de matériaux étirés [73]. Au fil de ces dix années de recherches et développements, le procédé a permis de produire des fibres multi matériaux très diverses, allant de la simple géométrie cœur/gaine avec un cœur en cuivre métallique et une gaine en silice, jusqu'aux géométries plus complexes de fibres à maintien de polarisation où les matériaux du cœur et de la gaine sont sélectionnés afin d'optimiser les performances de la fibre avec un degré de liberté inégalé [74].

Enfin, l'expertise du SPCTS dans la fabrication et la caractérisation de verres, et céramiques transparentes permet depuis de nombreuses années le développement de matériaux innovants. La compréhension conjointe des mécanismes de cristallisation et des propriétés optiques qui découlent des microstructures et nanostructures fabriquées est un atout majeur pour le développement de matériaux pour l'optique. A titre d'exemple, cette compétence particulière a récemment abouti au développement d'une céramique transparente à base de d'oxyde de tellure, par cristallisation complète et congruente du verre parent [90].

La mise en commun de ces compétences et savoirs – faire en matière de développement, mise en œuvre et caractérisation de vitrocéramiques transparentes dédiés aux applications optiques confère à ce consortium toute l'expertise et les ressources nécessaires au développement de fibres optiques vitrocéramiques actives. Dans ce chapitre, on retrouve les travaux effectués dans chacun de ces laboratoires, ayant pour but d'optimiser les processus de fabrication des matériaux initiaux et des fibres optiques qui en découlent. Dans un premier temps, on présentera la vitrocéramique avec laquelle nous avons travaillé, et les protocoles

utilisés pour la fabriquer et optimiser ses performances. Nous verrons que les verres parents de vitrocéramiques fabriqués à Xlim ont fait l'objet de caractérisations optiques et chimiques au SPCTS et nano structurales au CEMHTI. Dans un second temps, on présentera le procédé poudre et ses spécificités. Cette seconde partie permettra de comprendre l'intérêt de la méthode poudre pour l'étirage de ces vitrocéramiques, le type de fibre qui peut être obtenu et les principaux leviers permettant de piloter les dimensions, la composition et les propriétés optiques des fibres finales. Ici encore, les fibres étirées à Xlim ont été caractérisées optiquement et chimiquement à Limoges, tandis que leurs nano-structures ont été observées par microscopie électronique en transmission sur au CEMHTI. Enfin, on conclura ce chapitre avec les fibres les plus performantes ayant été obtenues au fil des différentes campagnes de fabrication. L'accent sera alors mis sur les relations existant entre la composition chimique, les propriétés optiques et les nano-structures des fibres élaborées.



II.1. Vitrocéramique issue du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$

II.1.1. Un fort potentiel pour la photonique

Les vitrocéramiques à base de silice et de cristaux de spinelle ZnGa_2O_4 présentent des propriétés spectroscopiques remarquables lorsqu'elles sont dopées par des ions de métaux de transition. S. Chenu *et al.* [9] ont notamment démontré qu'une intense phosphorescence persistante émane de l'intégralité du volume de matériau, lorsque celui-ci est dopé par des ions chrome (III). Il a d'ailleurs été démontré dans des céramiques poly cristallines de ZnGa_2O_4 substituées par du GeO_2 et dopées par des ions de chrome (III) que cette persistance pouvait atteindre plus de 300h, ce qui constitue un record et démontre l'intérêt que peut avoir cette phase cristalline pour les applications de marqueur pour la signalisation ou l'imagerie [87]. Si le dopant utilisé est du nickel (II), on peut attendre une large bande d'émission centrée autour de 1300 nm de près de 300 nm de large [85] [27] dans la vitrocéramique. Le changement d'environnement du nickel lors du passage du verre parent à la vitrocéramique rend possible la luminescence de cet ion. Cette propriété est particulièrement intéressante pour le domaine des télécommunications (réalisation d'amplificateurs autour de 1300 nm) [91] et de la santé (source optique large bande à 1300 nm pour l'OCT, Optical Coherent Tomography) [55]. L'utilisation du nickel (II) est également un avantage comparé au chrome (IV), qui présente lui aussi une large bande d'émission autour de 1300 nm, mais dont la valence est généralement mixte entre +III et +IV [92]. Cependant, la question de savoir si la vitrocéramique à base de ZnGa_2O_4 est plus performante que d'autres pour la réalisation de fibres vitrocéramiques reste ouverte. Le CEMHTI a récemment développé et breveté des compositions de vitrocéramiques hautement transparentes dans les domaines des longueurs d'ondes visible et proche infrarouge, basées sur des matrices vitreuses silicatées contenant des cristaux de ZnGa_2O_4 et germanates contenant des cristaux de $\text{ZnGa}_{2-2x}\text{Ge}_{2x}\text{O}_4$ [86]. Ces compositions à base de silice sont particulièrement intéressantes car cristallisables sur une large gamme de températures, ce qui en facilite la mise en œuvre de manière stable et répétable [93] [32] [94]. De plus, elles permettent d'obtenir une forte cristallinité des cristallites, ce qui améliore les propriétés optiques recherchées.

Plusieurs travaux portant sur des vitrocéramiques transparentes dopées par du nickel (II) ont été menés, notamment sur les spinelles ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et LiGa_5O_8 , [93] [95] [31]. La recherche de matrices présentant des efficacités quantiques maximales a orienté Suzuki *et al.* vers les vitrocéramiques contenant des cristaux de LiGa_5O_8 [95]. En effet, les monocristaux de LiGa_5O_8 présentent une efficacité quantique proche de 100%, supérieure à celle de nombreux autres spinelles. Cependant, la mesure expérimentale de l'efficacité quantique d'une vitrocéramique LGS (LiGa_5O_8 dans une matrice silicatée) *via* le rapport des temps de vie à 300 K et à 5 K n'est que de l'ordre de 60%. Pire encore, la mesure de l'efficacité à l'aide d'une sphère d'intégration qui permet de prendre en compte les phénomènes de réabsorption et de rendre compte de l'efficacité effective du matériau, ne dépasse pas 10%. La présence de défauts dans les cristallites et la proximité de la matrice silicatée auraient favorisé les phénomènes de désexcitation non radiatifs et ainsi fortement affecté l'efficacité quantique de ces matériaux. Ceci nous indique que les efficacités dépendent fortement de la méthode de fabrication et que l'efficacité mesurée sur des monocristaux ne peut pas être le seul indicateur pour évaluer la performance d'une vitrocéramique. Il est alors possible d'utiliser un troisième indicateur, qui est le produit de la section efficace d'émission par le temps de vie d'émission ($\sigma\tau$). Ce produit, également appelé figure de mérite, est proportionnel au gain dans un amplificateur optique et inversement proportionnel au seuil d'oscillation laser. Ainsi, Gao *et*



al. [96] a mesuré l'efficacité quantique d'une vitrocéramique de $ZnGa_2O_4$ (estimée comme le rapport des temps de vie d'émission à 300K et 0K), aux alentours de 25%. On note qu'en considérant le temps de vie moyen mesuré à 300K (525 μs au lieu de 170 μs), l'efficacité se rapproche des 85%. Ces valeurs d'efficacité sont largement supérieures à celles de monocristaux de $ZnGa_2O_4$, qui se situent autour de 18% d'après T. Suzuki *et al.* [95]. La figure de mérite, indique comme cela est montré dans le *Tableau 8*, que le spinelle $ZnGa_2O_4$ dans une vitrocéramique à base de silice est au moins aussi performant que les matrices vitrocéramiques et vitreuses (les figures de mérite des matrices vitreuses dopées par des terres rares sont données dans [96]). Le *Tableau 8* regroupe les paramètres caractéristiques et indicateurs de performance pour différentes vitrocéramiques dopées par du nickel (II). On retrouve ainsi l'énergie de champ cristallin Dq , le paramètre de Racah B , les temps de vie τ à 300K et 0K, l'efficacité quantique η égale au rapport des temps de vie à 0 et 300K, la section efficace d'émission σ_{em} et la figure de mérite égale au produit de la section efficace par le temps de vie à 300K $\sigma_{em}\tau_{300K}$.

Matrice	Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	τ_{300K} (μs)	τ_{0K} (μs)	η	σ_{em} (cm^2)	$\sigma_{em}\tau_{300K}$ ($cm^2.s$)	Réf.
ZAS $ZnAl_2O_4$	932	652	240	440	0,55	$1,3.10^{-20}$	$3,1.10^{-24}$	[97]
LGS $LiGa_5O_8$	948	895	583	974	0,60	$6,3.10^{-21}$	$3,7.10^{-24}$	[32]
LGS $LiGa_5O_8$	948	895	583	974	0.1 (mesuré)	$7,2.10^{-22}$	4.10^{-25}	[95]
LGAS $\beta-Ga_2O_3$	1031	886	971	-	-	-	$7,7.10^{-23}$	[33]
ZGO $ZnGa_2O_4$	917	767	170/525	620	0,25/0,85	$0,52.10^{-20}$	$1,23.10^{-24}$ $/3,79.10^{-24}$	[96]

Tableau 8: Tableau récapitulatif des paramètres optiques et indices de performance pour différentes vitrocéramiques dopées par du nickel (II)

Cet élément associé aux qualités intrinsèques de la vitrocéramique ZGO en termes de :

- reproductibilité et de contrôle de la nanostructure par l'ajustement de la composition initiale et du traitement thermique,
- capacité à intégrer les ions de dopants de manière préférentielle dans les cristaux,
- compatibilité de ce système avec la silice, ce qui offre une grande transparence, une large fenêtre de transmission entre 200 nm et 2200 nm et une bonne soudabilité avec de nombreux systèmes optiques fibrés),

en font un candidat intéressant pour la réalisation de fibres optiques vitrocéramiques. Dans le paragraphe suivant nous aborderons l'élaboration de ces vitrocéramiques ainsi que leurs propriétés.

II.1.2. Méthode de fabrication et compositions étudiées

Le processus d'élaboration des verres parents et des vitrocéramiques est inspiré de celui décrit par Chenu *et al.* [9]. En se basant sur ce travail, nous avons suivi les étapes décrites suivantes :

- Peser les précurseurs dans les proportions appropriées.
- Broyer et mélanger les précurseurs au mortier, dans l'éthanol.
- Décarbonater thermiquement les précurseurs.
- Broyer les précurseurs décarbonatés au mortier.
- Synthétiser le verre à 1600°C pendant 30 min.
- Tremper le verre par immersion du fond du creuset dans l'eau.

A ce stade, nous avons obtenu un verre que nous avons utilisé sous forme massive pour réaliser des mesures de transmission, d'indice de réfraction et de composition chimique. Une seconde partie du verre est réduite en poudre afin de réaliser des mesures ATD/TG et des fabrications de fibres optiques.

Dans le cadre de la fabrication de fibres vitrocéramiques, la transparence du matériau est de première importance. Pour parvenir à un niveau de transparence adéquat, il est indispensable de réduire les pertes par diffusion Rayleigh en maîtrisant la taille des cristallites et les pertes d'absorption en éliminant tous les polluants. Plusieurs compositions de verres parents ont donc été synthétisées afin d'en étudier la nanostructure. En parallèle, nous avons tenté d'identifier et d'éliminer les sources de pollutions qui nuiraient à la transparence à l'aide de mesures optiques et structurales après chaque étape clé du processus de fabrication. Certains ajustements du processus par rapport aux travaux de S. Chenu ont été apportés de sorte à limiter au maximum l'incorporation de polluants dans les verres parents.

Dans les paragraphes suivants, on propose de revenir sur les étapes critiques du processus de fabrication et nous verrons les ajustements qui y ont été apportés.

II.1.2.1. Compositions des verres synthétisés

La vitrocéramique développée par Chenu *et al.* [85] possède une nanostructure dont la taille peut être contrôlée par un ajustement de la composition de son verre parent. Ainsi, il a démontré qu'il est possible d'affiner la taille des cristallites en augmentant la quantité de dioxyde de germanium et/ou d'oxyde de sodium dans la composition initiale. Un exemple de nanostructure issue d'un système composé de $\text{GeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ extrait de [85] est proposé en *Figure 1*. On peut voir que la taille des cristallites passe de 5 nm à près de 90 nm lorsque la quantité de dioxyde de germanium passe de 95%_{at} à 85%_{at}. L'ajout d'une petite quantité d'oxyde de sodium, typiquement 2,5%_{at}, permet de réduire la taille des cristallites de 90 nm à environ 20 nm. Le même comportement est attendu dans les vitrocéramiques silicatées que nous utilisons.



Nous avons donc préparé différentes compositions de verres possédant des concentrations en oxyde de silicium allant de 55 à 75%_{mol}. Les compositions, qui sont du type « $w\text{SiO}_2 \ x\text{Na}_2\text{O} \ y\text{ZnO} \ z\text{Ga}_2\text{O}_3$ », ont été déterminées en fixant les règles suivantes :

- $w+x+y+z = 100$,
- $w = 55 ; 65 ; 70$ ou 75 ,
- $x = 5$,
- $2 \cdot z/y = 2,7$.

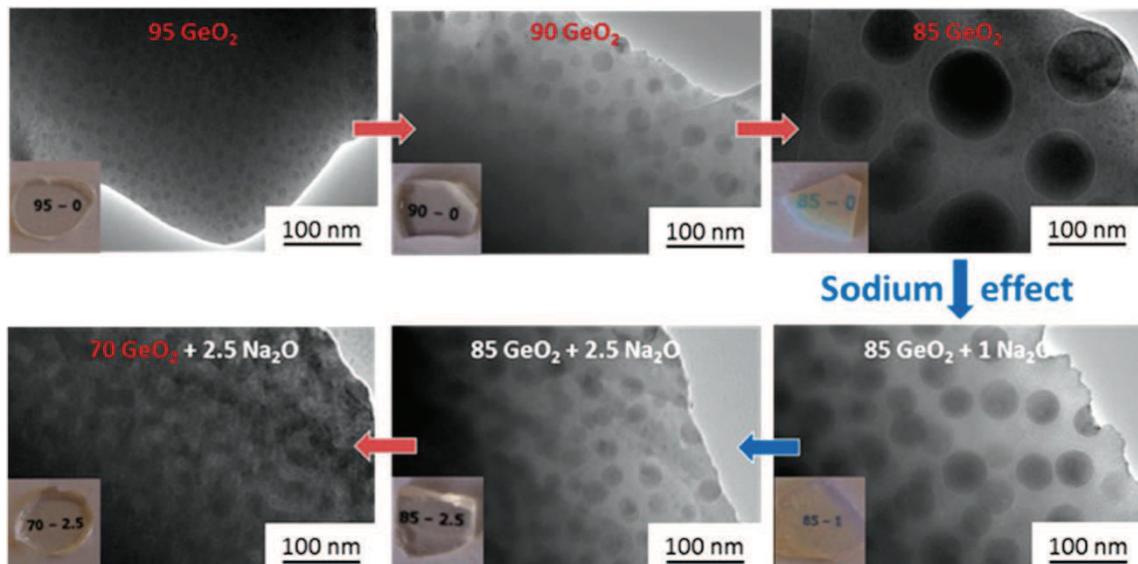


Figure II-1: Effet de la composition sur la nanostructure d'une vitrocéramique ZnGa_2O_4 dans une matrice $\text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, image extraite de [85]

Des compositions dopées par du chrome (III) et du nickel (II) ont également été élaborées en ajoutant le dopant sous forme d'oxyde à la composition, et en rapportant celle-ci à 100%. Les compositions fabriquées sont rapportées dans le *Tableau 9*.

Les synthèses ont été faites à partir de :

- SiO_2 (99,99%) Tekna,
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (99,999%) Sigma Aldrich,
- ZnO (99,999%) Strem Chemical,
- Ga_2O_3 (99,998%) Strem Chemical,
- Cr_2O_3 (99,97%) Alfa Aesar,
- NiO (99,998%) Strem Chemical,
- Ethanol 96%.

Comme indiqué précédemment, les précurseurs sont pesés dans les proportions stœchiométriques et broyés au mortier dans de l'éthanol. Le mélange de précurseurs est homogénéisé jusqu'à évaporation complète de l'éthanol puis décarbonaté à 900°C pendant 9h. Le choix du carbonate de sodium décahydrate comme précurseur d'oxyde de sodium est motivé par le fait qu'il est totalement stable sous cette forme (il ne peut pas s'hydrater à l'air). Cela simplifie son stockage comparé à un carbonate de sodium anhydre et évite les erreurs de pesées lorsque ce dernier s'hydrate au contact de l'air ambiant.

Afin de limiter l'introduction d'eau dans les verres précurseurs et l'introduction de groupement « -OH » dans les fibres optiques, nous avons rapidement remplacé le carbonate de sodium décahydrate par du carbonate de sodium anhydre. Pour les mêmes raisons, le mélange des précurseurs a été fait au mortier, sans ajout d'éthanol. Il ne nous a cependant pas été possible de quantifier l'impact de ces précautions en partie du fait de la pureté moins grande du carbonate de sodium utilisé. Nous pensons cependant que cela va dans le sens de la réduction des pertes optiques dans les fibres.

Réf.	C1	C2.1	C2.2	C2.3	C2.4	C2.5	C3
% _{mol} SiO ₂	55	65	64,968	64,935	64,968	64,994	75
% _{mol} Na ₂ O	5	5	4,998	4,995	4,998	5	5
% _{mol} ZnO	17	13	12,994	12,987	12,994	12,999	8,5
% _{mol} Ga ₂ O ₃	23	17	16,992	16,983	16,992	16,998	11,5
% _{mol} Cr ₂ O ₃	0	0	0,05	0	0	0	0
% _{mol} NiO	0	0	0	0,1	0,05	0,01	0

Tableau 9: Compositions des verres parents de vitrocéramiques

II.1.2.2. Synthèse du verre à haute température

Le verre est synthétisé en plaçant le mélange de précurseurs décarbonatés dans un creuset en platine rhodié, lui-même inséré dans un four à la température de 1600°C. Le four est équipé d'une sole amovible permettant un chargement et déchargement rapide et à haute température par le bas du four. Il est également équipé pour injecter un gaz dans la chambre au cours de la synthèse. Dans un premier temps, toutes les synthèses ont été réalisées sous air ambiant à 1600°C pendant 30 minutes. La trempe est faite par immersion du fond du creuset dans de l'eau, en prenant soin que l'eau ne rentre pas en contact avec le verre. Le four utilisé, le cycle thermique et les échantillons obtenus sont présentés en *Figure 2*.

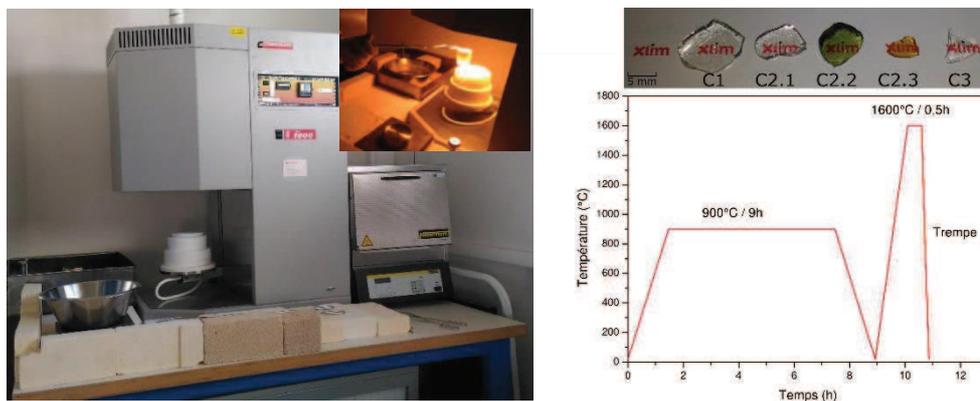


Figure II-2: Four à haute température utilisé pour les synthèses (gauche) et en fonctionnement (en insert), cycle thermique de synthèse des verres précurseurs de vitrocéramiques (droite) avec les échantillons obtenus en insert

Les échantillons massifs sont polis en fonction des essais à réaliser (sur une face, deux faces parallèles, une face dépolie ou non, ...). Le reste du verre est broyé au mortier afin de limiter au maximum les risques d'introduction de polluants par l'intermédiaire de billes et bol de broyage.

II.1.2.3. Analyse chimique et structurale

Nous avons vérifié par DRX sur poudre (Chapitre 1, paragraphe 3.1.1) l'absence de cristaux dans chacun des verres fabriqués. Pour la composition C2, on présente un diffractogramme en *Figure 3* obtenus sur un appareil Bruker D8 Advance entre 10 et 50° (2θ). On peut voir que le verre fabriqué ne présente aucun pic de diffraction et en particulier que la phase ZnGa₂O₄ (symbolisée par le traits rouges) en est absente. Nous avons vérifié de la même manière que chacun des matériaux fabriqués était totalement amorphe.

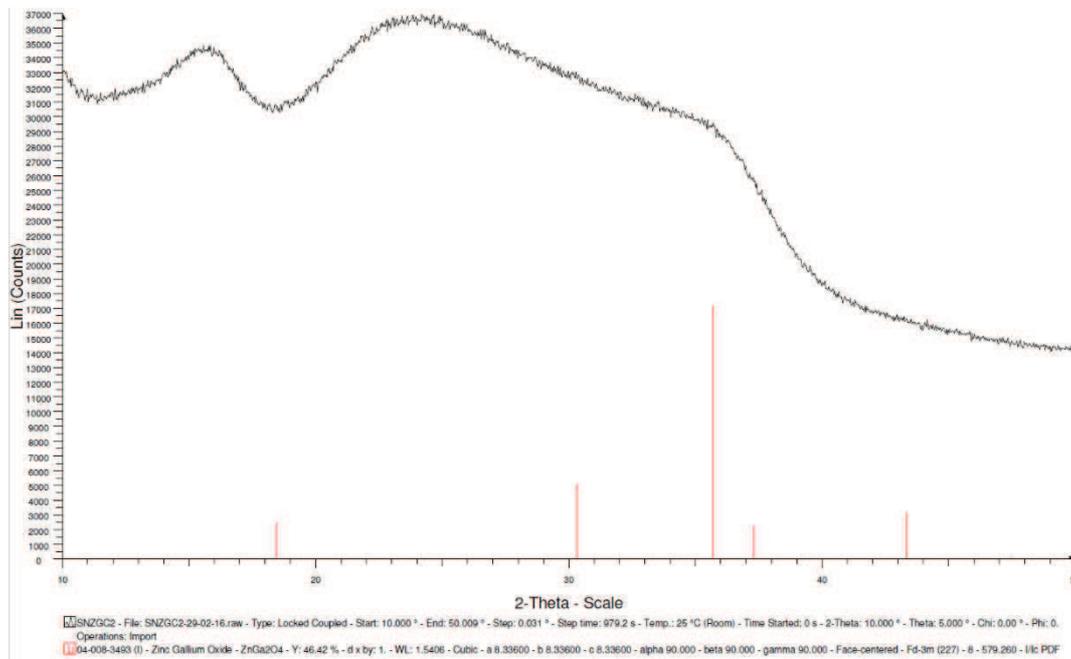


Figure II-3: DRX sur deux verres de composition C1 synthétisés par lot de 5g (C1.1) et 3g (C1.2)

Les échantillons massifs récupérés suite à la trempe ont été polis et analysés au microscope électronique à balayage (Cambridge Stereoscan S260). Une mesure de composition par EDS a été faite en quatre points aléatoirement répartis sur la surface de chaque échantillon. Un cliché MEB d'un échantillon de composition C1 poli et métallisé (couche de carbone déposée sous vide) est proposé en *Figure 4*. Des observations faites sur la surface des échantillons en imagerie par électrons rétro diffusés a permis de constater l'homogénéité de ces verres à l'échelle micrométrique.

Le *Tableau 10* reprend les résultats des mesures EDS réalisées sur chaque échantillon de verre ainsi que les valeurs théoriques attendues. Les mesures sur les compositions C2 et C3 n'ont pas permis de mesurer le sodium. C'est pourquoi nous avons choisi de ne pas tenir compte de ces éléments légers difficiles à doser par EDS, et nous avons comparé les rapports de cations Si, Zn et Ga dans le verre et dans les compositions théoriques afin de valider les compositions fabriquées.

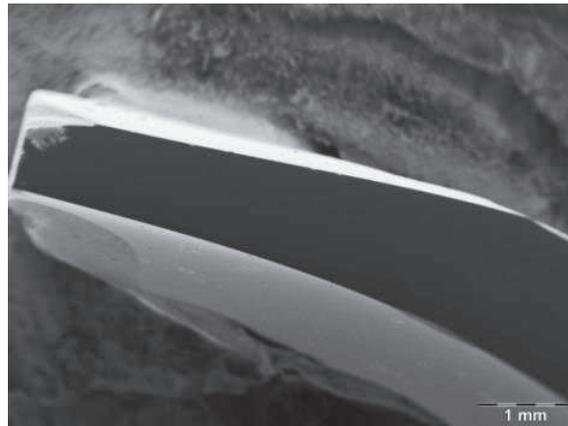


Figure II-4: Cliché MEB-SE d'un échantillon de verre de composition C1

Il apparaît que les verres sont relativement homogènes (écart type des mesures proches de 1%) et la composition moyenne mesurée est très proche de la composition théorique. Ceci nous indique que les verres fabriqués sont conformes aux compositions visées.

	Elément	Ecart type	%at moyen	%cation	%cation théorie
C1.1	O	0,55	39,25		
	Si	0,70	26,19	43,11	43,46
	Na	0,34	3,88	6,38	7,83
	Zn	0,34	7,34	12,08	13,16
	Ga	0,83	23,35	38,43	35,54
C2	O	1,48	62,61		
	Si	1,10	22,90	61,24	53,18
	Zn	0,09	3,95	10,56	10,44
	Ga	0,42	10,54	28,20	28,20
C3	O	1,09	62,32		
	Si	1,16	26,68	70,79	64,38
	Zn	0,16	3,05	8,09	7,31
	Ga	0,10	7,96	21,11	19,73

Tableau 10: Mesures de composition par MEB EDS (Cambridge Stereoscan S260) sur les compositions de verres parents de vitrocéramiques non dopées

Les verres précurseurs de vitrocéramiques ont été élaborés suivant un protocole similaire à celui utilisé par S. Chenu *et al.*. Cela nous a permis de produire trois compositions de verres non dopés et quatre compositions de verres dopés dont nous avons vérifié la nature amorphe par DRX et validé la composition par élémentaire en MEB EDS. La suite des travaux a eu pour but de caractériser les propriétés thermomécaniques et optiques de ces verres en vue de fabriquer des fibres optiques.

II.1.3. Caractérisation du matériau massif

II.1.3.1. Analyses thermiques

Afin de vérifier le comportement de ces verres lors d'un recuit thermique de cristallisation, nous avons réalisé des mesures de DRX Haute Température (DRXHT) sur des poudres de verres

parents de vitrocéramiques. La méthode est analogue à la DRX sur poudre, à ceci près qu'elle se déroule dans un four à haute température. L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance Bruker ($\text{CuK}\alpha 1, 2$) équipé d'un détecteur linéaire Vantec-1 et d'un four Anton Paar HTK 1200N basé sur un élément résistif chauffant Kanthal®. Les échantillons ont été chauffés de 30°C à 1200°C à 10°C par minute. La collection a été faite entre 15° et 80° (2 θ) et 0.024° par pas. Ces mesures ont pour but de déterminer la nature des phases qui cristallisent et leur température d'apparition dans le matériau.

Le verre de composition C1 n'a pas été analysé en DRXHT car sa cristallisation a été explorée en détail par S. Chenu *et al.* [9]. Ces résultats sont présentés en *Figure 5* et comparés avec les résultats de nos mesures sur les verres C2 et C3, contenant respectivement 65% et 75% de silice présentés en *Figure 6*. On constate qu'à l'issue du cycle thermique de l'échantillon C1, seule la phase ZnGa_2O_4 est présente dans l'échantillon. Celle-ci apparaît à partir de 675°C sous la forme de cristaux de taille nanométrique. Lorsque la température augmente encore, on observe une augmentation de la taille des cristaux caractérisée par un affinement (diminution des largeurs à mi-hauteur) des pics de diffraction. De plus, le volume cristallisé, caractérisé par l'intensité réfléchie (mesurée par l'air sous le pic (400) [Chenu]), augmente jusqu'à 825°C. Ensuite, les cristaux grossissent par coalescence.

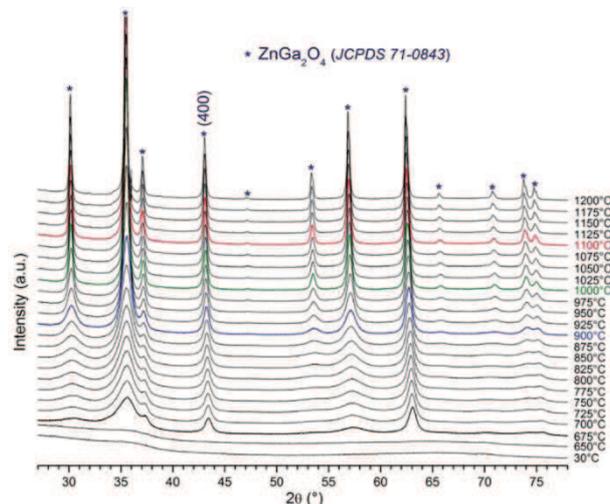


Figure II-5: Diffractogrammes obtenus sur un verre parent de composition C1 entre 30°C et 1200°C, extrait de [9]

Les résultats des mesures de DRXHT pour les échantillons de composition C2 et C3 sont donnés en *Figure 6a* et *6b* respectivement. Dans ces échantillons, on constate l'apparition de la phase ZnGa_2O_4 à partir de 750°C et 775°C respectivement, suivie d'un amincissement des pics de diffraction correspondant à l'augmentation de la taille des cristaux. A partir de 1000°C et 950°C respectivement, on constate l'apparition d'une variété cristalline de SiO_2 (cristobalite, pic autour de 21,5°). L'apparition de cette phase, totalement opaque, peut nuire fortement à la transparence du matériau et doit être absolument évitée. Cette analyse met en évidence que l'augmentation de la quantité de silice dans la composition initiale tend à retarder la cristallisation de la phase ZnGa_2O_4 et favorise la cristallisation de la phase cristobalite.

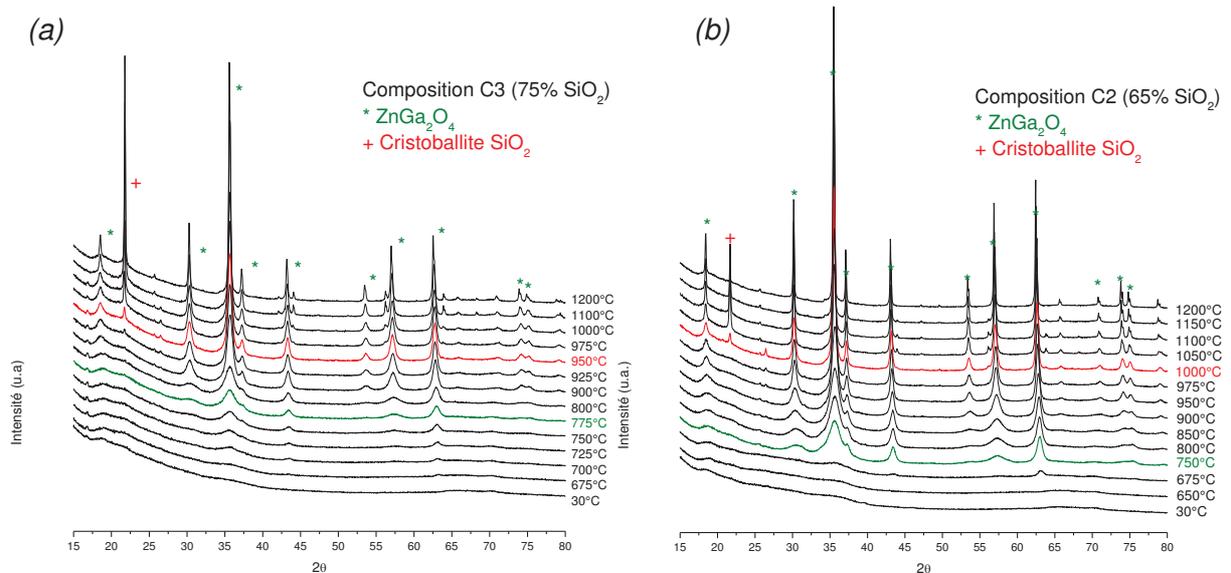


Figure II-6: Mesures de DRXHT sur les échantillons de composition (a) C2 et (b) C3

Nous avons complété ces mesures de DRXHT avec des mesures par Analyse Thermique Différentielle (ATD) afin de déterminer précisément les températures de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_x) de ces verres.

Les mesures ont été réalisées :

- Pour l'échantillon de composition C1, avec un appareil Netzsch STA 449 F3 Jupiter, sur un échantillon de 60 mg, dans un creuset en platine, sous balayage d'argon et avec une rampe de température de 10°C/min entre 30°C et 800°C.
- Pour les échantillons C2 non dopés et dopés, avec un appareil Setaram MULTI HTC 1600, sur des échantillons de 60 mg, dans un creuset en platine, sous balayage d'argon et avec une rampe de température de 10°C/min entre 30°C et 1100°C.

Comme le montrent la *Figure 7* et le *Tableau 10*, la composition C1 présente des températures T_g et T_x qui sont sensiblement identiques à celles indiquées par S. Chenu *et al.*, à savoir 655°C et 710°C respectivement. [9]. En augmentant la quantité de silice dans le verre (composition C2), on constate une variation quasiment nulle de la T_g et une augmentation importante de la T_x . L'analyse ATD semble donc montrer que si l'influence de la quantité de silice dans les compositions C1 et C2 affecte peu la température de transition vitreuse, l'impact sur la température de cristallisation est non négligeable. Enfin, ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues par DRXHT.

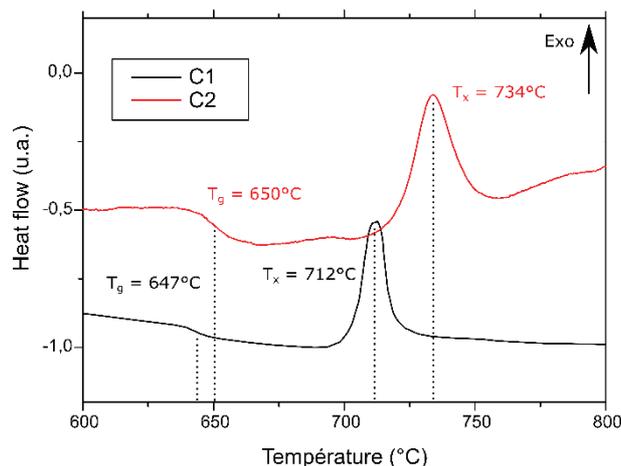


Figure II-7: Courbes d'ATD réalisées avec les échantillons de composition C1 (55% de silice) et C2 (65% de silice)

Nous avons ensuite tenté de mettre en évidence l'influence des dopants sur les propriétés thermiques des verres parents. La composition C2 a été choisie pour servir de référence car elle contient une quantité intermédiaire de silice entre les compositions C1 et C3. Nous avons utilisé pour cela les compositions de verre contenant 0,1 mol% de chrome (Cr^{3+}) et de nickel (Ni^{2+}), c'est à dire les compositions C2.2 et 2.3. Les courbes correspondantes sont données en Figure 8. On constate que la T_g est ici légèrement plus élevée dans les verres contenant un dopant. En revanche, la T_x diminue fortement, en particulier dans le cas du chrome. Si les effets de cristallisation en présence de chrome ou de nickel ont déjà été documentés dans la littérature, nous constatons dans le cas de nos verres que la température de cristallisation est réduite de 15°C par l'ajout du nickel et de 22°C par l'ajout du chrome par rapport à un verre sans dopant. Ces données sont regroupées dans le *Tableau 11* et sont à prendre en considération dans l'élaboration des futurs traitements thermiques de cristallisation.

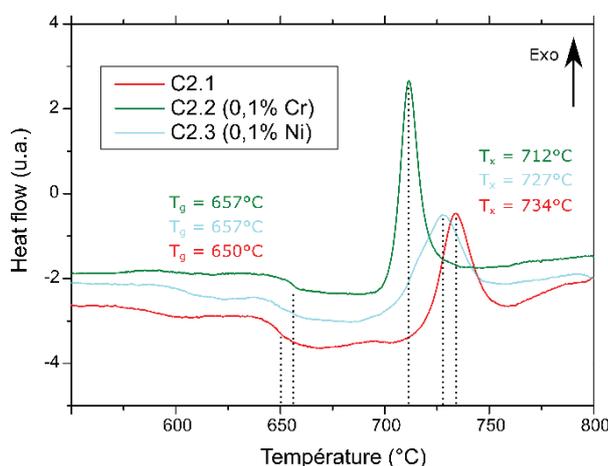


Figure II-8: Courbes d'ATD réalisées sur les échantillons de compositions C2.1, C2.2 et C2.3

Composition	T_g (ATD)	T_x (ATD)	T_x (DRXHT)
C1 – 55SiO ₂ 5Na ₂ O 17ZnO-23Ga ₂ O ₃	647°C	712°C	> 650°C
C2.1 – 65SiO ₂ 5Na ₂ O 13ZnO 17Ga ₂ O ₃	650°C	734°C	> 675°C
C2.2 – [C2.1] + 0,05 Cr ₂ O ₃	657°C	712°C	-
C2.3 – [C2.1] + 0,1 NiO	657°C	727°C	-
C3 – 75SiO ₂ 5Na ₂ O 8,5ZnO 11,5Ga ₂ O ₃	-	-	> 750°C

Tableau 11: Résultats des mesures de DRXHT et d'ATD sur les verres parents de vitrocéramiques

II.1.3.2. Nanostructure des verres parents

Afin d'identifier les compositions de verres parents permettant d'obtenir les nanostructures les plus petites possibles, nous avons réalisé des observations MET sur des échantillons de verre réduits en poudre. Le microscope utilisé est un MET JEOL ARM200F et les clichés donnés en *Figure 9* montrent que les verres de composition C1, C2 et C3 présentent une démixtion entre des domaines riches en silice (zones claires) et des domaines riches en zinc et en gallium (zones sombres). La séparation de phases semble être de type spinodale pour chacune de ces compositions, bien que la composition C3, plus riche en silice une nano-structuration de plus petite taille. Nous avons également observé les verres issus des compositions C2.2 et C2.3 afin de mettre en évidence l'effet des dopants sur la nanostructure des verres. On constate rapidement que l'ajout de nickel ou de chrome tend à faire grossir la nanostructure, et que le chrome à un effet plus important que le nickel. Cette observation est cohérente avec l'abaissement de la température de cristallisation plus marquée dans les échantillons dopés par du chrome.

La mesure des dimensions de la nanostructure à l'aide du logiciel de traitements d'images ImageJ a permis d'en estimer la taille et la dispersion. Le *Tableau 12* donne la taille moyenne, la dispersion et le nombre de domaines ayant été mesurés pour chaque échantillon. On constate que la séparation de phases entre les domaines riches en silice et ceux riches en zinc et en gallium est présente dans tous les échantillons analysés. Celle – ci est de type spinodale et semble répartie de manière homogène spatialement et en taille dans tous les échantillons. Des clichés de diffraction, non présentés ici, ont été réalisés sur chaque échantillon et ont permis de démontrer qu'ils sont tous amorphes et que les nanostructures observées ne correspondent qu'à la séparation de phases qui donnera naissance à la nanostructure cristalline après recuit thermique. La taille des domaines passe de moins de 4 nm dans le verre C3 à 15 nm dans le verre C1, ce qui semble indiquer que la taille de la nanostructure diminue lorsque le pourcentage de silice contenu dans le matériau augmente. Pour tous les échantillons, la taille des domaines ne dépasse pas 15 nm de diamètre, et ils sont distribués de manière homogène dans tout le volume de l'échantillon. Cela les rend compatible avec la contrainte sur la taille et la distribution des cristallites donnée par P.A. Tick [46] sur la taille (100 fois plus petit que la longueur d'onde) et la distribution (distribution homogène et sans agrégats) des cristallites pour limiter les effets de la diffusion Rayleigh.

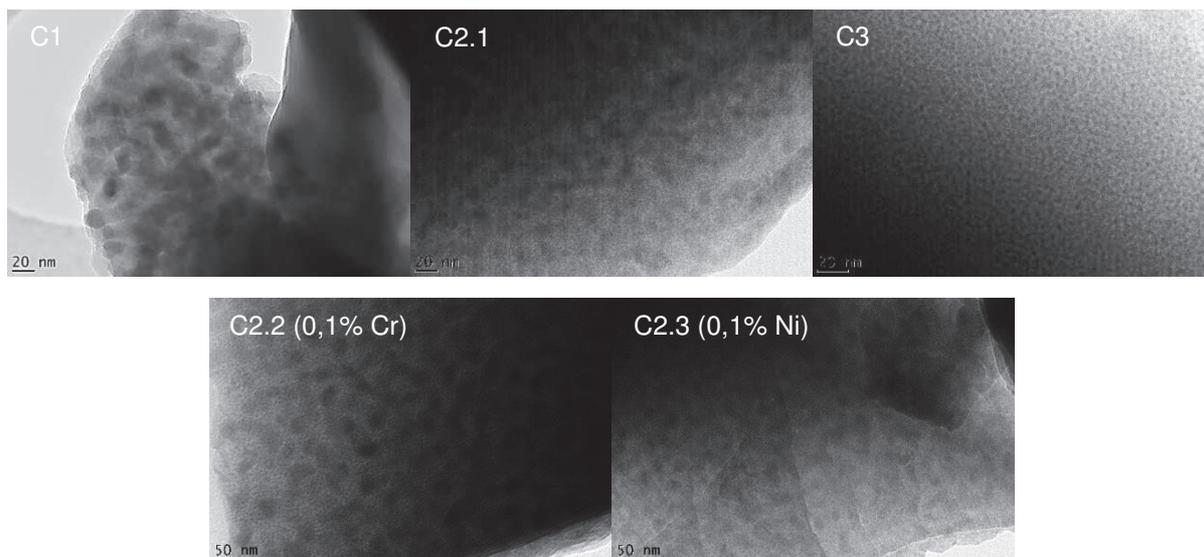


Figure II-9: Clichés MET obtenus sur les verres parents de vitrocéramiques non dopés C1, C2.1 et C3 et dopés C2.2 (0,1% Cr) et C2.3 (0,1% Ni)

Composition	N	Moyenne (nm)	Ecart type (nm)
C1 – 55SiO ₂ 5Na ₂ O 17ZnO-23Ga ₂ O ₃	50	15,1	3,1
C2.1 – 65SiO ₂ 5Na ₂ O 13ZnO 17Ga ₂ O ₃	47	13,0	2,2
C2.2 – [C2.1] + 0,05 Cr ₂ O ₃	50	23,7	2,6
C2.3 – [C2.1] + 0,1 NiO	48	17,1	2,1
C3 – 75SiO ₂ 5Na ₂ O 8,5ZnO 11,5Ga ₂ O ₃	50	3,8	0,8

Tableau 12: Diamètre moyen et écart type de N domaines mesurés sur chaque verre

Cependant, si la taille de la nanostructure semble compatible avec l'objectif de transparence visé, il est nécessaire de tenir compte de la différence d'indice de réfraction entre les futurs cristaux et la silice. En effet, l'intensité du coefficient de diffusion Rayleigh dépend également du carré de la différence d'indice de réfraction entre les domaines traversés par la lumière (d'après le modèle de Rayleigh donné au Chapitre 1, paragraphe 1.3.3). C'est pourquoi il est nécessaire de caractériser les propriétés optiques de ces verres dans le paragraphe suivant.

II.1.3.3. Propriétés optiques

La *Figure 10* montre 5 échantillons de composition C1, C2.1, C2.2, C2.3 et C3 disposés sur un porte échantillon de polissage. Des mesures d'indice de réfraction ont été effectuées sur les verres précurseurs à l'aide d'un ellipsomètre Horiba Jobin-Yvon UVISEL. Les échantillons analysés en transmission ont été dépolis sur l'une des faces pour les besoins de cette mesure. La comparaison de l'indice de réfraction avant et après fibrage nous permet d'évaluer les modifications subies par le matériau, notamment du point de vue de sa composition. Ainsi, nous avons mesuré les indices de réfraction pour les compositions de verre C1, C2.1 et C3. Les mesures ont été répétées deux fois par échantillon en deux endroits différents de la surface. La moyenne des deux mesures est donnée en *Figure 11a*. On constate que l'indice de réfraction est d'autant plus élevé que la quantité de silice initiale est faible. Il est possible

de relier l'indice de réfraction à la composition dans un système biphasé en procédant à quelques approximations.



Figure II-10: Echantillons de verres de compositions C1, C2.1, C2.2, C2.3 et C3 utilisés pour les mesures de transmission et d'ellipsométrie

De manière qualitative, on considère que les verres parents de vitrocéramiques sont constitués de deux phases immiscibles où l'une est constituée de silice dans la proportion f , l'autre est constituée de deux atomes de gallium pour un atome de zinc dans la proportion $(1-f)$. Nous prendrons les indices de réfractifs de ces deux phases comme :

- $n_1 = n_{\text{SiO}_2} (667 \text{ nm}) = 1.456$ [Weber, 2002]
- $n_2 = n_{\text{ZnGa}_2\text{O}_4} (667 \text{ nm}) = 1.93$ [98], ce qui est inexact car notre verre ne contient pas effectivement de cristaux de ZnGa_2O_4 . Nous faisons cependant l'approximation que cette valeur est suffisamment proche de l'indice de réfraction du matériau pour réaliser cette étude

L'équation de Lorenz-Lorentz [99] donnée en *Equation 24* permet alors de calculer l'indice de réfraction moyen du matériau biphasé.

Équation 24

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f \cdot \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) + (1 - f) \cdot \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right)$$

Le résultat de ce calcul est donné en *Figure 11b*, qui donne l'indice de réfraction à 667 nm en fonction de la fraction molaire de silice (f_{SiO_2}), et sur lequel sont reportés les points expérimentaux mesurés sur les compositions C1, C2 et C3 par ellipsométrie. Ce modèle permet d'estimer de manière qualitative l'indice de réfraction d'une composition donnée. Ces valeurs d'indice de réfraction à 667 nm seront comparées aux valeurs d'indice de réfraction du cœur des fibres optiques qui seront fabriquées à partir de ces verres, afin de rendre compte de l'écart par rapport à la composition initiale dans les fibres optiques.



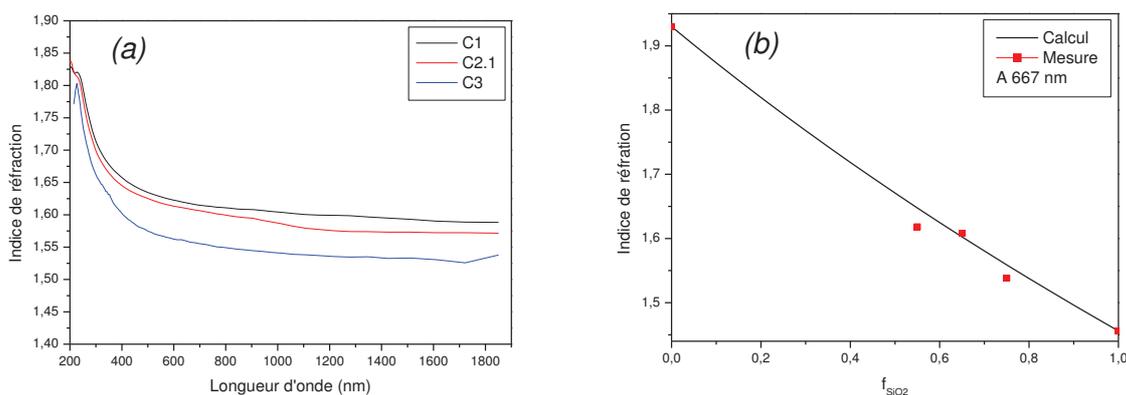


Figure II-11: (a) Indices de réfraction moyens mesurés sur les verres de compositions C1, C2.1 et C3 par ellipsométrie, (b) Evolution de l'indice de réfraction mesuré à 667 nm en fonction de la fraction de SiO₂

On constate que l'indice de réfraction augmente lorsque la proportion de silice dans le verre diminue, ce qui est cohérent avec le modèle proposé. On constate par ailleurs une corrélation relativement bonne entre les mesures d'indice de réfraction et le modèle, avec un écart moyen relevé de 1,16%. Les indices de réfractons des compositions C1, C2.1 et C3 à 667 nm sont respectivement de 1,617, 1,609 et 1,558. Ces valeurs indiquent qu'il est en théorie possible d'atteindre des différences maximales d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine des futures fibres optiques de 0,161, 0,153 et 0,102. Le suivi de l'indice de réfraction peut donc nous renseigner sur l'enrichissement de la composition du cœur en silice lors de l'étape d'étréage [63].

Il est important de noter que la différence d'indice de réfraction entre la silice et les cristaux de ZnGa₂O₄ est de l'ordre de 0,4. Ce qui implique que la diffusion Rayleigh dans cette vitrocéramique est relativement importante même si l'on parvient à maintenir la taille des cristaux en dessous de 30 nm de diamètre. La contrainte sur la taille des cristaux est donc augmentée pour obtenir des vitrocéramiques et des fibres optiques suffisamment transparentes. Ces analyses préliminaires ont permis de démontrer que ces trois compositions présentent des séparations de phases compatibles avec la contrainte sur la taille des cristaux, si l'on parvient à en la croissance lors de la cristallisation. Le choix du verre le plus adapté se fera donc à l'étape du fibrage, après évaluation des performances des fibres optiques.

Le paragraphe suivant décrit le protocole d'élaboration des préformes de fibrage par le procédé poudre ainsi que les conditions permettant la mise en forme de ces verres sous la forme de fibres optiques.

II.2. Conception et étréage des préformes par le procédé poudre

Le procédé de fibrage par voie poudre a été inventé dans les années 1970 dans le but de produire des fibres optiques à faibles pertes pour le domaine des télécommunications [73], [75]. Cependant sur ce seul critère des pertes optiques, le procédé poudre s'avère être moins performant que d'autres méthodes comme la MCVD ou l'OVD utilisées encore aujourd'hui pour la fabrication de fibres optiques pour les télécommunications, et qui permettent d'atteindre des niveaux d'atténuation de l'ordre de 0,2 dB/km à 1550 nm. La diversification des applications pour les fibres optiques et le développement d'amplificateurs, de laser et de capteurs fibrés a complètement transformé les enjeux liés aux contraintes de fabrication et

aux niveaux des pertes optiques. Ainsi, la réduction des longueurs de fibres requises pour ces applications a permis l'utilisation de nouveaux matériaux, moins transparents que la silice, mais possédant des propriétés particulières (par exemple des indices de réfraction linéaires et non linéaires plus grands, des énergies de phonons plus faibles, etc.). De la même manière, de nouveaux procédés, dérivants ou non de procédés existants ont pu être mis en œuvre avec succès pour la fabrication de fibres optiques. Dans ce contexte, le procédé poudre a été utilisé notamment par J. Ballato *et al.* [75] pour la fabrication de fibres optiques multi matériaux, ici constituées d'une gaine de silice pure et d'un cœur issu d'un verre aluminosilicaté fortement dopé par de l'oxyde de terbium. Ce procédé a également été utilisé, optimisé et utilisé en association avec d'autres méthodes de fabrication au sein du laboratoire Xlim au cours des thèses de S. Leparmentier [88] et M. Kudinova [89] [74], pour la fabrication de fibres optiques de compositions et de structures plus complexes. Ceci a été possible en partie grâce à la souplesse qu'offre le procédé poudre en termes de design et de la variété des matériaux étirables. En principe très simple, il consiste à insérer le matériau d'intérêt, sous forme de poudre, dans un tube et à étirer la préforme ainsi constituée directement en une fibre optique. J. Ballato *et al.*, dans le travail cité plus haut, proposait de fibrer une poudre homogène constituée des oxydes précurseurs de verre dans le but de former un cœur de silice fortement dopé en terres rares. Ceci implique que la synthèse du verre se déroule au même moment que le fibrage, et évite ainsi les contaminations au contact du creuset de synthèse (généralement en platine). Dans notre travail, la synthèse du verre parent de vitrocéramique nécessite des températures élevées, des temps d'homogénéisation non négligeables et produisent du dioxyde de carbone et de l'eau sous forme gazeuse. La gestion de ces trois éléments pendant le fibrage complexifierait grandement la fabrication de la fibre optique. C'est pourquoi nous avons séparé l'étape de synthèse de celle de la fabrication de la fibre optique en insérant dans les tubes de préformes une poudre de verre parent de vitrocéramique.

On notera que cette approche est la seule qui soit viable dans le cas de nos compositions de verres. En effet, leur grande viscosité à haute température les rend difficiles à couler sous la forme de barreaux utilisables dans le procédé Rod in Tube. L'apparition de contraintes (risques de fissurations) et de cristaux au cours de la trempe (notamment au cœur de la pièce coulée) constituent un verrou technologique fort. Par ailleurs les procédés classiques tels que la MCVD sont classiquement limités à des taux de dopages de l'ordre de 15 _{masse}% du fait des différences de dilatation thermique entre le cœur et la gaine et des effets de dévitrification qui ne lui permettent pas de mettre en œuvre ce matériau. Enfin le procédé en double creuset, intrinsèquement plus complexe à mettre en œuvre, reste plus rarement utilisé.

Nous allons maintenant voir comment nous avons élaboré et étiré les préformes de fibres optiques. Un point sera fait sur la composition et les caractéristiques des fibres que nous sommes capables de produire avec cette méthode.

II.2.1. Elaboration des préformes de fibrage

II.2.1.1. Composition des préformes

La composition de la préforme inclut la nature du matériau d'intérêt qui constituera le cœur de la fibre optique, et la nature des tubes constituant la future gaine de la fibre optique. Les matériaux de cœur que nous avons testés sont ceux identifiés dans le paragraphe précédent, à savoir les verres précurseurs de vitrocéramique de compositions C1, C2.1 et C3 que nous nommerons C1, C2 et C3 par commodité. Les tubes utilisés sont quant à eux sélectionnés en fonction de leur pureté et de leurs dimensions. En effet, lors du fibrage la préforme est étirée

à volume constant sous la forme d'une fibre optique. Les diamètres extérieur et intérieur subissent alors une réduction d'un facteur 100 (passage de typiquement 1 cm à 100 μm). Le choix des dimensions des tubes constituant la préforme conditionne donc les dimensions de la fibre finale. Ainsi, la réalisation d'une fibre dont les dimensions correspondent à celles d'une fibre standard SMF-28 nécessite en théorie l'utilisation d'un tube présentant un rapport entre le diamètre intérieur et extérieur relativement faible (0,064). Ces tubes à bords épais ne sont cependant pas adaptés aux études exploratoires que nous menons du fait de leur coût et de la quantité de verre nécessaire pour les remplir. Nous avons donc choisi des tubes à bords plus minces, en tenant compte des dimensions disponibles au laboratoire, des complications que pose le remplissage d'un tube dont le diamètre intérieur est très petit, et l'accord de taille de la fibre finale avec des fibres standards. A titre d'exemple, à partir d'une préforme de 2 mm de diamètre intérieur et 12 mm de diamètre extérieur, il est en théorie possible de fabriquer une fibre optique de 20 μm de diamètre intérieur et 120 μm de diamètre extérieur. La préforme est fabriquée à partir de tubes F300 présentant une grande pureté et une concentration en groupements hydroxyles réduite.

II.2.1.2. Méthode de remplissage

La fabrication des préformes nécessite l'utilisation de tubes de silice qui doivent être fermés à l'une des extrémités. Les poudres sont insérées dans les tubes dans des quantités qui peuvent être ajustées en fonction de la longueur de fibre à produire. Cela rend ce procédé particulièrement adapté à la recherche exploratoire que l'on mène ici puisque de faibles quantités de poudres peuvent être étirées sous forme de fibres optiques d'une centaine de micromètres de diamètre à l'aide d'une tour de fibrage. Cette étape est décrite dans le paragraphe suivant.

II.2.2. Etirage des préformes par le procédé poudre

II.2.2.1. Equipement et paramètres de contrôles

La tour de fibrage que nous utilisons est constituée d'un bâti de 4 mètres de haut, au sommet duquel se trouve un four à induction à noyau de carbone surmonté d'un système de maintien et de translation vertical de la préforme (*Figure 12a*). Les préformes sont étirées dans le four puis enduites de résine et polymérisées lors de leur passage dans un pot d'enduction et d'un four à UV, puis sont enroulées sur un tambour (*Figure 12b*).

Le fibrage est contrôlé grâce à une série de capteurs :

- La température du four est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique orienté sur la face extérieure du noyau de carbone
- Le diamètre extérieur des fibres est mesuré par laser à la sortie du four de fibrage
- La tension mécanique appliquée sur la fibre optique lors du fibrage (réel indicateur de l'état de viscosité du matériau fibré) est mesuré grâce à un capteur de tension sur ligne placé au pied de la tour
- La vitesse de descente de la préforme dans le four et la vitesse d'enroulage de la fibre sont mesurées à partir des vitesses des moteurs électriques correspondants

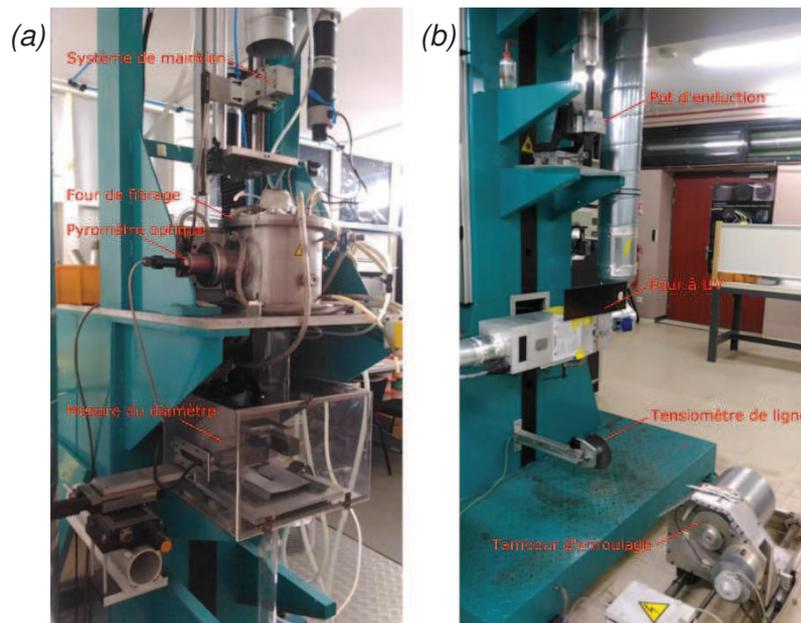


Figure II-12: Tour de fibrage (Xlim) : (a) partie haute et (b) partie basse de la tour

On notera que dans cette configuration, la tension mécanique de fibrage est appliquée par le tambour d'enroulage situé au pied de la tour.

Le fibrage se déroule à débit constant, c'est-à-dire que le volume de verre entrant dans le four est égal au volume de verre sortant du four. En partant de l'Equation 25, on peut montrer que le rapport entre la vitesse de descente de la préforme dans le four (V) et la vitesse d'enroulage de la fibre (v) est de l'ordre de 10 000. La gestion des vitesses relatives V et v permet de contrôler le diamètre de la fibre. Un couple de vitesse V et v sera caractéristique de la dynamique de fibrage, qui pourra être dite rapide ou lente. On notera que sur des équipements industriels de fabrication de fibres optiques, les dynamiques de fibrage permettent de produire plusieurs centaines de mètres de fibre par minute.

Equation 25

$$\pi \times R^2 \times V = \pi \times r^2 \times v$$

Où R et r sont les rayons de la préforme et de la fibre optique, V et v sont les vitesses de descente de la préforme et d'enroulage de la fibre.

La tension mécanique du fibrage (pour une géométrie de préforme donnée) dépend quant à elle essentiellement de la température du four et est d'autant plus faible que la température est élevée. Elle caractérise l'état de viscosité du matériau fibré et nous renseigne indirectement sur la température du fibrage.

II.2.2.2. Position du point de départ du fibrage

Une fois la préforme assemblée, elle est montée dans le four de fibrage. Ce dernier est adapté pour atteindre 2000°C avec des vitesses de montée en température rapides de l'ordre de 400°C/min. Le point de départ du fibrage correspond au centre de la zone chaude du four. La partie de la préforme se situant en dessous de ce point constitue la goutte et sera sacrifiée. La partie au-dessus du point chaud va servir de réservoir de matière pour alimenter le fibrage.

Il est important de bien choisir la position du point de départ pour que le fibrage s'amorce dans des conditions qui permettent une bonne gestion de l'air contenue dans la poudre initiale. Lorsque les conditions de départ de fibrage ne sont pas idéales, on observe des défauts de remplissage du cœur de la fibre, comme ceux montrés *Figure 13*, où le cœur est majoritairement vide, avec une couche de verre d'intérêt sur la paroi intérieure de la fibre.

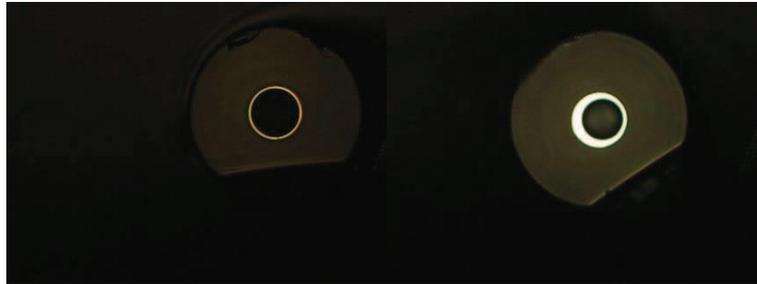


Figure II-13: Photographies prises au microscope optique en transmission de défauts observés lors de la fabrication de fibres optiques par le procédé poudre

L'optimisation du protocole de fabrication, en partant du remplissage de la préforme jusqu'au cycle thermique de fibrage a permis la production de fibres optiques de plusieurs centaines de mètres de long, sans défauts majeurs. Nous avons identifié que la gestion de l'air contenu dans les poudres avant fibrage est le paramètre clé permettant d'éviter la formation de fibres creuses comme présentées en *Figure 13*. Par la suite, l'ajustement des paramètres de vitesse et de température de fibrage a permis la réalisation de fibres optiques de manière fiable et dont les caractéristiques sont reproductibles. Cette phase d'optimisation a nécessité pas moins de 15 fibrages répartis entre avril 2015 et janvier 2017.

II.2.2.3. Premier fibrage d'un verre précurseur de vitrocéramique

Le protocole mis au point au cours de ces travaux a été utilisé pour étirer un verre de composition C1. Plus d'une centaine de mètres de fibre ont été obtenues, et nous avons effectué plusieurs mesures pour les caractériser :

- Mesure des dimensions au microscope optique,
- Mesure du profil d'indice de réfraction (Refracted Index Profile, RIP) sur EXFO 9200HR,
- Mesure de la composition au MEB EDS Cambridge Stereoscan S260,
- Mesure des pertes optiques par la méthode du cut-back,
- Etude de la nanostructure au MET JEOL ARM200F.

La fibre obtenue et présentée en *Figure 14* possède un cœur circulaire de 20 μm de diamètre et une gaine de 121,5 μm de diamètre. Le spectre d'atténuation optique a été obtenu à l'aide d'une source super continuum Leukos entre 350 et 1750 nm. Les spectres de transmission ont été acquis à l'aide d'un analyseur de spectre OSA Ando AQ6315A et les conditions d'excitation des modes ont été vérifiés à l'aide de caméras CCD InGaAs de type Indigo Alpha NiR et NIT Widy SWIR 320U-S fonctionnant entre 900 et 1700 nm, en transmission. L'injection de la lumière dans les fibres est faite à l'aide d'objectifs de microscopes (Newport LI-60X) sur le mode fondamental à 1300 nm. Le spectre d'atténuation de cette fibre est mesuré sur une longueur de 65 cm (longueur coupée) et est présenté en *Figure 14a*. Les pertes sont minimales

autour de 1535 nm et valent 18,5 dB/m. On retrouve sur ce spectre un pic d'absorption à 1400 nm caractéristique des groupements hydroxyles, ainsi qu'une large bande centrée autour de 1100 nm que l'on attribue à l'absorption de la matrice. Une troisième bande d'absorption, également attribuée à la matrice, semble apparaître en dessous de 800 nm. Il nous est difficile de mesurer l'ensemble de cette dernière bande étant donné le niveau de puissance faible de notre source super continuum en dessous de 600 nm. Ces bandes d'absorption n'ont pas été mises en évidence dans les massifs, vraisemblablement du fait des différences de composition entre le matériau massif et le matériau composant le cœur de la fibre, et de la faible longueur d'interaction lumière/matière utilisée dans ces mesures (de l'ordre du millimètre pour les mesures sur massif, contre plusieurs dizaines de centimètres pour la mesure sur fibre).

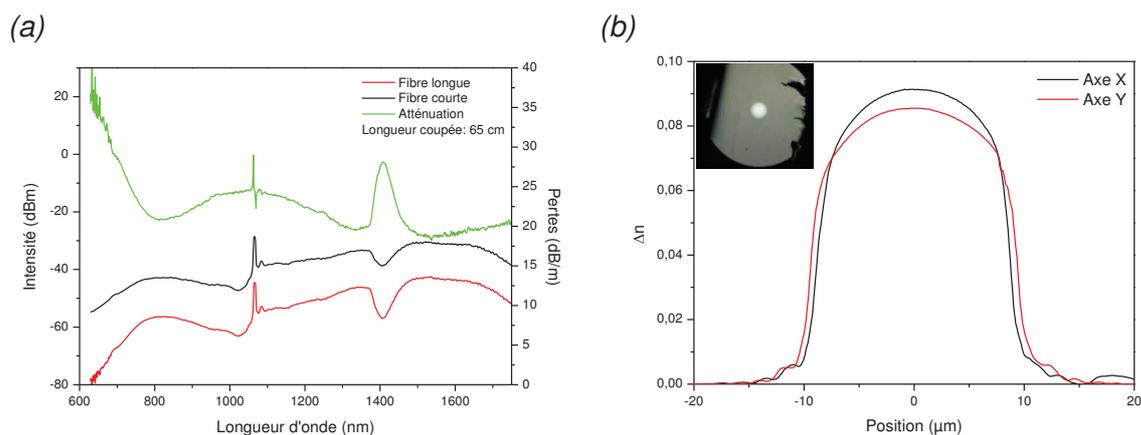


Figure II-14: (a) Spectre d'atténuation optique et (b) profil d'indice de réfraction avec photo de la clive de la fibre obtenus sur une fibre optique réalisée à partir du verre de composition C1

Le profil d'indice de réfraction en cloche présenté en *Figure 14b* présente un gradient d'indice de réfraction et un maximum autour de $9,1 \cdot 10^{-2}$. Cette valeur, inférieure au Δn théorique de $16,1 \cdot 10^{-2}$ entre le verre de composition C1 et la silice constituant la gaine à 667 nm, suggère que le matériau de cœur est différent du matériau initial. On s'attend en effet à ce qu'une diffusion du silicium provenant de la gaine de silice se produise lors de la phase haute température du fibrage. Afin d'évaluer l'intensité de ce phénomène de diffusion, nous avons mesuré la composition de la fibre en quatre points répartis entre le centre du cœur (point 1) et la gaine de silice (point 4), et sur deux échantillons prélevés au début et à la fin du fibrage. Cela a pour but de relever, le cas échéant, les différences de compositions obtenues à partir des éléments de préforme ayant passé plus ou moins de temps dans le four de fibrage, sachant que ces derniers peuvent durer généralement de 30 à 60 minutes dans le cas de nos travaux. Le cliché MEB présenté en *Figure 15* est un exemple de mesure de composition effectué sur un échantillon de fibre obtenue à partir du verre de composition C1. La moyenne des deux mesures pour chaque point est donnée dans le *Tableau 13*. On constate une dérive importante de la composition après fibrage par rapport à la composition initiale. Il s'avère que la composition du centre du cœur est effectivement plus riche en silicium que le matériau initial, avec un écart sur la concentration en silicium de l'ordre de 29%, ce qui signifie que du silicium provenant de la gaine de silice a diffusé jusqu'au centre du cœur de la fibre. De plus, le cœur présente un profil de composition semblable au gradient d'indice de réfraction, avec une zone proche de l'interface entre le cœur et la gaine fortement enrichie en silicium, et une zone au centre du cœur moins enrichie.

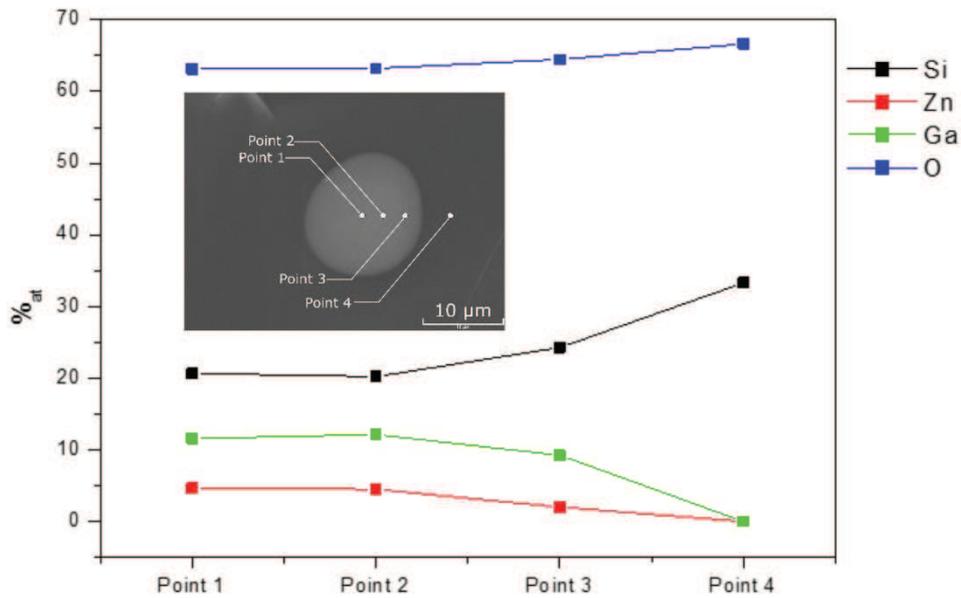


Figure II-15: Cliché MEB et profil de composition mesuré sur le cœur de la fibre optique réalisée à partir du verre de composition C1

Eléments	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	% _{at} théorique de la composition C1
Si	55,99	54,91	68,35	100	43,46
Zn	12,65	12,18	5,66	0	13,16
Ga	31,37	32,91	25,99	0	35,54

Tableau 13: Mesures de compositions élémentaires réalisées sur une fibre optique réalisée à partir du verre de composition C1 par MEB EDS, pourcentages cationiques.

Le gradient d'indice de réfraction suggère la présence d'un gradient de composition, et par conséquent un gradient de nanostructure dans le cœur de la fibre. Les mesures de composition ont effectivement permis de mettre en évidence le gradient de composition. Afin de vérifier l'impact de ces gradients sur la nanostructure, des échantillons de fibres ont été analysés au MET. Les préparations d'échantillons et observations présentées ici ont été réalisées au CEMHTI par Cécile Genevois. Les fibres ont été polies sur les deux faces puis amincies au PIPS de sorte à former un trou dans le cœur. Les bords de ce trou présentent une épaisseur suffisamment faible, de l'ordre de 100 nm, permettant les observations au MET. L'avantage de cette préparation est qu'elle permet de conserver les fibres entières, comme cela est montré en *Figure 16a*. Sur ce cliché MEB, on peut voir la préparation de cinq fibres. Un second avantage de cette méthode est de corréliser les clichés MET à la position dans le cœur. L'axe de la fibre et l'interface entre le cœur et la gaine sont représentés en jaune sur la *Figure 16b*, regroupant plusieurs clichés MET réalisés en différents endroits de la préparation et assemblés de sorte à reconstituer la fibre. Des observations ont ainsi été réalisées en

différents points suivant le rayon de la fibre et ont permis d'observer les effets de la composition sur la nanostructure du cœur.

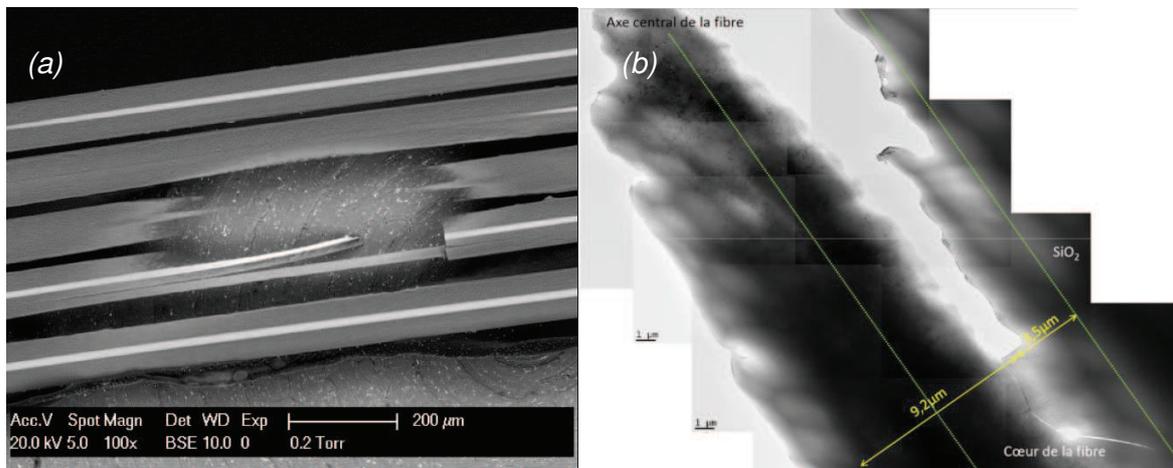


Figure II-16: (a) Préparation de 5 échantillons de fibres issues de la composition C1 observée au MEB, (b) reconstitution d'une fibre observée au MET. Préparations et observations réalisées par C. Genevois (CEMHTI)

Nous avons regroupé en *Figure 17*, *Figure 18* et *Figure 19* des clichés MET obtenus respectivement au centre du cœur de la fibre, dans une zone intermédiaire entre le cœur et la gaine et enfin à l'interface entre le cœur et la gaine.



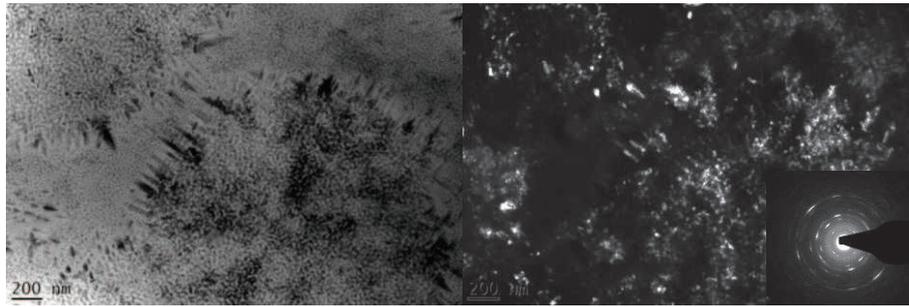


Figure II-17: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés au centre du cœur d'une fibre de composition nominale C1 (composition cationique mesurée sur le cliché : 62% Si, 12% Zn, 26% Ga)

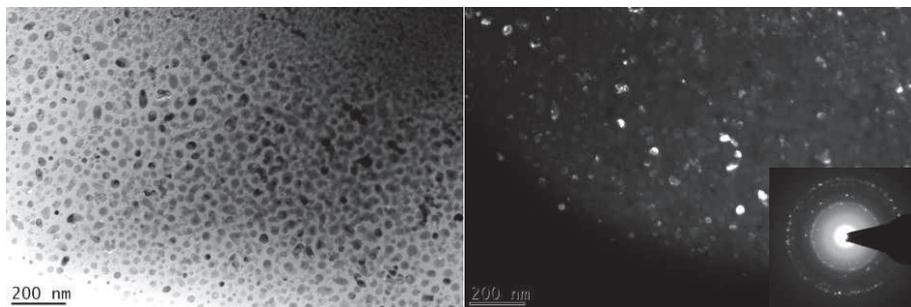


Figure II-18: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés entre le cœur et la gaine d'une fibre de composition nominale C1 (composition cationique mesurée sur le cliché : 76% Si, 6% Zn, 18% Ga)

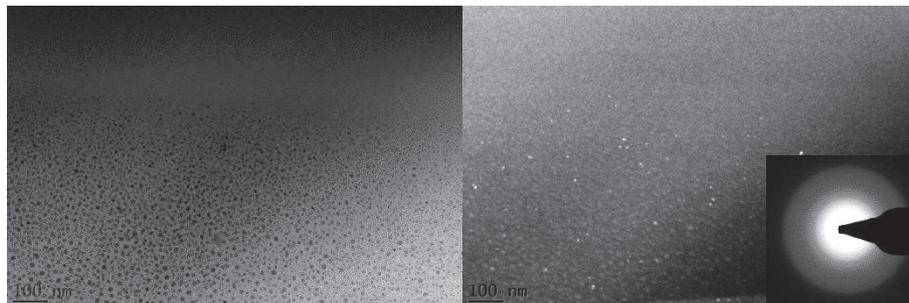


Figure II-19: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés à l'interface cœur/gaine d'une fibre de composition nominale C1 (composition cationique mesurée sur le cliché : 87% Si, 4,5% Zn, 8,5% Ga)

Les clichés présentés en *Figure 17* ont donc été acquis au centre du cœur, là où la composition est moins riche en silicium. La nanostructure observée présente des domaines qui apparaissent en clair (vraisemblablement composés de silicium) et d'autres en noir (supposés composés de zinc et de gallium, éléments plus lourds et donc apparaissant plus sombres que le silicium). Elle semble hétérogène et relativement grossière avec des structures circulaires contenant des cristallites d'environ 15 nm de diamètre et des dendrites dont la taille peut atteindre 25 nm de large sur 200 nm de long. De plus, les cristallites présentes sont effectivement cristallisées d'après l'analyse SAED présentée en insert du cliché en champ sombre. L'analyse du cliché de diffraction révèle que la phase en présence est du $ZnGa_2O_4$. Ce type de nanostructure n'est pas propice à la transparence du fait de son inhomogénéité et de sa taille, et peut expliquer en elle-même le niveau d'atténuation relativement élevé relevé de 18 dB/m sur cette fibre.

La *Figure 18* présente des clichés MET réalisés dans une zone intermédiaire entre le centre du cœur et la gaine de la fibre. Le cliché en champ clair révèle ici encore que le cœur est nanostructuré, avec des domaines qui apparaissent en clair (composés de silice) et d'autres en noir (composés de zinc et de gallium). La nanostructure présente dans le matériau massif semble avoir été conservée après le fibrage et on observe qu'elle est relativement fine et homogène. Le cliché en champ sombre révèle de nombreux domaines de couleur blanche cristallisés. Ce qui est confirmé par l'analyse SAED qui révèle des tâches de diffractions attribuées à des nano cristaux de la phase $ZnGa_2O_4$.

Les clichés présentés en *Figure 19* ont été réalisés au niveau de l'interface entre le cœur et la gaine. Ils révèlent la nano structuration du cœur, avec quelques rares éléments cristallisés. A la différence de la nanostructure précédente, elle semble être ici beaucoup plus fine et sa taille diminue lorsque l'on s'approche de la gaine. La réduction de la taille de la nanostructure est cohérente avec le gradient de composition observé précédemment par les mesures MEB et le profil d'indice de réfraction. Ces observations semblent confirmer l'influence de la composition sur la taille de la nanostructure dans les fibres optiques. La présence d'un tel gradient de nanostructure n'a à notre connaissance jamais été rapporté dans la littérature et constitue un élément important dans les propriétés de guidage et d'absorption de la fibre. Deux effets peuvent déjà être anticipés au vu de ce gradient de nanostructure :

- La diffusion Rayleigh et l'absorption propre aux cristallites de $ZnGa_2O_4$ seraient plus intenses au centre du cœur qu'à l'interface entre le cœur et la gaine. Ainsi, on peut s'attendre à avoir des pertes optiques plus importantes lorsque le mode excité est le mode fondamental (spatialement localisé sur le centre du cœur), que lorsque l'on excite un mode d'ordre plus élevé (spatialement répartis en périphérie du cœur),
- Lorsque l'on fabriquera des fibres dopées et dans l'hypothèse où les ions de dopants seront préférentiellement ségrégués dans les cristallites, on peut s'attendre à ce que ces derniers soient en majorités concentrés dans le centre du cœur, là où la densité de cristaux est plus grande qu'en périphérie. Ce qui implique qu'un pompage efficace de ces ions puisse se faire sur un mode qui recouvre particulièrement le centre du cœur.

Des mesures de compositions effectuées dans ces différentes zones par EDS révèlent que la zone au centre du cœur contient environ 62% de silicium, la zone intermédiaire contient 76% de silicium et la zone à l'interface entre le cœur et la gaine contient entre 87 et 98% de silicium. D'après ces premières observations, un taux de silicium de l'ordre de 60 % conduit à une nano

structuration hétérogène. Une composition plus riche en silicium doit permettre de conserver une nano structure relativement fine et distribuée de manière homogène (% cationiques).

Cette observation confirme la fabrication d'une fibre optique dont le cœur est nanostructuré et partiellement cristallisé. Ce résultat constitue une première fabrication, en France et en Europe, d'une fibre optique vitrocéramique. On notera que, à notre connaissance, seul le groupe de Huang *et al.* [65] a déjà réalisé une fibre optique vitrocéramique par voie poudre. Le procédé qu'il propose consiste à introduire un mélange de poudres de précurseurs de verre sous forme d'oxydes dans le tube constituant la préforme. Les températures élevées du fibrage permettent la fusion du mélange et la synthèse du verre de cœur au cours de l'étirage. Cette méthode permet de limiter les contaminations du matériau lors de sa fabrication. Dans notre cas, nous étirons une poudre de verre ayant été synthétisée auparavant, ce qui permet de simplifier l'étape de fibrage en retirant toutes les contraintes liées à la fonte et à l'homogénéisation du mélange vitrifiable lors de l'étape d'étirage. Nous sommes parvenus à produire une fibre optique à cœur vitrocéramique dont la nanostructure dépend fortement de la composition, notamment de la quantité de silicium qu'elle contient. Les nanostructures observées à proximité de la gaine, là où la composition est riche en silicium, sont fines et distribuées de manière homogène. Au centre du cœur, la nanostructure est beaucoup plus grossière et semble incompatible avec l'application visée.

Du fait des contraintes temporelles et matérielles imposées par le protocole de préparation de ces échantillons, et du fait de la disponibilité des équipements, nous n'avons pas pu réaliser ce type d'observations MET sur toutes nos fibres en routine. C'est pourquoi l'optimisation de la diffusion du silicium lors du fibrage semble être une stratégie intéressante pour la fabrication des fibres vitrocéramiques. Cette étude est présentée dans le paragraphe suivant.

II.2.3. Phénomène de diffusion à haute température

Les conditions particulières du fibrage, associant des températures élevées et des différences de composition à l'interface entre le cœur et la gaine de silice, favorisent la diffusion d'éléments chimiques depuis les zones de fortes concentrations vers les zones de plus faible concentration. Lorsque les matériaux du cœur et de la gaine sont très différents, il est connu que la diffusion pendant la phase haute température du fibrage modifie très fortement la composition du cœur. Typiquement, Huang *et al.* [65] ont constaté l'incorporation de près de 85%_{wt} de silice dans le cœur alors que la composition n'en contenait pas avant fibrage. Dans notre cas, S. Chenu *et al.* [85] ont démontré que la quantité de silice contenue dans le matériau influence fortement la taille de la démixtion formée dans le verre parent de vitrocéramiques. L'augmentation de la concentration en silice permet de réduire la taille de la démixtion dans le verre parent. Par conséquent, nous avons souhaité exploiter ce phénomène pour affiner au maximum la nanostructure dans nos fibres et limiter au maximum les effets de la diffusion Rayleigh. En pratique, nous avons tenté d'identifier les paramètres pilotant ce phénomène de sorte à optimiser les compositions initiales de verre et les paramètres de fibrage idéaux pour l'obtention de fibres dont le cœur possède une composition donnée.

J. Ballato *et al.* [63] ont étudiés la diffusion des éléments chimiques au cours de l'étirage d'un barreau de YAG monocristallin dans un tube de silice pure. Cette étude montre notamment que le matériau de cœur, liquide à la température de fibrage, dissout la gaine de silice. Ce qui conduit à l'enrichissement du cœur en silicium. Ils démontrent également que la taille du cœur et son enrichissement en silice sont étroitement liés. D'après ces travaux, on peut s'attendre à ce que la silice qui compose la gaine à l'interface entre le cœur et la gaine soit en partie

dissoute par le matériau de cœur, qui est à l'état liquide lors de la phase haute température du fibrage. La mise en contact d'un matériau visqueux (gaine) avec un matériau quasiment liquide (cœur) à haute température favorise l'inter diffusion des espèces d'un matériau à l'autre. Cette diffusion conduit à quatre effets notoires qui sont :

- l'incorporation de silicium sous la forme de silice dans le cœur,
- l'apparition d'un gradient de composition dont l'intensité dépend de la taille du cœur (la distance de diffusion est plus grande dans les gros cœurs),
- l'homogénéisation partielle de la composition de cœur tend à rendre le profil de composition plus abrupte que si seule la diffusion opérait (la réduction homothétique du diamètre lors du fibrage favorise l'homogénéisation de la composition),
- la dilution globale de la composition de tout le cœur par la silice provenant de la gaine.

Afin d'étudier ce phénomène dans le cadre de la fabrication de nos fibres optiques, nous avons fabriqué au cours d'un même fibrage des fibres de composition initiale C2, dont les diamètres de cœurs varient de 6 à 17 μm . Cette composition a été retenue du fait de sa facilité d'étréage et de notre capacité à la mettre en œuvre dans des conditions de fibrage diverses. Nous avons mesuré sur ces fibres les profils d'indice de réfraction (à 667,94 nm sur EXFO NR-9200), et la composition du centre du cœur par MEB – EDS (FEI Quanta 450 W, EDS Apollo X SDD 10 mm^2). On reporte sur la *Figure 20* les profils d'indices de réfraction de cette fibre pour différents diamètres, ainsi que les concentrations en silicium relevées au centre du cœur. Comme cela a été montré précédemment, on constate que plus le diamètre du cœur est faible, plus le cœur est riche en silicium. Cet enrichissement en silicium se traduit par une différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine plus faible. On note que l'amplitude du phénomène de diffusion est significative puisque une multiplication du diamètre par quasiment 3 conduit à une augmentation de 70%_{ocations} à 90%_{ocations}. Par ailleurs, on peut voir sur la *Figure 20b* que les profils de diffusion et d'indice de réfraction coïncident fortement, ce qui semble indiquer une corrélation entre l'indice de réfraction moyen du cœur et la quantité de silice qu'il contient. On constate là encore l'apparition d'un gradient de composition et d'indice de réfraction suivant le rayon du cœur.

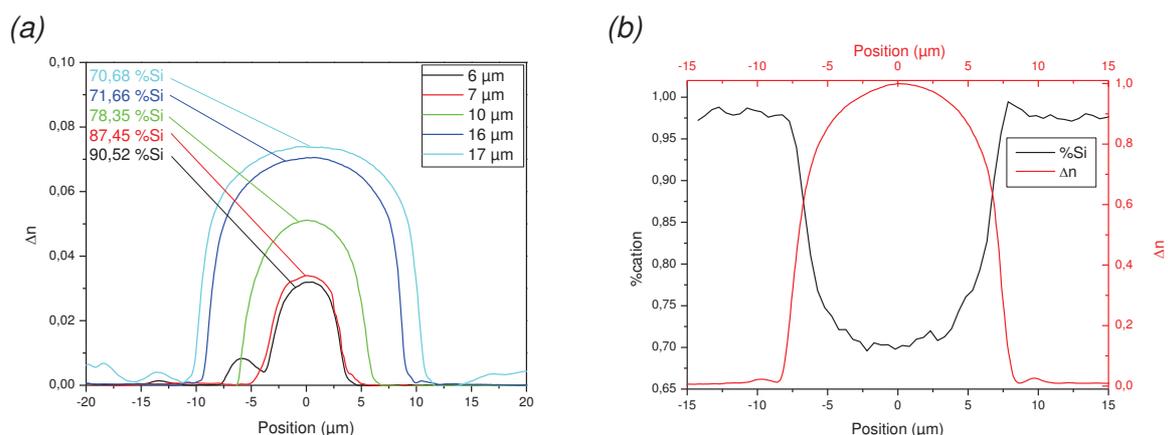


Figure II-20: (a) Profils d'indices de réfraction de fibres ayant des diamètres de cœurs allant de 6 à 17 μm et composition du centre du cœur associée, (b) profils de composition et d'indice de réfraction pour une fibre avec un cœur de 16 μm de diamètre

D'après ces mesures, il semble que la taille du cœur et l'enrichissement en silicium soit étroitement liés. Ainsi, l'obtention d'une composition contenant typiquement autour de 90%_{cation} de silicium, nécessite la fabrication d'un cœur de diamètre inférieur à 10 μm . Ce qui va dans le sens de la réduction de la fréquence spatiale normalisée, et vers l'obtention d'une fibre monomode plus intéressante dans le cadre du développement de sources fibrées. Les mesures de compositions et d'indice de réfraction pour chacune de ces fibres ont été reportées sur le graphique donné en *Figure 21*, donnant l'indice de réfraction en fonction de la fraction atomique de silice dans le matériau. Le modèle de Lorenz-Lorentz permet de calculer l'indice de réfraction théorique du matériau et est représenté par la courbe noire. Les valeurs expérimentales issues des mesures d'indice de réfraction et de composition réalisées sur massifs (carrés rouges) et sur les fibres étirées à différents diamètres (carrés verts) sont également représentées. On constate un bon accord entre le modèle de Lorenz-Lorentz et les mesures expérimentales réalisées sur ces fibres. On constate bien que la quantité de silicium incorporée dans le cœur de la fibre est fortement corrélée à la taille du cœur que l'on fabrique. Cela indique qu'il est possible de contrôler la composition finale en ajustant les dimensions de la fibre. Ce paramètre doit nous permettre de maximiser la quantité de silice incorporée dans la fibre afin de maîtriser la nanostructure du cœur.

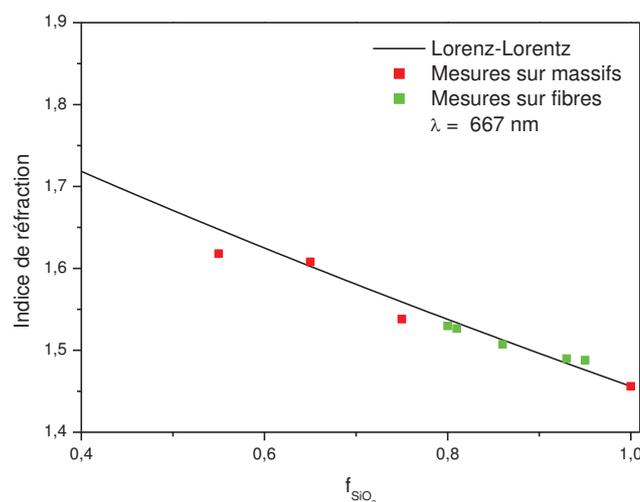


Figure II-21: Courbe donnant l'indice de réfraction calculé suivant l'équation de Lorenz-Lorentz de notre verre et mesures expérimentales d'indice et de composition sur les fibres de différents diamètres

Dans la suite de ces travaux, nous avons utilisé ce phénomène pour optimiser les performances des fibres fabriquées, en ajustant la quantité de silicium ajoutée lors du fibrage. Nous avons donc tenté d'étirer de nouvelles fibres optiques dans des conditions permettant d'activer la diffusion du silicium. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

II.3. Optimisation des performances des fibres vitrocéramiques

Le premier fibrage de la composition C1 a démontré notre capacité à produire des fibres optiques dont le cœur contient effectivement des cristaux à partir des matériaux vitreux synthétisés à Xlim et du procédé poudre. Les dimensions de la fibre sont de l'ordre de 20 μm de diamètre de cœur et 120 μm de gaine, avec une différence d'indice de réfraction de l'ordre de 0,09 et un niveau de pertes optiques de l'ordre de 18 dB/m.

Si cet exemple est en soi une réussite, nous avons souhaité améliorer les performances de cette fibre en optimisant sa composition finale, sa nanostructure et sa cristallisation afin de réduire les pertes optiques. En effet, la présence de cristaux à l'issue du fibrage suggère une cristallisation non contrôlée du cœur, pouvant aboutir à l'augmentation des pertes par diffusion de la lumière notamment. De plus, nous avons démontré que la concentration en silice dans le cœur de la fibre influence la finesse, l'homogénéité de la nanostructure, et la température de cristallisation de la phase $ZnGa_2O_4$. Plus la concentration en silicium est élevée, plus la nanostructure est fine et homogène et plus la température de cristallisation de la phase spinelle est élevée. C'est pourquoi afin de maîtriser la taille et le nombre et la dispersion des cristaux se formant dans le cœur, nous avons exploité le phénomène de diffusion chimique du silicium survenant lors du fibrage en ajustant la taille du cœur de la fibre. Cela aura de surcroît l'avantage de réduire la fréquence spatiale normalisée de la fibre, qui tendrait à devenir monomode à des longueurs d'ondes plus courtes.

Ainsi, la question qui se pose est de savoir quelle quantité de silicium maximale il est possible d'atteindre. Pour le découvrir, nous avons étiré de nouvelles fibres dans des conditions favorisant la diffusion du silicium, et mesuré leurs compositions, profils d'indice de réfraction et spectres d'atténuation.

II.3.1. Etirage des verres parents de vitrocéramiques

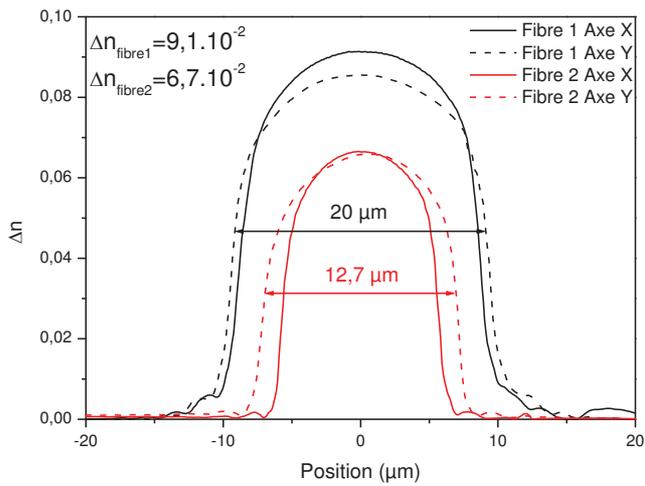
II.3.1.1. Fibres élaborées à partir de la composition C1-55%SiO₂

Nous avons commencé par étirer une seconde fibre de composition C1 en prenant soin d'utiliser des paramètres de fibrage permettant de maximiser la diffusion, notamment en réduisant le diamètre des fibres. Cette nouvelle fibre, appelée fibre 2 est comparée à la fibre 1, première fibre vitrocéramique décrite dans le paragraphe 2.2.3. Le profil d'indice de réfraction et les photos des sections transverses de ces deux fibres sont donnés en *Figure 22*. La fibre 2 présente un diamètre de cœur de 12,7 μm et un diamètre extérieur de 131,6 μm . Ce diamètre de cœur est significativement plus faible que celui de la première fibre, qui était de 20 μm . En conséquence, bien que les profils d'indice de réfraction soient similaires dans leur forme, la valeur maximale de différence d'indice de réfraction atteinte par la seconde fibre s'élève à $6,7 \cdot 10^{-2}$ contre $9,1 \cdot 10^{-2}$ dans la fibre 1, sachant que la différence d'indice théorique est de 0,161 (en considérant l'indice de réfraction du verre initial). La composition du cœur de la fibre 2 a été mesurée comme précédemment et est présentée dans le *Tableau 14* et comparée à la composition de la fibre 1 et à la composition théorique. On constate que cette seconde fibre contient effectivement plus de silicium, ce qui est cohérent avec l'évolution de la différence d'indice de réfraction. Enfin on observe en *Figure 23* une nette diminution du niveau d'atténuation, qui vaut :

- 18,5 dB/m à 1535 nm et **20 dB/m à 1300 nm dans la fibre 1,**
- 5,6 dB/m à 1535 nm et **10 dB/m à 1300 nm dans la fibre 2.**

Il semble donc que le contrôle de la composition du cœur de la fibre soit un moyen efficace de réduire les pertes optiques.

(a)



(b)

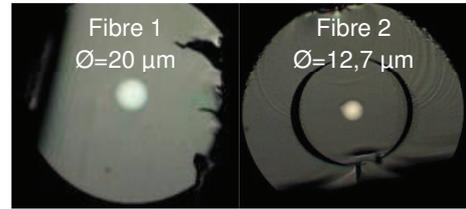


Figure II-22: (a) Profils d'indices de réfraction des fibres 1 et 2 et (b) photographies prises au microscope optique (x50) correspondantes avec les diamètres de cœurs

	Fibre 1	Fibre 2	%cation théorique C1
%ocation Si	55,99	74,06	47,16
%ocation Zn	12,65	4,75	14,28
%ocation Ga	31,37	21,19	38,56

Tableau 14: Mesures de compositions élémentaires par MEB EDS des fibres 1 et 2 comparées à la composition initiale théorique du verre de composition C1

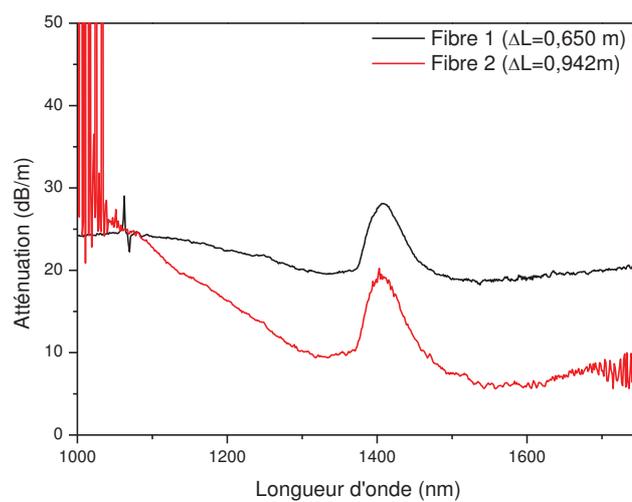


Figure II-23: Spectres d'atténuation des fibres 1 et 2

Cependant malgré nos efforts, nous ne sommes pas parvenus à incorporer d'avantage de silicium dans le cœur des fibres optiques en partant de cette composition C1 qui contient initialement 55%_{mol} de SiO₂.

II.3.1.2. Fibres élaborées à partir de la composition C2-65%SiO₂

Nous avons donc poursuivi ce travail en étirant une fibre de composition C2, composée initialement de 65% SiO₂, 5% Na₂O, 13% ZnO 17% Ga₂O₃. La fibre a été étirée et caractérisée comme précédemment. Cette fibre, que l'on nommera fibre 3, est présentée en *Figure 24* et *Tableau 15*. On constate que le profil d'indice de réfraction est toujours caractéristique des fibres à gradient d'indice, mais la valeur de différence d'indice de réfraction chute à $3,3 \cdot 10^{-2}$ contre $6,7 \cdot 10^{-2}$ dans la fibre 2, sachant que la différence d'indice théorique est de 0,153. On note la présence d'un épaulement sur le profil d'indice de réfraction de l'axe X de la fibre 3 que nous attribuons à un défaut présent sur la clive ou à un défaut de circularité du cœur non représentatif de l'ensemble de la fibre. Dans le même temps, on constate que la composition est elle aussi fortement enrichie en silicium, jusqu'à près de 85%_{cation}. En conséquence, le niveau d'atténuation optique mesuré sur plus de 5,5 mètres atteint :

- **1,6 dB/m à 1530 nm,**
- **1,4 dB/m à 1300 nm.**

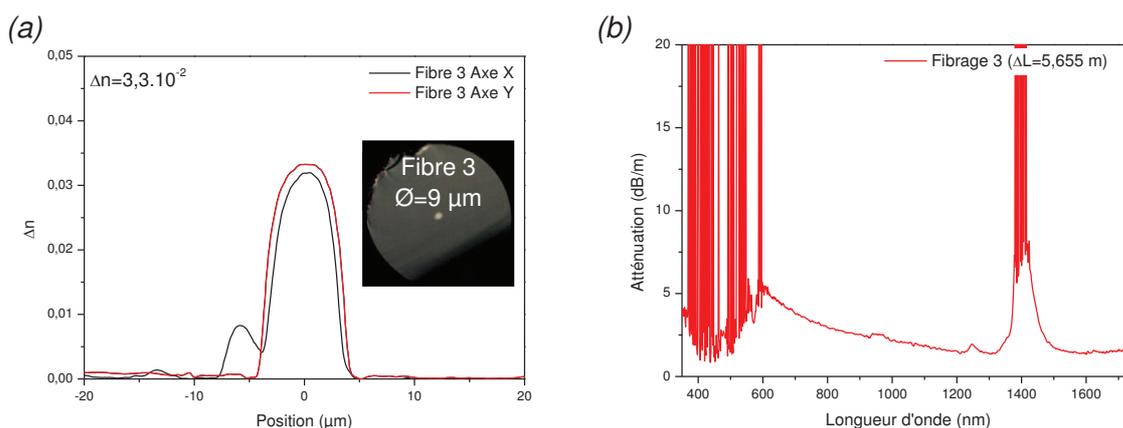


Figure II-24: (a) Profil d'indice de réfraction avec photographie prise au microscope optique (x50) et dimension du cœur de la fibre 3, (b) spectre d'atténuation de la fibre 3

	Fibre 1	Fibre 2	Fibre 3	% _{cation} théorique C2
% _{cation} Si	55,99	74,06	84,80	53,18
% _{cation} Zn	12,65	4,75	2,97	10,44
% _{cation} Ga	31,37	21,19	9,84	28,20

Tableau 15: Compositions des fibres 1 à 3 mesurées au MEB EDS et comparées à la composition initiale théorique du verre de composition C2

II.3.1.3. Fibres élaborées à partir de la composition C3-75%SiO₂

Comme l'augmentation de la concentration en silice dans la composition initiale semble permettre une amélioration des performances des fibres, nous avons tenté d'étirer la composition C3 contenant 75% SiO₂, 5% Na₂O, 8,5 ZnO, 11,5 Ga₂O₃. On précise que nous avons également tenté de fabriquer un verre contenant 80% de silice (80% SiO₂, 5% Na₂O, 6,4 ZnO, 8,6 Ga₂O₃) sans y parvenir : cette composition se révèle moins stable que les compositions C1 à C3 et des cristaux de cristobalite se forment facilement lors de la synthèse et des recuits. Typiquement, il est impossible de cristalliser la phase ZnGa₂O₄ sans que n'apparaisse la phase cristobalite. C'est pourquoi nous considérons que 75% de silice constitue une concentration initiale limite. Une dizaine de fibrages de la composition C3 ont été réalisés, sans que nous ne parvenions à produire une fibre présentant des propriétés optiques et mécaniques acceptables. En effet, nous avons constaté la présence de nombreuses bulles dans les fibres issues de cette composition. Ceci est potentiellement dû à la viscosité de ce verre plus élevée que celle des verres C1 et C2 à cette température de fibrage. Les bulles contenues dans la fibre constituent des points diffusant la lumière et dissipent une grande partie de la puissance injectée. En conséquence, la lumière injectée dans la fibre subit de nombreuses réflexions et est facilement délocalisée dans la gaine et finalement perdue. Le niveau de perte mesuré pour ces fibres est élevé et est fortement dépendant des conditions d'injection et de la disposition de la fibre à l'instant de la mesure.

La meilleure fibre obtenue, que l'on nommera fibre 4, est présentée en *Figure 25* et *Tableau 16*. Le diamètre de cœur de cette fibre est significativement plus grand que précédemment, nous ne sommes en effet pas parvenus à en réduire la taille. En conséquence, le profil d'indice de réfraction est significativement différent de ceux observés jusqu'à présent. Avec un profil carré semblable à celui d'une fibre à saut d'indice, et une valeur de différence d'indice de réfraction de $6,5 \cdot 10^{-2}$ relativement de proche de la valeur théorique (0,102). La composition de cette fibre se trouve être faiblement enrichie en silicium puisque l'écart entre la concentration en silicium du verre initial et la fibre n'excède pas +4% ce qui est contraire à nos attentes. Il semble qu'il existe une composition initiale optimale, qui permet d'obtenir une fibre la plus riche en silicium. Par ailleurs, l'enrichissement n'évolue pas de manière linéaire avec la concentration initiale en silice. Etant donné la présence de bulles dans la fibre, on considère qu'elle n'est pas viable mécaniquement ni optiquement.

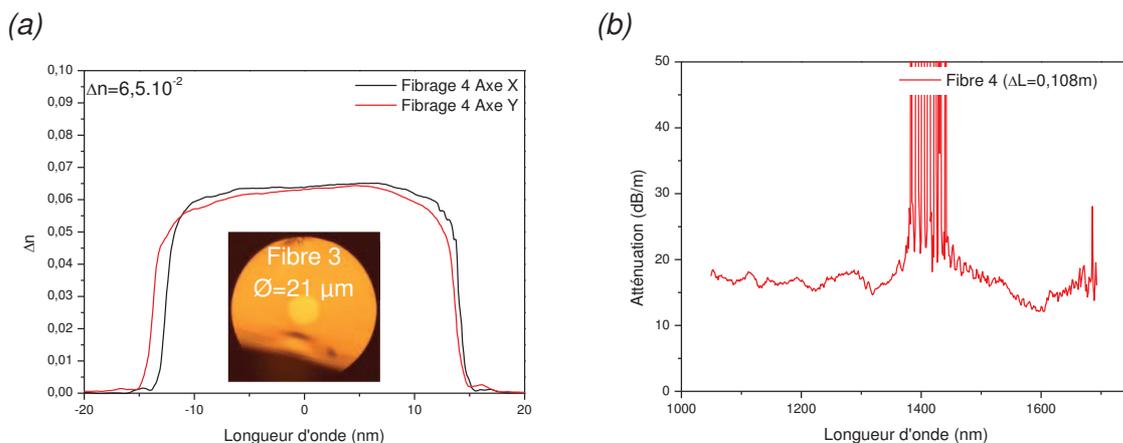


Figure II-25: (a) Profil d'indice de réfraction avec photographie prise au microscope optique (x50) et dimension du cœur de la fibre 4, (b) spectre d'atténuation de la fibre 4

	Fibre 1	Fibre 2	Fibre 3	Fibre 4	% _{ocation} théorique C3
% _{ocation} Si	55,99	74,06	84,80	66,97	64,38
% _{ocation} Zn	12,65	4,75	2,97	7,86	7,31
% _{ocation} Ga	31,37	21,19	9,84	25,16	19,73

Tableau 16: Compositions des fibres 1 à 4 mesurée au MEB EDS comparées à la composition initiale théorique du verre de composition C3

II.3.1.4. Fibres élaborées à partir de la composition C4-70%SiO₂

Suite à ces tentatives pour étirer la composition C3 contenant 75% de silice, il semble que nous ayons atteint une limite haute du fait des propriétés thermomécaniques de ce verre plus riche en silice. Nous avons tout de même tenté d'étirer un verre contenant 70% de silice, point intermédiaire entre la composition C3 difficile à étirer et la composition C2 présentant nos meilleurs résultats jusqu'à présent. Cette dernière composition nommée C4 contient 70% SiO₂, 5% Na₂O, 10,6% ZnO, 14,4% Ga₂O₃. Le verre a été synthétisé dans les mêmes conditions que les verres précédents et caractérisé chimiquement et structuralement (composition et DRX sur poudre). La fibre obtenue à partir de cette composition est nommée fibre 5. Comme cela est montré en *Figure 26*, elle possède un diamètre de cœur de 19 μm et une différence d'indice de réfraction de $6,4 \cdot 10^{-2}$ avec un profil à gradient d'indice. Ici encore, nous ne sommes pas parvenus à fabriquer une fibre dont le diamètre de cœur soit plus petit pour maximiser la diffusion. L'enrichissement résultant dans la fibre 5 n'a pas été mesurée expérimentalement. Cependant, nous avons mesuré le niveau d'atténuation aux alentours de :

- **5 dB/m à 1300 nm,**
- **6 dB/m à 1530 nm.**

Ces valeurs d'atténuations sont nettement meilleures que celles présentées par la fibre 4, mais restent moins bonnes que celles issues de la fibre 3, obtenue à partir de la composition contenant 65% de silice (1,4 dB/m). Nous n'avons pas eu l'opportunité de mesurer la composition de cette fibre au MEB EDS. Cependant, étant donné sa valeur de différence d'indice de réfraction de $6,4 \cdot 10^{-2}$, on peut supposer que la composition est beaucoup moins enrichie que celle du cœur de la fibre 3 qui vaut $3,3 \cdot 10^{-2}$. En se basant sur la mesure de profil d'indice et sur l'équation de Lorenz-Lorentz introduite précédemment, cette fibre contiendrait aux alentours de 76,1% de silicium. Cette approximation est cohérente avec les valeurs expérimentales mesurées sur la fibre 2, qui présente une différence d'indice de réfraction de $6,7 \cdot 10^{-2}$ (soit quasiment égale à celle de la fibre 5), contient 75%_{at} de silicium et présente des pertes optiques de l'ordre de 10 dB/m à 1300 nm. Les pertes de la fibre élaborée à partir de la composition C4 contenant 70% de SiO₂ sont donc vraisemblablement imputables à la composition de la fibre finale, moins riche en silice que la fibre issue de la composition C2.



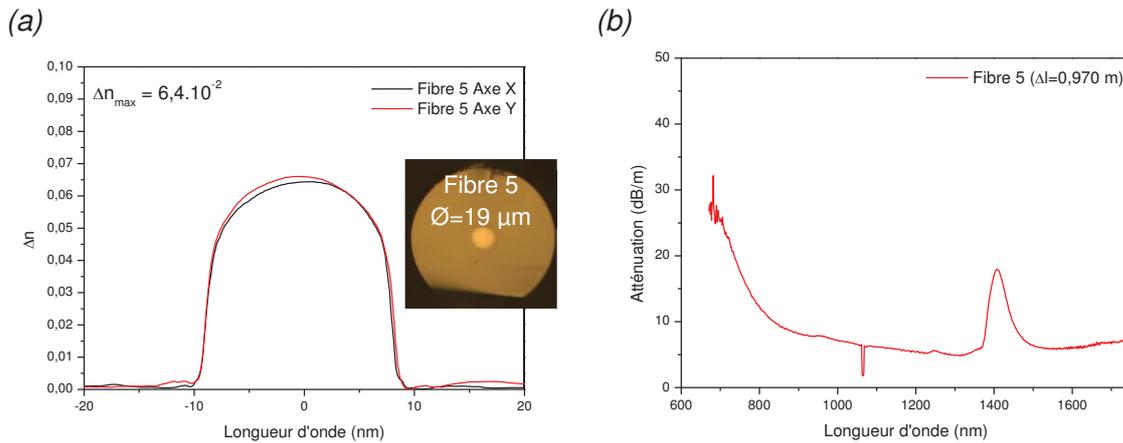


Figure II-26: (a) Profil d'indice de réfraction avec photographie prise au microscope optique (x50) et dimension du cœur de la fibre 5, (b) spectre d'atténuation de la fibre 5

On retrace sur la *Figure 27* l'évolution de la composition des fibres en fonction des différents fibrages. On peut voir qu'il existe une composition initiale optimale, contenant autour de 65% de silice, qui permet de maximiser la quantité de silicium dans la fibre finale. Il apparaît également que la fibre qui contient le plus de silicium est également celle qui présente le niveau de pertes optiques le plus faible.

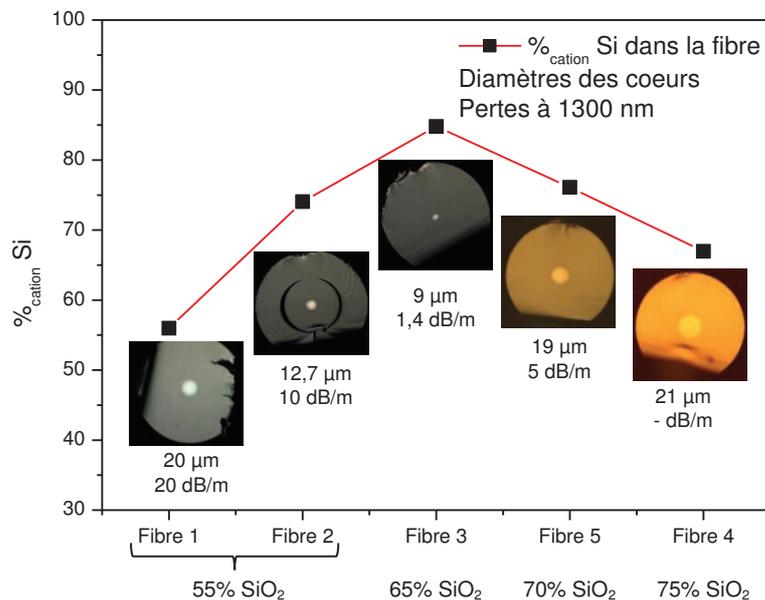


Figure II-27: Pourcentage cationique de silicium dans les cœurs des fibres 1 à 5

Bien que les paramètres de fibrages utilisés soient équivalents d'un fibrage à l'autre, on constate que les dimensions des fibres varient de manière significative en fonction de la composition initiale. Dans le même temps, l'enrichissement en silicium relevé au cœur des fibres par rapport aux compositions initiales C1, C2 et C3 atteint +57%, +60% et +4% respectivement. Cela est cohérent avec les observations montrant que la diffusion du silicium de la gaine vers le cœur de la fibre est d'autant plus importante que le diamètre du cœur est faible.

La fibre la plus riche en silicium est celle qui a été la plus enrichie. C'est-à-dire que, partant de 47%_{cationique} de silicium (55% SiO₂), on arrive à 74%_{cationique} dans la fibre et en partant de 53%_{cationique} de silicium (65%SiO₂), on arrive à près de 86%_{cationique} dans la fibre. Ainsi, la composition initiale C2 permet d'atteindre la composition finale la plus riche en silicium.

II.3.1.5. Corrélation avec l'indice de réfraction et la composition

Cette tendance est confirmée par les mesures de profils d'indice de réfraction des fibres. Ces derniers montrent que la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine est d'autant plus faible que le diamètre du cœur est petit et que la composition est riche en silicium. Les fractions molaires de silice correspondant aux compositions des fibres 2, 3 et 4 sont d'environ 83%_{mol}, 91%_{mol} et 77%_{mol} respectivement. En reportant ces valeurs sur la courbe de Lorenz-Lorentz introduite précédemment, et actualisée en *Figure 28*, on constate là encore un bon accord entre le modèle et les valeurs expérimentales.

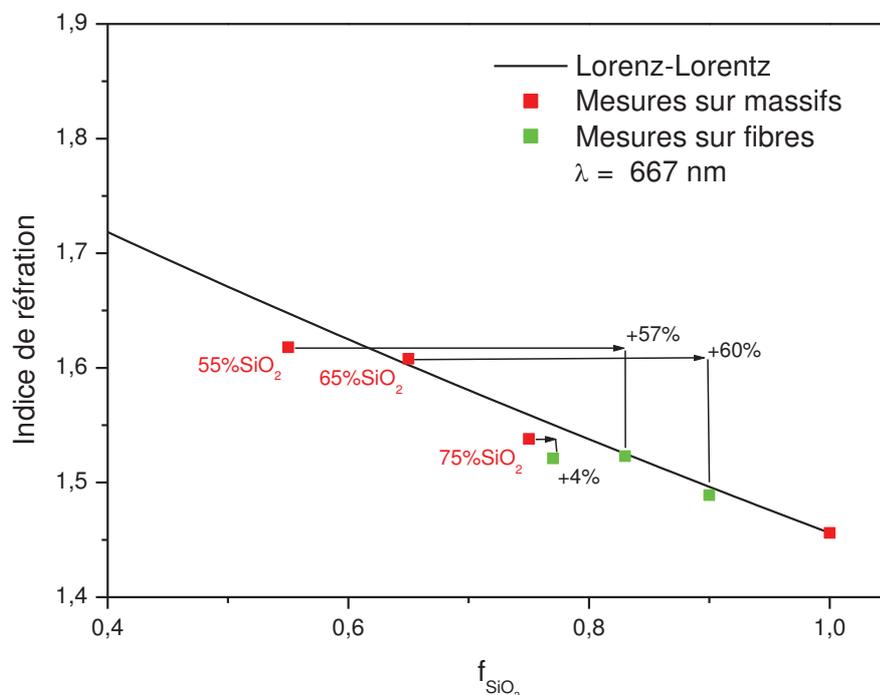


Figure II-28: Evolution de l'indice de réfraction mesuré à 667 nm en fonction de la fraction de SiO₂ dans les fibres 2, 3 et 4

II.3.2. Optimisation des pertes optiques

Afin de sélectionner la meilleure composition dans le cadre de cette étude, nous avons choisi le niveau de pertes optiques comme critère discriminant. La composition initiale idéale serait celle qui permet la fabrication d'une fibre optique les pertes sont les plus faibles. Nous avons donc produit des fibres issues des compositions C1, C2, C3 et C4 dans des conditions permettant de minimiser les pertes. Ces dernières ont été mesurées par la méthode du Cut-Back sur les longueurs $\Delta L = 0,942$ m, 1,15 m, 0,108 m et 0,970 m (longueurs de fibre coupée).

On propose en *Figure 29* les spectres d'atténuation des meilleures fibres que nous ayons obtenues. Les spectres d'atténuation révèlent la présence d'un pic d'absorption intense, centré autour de 1390 nm. Ce pic correspond aux groupements hydroxyles (« -OH ») présents dans le matériau. Il s'agit d'un polluant que nous cherchons à éliminer autant que possible à toutes les étapes de processus de fabrication. On retrouve ensuite un pic à 1064 nm correspondant au résidu de pompe du laser utilisé dans la source super continuum, puis un large pic autour de 800 nm que nous attribuons à la matrice de verre utilisée. L'évolution des pertes optiques dans les fibres issues des compositions C1 à C4 indique clairement la composition initiale la plus intéressante. En effet, l'atténuation optique passe d'environ 1 dB/m dans la fibre 3 (65%SiO₂) à plus de 5 dB/m dans la fibre 5 (70%SiO₂) et 10 dB/m dans la fibre 2 (55%SiO₂). Les pertes augmentent fortement pour les longueurs d'ondes courtes dans les fibres 2 et 5. Ceci peut être dû à la diffusion Rayleigh qui prédomine aux courtes longueurs d'ondes. On n'exclue cependant pas que des traces de polluants métalliques (typiquement du chrome (III) qui présente une bande d'absorption à 625 nm [100]) soient présentes dans ces fibres. De plus, le spectre de la fibre 3 semble indiquer la présence d'un pic centré autour de 800 nm, qui suggère que l'augmentation des pertes dans les fibres 2 et 5 aux courtes longueurs d'ondes seraient dues à de l'absorption plus qu'à de la diffusion Rayleigh.

Le minimum d'atténuation est obtenu pour la fibre 3 avec environ 1 dB/m à 1300 nm. Cette fibre est par ailleurs celle qui contient le plus de silicium à l'issue du fibrage. Cette dernière composition semble donc présenter le meilleur compromis entre la facilité de fibrage, la répétabilité et la performance.

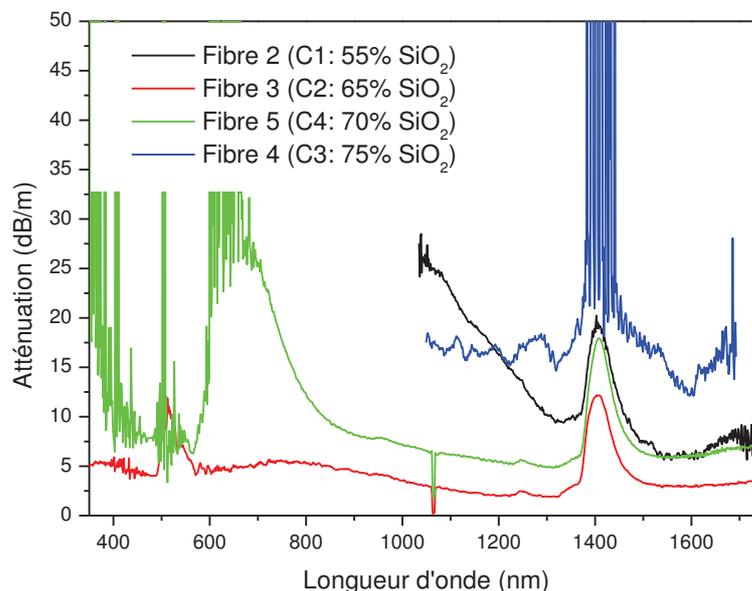


Figure II-29: Spectres d'atténuation des fibres issues des compositions C1 à C4

II.3.3. Nanostructure des fibres vitrocéramiques

Nous avons ensuite observé la fibre 3 au MET afin de s'assurer de la présence d'une nanostructure après fibrage. Pour cela, nous avons utilisé un MET (JEOL ARM200F) sur des échantillons de fibres optiques réduits en poudre afin de rechercher la présence de nano

cristaux. On présente en *Figure 30* des clichés MET réalisés sur un fragment de fibre où l'on peut constater la présence d'une nanostructure et de quelques cristallites de petite taille (vraisemblablement inférieurs à 30 nm). Ce résultat prometteur a motivé la poursuite de nos travaux sur des fibres optiques vitrocéramiques actives, basées sur la composition C2. En effet, ce résultat démontre notre capacité à fabriquer des fibres optiques à cœur vitrocéramique présentant des niveaux de pertes de l'ordre du dB/m. Les exemples de tels travaux sur des fibres optiques non dopées ne sont pas nombreux à notre connaissance. On peut cependant citer les travaux de Samson *et al.* [55] qui présente une fibre vitrocéramique à base de silice contenant des cristallites de $\text{Li}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_5\text{O}_8$ et $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopée par du nickel et présentant un niveau de pertes à 1310 nm après recuit thermique de l'ordre de 15 dB/m.

La fabrication de cette fibre optique présentant un niveau de perte compris entre 1 et 2 dB/m à 1300 nm à partir de la composition de verre précurseur contenant 65% de silice constitue un outil sérieux pour la réalisation de fibres optiques vitrocéramiques actives.

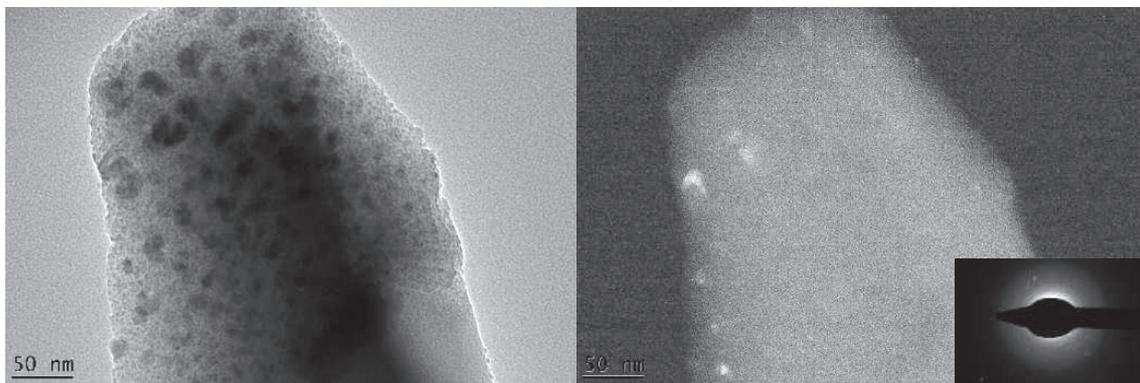


Figure II-30: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés au centre du cœur d'une fibre de composition C2

Comme cela a été montré au cours de l'étude bibliographique faite au début de ce chapitre, les vitrocéramiques basées sur les spinelles $ZnGa_2O_4$ présentent des efficacités quantiques mesurées de l'ordre de 25%. Si cette valeur est très inférieure à celle d'autres vitrocéramiques, notamment celles basées sur des cristaux de $ZnAl_2O_4$ ou de $LiGa_5O_8$, les matériaux finaux ne sont pas pour autant plus intéressants du point de vue de l'utilisation comme milieu amplificateur de lumière [31] et [95]. En effet, les figures de mérites mesurées sont du même ordre de grandeur dans ces trois matériaux. De plus, les vitrocéramiques stabilisant la phase $ZnGa_2O_4$ semblent être plus faciles à mettre en œuvre et leur cristallisation est réputée plus facilement contrôlable [96]. Ceci associé au procédé de mise en œuvre par cristallisation du verre parent développé par le CEMHTI fait de ce matériau un candidat de choix pour la fabrication de fibres optiques vitrocéramiques.

Dans cette optique, nous avons fabriqué des verres parents de vitrocéramiques en prenant soins de limiter au maximum l'incorporation de polluants, que ce soit au contact de l'eau, de l'éthanol ou de billes de broyage. Des essais de synthèse à partir de précurseurs fluorés et sous atmosphère contrôlée ont même été menés, sans que les améliorations soient perceptibles. Cependant, nous avons démontré une capacité à fabriquer les verres parents de vitrocéramiques au sein du laboratoire Xlim, avec les compositions comprenant 55 à 75 % de silice, et des compositions dopées par du chrome (III) et du nickel (II). Ces verres ont fait l'objet de caractérisations structurales, optiques et chimiques afin d'en déterminer l'homogénéité, la pureté et le comportement notamment vis-à-vis de la cristallisation. Si des améliorations du procédé de fabrication des verres parents du point de vue de la pureté des précurseurs est nécessaire, il apparaît que nous sommes capables de fabriquer ces matériaux de manière fiable et répétable. Dans l'avenir, il sera intéressant de procéder à une purification (chloration) des précurseurs, ainsi que de contrôler l'atmosphère tout au long du cycle de fabrication. On espère ainsi éliminer les groupements OH qui génèrent un pic d'absorption large et intense à 1390 nm, et toutes les traces de métaux de transition qui seraient potentiellement présents dans les poudres. A terme, cela doit permettre de réduire les pertes optiques dans les fibres et de passer sous le seuil de 1 dB/m.

Le procédé poudre a déjà démontré sa versatilité. Cependant, dans le cas de la mise en œuvre de nos verres sous la forme de fibres optiques, nous avons rencontré de nombreux problèmes liés à la gestion de l'air contenu dans la fibre optique, conduisant à l'étrépage de fibres entièrement creuses sur plusieurs dizaines de mètres. Un an d'optimisation du procédé et près de 25 fibrages (toutes compositions confondues) ont été nécessaires pour fiabiliser le procédé de fabrication des fibres. Bien que des difficultés d'homogénéité de la composition et des dimensions des fibres au cours d'un fibrage persistent, nous parvenons aujourd'hui à cibler un groupe de propriétés (dimensions, composition du cœur, etc.) et à gérer les fluctuations survenant au cours du fibrage.

Ce travail a abouti à la fabrication de fibres optiques dont les atténuations varient de 1 à 15 dB/m. Les fibres obtenues présentent une nanostructure similaire à celle observée dans les massifs, mais fortement enrichie en silicium. La présence de cette nanostructure associée à la cristallisation d'une partie du cœur nous confirme le succès de la fabrication de fibres vitrocéramiques. L'utilisation du procédé poudre pour la mise en œuvre d'un verre parent de vitrocéramique est une première Française, Européenne et quasiment mondiale. A notre connaissance, seul le groupe de Huang *et al.* a procédé au fibrage par voie poudre d'un mélange de précurseurs conduisant à l'obtention d'une fibre à cœur vitrocéramique. D'autres méthodes présentées par Samson *et al.* [55] et Z. Fang *et al.* [65] [56] [57] [101], basées sur l'étrépage de barreaux de verres ont également permis la fabrication de fibres vitrocéramiques.



Cependant, ces méthodes n'ont jamais été utilisées pour étirer un verre stabilisant la phase ZnGa_2O_4 . De fait, la fabrication d'un barreau à partir des compositions présentées ici semble difficile à cause de la viscosité élevée des verres, de leur facilité à cristalliser pendant la trempe et de leur fragilité qui les rendent sensibles aux contraintes thermiques lors du refroidissement.

Enfin, cette étude a mis en évidence le phénomène de diffusion du silicium de la gaine vers le cœur au cours du fibrage. L'exploitation de ce phénomène a permis l'élaboration de fibres dont les compositions de cœur sont inaccessibles sous forme massive, du fait de la cristallisation simultanée de la cristobalite et de la phase ZnGa_2O_4 . L'optimisation de cette diffusion a permis l'élaboration d'une fibre contenant près de 90%_{mol} de SiO_2 à partir d'un verre qui en contient initialement 65%_{mol}. Cette méthode a conduit à l'abaissement des pertes optiques jusqu'aux alentours de 1 dB/m à 1300 nm à partir d'un verre contenant 65% de SiO_2 .

Pour la suite, nous souhaitons poursuivre l'étude en étirant les verres de compositions C2 (verre donnant les fibres avec le moins de pertes optiques) dopés par du chrome et du nickel. La fabrication de fibres actives et optiquement efficaces démontrera l'intérêt de notre travail, de la matrice utilisée et du procédé poudre. L'utilisation de ces métaux de transitions comme dopant apportera des propriétés rarement atteintes dans des fibres optiques du fait de leur faible efficacité dans les milieux amorphes. Cette étude fera l'objet du Chapitre 3, qui traitera de la fabrication et de la caractérisation des fibres optiques vitrocéramiques actives.





Chapitre III.

Fibres optiques vitrocéramiques actives



Dans le chapitre précédent, nous avons démontré la faisabilité de fibres à cœur vitrocéramiques par le procédé poudre, et à partir des matériaux développés par le CEMHTI et synthétisés à Xlim. Les fibres obtenues présentent une nano structuration et des cristallites de $ZnGa_2O_4$ compatibles avec les objectifs de dopage par des ions luminescents que nous avons fixés.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les protocoles et savoirs faire développés dans le chapitre précédent, afin de produire des fibres dopées par de l'oxyde de chrome ou de nickel. L'ajout d'un dopant doit permettre de conférer à ces fibres une activité optique caractérisée par une luminescence autour de 700 nm pour le dopage par du chrome, et 1300 nm pour celles dopées par du nickel. Nous avons commencé cette étude en suivant l'évolution des propriétés optiques des verres précurseurs avant, pendant et après recuit thermique. Le développement d'une méthode originale a également permis de suivre l'évolution de l'environnement du nickel dans une fibre dopée au cours d'un recuit thermique. Comme nous le verrons, ce travail a permis de définir une gamme de températures de recuit de cristallisation permettant l'incorporation des ions de dopants dans les cristallites.

Une campagne d'optimisation du protocole de recuit est ensuite proposée. Ce travail, qui doit permettre d'obtenir des fibres aux propriétés optiques améliorées, est présenté en seconde partie de ce chapitre.

Enfin, les meilleures fibres obtenues sont comparées à l'état de l'art des fibres vitrocéramiques à base de silice et à d'autres solutions commerciales avec lesquelles elles seraient en concurrence. Nous verrons que ces fibres présentent un fort potentiel pour les domaines des sources optiques et des amplificateurs. C'est pourquoi on proposera, en fin de ce chapitre, différentes pistes d'améliorations et de développements, débouchant à relativement courts termes sur des preuves de concept et des applications originales.



III.1. Fibres optiques actives

L'ajout de dopant dans le cœur des fibres optiques leur confère une activité optique caractérisée par de la luminescence lorsqu'elles sont pompées optiquement. Dans ce travail, nous proposons d'utiliser des métaux de transitions comme le chrome et le nickel comme dopant. Cela est particulièrement intéressant dans la mesure où les propriétés de luminescence de ces éléments ne sont pas exploitées dans les fibres optiques amorphes du fait de leur efficacité quantique très faible lorsqu'ils sont placés dans un environnement désordonné. L'utilisation de vitrocéramiques à base de $ZnGa_2O_4$ permet de conférer un environnement cristallographique propice à la luminescence de ces ions, tout en conservant un niveau de transparence et une capacité de mise en œuvre compatible avec les applications. Nous commencerons ce chapitre en étudiant l'influence des recuits thermiques de cristallisation sur les propriétés optiques des vitrocéramiques massives et fibrées.

III.1.1. Mise en évidence du changement d'environnement

III.1.1.1. Etude sur les verres parents

Afin de mettre en évidence le changement d'environnement des ions luminescents lors du recuit thermique de cristallisation du verre parent, on propose dans un premier temps de s'intéresser aux matériaux massifs. Des échantillons ont été polis sur deux faces parallèles à 0,9 mm d'épaisseur et leurs spectres de transmission respectifs ont été mesurés avant et après un recuit thermique d'une minute à 900°C, de manière analogue à ce qui a été fait dans les travaux de S. Chenu [9]. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un banc de transmission conçu à Xlim par M. Kudinova au cours de ses travaux de thèse, et dont une photographie est présentée en *Figure 1*. Le banc est composé d'une source halogène type Mikropack HL-2000-FHSA, dont le faisceau est amené par une fibre Ocean Optics QP600 – 2 – Vis – NIR et focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope Newport LI x10. Le signal transmis est collimaté à l'aide d'une lentille de focal 50 mm et collecté à l'aide d'un objectif de microscope Newport Llx20 permettant l'injection dans une fibre optique multimode Thorlabs FG200UEA de 200 µm de diamètre intérieur, connectée à un analyseur de spectre optique OSA ANDO AQ-6315E. Les paramètres d'acquisition ont été réglés sur une résolution de 2 nm sur une fenêtre comprise entre 350 et 1050 nm. Ainsi, on présente en *Figure 2a* une photographie d'échantillons de verres dopés par 0,05% d'oxyde de chrome (III) et en *Figure 2b* par 0,1% d'oxyde de nickel (II). Les colorations des verres dopés par du chrome et du nickel sont verte et ambre respectivement.

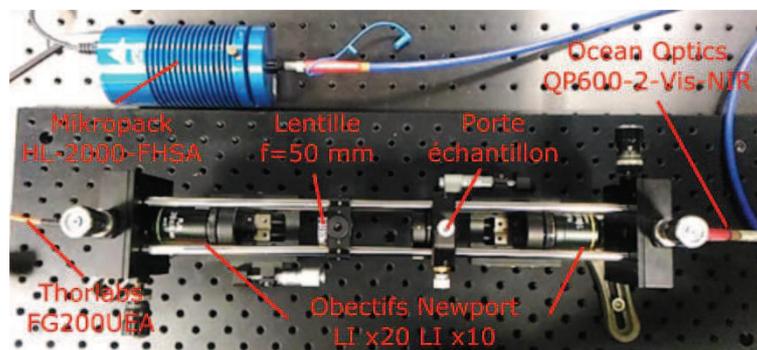


Figure III-1: Photographie du banc de transmission



Verre dopé par du chrome :

On retrouve sur le spectre d'absorption du verre (noté V) les bandes situées autour de 630 nm et 450 nm, qui peuvent être attribuées respectivement aux transitions 4A_2 vers 4T_2 du chrome III, ainsi qu'à la transition 3A_2 vers 3T_1 du chrome IV en coordination tétraédrique [102]. D'après Ma, il est d'ailleurs possible d'attribuer la couleur verte de ce verre à ces deux bandes d'absorption qui couvrent tout le domaine du visible à l'exception des longueurs d'ondes correspondant à la couleur verte. En première observation, on constate que l'échantillon recuit a subi un changement de couleur important, passant du vert au brun. Ce changement de couleur est également perceptible sur le spectre de transmission avec la disparition des bandes d'absorption caractéristiques du verre et l'apparition de bandes autour de 405 et 554 nm.

Verre dopé par du nickel :

Dans le verre dopé par du nickel, on retrouve les pics à 430 nm et 880 nm, attribuables aux transitions $^3E_{1g}({}^3F)$ vers $^3A_{2g}({}^3P)$ et $^3E_{1g}({}^3F)$ vers $^3A_{2g}({}^3F)$ [27]. Ici encore, la couleur ambre du verre est cohérente avec la bande d'absorption à 440 nm qui couvre les longueurs d'ondes bleues et pour partie vertes. Après le recuit thermique, la vitrocéramique obtenue est passée de la couleur ambre à bleu. La disparition des bandes d'absorptions observées dans le verre et l'apparition de bandes autour de 380, 630 et environ 1040 nm dans la vitrocéramique est cohérente avec ce changement de couleur.

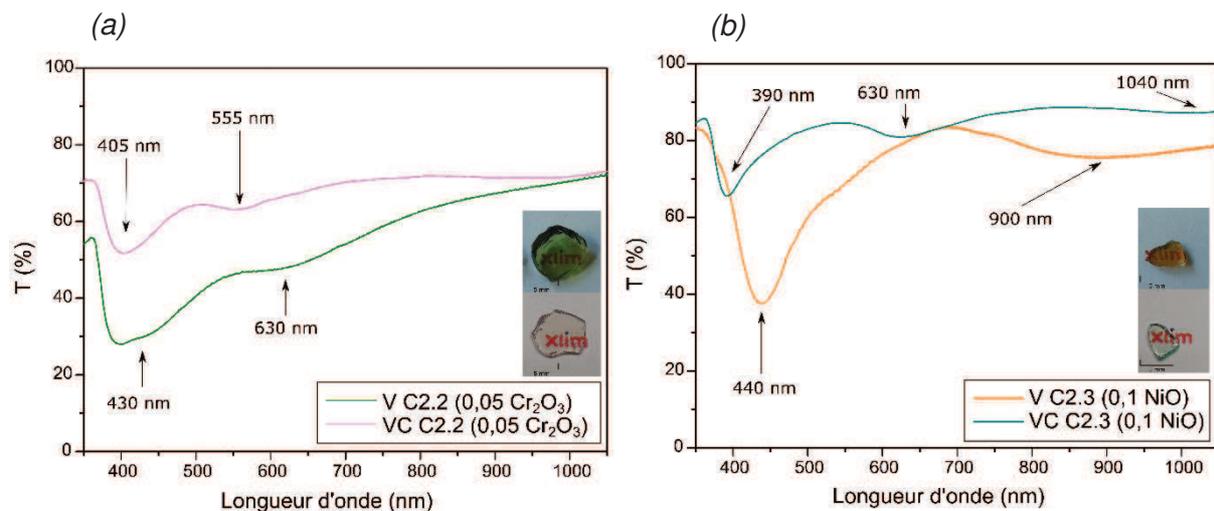


Figure III-2: Transmission optique sur massifs dopés (a) par du chrome et (b) par du nickel, où V et VC désignent respectivement les verres et les vitrocéramiques

On donne dans le *Tableau 17* les transitions et longueurs d'ondes correspondantes aux transitions identifiées dans la littérature et mesurées sur nos matériaux.

On constate que les deux fibres dopées, issues des compositions C2.2 et C2.3, présentent des dimensions extérieures identiques et des diamètres de cœur de 10 à 16 μm . Cet écart de dimensions s'accompagne de compositions finales très différentes, et par conséquent de différences d'indices de réfraction et de niveaux d'atténuation optiques importantes. Etant donné que ces fibres sont fortement multimodes, les pertes optiques données en *Figure 3* ont été mesurées sur le mode fondamental et sur des longueurs de fibre aussi grandes que possible. Ceci implique que, dans le cas de la fibre dopée par du nickel, la valeur indiquée est obtenue sur une longueur de fibre de l'ordre de 5 centimètres et est donc purement indicative. Il apparaît que les pertes optiques sont beaucoup plus élevées dans la fibre moins riche en silicium, ce qui est cohérent avec les observations faites dans le chapitre précédent. En comparant la fibre de composition C2.1 non dopée avec la fibre de composition C2.2 dopée par du chrome, on constate que les compositions et les dimensions sont comparables, ce qui permet de mettre en évidence l'impact du dopage par du nickel sur les pertes optiques. On constate en *Figure 3* que celles-ci passent de 1 dB/m à 25 dB/m à 1300 nm et ceci est récapitulé dans le *Tableau 18*.

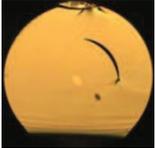
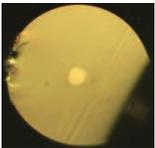
	Photo Dimensions cœur/gaine (μm)	Δn max	Pertes optiques (1300 nm)	Composition (%cations)			
				Cation	%Moyen	Ecart type	%initial
C2.2 (Cr ₂ O ₃)  10/130		0,035	25 dB/m	Si	89,23	0,44	57,98
				Zn	1,47	0,04	11,60
				Ga	9,27	0,44	33,98
C2.3 (NiO)  16/130		0,070	< 150 dB/m	Si	63,44	2,25	57,98
				Zn	12,25	1,00	11,60
				Ga	23,74	1,47	33,98

Tableau 18: Propriétés des premières fibres optiques issues des compositions : C2.2, dopée par du chrome, et C2.3 dopée par du nickel

Ces fibres ont été recuites thermiquement et leurs propriétés optiques ont été évaluées. Cette procédure de recuit et ses effets sont décrits dans le paragraphe suivant.

III.1.1.3. Etude des fibres optiques dopées

Les verres parents initiaux et les matériaux contenus dans le cœur des fibres optiques possèdent des compositions très différentes. Ceci sous-entend que, s'il est possible d'observer l'incorporation des ions de dopants dans les cristallites des matériaux massifs, cela n'a pas encore été vérifié dans les matériaux après fibrage. Nous avons donc proposé de recuire un échantillon de fibre dopée et de suivre *in-situ* l'évolution de ses propriétés en transmission optique au cours d'un recuit thermique. Pour cela, nous avons sélectionné un échantillon de fibre dopée par de l'oxyde de nickel d'une dizaine de centimètres de long. Cette fibre a été débarrassée de son revêtement polymère par immersion dans de l'acétone et a été soudée à des fibres optiques standard type SMF-28, également partiellement dénudées de sorte que le revêtement polymère ne soit pas exposé aux températures élevées du recuit. L'une des extrémités est connectée à une source super continuum, la seconde à un analyseur de spectre optique (OSA). L'échantillon est placé dans un tube de silice et inséré au centre

d'un four tubulaire Carbolite Gero EHA équipé de bouchons percés à chaque extrémité, et disposant d'une zone de température constante de 35 cm de long. Le schéma du montage est présenté en *Figure 4*.

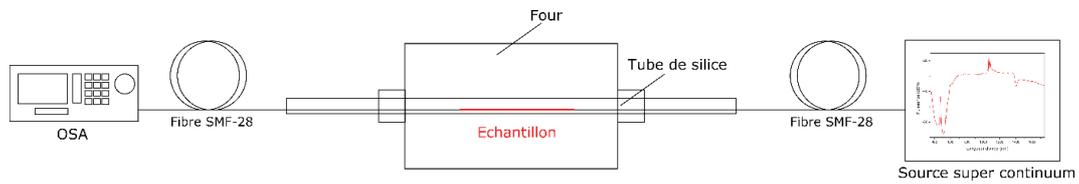


Figure III-4: Schéma du banc de mesure de transmission *in situ*

Le four a été programmé pour effectuer une montée en température par paliers de 100°C entre 200°C et 900°C à environ 5°C/min. Des spectres de transmission ont été acquis à chaque palier et sont donnés en *Figure 5*.

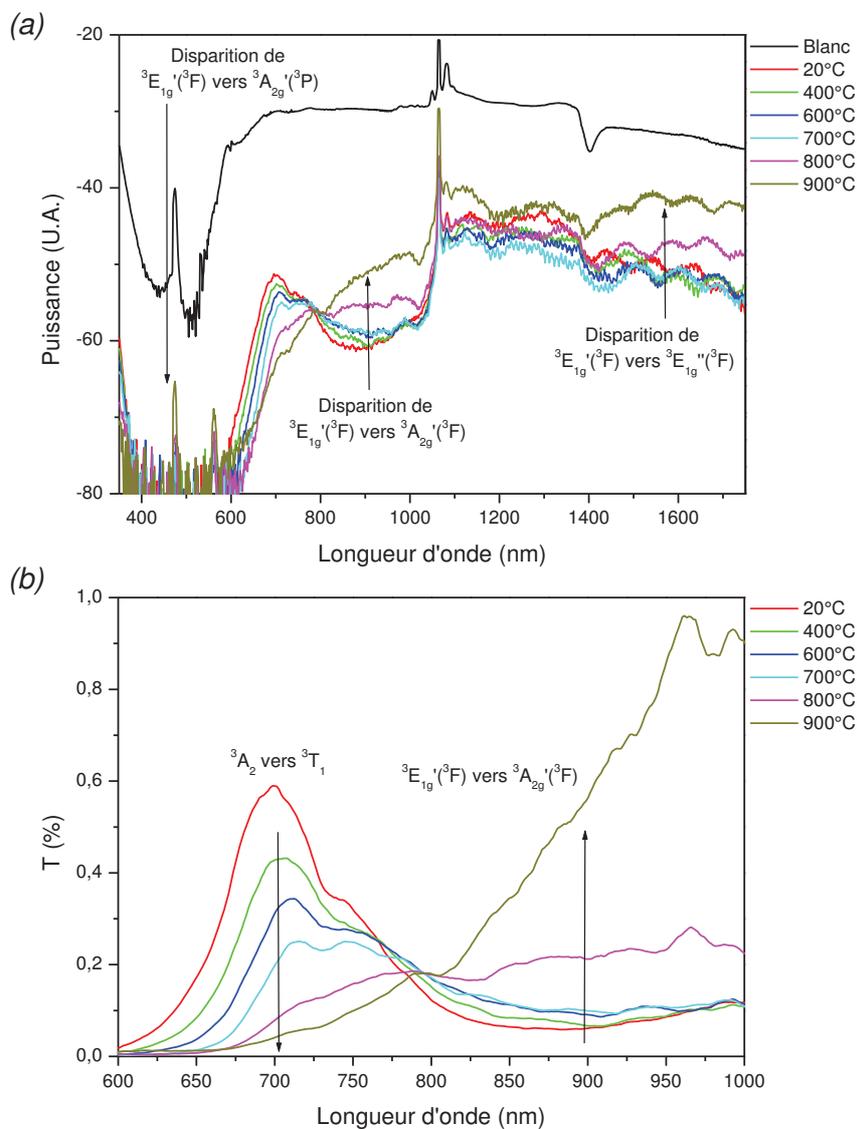


Figure III-5: (a) Transmission optique et (b) spectres de transmittance lors de la montée en température

Une fois à 900°C, le four entame la seconde partie du traitement thermique en effectuant un palier de 90 minutes avant de refroidir naturellement jusqu'à 20°C. Une fois l'échantillon et le four refroidi nous avons enregistré un nouveau spectre de transmission portant le nom « 20°C – 90 min ». Un second cycle de 90 minutes à 900°C est alors effectué (pour un total de 180 minutes à 900°C) à l'issue duquel le four est refroidi naturellement et un nouveau spectre « 20°C – 180 min » est enregistré. Les spectres obtenus au cours de ce palier sont donnés en *Figure 6*.

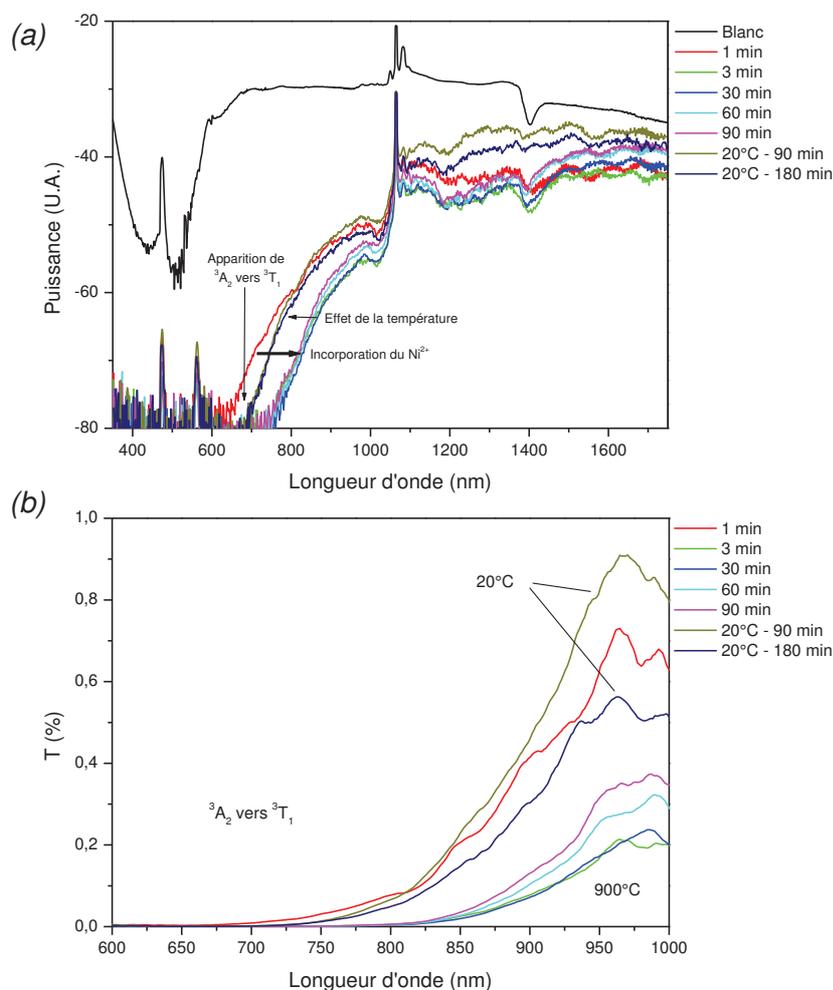


Figure III-6: (a) Transmission optique et (b) spectres de transmittance lors des paliers en température et à 20°C à l'issue du cycle thermique

On remarque en premier lieu sur le spectre obtenu à température ambiante, la présence d'un pic d'absorption autour de 900 nm qui peut correspondre à la bande d'absorption $^3E_{1g}(\beta F)$ vers $^3A_{2g}(\beta F)$ du nickel II en coordinence 5 [103] identifiée à 890 nm dans le verre massif. On sait que cette bande d'absorption disparaît lors de la cristallisation du verre au profit de l'apparition de deux bandes autour de 630 et 1040 nm d'après nos données collectées sur les massifs. Son suivi peut donc nous renseigner sur l'incorporation des dopants dans les cristallites. Ceci est d'autant plus aisé que la source, notée « Blanc » sur les graphiques, présente une puissance relativement constante entre 600 et 1000 nm. Les spectres de transmittance (rapport des puissances I/I_0 , en mW) sur la gamme de longueurs d'onde 600 – 1000 nm sont reportés en *Figure 5b*. On peut constater qu'au cours de la montée en température, les

spectres de transmission n'évoluent quasiment pas entre 20°C et 600°C. A partir de 700°C, la bande d'absorption à 900 nm disparaît. Dans le même temps, on observe que la transmission est légèrement meilleure entre 350 et 600 nm (ceci est visible sur les pics à 470 et 560 nm) et autour de 1600 nm. Ces éléments laissent penser que les bandes caractéristiques du nickel II en coordinence 5 autour de 450, 890 et 1750 nm disparaissent à partir de 700°C dans la fibre. Dans le même temps, on constate l'apparition d'une bande d'absorption autour de 700 nm pouvant correspondre à la transition 3A_2 vers 3T_1 caractéristique du nickel II en coordinence octaédrique.

Lors de la seconde phase du traitement thermique, nous avons constaté l'apparition d'une bande d'absorption autour de 700 nm pouvant correspondre à la transition 3A_2 vers 3T_1 du nickel II. De même, il semble qu'un pic à 1180 nm pouvant correspondre à la transition 3A_2 vers 3T_2 du nickel se forme (attendue à 1040 nm d'après les mesures sur massifs). Il est cependant difficile de conclure de manière catégorique sur ce dernier point en raison de la configuration optique et du bruit de la mesure. On présente en *Figure 6* l'évolution de la transmittance sur la gamme de longueurs d'ondes 600 – 1000 nm afin de suivre l'évolution de la bande d'absorption 3A_2 vers 3T_1 . Sur les spectres acquis à 20°C après un recuit de 90 et 180 minutes à 900°C, on constate un fort décalage et/ou réduction de la largeur de la bande d'absorption attribué à la transition 3A_2 vers 3T_1 (700 nm) vers les courtes longueurs d'ondes (il reste difficile de conclure ici car une partie de la bande n'est pas visible sur le spectre du fait du niveau de puissance faible de la source en dessous de 600 nm). Ceci est compréhensible dans la mesure où il s'agit d'une transition dont l'énergie dépend, d'après les diagrammes de Tanabe-Sugano, fortement de la température. On note par ailleurs que le pic attribué à la transition 3A_2 vers 3T_2 à 1180 nm ne présente pas de décalage entre 900°C et 20°C, ce qui pose un doute sur son attribution et son origine.

Le *Tableau 19* regroupe les bandes d'absorption observées dans les verres et vitrocéramiques dopées par du nickel sous forme de massifs et dans la fibre optique que nous avons fabriquée.

		Verre		Vitrocéramique		
NiO	${}^3E_{1g}({}^3F)$ vers ${}^3A_{2g}({}^3P)$	430 nm	-	${}^3A_{2g}({}^3F)$ vers ${}^3T_{1g}({}^3P)$	380 nm	-
	${}^3E_{1g}({}^3F)$ vers ${}^3A_{2g}({}^3F)$	880 nm	900 nm	${}^3A_{2g}({}^3F)$ vers ${}^3T_{1g}({}^3F)$	630 nm	700
	${}^3E_{1g}({}^3F)$ vers ${}^3E_{1g}({}^3F)$	1750 nm	-	${}^3A_{2g}({}^3F)$ vers ${}^3T_{2g}({}^3F)$	1085 nm	≈1180
	[27]		Ce travail	[27]		Ce travail

Tableau 19: Bandes d'absorption observées sur les fibres dopées par du nickel avant, pendant et après un recuit thermique

A l'issue des recuits, le spectre de transmission de l'échantillon évolue de manière significative. On peut supposer que ce recuit permet l'incorporation du nickel dans les cristallites, ce qui affecte l'intensité de ses bandes d'absorption caractéristiques. Avec cette méthode, il est difficile de distinguer les pertes dues à une évolution des bandes d'absorption du matériau des pertes dues à la diffusion Rayleigh de la lumière. Ainsi, il est difficile de mettre en évidence l'évolution de la taille de la nanostructure par la mesure de la puissance transmise au cours de ce recuit. Par ailleurs, cette étude reste qualitative car plusieurs éléments affectent fortement la mesure, parmi lesquels on peut citer :

- La source super continuum qui est basée sur les effets non-linéaires dans une fibre PCF pompée par un laser pulsé à 1064 nm. Il existe de forts écarts de puissance en fonction de la longueur d'onde (notamment en dessous de 600 nm), et la source est instable temporellement avec des puissances crêtes élevées qui peuvent fausser les mesures.
- L'instabilité temporelle de l'alignement de la source et de la fibre SMF d'injection (alignement par un système de micro positionnement).
- Le recouvrement entre le champ issu de la fibre d'injection et l'échantillon non maîtrisé
- Le recouvrement entre le champ issu de l'échantillon et la fibre de collection non maîtrisé.
- La relaxation des contraintes thermomécaniques accumulées lors du fibrage et de la soudure au cours du recuit peuvent affecter la géométrie de l'épissure entre l'échantillon et les fibres d'injection et de collection.
- Le bruit de mesure lié au dispositif de mesure (niveau de puissance faible de la source aux courtes longueurs d'ondes, battement aux grandes longueurs d'ondes).

On conclut cependant que cette méthode permet de mettre en évidence le changement d'environnement du nickel dans la fibre optique à partir de 700°C. A 900°C, la bande d'absorption correspondant à la transition 3A_2 vers 3T_1 semble apparaître rapidement après 3 minutes de recuit. L'apparition de cette bande caractéristique du nickel II en environnement octaédrique et la disparition des bandes propres au nickel en coordinance 5 confirme les deux points suivants :

- Les fibres obtenues après fibrage contiennent potentiellement des cristallites (comme cela a été montré par les mesures MET sur les fibres non dopées), cependant les spectres de transmission montrent que le nickel est toujours majoritairement dans un environnement désordonné. On peut supposer qu'à l'issue du fibrage, soit le nombre et la qualité des cristaux n'est pas suffisante pour pourvoir un environnement octaédrique au nickel, soit le nickel n'a pas eu le temps de migrer dans les cristaux lors de la trempe subie par la fibre au cours de sa fabrication.
- Un recuit thermique permet de faire passer le nickel d'un environnement de coordinance 5 à un environnement octaédrique à partir de 700°C environ. A 900°C, l'apparition rapide de la bande d'absorption correspondant à la transition 3A_2 vers 3T_1 témoigne de la vitesse de ce processus à haute température, sans pour autant altérer complètement la transparence. Ainsi la gamme de recuits thermiques s'étend potentiellement de 700°C à plus de 900°C.
- Il est possible de pomper optiquement ces fibres entre 900 et 1000 nm pour exciter la transition 3A_2 vers 3T_2 à l'origine de l'émission que nous recherchons.

Ces résultats constituent en eux-mêmes une avancée de taille puisque nous avons démontré la fabrication de fibres optiques à partir des compositions de verres développées au CEMHTI et *via* le procédé poudre. Ces fibres contiennent potentiellement des cristaux, mais les mesures de transmission semblent montrer que le nickel se trouve dans un environnement désordonné à l'issue du fibrage. Le recuit thermique de cristallisation mis en place dans ce premier paragraphe et le suivi des propriétés de transmission dans les fibres ont permis de suivre l'évolution de l'environnement du nickel sous l'effet de la température. Les fibres recuites présentent les propriétés optiques en transmission attendues pour les



vitrocéramiques dopées par du nickel. Le succès du protocole de recuit thermique confirme notre capacité à produire des fibres optiques à cœur vitrocéramique, où les ions de nickel bénéficient d'un environnement propice à la luminescence. Dans le paragraphe suivant, nous nous sommes attachés à vérifier que les fibres obtenues sont effectivement actives optiquement.

III.1.2. Pompage optique

Suite à cette démonstration du changement d'environnement subi par les ions de nickel lors d'un recuit thermique, nous avons souhaité vérifier que les fibres dopées recuites sont effectivement actives. Pour cela, nous avons sélectionné des échantillons de fibres issues des compositions C2.2 (dopage 0,05% Cr_2O_3) et C2.3 (dopage 0,1% NiO) d'une longueur d'environ quinze centimètres identique à celle utilisée par Z. Fang [56] [52], que nous avons dénudés et recuits thermiquement dans un four tubulaire. Les fibres ont ensuite été pompées optiquement sur deux bancs optiques adéquats.

III.1.2.1. Fibres vitrocéramiques dopées par des ions chrome (III)

Nous avons utilisé un laser Spectra-Physics Millennia Xs centré à 532 nm comme laser de pompe. Ce dernier est injecté dans les fibres échantillons en espace libre à l'aide du montage dont un schéma est donné en *Figure 7*. Les spectres d'émission sont collectés à l'aide d'une fibre optique multimode 50/125 μm et enregistrés sur un analyseur de spectre optique OSA ANDO AQ6315E avec une résolution de 5 nm. Une première fibre non recuite a été pompée jusqu'à 10 watts, qui est en fait la puissance nominale du laser. Cette puissance est très supérieure à la puissance de saturation de nos échantillons, mais nous l'avons utilisée comme base de comparaison pour tous les essais sur les fibres dopées par du chrome. En conséquence, elle n'est pas en rapport avec l'efficacité des fibres fabriquées.

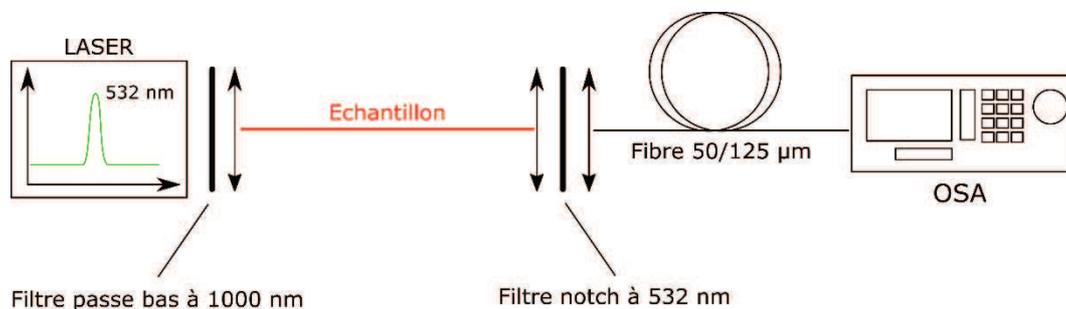


Figure III-7: Schéma du montage utilisé pour pomper les fibres vitrocéramiques dopées par du chrome (III)

Les spectres d'émission ont été mesurés entre 600 et 1400 nm et sont donnés en *Figure 8*. Pour la fibre non recuite, on remarque l'apparition d'un large pic centré autour de 1050 nm que l'on pense être attribuable à la fluorescence de défauts présents dans la matrice vitreuse [104]. Les fibres suivantes, recuites à 900°C entre 10 minutes et 2 heures, sont pompées dans les mêmes conditions. On observe la disparition de cette bande d'émission autour de 1050 nm et l'apparition d'une bande d'émission centrée autour de 710 nm d'amplitude plus importante. Cette bande d'émission est composée de deux pics à 696 nm et 715 nm, ainsi que d'un épaulement autour de 835 nm. Les pics fins sont vraisemblablement attribuables à la transition 2E vers 4A_2 pour des ions chrome III situés sur des sites octaédriques idéaux (696 nm) et distordus (715 nm). L'épaulement serait quant à lui cohérent avec la bande, plus large, correspondant à la transition 4T_2 vers 4A_2 [9] [25]. La forme du spectre d'émission et les

longueurs d'ondes associées sont très différentes de celles établies dans les rapports de S. Chenu *et al.* et D. Chen *et al.*. Par ailleurs, la modulation des paramètres de recuits influence fortement la forme du spectre d'émission et l'intensité relative de ces deux transitions. Il apparaît que les raies fines, caractéristiques de la transition 2E vers 4A_2 ainsi que la large bande d'émission caractéristique de la transition 4T_2 vers 4A_2 apparaissent toujours aux mêmes longueurs d'onde, quel que soit le recuit utilisé. Ceci suggère que le type de recuit n'influence que peu les paramètres de champs cristallins et l'environnement du chrome (III). En revanche, l'efficacité quantique de ces deux transitions est largement influencée par le recuit. Ceci est sans doute le fait de l'élimination des défauts présents dans le matériau avant recuit et responsables de la fluorescence à 1050 nm. A titre d'exemple, cette bande d'émission a totalement disparu dans l'échantillon recuit 120 min à 900°C.

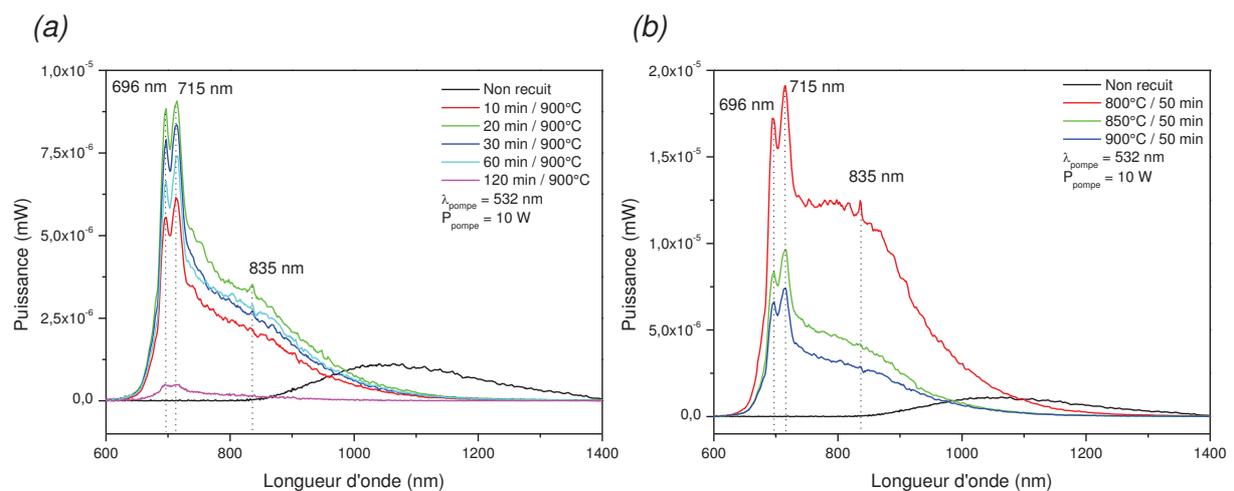


Figure III-8: Spectres d'émissions de fibres issues des compositions C2.2 (dopage Cr₂O₃). (a) Influence du temps de recuit à 900°C, (b) Influence de la température de recuit pour un recuit de 50 minutes

On constate par ailleurs sur la *Figure 8a* que la durée du recuit influence la puissance émise par la fibre. Celle-ci augmente avec la durée du recuit, jusqu'à un maximum, autour de 20 minutes à 900°C, avant de décroître. Cette évolution est vraisemblablement liée à l'évolution de la nano structure au cours du recuit. Il est intéressant de constater que l'intensité relative des pics à 696 nm et 715 nm évolue en fonction de la durée du recuit, où l'on rappelle que le pic à 696 nm est émis par les ions chromes positionnés dans des sites octaédriques de géométrie idéale et le pic à 715 nm aux sites octaédriques distordus.

Comme le montre la *Figure 8b*, la température du recuit influence quant à elle la forme du spectre et l'efficacité relative des transitions 2E vers 4A_2 et 4T_2 vers 4A_2 . On constate que la réduction de la température du recuit permet d'améliorer globalement la puissance émise. Dans le même temps, le rapport d'intensité entre le pic correspondant à la transition 4T_2 vers 4A_2 par rapport à la transition 2E vers 4A_2 passe de 1,53 à 2,56 (en considérant la hauteur de ces deux pics). Cela suggère qu'une température de recuit plus faible permettrait de favoriser les désexcitations à partir du niveau 2E , et donc la transition interdite de spin 2E vers 4A_2 .

Des mesures plus précises de photoluminescence permettront dans l'avenir de compléter cette étude sur l'attribution des bandes d'émission et les mécanismes associés à la fluorescence de ces fibres.

A notre connaissance, la luminescence du chrome dans des fibres optiques vitrocéramiques n'a été rapportée que trois fois dans la littérature par N. Samson [54], Y-C. Huang [65] et Z. Fang [52]. Dans les deux premiers exemples, le chrome est présent dans les fibres à l'état d'oxydation +IV, et les fibres présentent des bandes d'émissions centrées autour de 1100 nm. Seul le travail de Z. Fang concerne des fibres optiques vitrocéramiques contenant des cristallites de $ZnAl_2O_4$ dopées par du chrome à l'état +III. Le spectre d'émission centré autour de 700 nm obtenu est très similaire à celui observé sur massifs [9]. Notre résultat est par conséquent la première démonstration d'une fibre optique à cœur vitrocéramique contenant des cristaux de $ZnGa_2O_4$ dopés par des ions chrome (III) optiquement active.

III.1.2.2. Fibres vitrocéramiques dopées par des ions de nickel (II)

Nous avons pompé la fibre dopée par du nickel à l'aide d'une diode 3SP centrée à 980 nm, injectée en configuration « butt coupling ». Les spectres d'émission sont collectés à l'aide d'une fibre optique multimode 50/125 μm et enregistrés sur un analyseur de spectre optique OSA ANDO AQ6315E avec une résolution de 5 nm. Le schéma du montage est donné en *Figure 9*. Comme précédemment, nous avons pompé des fibres non recuites et recuites, à 500 mW environ, et mesuré les spectres de transmission entre 1000 et 1750 nm.

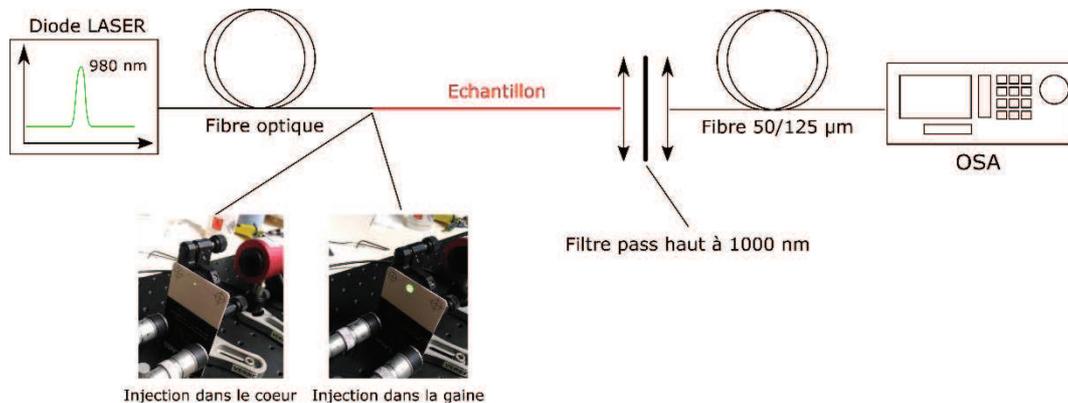


Figure III-9: Schéma du montage utilisé pour pomper les fibres vitrocéramiques dopées par du nickel

Les spectres d'émissions correspondants sont donnés en *Figure 10*. Contrairement à ce qui a été observé dans les fibres dopées par du chrome, on n'observe aucune fluorescence entre 350 et 1750 nm dans la fibre non recuite. Ceci peut s'expliquer par le niveau de puissance plus faible et la longueur d'onde de pompe plus grande utilisés ici. Une fibre recuite à 900°C pendant 20 min présente quant à elle une bande d'émission centrée autour de 1350 nm et large de 245 nm. Cette bande d'émission est attribuée à la transition 3T_2 vers 3A_2 caractéristique du nickel II dans un site octaédrique. On note la présence d'un épaulement attribué à l'absorption des groupements -OH autour de 1400 nm, qui tend à absorber le signal émis par les ions de nickel. Ce spectre d'émission est cohérent avec les résultats obtenus sur des vitrocéramiques dopées par du nickel présentés notamment par T. Suzuki *et al.* [95], N. V. Golubev *et al.* [94], Z. Gao *et al.* [96] ou J. Zheng *et al.* [27].

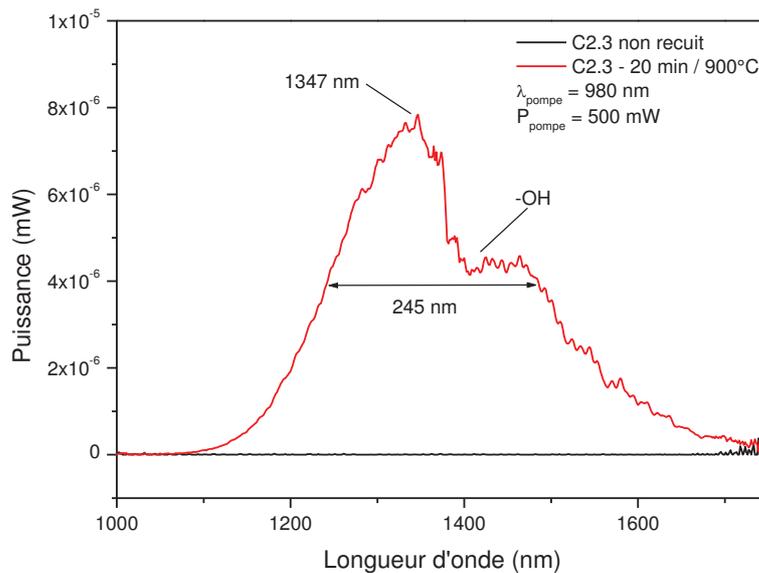


Figure III-10: Spectres d'émission d'une fibre issue de la composition C2.3 non recuite et recuite à 900°C pendant 20 minutes sous pompage optique à 980 nm

Nous avons relevé dans la littérature uniquement deux précédents sur la fabrication de fibres optiques vitrocéramiques dopées par du nickel. Ces travaux, proposés par N. Samson *et al.* [55] et Z. Fang *et al.* [56] sont basés sur des vitrocéramiques contenant des cristallites de $\text{Li}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_8$ dopés par du nickel II. Les spectres de transmission obtenus dans ces deux exemples sont assez similaires à notre résultat. La réalisation d'une fibre optique vitrocéramique contenant des cristallites de ZnGa_2O_4 dopés par du nickel et présentant une activité optique autour de 1300 nm semblable à celle observée dans les vitrocéramiques massives constitue une avancée majeure. L'enjeu pour la suite est d'optimiser ce système de sorte à maximiser son efficacité et permettre l'amplification de la lumière autour de 1300 nm. Cet objectif présente un potentiel industriel intéressant avec des applications :

- Dans les télécommunications puisque cette longueur d'onde se trouve dans la seconde fenêtre de transmission de la silice (bande O, entre 1260 et 1360 nm) et la dispersion chromatique des fibres optiques monomodes à cœur de silice y est nulle. Cela suggère qu'il est possible de transmettre des bits d'information à intervalles plus courts à 1310 nm qu'à 1550 nm, et donc d'atteindre des débits de transmission d'informations plus élevés. La réalisation d'amplificateurs fibrés autour de 1300 nm permettrait le développement de dispositifs fibrés pour compléter les solutions existantes.
- En biologie puisque la seconde fenêtre de transparence des tissus organiques se situe autour de 1300 nm. L'absorption de l'eau, principal constituant des tissus biologiques, est relativement limitée autour de cette longueur d'onde et la diffusion Rayleigh de la lumière par les organites contenus dans les tissus est réduite par rapport à des longueurs d'ondes plus courtes. Ainsi, des techniques d'imagerie biomédicales comme l'OCT (Optical Coherent Tomography) pourraient exploiter ce type de source autour de 1300 nm.

III.1.3. Nano structure des fibres vitrocéramiques

La nano structure du cœur d'une fibre vitrocéramique conditionne ses propriétés de luminescence (efficacité quantique des cristallites dopés), ses pertes optiques par absorption (absorption des ions ne participant pas à la luminescence) et par diffusion de la lumière (diffusion par les agglomérats de cristallites et par les cristallites de « grande » taille).

Un échantillon de fibre vitrocéramique dopée par 0,1% d'oxyde de nickel a été préparé sous la forme d'une lame mince à l'aide d'un MEB-FIB au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI, Polytechnique Palaiseau, coll. P.E. Coulon). On présente en *Figure 11* un cliché MET réalisé sur cet échantillon ainsi que des cartographies chimiques réalisées en STEM-EDX à l'aide d'un microscope JEOL 2100F. Le spectre d'émission correspondant à cette fibre est donné en *Figure 11*. La nanostructure contient de nombreuses cristallites répartis de manière homogène et dispersés dans le cœur de la fibre. La taille moyenne de ces cristallites est d'environ 20 nm (moyenne sur 57 cristallites, écart type de 4,4 nm mesuré à l'aide du logiciel ImageJ), ce qui permet de limiter la diffusion Rayleigh à 1300 nm. L'analyse SAED permet de confirmer la nature cristalline de l'échantillon, et le contraste plus sombre au niveau des cristallites est cohérent avec la cristallisation de $ZnGa_2O_4$, contenant des atomes plus lourds et donc plus absorbant que le silicium et le sodium. Ceci est confirmé par les cartographies élémentaires qui montrent que le zinc et le gallium sont préférentiellement répartis dans les cristallites, et que le silicium en est absent. Le spectre d'émission correspondant à cette fibre, donné en *Figure 12*, confirme que la nanostructure présentée permet l'émission du nickel autour de 1300 nm.

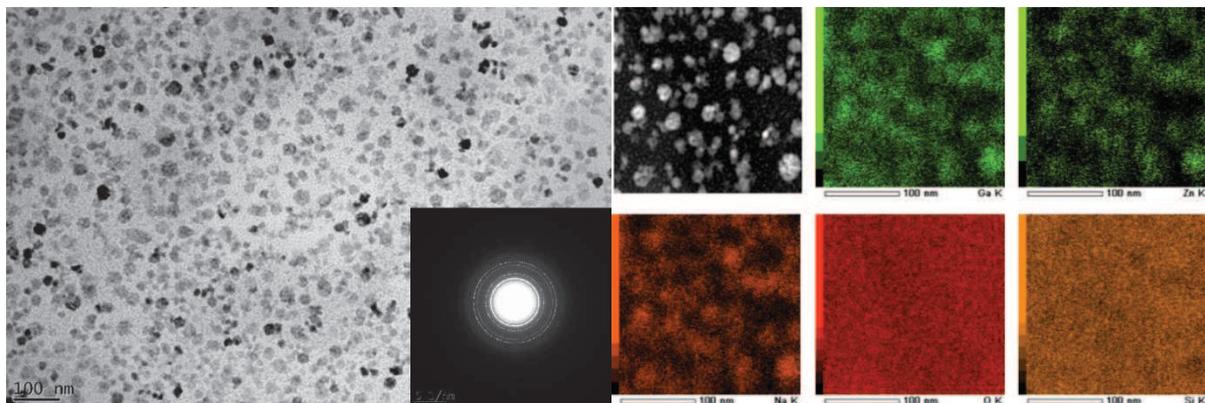


Figure III-11: Cliché MET et cartographie STEM-EDS réalisées sur un échantillon de fibre dopée 0,1% NiO et recuite 6h à 800°C

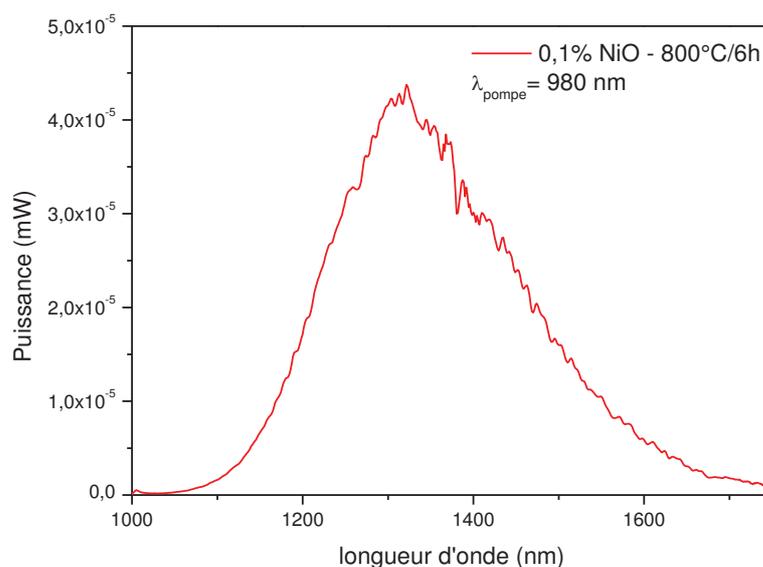


Figure III-12: Spectre d'émission d'une fibre dopée 0,1% NiO recuite 6h à 800°C et pompée à 980 nm, 500 mW

III.2. Optimisation des propriétés de luminescence des fibres dopées par du nickel

Ces premières mesures de luminescence dans des fibres vitrocéramiques démontrent la faisabilité de ce type de fibres à partir des matériaux synthétisés et fibrés par le procédé poudre à Xlim. Les longueurs d'ondes d'émission atteintes se situent autour de 700 nm pour les fibres dopées par du chrome, et 1300 nm pour les fibres dopées par du nickel. A l'exception des travaux publiés par B.N. Samson *et al.*, nous avons constaté que les travaux sur des fibres vitrocéramiques du même type présentent des spectres d'émissions en unités arbitraires. Dans le cas de Samson *et al.* [55], l'étude donne la puissance, l'efficacité et le temps de vie d'émission pour des fibres dopées par de l'oxyde de nickel. Afin d'optimiser nos efforts, nous avons décidé de concentrer nos travaux sur l'une de nos deux fibres et de l'optimiser afin d'atteindre des performances optimales, compatibles avec les applications envisagées.

III.2.1. Intérêt du dopage par du nickel (II) par rapport au chrome (III)

Comme le montre la *Figure 13* les gammes de longueurs d'ondes couvertes par les fibres vitrocéramiques que nous avons fabriquées sont assez peu couvertes par les lasers à fibres optiques. Dans le cas du nickel (II), on constate qu'il existe peu de source fibrée à 1300 nm, alors même que les enjeux industriels sont de taille. En effet, il s'agit de la seconde fenêtre de transmission de la silice et il est connu qu'autour de 1310 nm la dispersion chromatique dans une fibre monomode est nulle. Ce qui veut dire qu'un signal optique se propageant dans une fibre de silice autour de cette longueur d'onde ne s'élargit que peu temporellement au cours de son parcours. Cette particularité permet d'envisager des débits de transmission plus élevés et sur de plus grande distances qu'à 1550 nm (qui est la longueur d'onde où les pertes optiques dans la silice sont minimales) sans avoir recours à des systèmes de compensation. Le développement d'un amplificateur fibré efficace à 1310 nm est par conséquent d'un grand intérêt industriel et commercial. On considère également que 1300 nm est une longueur d'onde intéressante pour la biologie du fait de la relative transparence de l'eau et de la plus faible

intensité de la diffusion Rayleigh à 1300 nm par rapport aux longueurs d'ondes visibles. Ceci implique qu'une source de lumière compacte et abordable dans cette gamme de longueurs d'ondes pourrait permettre le développement de nombreuses techniques d'imagerie, avec de fortes retombées commerciales.

D'un autre côté, le chrome (III) couvre une gamme de longueur d'onde autour de 700 nm beaucoup mieux desservie par plusieurs types de lasers, parmi lesquels on retrouve notamment les diodes semi conductrices et le laser monocristallin saphir dopé titane. Les premières sont disponibles dans de nombreuses déclinaisons de longueurs d'ondes, et offrent des puissances relativement élevées associés à des prix raisonnables. Les seconds sont des systèmes fiables, performants et qui offrent une accordabilité en longueurs d'onde qui les rend particulièrement versatiles. Cette concurrence directe des diodes et des lasers à monocristaux rend l'exploitation de la fibre vitrocéramique dopée par du chrome moins intéressante que les fibres dopées par du nickel (II).

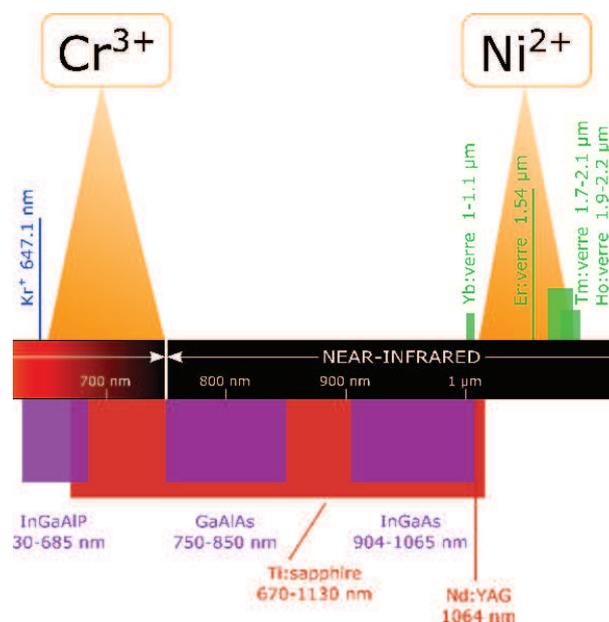


Figure III-13: Représentation du spectre optique ainsi que les gammes de longueurs d'ondes couvertes par différents lasers. Rouge: monocristaux, violet : semi-conducteurs, bleu : gaz, vert : fibres optiques de silice, orange : nos fibres vitrocéramiques

Un second aspect concerne l'efficacité potentielle des fibres que nous pourrions produire. En effet, nous avons vu précédemment que les verres et vitrocéramiques dopés par du chrome présentent des transmittances plus faibles que les échantillons dopés par du nickel. Cette observation est cohérente avec les travaux de P. C. Schultz [100] sur l'influence des métaux de transition sur les pertes optiques dans des verres de silice et dont on reprend les données en Figure 14. P. C. Schultz montre que les pertes induites par le chrome dans une fibre optique de silice s'élèvent à près de 1 dB.m⁻¹.ppm⁻¹ alors qu'elles ne dépassent pas 0,1 dB.m⁻¹.ppm⁻¹ pour le nickel (à 1000 nm). On s'attend donc à ce que les fibres dopées par du chrome, à composition équivalente, présentent plus de pertes optiques que les fibres dopées par du nickel. Or, ces pertes sont de première importance dans le développement de sources optiques, et elles doivent être absolument minimisées.

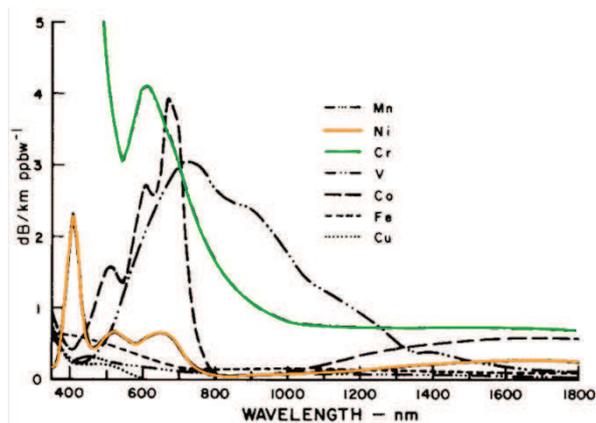


Figure III-14: Pertes optiques dues aux impuretés métalliques dans de la silice amorphe [100]

Ces éléments ont motivé notre décision de poursuivre un travail d'optimisation des fibres dopées par du nickel afin d'améliorer leurs performances en termes d'atténuation optique, d'efficacité et de puissance émise. Ceci n'exclut pas que des travaux ultérieurs permettront de développer les fibres dopées par du chrome, comme nous le verrons en fin de ce chapitre.

Les paragraphes suivants auront pour objectif d'exposer la démarche employée pour améliorer les performances des fibres vitrocéramiques dopées par du nickel.

Nous avons souhaité optimiser les performances des fibres vitrocéramiques en termes de puissance émise et de largeur de bande d'émission. Plusieurs pistes d'optimisation ont ainsi été envisagées :

- La concentration en silicium et indirectement la quantité de cristaux formés (notée [Si])
- La quantité de dopants (notée [Ni])
- La longueur de la fibre (notée L)
- Le temps de recuit (noté t)
- La température de recuit (noté T)

III.2.2. Influence de la composition du cœur de la fibre

III.2.2.1. Influence de la concentration en silicium [Si]

L'étude de l'influence de la composition se résume à rechercher l'effet de la concentration en silicium dans la fibre finale. Cela permet d'estimer de manière indirecte la quantité de cristaux pouvant se former dans le cœur. En effet, suite à un recuit thermique de cristallisation un équilibre se forme entre les pertes induites par la diffusion Rayleigh de la lumière sur les cristallites et le gain optique autour de 1300 nm apporté par ces mêmes cristallites. Il convient donc de déterminer si une forte concentration en cristaux est nécessaire pour atteindre des performances optimales ou inversement. Pour cela, nous avons fabriqué deux fibres de composition initiale C2.3 (0,1% NiO) ayant des diamètres de cœurs très différents (6,5 μm et 17 μm) de sorte que les compositions finales soient suffisamment distinctes. Les propriétés de ces deux fibres sont compilées dans le *Tableau 20* sous les désignations « Gros cœur » pour la fibre la moins riche en silicium et « Petit cœur » pour la fibre la plus riche en silicium.

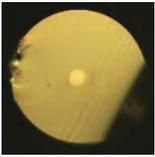
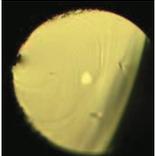
	Photo Dimensions cœur/gaine (μm)	Δn max	Pertes optiques (1300 nm)	Composition (% _{cations})			
				Cation	%Moyen	Ecart type	%initial
Gros cœur	 17 / 130	0,077	<150 dB/m	Si	65,91	0,46	57,98
				Zn	11,15	0,08	11,60
				Ga	22,39	0,37	33,98
Petit cœur	 6,5 / 88	0,024	25 dB/m	Si	86,97	1,09	57,98
				Zn	4,23	0,36	11,60
				Ga	8,51	0,50	33,98

Tableau 20: Fibres utilisées pour évaluer l'influence de la concentration en silicium du cœur [Si]

Ces deux fibres présentent des diamètres extérieurs 130 μm et 88 μm , ce qui conduit à l'obtention d'un cœur de 17 μm (faiblement enrichi en silicium et donc présentant potentiellement beaucoup de cristallites) et de 6,5 μm (fortement enrichi en silicium et donc pouvant contenir moins de cristallites). Comme cela est montré en *Figure 15*, ces deux fibres présentent des spectres d'atténuation optiques très différents avec des niveaux de pertes à 1300 nm allant de 25 dB/m à plus de 150 dB/m. On note que les pertes minimales de la fibre à petit cœur s'élèvent à moins de 10 dB/m autour de 700 nm.

Cette différence de niveaux de pertes optiques est essentiellement attribuable au taux d'enrichissement en silicium lors de l'étirage. En effet, l'introduction de silicium dans le cœur aura tendance à diluer sa composition et donc à réduire la concentration des éléments autres que la silice qui le composent. Ainsi, la concentration en nickel effective dans la fibre à petit cœur serait plus faible que dans la fibre à large cœur. Il en va de même pour la nano structuration du cœur, qui est supposée être plus fine dans la fibre à petit cœur du fait de sa plus grande concentration en silicium. Cela va dans le sens de la réduction des pertes optiques par absorption et par diffusion, ce qui est cohérent avec les observations faites sur les spectres d'atténuations. On note que l'on retrouve sur le spectre d'atténuation de la fibre petit cœur les bandes d'absorptions autour de 430, 880 et 1750 nm propres aux verres dopés par du nickel. Un pic supplémentaire autour de 1400 nm correspondant aux groupements –OH présents dans le matériau peut également être observé. Le niveau d'atténuation au niveau de ces bandes d'absorption est très élevé, ce qui génère une mesure très bruitée et gêne la lecture du graphe. Nous avons représenté ces bandes d'absorption par des remontées abruptes de la courbe d'atténuation.

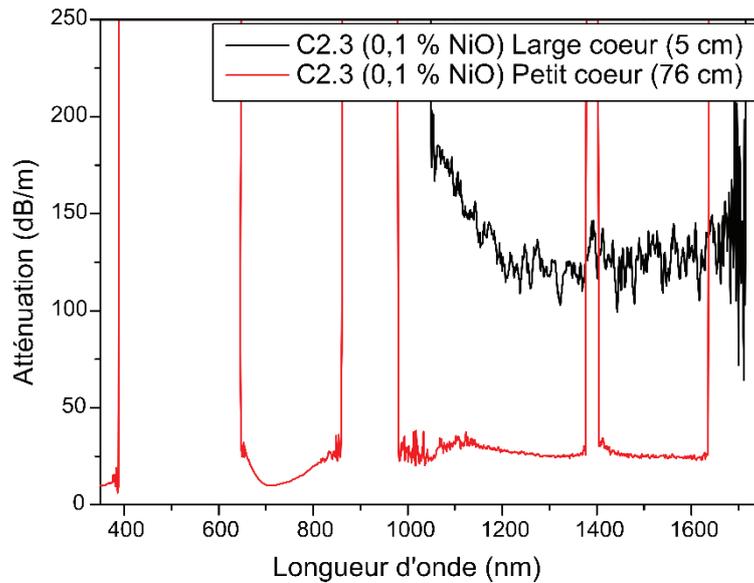


Figure III-15: Spectres d'atténuation des fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Si]

Des échantillons de fibres issues de ces deux fibrages ont été sélectionnés, dénudés et recuits dans un four tubulaire à 900°C pendant 5 à 80 minutes. Ils ont ensuite été clivés à des longueurs de 13 à 16 cm (fluctuations dues à la difficulté de cliver toutes ces fibres à la même longueur) et pompés optiquement à l'aide du banc décrit dans le paragraphe 1.2.2. Les spectres d'émission obtenus sont donnés en *Figure 16*.

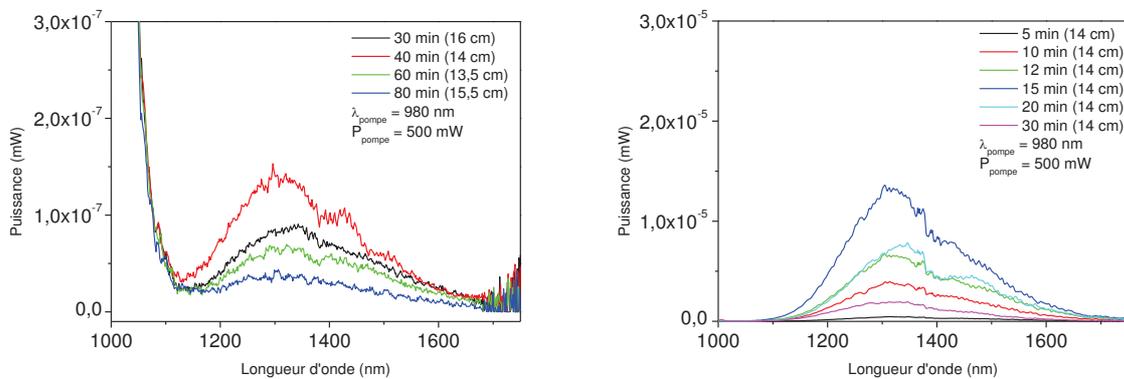


Figure III-16: Spectres d'émission des fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Si] avec à gauche la fibre « Petit cœur » et à droite la fibre « Gros cœur » pour des fibres recuites à 900°C pendant différentes durées

On constate que ces deux fibres présentent une émission optique conforme à ce que l'on attendait, c'est-à-dire une émission large et centrée autour de 1300 nm lorsque pompée à 980 nm. Cependant, deux ordres de grandeur séparent les puissances émises par ces deux fibres. L'échantillon « Petit cœur », dont la composition a été d'avantage enrichie en silicium, présente des niveaux de puissances émises moindres que celles de de la fibre « Gros cœur », et ce en dépit d'un niveau d'atténuation optique très inférieur. Cela peut s'expliquer par une efficacité moindre de l'échantillon à « petit cœur » du fait de sa fraction cristalline plus faible que celle de l'échantillon à « gros cœur ».

La composition joue donc un rôle important dans la performance de la fibre puisqu'elle influence directement le niveau d'atténuation et l'efficacité de la fibre. L'optimisation des

longueurs de fibres utilisées, de la concentration initiale en dopant et du protocole de recuit doivent se faire en regard de la composition.

III.2.2.2. Influence e la concentration en ions nickel (II) [Ni]

L'influence du taux de dopant a été également étudiée pour optimiser la puissance émise. Nous avons donc étiré deux fibres de compositions relativement proches (cœur de petites tailles), dopées par 0,1% et 0,01% en oxyde de nickel. Les propriétés de ces fibres sont rapportées dans le *Tableau 21*. Il apparait que les fibres obtenues présentent des dimensions et des compositions sensiblement identiques. On note cependant que la concentration en zinc dans la fibre dopée 0,01% est en deçà de ce que l'on observe dans la fibre dopée à 0,1% et le rapport Ga/Zn n'est plus respecté. Cela peut être lié à une migration préférentielle du zinc dans la gaine de la fibre, mais nous n'avons pas pu démontrer expérimentalement par MEB-EDS la présence de zinc en périphérie du cœur.

Les spectres d'atténuation sur les fibres non recuites et d'émission sur les fibres recuites à 800°C sont donnés en *Figure 17* et *Figure 18*. Comme cela était attendu, le niveau de pertes optiques évolue dans le sens inverse de la concentration en oxyde de nickel. Ainsi, l'atténuation passe de 25 dB/m à 12 dB/m à 1300 nm lorsque la concentration en dopant passe de 0,1% à 0,01% d'oxyde de nickel. Cette réduction des pertes est largement favorable à une amélioration de la performance de nos fibres en terme de puissance émise à 1300 nm.

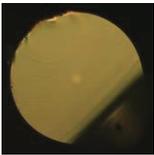
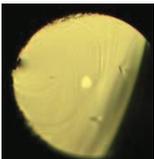
	Photo Dimensions cœur/gaine (μm)	Δn max	Pertes optiques (1300 nm)	Composition (%ocations)			
				Cation	%Moyen	Ecart type	%initial
0,01% NiO 	7,2/100	0,018	15 dB/m	Si	88,92	0,13	57,98
				Zn	1,63	0,14	11,60
				Ga	7,23	0,12	33,98
0,1% NiO 	6,4 / 88	0,024	25 dB/m	Si	86,97	1,09	57,98
				Zn	4,23	0,36	11,60
				Ga	8,51	0,50	33,98

Tableau 21: Fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Ni]

Les spectres d'émission révèlent que, la fibre dopée à 0,1% donne une puissance émise plus faible que la fibre dopée à 0,01% d'oxyde de nickel. Cela peut s'expliquer dans la mesure où ces fibres ont été fortement enrichies en silicium, et contiennent donc moins de cristaux. Les concentrations locales en dopant s'en trouvent d'autant plus élevées, ce qui favorise les phénomènes de quenching. Il apparait ici encore qu'il est nécessaire d'adapter le taux de dopant à la composition finale de la fibre afin d'atteindre des performances optimales. Dans le cas où la composition est très enrichie en silicium, il faut privilégier des taux de dopants plus faibles. Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que lorsque la composition est moins enrichie en silicium, un taux de dopant de 0,1% donne de meilleurs résultats que 0,01%. Un équilibre doit donc être trouvé entre la quantité de cristaux, le taux de dopant et le niveau d'atténuation qui en résulte.

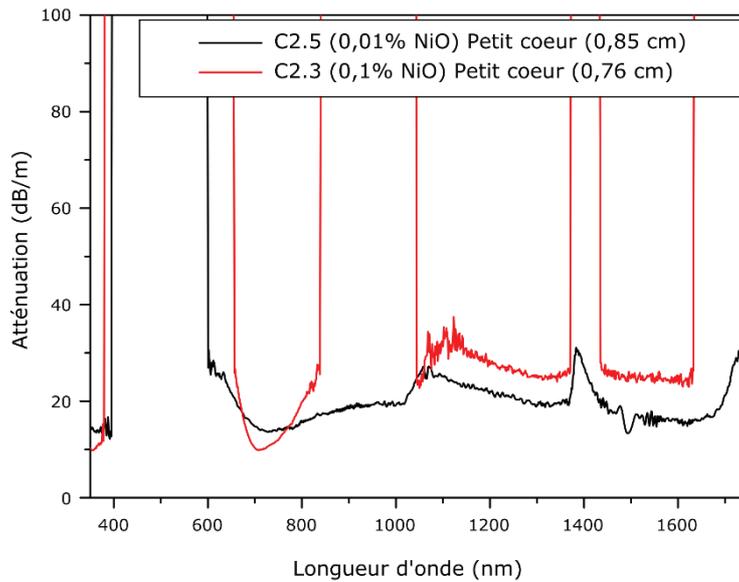


Figure III-17: Spectres d'atténuation des fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Ni]

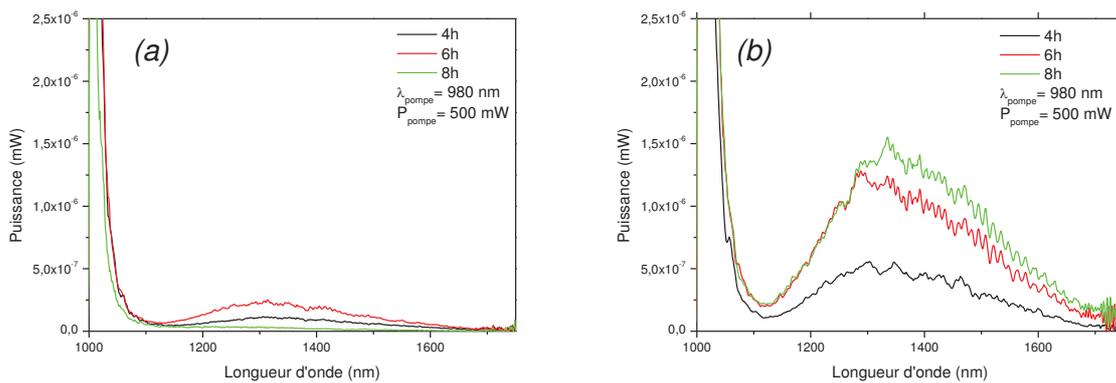


Figure III-18: Spectres d'émission des fibres recuites à 800°C utilisées pour évaluer l'influence du taux de dopage [Ni] avec (a) 0,1% de NiO et (b) 0,01% de NiO

Un dernier paramètre important pour optimiser notre protocole de fabrication des fibres optiques est la longueur de fibre testée. Ce point sera détaillé dans la partie suivante.

III.2.3. Influence de la longueur (L)

En effet la longueur de fibre testée fixe la longueur d'interaction lumière/matière. Lors du pompage optique de la fibre, la longueur d'onde de pompe est absorbée par les ions de dopants et une partie de cette puissance est restituée sous la forme d'un signal autour de 1300 nm, correspondant à la désexcitation des ions nickel II. Le rapport de la puissance de pompe absorbée sur la puissance émise autour de 1300 nm donne l'efficacité de notre matériau de cœur. Lorsque le matériau considéré présente des pertes optiques non négligeables comme cela est le cas pour nous, une partie de la puissance de pompe et du signal sont absorbés au cours de leur passage. Par conséquent, la mesure expérimentale de ces deux puissances doit

être faite sur des échantillons de fibres suffisamment courts pour pouvoir négliger la partie de la puissance (pompe et signal) perdue par absorption et diffusion dans le matériau.

Nous n'avons pas effectué ces mesures, cependant, nous avons tenté de déterminer expérimentalement les longueurs optimales de fibres pour lesquelles la puissance dissipée par les pertes optiques est inférieure à la puissance générée. On illustre ce propos en donnant les spectres d'émissions pour deux fibres :

- Fibre dopée 0,01% NiO et présentant environ 12 dB/m de pertes optiques (petit cœur).
- Fibre dopée 0,1% NiO et présentant environ 150 dB/m de pertes optiques (gros cœur).

Pour chacune de ces fibres, nous avons mesuré la puissance émise sur un échantillon le plus long possible. La fibre a ensuite été clivée de part et d'autre et la puissance émise mesurée à nouveau. Les spectres d'émission donnés en *Figure 19* correspondent donc à la puissance émise par un échantillon recoupé à différentes longueurs.

Pour la fibre dopée 0,01%, on peut voir que la puissance émise est plus élevée pour les longueurs les plus longues, ce qui suggère que la longueur optimale se situe au-delà de 34,5 cm. D'un point de vue expérimental, il est difficile de recuire des échantillons plus longs que 35 cm puisque notre four ne dispose pas d'une zone de stabilité thermique plus large. Une alternative consiste à recuire les échantillons en deux fois, ou en continu au cours d'un passage lent et régulier dans le four. Ces voies d'amélioration seront évoquées par la suite.

Pour la fibre dopée 0,1% NiO, on constate que la longueur optimale est beaucoup plus courte, entre 10,5 et 12 cm. On notera que d'un point de vue expérimental, il est compliqué de travailler sur des fibres plus courtes que 12 cm du fait de l'encombrement des nano blocs utilisés pour les caractérisations optiques des fibres. De plus, la qualité de la clive sur ces échantillons courts est d'autant plus importante et influence fortement la puissance collectée en sortie de fibre. C'est pourquoi dans la suite de notre étude nous proposons de mesurer les spectres d'émission pour des longueurs allant du « plus grand possible » jusqu'à 12 cm. On constate également que la performance de cette fibre semble meilleure que celle de la fibre dopée 0,01% NiO. Cela s'explique par le fait que la fibre dopée 0,1% NiO est testée à sa longueur optimale alors que la fibre dopée 0,01% NiO est testée à une longueur inférieure à sa longueur optimale.

L'influence de la longueur de l'échantillon sur la performance de la fibre est non négligeable. Son optimum varie en fonction de la composition de la fibre (quantité de cristaux), de son efficacité (liée au taux de dopage) et de son recuit thermique (nano structure). Afin d'établir les meilleurs paramètres de recuits en termes de temps et de température, il reste donc nécessaire de tester nos échantillons à la longueur idéale, obtenue empiriquement, pour chaque composition et chaque taux de dopage. Ce travail fait l'objet du prochain paragraphe.



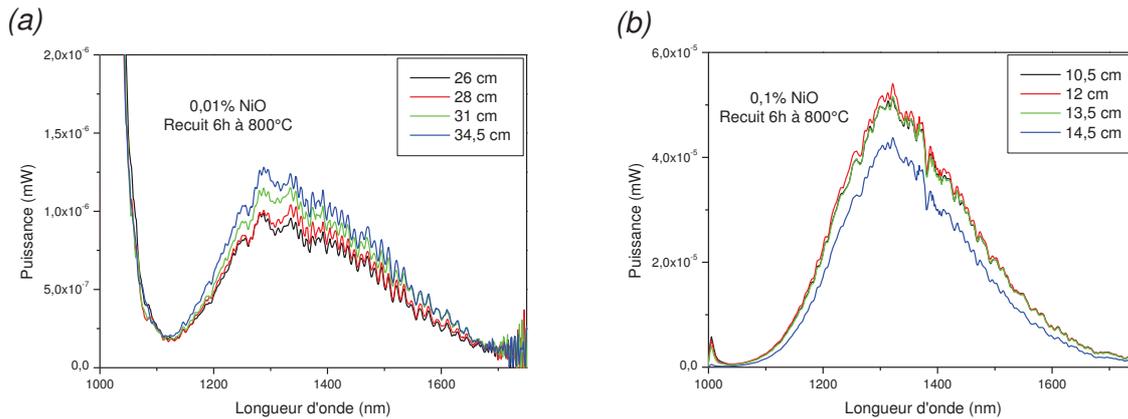


Figure III-19: Spectres d'émission des fibres recuites pendant 6h à 800°C en fonction de leur longueur avec la fibre dopée à (a) 0,01% et (b) à 0,1%

Nous développerons à la fin de ce chapitre la possibilité d'étudier le recuit et la luminescence de ces fibres nécessitant de grandes longueurs d'interactions, ce qui n'est pas possible actuellement du fait de la longueur du four tubulaire que nous utilisons.

Les derniers paramètres à considérer pour optimiser nos fibres concernent le recuit thermique à proprement parler. Ce point sera traité dans le paragraphe suivant.

III.2.4. Influence du temps et de la température de recuit

L'optimisation du temps (t) et de la température (T) du recuit a été faite sur des échantillons dopés à différents taux de NiO, allant de 0,01% à 0,1% dont on rappelle les propriétés dans le *Tableau 22*. On rappelle que les fibres dopées 0,01% NiO semblent avoir des longueurs optimales supérieures à la longueur du four que nous utilisons, et ce problème d'ordre technologique n'est pas adressé à ce jour. Afin de contourner cette contrainte, on propose d'introduire dans l'étude les fibres dopées à 0,05% NiO. Ce taux de dopage est choisi dans le but de produire des fibres vitrocéramiques dont les longueurs optimales se situeraient entre 12 cm (espacement minimal entre deux nano blocs) et 35 cm (largeur de la zone chaude du four). Par ailleurs, nous avons montré que dans la plupart des cas, les fibres fortement enrichies en silicium (typiquement les fibres à petits cœurs) possèdent des longueurs optimales supérieures à 35 cm et des niveaux de puissances émises significativement plus faibles lorsqu'utilisées sur des longueurs plus courtes. Afin de travailler avec des longueurs de fibres facilement utilisables et de maximiser les performances, nous avons choisi d'optimiser les recuits sur des fibres possédant des cœurs relativement gros et des quantités de cristallites relativement élevées. Si cela permet aujourd'hui d'atteindre les performances les plus élevées, cela ne signifie pas que les fibres à petit cœur ne soient pas moins intéressantes. Au contraire, nous développerons dans les perspectives la possibilité de recuire de grandes longueurs de fibres à petit cœurs.

Dans le cadre de ce travail, nous avons proposé le plan d'expérimentations suivant pour produire la fibre vitrocéramique la plus performante possible. Un premier plan d'expériences a pour but d'identifier une température de recuit optimale ($T_{optimale}$). Des mesures, que nous ne présenterons pas dans leur intégralité ici, ont été faites sur des échantillons de composition 0,05% NiO recuits entre 1000°C et 800°C pendant différentes durées et sur des longueurs fixées à 24 cm. On regroupe dans le *Tableau 23* les protocoles de recuits et les longueurs ayant été testées sur chaque échantillon. Les meilleurs résultats pour chaque température de

recuit ont été reportés en *Figure 20*. On constate que de meilleures performances sont obtenues, dans le cas des fibres dopées 0,05% NiO, suite à des recuits moins chauds et plus longs.

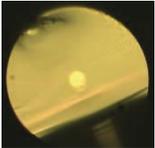
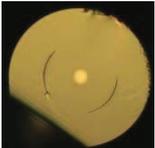
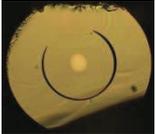
	Photo Dimensions cœur/gaine (μm)	Δn max	Pertes optiques (1300 nm)	Composition (% _{cations})			
				Cation	%Moyen	Ecart type	%initial
0,01% NiO  14/104		-	45 dB/m	Si	-	57,98	
				Zn		11,60	
				Ga		33,98	
0,05% NiO  10/96		-	78 dB/m	Si	66,16	1,08	57,98
				Zn	10,04	1,00	11,60
				Ga	23,79	1,06	33,98
0,1% NiO  14 / 116		0,077	<150 dB/m	Si	64,09	0,71	57,98
				Zn	12,02	0,40	11,60
				Ga	23,34	0,49	33,98

Tableau 22: Fibres utilisées pour optimiser le temps et la température de recuit

	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	60 min	120 min	240 min	360 min	420 min	480 min
800°C										X	X	X	
820°C								X	X	X	X		X
850°C									X	X	X		
900°C		X		X	X	X	X						
1000°C	X	X	X	X									

Tableau 23: Tableau récapitulatif des essais de recuits réalisés sur des échantillons de fibres dopées 0,05% NiO entre 5 min et 480 min et de 800°C à 1000°C



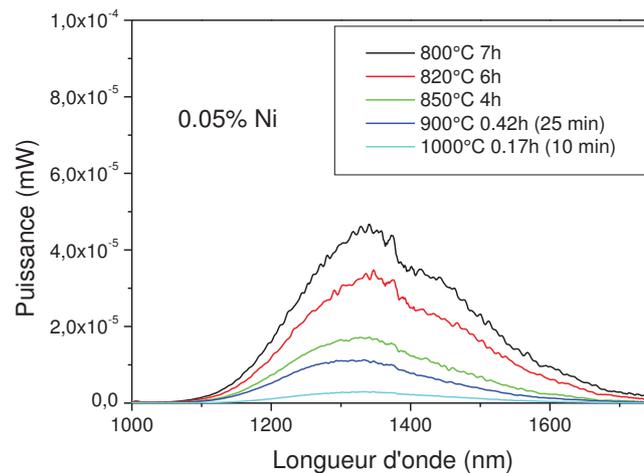


Figure III-20: Résultats obtenus pour chaque température de recuit sur des échantillons de fibres optiques dopées 0,05% NiO et pompées à 980 nm

Nous avons donc poursuivi cette étude avec des recuits de 7h des échantillons de fibres dopées à 0,1%, 0,05% et 0,01% NiO à 750°C, 775°C et 800°C. Le temps de recuit a été choisi à la suite d'essais de recuits préliminaires. Les températures de recuit sont volontairement plus faibles que dans les travaux de S. Chenu *et al.* afin de limiter au maximum la croissance et la coalescence des cristallites au cours du recuit. La seconde partie du plan d'expérience consiste à déterminer le temps de recuit optimal à la température de recuit identifiée au cours de la première partie de l'expérience. On recuit donc des échantillons de fibre dopée à 0,1%, 0,05% et 0,01% pendant 3h, 7h, 10h et 12h à $T_{optimale}$. Les matrices associées à ces plans d'expériences sont données dans le *Tableau 24*. Chaque recuit est conduit sur un échantillon différent, ayant été dénudé et placé dans un four tubulaire conditionné à la température de consigne pendant le temps indiqué. On mesure la puissance émise pour chaque échantillon recoupé à des longueurs comprises entre 25 cm et 12 cm.

Recuits pendant 7h				
	750°C	775°C	800°C	
0,01% NiO				
0,05 NiO	9 échantillons			
0,1 NiO	52 mesures			
Recuit à $T_{optimale}$				
	3h	7h	10h	12h
0,01% NiO				
0,05 NiO	12 échantillons			
0,1 NiO	61 mesures			

Tableau 24: Matrice d'expériences utilisées pour optimiser le temps et la température de recuit

On donne en *Annexe 1* l'ensemble des spectres d'émissions obtenus au cours de cette campagne de mesures.

La première phase du plan d'expériences révèle que les températures optimales de recuits, c'est-à-dire celles permettant de maximiser la puissance émise, ne sont pas les mêmes en fonction du taux de dopage. Les échantillons contenant d'avantage de nickel présentent une meilleure performance lorsqu'ils sont recuits à plus haute température. Les longueurs optimales de fibre sont inférieures ou égales à 12 cm pour les échantillons dopés 0,01% et 0,1% alors qu'elle est supérieure à 24 cm pour l'échantillon dopé 0,05%. Cette même fibre présente le niveau de puissance émise le plus élevé. Cette singularité n'est pas élucidée pour le moment mais on peut supposer que la composition de cette dernière fibre présente un meilleur compromis entre les pertes induites par les cristaux et la puissance qu'ils peuvent émettre.

La seconde partie de ce plan d'expériences permet de déterminer un temps de recuit optimal. On peut voir que les temps de recuits plus longs améliorent les performances des fibres, quelle que soit la composition et dans la limite des 800°C que nous avons fixés. Des mesures complémentaires à des températures allant de 820°C à 1000°C ont été faites sans que cela ne permette d'améliorer les performances. Il s'avère que la fibre dopée 0,05% présente les meilleures performances lorsqu'elle est recuite 12h à 775°C. Nous avons reporté sur les *Figure 21a* et *Figure 21b* les intensités des pics obtenues pour chaque recuit. Les Tableaux *Tableau 25* et *Tableau 26* regroupent les valeurs numériques ainsi que les longueurs d'ondes et longueurs de fibres correspondantes à ces maxima. On constate que l'évolution de l'intensité du pic d'émission n'est pas la même pour toutes les compositions. Ainsi, lors de recuits pendant 7h, on constate que l'intensité du pic d'émission décroît avec l'augmentation de la température dans les fibres dopées à 0,01% NiO, atteint un maximum pour les fibres dopées 0,05% NiO et augmente pour les fibres dopées 0,1% NiO. A l'issue de ces essais, il semble que les meilleures performances soient obtenues sur la fibre dopée 0,05% NiO recuite à 775°C. Cette température a été considérée comme optimale et utilisée pour la suite du plan d'expérience.

Lors de la seconde phase de cette campagne, on constate que l'augmentation de la durée du recuit pour les fibres dopées 0,01% NiO permet d'augmenter légèrement l'intensité du pic d'émission. Dans le cas de la fibre dopée 0,05% NiO, l'amélioration de l'intensité est importante et il semble qu'un recuit supérieur à 12h permettrait d'augmenter encore ce résultat. Enfin la fibre dopée 0,1% NiO atteint un maximum autour de 10h avant décroître.

Ces différences de dynamiques lors des différents recuits peuvent être attribuées aux compositions chimiques de chacune de ces fibres. La concentration en silicium et en nickel influence vraisemblablement les températures de cristallisation des matériaux de cœur. L'optimisation des paramètres de recuit doit donc tenir compte des compositions étudiées. Cependant, cette campagne semble suggérer que des recuits plus longs, à relativement basse température (775°C) permettent de maximiser l'intensité de la bande d'émission dans la fibre.



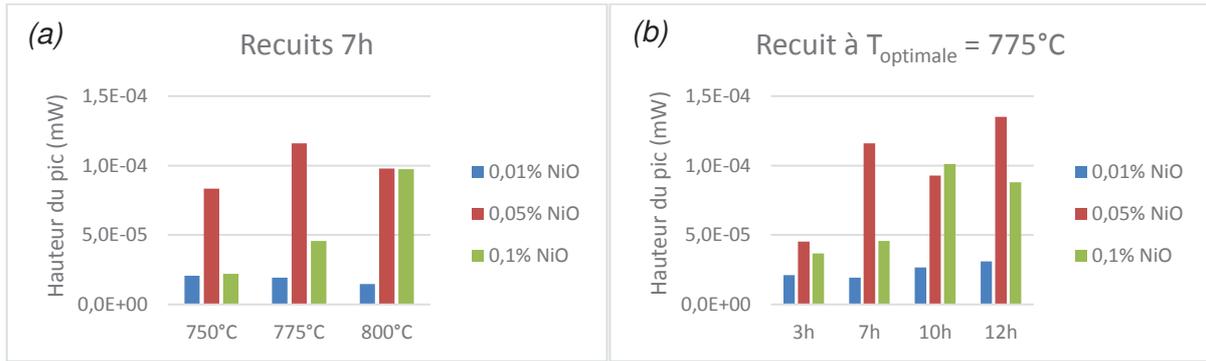


Figure III-21: Graphiques donnant la hauteur du pic d'émission autour de 1300 nm obtenue (a) lors des recuits pendant 7h et (b) pendant les recuits à 775°C

Recuit pendant 7h				
	%NiO	L _{optimale} (cm)	λ (nm)	Intensité (mW)
750°C	0,01% NiO	12	1327	2,07.10 ⁻⁵
	0,05% NiO	24	1324	8,35.10 ⁻⁵
	0,1% NiO	12	1323	2,21.10 ⁻⁵
775°C	0,01% NiO	12	1324	1,93.10 ⁻⁵
	0,05% NiO	24	1337	1,16.10 ⁻⁴
	0,1% NiO	12	1326	4,57.10 ⁻⁵
800°C	0,01% NiO	12	1327	1,48.10 ⁻⁵
	0,05% NiO	16,5	1337	9,80.10 ⁻⁵
	0,1% NiO	12	1336	9,74.10 ⁻⁵

Tableau 25: Valeurs numériques relevées lors des recuits de 7h à différentes températures

Recuit à T _{optimale} = 775°C				
	%NiO	L _{optimale} (cm)	λ (nm)	Hauteur pic (mW)
3h	0,01% NiO	12	1329	2,11.10 ⁻⁵
	0,05% NiO	12	1329	4,54.10 ⁻⁵
	0,1% NiO	12	1329	3,69.10 ⁻⁵
7h	0,01% NiO	12	1324	1,93.10 ⁻⁵
	0,05% NiO	24	1337	1,16.10 ⁻⁴
	0,1% NiO	12	1326	4,57.10 ⁻⁵

Recuit à $T_{\text{optimale}} = 775^{\circ}\text{C}$

	%NiO	L_{optimale} (cm)	λ (nm)	Hauteur pic (mW)
10h	0,01% NiO	12	1330	$2,67 \cdot 10^{-5}$
	0,05% NiO	21,5	1326	$9,29 \cdot 10^{-5}$
	0,1% NiO	12	1329	$1,01 \cdot 10^{-4}$
12h	0,01% NiO	12	1329	$3,10 \cdot 10^{-5}$
	0,05% NiO	31,5	1327	$1,35 \cdot 10^{-4}$
	0,1% NiO	12	1327	$8,81 \cdot 10^{-5}$

Tableau 26: Valeurs numériques relevées lors des recuits à 775°C

A titre illustratif, on propose en *Figure 22* les spectres d'émissions obtenus lors de la première observation de luminescence dans nos fibres vitrocéramiques dopées par du nickel et la meilleure fibre afin d'apprécier le bénéfice apporté par ce travail d'optimisation. Ce dernier peut encore être complété par des temps de recuits encore plus longs et des longueurs de fibres plus grandes.

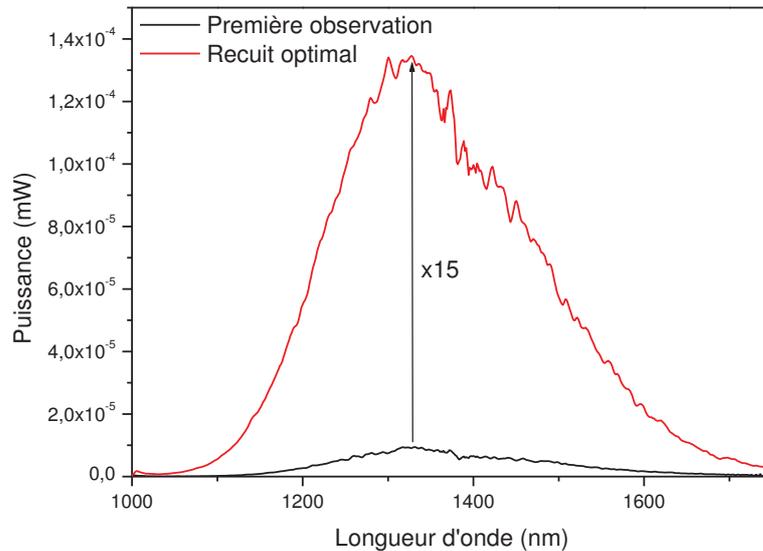


Figure III-22: Premier spectre d'émission obtenu sur une fibre dopée 0,1% NiO recuite 15 min/ 900°C et meilleur résultat obtenu sur une fibre dopée 0,05% NiO recuite 12h/ 775°C (fibre de 31,5 cm)

L'évolution des performances des fibres en fonction du protocole de recuit thermique est vraisemblablement liée à la nature de la nano structure, notamment au nombre, à la taille, à la dispersion et à la nature des cristallites dans le cœur. Afin de comprendre les relations existantes entre la nanostructure, le recuit thermique permettant de l'obtenir et la luminescence qui en découle, il est possible d'étudier ces échantillons au microscope électronique en transmission. Cette technique permet en effet d'imager directement la nano structure de nos échantillon. La préparation de lames FIB est actuellement en cours et les

observations MET feront l'objet de travaux complémentaires et de communications ultérieures. Nous avons comparé les performances de nos meilleures fibres avec les résultats publiés dans ce domaine. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, les performances de nos fibres optiques sont particulièrement encourageantes.

III.3. Performance des fibres vitrocéramiques

Nous avons donc fabriqué des fibres optiques à cœur vitrocéramique dopées par du nickel (II) ou du chrome (III). La composition initiale, contenant 0,01 à 0,1% de NiO ou 0,05% de Cr₂O₃, a fait l'objet d'une optimisation permettant la fabrication de fibres mécaniquement et optiquement viables. Les paramètres de fibrage utilisés lors de l'étape d'étirage conditionnent fortement la composition finale du cœur de la fibre. En effet l'ajustement du diamètre du cœur permet de moduler la quantité de silicium incorporé à la composition par diffusion chimique à haute température. Ensuite, la dilution de la composition du cœur affecte la quantité de cristallites potentielles, la concentration locale en ion luminescent et les pertes optiques par absorption et diffusion de la lumière. Ainsi nous avons ajusté les paramètres de fibrage de sorte à produire des fibres à petit cœur, dont les compositions sont très riches en silicium, et des fibres à gros cœur, beaucoup plus riches en cristallites. Enfin l'étape de recuit thermique des fibres optiques permet l'incorporation des ions luminescents dans un environnement cristallographique propice à la luminescence. Plusieurs paramètres affectent l'efficacité du matériau de cœur et la puissance totale émise par la fibre. En ajustant la composition du cœur de la fibre, la quantité de dopant, la longueur de fibre utilisée et les temps et températures de recuits thermiques, nous sommes parvenus à produire deux fibres optiques actives aux propriétés de luminescence optimisées. La première, lorsque pompée à 532 nm par un laser, présente une luminescence autour de 710 nm. La seconde peut être pompée optiquement à 980 nm à l'aide d'une diode très courante dans le domaine des télécommunications, et présente une large bande d'émission autour de 1300 nm.

Il convient maintenant de comparer ces résultats et les performances obtenues avec les travaux présentés dans la littérature. Dans un second temps, nous discuterons des perspectives de développements concernant les fibres vitrocéramiques dopées par du chrome et du nickel. Enfin on présentera les domaines d'application potentiels pour ces fibres optiques à cœur vitrocéramique.

III.3.1. Positionnement par rapport à la littérature

Comme nous l'avons vu précédemment, relativement peu de travaux portant sur les fibres optiques à cœurs vitrocéramiques sont rapportés dans la littérature. On se propose de comparer nos meilleurs résultats avec les travaux de Z. Fang *et al.* [56] et B. N. Samson *et al.* [55] portant sur les fibres dopées par du nickel (II). Dans un second temps, nous verrons que d'autres technologies permettent l'émission autour de 1300 nm. Les sources commerciales seront présentées en seconde partie de ce paragraphe.

III.3.1.1. Comparaison avec d'autres fibres vitrocéramiques dopées par du nickel

Nous procéderons à cette comparaison avec les fibres dopées par du nickel (II) ayant permis la luminescence autour de 1300 nm la plus intense et la plus large. Il s'agit d'une fibre dopée 0,05% NiO recuite 15h à 775°C avec une longueur de 27,5 cm. Les spectres obtenus avec des résolutions de 5 nm et 10 nm sont présentés en *Figure 23*. On rappelle que B.N. Samson présente des spectres d'émission acquis avec une résolution de 10 nm, aussi nous effectuerons les comparaisons dans ces mêmes conditions. Par ailleurs, la vitrocéramique

utilisée par B. N. Samson *et al.* et Z. Fang *et al.* est composée d'une matrice vitreuse et de cristaux de LiGa_5O_8 , réputés plus efficaces que les cristaux de ZnGa_2O_4 contenus dans notre vitrocéramique [95].

La puissance émise par notre fibre a été mesurée au puissance-mètre derrière un filtre passe haut à 1000 nm. Ainsi, les performances de notre meilleure fibre sont les suivantes :

- La puissance totale émise vaut 25 μW (pour $\lambda > 1000$ nm).
- La largeur à mi-hauteur est supérieure à 270 nm et centrée à 1300 nm, et l'intensité atteint 326 nW lorsqu'elle est pompée à 1 watt à 980 nm.
- La longueur optimale de la fibre est supérieure à 27,5 cm.

La publication de Z. Fang *et al.* [56] ne fait pas mention de la puissance émise, cependant la largeur de bande atteint les 230 nm autour de 1240 nm. Dans les travaux de B. N. Samson *et al.*, la puissance émise autour de 1250 nm approche les 100 μW (pic à près de 500 nW) pour 250 mW de pompe et une largeur de bande de 250 nm.

Il semble donc que la fibre que nous avons fabriqué, permette d'atteindre des largeurs de bandes supérieures de l'ordre de 10% par rapport aux travaux de Z. Fang et B. N. Samson. La puissance émise est quant à elle du même ordre de grandeur que celle obtenue par B. N. Samson, ce qui suggère que des améliorations du procédé de fabrication (réduction des pertes optiques), de recuit (optimisation de la nanostructure) et de pompage (rendements d'injection de la pompe et de collection du signal, dimensions de la fibre) de nos fibres pourraient permettre d'augmenter la puissance émise et l'efficacité à un niveau encore jamais atteint dans une fibre vitrocéramique de ce type. Ceci est d'autant plus vraisemblable que les résultats présentés par B. N. Samson *et al.* ont été obtenus sur des fibres courtes. Dans notre cas, nous savons que la longueur optimale est supérieure à 27,5 cm et que nous avons donc une marge de progression à ce niveau. On reprend ces résultats dans les *Figures 23* et *Tableau 27*.

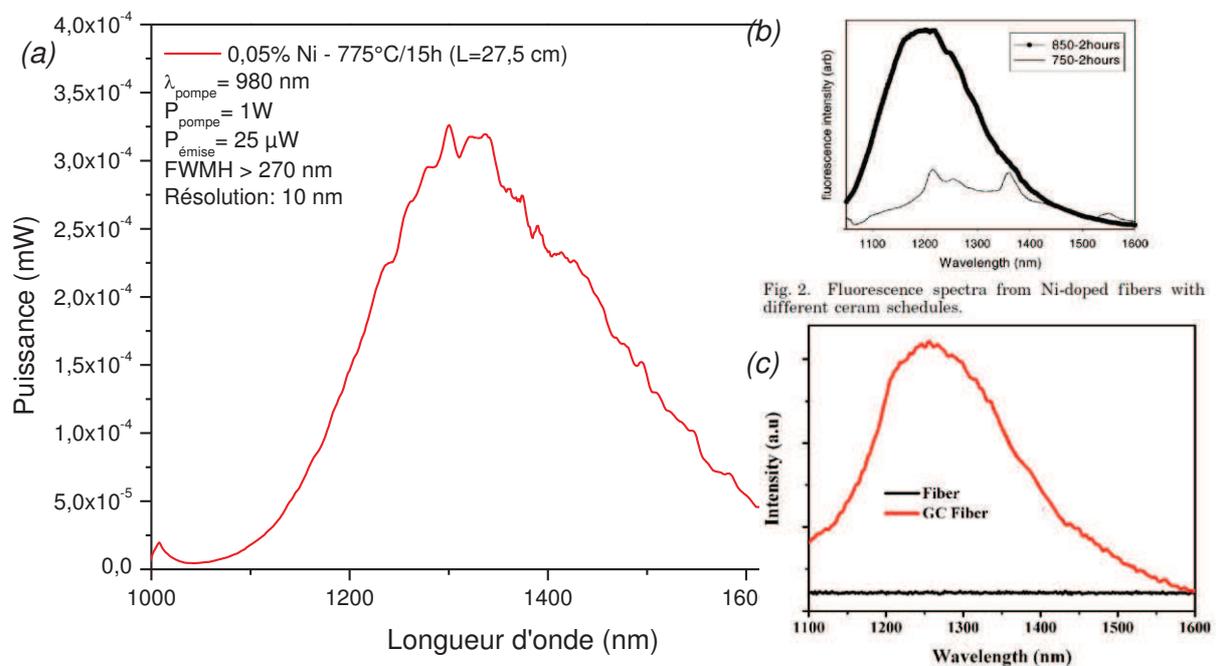


Figure III-23: (a) Spectres d'émissions obtenus sur notre meilleure fibre optique dopée par du nickel comparés aux spectres d'émission obtenus par (b) Samson *et al.* [55] et (c) Fang *et al.* [56]

	Samson <i>et al.</i>	Z. Fang <i>et al.</i>	Ce travail
$P_{\text{émise}}$	100 μW ($P_{\text{pompe}} \approx 250 \text{ mW}$)	-	20 μW ($P_{\text{pompe}} \approx 1 \text{ W}$)
FWHM	250 nm	240 nm	>270 nm

Tableau 27: Tableau récapitulatif des performances atteintes dans ce travail comparées à l'état de l'art [55], [56]

III.3.1.2. Comparaison avec d'autres technologies commercialisées

La fibre vitrocéramique que nous avons développée est potentiellement utilisable comme source optique large bande autour de 1300 nm. Il existe assez peu de sources sur cette gamme de longueurs d'onde. On retrouve notamment :

- Les diodes de type SLD (Super Luminescent Diode) centrées autour de 1325 nm ($P = 10 \text{ mW}$, FWHM $\approx 100 \text{ nm}$) (données Thorlabs).
- Les sources halogènes sont de l'ordre de ($P \approx 2 \mu\text{W}$ entre 1200 et 1600 nm, spectre plat) (mesurée au laboratoire sur Mikropack HL-2000)

Afin de comparer ces deux sources avec notre fibre, nous proposons de se reporter à la *Figure 25*, qui présente leurs spectres d'émissions respectifs. On constate que les fibres vitrocéramiques se situent entre les sources SLD et les sources halogènes en termes de puissance et de largeur de bande. Les fibres vitrocéramiques que nous avons développées génèrent des puissances qui sont un ordre de grandeur plus grandes que celles proposées par les sources halogène (25 μW contre 2 μW). De la même manière, on peut voir que si le niveau de puissance de notre source est très inférieur à celui des sources SLD, la largeur de bande est significativement plus grande. Ainsi, certaines applications pour lesquelles les SLD sont couramment utilisées pourraient être concurrencées par notre fibre.

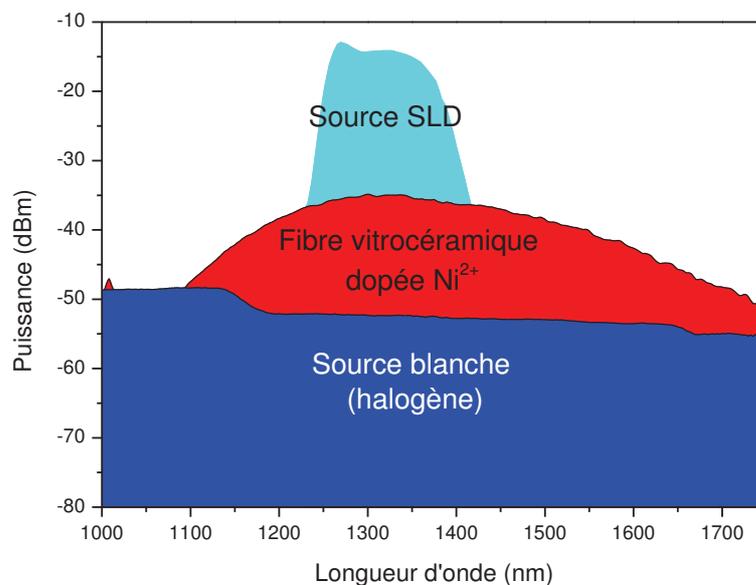


Figure III-24: Spectres d'émissions pour les sources SLD, fibres optiques vitrocéramiques et halogènes

La fibre vitrocéramique dopée par du nickel (II) présente donc des avantages concurrentiels face aux autres types de sources disponibles sur le marché. L'amélioration des performances, notamment du point de vue de la puissance émise, reste de première importance et pourrait aboutir à l'obtention d'un amplificateur et / ou d'un laser fibré à 1300 nm. Cela constituerait une avancée majeure dans le domaine des sources fibrées.

III.3.2. Perspectives de caractérisations et développements

III.3.2.1. Amélioration de la transparence des matrices

Le premier point à améliorer concerne la qualité des verres précurseurs de vitrocéramiques que nous synthétisons à Xlim. En effet, le niveau de pertes optiques encore élevé dans nos fibres est en partie imputable à la présence d'impuretés dans les poudres utilisées. De manière générale, la purification de matériaux dans le cadre de la fabrication de fibres optiques nécessite la chloration de ces derniers. En effet l'exposition des poudres à un flux de gaz chloré à haute température permet de complexer un grand nombre d'impuretés parmi lesquels on retrouve les métaux de transition et les groupements hydroxyles.

Nous ne disposons pas de l'équipement nécessaire à la réalisation de cette étape de purification. Cependant, nous avons tenté de réduire l'incorporation de groupements hydroxyles dans les verres parents en suivant les stratégies suivantes :

- Remplacement du $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ par du Na_2CO_3 anhydre
- Séchage à haute température de tous les précurseurs avant la pesée
- Substitution d'une partie du Na_2CO_3 par du NaF (jusqu'à 50 :50 en Na)
- Synthèse du verre parent sous balayage d'air sec et stockage en boîte à gants

Si ces stratégies ont sans doute permis d'améliorer la qualité des verres, elles n'ont pas permis de purifier nos poudres autant que nécessaire. Par conséquent, nous n'avons pas pu mesurer de diminution notable de la quantité de groupement hydroxyles dans les fibres.

L'implémentation, en cours à Xlim, d'un banc de traitement des poudres par des gaz permettra dans l'avenir d'apporter une solution à l'élimination des polluants.

III.3.2.2. Longueur des fibres recuites

Afin d'explorer les propriétés de luminescence de ces fibres avec des longueurs plus grandes, nous avons sélectionné deux échantillons de fibres dopées 0,05% de près de 80 cm de long, que nous avons recuit en deux fois pendant 15h à 775°C. Le recuit a été fait de sorte qu'une zone morte, c'est-à-dire une zone qui n'aura jamais été dans la zone de température stable du four, d'environ 5 cm soit préservée sur chaque fibre. Un schéma représentant le protocole suivi est proposé en *Figure 28*.



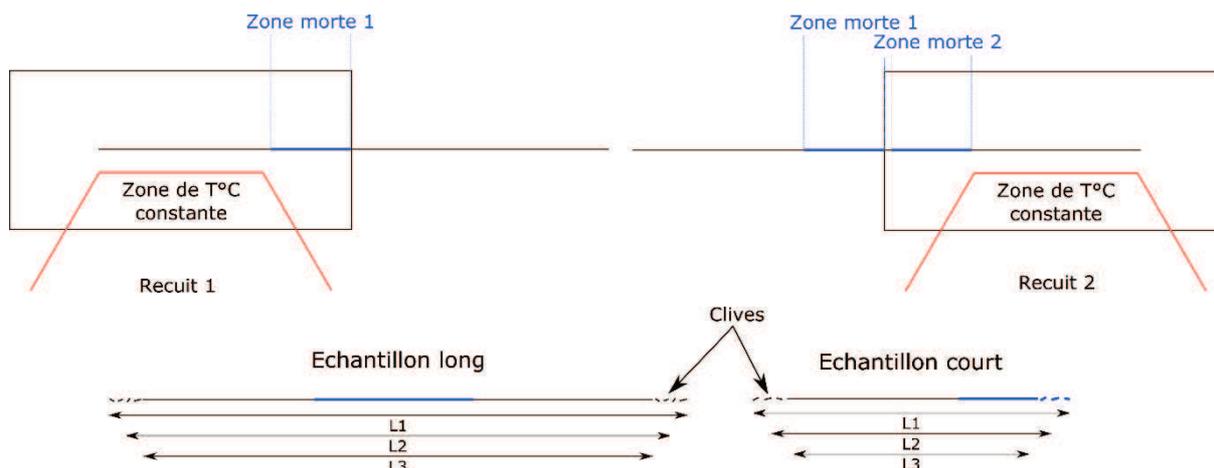


Figure III-25: Protocole de recuit et de test des fibres de « grandes longueurs » recuites en deux temps

Une fois le recuit terminé, nous avons pompé optiquement ces fibres et mesuré les spectres d'émission comme précédemment. On présente en *Figure 29a* les spectres d'émissions obtenus sur une fibre ayant été recuite deux fois pendant 15h (15h par extrémité), sachant que chaque mesure est faite en clivant l'échantillon à chaque extrémité si bien que la zone morte reste toujours au centre de l'échantillon. Un second échantillon, recuit dans les mêmes conditions mais dont on n'a conservé que les 40 premiers centimètres (désigné « échantillon court ») a également été pompé et les spectres d'émission sont présentés en *Figure 29b*.

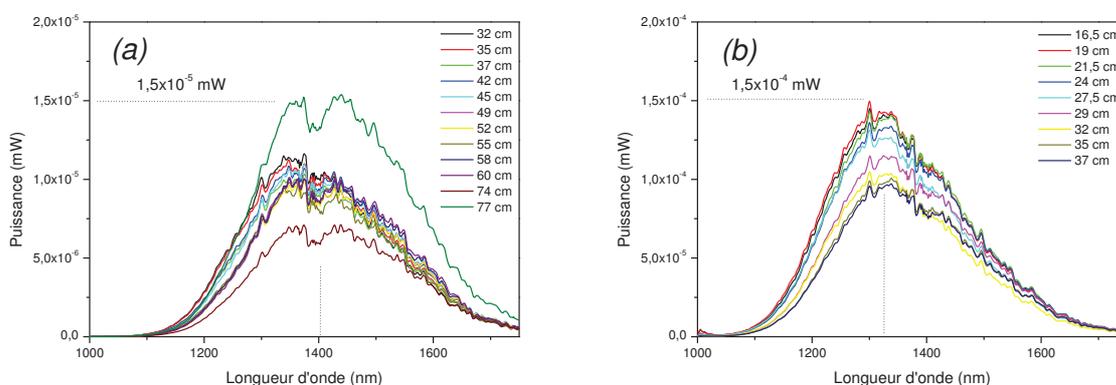


Figure III-26: Spectres d'émissions de l'échantillon long (a) et de l'échantillon court (b)

Suite au recuit et au pompage de l'échantillon long, on remarque deux résultats marquants :

- Comme précédemment, le maximum de puissance est obtenu pour la longueur de fibre la plus grande, soit 77 cm. Cela suggère que pour cette fibre et ce recuit, la longueur optimale est supérieure ou égale à 77 cm.
- Le pic d'émission est centré autour de 1400 nm et non 1300 nm comme cela était le cas sur des échantillons plus courts. La présence d'une zone dans la fibre où la diffusion Rayleigh serait plus forte (zone morte par exemple) pourrait favoriser l'absorption de la puissance émise aux plus courtes longueurs d'onde. Cela pourrait justifier la déformation du pic vers les longueurs d'onde plus grandes.

Le pompage de la fibre de 40 cm montre quant à lui que :

- La longueur optimale se situe aux alentours de 19 cm, ce qui n'est pas forcément incohérent avec les observations précédentes étant donné la présence de la zone morte sur l'échantillon, dont on ne connaît ni la nature ni l'étendue.
- Le pic d'émission est centré autour de 1300 nm et le niveau de puissance relevé est un ordre de grandeur plus élevé que dans la fibre plus longue.

Nous observons avec la fibre « échantillon court » qu'un recuit de 15h à 775°C peut donner de bons résultats en termes de puissance émises. Sur un échantillon plus long contenant une zone morte en son centre, le niveau de puissance émise diminue quand on réduit la longueur de la fibre. Cela suggère la présence d'une zone de forte atténuation dans la fibre, que nous supposons être la zone morte. Il semble donc qu'il peut être intéressant de travailler avec des échantillons plus longs, sous réserve qu'il n'y a pas de recouvrement entre les zones recuites sur la fibre. De futures optimisations du processus de cristallisation porteront sur ce point en particulier, avec notamment l'implantation d'un système de convoyeur permettant de recuire la fibre au cours de son passage dans le four.

III.3.2.3. Temps de vie et efficacité quantique

La mesure du temps de vie est de première importance dans l'étude spectroscopique de nos systèmes. En effet, la connaissance de ce paramètre nous renseigne sur la qualité de l'environnement cristallin et permet de calculer l'efficacité quantique et la section efficace des ions dans les cristallites. A termes, cela nous permettra de :

- Comparer l'efficacité quantique de nos fibres vitrocéramiques avec celle des cristaux, céramiques et vitrocéramiques massives dont elles dérivent. Ceci nous indiquera la marge d'amélioration et les performances théoriques maximales de notre système
- Simuler finement les interactions lumière/matière afin de dimensionner notre système de la manière la plus efficace. La connaissance fine des pertes optiques, des sections efficaces d'absorptions et d'émission des dopants et de l'efficacité quantique du matériau de cœur permet de simuler notamment les longueurs d'interaction optimales et les seuils d'amplifications et d'apparition des d'amplification et lasers

De manière plus spécifique, le temps de vie de l'émission du chrome (III) dans des cristaux ou vitrocéramiques dépend fortement de la température [105]. Les matériaux dopés par du chrome (III) sont ainsi souvent utilisés comme capteur optique de température, que ce soit sous la forme d'échantillons macroscopiques [25] ou de nano particules [105]. La mesure des temps de vie d'émission du chrome (III) dans nos fibres optiques permettrait le développement d'un capteur de température fibré.

L'équipement nécessaire à la mesure des temps de vies n'a pas pu être implémenté dans le cadre de ce travail, essentiellement par manque de temps. Il s'agit cependant d'une piste d'approfondissement qui déboucherait à relativement court terme sur le développement de nouvelles applications pour nos fibres vitrocéramiques.

III.3.3. Applications potentielles

III.3.3.1. Intégration dans un système fibré

Les applications potentielles pour les fibres optiques à cœur vitrocéramique sont nombreuses et multiples, avec en premier lieu la réalisation d'amplificateurs et de lasers fibrés. Le niveau

de performances atteint dans le cadre de ce travail, bien qu'il soit à l'état de l'art, ne permet pas l'apparition d'effet laser et l'amplification reste limitée à cause du niveau de pertes encore trop important de nos fibres. Il existe cependant des applications que l'on a déjà évoquées au cours de ce chapitre pour lesquelles ces fibres constitueraient une alternative crédible. Ainsi le développement de sources optiques à 1300 nm pour l'OCT, à 700 nm pour la biologie ou pour la thermométrie optique seraient des applications potentielles pour lesquelles nous pourrions à relativement court terme apporter des preuves de concept. Ceci est d'autant plus envisageable que la fibre optique que nous avons développée peut être soudée à l'aide d'une soudeuse conventionnelle à des fibres standard en silice (typiquement SMF 28). Ceci permet une intégration relativement aisée dans un système optique ou photonique fibré. La soudabilité de cette fibre est largement facilitée par sa composition riche en silice, qui est le constituant principale des fibres standard. Un exemple de soudure est présenté sur la *Figure 30* où la fibre de gauche est une fibre vitrocéramique et la fibre de droite est une fibre SMF-28.



Figure III-27: Soudure d'une fibre vitrocéramique (gauche) sur une fibre standard SMF-28 (droite)

III.3.3.2. Imagerie par OCT à 1300 nm

La fibre vitrocéramique dopée par du nickel présente un spectre d'émission large bande plus large que la plupart des systèmes existants actuellement. A titre d'exemple, l'OCT à 1300 nm (l'une des applications première pour les SLD) nécessite une largeur de bande aussi grande que possible pour garantir une résolution spatiale adaptée. De plus, la stabilité temporelle de notre source, issue d'un phénomène d'ASE, la rend particulièrement intéressante même si son niveau de puissance reste plus faible que celui des sources SLD. La source que nous avons développé présente une largeur de bande 2,5 fois plus grande que celle des SLD, ce qui peut permettre d'augmenter la résolution spatiale d'autant d'après la formule donnée en *Equation 29* [106]:

Équation 26

$$\Delta z = \frac{2 \ln(2)}{n\pi} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$$

Où Δz est la résolution spatiale, n est l'indice de réfraction du milieu, λ est la longueur d'onde de travail et $\Delta\lambda$ la largeur de bande. En augmentant la largeur de bande de 100 à 280 nm, la résolution spatiale passerait de 7,7 μm à 2,8 μm .



III.3.3.3. Sources pour la biologie

La thermométrie optique est un domaine d'application largement connu pour les phosphores à base de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de nanoparticules [105], ou sous forme massive [25], potentiellement fixés à l'extrémité de deux fibres optiques où l'une injecte le signal de pompe et l'autre collecte le signal émis par le matériau. La réalisation de ce type de système nécessite de nombreuses étapes de fabrications à des échelles relativement fines. La réalisation d'une fibre optique sensible à la température et raccordable par soudure à des systèmes optiques « tout fibrés » permettrait de grandement améliorer l'intégration de ces capteurs. Dans un autre contexte, ce type de capteur peut être utilisé dans des environnements difficiles, nécessitant une mesure déportée (atmosphère corrosive, en présence de champs magnétiques, etc).

Un second champ d'application pourrait concerner la biologie dans la mesure où certaines molécules et espèces chimiques comme la chlorophylle absorbent de manière très spécifique les rayonnements à 696 nm, qui se trouve être l'une des bande d'émission du chrome.



Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence le changement de site cristallographique des ions chrome et nickel dans des massifs de verres parents de vitrocéramiques avant et après recuit thermique. Ce changement de site a également été mis en évidence dans les fibres optiques dopées par du nickel que nous avons fabriquées. Pour y parvenir, une méthode originale, basée sur la soudure d'un échantillon de fibre à une source supercontinuum et à un système d'acquisition optique, a été développée. Grâce à cette méthode, nous avons pu suivre l'évolution des bandes d'absorption propres au nickel au cours d'un recuit thermique, et ainsi identifier des gammes de températures propices à l'activation de nos échantillons.

Nous avons ensuite montré que les fibres dopées peuvent être pompées optiquement et présentent des bandes d'émission semblables à celles observées dans les vitrocéramiques massives après recuit. La nanostructure de ces fibres a été pour partie étudiée au MET, et présentent une nanostructure composée de cristallites de ZnGa_2O_4 d'une vingtaine de nanomètre de diamètres répartis de manière homogène dans une matrice de silice. La fabrication de fibres optiques composées d'un cœur vitrocéramiques stabilisant la phase ZnGa_2O_4 dopée par du chrome ou du nickel constitue une première mondiale. De plus, l'utilisation du procédé poudre développé à Xlim et très peu utilisé par ailleurs, a démontré son efficacité pour la mise en œuvre de ces vitrocéramiques sous la forme de fibres optiques.

Un travail d'optimisation des conditions de recuit et de pompage a ensuite été entrepris afin de maximiser la puissance émise par nos fibres, et une attention particulière a été apportée aux fibres dopées par du nickel. En effet ces dernières présentent une bande d'émission centrée autour de 1300 nm particulièrement large, offrant un potentiel d'application élevé dans les domaines de l'imagerie et des télécommunications. A l'issue de ce travail d'optimisation, nous sommes parvenus à des niveaux de puissances émises du même ordre de grandeur et une largeur de bande supérieure à l'état de l'art des fibres optiques vitrocéramiques à base d'oxyde de silicium. Ce résultat est d'autant plus satisfaisant que des pistes d'amélioration sérieuses et crédibles existent. En effet, l'utilisation d'échantillons de plus grandes longueurs permettrait d'augmenter les puissances émises et la purification des matériaux précurseurs réduirait le niveau d'atténuation optique de nos fibres.

Pour finir, nous avons présenté quelques pistes d'exploitation de ces fibres, notamment dans les domaines de l'imagerie biomédicale et de la thermométrie optique basée sur la mesure du temps de vie d'émission du chrome. C'est pourquoi nous proposons de poursuivre ces travaux avec des démonstrations de principe pour ces deux applications. La mesure de franges d'interférences à partir de l'émission à 1300 nm d'une fibre vitrocéramique dopée par du nickel permettrait de valider l'intérêt de cette fibre pour l'OCT. De la même manière, la mesure du temps de vie d'émission du chrome en fonction de la température dans les fibres vitrocéramiques permettrait de développer rapidement un capteur de température totalement fibré. Ces travaux ont été relativement peu valorisés dans la littérature scientifique. Cependant, les compositions développées et le procédé de fabrication des fibres optiques font l'objet d'une demande de protection par un brevet. A moyen terme, nous espérons valoriser ce travail au travers de partenariats et de communications scientifiques orientées vers les applications citées.





Conclusion

Ce manuscrit de thèse reprend les travaux effectués dans le cadre du projet FOCAL sur l'élaboration de fibres optiques à cœur vitrocéramiques. Au cours de ces trois ans, j'ai eu l'occasion d'évoluer au sein des trois laboratoires partenaires CEMHTI, SPCTS et Xlim, ce qui a permis de couvrir l'ensemble du processus de fabrication et de caractérisation de ces objets innovants. Cette étude commence donc avec la fabrication et la caractérisation des verres précurseurs de vitrocéramique à partir des compositions développées et brevetées par le CEMHTI. C'est verres ont ensuite été mis en œuvre sous forme de fibres optiques à l'aide du procédé poudre développé à Xlim au cours de travaux de S. Leparmentier et M. Kudinova [88][89]. Une attention particulière a été portée à l'ajustement conjointe des modalités de préparation des préformes, du protocole de fibrage et de la composition initiale des verres précurseurs afin d'en améliorer la fibrabilité et de limiter le niveau d'atténuation des fibres optiques. A l'issue de ce travail, nous avons démontré notre capacité à produire des fibres optiques qui présentent peu de défauts de remplissages ou de bulles, et dans lesquelles on parvient à ajuster la composition du cœur.

La caractérisation chimique, optique et structurale de ces fibres a permis de démontrer la grande dépendance entre la géométrie de la fibre (le diamètre du cœur), la composition et le taux d'enrichissement en silicium, la nanostructure et le niveau d'atténuation optique final. L'étude de la composition, des propriétés optiques et de la nanostructure suivant le diamètre du cœur a permis de mettre en évidence la présence de gradients de composition, d'indice de réfraction et de nanostructure au sein de la fibre. En effet, la taille de la démixtion et de la nanostructure qui en découle dépend en partie de la quantité de silice contenue dans le cœur. Or, nous savons que la fabrication de fibre optique par la méthode poudre s'accompagne d'un enrichissement du cœur en silice provenant du tube constituant la gaine. Nous avons mis à profit cet effet de diffusion chimique et maximisé son intensité afin de produire des fibres dont le cœur présente une démixtion la plus petite possible. Cette stratégie nous a permis d'élaborer des fibres où la composition du cœur est impossible à réaliser sous forme massive du fait de la cristallisation de la matrice. Nous sommes également parvenus à abaisser les pertes optiques de près de 50 dB/m à environ 1 dB/m. Il s'agit ici de la première réalisation d'une fibre optique à partir d'une composition de verre précurseur de vitrocéramique stabilisant la phase ZnGa_2O_4 .

Nous avons ensuite utilisé le protocole mis au point et présenté dans le chapitre 2 pour produire des fibres optiques vitrocéramiques dopées par du chrome (III) et du nickel (II). Les fibres ont été étirées avec différentes tailles de cœur et avec différents taux de dopage afin d'identifier les compositions finales les plus intéressantes du point de vue de l'efficacité quantique. Une optimisation de la procédure de recuit a également été proposée afin de maximiser les puissances émises par nos fibres. A l'issue de ce travail, nous avons réalisé les premières fibres optiques à cœur vitrocéramiques composées de silice et de cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ et $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ optiquement actives autour de 700 nm et 1300 nm respectivement. La fibre dopée par du nickel (II) la plus efficace présente une largeur de bande de plus de 270 nm autour de 1300 nm, ce qui constitue un record dans les fibres vitrocéramiques dopées par du nickel, et est bien supérieure aux largeurs de bandes obtenues dans des fibres vitrocéramiques dopées par du chrome (IV) ou par des fibres amorphes dopées par du bismuth. Par ailleurs, le niveau de puissance de plus de 320 nW atteint par cette fibre est du même ordre de grandeur que celui présenté par B.N Samson *et al.* avec près de 500 nW. Nous savons que l'optimisation des fibres que nous avons mené est bridée par la

longueur des échantillons que nous sommes capables de recuire. En effet, nous avons constaté que les longueurs optimales de fibres optiques sont largement supérieures aux 35 cm de notre four de traitement. Aussi nous pensons que l'implantation prochaine d'un banc de recuit permettant le traitement d'échantillons plus long permettrait d'améliorer les performances de nos échantillons. De plus, l'abaissement des pertes optiques par l'élimination des polluants métalliques et des groupements hydroxyles via l'utilisation de bancs de purification de poudres par des gaz permettrait d'améliorer significativement l'efficacité des fibres. L'équipement nécessaire est en cours d'installation à Xlim et permettrait sans doute d'améliorer ces résultats dans l'avenir.

Ce travail ouvre la voie à plusieurs applications que nous avons évoquées au fil de ce manuscrit. Les fibres dopées par du chrome (III) présentent une bande d'émission constituée de deux pics à 696 et 715 nm et d'une bande plus large autour de 835 nm. Les applications en biologie pour ce type de phosphore sont nombreuses. Typiquement, on sait que la chlorophylle présente une bande d'absorption précisément à 696 nm. Par ailleurs, on sait que les vitrocéramiques et nanoparticules de $ZnGa_2O_4$ présentent une sensibilité à la température qui affecte l'intensité des bandes d'émission, leur position en longueur d'onde et leurs temps de vie respectifs. Cela en fait un candidat de choix pour la thermométrie optique, par conséquent, la mesure du temps de vie d'émission du chrome (III) dans notre fibre permettrait d'apporter la preuve que le concept de capteurs de température fibré est viable.

En ce qui concerne les fibres dopées par du nickel (II), les applications sont également nombreuses et couvrent des marchés conséquents. La première application est l'OCT à 1300 nm pour laquelle la largeur de bande est un critère déterminant. Nous avons montré que notre fibre présente une largeur de bande 2,5 fois plus grande que celle présentée par les systèmes d'OCT commerciaux. Ce gain permet de réduire la résolution spatiale de manière relativement simple par rapport aux solutions proposées dans le commerce (assemblage de plusieurs SLD). Des mesures d'interférométrie sont en cours de réalisation afin de déterminer la viabilité de ce concept. Cependant, le gain de puissance et d'efficacité attendu via l'optimisation de la pureté des matériaux et l'augmentation de la longueur des fibres rendraient plus compétitive cette fibre. Un second marché repose sur l'amplification optique autour de 1300 nm, près du zéro de dispersion des fibres optiques monomodes. La réalisation d'un amplificateur fibré dans cette gamme de longueur d'onde est d'un intérêt majeur puisqu'il existe peu de solution à ce jour. Des exemples de fibres de silices dopées par du bismuth [107], [108], [101] ont permis la réalisation d'amplificateurs et de lasers dans cette gamme de longueurs d'ondes, mais le contrôle de la valence du bismuth dans le verre reste un challenge. Nous avons montré que nos fibres sont potentiellement intéressantes pour réaliser un amplificateur fibré autour de 1330 nm. Ici encore, une réduction des pertes optiques, l'amélioration de l'efficacité et une augmentation de la longueur des fibres permettrait de concrétiser ce concept.

Cette thèse a donc permis, partant d'une composition de vitrocéramique, la fabrication de nouvelles fibres optiques à cœur vitrocéramiques dopées par du chrome (III) et du nickel (II). L'utilisation du procédé poudre constitue la seule alternative crédible pour mettre en œuvre ces verres. Ainsi nous sommes parvenus à produire les premières fibres optiques à partir de cette composition. L'optimisation de la composition initiale, des paramètres de fibrage, de recuit et de pompage ont conduit à la réalisation de fibres optiques vitrocéramiques dont les performances sont à l'état de l'art. Les futurs développements et améliorations proposés permettront à court terme de réaliser des concepts innovants autour de la thermométrie optique autour de 700 nm, des sources optiques autour de 1300 nm et de l'amplification optique autour de 1300 nm.

Références bibliographiques

Ouvrages généraux

- [Réaumur, 1739] R. Réaumur : « Mémoire sur l'art de faire une nouvelle espèce de porcelaine par des moyens extrêmement simples et faciles ou de transformer le verre en porcelaine », Mémoire de l'Académie Royale des Sciences, Paris, p. 370-388, 1739.
- [Bontemps, 1898] G. Bontemps, « Guide du verrier », Librairie du dictionnaire des arts et manufactures, Paris, 797 pages, 1868.
- [Peligot, 1862] M. E. Peligot, « Douze leçons sur l'art de la verrerie », Edité par Bourdier, Paris, 112 pages, 1862.
- [Stookey, 1949] S. D. Stookey, « Photosensitive glass », *Ind. Eng. Chem.*, 41 (4), p. 856-861, 1949.
- [Neuville, 2013] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montgne, « Du verre au cristal. Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications », EDP Sciences, 597 pages, 2013.
- [Lecoy, 1992] P. Lecoy, « Télécommunications Optiques », Editions HERMES, 297 pages, 1992.
- [Weber, 2002] M. J. Weber, « Handbook of optical materials », CRC Press, 536 pages, 2002.

Ouvrages spéciaux

- [1] Y. Wang and J. Ohwaki, "New transparent vitroceraamics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency upconversion," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 24, pp. 3268–3270, 1993.
- [2] R. Dauliat, "Advanced microstructured bers design for a robust singlemode high power laser operation," *Opt. Lett.*, 2013.
- [3] K. Kohno, Y. Takeuchi, T. Kitamura, K. ichi Nakagawa, U. Ken-ichi, and and M. Musha, "1 W single-frequency Tm-doped ZBLAN fiber MOPA around 810 nm," *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 7, pp. 2191–2193, 2014.
- [4] M. L. Dennis, J. W. Dixon, and I. Aggarwal, "High power upconversion lasing at 810nm. Tm-ZBLAN fibre," *Electron. Lett.*, vol. 30, no. 2, pp. 1993–1994, 1994.
- [5] H. Okamoto, K. Kasuga, I. Hara, and Y. Kubota, "Visible-NIR tunable Pr³⁺-doped fiber laser pumped by a GaN laser diode.," *Opt. Express*, vol. 17, no. 22, pp. 20227–20232, 2009.
- [6] F. A. Hummel, "Thermal Expansion Properties of soem synthetic Lithia Minerals," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 8, pp. 235–239, 1951.
- [7] G. H. Beall, "Milestones in Glass-Ceramics: A Personal Perspective," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 93–103, 2014.
- [8] R. Becker and W. Döring, "Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen," *Ann. Phys.*, vol. 5, no. 24, 1935.
- [9] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, and M. Allix, "Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄:Cr³⁺ transparent glass-ceramics," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 46, pp. 10002–10010, 2014.
- [10] E. Snitzer, "Proposed fiber cavities for optical masers," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 1,

pp. 36–39, 1961.

- [11] J. B. Macchesney, D. J. Digiovanni, T. B. Laboratories, and M. Hill, “Materials Development of Optical Fiber,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 12, pp. 3537–3556, 1990.
- [12] C. J. Koester and E. Snitzer, “Amplification in a Fiber Laser,” vol. 3, no. 10, 1964.
- [13] K. C. Kao and G. A. Hockham, “Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies,” *Proc. Inst. Electr. Eng.*, vol. 113, no. 7, pp. 1151–1158, 1966.
- [14] R. J. Mears, L. Reekie, S. B. Poole, and D. N. Payne, “Neodymium-doped silica single-mode fibre lasers,” *Electron. Lett.*, vol. 21, no. 17, p. 738, 1985.
- [15] R. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey, and D. N. Payne, “Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μm ,” *Electron. Lett.*, vol. 23, no. 19, p. 1026, 1987.
- [16] B. N. Samson, P. a Tick, and N. F. Borrelli, “Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier.,” *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 3, pp. 145–147, 2001.
- [17] W. Blanc and B. Dussardier, “Formation and applications of nanoparticles in silica optical fibers,” *J. Opt.*, pp. 1–13, 2015.
- [18] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber, “Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 1, pp. 10–20, 1977.
- [19] M. J. Weber, “Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in Y₂O₃,” *Phys. Rev.*, vol. 171, no. 2, pp. 283–291, 1968.
- [20] L. A. Riseberg and H. W. Moos, “Multiphonon orbit-lattice relaxation in LaBr₃, LaCl₃ and LaF₃,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 19, no. 25, pp. 3–6, 1967.
- [21] F. AUZEL and R. MONCORGÉ, “Propriétés optiques des terres rares,” *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 1–18, 2017.
- [22] J. H. Van Vleck, “Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group,” *Phys. Rev.*, vol. 41, no. 29, 1932.
- [23] G. Racah, “Theory of complex spectra III.pdf,” *Phys. Rev.*, vol. 63, no. 1934, 1943.
- [24] Y. Tanabe and S. Sugano, “On the Absorption Spectra of Complex Ions,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 9, no. 5, pp. 753–766, 1954.
- [25] D. Chen, Z. Wan, Y. Zhou, and Z. Ji, “Cr³⁺-doped gallium-based transparent bulk glass ceramics for optical temperature sensing,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 15, pp. 4211–4216, 2015.
- [26] M. Casalboni, A. Luci, and U. M. Grassano, “Optical spectroscopy of La₃Ga₅SiO₁₄: Cr³⁺ crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 6, pp. 3781–3790, 1994.
- [27] J. Zheng and Y. Cheng, “Ni²⁺-doped new silicate glass-ceramics for broadband near infrared luminescence,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 62, pp. 341–347, 2016.
- [28] C. Lin, C. Liu, Z. Zhao, L. Li, C. Bocker, and C. Rüssel, “Broadband near-IR emission from cubic perovskite KZnF₃:Ni²⁺ nanocrystals embedded glass-ceramics,” *Opt. Lett.*, vol. 40, no. 22, pp. 3–6, 2015.
- [29] J. Donaldson and G. V. M. Williams, “Photoluminescence, radioluminescence, and thermoluminescence in NaMgF₃ activated with Ni²⁺ and Er³⁺,” *J. Lumin.*, vol. 173, pp. 279–285, 2016.
- [30] G. Gao, S. Reibstein, E. Spiecker, M. Peng, and L. Wondraczek, “Broadband NIR photoluminescence from Ni²⁺-doped nanocrystalline Ba–Al titanate glass ceramics,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 6, p. 2582, 2012.
- [31] T. Suzuki, K. Horibuchi, and Y. Ohishi, “Structural and optical properties of ZnO–



- Al₂O₃–SiO₂ system glass–ceramics containing Ni²⁺-doped nanocrystals,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 27–29, pp. 2304–2309, 2005.
- [32] T. Suzuki, G. S. Murugan, and Y. Ohishi, “Optical properties of transparent Li₂O–Ga₂O₃–SiO₂ glass-ceramics embedding Ni-doped nanocrystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 13, p. 131903, 2005.
- [33] S. Xu, D. Deng, R. Bao, H. Ju, S. Zhao, H. Wang, and B. Wang, “Ni²⁺-doped new silicate glass-ceramics for superbroadband optical amplification,” *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.*, vol. 25, no. 9, pp. 1548–1552, 2008.
- [34] J. Stone and C. A. Burrus, “Nd:Y₂O₃ single-crystal fiber laser: Room-temperature cw operation at 1.07- and 1.35- μ m wavelength,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 4, pp. 2281–2287, 1978.
- [35] J. M. Fourmigue, D. Perrodin, F. Balembois, P. Georges, and J. Didierjean, “WO₂006106276A2: Device with optical guide for producing an optical signal by optical pumping, uses,” 2006.
- [36] G. H. Beall and L. R. Pinckney, “Nanophase Glass-Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 1, pp. 5–16, 1999.
- [37] T. Berthier, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, “New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 15–16, pp. 1721–1730, 2008.
- [38] P. a Tick, “Are low-loss glass ceramic optical waveguides possible?,” *Opt. Lett.*, vol. 23, no. 24, pp. 1904–1905, 1998.
- [39] A. Sakamoto, Y. Himei, and T. Seto, “Applicability of optical scattering model to b-quartz solid solution glass-ceramics with nanoscale crystalline phase,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 8, pp. 2570–2574, 2008.
- [40] N. S. Andreev, “Scattering of visible light by glasses undergoing phase separation and homogenization,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 30, no. 2, pp. 99–126, 1978.
- [41] R. W. Hopper, “Stochastic theory of scattering from idealized spinodal structures. II. Scattering in general and for the basic late stage model,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 70, no. 1, pp. 111–142, 1985.
- [42] A. Sakamoto and S. Yamamoto, “Glass-Ceramics: Engineering Principles and Applications,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 237–247, 2010.
- [43] M. Mattarelli, G. Gasperi, M. Montagna, and P. Verrocchio, “Transparency and long-ranged fluctuations: The case of glass ceramics,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 9, pp. 1–5, 2010.
- [44] S. Hendy, “Light scattering in transparent glass ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 7, pp. 1171–1173, 2002.
- [45] D. J. Richardson, J. Nilsson, and W. A. Clarkson, “High power fiber lasers: current status and future perspectives [Invited],” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 27, no. 11, p. B63, 2010.
- [46] P. A. Tick, N. F. Borrelli, and I. M. Reaney, “Relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 15, no. 1, pp. 81–91, 2000.
- [47] N. F. Borrelli, B. N. Samson, and P. a. Tick, “WO₁86765A2: Glass-ceramic fiber lasers and amplifiers,” 2001.
- [48] E. Augustyn, M. Zelechower, D. Stróz, and J. Chrapoński, “The microstructure of erbium-ytterbium co-doped oxyfluoride glass-ceramic optical fibers,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 34, no. 6, pp. 944–950, 2012.

- [49] E. Augustyn, M. Żelechower, E. Czerska, M. Świdarska, and M. Sozańska, "Reduction of the 1.55 μm Er³⁺ emission band half-width in Er doped and Er/Yb co-doped oxy-fluoride glass-ceramics fibers," *Proc. SPIE Vol. 9228 922807-1 Downloaded*, vol. 9228, pp. 922804–922807, 2014.
- [50] K. V. Krishnaiah, Y. Ledemi, C. Genevois, E. Veron, X. Sauvage, S. Morency, E. S. de L. Filho, G. Nemova, M. Allix, Y. Messaddeq, and R. Kashyap, "Ytterbium-doped oxyfluoride nano-glass-ceramic fibers for laser cooling," *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 6, p. 1980, 2017.
- [51] W. Peng, Z. Fang, Z. Ma, and J. Qiu, "Enhanced upconversion emission in crystallization-controllable glass-ceramic fiber containing Yb³⁺-Er³⁺ codoped CaF₂ nanocrystals," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 40, p. 405203, 2016.
- [52] Z. Fang, S. Zheng, W. Peng, H. Zhang, Z. Ma, S. Zhou, D. Chen, and J. Qiu, "Fabrication and Characterization of Glass-Ceramic Fiber-Containing Cr³⁺-Doped ZnAl₂O₄ Nanocrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 4, p. n/a-n/a, 2015.
- [53] G. H. Beall, L. R. Pinckney, W. D. Vockroth, and J. Wang, "WO0131367A2: METHOD FOR MAKING NANOCRYSTALLINE GLASS-CERAMIC FIBERS," 2001.
- [54] K. E. Downey, B. N. Samson, G. H. Beall, E. J. Mozdy, L. R. Pinckney, N. F. Borrelli, A. Mayolet, A. Kerdoncuff, and C. Pierron, "Cr⁴⁺forsterite nanocrystalline glass-ceramic fiber," *CLEO*, 2001.
- [55] B. N. Samson, L. R. Pinckney, J. Wang, G. H. Beall, and N. F. Borrelli, "Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber," *Opt. Lett.*, vol. 27, no. 15, pp. 1309–1311, 2002.
- [56] Z. Fang, S. Zheng, W. Peng, H. Zhang, Z. Ma, G. Dong, S. Zhou, D. Chen, and J. Qiu, "Ni²⁺ doped glass ceramic fiber fabricated by melt-in-tube method and successive heat treatment," *Opt. Express*, vol. 23, no. 22, p. 28258, 2015.
- [57] Z. Fang, X. Xiao, X. Wang, Z. Ma, E. Lewis, G. Farrell, P. Wang, J. Ren, H. Guo, and J. Qiu, "Glass-ceramic optical fiber containing Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals for frequency conversion of lasers," *Nat. Publ. Gr.*, vol. 7, no. November 2016, p. Scientific Reports, 2017.
- [58] X. Huang, Z. Fang, Z. Peng, Z. Ma, H. Guo, J. Qiu, and G. Dong, "Formation, element-migration and broadband luminescence in quantum dot-doped glass fibers," *Opt. Express*, vol. 25, no. 17, p. 19691, 2017.
- [59] X. Huang, Z. Fang, S. Kang, W. Peng, G. Dong, B. Zhou, Z. Ma, S. Zhou, and J. Qiu, "Controllable fabrication of novel all solid-state PbS quantum dot-doped glass fibers with tunable broadband near-infrared emission," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 31, pp. 7927–7934, 2017.
- [60] Y. Huang, Y. Lu, J. Chen, Y. Hsu, Y.-M. Huang, S.-L. Huang, and W.-H. Cheng, "Broadband emission from Cr-doped fibers fabricated by drawing tower.," *Opt. express*, vol. 14, no. OCTOBER 2006, p. 8492, 2006.
- [61] Y. C. Huang, J. S. Wang, Y. K. Lu, C. Te Wu, S. L. Huang, and W. H. Cheng, "Fabrication of 300-nm Cr-doped fibers using fiber drawing with pressure control," in *OFC/NFOEC 2008 - 2008 Conference on Optical Fiber Communication/National Fiber Optic Engineers Conference*, 2008, pp. 12–14.
- [62] Y. C. Huang, J. S. Wang, Y. S. Lin, T. C. Lin, W. L. Wang, Y. K. Lu, S. M. Yeh, H. H. Kuo, S. L. Huang, and W. H. Cheng, "Development of broadband single-mode Cr-doped silica fibers," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 22, no. 12, pp. 914–916, 2010.
- [63] J. Ballato, T. Hawkins, P. Foy, B. Kokuoz, R. Stolen, C. McMillen, M. Daw, Z. Su, T. M. Tritt, M. Dubinskii, J. Zhang, T. Sanamyan, and M. J. Matthewson, "On the fabrication of all-glass optical fibers from crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 5,



2009.

- [64] Y.-C. Huang, J.-S. Wang, K. Chu, T. Lin, W. Wang, T.-L. Chou, S.-M. Yeh, S.-L. Huang, and W.-H. Cheng, "Fabrication and Characteristics of Cr-Doped Fibers Employing Powder-in-Tube Technique," *Opt. Fiber Commun. Conf. Fiber Opt. Eng. Conf. 2011*, no. MARCH, p. OWS1, 2011.
- [65] Y.-C. Huang, C.-N. Liu, Y.-S. Lin, J.-S. Wang, W.-L. Wang, F.-Y. Lo, T.-L. Chou, S.-L. Huang, and W.-H. Cheng, "Fluorescence enhancement in broadband Cr-doped fibers fabricated by drawing tower.," *Opt. Express*, vol. 21, no. 4, pp. 4790–5, 2013.
- [66] J. Thomas, M. Myara, L. Troussellier, E. Burov, A. Pastouret, D. Boivin, G. Mélin, O. Gilard, M. Sotom, and P. Signoret, "Radiation-resistant erbium-doped-nanoparticles optical fiber for space applications," *Opt. Express*, vol. 20, no. 3, pp. 2435–2444, 2012.
- [67] W. Blanc, V. Mauroy, L. Nguyen, B. N. Shivakiran Bhaktha, P. Sebbah, B. P. Pal, and B. Dussardier, "Fabrication of rare earth-doped transparent glass ceramic optical fibers by modified chemical vapor deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 8, pp. 2315–2318, 2011.
- [68] M. C. Paul, M. Pal, a. V. Kir'yanov, S. Das, S. K. Bhadra, Y. O. Barmenkov, a. a. Martinez-Gamez, and J. L. Lucio-Martínez, "Yb-doped yttriaaluminosilicate nanoparticles based optical fibers: Fabrication and characterization," *Opt. Laser Technol.*, vol. 44, no. 3, pp. 617–620, 2012.
- [69] A. Halder, M. C. Paul, S. Das, M. Pal, S. K. Bhadra, S. Bysakh, a. M. Martínez-Gamez, I. L. Villegas Garcia, J. L. Lucio-Martínez, and A. V. Kir'yanov, "Experimental study of metal nano-particle doped optical fiber and its unique spectral property," *Int. Conf. Fibre Opt. Photonics*, no. 3, 2012.
- [70] a. Halder, R. Chattopadhyay, S. Majumder, S. Bysakh, M. C. Paul, S. Das, S. K. Bhadra, and M. Unnikrishnan, "Highly fluorescent silver nanoclusters in alumina-silica composite optical fiber," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 1, p. 11101, 2015.
- [71] M. Vermillac, J. F. Lupi, F. Peters, M. Cabié, P. Vennéguès, C. Kucera, T. Neisius, J. Ballato, and W. Blanc, "Fiber-draw-induced elongation and break-up of particles inside the core of a silica-based optical fiber," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 5, pp. 1814–1819, 2017.
- [72] G. Granger, C. Restoin, P. Roy, R. Jamier, S. Rougier, a. Lecomte, and J. M. Blondy, "Nanostructured optical fibers in the SiO₂/SnO₂ system by the sol-gel method," *Mater. Lett.*, vol. 120, pp. 292–294, 2014.
- [73] J.-L. AUGUSTE, G. HUMBERT, S. LEPARMENTIER, M. KUDINOVA, P.-O. MARTIN, G. DELAIZIR, K. SCHUSTER, and D. LITZKENDORF, "Modified Powder-In-Tube technique based on the Consolidation Processing of Powder Materials for Fabricating Specialty Optical Fibres," *Materials (Basel)*, vol. 7, 2014.
- [74] M. Kudinova, G. Humbert, J. L. Auguste, and G. Delaizir, "Multimaterial polarization maintaining optical fibers fabricated with the powder-in-tube technology," *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 10, pp. 1141–1149, 2017.
- [75] J. Ballato and E. Snitzer, "Fabrication of fibers with high rare-earth concentrations for Faraday isolator applications," *Appl. Opt.*, vol. 34, no. 30, pp. 6848–6854, 1995.
- [76] J. B. MacChesney, P. B. O'connor, and H. M. Presby, "A New Technique for the Preparation of Low-Loss and Graded-Index Optical Fibers," *Proc. IEEE*, vol. 62, no. 9, pp. 1280–1281, 1974.
- [77] E. Snitzer, "Optical maser action of Nd⁺³ in a barium crown glass," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 12, pp. 444–446, 1961.
- [78] J. G. Anderson, E. E. Brand, A. J. G. Ellison, and J. P. Trentelman, "WO0220418A2: A

PROCESS FOR DRAWING OPTICAL FIBER FROM A MULTIPLE CRUCIBLE APPARATUS,” 2002.

- [79] A. Lin, S. Boo, D. S. Moon, H. J. Jeong, Y. Chung, and W.-T. Han, “Luminescence enhancement by Au nanoparticles in Er³⁺-doped germano-silicate optical fiber,” *Opt. Express*, vol. 15, no. 14, pp. 8603–8, 2007.
- [80] S. Ju, S. Jeong, Y. Kim, P. R. Watekar, and W. T. Han, “Demonstration of all-optical fiber isolator based on a CdSe quantum dots doped optical fiber operating at 660 nm,” *J. Light. Technol.*, vol. 31, no. 16, pp. 2793–2798, 2013.
- [81] S. Ohara, H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Y. Kondo, and N. Sugimoto, “Space-selectively crystallized fiber with second-order optical nonlinearity for Variable Optical Attenuation,” vol. 34, no. 7, pp. 1027–1029, 2009.
- [82] S. Danto, F. Désévéday, Y. Petit, J. C. Desmoulin, A. A. Khalil, C. Strutynski, M. Dussauze, F. Smektala, T. Cardinal, and L. Canioni, “Photowritable Silver-Containing Phosphate Glass Ribbon Fibers,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 162–168, 2016.
- [83] S. Alahraché, K. Al Saghir, S. Chenu, E. Véron, D. D. M. Sousa, A. I. Becerro, M. Ocaña, F. Moretti, G. Patton, C. Dujardin, F. Cussó, J.-P. Guin, M. Nivard, J.-C. Sangleboeuf, G. Matzen, and M. Allix, “Perfectly Transparent Sr₃Al₂O₆ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization,” *Chem. Mater.*, vol. 25, pp. 4017–4024, 2013.
- [84] K. Al Saghir, S. Chenu, E. Veron, F. Fayon, M. Suchomel, C. Genevois, F. Porcher, G. Matzen, D. Massiot, and M. Allix, “Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 508–514, 2015.
- [85] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, and M. Allix, “Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 364–372, 2014.
- [86] S. Chenu, M. Allix, G. Matzen, E. Veron, and T. Cardinal, “FR3002530A1,” 2015.
- [87] Z. Pan, Y. Y. Lu, and F. Liu, “Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr³⁺-doped zinc gallogermanates,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 58–63, 2012.
- [88] S. LEPARMENTIER, “Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre/silice ou verre/air/silice réalisées par un procédé basé sur l’utilisation de poudre de verres,” 2010.
- [89] M. Kudinova, “Développement de nouvelles matrices vitreuses pour la fonctionnalisation de fibres optiques par l’exploitation de la technologie Poudre,” 2015.
- [90] A. Bertrand, J. Carreaud, S. Chenu, M. Allix, E. Véron, J. R. Duclère, Y. Launay, T. Hayakawa, C. Genevois, F. Brisset, F. Célarié, P. Thomas, and G. Delaizir, “Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, no. 10, pp. 1482–1486, 2016.
- [91] N. V. Golubev, V. I. Savinkov, E. S. Ignat’eva, S. V. Lotarev, P. D. Sarkisov, V. N. Sigaev, L. I. Bulatov, V. M. Mashinskii, V. G. Plotnichenko, and E. M. Dianov, “Nickel-doped gallium-containing glasses luminescent in the near-infrared spectral range,” *Glas. Phys. Chem.*, vol. 36, no. 6, pp. 657–662, 2010.
- [92] R. G. Pappalardo, W. J. Miniscalco, T. E. Peters, and K. Lee, “An infrared band-emitter at the optical-communication wavelengths: Cr-activated Zn₂SiO₄,” *J. Lumin.*, vol. 55, no. 2, pp. 87–93, 1993.
- [93] V. N. Sigaev, N. V Golubev, E. S. Ignat’eva, V. I. Savinkov, M. Campione, R. Lorenzi,



- F. Meinardi, and a Paleari, "Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 1, p. 15708, 2011.
- [94] N. V. Golubev, E. S. Ignat'Eva, R. Lorenzi, A. Paleari, and V. N. Sigaev, "Broadband luminescence in nanostructured glasses," *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)*, vol. 70, no. 3–4, pp. 124–129, 2013.
- [95] T. Suzuki, Y. Arai, and Y. Ohishi, "Quantum efficiencies of near-infrared emission from Ni²⁺-doped glass-ceramics," *J. Lumin.*, vol. 128, no. 4, pp. 603–609, 2008.
- [96] Z. Gao, Y. Liu, J. Ren, Z. Fang, X. Lu, E. Lewis, G. Farrell, J. Yang, and P. Wang, "Selective doping of Ni²⁺ in highly transparent glass-ceramics containing nano-spinels ZnGa₂O₄ and Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Ge_xO₄ for broadband near-infrared fiber amplifiers," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 1783, 2017.
- [97] T. Suzuki and Y. Ohishi, "Broadband 1400 nm emission from Ni²⁺ in zinc - Alumino - Silicate glass," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 19, pp. 3804–3806, 2004.
- [98] F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata, and S. Bin-Omran, "Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1638–1648, 2011.
- [99] C. dos S. Cunha, J. L. Ferrari, D. C. de Oliveira, L. J. Q. Maia, A. S. L. Gomes, S. J. L. Ribeiro, and R. R. Gonçalves, "NIR luminescent Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-ZrO₂ nanostructured planar and channel waveguides: Optical and structural properties," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 1, pp. 120–129, 2012.
- [100] P. C. Schultz, "Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica," *J. Am. Ceram.*, vol. 57, no. 7, pp. 309–313, 1974.
- [101] Z. Fang, S. Zheng, W. Peng, H. Zhang, Z. Ma, G. Dong, S. Zhou, D. Chen, and J. Qiu, "Bismuth-Doped Multicomponent Optical Fiber Fabricated by Melt-in-Tube Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 3, pp. 856–859, 2016.
- [102] H. Ma, P. Liu, Q. Yang, D. Deng, and S. Xu, "Broadband near-infrared emission from Cr⁴⁺-doped transparent Zn_{1.7}SiO₄ glass ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 116, pp. 13–15, 2014.
- [103] B. Wu, N. Jiang, S. Zhou, D. Chen, C. Zhu, and J. Qiu, "Transparent Ni²⁺-doped silicate glass ceramics for broadband near-infrared emission," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 30, no. 12, pp. 1900–1904, 2008.
- [104] T. Wang, X. Zeng, J. Wen, F. Pang, and Z. Chen, "Characteristics of photoluminescence and Raman spectra of InP doped silica fiber," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 7791–7793, 2009.
- [105] S. K. Sharma, E. Glais, M. Pellerin, C. Chaneac, and B. Viana, "Temperature sensing using a Cr:ZnGa₂O₄ new phosphor," in *Proc. of SPIE Vol. 9749 974922-1*, 2016, no. February.
- [106] A. F. Fercher, W. Drexler, H. C. K., and T. Lasser, "Optical coherence tomography - principles and applications," *Reports profess Phys.*, vol. 66, pp. 239–303, 2003.
- [107] M. Neff, V. Romano, and W. Lüthy, "Metal-doped fibres for broadband emission: Fabrication with granulated oxides," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 31, no. 2, pp. 247–251, 2008.
- [108] I. A. Bufetov, M. A. Melkumov, S. V. Firstov, A. V. Shubin, S. L. Semenov, V. V. Vel'miskin, A. E. Levchenko, E. G. Firstova, and E. M. Dianov, "Optical gain and laser generation in bismuth-doped silica fibers free of other dopants," *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 2, p. 166, 2011.

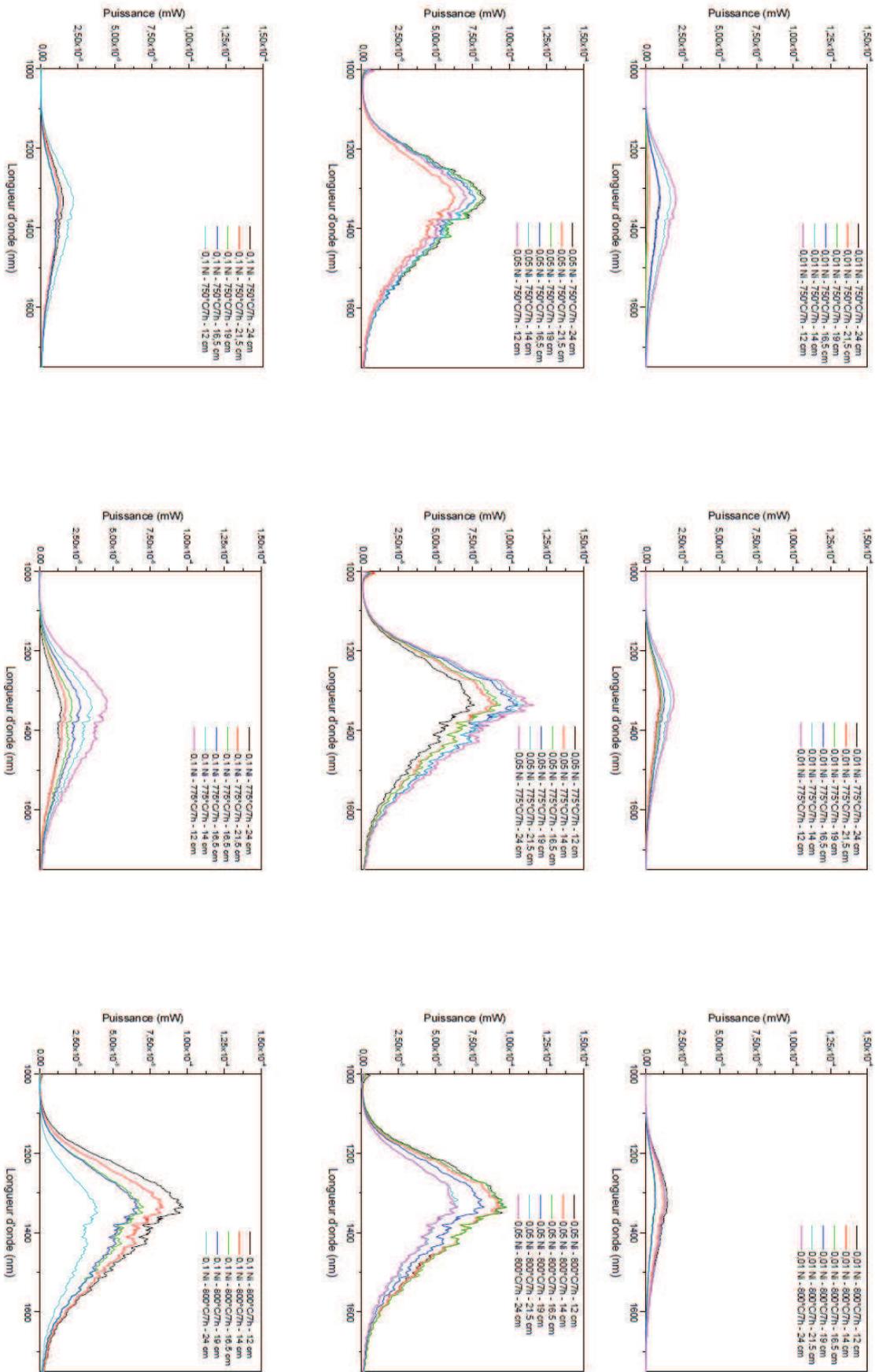


Annexes

Annexe 1. Optimisation des recuits.....	152
---	-----



Annexe 1. Optimisation des recuits



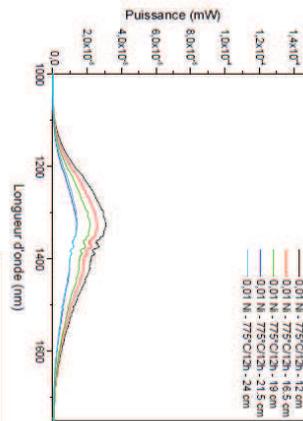
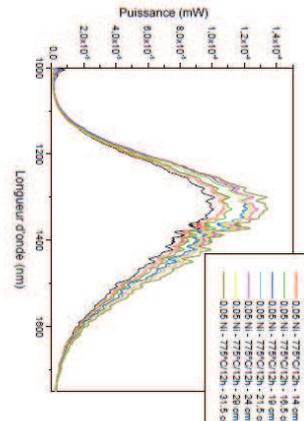
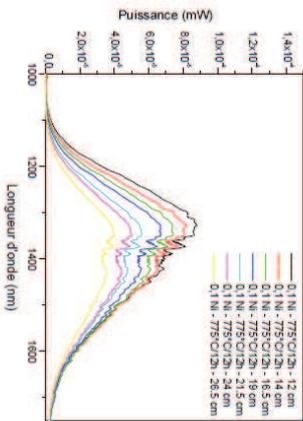
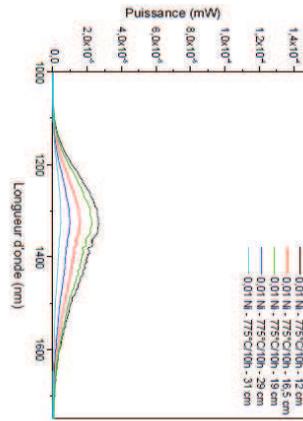
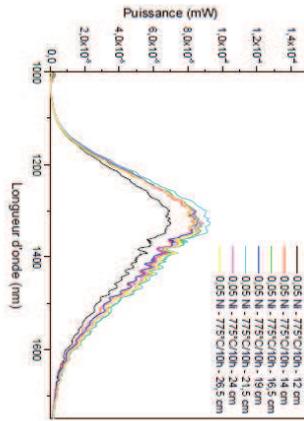
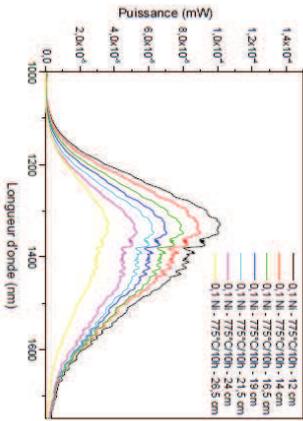
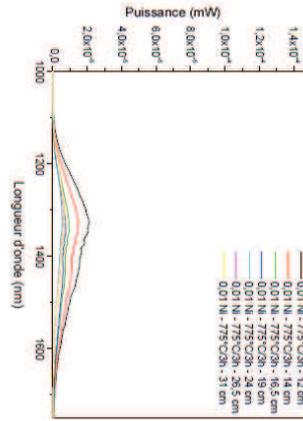
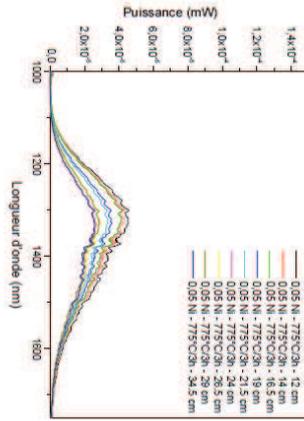
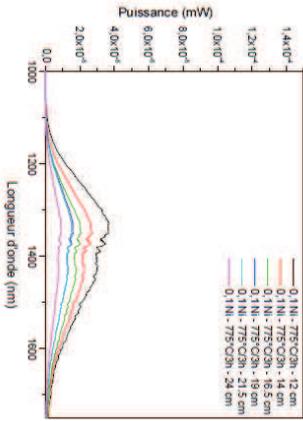


Table des illustrations

Figure I-1: Représentation de cristaux observés dans des verres par Bontemps et Peligot [Bontemps, 1868] [Peligot, 1862].....	16
Figure I-2: Schéma représentant (a) l'énergie libre du liquide et du cristal en fonction de la température, (b) l'évolution de l'énergie libre de Gibbs du système au cours de la transition du liquide au cristal.....	18
Figure I-3: Schéma représentant le mouillage et les composantes de tensions de surface d'un germe (a) sur un bon et (b) sur un mauvais catalyseur	19
Figure I-4: Schéma de l'évolution de (a) l'énergie libre de Gibbs au cours de la transition liquide vers cristal et (b) évolution du travail de formation correspondant dans des conditions de nucléation homogène et hétérogènes.....	20
Figure I-5: Schéma énergétique représentant l'équilibre entre l'adsorption et la désorption d'atomes au cours de la phase de croissance cristalline	22
Figure I-6: Evolution des taux de nucléation et de croissance cristalline en fonction de la température entre T_g et T_f	22
Figure I-7: Schémas représentant (a) l'enthalpie libre de mélange en fonction de la composition à différente température, (b) le diagramme de phase découlant de la fonction d'enthalpie libre de mélange et (c) le diagramme de phase représentant les différents types. Les clichés MEB sont extraits des travaux de Chenu <i>et al.</i> [9].....	26
Figure I-8: Schéma d'une fibre optique de type cœur/gaine à saut d'indice de réfraction	28
Figure I-9: Schémas représentant les mécanismes de désexcitation par (a) émission spontanée, (b) émission stimulée et (c) up-conversion.....	30
Figure I-10: Schéma représentant les processus de désexcitation radiatifs et non radiatifs..	31
Figure I-11: Taux de relaxation multi phonon en fonction du gap d'énergie caractérisant la transition pour différents matériaux.....	32
Figure I-12: Diagramme de Dieke représentant les niveaux d'énergie des orbitales f des lanthanides à couche $4f$ incomplète dans une matrice de LaCl_3 [21]	34
Figure I-13: Représentation des orbitales $3d$ et d'une orbitale $3d_{22}$ dans un site octaédrique et tétraédrique	35
Figure I-14: Schéma de l'éclatement des orbitales d dans un champ cristallin octaédrique (gauche) et tétraédrique (droite)	36
Figure I-15: Diagrammes des Tanabe - Sugano pour les configurations (a) d^3 et (b) d^8 en symétrie octaédrique	37
Figure I-16: Clichés MEB extraits de [37] montrant les microstructures de deux vitrocéramiques transparentes avec en insert des photographies optiques des dites vitrocéramiques	40
Figure I-17: Coefficients de diffusion en fonction du diamètre des cristaux pour un système contenant (a) 10^{20} cristaux/ m^3 et (b) 10^{22} cristaux/ m^3 à 1300 nm.....	42
Figure I-18: Schéma d'un dispositif de double creuset extrait de [78]	51

Figure I-19 : Conditions de Bragg et diffractogramme d'une vitrocéramique massive issue du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ (JCPDS 71-0843)	53
Figure I-20: cliché MET d'une vitrocéramique $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ (a) en champ clair, (b) en champ sombre, et cliché SAED en insert.....	55
Figure I-21 : Schéma de thermogrammes d'un verre par ATD/TG.....	56
Figure I-22: Mesure de l'indice de réfraction (a) réel et (b) complexe d'un verre parent de vitrocéramique issu du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ par ellipsométrie optique	57
Figure I-23: Profil d'indice de réfraction (a) en deux dimensions et (b) en trois dimensions réalisé sur une fibre optique vitrocéramique issue du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ avant recuit de cristallisation	58
Figure II-1: Effet de la composition sur la nanostructure d'une vitrocéramique ZnGa_2O_4 dans une matrice $\text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, image extraite de [85]	67
Figure II-2: Four à haute température utilisé pour les synthèses (gauche) et en fonctionnement (en insert), cycle thermique de synthèse des verres précurseurs de vitrocéramiques (droite) avec les échantillons obtenus en insert	68
Figure II-3: DRX sur deux verres de composition C1 synthétisés par lot de 5g (C1.1) et 3g (C1.2)	69
Figure II-4: Cliché MEB-SE d'un échantillon de verre de composition C1	70
Figure II-5: Diffractogrammes obtenus sur un verre parent de composition C1 entre 30°C et 1200°C, extrait de [9].....	71
Figure II-6: Mesures de DRXHT sur les échantillons de composition (a) C2 et (b) C3	72
Figure II-7: Courbes d'ATD réalisées avec les échantillons de composition C1 (55% de silice) et C2 (65% de silice)	73
Figure II-8: Courbes d'ATD réalisées sur les échantillons de compositions C2.1, C2.2 et C2.3	73
Figure II-9: Clichés MET obtenus sur les verres parents de vitrocéramiques non dopés C1, C2.1 et C3 et dopés C2.2 (0,1% Cr) et C2.3 (0,1% Ni)	75
Figure II-10: Echantillons de verres de compositions C1, C2.1, C2.2, C2.3 et C3 utilisés pour les mesures de transmission et d'ellipsométrie	76
Figure II-11: (a) Indices de réfraction moyens mesurés sur les verres de compositions C1, C2.1 et C3 par ellipsométrie, (b) Evolution de l'indice de réfraction mesuré à 667 nm en fonction de la fraction de SiO_2	77
Figure II-12: Tour de fibrage (Xlim) : (a) partie haute et (b) partie basse de la tour.....	80
Figure II-13: Photographies prises au microscope optique en transmission de défauts observés lors de la fabrication de fibres optiques par le procédé poudre.....	81
Figure II-14: (a) Spectre d'atténuation optique et (b) profil d'indice de réfraction avec photo de la clive de la fibre obtenus sur une fibre optique réalisée à partir du verre de composition C1	82
Figure II-15: Cliché MEB et profil de composition mesuré sur le cœur de la fibre optique réalisée à partir du verre de composition C1	83



Figure II-16: (a) Préparation de 5 échantillons de fibres issues de la composition C1 observée au MEB, (b) reconstitution d'une fibre observée au MET. Préparations et observations réalisées par C. Genevois (CEMHTI)	84
Figure II-17: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés au centre du cœur d'une fibre de composition nominale C1 (composition cationique mesurée sur le cliché : 62% Si, 12% Zn, 26% Ga)	85
Figure II-18: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés entre le cœur et la gaine d'une fibre de composition nominale C1 (composition cationique mesurée sur le cliché : 76% Si, 6% Zn, 18% Ga)	85
Figure II-19: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés à l'interface cœur/gaine d'une fibre de composition nominale C1 (composition cationique mesurée sur le cliché : 87% Si, 4,5% Zn, 8,5% Ga)	85
Figure II-20: (a) Profils d'indices de réfraction de fibres ayant des diamètres de cœurs allant de 6 à 17 μm et composition du centre du cœur associée, (b) profils de composition et d'indice de réfraction pour une fibre avec un cœur de 16 μm de diamètre	88
Figure II-21: Courbe donnant l'indice de réfraction calculé suivant l'équation de Lorenz-Lorentz de notre verre et mesures expérimentales d'indice et de composition sur les fibres de différents diamètres	89
Figure II-22: (a) Profils d'indices de réfraction des fibres 1 et 2 et (b) photographies prises au microscope optique (x50) correspondantes avec les diamètres de cœurs	91
Figure II-23: Spectres d'atténuation des fibres 1 et 2	91
Figure II-24: (a) Profil d'indice de réfraction avec photographie prise au microscope optique (x50) et dimension du cœur de la fibre 3, (b) spectre d'atténuation de la fibre 3	92
Figure II-25: (a) Profil d'indice de réfraction avec photographie prise au microscope optique (x50) et dimension du cœur de la fibre 4, (b) spectre d'atténuation de la fibre 4	93
Figure II-26: (a) Profil d'indice de réfraction avec photographie prise au microscope optique (x50) et dimension du cœur de la fibre 5, (b) spectre d'atténuation de la fibre 5	95
Figure II-27: Pourcentage cationique de silicium dans les cœurs des fibres 1 à 5	95
Figure II-28: Evolution de l'indice de réfraction mesuré à 667 nm en fonction de la fraction de SiO_2 dans les fibres 2, 3 et 4	96
Figure II-29: Spectres d'atténuation des fibres issues des compositions C1 à C4	97
Figure II-30: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés au centre du cœur d'une fibre de composition C2	98
Figure III-1: Photographie du banc de transmission	104
Figure III-2: Transmission optique sur massifs dopés (a) par du chrome et (b) par du nickel, où V et VC désignent respectivement les verres et les vitrocéramiques	105
Figure III-3: Spectres d'atténuation optique des fibres vitrocéramique non dopée (noir), dopée par du chrome (vert) et par du nickel (orange), ainsi que les images des modes en sortie de fibres à 1550 nm avant coupure (colonne de gauche) et après (colonne de droite)	106

Figure III-4: Schéma du banc de mesure de transmission <i>in situ</i>	108
Figure III-5: (a) Transmission optique et (b) spectres de transmittance lors de la montée en température.....	108
Figure III-6: (a) Transmission optique et (b) spectres de transmittance lors des paliers en température et à 20°C à l'issue du cycle thermique.....	109
Figure III-7: Schéma du montage utilisé pour pomper les fibres vitrocéramiques dopées par du chrome (III).....	112
Figure III-8: Spectres d'émissions de fibres issues des compositions C2.2 (dopage Cr ₂ O ₃). (a) Influence du temps de recuit à 900°C, (b) Influence de la température de recuit pour un recuit de 50 minutes	113
Figure III-9: Schéma du montage utilisé pour pomper les fibres vitrocéramiques dopées par du nickel.....	114
Figure III-10: Spectres d'émission d'une fibre issue de la composition C2.3 non recuite et recuite à 900°C pendant 20 minutes sous pompage optique à 980 nm	115
Figure III-11: Cliché MET et cartographie STEM-EDS réalisées sur un échantillon de fibre dopée 0,1% NiO et recuite 6h à 800°C.....	116
Figure III-12: Spectre d'émission d'une fibre dopée 0,1% NiO recuite 6h à 800°C et pompée à 980 nm, 500 mW	117
Figure III-13: Représentation du spectre optique ainsi que les gammes de longueurs d'ondes couvertes par différents lasers. Rouge: monocristaux, violet : semi-conducteurs, bleu : gaz, vert : fibres optique de silice, orange : nos fibres vitrocéramiques	118
Figure III-14: Pertes optiques dues aux impuretés métalliques dans de la silice amorphe [100].....	119
Figure III-15: Spectres d'atténuation des fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Si].....	121
Figure III-16: Spectres d'émission des fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Si] avec à gauche la fibre « Petit cœur » et à droite la fibre « Gros cœur » pour des fibres recuites à 900°C pendant différentes durées	121
Figure III-17: Spectres d'atténuation des fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Ni].....	123
Figure III-18: Spectres d'émission des fibres recuites à 800°C utilisées pour évaluer l'influence du taux de dopage [Ni] avec (a) 0,1% de NiO et (b) 0,01% de NiO	123
Figure III-19: Spectres d'émission des fibres recuites pendant 6h à 800°C en fonction de leur longueur avec la fibre dopée à (a) 0,01% et (b) à 0,1%	125
Figure III-20: Résultats obtenus pour chaque température de recuit sur des échantillons de fibres optiques dopées 0,05% NiO et pompées à 980 nm	127
Figure III-21: Graphiques donnant la hauteur du pic d'émission autour de 1300 nm obtenue (a) lors des recuits pendant 7h et (b) pendant les recuits à 775°C.....	129
Figure III-22: Premier spectre d'émission obtenu sur une fibre dopée 0,1% NiO recuite 15 min/900°C et meilleur résultat obtenu sur une fibre dopée 0,05% NiO recuite 12h/775°C (fibre de 31,5 cm)	130

Figure III-23: (a) Spectres d'émissions obtenus sur notre meilleure fibre optique dopée par du nickel comparés aux spectres d'émission obtenus par (b) Samson <i>et al.</i> [55] et (c) Fang <i>et al.</i> [56].....	132
Figure III-24: Spectres d'émissions pour les sources SLD, fibres optiques vitrocéramiques et halogènes.....	133
Figure III-25: Protocole de recuit et de test des fibres de « grandes longueurs » recuites en deux temps.....	135
Figure III-26: Spectres d'émissions de l'échantillon long (a) et de l'échantillon court (b)	135
Figure III-27: Soudure d'une fibre vitrocéramique (gauche) sur une fibre standard SMF-28 (droite).....	137

Table des tableaux

Tableau 1: Chiffre d'affaire généré par le marché des lasers par technologie entre 2013 et 2017 en M US\$ (données laserfocusworld.com)	13
Tableau 2: Propriétés de base des fibres optiques de type cœur/gaine à saut d'indice de réfraction, formules correspondantes et valeurs observées dans une fibre standard SMF-28 (données www.corning.com)	28
Tableau 3: Energies de phonons dans différents verres et cristaux	31
Tableau 4: Valeurs des paramètres Dq et B dans différentes matrices cristallines dopées Ni^{2+} et Cr^{3+} en site octaédrique	38
Tableau 5: Résultats marquants obtenus avec des fibres optiques oxyfluorées	45
Tableau 6: Résultats marquants obtenus avec des fibres optiques d'oxydes (de silice)	47
Tableau 7: Résultats marquants obtenus avec des fibres optiques contenant des nanoparticules	48
Tableau 8: Tableau récapitulatif des paramètres optiques et indices de performance pour différentes vitrocéramiques dopées par du nickel (II)	65
Tableau 9: Compositions des verres parents de vitrocéramiques	68
Tableau 10: Mesures de composition par MEB EDS (Cambridge Stereoscan S260) sur les compositions de verres parents de vitrocéramiques non dopées	70
Tableau 11: Résultats des mesures de DRXHT et d'ATD sur les verres parents de vitrocéramiques	74
Tableau 12: Diamètre moyen et écart type de N domaines mesurés sur chaque verre	75
Tableau 13: Mesures de compositions élémentaires réalisées sur une fibre optique réalisée à partir du verre de composition C1 par MEB EDS, pourcentages cationiques	83
Tableau 14: Mesures de compositions élémentaires par MEB EDS des fibres 1 et 2 comparées à la composition initiale théorique du verre de composition C1	91
Tableau 15: Compositions des fibres 1 à 3 mesurées au MEB EDS et comparées à la composition initiale théorique du verre de composition C2	92
Tableau 16: Compositions des fibres 1 à 4 mesurée au MEB EDS comparées à la composition initiale théorique du verre de composition C3	94
Tableau 17: Transitions et longueurs d'ondes d'absorption dans des verres parents et vitrocéramiques dopés par du chrome et du nickel	106
Tableau 18: Propriétés des premières fibres optiques issues des compositions : C2.2, dopée par du chrome, et C2.3 dopée par du nickel	107
Tableau 19: Bandes d'absorption observées sur les fibres dopées par du nickel avant, pendant et après un recuit thermique	110
Tableau 20: Fibres utilisées pour évaluer l'influence de la concentration en silicium du cœur [Si]	120
Tableau 21: Fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Ni]	122

Tableau 22: Fibres utilisées pour optimiser le temps et la température de recuit	126
Tableau 23: Tableau récapitulatif des essais de recuits réalisés sur des échantillons de fibres dopées 0,05% NiO entre 5 min et 480 min et de 800°C à 1000°C	126
Tableau 24: Matrice d'expériences utilisées pour optimiser le temps et la température de recuit	127
Tableau 25: Valeurs numériques relevées lors des recuits de 7h à différentes températures	129
Tableau 26: Valeurs numériques relevées lors des recuits à 775°C	130
Tableau 27: Tableau récapitulatif des performances atteintes dans ce travail comparées à l'état de l'art	133



Contributions scientifiques

Au cours de cette thèse, nous avons présentés un certain nombre de résultats à l'occasion de conférences nationales et internationales. Ces contributions ont été réalisées sous la forme de poster et de présentations orales. Cependant, la nature et le contenu de ces communications ont été volontairement limités de sorte à ne pas perturber la procédure de dépôt d'une demande de brevet concernant la composition et le procédé de fabrication des fibres à cœur vitrocéramiques. Les résultats pertinents feront l'objet de publications une fois la demande de brevet déposée. Cette dernière, dont le titre est « Fabrication d'une fibre optique à cœur vitrocéramique par le procédé poudre pour la réalisation de sources optiques fibrées », sera déposée dans le courant du mois de janvier 2018.

Liste des communications réalisées :

- Optique Bordeaux 2016, JNOG, Bordeaux (Poster),
- Verre Bordeaux 2016, Bordeaux (Poster),
- Workshop Xlim 2016, Limoges (Poster),
- Journées Nationales d'Optique Guidée 2017, JNOG, Limoges (Poster),
- Demande de brevet « Fabrication d'une fibre optique à cœur vitrocéramique par le procédé poudre pour la réalisation de sources optiques fibrées », en cours.

Liste des conférences réalisées :

- Conférence nationale
 - o Journées thématiques « Matériaux pour les Technologies de l'Information et de la Communication » - Electronique et Optique, Orléans, 2015 (présentation)
- Conférence international
 - o International Workshop on Advanced Ceramics 07 (IWAC 07), Limoges, 2016 (présentation)





Fibres optiques vitrocéramiques pour applications laser

Cette thèse porte sur le développement de fibres optiques de type cœur/gaine, dont le cœur est composé de vitrocéramiques transparentes. Le système étudié est composé d'une matrice de silice stabilisant la phase ZnGa_2O_4 sous la forme de nano cristaux, pouvant être dopés par des ions de métaux de transition tels que le chrome (III) et le nickel (II). Les verres précurseurs de vitrocéramiques ont été synthétisés par fusion trempe, étirés sous forme de fibres optiques par la méthode poudre puis recuits thermiquement afin d'obtenir des fibres optiques à cœur vitrocéramiques optiquement actives. L'optimisation conjointe de la composition des verres précurseurs, des paramètres de fibrage, de la composition finale des fibres et du protocole de recuit thermique de cristallisation, ont permis de maximiser leurs propriétés de luminescence autour de 700 nm et 1350 nm pour les fibres dopées par du chrome (III) et du nickel (II) respectivement. Ces types de fibres peuvent trouver des applications dans les domaines de la thermométrie optique, des sources optiques, des amplificateurs et des lasers fibrés. En particulier, nous avons démontré que le spectre d'émission autour de 1350 nm des fibres dopées par du nickel (II) présente une largeur à mi-hauteur supérieure à 270 nm, meilleure que celle des sources commerciales centrées autour de 1300 nm. Le niveau de puissance émise, de l'ordre d'une trentaine de microwatts, est quasiment compatible avec les applications de source optique pour l'OCT. Des développements ultérieurs visant à réduire le niveau de pertes dans ces fibres et de maximiser l'efficacité du dopant permettront d'amener cette technologie à un niveau de performance compatible avec ces applications. Ces résultats encourageants ont motivés le dépôt d'une demande de protection des fibres et de leur procédé d'élaboration par un brevet.

Mots-clés : Vitrocéramique, nano cristaux, ZnGa_2O_4 , Ni^{2+} , Cr^{3+} , fibre optique, procédé poudre

Glass-ceramic optical fibers for laser applications

This thesis focuses on the development of core/clad type optical fibers where the core is composed of transparent glass ceramics. The system considered was composed of a silica matrix where ZnGa_2O_4 nanocrystals can be stabilized. Those crystals can interestingly be doped with transition metal ions such as chromium (III) or nickel (II) ions. The precursor glass were synthesized by melt quenching method, drawn into fibers through the powder in tube process, and subsequently annealed to produce optically active glass ceramic optical fibers. The starting glass composition together with the drawing parameters, the fiber core composition and the annealing protocol were optimized in order to maximize the luminescence properties around 700 nm and 1350 nm in chromium (III) and nickel (II) doped fibers respectively. Such type of fibers are interesting for the domains of optical thermometry, fibered sources, amplifiers and lasers. In particular, we demonstrated that the emission spectrum around 1350 nm of nickel (II) doped glass ceramic fibers exhibited a full width at half maximum above 270 nm, wider than that of 1300 nm centered commercial sources. The overall power outcome is about thirty micro watts, which is almost suitable for OCT applications. Further developments aiming at reducing the optical losses in the fibers and in maximizing the dopant efficiency will allow to reach the applications requirements. Those promising results led to a patent application on the fibers composition and their fabrication process.

Keywords : Glass ceramic, nanocrystals, ZnGa_2O_4 , Ni^{2+} , Cr^{3+} , optical fiber, powder in tube

