



**HAL**  
open science

# Étude de la diffusion du dihydrogène dans des fibres optiques spéciales, vers la réalisation de capteurs de fuite lente sous contraintes de température et de pression

Mohamed Aazi

## ► To cite this version:

Mohamed Aazi. Étude de la diffusion du dihydrogène dans des fibres optiques spéciales, vers la réalisation de capteurs de fuite lente sous contraintes de température et de pression. Optique / photonique. Université de Limoges; Université de Mons, 2023. Français. NNT : 2023LIMO0002 . tel-04081121

**HAL Id: tel-04081121**

**<https://theses.hal.science/tel-04081121v1>**

Submitted on 25 Apr 2023

**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.

**Thèse de doctorat**



**Université  
de Limoges**

**Université de Limoges**

**ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)**

**Institut de Recherche XLIM**

Thèse pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges**  
Sciences et ingénierie pour l'information

Présentée et soutenue par  
**Mohamed AAZI**

Le 17 janvier 2023

**Étude de la diffusion du dihydrogène dans des fibres optiques  
spéciales, vers la réalisation de capteurs de fuite lente sous  
contraintes de température et de pression**

Thèse dirigée par

**Patrice MEGRET, Jean-Louis AUGUSTE et Georges HUMBERT**

**JURY :**

**Président du jury**

M. Emmanuel MARIN, Professeur au laboratoire Huber CURIEN, Université de St Etienne

**Rapporteurs**

M. Emmanuel MARIN, Professeur au laboratoire Huber CURIEN, Université de St Etienne

M. Renaud GABET, Maître de conférences, Telecom Paris

**Examineurs**

Mme. Monique THUAL, Professeur, Université de Rennes 1, IUT de Lannion

M. Guillaume LAFFONT, Directeur du Laboratoire Capteurs Fibres Optiques, CEA Saclay

M. Marc WUILPART, Professeur, Université de Mons

**Invités**

M. Johan BERTRAN, Docteur, responsable de service à l'ANDRA, Châtenay-Malabry

M. Claude RENAUT, Docteur, chef de projet à l'ANDRA, Châtenay-Malabry

M. Christophe CAUCHETEUR, Professeur, Université de Mons

**UNIVERSITÉ DE LIMOGES**

École Doctorale Sciences et Ingénierie (SI) -  
Xlim (ED 653)

Faculté des Sciences et Techniques

**UNIVERSITÉ DE MONS**

Formation doctorale en sciences de l'ingénieur et  
technologie

Faculté Polytechnique

## **THÈSE EN COTUTELLE**

Pour obtenir le diplôme de  
**Docteur de l'Université de Limoges**  
En sciences et ingénierie pour l'information

**ET**

**Docteur de l'Université de Mons**  
En sciences de l'ingénierie et technologie

Présentée et soutenue par

AAZI Mohamed

Le 17 janvier 2023

---

Étude de la diffusion du dihydrogène dans des fibres optiques spéciales,  
vers la réalisation de capteurs de fuite lente sous contraintes de  
température et de pression

---

Sous la direction de

**Patrice MEGRET, Jean-Louis AUGUSTE et Georges HUMBERT**

Préparée au sein des laboratoires Xlim-Université de Limoges et département d'Électromagnétisme et  
Télécommunications-Université de Mons

**Président :**

Emmanuel MARIN

Professeur au laboratoire Huber CURIEN, Université de St Etienne

**Rapporteurs :**

Emmanuel MARIN

Professeur au laboratoire Huber CURIEN, Université de St Etienne

Renaud GABET

Maitre de conférences, Telecom Paris

**Examineurs :**

Monique THUAL

Professeur, Université de Rennes 1, IUT de Lannion

Guillaume LAFFONT

Directeur du Laboratoire Capteurs Fibres Optiques, CEA Saclay

Marc WUILPART

Professeur, Université de Mons

**Invités :**

Johan BERTRAN

Docteur, responsable de service à l'ANDRA, Châtenay-Malabry

Claude RENAUT

Docteur, chef de projet à l'ANDRA, Châtenay-Malabry

Christophe CAUCHETEUR

Professeur, Université de Mons

À MON GRAND PÈRE



# Remerciements

Le travail de cette thèse a été réalisé au laboratoire de Recherche Xlim de l'université de Limoges et au Département d'électromagnétisme et de télécommunications de l'université de Mons en partenariat avec l'agence national pour la gestion des déchets radioactifs ANDRA. C'est pourquoi j'adresse mes premiers remerciements à ces trois organismes pour l'accueil, la confiance, le financement et le support qu'ils m'ont accordé tout au long de ce parcours.

Je remercie Monsieur Stéphane BILA, Directeur du laboratoire Xlim de l'université de Limoges, Monsieur Patrice MÉGRET, Directeur du laboratoire d'Électromagnétisme et Télécommunications de l'université de Mons pour m'avoir accueilli au sein de des laboratoires.

J'adresse de sincères remerciements à Monsieur Emmanuel MARIN, Professeur au laboratoire Hubert CURIEN, Université de St Etienne et Monsieur Renaud GABET, Maitre de conférences HDR au Laboratoire Traitement et Communication de l'Information de Telecom Paris, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de le rapporter et ainsi pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à ce jury

Je remercie sincèrement Madame Monique THUAL, Professeur, Université de Rennes 1, IUT de Lannion, Institut FOTON CNRS, Monsieur Guillaume LAFFONT, directeur du Laboratoire Capteurs Fibres Optiques, du CEA Saclay et Monsieur Marc WUILPART, Professeur au département «Electromagnétisme et Télécommunications» de l'Université de Mons, pour avoir examiné ce manuscrit, pour le temps consacré à sa lecture, pour le grand intérêt porté à mes travaux et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à ce jury.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Marc WUILPART, Professeur au département « Electromagnétisme et Télécommunications » de l'Université de Mons, Monsieur Marc DEBLIQUY, Chargé de cours et responsable cellule Capteurs à la Faculté Polytechnique de Mons et Monsieur Patrice MÉGRET, Professeur au département « Electromagnétisme et Télécommunications » de l'Université de Mons, pour leur participation à mon comité de suivi de thèse à l'université de Mons.

Le chapitre 0 de ce manuscrit portera sur mes plus vifs remerciements aux directeurs de cette thèse, Monsieur Patrice MÉGRET, Professeur au département «Electromagnétisme et Télécommunications» de l'Université de Mons, Monsieur Jean-Louis AUGUSTE, Ingénieur de recherche CNRS, HDR à Institut de recherche XLIM de l'université de Limoges et Monsieur Georges HUMBERT, Chargé de recherche CNRS, HDR à Institut de recherche XLIM de l'université de Limoges, pour leur extrême compétence, disponibilité et gentillesse. Merci

Patrice pour avoir accepté de m'encadrer, j'ai vraiment eu la chance de pouvoir travailler avec vous, j'ai toujours été fasciné par vos connaissances, votre capacité d'analyse des problèmes ainsi que la qualité de vos conseils, remarques constructives qui m'ont permis d'améliorer grandement la qualité de mes travaux. Merci pour votre disponibilité et pour les nombreuses relectures et corrections de ce manuscrit. Merci beaucoup pour l'accueil au département « Electromagnétisme et Télécommunications » de l'Université de Mons. La partie la plus dure de ce manuscrit été de trouver les mots pour remercier et décrire l'effort de Georges Humbert et Jean-Louis Auguste tout au long des années de thèse, un grand MERCI pour toute la patience et la disponibilité dont vous avez fait preuve à mon égard. Merci Jean-Louis pour avoir accepté de m'encadrer, pour la confiance, les conseils, les remarques et les discussions constructives. Merci pour la relecture et les corrections de ce manuscrit, J'ai vraiment eu beaucoup de plaisir à travailler avec toi. MERCI Georges pour avoir accepté de m'encadrer pendant mes travaux de master et de thèse, pour le temps incroyable que tu m'as consacré, pour l'intérêt à l'avancée de mes travaux, pour les conseils, les remarques et la disponibilité. Merci pour ton soutien moral ininterrompu tout le long de ma thèse. Merci pour la contribution extraordinaire à la rédaction, des différents chapitres de ce manuscrit, des publications et des posters. Merci pour tes conseils qui m'ont permis d'aller toujours plus loin et pour ta grande compréhension et tes encouragements ininterrompus.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Damien KINET, pour son accueil au département « Electromagnétisme et Télécommunications » de l'Université de Mons, pour sa disponibilité, ses remarques et son soutien. Merci pour le temps que tu m'as consacré pour la caractérisation des fibres optiques et la mise en place des tests d'hydrogénation.

Je souhaite aussi remercier sincèrement Madame Sylvie DELEPINE-LESOILLE, Monsieur Johan BERTRAND et Monsieur Claude RENAUT de l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs pour leurs remarques constructives et suggestions toujours avisées. Merci pour votre disponibilité et pour l'envoi du Neubrescope afin que je puisse caractériser mes échantillons de fibres. Merci Johan et Claude pour l'honneur que vous me faite en participant à mon jury de thèse.

Un grand MERCI à mes collègues de bureau, Romain DAULIAT, Baptiste LECONTE et Sidi Ely AHMEDOU pour toute l'aide qu'ils ont su m'apporter. Très bon courage pour la suite de vos projets professionnels et personnels.

Je voudrais également remercier tout le personnel du laboratoire Xlim de l'université de Limoges et du laboratoire d'Électromagnétisme et Télécommunications de l'université de

Mons pour leur attention et leur efficacité qui ont permis que je passe toutes ces années dans de bonnes conditions grâce à leur professionnalisme.

Ce travail est dédié en premier lieu à mes parents qui ont su croire en moi et qui m'ont apporté toute leur aide quand j'en ai eu besoin. Je remercie également mes sœurs et frère, Fatima Zahra, Hind et Abderrahmane pour leur amour et soutien inconditionnels pas seulement pendant ses années de thèse mais au cours de mes 28 ans, 3 mois et 8 jours de vie. Leur confiance et encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et ce que je fais.

Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée pour ma petite Nona, qui a répondu toujours présente. Merci pour ta présence, ton soutien indéfectible et ton enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux.

Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive et je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement des travaux de cette thèse.

**Merci à toutes et à tous.**

# Sommaire de la thèse

Remerciements .....	3
Sommaire de la thèse .....	6
Liste des Figures .....	9
Liste des Tableaux .....	17
Liste des Abréviations .....	18
Liste des Symboles et constantes Physique .....	20
Introduction Générale .....	22
Chapitre I. Cadre général de l'étude .....	25
I.1 Introduction .....	25
I.2 Motivation et environnement de travail .....	26
I.2.1 Objectifs et contraintes .....	26
I.3 Généralités sur les capteurs d'hydrogène et les fibres optiques spéciales.....	28
I.3.1 Capteurs à fibres optiques, généralités .....	29
I.3.2 Les capteurs d'hydrogène à fibre optique .....	31
I.3.3 Les fibres optiques à maintien de polarisation .....	39
I.4 Présentation des différents bancs expérimentaux associés à l'étude.....	41
I.4.1 Banc spécial d'hydrogénation .....	41
I.4.2 Techniques de mesure de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques utilisées pendant la thèse.....	42
I.5 Travaux antérieurs à cette étude, développés au laboratoire .....	52
I.5.1 Insertion des particules de palladium dans la gaine des fibres optiques .....	52
I.5.2 Quantification de l'effet du Palladium pendant la diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique .....	55
I.6 Conclusion .....	58
Chapitre II. Théorie de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques .....	61
II.1 Introduction .....	61
II.2 Théorie de diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques .....	61
II.3 Hydrogénation d'une fibre monomode standard et validation du modèle de simulation.....	79
II.4 Conclusion .....	81
Chapitre III. Rôle des zones de contraintes lors de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres PM	83
III.1 Introduction .....	83
III.2 Présentation détaillée de la mesure de l'hydrogénation d'une fibre Panda SAL insérée dans un miroir en boucle.....	84
III.2.1 Comparaison expérimentale entre une fibre à maintien de polarisation Panda SAL et une fibre standard avec réseau de Bragg photo-inscrit dans le cœur.....	84
III.2.2 Simulation de l'évolution de la concentration d'hydrogène dans une fibre optique	90

III.3	Développement et étude de fibres spéciales avec une zone de contrainte circulaire autour du cœur .....	93
III.3.1	Caractérisation des fibres avec une zone de contrainte circulaire autour du cœur.	93
III.3.2	Hydrogénation des fibres avec une zone de contrainte circulaire autour du cœur	96
III.3.3	Calcul du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le verre SAL de l'anneau fin.	99
III.3.4	Simulation de la diffusion d'hydrogène dans une fibre panda SAL .....	102
III.4	Mesure de la variation de l'indice effectif du mode fondamental selon les deux axes d'une fibre panda SAL pendant l'hydrogénation .....	105
III.4.1	Hydrogénation d'une fibre Panda SAL avec réseau de Bragg .....	105
III.5	Études de deux fibres à maintien de polarisation commerciales .....	109
III.5.1	Présentation de la fibre Panda commercialisée par Thorlabs .....	109
III.5.2	Hydrogénation de la fibre Panda commercialisée par Thorlabs .....	110
III.5.3	Étude de l'évolution des contraintes transverses lors d'un traitement thermique de la fibre Panda commercialisée par Thorlabs .....	113
III.5.4	Présentation de la fibre Bow-Tie commercialisée par Thorlabs .....	115
III.5.5	Hydrogénation des fibres Panda et Bow-Tie commercialisées par Thorlabs .	117
III.6	Discussion et conclusion.....	119
Chapitre IV.	Étude de la mesure de faibles concentrations d'hydrogène avec une fibre à maintien de polarisation commerciale .....	123
IV.1	Introduction .....	123
IV.2	Expérience préliminaire d'hydrogénation à faible concentration.....	123
IV.2.1	Choix de la longueur de la fibre .....	123
IV.2.2	Protocole d'hydrogénation à 1.88% dans de l'azote.....	126
IV.2.3	Résultats expérimentaux .....	129
IV.3	Expérience d'hydrogénation à faibles concentrations d'hydrogène (0.5%, 1.5%, 2.5% et 3.5%) .....	131
IV.3.1	Calibration du système de mesure .....	131
IV.3.2	Hydrogénation à faibles concentrations d'hydrogène .....	133
IV.4	Analyse et discussion des mesures d'hydrogénation .....	140
IV.4.1	Comparaison des résultats .....	140
IV.5	Conclusion .....	147
Chapitre V.	Développement de fibres optiques spéciales pour la réalisation de capteurs innovants	149
V.1	Introduction .....	149
V.2	Développement d'une fibre biréfringente avec une très grande biréfringence .....	150
V.2.1	Présentation du modèle de modélisation sous COMSOL Multiphysics de la biréfringence induite par des zones de contraintes.....	150
V.2.2	Fabrication d'une fibre optique à maintien de polarisation à forte biréfringence avec des zones de contraintes en verre SAL.....	157
V.3	Développement d'une fibre optique spéciale, non biréfringente, à base de verre SAL pour la détection répartie de fuites lentes d'hydrogène .....	164
V.3.1	Conception de la fibre optique spéciale non biréfringente .....	164
V.3.2	Fabrication et caractérisation de la fibre « Shuriken ».....	167
V.4	Conclusion .....	176

Chapitre VI. Conclusion et Perspectives .....	179
VI.1 Conclusion de la thèse.....	179
VI.2 Perspectives d'avenir .....	182
Références .....	183
Liste des publications et des communications réalisées au cours de la thèse .....	195

# Liste des Figures

Figure 1 : Schéma représentatif de l'évolution de la température et de la concentration d'hydrogène dans les centres de stockages des déchets radioactifs au cours du temps [17].	28
Figure 2 : Capteur à fibre optique intrinsèque et extrinsèque.	30
Figure 3 : Coloration de l'Yttrium après exposition à l'hydrogène (YH <sub>x</sub> avec x = 1.9, 2.1 et 2.7 désignant la concentration atomique d'hydrogène).	31
Figure 4 : Schéma de la tête d'un capteur à double cavité. La cavité 1 est composée avec un morceau de fibre optique creuse (L <sub>1</sub> = 35 μm) et la cavité 2 d'un morceau de fibre monomode (L <sub>2</sub> = 604 μm). R est la réflectivité à chaque surface. La face d'extrémité de la cavité 2 est recouverte d'une couche de nickel (2 nm) et de palladium (20 nm) superposées.	33
Figure 5 : Schémas de structures typiques de (a) : l'interféromètre Fabry-Pérot [49], (b) : l'interféromètre Mach-Zehnder [55] et (c) : l'interféromètre à miroir en boucle [53].	36
Figure 6 : Représentation schématique des trois principales géométries de fibres optiques à maintien de polarisation.	40
Figure 7 : (a) Photographie de l'enceinte d'hydrogénation avec connecteurs FC/APC (deux en haut et deux en bas), (b) Plan détaillé de l'enceinte d'hydrogénation, (c) Galette en aluminium utilisée pour enrouler et positionner la fibre dans l'enceinte d'hydrogénation.	42
Figure 8 : (a) Schéma représentatif d'un interféromètre miroir en boucle avec une fibre optique à maintien de polarisation, (b) spectre de transmission de la source large bande (courbe noir) et de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé d'une fibre biréfringente de longueur 37 cm (courbe rouge) [72].	43
Figure 9 : Réponse d'un réseau de Bragg inscrit dans le cœur d'une fibre optique.	44
Figure 10 : Schéma général des spectres de diffusion Rayleigh, Raman et Brillouin (cas d'une fibre optique sondée par une excitation de longueur d'onde λ <sub>0</sub> ) [88]	47
Figure 11 : Insertion de particules de Palladium métalliques dans la gaine d'une fibre microstructurée [103].	54
Figure 12 : Images MEB (en mode rétrodiffusé BSE) de la section transverse de fibre microstructurée sélectionnées aléatoirement au cours de fibrage.	54
Figure 13 : (a) Design de la préforme de la fibre PM-Panda en utilisant la combinaison des méthodes Stack-and-Draw et MPIT. (b) Image au MEB (en configuration rétrodiffusée) de la section d'une fibre optique fabriquée avec deux zones de contraintes (SAP) en verre SAL. (c) Image au MEB (en configuration rétrodiffusée) de la section d'une fibre optique fabriquée avec deux zones de contraintes (SAP) en verre SAL dopé avec des particules de palladium [72].	55
Figure 14 : (a) Schéma de la configuration d'un interféromètre miroir en boucle avec une fibre optique PM. (b) Spectre d'émission de la source large bande (courbe noir) et spectre de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé d'une fibre Panda SAL dont les zones de contraintes contiennent des particules de Palladium (courbe rouge) [72].	56
Figure 15 : Protocole expérimental d'hydrogénation des fibres.	56

Figure 16 : Évolution, de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre SAL (courbe noire) et de la fibre Panda SALP (courbe rouge) pendant la phase d'hydrogénation [72].	57
Figure 17 : Évolution, de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda SAL (courbe noire) et de la longueur d'onde de Bragg inscrit dans le cœur d'une fibre standard SMF28 (courbe rouge) pendant la phase d'hydrogénation [72].	58
Figure 18 : Les différentes phases de chargement et déchargement en hydrogène d'une fibre optique et les représentations des structures moléculaires associées de la silice à température ambiante (en bleu, les atomes de Si – en rouge, les atomes d'O et en vert, les molécules d'H <sub>2</sub> ) [17].	62
Figure 19 : Évolution de la concentration totale d'hydrogène dans la fibre entière (cœur + gaine), correspondant à l'équation 28.	65
Figure 20 : Évolution de la concentration totale d'hydrogène dans le cœur de la fibre, correspondant à l'équation 29.	65
Figure 21 : Modelisation de la diffusion dans une fibre optique immergée dans une enceinte d'hydrogénation.	70
Figure 22 : Simulation de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice en fonction du temps d'hydrogénation pour différents paramètres de maillage.	71
Figure 23 : Simulation de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène au centre d'un barreau de silice pure (simulation C/C_SAT).	72
Figure 24 : Comparaison des résultats de simulation COMSOL de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène au centre d'un barreau de silice pure avec les résultats théoriques (équations 22 et 23).	72
Figure 25 : Simulation de la concentration de l'hydrogène dans un barreau de silice pure. La barre colorée désigne la concentration d'hydrogène en mol/m <sup>3</sup> .	73
Figure 26 : Simulation de l'évolution temporelle de la variation de la concentration de l'hydrogène dans un barreau de silice pure. La barre colorée désigne la concentration d'hydrogène en mol/m <sup>3</sup> .	74
Figure 27 : Simulation de la différence d'indice de réfraction induite par la diffusion de l'hydrogène dans un barreau de silice pure.	74
Figure 28 : Simulation de l'évolution temporelle de la variation d'indice de réfraction (à la longueur d'onde 1550 nm) induite par la diffusion de l'hydrogène dans un barreau de silice pure.	75
Figure 29 : Simulation de l'évolution de la différence d'indice de réfraction dans le cœur d'un barreau de silice en fonction du temps d'hydrogénation.	75
Figure 30 : Simulation de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice en fonction de la température.	76
Figure 31 : Simulation de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice en fonction du diamètre de la fibre.	77
Figure 32 : Simulation de l'évolution de la concentration d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice en fonction de la pression dans l'enceinte d'hydrogénation.	78
Figure 33 : Protocole expérimental d'hydrogénation d'une fibre SMF avec réseau de Bragg dans le cœur.	80



Figure 34 : Comparaison du décalage spectral de Bragg référencié par rapport à $\lambda_0$ superposé avec les résultats de simulation de la concentration d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice.....	80
Figure 35 : Schéma et photographie MEB de la section transversale de la fibre Panda SAL. .	85
Figure 36 : Protocole d'hydrogénation de la SMF avec un réseau de Bragg et de la fibre Panda SAL.....	86
Figure 37 : Évolution de la longueur d'onde de Bragg dans une fibre SMF-28 pendant la phase d'hydrogénation (t = 0 h correspond à 53 h dans le protocole de la Figure 36). ..	86
Figure 38 : Comparaison du décalage spectral de Bragg référencié par rapport à $\lambda_0$ (longueur d'onde de Bragg au début de la phase d'hydrogénation) superposé avec les résultats de simulation de la concentration d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice.....	87
Figure 39 : Spectres de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé de la fibre Panda SAL pendant la phase d'hydrogénation. Le niveau de couleur correspond à l'intensité transmise (en dBm). Les creux d'interférence correspondent aux couleurs vertes ou oranges. ....	88
Figure 40 : Évolution de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda SAL, pendant la phase d'hydrogénation (t = 0 h correspond à 53 h dans le protocole de la Figure 36).....	88
Figure 41 : Évolution, de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda SAL (courbe noire) et de la longueur d'onde de Bragg inscrit dans le cœur d'une fibre standard SMF28 (courbe rouge) mesurées lors de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres. ....	89
Figure 42 : Évolution, de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda SAL (courbe noire) et de la concentration d'hydrogène au centre du cœur de deux fibres de diamètres 125 $\mu\text{m}$ et 140 $\mu\text{m}$ .....	90
Figure 43 : Simulation de la concentration d'hydrogène à différents rayons dans un barreau de silice de 140 $\mu\text{m}$ . Encart à droite : représentation schématique des différents rayons dans le barreau de silice, et présentation à titre illustratif du cœur et des ZCs (non considérés dans les simulations). ....	91
Figure 44 : Évolution en fonction du temps d'hydrogénation, de la longueur d'onde d'un creux interférométrique de la fibre Panda SAL (en bleu), et de la concentration d'hydrogène au rayon $r = 44 \mu\text{m}$ $r_3 = 50 \mu\text{m}$ et $r = 56 \mu\text{m}$ .....	92
Figure 45 : Représentation schématique d'une fibre optique composée d'une zone de contrainte en verre SAL disposée autour du cœur de la fibre.....	94
Figure 46 : Photographies au microscope optique des sections transverses des fibres optiques composées d'un anneau de SAL autour d'un cœur standard (dopé au germanium). ....	94
Figure 47 : Représentation schématique du système optique de l'IFA100, et image d'une cartographie d'interférence induite par une fibre optique standard. ....	95
Figure 48 : (a-c) Cartographie 2D de l'indice de réfraction de la fibre avec un anneau fin de SAL, un anneau épais de SAL, et profil d'indice (coupe selon l'axe X, y = 0) de la fibre avec un anneau fin (b) et de celle avec un anneau épais (d). ....	96
Figure 49 : Représentation schématique du banc d'hydrogénation et de mesure de la fréquence de rétrodiffusion Brillouin/Rayleigh des fibres avec anneaux avec le Neubrescope.....	97
Figure 50 : Protocole expérimental d'hydrogénation des fibres avec un anneau de contraintes, et de la fibre SMF28. ....	98

Figure 51 : Évolution du décalage spectral de Rayleigh $\Delta\nu_R$ en fonction du temps d'hydrogénation, d'une fibre standard et d'une fibre spéciale avec anneau fin (a), d'une fibre standard et d'une fibre spéciale avec anneau épais (b).....	98
Figure 52 : Schéma de simulation de la diffusion de l'hydrogène dans le cœur de la fibre avec anneau fin en matériau SAL. ....	100
Figure 53 : Simulation de l'évolution temporelle de la concentration d'hydrogène dans le cœur de la fibre avec anneau fin pour différentes valeurs du coefficient de diffusion ( $D_{H_2/SAL}$ ) de l'hydrogène dans l'anneau.....	100
Figure 54 : Variation normalisée du décalage spectral de Rayleigh $\Delta\nu_R$ lors de l'hydrogénation de la fibre avec un anneau fin (courbe noire), et simulation de la concentration normalisée de l'hydrogène au centre du cœur (courbe bleu).....	101
Figure 55 : Évolution de la concentration de l'hydrogène dans la fibre optique de type Panda SAL de 1 heure jusqu'à 12 heures d'hydrogénation. ....	102
Figure 56 : Évolution de la concentration de l'hydrogène dans la fibre optique de type Panda SAL de 13 heures jusqu'à 24 heures d'hydrogénation. ....	103
Figure 57 : Évolution de la concentration de l'hydrogène dans la fibre optique de type Panda SAL de 25 heures jusqu'à 36 heures d'hydrogénation. ....	103
Figure 58 : (a) Simulation de l'évolution de la diffusion à deux points de même rayon $r = 26 \mu\text{m}$ selon les deux axes de la fibre Panda SAL en comparaison avec le même point dans un barreau de silice pure, et (b) simulation de l'évolution de la diffusion à deux points de même rayon $r = 50 \mu\text{m}$ selon les deux axes de la fibre Panda SAL pour un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le SAL $D_{H_2/SAL} = 15.2 \times 10^{-4}$ (38 fois plus grand que la valeur prise dans la Figure 58(a)) .....	104
Figure 59 : Spectre de réflexion d'une fibre Panda SAL dans laquelle un réseau de Bragg a été inscrit dans le cœur.....	106
Figure 60 : En rouge et noir : Protocole expérimental d'hydrogénation de la fibre Panda SAL avec un réseau de Bragg inscrit dans le cœur. Courbe bleu et vert : évolution du décalage spectral de la longueur d'onde de Bragg référencié par rapport à $\lambda_0$ des axes lent et rapide de la fibre Panda SAL en fonction du temps d'hydrogénation. ....	107
Figure 61 : Comparaison de l'évolution normalisée ( $(\lambda - \lambda_0) / \lambda_0$ ) du décalage spectral de la longueur d'onde de Bragg, avec la simulation dans le cœur d'un barreau de silice de diamètre $140 \mu\text{m}$ . ....	107
Figure 62 : Évolution de la température dans l'autoclave (courbe noire) et de la différence entre les deux longueurs d'onde de Bragg des deux axes de polarisations de la fibre Panda SAL (courbe rouge). La phase d'hydrogénation est comprise entre 50 h et 175 h. ....	108
Figure 63 : Cartographie et profil d'indice de réfraction de la fibre PM Panda commerciale. ....	110
Figure 64 : Cartographie et profil des contraintes (en MPa) figées dans la section transverse d'une fibre PM Panda Thorlabs.....	110
Figure 65 : Spectre de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé de la fibre Panda Thorlabs ( $L=4 \text{ m}$ ). ....	111
Figure 66 : Protocole expérimental d'hydrogénation de la fibre Panda commerciale. ....	111
Figure 67 : (a) Évolution de la longueur d'onde des creux d'interférence du spectre de la fibre Panda Thorlabs, pendant la phase d'hydrogénation. (b) zoom sur un creux d'interférence. ....	112

Figure 68 : Décalage spectrale d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda commerciale, pendant la phase d'hydrogénation (t = 0 h correspond à 90 h dans le protocole de la Figure 66).....	112
Figure 69 : Cartographie de la distribution des contraintes (en MPa) figées dans la section transverse de la fibre Panda commerciale avant et après traitement thermique à 1000 °C. ....	113
Figure 70 : Profil des contraintes figées dans la section transverse de la fibre Panda commerciale avant et après traitement thermique à 1000 °C. ....	114
Figure 71 : Photographies au microscope optique de la section transverse d'une fibre optique à maintien de polarisation de type Panda, et de type Bow Tie, commercialisées par Thorlabs. ....	115
Figure 72 : Spectre de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé de la fibre Bow Tie Thorlabs (L=4 m).....	115
Figure 73 : Cartographie et profil d'indice de réfraction de la fibre PM Bow-Tie Thorlabs. ...	116
Figure 74 : Cartographie et profil de contraintes de la fibre PM Bow-Tie Thorlabs.....	116
Figure 75 : Mesures des profils (selon l'axe des zones de contraintes) d'indice de réfraction et de contraintes des fibres Panda et Bow Tie Thorlabs.....	117
Figure 76 : Schéma du montage expérimental employé pour mesurer la diffusion de l'hydrogène simultanément dans la fibre Panda Thorlabs et la fibre Bow-Tie Thorlabs. La longueur de chaque fibre est de 4 m.....	117
Figure 77 : (a) Évolution de la longueur d'onde des creux d'interférence du spectre de la fibre Bow-Tie, pendant la phase d'hydrogénation. (b) zoom sur un creux d'interférence. ....	118
Figure 78 : Évolution du décalage spectrale ( $\lambda - \lambda_0$ ) d'un minimum du spectre d'interférence, pendant la phase d'hydrogénation (t = 0 h correspond à 90 h dans le protocole de la Figure 66).....	118
Figure 79 : Spectre de transmission de l'interféromètre « miroir en boucle » pour des longueurs de fibre de 60 cm (courbe rouge), 4 m (courbe verte) et 10 m (courbe bleu) à une résolution de l'OSA de 0.2 nm, (la courbe noire désigne le spectre de la source large bande utilisée).....	125
Figure 80 : Mesure de l'instabilité spectrale du système de mesure pour une longueur de fibre PM de 4 m en fonction de la résolution de l'analyseur de spectre. ....	126
Figure 81 : Schéma du montage expérimental employé pour mesurer la diffusion de l'hydrogène dans la fibre Panda. La longueur de la fibre est de 4 m. ....	127
Figure 82 : Protocole expérimental d'hydrogénation d'une fibre Panda commerciale avec une faible concentration d'hydrogène (1.88 %). ....	127
Figure 83 : Spectres de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé de la fibre Panda Thorlabs (L = 4 m) pendant la phase d'hydrogénation. Le niveau de couleur correspond à l'intensité transmise (en dBm). Les creux d'interférence correspondent aux couleurs oranges. ....	129
Figure 84 : Évolution de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé d'une fibre Panda commerciale pendant la phase d'hydrogénation avec 1.88% (Vol%) d'hydrogène dans la cuve. ....	130
Figure 85 : Protocole du test de calibration du système de mesure avec de l'azote dans l'enceinte. ....	131
Figure 86 : Évolution des différentes longueurs d'ondes des creux d'interférence du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole.....	132
Figure 87 : Évolution normalisée de la longueur d'onde d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps. ....	133

Figure 88 : Variation de la température et de la pression pour le test d'hydrogénation d'une fibre Panda Thorlabs avec différentes concentrations d'hydrogène (0.5%, 1.5%, 2.5% et 3.5%).	134
Figure 89 : Évolution (a) des différentes longueurs d'ondes des creux d'interférence (b) normalisée de la longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole du test avec 1.5% d'hydrogène dans l'enceinte.	135
Figure 90 : En noir : Évolution normalisée de la longueur d'onde d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps. En rouge : concentration normalisée de l'hydrogène calculée au centre de la fibre (pendant la période d'hydrogénation à 70 °C) multipliée par un facteur $-2.6 \times 10^{-4}$ .	136
Figure 91 : Évolution (a) des différentes longueurs d'ondes des creux d'interférence (b) normalisées de la longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole du test avec 2.5% d'hydrogène dans l'enceinte.	137
Figure 92 : En noir : Évolution normalisée de la longueur d'onde d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps. En rouge : concentration normalisée de l'hydrogène calculée au centre de la fibre (pendant la période d'hydrogénation à 70 °C) multipliée par un facteur $-4.6 \times 10^{-4}$ .	137
Figure 93 : Évolution (a) des différentes longueurs d'onde des creux d'interférence (b) normalisée de la longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole du test avec 3.5% d'hydrogène dans l'enceinte.	138
Figure 94 : En noir : Évolution normalisée de la longueur d'onde d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps. En rouge : concentration normalisée de l'hydrogène calculée au centre de la fibre (pendant la période d'hydrogénation à 70 °C) multipliée par un facteur $-6.8 \times 10^{-4}$ .	138
Figure 95 : Évolution normalisée de la longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole des tests avec, Azote, 1.5% d'hydrogène, 2.5% d'hydrogène et 3.5% d'hydrogène.	139
Figure 96 : Évolution normalisée corrigée de l'ensemble des creux d'interférence du spectre de transmission en fonction du temps d'hydrogénation des tests avec 1.5%, 2.5% et 3.5% d'hydrogène, avec une courbe de simulation ajustée pour chaque cas (tracée en rouge).	140
Figure 97 : Décalage des longueurs d'onde normalisées en fonction de la concentration d'hydrogène en (a) : mol % et (b) : mol/m <sup>3</sup> .	142
Figure 98 : Dépendance de la variation de la biréfringence dans la fibre en fonction de la concentration d'hydrogène en (a) : mol % et (b) : mol/m <sup>3</sup> .	144
Figure 99 : Évolution décalage spectral d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps d'hydrogénation.	145
Figure 100 : Dépendance du décalage spectrale d'un creux du spectre d'interférence en fonction de la concentration d'hydrogène.	146
Figure 101 : Evolution spectrale d'un creux d'interférence dans le cas d'une fibre Panda Thorlabs soumise à une hydrogénation de 3.5% ou de 100%.	146
Figure 102 : Exemple de la simulation de la distribution des forces de Von Mises dans le cas d'une fibre Panda SAL.	152
Figure 103 : Simulation des modes propagés au cœur d'une fibre Panda SAL (modes LP01x et LP01y (montré avec le champ électrique – flèches rouges).	153

Figure 104 : Évolution de la biréfringence des fibres Panda Commerciale et Panda SAL en fonction de la taille des zones de contraintes. ....	154
Figure 105 : Comparaison de l'évolution de la biréfringence des fibres Panda Commerciale et Panda SAL en fonction de la taille des zones de contraintes. ....	154
Figure 106 : Évolution de la biréfringence dans une fibre Panda SAL et apparition des effets de bords en fonction du diamètre des zones de contraintes.....	155
Figure 107 : Évolution de la biréfringence des fibres Panda Commerciale et Panda SAL en fonction de la distance entre le cœur et les zones de contraintes. ....	156
Figure 108 : Géométrie de la préforme d'une fibre à maintien de polarisation de type Panda en verre SAL. ....	158
Figure 109 : Design de la préforme d'une fibre à maintien de polarisation avec des zones de contraintes circulaires en verre SAL. ....	158
Figure 110 : Image MEB de la fibre PokeBall fabriquée. ....	159
Figure 111 : Schéma du montage optique de mesure spectrale de la fibre PokeBall.....	160
Figure 112 : Spectre de transmission de la source supercontinuum à travers la fibre PokeBall (de longueur 3 m).....	160
Figure 113 : Observation du guidage dans les zones de contraintes de la fibre PokeBall (zones blanches: zones de fort guidage, camera saturée en intensité. Zones Bleus : zones de faible guidage). ....	161
Figure 114 : Banc expérimental pour mesurer la biréfringence dans la fibre PokeBall.....	161
Figure 115 : Spectre de transmission de l'interféromètre miroir en boucle d'une fibre PokeBall. ....	162
Figure 116 : Limitation des domaines monomode/multimode pour différents diamètres du cœur de la fibre avec une différence d'indice cœur/gaine de $8 \times 10^{-3}$ . ....	163
Figure 117 : Design de la préforme d'une fibre non biréfringente type double Panda à base de verre SAL. ....	165
Figure 118 : Design et photographie de la préforme de la fibre « Shuriken ». ....	165
Figure 119 : Image MEB de la fibre Shuriken#1. ....	167
Figure 120 : Spectres de transmission d'une source supercontinuum propagée dans la fibre Shuriken#1, de différentes longueurs (0.2 m, 1.5 m, 5 m). ....	168
Figure 121 : Modélisation sous COMSOL Multiphysics de la fibre Shuriken#1. ....	169
Figure 122 : Simulation de la fraction de puissance transmise dans le cœur (courbe noire) et dans les ZCs (courbe bleu) de la fibre Shuriken#1 en fonction de la longueur d'onde. ....	169
Figure 123 : Simulation de la fraction de puissance confinée dans le cœur (courbe noire) et dans les ZCs (SAPs, courbe bleu) de la fibre Shuriken#1 en fonction de la distance entre le bord du cœur et les zones de contraintes. ....	170
Figure 124 : Montage optique pour l'observation en champ proche en sortie de fibre à l'aide d'une caméra CCD sous injection d'une source large bande. ....	170
Figure 125 : Observation du guidage dans les zones de contraintes de la fibre Shuriken#1 (zones blanches : zones de fort guidage. Zones Bleus : zones de faible guidage). ....	171
Figure 126 : Mode observé en sortie de la fibre Shuriken#1 par injection sélective à l'aide d'une Caméra CDD.....	172
Figure 127 : Spectre de transmission de l'interféromètre miroir en boucle avec la fibre Shuriken#1.....	172
Figure 128 : Image de la fibre avant l'explosion de la préforme dans le four. ....	173
Figure 129 : Image au microscope de la fibre Shuriken#3.....	174
Figure 130 : Image MEB de la fibre Shuriken#4.....	174

Figure 131 : Spectre de transmission de la source supercontinuum propagée dans un tronçon de la fibre Shuriken#4, de longueur 1 m. .... 175

Figure 132 : Mode observé en sortie de la fibre Shuriken#4 par injection sélective à l'aide d'une Caméra CDD..... 176

# Liste des Tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques de l'environnement du site de stockage de déchets radioactifs [16] .....	27
Tableau 2 : Performances de capteurs d'hydrogène colorimétriques.....	32
Tableau 3 : Performances de capteurs d'hydrogène basés sur des mesures par réflectométries.....	33
Tableau 4 : Performances de capteurs d'hydrogène à réseaux de Bragg.....	35
Tableau 5 : Performances de capteurs d'hydrogène avec interféromètre de MZ.....	37
Tableau 6 : Performances de capteurs d'hydrogène avec interféromètre de FP .....	37
Tableau 7 : Performances de capteurs d'hydrogène avec interféromètre de Sagnac.....	38
Tableau 8 : Caractéristiques typiques d'une fibre optique standard SMF28 de Corning [16].....	48
Tableau 9 : Coefficients Rayleigh de sensibilité en température et en déformation pour une fibre optique standard SMF28 de Corning [16] .....	49
Tableau 10 : paramètres $D_0$ et $E_D$ de l'hydrogène dans la silice.....	66
Tableau 11 : résultats de littérature des paramètres $K_{H_2}$ et $S_{H_2}$ .....	67
Tableau 12 : Paramètres de modélisation de la diffusion de l'hydrogène dans un barreau de silice pure .....	71
Tableau 13 : Caractéristiques des fibres avec un anneau de SAL .....	95
Tableau 14 : conditions et paramètres d'hydrogénation .....	128
Tableau 15 : paramètres d'hydrogénation à température ambiante et après augmentation de la température à 70 °C .....	134
Tableau 16 : décalages normalisés en longueurs d'ondes après 67 heures d'hydrogénation et à saturation .....	141
Tableau 17 : mesures de la concentration à saturation et après 67 heures d'hydrogénation des différents tests .....	142
Tableau 18 : Concentration d'hydrogène dans la fibre à saturation .....	143
Tableau 19 : variation de biréfringence induite par l'injection de différentes faibles concentrations d'hydrogène dans la fibre .....	144
Tableau 20 : Paramètres mécaniques des éléments constituant les fibres étudiées dans le modèle « Déformations planes (smpn) » de Comsol Multiphysics .....	151

# Liste des Abréviations

AFNOR : Association Française de NORmalisation  
ANDRA : Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs  
BBS : BroadBand Source (Source large bande)  
CIGEO : Centre Industriel de stockage GEOLogique  
CSA : Centre de Stockage de l'Aube  
CSM : Centre de Stockage de la Manche  
FBG : Fiber Bragg Gratings  
FC/APC : Fiber-optic Connector / Angled Physical Contact  
FMA : Faible et Moyenne Activité  
FPI : Fabry Pérot Interferometer  
H<sub>2</sub> : Dihydrogène H<sub>2</sub> (dénommé ci-après Hydrogène)  
HA : Haute Activité  
IFA : InterFiber Analysis  
LD : Limite de Détection  
LIE : Limite Inferieure d'Explosivité  
LPG : Long Period Gratings  
MA : Moyenne Activité  
MCVD : Modified Chemical Vapor Deposition  
MEB : Microscope Electronique à Balayage  
MEMS : MicroElectroMechanical Systems  
MPIT : Modified Powder-in-Tube Technique  
MZI : Mach-Zehnder Interferometer  
OFDR : Optical Frequency Domain Reflectometry  
OSA : Optical Spectrum Analyzer (analyseur de spectre)  
Pd : Palladium  
PdH<sub>x</sub> : Hydrure de Palladium  
PdO : Oxyde de Palladium  
PM : Polarization-Maintaining optical fiber (fibre à maintien de polarisation)  
PTFE : Polytétrafluoroéthylène (communément appelé Téflon)  
SAL : Matrice vitreuse 70%SiO<sub>2</sub>+20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %mol  
SALP : Matrice vitreuse 70%SiO<sub>2</sub>+20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée avec du Palladium  
SI : Sagnac Interferometer  
SMF : Single-Mode optical Fiber (fibre monomode standard)  
TFA : Très Faible Activité



TW-COTDR : Tunable Wavelength Coherent Optical Time Domain Reflectometry

VL : Vie Longue

Y : Yttrium

YHx : Hydrure d'Yttrium

ZC : Zones de Contraintes

# Liste des Symboles et constantes Physique

$\alpha_L$  : Coefficient de dilatation linéaire ( $K^{-1}$  ou  $^{\circ}C^{-1}$ )

B : Biréfringence

$\beta$  : Paramètre modal

$C_{SAT}$  : Concentration à saturation

D : Coefficient de diffusion

$D_{H_2/SiO_2}$  : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la silice

$D_{H_2/Pd}$  : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le Palladium

$D_{H_2/air}$  : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'air

$\Delta\lambda_{FWHM}$  : spectral bandwidth at full width at half maximum

E : Module de Young (Pa)

$E_D$  : Énergie d'activation

$E_s$  : Enthalpie de solution

$E_k$  : Énergie d'activation

$\sigma$  : Ecart type du déplacement du spectre d'interférence

k : Nombre d'onde

k : Constante de Boltzmann

$K_{H_2}$  : Perméabilité de la Silice à l'hydrogène

L : Longueur de la fibre

$L_B$  : Longueur de battement

$\Lambda$  : Période d'un réseau de Bragg

$\lambda$  : Longueur d'onde (nm)

n : Indice de réfraction

$n_{eff}$  : Indice de réfraction effective

P : Pression (bar)

$\rho$  : Densité ( $kg/m^3$ )

R : Constante des gaz parfaits ( $R = 8.3144621 J/(mol.K)$ )

R : Résolution spectrale

S : Sensibilité

$S_{H_2}$  : Solubilité de l'hydrogène dans la silice

SNR : Signal to noise ratio

T : Température ( $^{\circ}C$  ou K)

T : Transmission (dBm)

$T_g$  : Température de transition vitreuse (°C)

$\nu$  : Coefficient de Poisson

$X$  : Fraction molaire

# Introduction Générale

L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) a été créée en 1979 sous l'égide du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), et a été transformée par la suite en un organisme indépendant du CEA selon la loi du 30 décembre 1991. L'Andra est responsable de la gestion à long terme des déchets radioactifs produits en France [1].

Le centre industriel de stockage de déchets radioactifs de haute activité (HA) et de moyenne activité à vie longue (MA-VL) « Cigéo » a pour objectif, la mise en sécurité définitive de ces déchets, afin de limiter les charges qui seront supportés par les générations futures, conformément à l'article L542-1 du Code de l'environnement. Les conditions de conception et de construction de Cigéo permettent de garantir une exploitation réversible c'est-à-dire, « la capacité, pour les générations successives, soit de poursuivre la construction puis l'exploitation des tranches successives d'un stockage, soit de réévaluer les choix définis antérieurement et de faire évoluer les solutions de gestion » (article L.542-10-1 du code de l'environnement) [2].

L'acier utilisé dans les armatures des revêtements en béton de l'ensemble des galeries et des alvéoles MA-VL, ainsi que celui présent dans les colis primaires de déchets et dans les conteneurs de stockage, produit, après la fermeture définitive du centre de stockage Cigéo, de l'hydrogène par corrosion en conditions anoxiques (en absence d'oxygène) [3], qui s'ajoute à l'hydrogène généré par radiolyse, principalement par les matières organiques à l'intérieur des déchets MA-VL. La conséquence potentielle de ce dégagement d'hydrogène est la formation d'atmosphères explosives dans les locaux où les colis sont placés. En présence d'une source d'ignition, une explosion peut survenir si la concentration de l'hydrogène dépasse sa limite inférieure d'explosivité (LIE) de 4% [4], d'où l'intérêt de l'utilisation de capteurs pour surveiller la production de l'hydrogène. Les spécificités de ce capteur reposent sur une mesure distribuée sur de grandes longueurs de fibre, en atmosphère sèche ou humide (0-100%), avec une détection de concentrations inférieures à la LIE, un temps de réponse de l'ordre de l'heure, une bonne répétabilité et une durée de vie de plusieurs décennies.

Contrairement aux capteurs de type MEMS (Microsystème électromécanique), les capteurs à base de fibres optiques ne sont pas sollicités par des courants électriques qui peuvent initier la combustion ou l'explosion de l'hydrogène. Les fibres peuvent être utilisées dans des conditions critiques, et aussi dans des environnements à des températures et pressions non ordinaires (1000°C [5] et 150 bar [6] par exemple). De plus, elles ne nécessitent qu'une faible puissance pour fonctionner. Elles permettent également de miniaturiser les

capteurs ponctuels ou au contraire d'assurer une mesure distribuée sur de grandes longueurs [7-8].

Or, les capteurs d' $H_2$  conventionnels à fibres optiques sont basés sur un dépôt d'une couche mince d'un matériau sensible à l' $H_2$  tel que le Palladium (Pd) sur la face extérieure de la fibre. Cette solution est cependant sensible à la dégradation de la couche mince, ce qui rend ces capteurs incompatibles avec les applications qui demandent un fonctionnement sur du long-terme [9].

La solution proposée par le laboratoire Xlim pour gagner en robustesse et en longévité a été d'insérer les particules de Palladium au sein des zones de contraintes (ZCs) d'une fibre spéciale à Maintien de Polarisation (MP) de type Panda [10-11]. Les tests ont montré un grand potentiel de cette catégorie de fibres spéciales pour améliorer les performances des capteurs d'hydrogène robustes afin d'ouvrir la voie au développement de systèmes compatibles avec la surveillance dans des environnements difficiles (haute température, pression, ...) notamment dans les centres de stockage des déchets radioactifs et nucléaires [12].

Le travail de cette thèse a été de relever le défi de comprendre les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques à maintien de polarisation fondées sur des zones de contraintes, avec pour but de proposer de nouvelles géométries de fibres adaptées à cette problématique.

Ces travaux seront présentés selon le plan suivant : le premier chapitre introduit le contexte des travaux de cette thèse. En particulier, les conditions de la détection de fuites d'hydrogène pour l'observation et la surveillance du site de stockage de déchets radioactifs. Un état de l'art sur les capteurs d'hydrogène à fibres optiques, les techniques de mesures seront abordées dans les chapitres suivants, ainsi que les travaux antérieurs liés à cette étude développée au laboratoire Xlim par Maryna Kudinova et Stéphanie Leparmentier.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la théorie de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques ainsi qu'une modélisation de cette diffusion à l'aide de la méthode des éléments finis sous Comsol Multiphysics.

Le troisième chapitre sera consacré à la compréhension du rôle des zones de contraintes lors de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres spéciales à partir de tests d'hydrogénation et de modélisation sous Comsol.

Le quatrième chapitre présentera l'étude de la mesure de faibles concentrations d'hydrogène inférieures à 4% avec une fibre à maintien de polarisation de type Panda commerciale.

Le cinquième et dernier chapitre proposera le développement de nouveaux designs de fibres spéciales permettant d'accroître les performances des capteurs à la diffusion de l'hydrogène pour des applications à long terme dans des conditions d'opération difficiles.

# Chapitre I. Cadre général de l'étude

## I.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte des travaux de thèse qui ont été réalisés en collaboration avec trois grands acteurs, l'institut de recherche XLIM de l'université de Limoges et du CNRS, le laboratoire d'Electromagnétisme et de Télécommunications de l'université de Mons, Belgique et l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs ANDRA. Pour développer un capteur réparti pour surveiller la production d'hydrogène lié à la corrosion dans le stockage. L'intérêt de la mesure répartie par fibre optique est de pouvoir l'intégrer dans des ouvrages de génies civils de n'importe quelle géométrie (la fibre suivra la géométrie). Le travail de thèse s'est donc déroulé dans les deux laboratoires : le laboratoire Xlim, où les fibres optiques spéciales ont été développées, et le laboratoire Electromagnétisme et de Télécommunications, où les tests, les caractérisations et l'intégration de ces fibres dans des structures de capteurs d'hydrogène ont été faits.

Ce premier chapitre est constitué de quatre parties, la première permet de placer le contexte de notre étude, l'intérêt du centre de stockage réversible profond destiné à accueillir les déchets radioactifs, les spécificités de l'environnement du travail et le capteur à fibre optique à développer.

La deuxième partie portera sur un état de l'art sur les capteurs d'hydrogène à fibres optiques et des technologies optiques de détection existantes, comme alternative aux capteurs électriques. Ce travail se focalisera dans les chapitres suivants sur l'étude des fibres optiques spéciales avec zones de contraintes, nous allons présenter dans cette partie la famille de fibres optiques spéciales qui nous intéresse, à savoir, les fibres à maintien de polarisation de types Panda et Bow Tie.

La troisième partie sera consacrée à la présentation des différents bancs expérimentaux permettant l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques ainsi que les différentes techniques de mesures utilisées pendant notre étude.

Ce travail de thèse se situe dans la continuité des travaux menés par Maryna Kudinova et Stéphanie Leparmentier. La dernière partie de ce chapitre portera alors sur une présentation de ces travaux antérieurs ainsi que la liaison avec cette étude.

## **I.2 Motivation et environnement de travail**

### **I.2.1 Objectifs et contraintes**

#### **I.2.1.1 Sujet de l'étude sur l'étude sur lequel l'ANDRA apporte son soutien**

Les déchets radioactifs en France sont issus de plus de 1000 producteurs dans divers secteurs (hôpitaux, laboratoires de recherche, industrie, défense nationale ...) ces déchets de durée de vie très longue (plusieurs milliers d'années pour certains éléments) et à forte radio-toxicité présentent des risques pour l'homme et l'environnement. À ce titre, ils doivent être traités dans des conditions spécifiques dans le but d'assurer la gestion la plus sûre en fonction de leur évolution dans le temps.

L'observation et la surveillance jouent une part importante dans la gestion de CIGEO pendant l'exploitation et après fermeture. Il est nécessaire de suivre plusieurs grandeurs (géo-mécaniques, physiques et chimiques [13, 14, 15]) liées au comportement du stockage à long terme en couche géologique profonde, la production d'hydrogène liée à la corrosion de l'acier est aussi prise en compte.

Dans le cadre de cette étude nous misons sur le potentiel des capteurs à fibre optique pour sonder dans des conditions environnementales sévères (température, rayonnements ionisants, dégagement d'hydrogène). Les capteurs fibrés présentent l'avantage de pouvoir déporter l'électronique nécessaire à l'interrogation du capteur hors zone, ainsi que la possibilité de fournir des mesures réparties tout au long de la fibre optique qui peut suivre avec flexibilité n'importe quelle géométrie d'un ouvrage de génie civil.

Cette étude repose sur l'association des expertises du laboratoire Xlim dans la conception et la fabrication des fibres optiques spéciales, avec celle du département d'électromagnétisme et de télécommunications de l'université de Mons dans le développement des capteurs à fibre optique ainsi que l'ANDRA qui porte l'application et coordonne le projet.

#### **I.2.1.2 Spécificités de l'environnement de travail**

La sûreté à long terme afin de protéger la présente et future générations des risques liés aux déchets radioactifs est l'objectif moteur du projet CIGEO. Pour des raisons géologiques favorables, CIGEO sera implanté dans l'Est de la France, à la limite des départements de la Meuse et de la haute Marne et sera composé d'une zone souterraine d'une surface totale d'environ 15 km<sup>2</sup> où seront stockés les déchets radioactifs, et d'installations



industrielles de surface liées à la réception, préparation et transfert des colis en souterrain ainsi que des tunnels pour construire la liaison entre la surface et le souterrain.

Le projet CIGEO assurera le stockage des déchets radioactifs pendant plus de 100 ans d'une manière progressive avant la fermeture pour assurer le confinement à très long terme des déchets sans nécessité d'actions humaines (après la fermeture, une surveillance active va être mise en place au début avant de passer à la sûreté passive à très long terme).

À cause de la présence des déchets radioactifs dans les alvéoles de stockage, les dispositifs de surveillance et les équipements installés sur place doivent en outre résister à des conditions environnementales d'exploitation sévères. Les principales caractéristiques de ce nouvel environnement spécifique sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Caractéristiques de l'environnement du site de stockage de déchets radioactifs [16]

Type de contrainte	Conditions environnementales prévues
<b>Radiation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Type de déchets : déchets de haute activité</li> <li>Débit de dose allant de 1 à 10 Gy/h</li> <li>Dose totale = 8 - 10 MGy (après 100 ans)</li> <li>- Type de déchets : déchets de niveau d'activité intermédiaire</li> <li>Dose totale = 2.4 à 3 Gy/h (après 10 ans)</li> </ul>
<b>Température</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Déchets de haute activité : 30 à 90 °C</li> <li>- Déchets de niveau d'activité intermédiaire : <math>T_{\max} = 70</math> °C</li> </ul>
<b>Pression dans les alvéoles</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Déchets de haute activité &lt; 1 bar</li> <li>- Déchets de niveau d'activité intermédiaire &gt; 1 bar</li> </ul>
<b>Humidité relative</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Déchets de haute activité : 40 %</li> <li>- Déchets de niveau d'activité intermédiaire : [40 % - 60 %] pendant 50 ans</li> </ul>
<b>Gaz interférant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de H<sub>2</sub></li> </ul>

Nous étudions l'impact de différents effets sur les performances des capteurs à fibres optiques, avec une température maximale évaluée par l'ANDRA de 90 °C entre le milieu argileux souterrain et les alvéoles et un dégagement d'hydrogène formé au cours de la décomposition naturelle des déchets, ou induit par corrosion des aciers des enceintes

métalliques. La détection de l'hydrogène présente donc un enjeu très important lors de la surveillance du centre de stockage. L'évolution au cours du temps de ces deux paramètres dans le centre de stockage est schématisée sur la Figure 1.

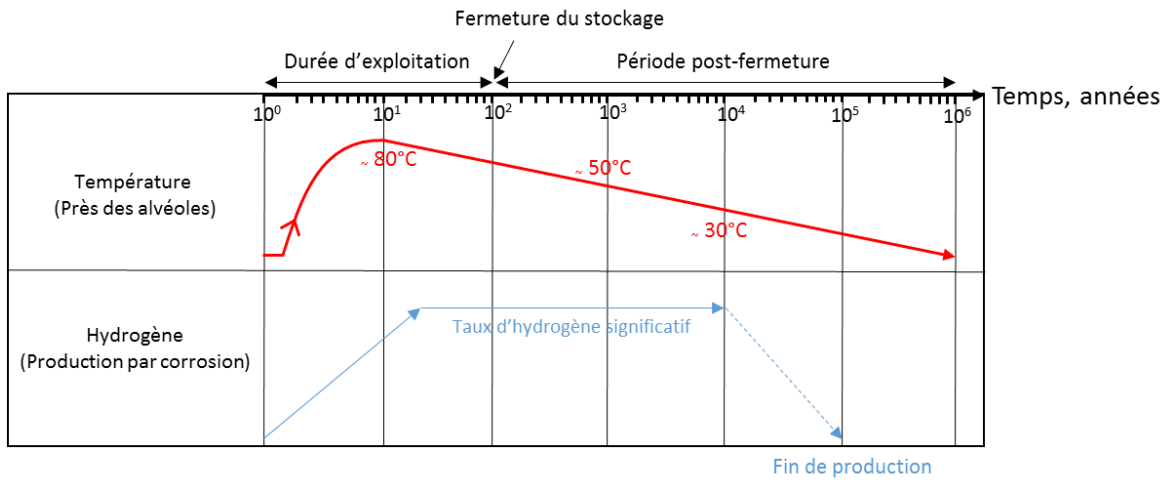


Figure 1 : Schéma représentatif de l'évolution de la température et de la concentration d'hydrogène dans les centres de stockages des déchets radioactifs au cours du temps [17].

### 1.3 Généralités sur les capteurs d'hydrogène et les fibres optiques spéciales

La détection d'hydrogène induit par les phénomènes de corrosion de l'acier du stockage en absence d'oxygène présente un enjeu très important lors de la surveillance du centre de stockage. Dans cette perspective, les capteurs à fibres optiques reposent sur les principales qualités des fibres en termes d'immunité aux perturbations électromagnétiques, de faible atténuation et de fortes résistances aux conditions environnementales (températures extrêmes, déformations et radiations ionisantes...) ainsi que la possibilité de réaliser des mesures réparties sur de grandes distances (plusieurs dizaines de kilomètres) avec une résolution spatiale inférieure au mètre tout au long de la fibre optique.

Dans la pratique, les deux éléments principaux d'un capteur sont l'élément sensible qui est la fibre optique et l'instrument de mesure pour interroger la fibre et réaliser la mesure souhaitée. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au phénomène d'interaction de l'hydrogène avec les fibres optiques et le comportement de la fibre lors de la diffusion afin de développer des capteurs à fibres optiques robustes capables d'assurer la surveillance de l'hydrogène dans Cigéo.

Dans cette partie, l'état de l'art des capteurs d'hydrogène basés sur des fibres optiques sera présenté en offrant un bref aperçu des méthodes et technologies dominant actuellement

le marché. Nous discuterons ensuite sur l'utilité de ces techniques pour une application précise de surveillance à long terme d'hydrogène dans les centres de stockage des déchets radioactifs.

Nous présenterons ensuite les propriétés des fibres à maintien de polarisation avec des zones de contraintes de types Panda et Bow Tie pour le développement de capteurs robustes.

### **I.3.1 Capteurs à fibres optiques, généralités**

D'après la norme de l'AFNOR [18], un capteur à fibre optique est défini comme étant un dispositif dans lequel l'information est créée dans le chemin optique par réaction de la lumière à la grandeur à mesurer, avant d'être acheminée vers le récepteur optique par l'intermédiaire d'une ou plusieurs fibres optiques. L'onde se propageant à l'intérieur de la fibre est modifiée en fonction de perturbations extérieures (température, déformation, pression, présence d'hydrogène...) ce qui induit une variation de l'indice de réfraction des différents matériaux composant la fibre optique.

On peut classer les capteurs à fibre optique selon deux catégories :

- **Selon le mode d'emploi** : on appelle un capteur à fibre optique "intrinsèque" si le paramètre que l'on veut mesurer agit directement sur la fibre optique en changeant les caractéristiques de l'onde se propageant à l'intérieur de la fibre. D'autre part, le capteur est dit "extrinsèque" si la fibre optique ne constitue que le moyen de propagation de l'onde mais pas la partie transducteur du capteur comme montré dans la Figure 2.

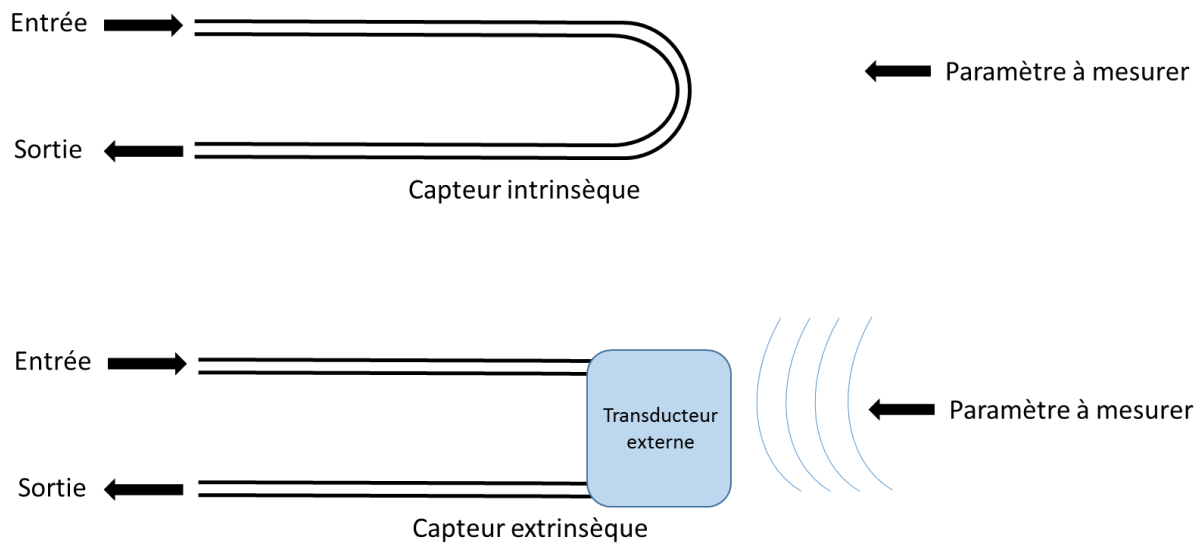


Figure 2 : Capteur à fibre optique intrinsèque et extrinsèque.

**Selon le principe de fonctionnement** : différentes techniques permettent de mesurer les variations de l'onde lumineuse à l'intérieur de la fibre optique après exposition à une perturbation extérieure. Ces techniques sont basées sur une diffusion qui entraîne, une modulation de l'intensité lumineuse (Exemple : capteurs par diffusion Raman [19], diffusion Brillouin [20], diffusion Rayleigh [21]), sur une modulation en longueur d'onde basée sur un suivi de l'évolution de la longueur d'onde du signal réfléchi en fonction du paramètre à mesurer (Exemple : les capteurs basés sur des réseaux de Bragg [22] (FBG)). Le troisième type de modulation est celui de la modulation de phase, la détection de ce changement de phase se fait généralement par interférométrie où on mesure la différence de chemin optique entre l'onde transmise et l'onde de référence à l'entrée de la fibre (Exemple : interféromètres de Sagnac [23], Mach-Zehnder [24], Michelson [25], Fabry-Pérot [26]...). Le quatrième type de modulation est celui de la modulation de polarisation caractéristique des changements de biréfringence dans les fibres optiques en exposition à une perturbation extérieure. Plusieurs techniques sont développées pour détecter cette variation d'état de polarisation, les capteurs les plus utilisés sont les capteurs polarimétriques à base de fibres biréfringente à maintien de polarisation (PM) [27]. Nous allons exploiter par la suite, les propriétés de ces fibres PM pour étudier l'effet des zones de contraintes lors de la diffusion de l'hydrogène dans la fibre.

### I.3.2 Les capteurs d'hydrogène à fibre optique

Comme déjà citées, Les fibres optiques peuvent fonctionner dans des conditions environnementales sévères et ne nécessitent qu'une faible puissance optique sans risque d'explosion, elles permettent également de réaliser des mesures réparties sur de grandes distances. Le premier capteur fibré pour détection d'hydrogène a été conçu par Michael Butler et présenté en 1984 [28], basé sur un interféromètre de Mach-Zehnder et un dépôt d'une couche mince de Palladium comme élément sensible à l'hydrogène sur la surface extérieure de la fibre, celui-ci sera présenté et discuté dans les sections suivantes. Depuis ce jour, l'utilisation de fibres optiques pour la détection de l'hydrogène fait l'objet de nombreuses études avec différentes techniques.

#### I.3.2.1 Capteurs d'hydrogène colorimétriques

Ce type de capteur utilise le changement de couleur d'un matériau sensible lorsqu'il est exposé à l'hydrogène [29]. Sur cette base, des capteurs d'hydrogène lisibles à l'œil sont développés à partir de l'Yttrium (Y) et du Magnésium (Mg). Par exemple, pour l'Yttrium la formation de l'hydrure d'yttrium  $YH_x$  ( $Y \rightarrow YH_{1.9} \rightarrow YH_{2.1} \rightarrow YH_{2.7}$ ) conduit à des changements de couleur comme illustré sur la Figure 3.

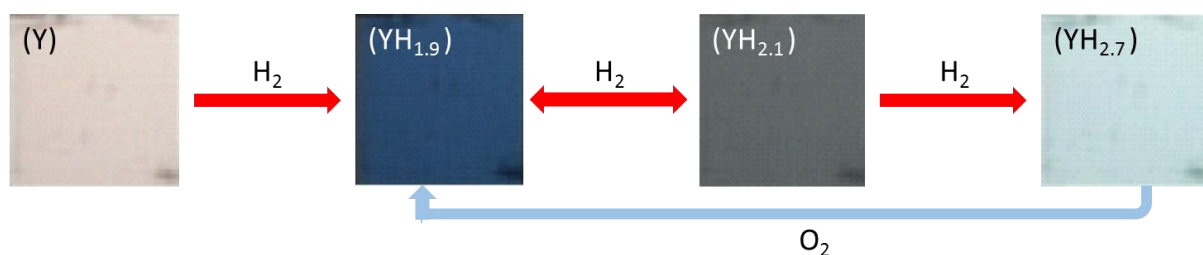


Figure 3 : Coloration de l'Yttrium après exposition à l'hydrogène (YH<sub>x</sub> avec x = 1.9, 2.1 et 2.7 désignant la concentration atomique d'hydrogène).

Ce capteur est très important pour les applications demandant un signal d'avertissement lors d'une fuite d'hydrogène, comme pour les tuyaux de transport d'hydrogène liquide, offrant une solution de détection rapide d'hydrogène à faible coût.

Les performances des capteurs d'hydrogène colorimétriques sont résumées dans le Tableau suivant :

Tableau 2 : Performances de capteurs d'hydrogène colorimétriques

Type de couche mince	Taux H <sub>2</sub> détecté	Temps de réponse	Temps de recouvrement	Température de travail	Remarques	Références
Pd/Mg <sub>82</sub> Ti <sub>18</sub>	4%	5 s	60 s	T <sub>amb</sub>	Mauvaise durabilité	[30]
PTFE/Pd Mg <sub>82</sub> Ti <sub>18</sub>	4%	5 - 7 s	335 s	T <sub>amb</sub>	Durabilité améliorée	[31]
Pd/Mg <sub>82</sub> Zr <sub>18</sub>	4%	Minutes	120 s	T <sub>amb</sub>	Bonne durabilité	[32]
Y <sub>50</sub> Mg <sub>50</sub>	20 ppm- 0.25%	20 s	-	T <sub>amb</sub>	Bonne stabilité et réversibilité	[33]

Dans l'ensemble, les capteurs colorimétriques présentent des structures simples avec une détection très rapide (de l'ordre de la seconde). Toutefois, ce type de capteurs est sensible à l'humidité ambiante et à d'autres gaz présents qui engendrent une dégradation de la performance du capteur d'hydrogène.

### **I.3.2.2 Capteurs d'hydrogène basés sur des mesures par réflectométrie**

Lorsqu'un signal est émis dans la fibre optique dont la face extérieure est recouverte avec une couche mince de Palladium, une grande partie du signal est réfléchi (en fonction du taux d'hydrogène en contact avec le film de Palladium), et retransverse la fibre dans le sens inverse et est collectée par un détecteur. La différence entre le signal émis et le signal réfléchi permet de remonter au taux d'hydrogène dans l'air (Figure 4).

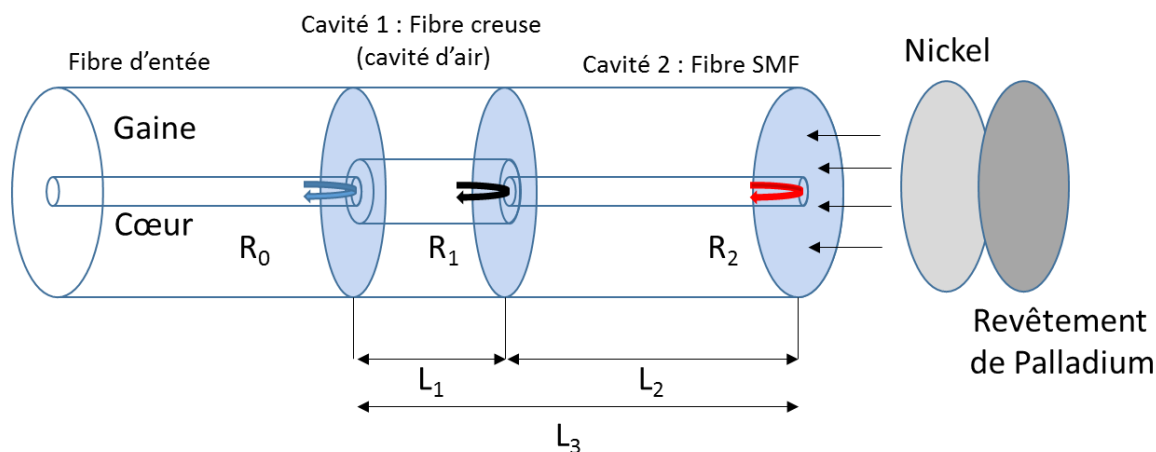


Figure 4 : Schéma de la tête d'un capteur à double cavité. La cavité 1 est composée avec un morceau de fibre optique creuse ( $L_1 = 35 \mu\text{m}$ ) et la cavité 2 d'un morceau de fibre monomode ( $L_2 = 604 \mu\text{m}$ ).  $R$  est la réflectivité à chaque surface. La face d'extrémité de la cavité 2 est recouverte d'une couche de nickel (2 nm) et de palladium (20 nm) superposées.

Les performances des capteurs d'hydrogène basés sur des mesures par réflectométries sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Performances de capteurs d'hydrogène basés sur des mesures par réflectométries

Type de couche mince	Taux H <sub>2</sub> détecté	Temps de réponse	Temps de recouvrement	Température de travail	Remarques	Références
10 nm de Pd	0.2-2%	-	-	$T_{\text{amb}}$	Faible stabilité	[34]
13 nm de Pd	1-17%	< 5 s	-	[-196 °C, 23 °C]	Faible stabilité	[35]
20 nm de Pd	4%	~ 60 s	~ 120 s	[15 °C, 40 °C]	Précision améliorée	[36]
PTFE/60 nm Pd <sub>81</sub> Au <sub>19</sub>	0.5-4%	< 15 s	< 50 s	$T_{\text{amb}}$	Bonne stabilité, sélectivité contre CH <sub>4</sub> , influencé par CO	[37]
Pd/50 nm Mg <sub>70</sub> Ti <sub>30</sub>	0.4-4%	Minutes	130 s	$T_{\text{amb}}$	Bonne répétabilité	[38]

<b>Pt/WO<sub>3</sub></b>	0.05%- 4%	1-10 min	-	T <sub>amb</sub>	Bonne stabilité	[39]
<b>Pt (15 nm) – WO<sub>3</sub> (350 nm)</b>	10%- 30%	1 min	-	T <sub>amb</sub>	Bonne répétabilité	[40]

Les capteurs d'hydrogène basés sur des mesures par réflectométries présentent des structures simples et de faibles exigences en matière de dispositifs optiques, facilitant ainsi le passage à la commercialisation. Cependant cette technique peut souffrir d'une forte sensibilité aux fluctuations de puissance de la source et aux pertes de fibre. La sensibilité de ces capteurs peut être améliorée en exploitant les propriétés de nouveaux matériaux et de nouvelles structures. Les alliages à base d'Yttrium Y et de Magnésium Mg peuvent être une option [41].

Récemment, il a été présenté une technique préventive pour pallier à l'usure prématurée des couches minces de Palladium, qui consiste à recouvrir le film de Palladium par une couche organique protectrice telle que le PTFE (d'appellation chimique Polytétrafluoroéthylène, et communément appelé Téflon). D'une part la couche de palladium est protégée de la dégradation, et le palladium forme avec le PTFE des liaisons chimiques qui empêchent les grosses molécules gazeuses de s'infiltrer dans le réseau du palladium et laissent passer la molécule d'hydrogène (plus petite). La sensibilité à l'hydrogène n'est donc pas altérée et il est prouvé que le temps de réponse reste inchangé [42].

### **I.3.2.3 Les capteurs d'hydrogène à réseaux de Bragg**

Un réseau de Bragg est inscrit de façon longitudinale sur une fibre optique monomode standard (SMF), et une couche de métal sensible est ensuite déposée sur la gaine de la fibre. La formation de l'hydrure de palladium PdH<sub>x</sub> entraîne une expansion volumique de la matrice initiale et provoque un décalage croissant dans le pas du réseau de Bragg lorsque la concentration en hydrogène dans l'air augmente. La mesure de ce décalage en longueur d'onde permet de remonter au taux d'hydrogène dans l'air (présentation du fonctionnement d'un réseau de Bragg dans la suite du chapitre).



Les performances des capteurs d'hydrogène à réseaux de Bragg sont présentées dans le Tableau 4 :

Tableau 4 : Performances de capteurs d'hydrogène à réseaux de Bragg

Type de couche mince	Structure	Taux H <sub>2</sub> détecté	Sensibilité	Temps de réponse	Température de travail	Références
<b>560 nm Pd</b>	FBG	0.3-1.8%	19.5 pm/%	-	T <sub>amb</sub>	[43]
<b>560 nm Pd</b>	FBG	0-4%	60.73 pm/%	-	T <sub>amb</sub>	[44]
<b>110 nm Pd<sub>91</sub>Ni<sub>9</sub></b>	Greatly-etched FBG	0-4%	60 pm à 4% H <sub>2</sub>	4-5 min	T <sub>amb</sub>	[45]
<b>100 nm Pd<sub>76</sub>Ag<sub>24</sub></b>	Etched FBG	0-4%	40 pm à 4% H <sub>2</sub>	280-300 s	T <sub>amb</sub>	[46]
<b>130 nm Pd/Ni</b>	Etched FBG	0-4%	146 pm à 4% H <sub>2</sub>	5-6 min	T <sub>amb</sub>	[47]
<b>50 nm Pd</b>	Side-polished FBG	0-2%	33 pm à 4% H <sub>2</sub>	-	T <sub>amb</sub>	[48]
<b>500 nm Pd/Ag</b>	Composite structure FBG	0-4%	26.3 pm à 4% H <sub>2</sub>	140 s	T <sub>amb</sub>	[49]
<b>50 nm Pd</b>	LPFG	4%	-		T <sub>amb</sub>	[50]
<b>70 nm Pd</b>	LPFG	4%	-	176 s	T <sub>amb</sub>	[51]
<b>Pd/WO<sub>3</sub> (110 nm)</b>	Side-polished FBG	8%	-	<2 min	-	[52]
<b>Pt/WO<sub>3</sub> (50 nm)</b>	FBG encapsulated in a glass matrix strip	0.02%-0.8%	-	2 min	-	[53]

L'alliage Pd-Ni est le matériau de détection le plus prometteur en raison de sa sensibilité et de sa stabilité lorsqu'il est exposé à l'hydrogène [54].

La démodulation en longueur d'onde en réflexion rend les capteurs d'hydrogène à réseau de Bragg insensibles aux fluctuations de la puissance de la source et aux pertes de la fibre. En plus, les capteurs d'hydrogène à réseaux de Bragg se démarquent dans la

surveillance distribuée en raison de leur intégration facile dans la fibre optique, où des réseaux de Bragg avec différentes fonctions peuvent être fabriqués en plusieurs sections. Par exemple, dans la même fibre on peut intégrer un capteur de température, un capteur d'humidité et un capteur d'hydrogène pour surveiller simultanément l'évolution des conditions environnementales en temps réel.

### 1.3.2.4 Les capteurs d'hydrogène interférométriques

Les capteurs interférométriques les plus utilisés pour la détection de l'hydrogène sont basés sur un interféromètre de Mach-Zehnder (MZI), un interféromètre de Fabry Péro (FPI) ou un interféromètre à miroir en boucle (MB) (Figure 5).

Le principe fondamental de ces types de capteurs est la mesure de l'interférence entre une onde de référence et une onde influencée par la diffusion de l'hydrogène dans la fibre optique, ce qui se traduit par un décalage dans le spectre de transmission, ce décalage peut être utilisé pour quantifier la quantité d'hydrogène diffusée dans la fibre.

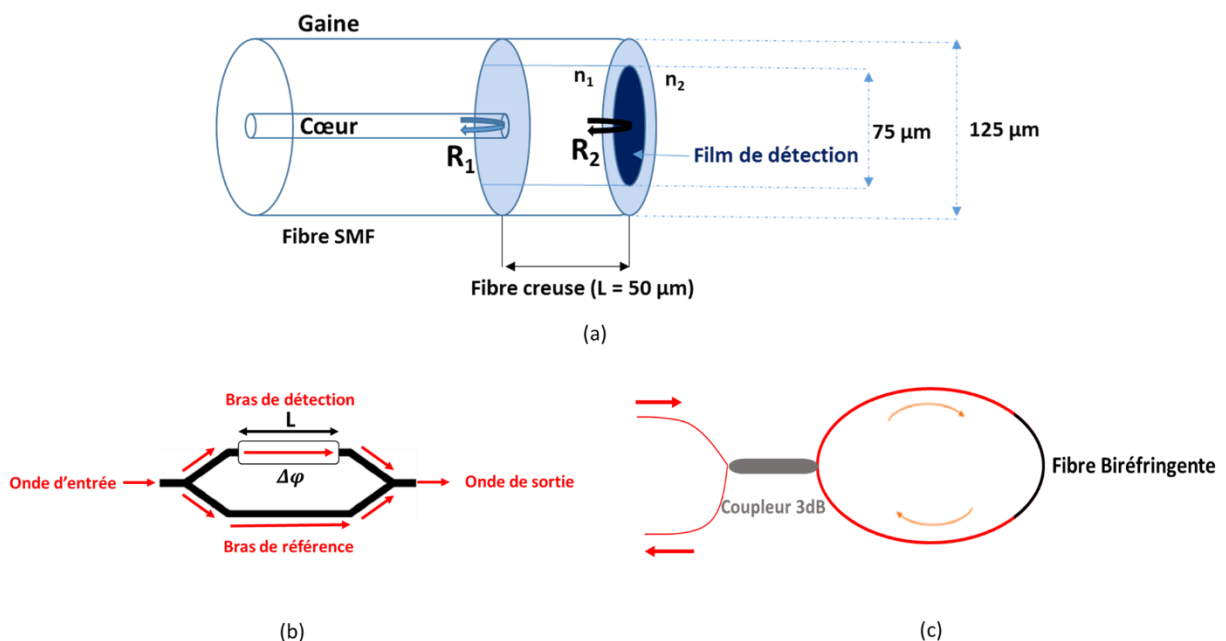


Figure 5 : Schémas de structures typiques de (a) : l'interféromètre Fabry-Pérot [49], (b) : l'interféromètre Mach-Zehnder [55] et (c) : l'interféromètre à miroir en boucle [53].

Les performances de ces différents types de capteurs interférométriques sont résumées dans les tableaux suivants :

Tableau 5 : Performances de capteurs d'hydrogène avec un interféromètre de MZ

Type de couche mince	Taux H <sub>2</sub> détecté	Sensibilité	Temps de réponse	Temps de recouvrement	Température de travail	Références
<b>110 nm de Pd</b>	0-16%	0.155 nm/%	-	-	T <sub>amb</sub>	[55]
<b>Pd<sub>51</sub>Au<sub>49</sub></b>	0-20%	0.175 nm/%	~ 200 s	~ 400 s	T <sub>amb</sub>	[56]
<b>50 nm de Pd</b>	0-3.6%	-	-	-	T <sub>amb</sub>	[57]
<b>Pd</b>	0-5%	0.24 nm/%	~ 15 s	-	T <sub>amb</sub>	[58]
<b>Nanopatterned Pd film</b>	1-3%	~1.3 nm/%	~ 25 s	~ 25 s	T <sub>amb</sub>	[59]
<b>PdAu alloy nanowire</b>	0-20%	0.175 nm/%	-	-	-	[60]
<b>Pt/WO<sub>3</sub></b>	0-4%	0.66 nm/%	2 min	-	-	[61]

Tableau 6 : Performances de capteurs d'hydrogène avec un interféromètre de FP

Type de couche mince	Taux H <sub>2</sub> détecté	Sensibilité	Temps de réponse	Temps de recouvrement	Température de travail	Remarques	Références
<b>Pd</b>	-	Limite de détection : 32 ppm	-	-	T <sub>amb</sub>	-	[62]
<b>50 nm de Pd</b>	4%	0.7-4% d'hydrogène	50 s	-	T <sub>amb</sub>	-	[63]
<b>20 nm de Pd</b>	0-8%	~ 25 pm/%	~ 2 min	~ 5 min	T <sub>amb</sub>	Bonne répétabilité	[64]
<b>Film de Pd commerciale</b>	0-10%	1.44 nm/%	~ 185 s	~ 500 s	T <sub>amb</sub>	Bonne répétabilité	[65]

<b>Pt/WO<sub>3</sub></b>	2%	10 nm/%	<1 min	-	-	-	[66]
<b>Pd/Y</b>	0-5.5%	0.09 dB/%	-	-	-	-	[67]

Tableau 7 : Performances de capteurs d'hydrogène avec un interféromètre de MB

Type de couche mince	Taux H <sub>2</sub> détecté	Sensibilité	Temps de réponse	Temps de recouvrement	Température de travail	Remarques	Références
<b>400 nm de Pd</b>	0-4%	2.48 nm à 4% d'hydrogène	10-12.5 s	-	T <sub>amb</sub>	Bonne durabilité	[68]
<b>50 nm de Pd<sub>91</sub>Ag<sub>9</sub></b>	0-4%	131 pm/%	-	-	T <sub>amb</sub>	Bonne répétabilité	[69]
<b>Pd/Ag (100 nm)</b>	1-4%	0.131 nm/%	-	-	-	-	[70]
<b>Pt/WO<sub>3</sub></b>	0-1%	7.877 nm/%	1 min	-	-	-	[71]
<b>Pd inséré dans la fibre optique</b>	0-100%	~ 9 nm	20 heures	-	70 °C	Capteur stable et robuste	[72]

Les capteurs d'hydrogène interférométriques présentent une sensibilité plus élevée que ceux à réseau de Bragg, ils peuvent également être incorporés dans des réseaux de fibres distribués, en utilisant la modulation de phase. Cependant, de tels capteurs nécessitent des équipements de test complexes et coûteux pour traiter les signaux spectraux. L'amélioration des performances de détection des capteurs d'hydrogène interférométriques repose sur la structure et le matériau. L'emploi de l'effet Vernier a été démontré pour augmenter efficacement la sensibilité [73]. De plus, pour les capteurs à interféromètre de MZ, il serait recommandé d'utiliser des fibres monomodes au lieu de fibres multimodes pour éviter les interférences internes entre les différents modes afin d'améliorer la précision. Pour les capteurs à interféromètre de FP, la sensibilité peut être améliorée en utilisant des polymères avec des coefficients de dilatation thermique plus élevés, et pour les capteurs

interférométriques à miroir en boucle, la sensibilité aux perturbations externes telles que la courbure et les vibrations, pourrait être réduite en utilisant une structure plus compacte.

Il existe plusieurs autres technologies pour la détection de l'hydrogène, comme par exemple les capteurs à champs évanescents qui utilisent l'interaction entre le champ évanescent et le milieu environnant. Lors de la propagation de l'onde optique dans la fibre, une réflexion interne totale se produit à l'interface cœur/gaine donnant naissance à un champ évanescent absorbé par le film de détection, l'absorption est déterminée ensuite par la partie imaginaire de son indice de réfraction, qui est fonction de la concentration en hydrogène [74].

Les différents capteurs présentés dans cette partie sont développés pour détecter des fuites d'hydrogène en utilisant un matériau sensible tel que l'oxyde de tungstène  $W_2O_3$ , le palladium (Pd) ou encore le platine (Pt), dont les propriétés physico-chimiques sont modifiées au contact de l'hydrogène. Or cette configuration limite la robustesse du capteur et engendre des problèmes de stabilité liés à la dégradation de la couche mince après plusieurs cycles d'absorption et de désorption d'hydrogène, ce qui rend ces capteurs inadaptés pour les applications à long terme, en particulier l'observation de la surveillance de sites de stockage de déchets radioactifs. Pour pallier cette problématique, nous proposons l'étude et la conception de fibres optiques spéciales pouvant être composées de plus de deux matériaux différents, pour permettre la fabrication de capteurs intrinsèques robustes et stables pour surveiller de l'hydrogène dans des conditions extrêmes sans la possibilité de dégradation avec le temps. Un exemple de ces fibres optiques spéciales sont les fibres à maintien de polarisations de type Panda et Bow Tie.

### **I.3.3 Les fibres optiques à maintien de polarisation**

Une fibre optique à maintien de polarisation (PM) possède deux axes orthogonaux principaux appelés axe lent et axe rapide de vitesse de propagation différentes (les ondes optiques dans les deux modes de propagation ont des vitesses de phase différentes). Cette fibre permet le transport d'une onde optique sans changer sa polarisation (sous condition d'envoyer une onde polarisée rectilignement dans les axes de polarisation) [75].

L'absence de la symétrie circulaire dans ces types de fibres induit une biréfringence traduite par la différence d'indice de réfraction effectif des axes lent et rapide [76] :

$$B = n_{\text{eff}y} - n_{\text{eff}x} \quad (1)$$

où  $B$  est la biréfringence de la fibre.

$n_{\text{eff}_y}$  est l'indice de réfraction effectif de l'axe rapide

$n_{\text{eff}_x}$  est l'indice de réfraction effectif de l'axe lent

La biréfringence dans une fibre à maintien de polarisation est liée à la longueur de battement ( $L_B$ ) qui traduit la différence de vitesse de phase entre les deux modes de polarisation par la relation suivante :

$$L_B = \frac{\lambda}{B} \quad (2)$$

avec  $\lambda$  : la longueur d'onde en m.

Une courte longueur de battement signifie une forte biréfringence et une grande séparation entre les deux modes de polarisation.

Dans le commerce, Il existe trois géométries principales de fibres à maintien de polarisation proposées qui incorporent des zones de contraintes (stress applying parts SAP) pour rompre la symétrie circulaire des fibres : la fibre PANDA, la fibre Bow-tie et la fibre à zone de contrainte elliptique (Figure 6). Ces fibres commerciales sont généralement composées d'un cœur en silice dopé au Germanium, d'une gaine en silice pure et de zones de stress en silice dopée Bore [77].

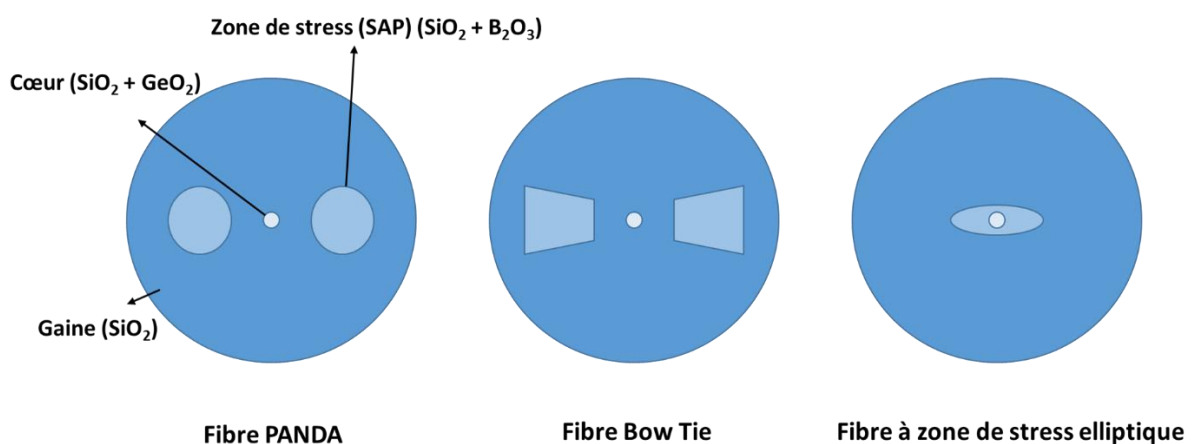


Figure 6 : Représentation schématique des trois principales géométries de fibres optiques à maintien de polarisation.

Ces fibres sont associées à des techniques interférométriques pour réaliser des capteurs basés sur une mesure de la variation de la biréfringence dans la fibre, induite par le paramètre à mesurer (température [78], déformation [79], courbures [80], d'indice de réfraction [81] ...). Nous allons étudier dans les chapitres suivants l'emploi de ces structures de fibres pour développer des capteurs pour la détection d'hydrogène.

## **I.4 Présentation des différents bancs expérimentaux associés à l'étude**

Nous allons exploiter les performances de trois techniques pendant notre étude, la première technique repose sur la réponse d'un système interférométrique « miroir en boucle », la deuxième technique sera liée à des réseaux de Bragg inscrits dans le cœur des fibres optiques, et la troisième technique exploitera le phénomène de rétrodiffusion Rayleigh à l'intérieur de la fibre permettant de développer des capteurs repartis d'hydrogène sur de longues distances.

### **I.4.1 Banc spécial d'hydrogénation**

L'étude de la sensibilité des fibres optiques testées durant la thèse a été réalisée à l'aide d'un banc original d'hydrogénation des fibres optiques qui permet d'effectuer des mesures en continu de capteurs à fibres optiques immergés dans une cuve remplie d'hydrogène dont la pression et la température sont contrôlées afin de mesurer la diffusion de l'hydrogène dans les fibres.

La phase d'hydrogénation commence tout d'abord par enrouler la fibre à tester autour d'une galette spécifique en aluminium anodisé de diamètre extérieur de 12 cm. Cette galette est ensuite placée dans une enceinte hermétique afin de connecter la fibre à l'aide des traversées de cloisons (FC/APC) en haut et en bas de l'autoclave permettant de collecter le signal optique par l'OSA (Figure 7). Un thermocouple est inséré ensuite à l'intérieur de l'autoclave pour mesurer la température du processus.

L'enceinte d'hydrogénation originale de l'université de Mons possède 4 connecteurs FC/APC et peut donc contenir deux galettes simultanément, avec une fibre par galette ou plusieurs fibres soudées entre elles sur chacune des galettes. L'enceinte fonctionne entre 0 et

140 °C et entre -1 (vide) et 330 bar, et elle peut être utilisée pour diffuser des gaz ou des liquides. Le volume de l'enceinte est de 2.5 L.

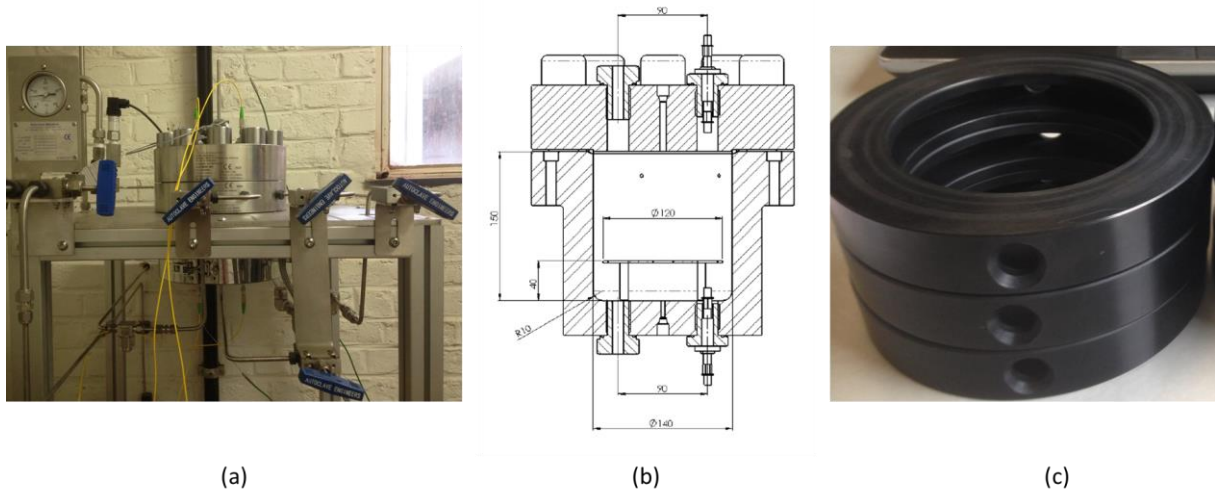


Figure 7 : (a) Photographie de l'enceinte d'hydrogénation avec connecteurs FC/APC (deux en haut et deux en bas), (b) Plan détaillé de l'enceinte d'hydrogénation, (c) Galette en aluminium utilisée pour enrouler et positionner la fibre dans l'enceinte d'hydrogénation.

Pour chaque test, le protocole d'hydrogénation commence toujours par remplir l'enceinte avec de l'azote à température ambiante pour vérifier son étanchéité. L'azote est ensuite évacué et la phase d'hydrogénation a lieu sous des conditions de température et de pressions adaptées pour permettre la saturation des fibres en hydrogène.

#### 1.4.2 Techniques de mesure de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques utilisées pendant la thèse

Trois techniques principales permettant la mesure indirecte de la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur des fibres optiques seront utilisées dans les chapitres suivants. La première est une technique interférométrique basée sur un interféromètre à miroir en boucle et elle sera utilisée pour tester les fibres à maintien de polarisation afin de quantifier l'effet de la diffusion selon les deux axes de polarisation des fibres PM. La deuxième technique est basée sur l'inscription d'un réseau de Bragg (FBG : Fiber Bragg Gratings) dans le cœur des fibres afin d'étudier le décalage en longueur d'onde de Bragg en fonction de la diffusion de l'hydrogène dans le cœur. Dans le cas où l'existence des zones de contraintes empêche l'inscription de réseaux de Bragg dans le cœur des fibres, nous allons exploiter la dépendance de la diffusion Rayleigh dans la fibre à la diffusion de l'hydrogène pour caractériser nos



échantillons. Nous allons présenter dans cette partie le principe de fonctionnement de ces trois techniques.

### 1.4.2.1 Interféromètre à fibre optique « miroir en boucle »

Le banc d'expérimentation mis en place pour étudier l'influence de la diffusion d'hydrogène sur la biréfringence des fibres optiques à maintien de polarisation, est composé d'une structure de miroir en boucle, composé d'une source optique large bande non polarisée (BBS), un analyseur de spectre optique (OSA) et un coupleur 3-dB à fibres optiques standard dont les deux bras sont reliés à un échantillon de fibre biréfringente à tester, formant un miroir en boucle comme illustré dans la Figure 8 (a).

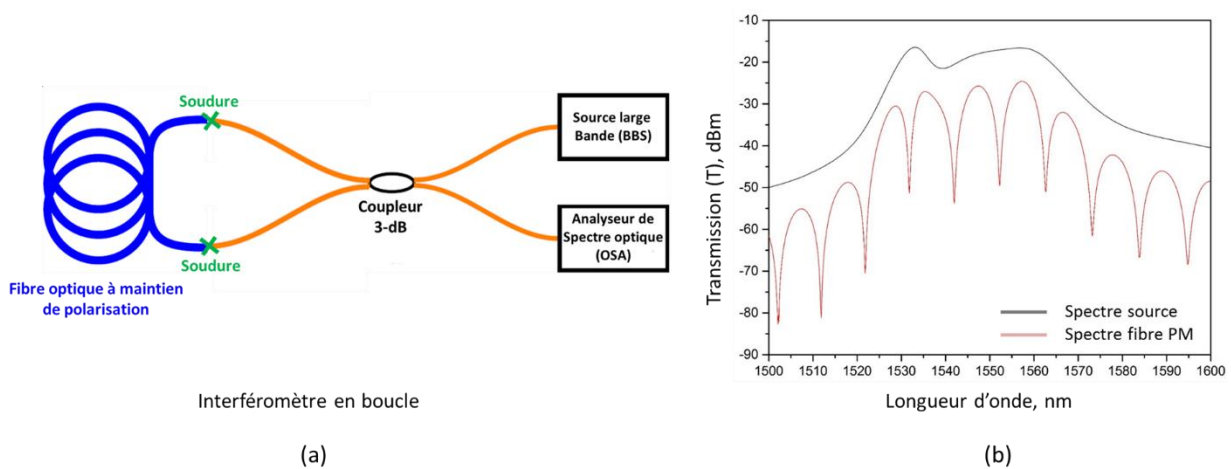


Figure 8 : (a) Schéma représentatif d'un interféromètre miroir en boucle avec une fibre optique à maintien de polarisation, (b) spectre de transmission de la source large bande (courbe noir) et de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé d'une fibre biréfringente de longueur 37 cm (courbe rouge) [72].

L'onde émise par la source BBS est divisée à l'entrée du coupleur 3 dB en deux ondes lumineuses contra-propagatives, ces deux ondes vont être recombinaées à la sortie du coupleur, résultant en un spectre d'interférence (T) relatif à la différence de phase entre les deux modes orthogonaux guidés dans la fibre biréfringente. Ce spectre de transmission mesuré par l'OSA (Figure 8 (b)), est composé d'interférences. Il peut être obtenu par l'équation suivante [82] :

$$T(\varphi) = \frac{1 - \cos \varphi}{2} \quad (3)$$

avec  $\varphi$  représente la différence de phase et peut être écrite comme :

$$\varphi = \frac{2\pi BL}{\lambda} \quad (4)$$

avec  $L$  la longueur de la fibre PM utilisée en mètre,  $\lambda$  la longueur d'onde en mètre et  $B$  représente la biréfringence dans la fibre.

Les minimum d'intensité (creux d'interférence) apparaissent dans le spectre de transmission de sortie (Figure 8 (b)) lorsque la phase satisfait la condition de résonance :

$$\varphi = \frac{2\pi BL}{\lambda} = 2m\pi \quad (5)$$

où  $m$  est un entier. La dynamique de diffusion de l'hydrogène dans une fibre à maintien de polarisation peut être alors détectée par le suivi la longueur d'onde d'un creux d'interférence en fonction du temps. Les résultats de cette détection seront présentés dans les chapitres suivants.

#### I.4.2.2 Fibres optiques avec un réseau de Bragg

La photo-inscription de réseaux de Bragg dans une fibre consiste à induire des variations périodiques, de période submicronique, de l'indice de réfraction du cœur afin de créer un couplage contrapropagatif. Le réseau de Bragg agira ainsi comme un miroir sélectif en longueur d'onde (équivalent à un filtre à bande étroite) pour une bande spectrale autour d'une certaine longueur d'onde appelée longueur d'onde de Bragg satisfaisant la condition d'accord de phase entre les multiples réflexions au sein du réseau résultant en un couplage maximal entre les modes [83]. Les autres longueurs d'ondes seront transmises car le réseau reste transparent pour elles (Figure 9).

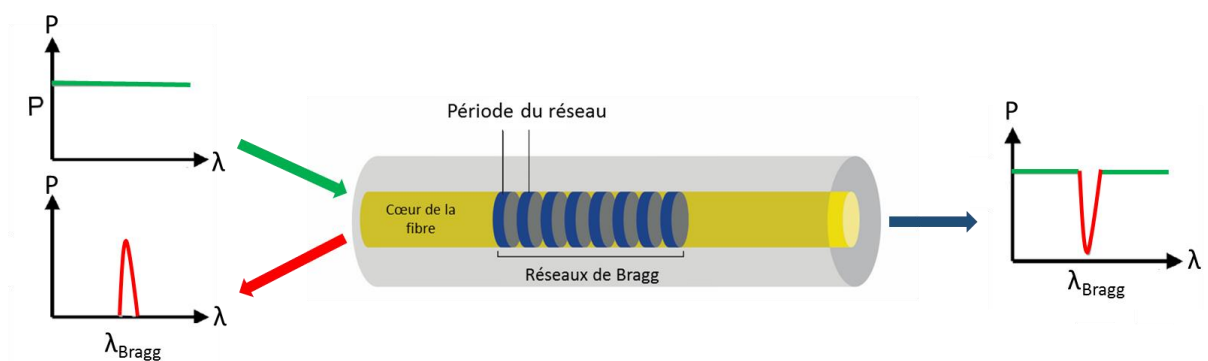


Figure 9 : Réponse d'un réseau de Bragg inscrit dans le cœur d'une fibre optique.

L'équation reliant le vecteur d'onde incident avec celui de l'onde diffractée peut s'écrire selon la loi des réseaux comme suite :

$$\vec{K}_i - \vec{K}_d = N \vec{G} \quad (6)$$

avec :  $\vec{K}_i$  le vecteur d'onde de l'onde incidente,  $\vec{K}_d$  le vecteur d'onde de l'onde diffractée,  $\vec{G}$  représente le vecteur d'onde équivalent du réseau et N l'ordre du réseau.

On peut définir les vecteurs  $\vec{K}_i$ ,  $\vec{K}_d$  et  $\vec{G}$  suivant l'axe longitudinal de la fibre optique (l'axe z) comme suite :

$$\vec{K}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{eff}} \end{pmatrix} \quad \vec{K}_d = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{eff}} \end{pmatrix} \quad \vec{G} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2\pi}{\Lambda} \end{pmatrix} \quad (7)$$

avec  $n_{\text{eff}}$  l'indice effectif du mode guidé dans le cœur de la fibre et  $\Lambda$  le pas du réseau.

Si on remplace l'équation (7) dans l'équation (6) on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{\lambda} (n_{\text{eff}} + n_{\text{eff}}) &= N \frac{2\pi}{\Lambda} \\ \frac{2n_{\text{eff}}}{\lambda} &= N \frac{1}{\Lambda} \\ \lambda &= \frac{2n_{\text{eff}} \Lambda}{N} \end{aligned} \quad (8)$$

Lorsqu'un spectre lumineux est envoyé dans la fibre, le couplage s'effectue entre le mode guidé dans le cœur et le mode contra-propagatif, dans ce cas, l'ordre N est égal à 1. La longueur d'onde caractéristique de Bragg est définie par [84] :

$$\lambda_{\text{Bragg}} = 2 n_{\text{eff}} \Lambda \quad (9)$$

Les capteurs à fibres optiques à réseaux de Bragg reposent sur le suivi du déplacement de la longueur d'onde de Bragg suite à une déformation du réseau (capteur de contraintes), ou suite à une variation de l'indice de réfraction du cœur par effet thermo-optique (exemple capteur de température).

Les capteurs d'hydrogène à base de fibres avec réseaux de Bragg consistent à positionner la fibre optique à tester dans l'enceinte d'hydrogénation et à suivre l'évolution de la longueur d'onde de Bragg en fonction du temps pour pouvoir mesurer la dynamique de diffusion de l'hydrogène dans la fibre.

#### **I.4.2.3 Phénomène de rétrodiffusion Rayleigh dans les fibres optiques**

La détection distribuée fournit un outil de surveillance polyvalent et puissant. Le terme capteur à fibre optique distribué désigne le cas où le matériau à base de silice devient l'élément sensible, résultant en un capteur continûment sensible tout le long de la fibre optique, équivalent à plusieurs milliers de points de mesure élémentaires, ce nombre dépend de la résolution spatiale de la technique d'interrogation utilisée.

Les instruments de mesure distribuée combinent un phénomène sensible basé sur les diffusions Brillouin, Rayleigh ou Raman, avec un processus de localisation, généralement la réflectométrie optique dans le domaine temporel (OTDR : Optical Time Domain Reflectometry [85]), la réflectométrie optique dans le domaine fréquentiel (OFDR : Optical Frequency Domain Reflectometry [86]), ou une technique pompe-sonde [87] (comme dans le cas du dispositif Neubrescope utilisé pendant cette thèse).

Lors de la propagation d'une onde lumineuse de longueur d'onde  $\lambda$  dans une fibre optique, une partie de la lumière incidente est diffusée de manière isotrope à cause des inhomogénéités locales présentes dans la fibre. Les composantes présentées dans la Figure 10 sont liées à trois phénomènes de diffusion :

- La diffusion élastique : où la fréquence des photons diffusés est égale à celle de l'onde incidente (conservation de l'énergie des photons diffusés). C'est le cas de la diffusion Rayleigh.
- La diffusion inélastique : où la fréquence des photons diffusés est décalée par rapport à celle de l'onde incidente (modification de l'énergie initiale du photon, soit par un gain d'énergie (composante Anti-Stokes) soit par une perte d'énergie (composante Stokes)). C'est le cas de la diffusion Raman et Brillouin.

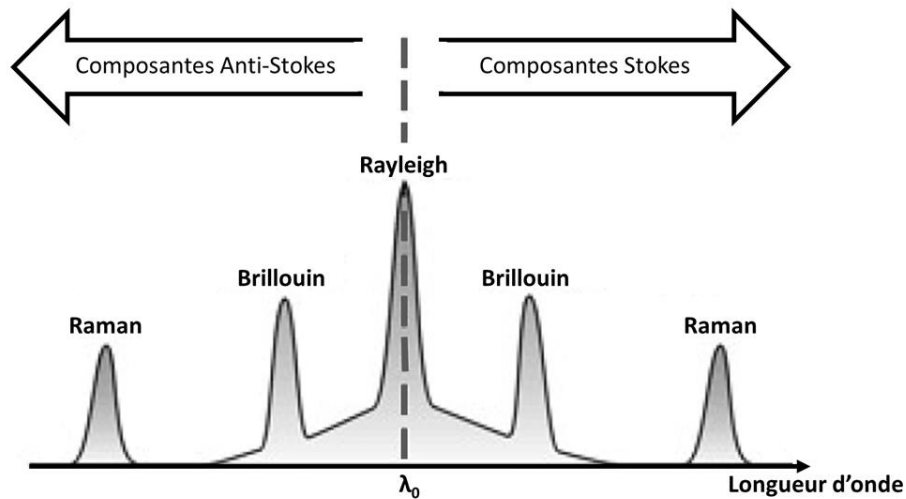


Figure 10 : Schéma général des spectres de diffusion Rayleigh, Raman et Brillouin (cas d'une fibre optique sondée par une excitation de longueur d'onde  $\lambda_0$ ) [88]

La diffusion Raman ne dépend que de la température qui induit une vibration des molécules causée par agitation thermique dans la matrice silicatée de la fibre optique. Plus précisément l'intensité Raman de la composante Anti-Stokes est significativement plus sensible à la température que la composante Stokes. La plupart des dispositifs commerciaux déterminent la température de la fibre optique à partir de l'analyse spectrale de la lumière diffusée, en calculant le rapport entre les intensités Anti-Stokes et Stokes à partir de l'équation suivante [89] :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \frac{(\nu_0 + \nu_{Raman})^4}{(\nu_0 - \nu_{Raman})^4} \times e^{-\frac{h \cdot \Delta\nu_{Raman}}{k_B \cdot T}} \quad (10)$$

avec  $I_{AS}$  et  $I_S$  les intensités Raman Anti-Stokes et Stokes, respectivement.  $h$  est la constante de Planck (avec  $h = 6.62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-k}$ ),  $\Delta\nu_{Raman}$  est le décalage de fréquence Raman (13.2 THz pour la silice et  $\nu_0$  la fréquence de l'impulsion du laser de la sonde (en Hz),  $k_B$  est la constante de Boltzmann (avec  $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-k} \cdot \text{K}^{-k}$ ) et  $T$  la température absolue (en kelvin, K).

La diffusion Brillouin elle, est causée par l'interaction de la lumière incidente avec les photons acoustiques qui se propagent dans la fibre. Les fréquences associées aux raies Brillouin  $\nu_B$  dépendent de l'indice de réfraction de la silice ( $n$ ), et de la vitesse acoustique ( $V_A$ ) de l'onde dans le milieu diffusant (et donc de la densité  $\rho$  du matériau) selon l'équation suivante [90] :

$$\nu_B = \frac{2 \pi V_A}{\lambda_0} \quad (11)$$

avec

$$V_A = \sqrt{\frac{k}{\rho}} \quad (12)$$

avec  $k$ , le module d'élasticité.

Le décalage de la fréquence Brillouin est proportionnel aux variations de température  $\Delta T$  et/ou de déformation  $\varepsilon$  suivant la relation [91] :

$$\Delta \nu_B = C_T^B \Delta T + C_\varepsilon^B \varepsilon \quad (13)$$

où  $C_T^B$  et  $C_\varepsilon^B$  sont, respectivement, les coefficients de sensibilité en température et en déformation de la fibre optique utilisée en tant qu'élément sensible. Les valeurs de ces coefficients, pour une fibre standard SMF28 de Corning, sont représentées dans le tableau suivant [16] :

Tableau 8 : Caractéristiques typiques d'une fibre optique standard SMF28 de Corning [16]

Longueur d'onde $\lambda_0$ de pompe	1550 nm
Vitesse acoustique $V_A$	5900 m/s
Indice de réfraction $n$	1.468
Fréquence centrale Brillouin $\nu_B$	10.8 GHz
Coefficient de sensibilité en température $C_T^B$	1 MHz/°C
Coefficient de sensibilité en déformation $C_\varepsilon^B$	0.05 MHz/ $\mu\varepsilon$

Le phénomène de diffusion exploité pendant cette thèse est celui de la diffusion Rayleigh causée par les inhomogénéités de profil d'indice le long de la fibre, ou par la présence de particules dont le diamètre est bien inférieur à la longueur d'onde de pompe. Dans une fibre optique, une partie de la lumière incidente est rétrodiffusée en chaque point à cause des inhomogénéités dans la maille de silice. La puissance de cette lumière rétrodiffusée sera détectée à l'extrémité de la fibre connectée à un réflectomètre. Grâce au temps de vol, on remonte à la localisation des évènements le long de la fibre (le temps entre l'émission du laser de pompe et la réception du signal réfléchi permet de localiser la position de l'élément diffusant dans la fibre optique).

Pour réaliser des mesures distribuées dans une fibre optique, les dispositifs commerciaux de type OFDR exploitent la présence des inhomogénéités dans la maille de silice qui provoque la diffusion élastique de lumière qui porte le nom de diffusion de Rayleigh, Puisqu'elle est liée aux défauts de la structure de la fibre optique. Si la fibre est affectée par un paramètre physique externe (Température, déformation ou diffusion d'hydrogène) le spectre de sa diffusion de Rayleigh se décale, ces dispositifs mesurent la rétrodiffusion Rayleigh dans un état initial non perturbé considéré comme référence sur une fenêtre spectrale, cette signature est ensuite corrélée avec celle dans un état perturbé résultant en décalage spectral dans la partie de la fibre provoqué par l'effet appliqué. Ce décalage spectral de Rayleigh,  $\Delta\nu_R$  est liée à la fois à la déformation  $\epsilon$  et à la température  $\Delta T$  via les coefficients d'étalonnage  $C_T^R$  et  $C_\epsilon^R$  selon l'équation [92] :

$$\Delta\nu_R = C_T^R \Delta T + C_\epsilon^R \epsilon \quad (14)$$

avec  $C_T^R$  et  $C_\epsilon^R$  sont, respectivement, les coefficients de sensibilité en température et en déformation de la fibre optique utilisée. Les valeurs de ces coefficients, pour une fibre standard SMF28 de Corning, sont représentées dans le tableau suivant [16]:

Tableau 9 : Coefficients Rayleigh de sensibilité en température et en déformation pour une fibre optique standard SMF28 de Corning [16]

Coefficient de sensibilité en température $C_T^R$	1.5 GHz/°C
Coefficient de sensibilité en déformation $C_\epsilon^R$	0.15 GHz/ $\mu\epsilon$

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons à la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques. Les mesures de diffusion Rayleigh sur les fibres optiques en silice sont sensibles à la température et à la déformation. Elles sont également sensibles au chargement en H<sub>2</sub>, puisque l'indice de réfraction du matériau de cœur est modifié. La diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique modifie l'indice de réfraction de la silice, que l'on peut estimer par l'équation suivante [93] :

$$n = n_{\text{Coeur}} \left[ 1 + \frac{P (n_{\text{H}_2}^2 - 1) S_{\text{H}_2/\text{SiO}_2} RT}{p_0^2 N_A n_{\text{coeur}}^2} \right]^{1/2} \quad (15)$$

avec  $p_0 = 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  (1 atm),  $S_{\text{H}_2/\text{SiO}_2}$  la solubilité de l'hydrogène dans la silice à la pression  $p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $n_{\text{H}_2} = 1.000138$  l'indice de réfraction de l'hydrogène à température et pression standards.  $P$  la pression d'hydrogène,  $T$  la température d'hydrogénation,  $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  la constante des gaz parfaits et  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  le nombre d'Avogadro.

Or, à l'état d'équilibre, l'hydrogène sature au centre de la fibre et la concentration en gaz dans la silice atteint une valeur maximale donnée par l'équation (2) :

$$[\text{H}_2]_{\text{SAT}} = \frac{P \times S_{\text{H}_2/\text{SiO}_2}}{N_A} \quad (16)$$

En combinant les équations (1) et (2), avec l'hypothèse que le terme  $\frac{P (n_{\text{H}_2}^2 - 1) S_{\text{H}_2/\text{SiO}_2} RT}{p_0^2 N_A n_{\text{coeur}}^2}$  dans l'équation (1) est négligeable devant 1, nous pouvons exprimer la variation de l'indice de réfraction de la silice à tout instant  $t$  du processus de diffusion, pour différentes températures et pressions (équation 3).

$$\Delta n (P, T, t) \approx \frac{(n_{\text{H}_2}^2 - 1) R T}{2 p_0^2 n_{\text{Coeur}}^2} [\text{H}_2](P, T, t) \quad (17)$$

D'après [94], la solubilité de l'hydrogène dans la maille de silice à 20 °C est égale à  $2,7 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}.\text{bar}^{-1}$ . Nous pouvons calculer le changement d'indice de réfraction du cœur pour une fibre standard à la température  $T = 20 \text{ °C}$  et pression  $P = 80 \text{ bar}$  avec  $n_{\text{Coeur}} = 1,444$ ,



$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  la constante des gaz parfaits et  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  le nombre d'Avogadro. Dans ces conditions  $\Delta n = 8,35 \times 10^{-4}$ .

Expérimentalement, nous pouvons mesurer cette variation d'indice à l'aide de mesures du décalage spectral de Rayleigh  $\Delta v_R$  au cours de la diffusion de l'hydrogène dans le cœur de la fibre par rapport à un état initial non perturbé, à l'aide de l'équation suivante [94] :

$$\Delta n = -n_{\text{Coeur}} \frac{\Delta v_R}{v_R} \quad (18)$$

L'instrument de mesure Neubrescope NBX-7020 (Neubrex Technologies, Kobe, Japon) [95-99] effectue des mesures de rétrodiffusion Brillouin et Rayleigh séparées ou hybrides avec une haute résolution spatiale (quelques centimètres), cette technologie permet de caractériser simultanément les deux signatures Rayleigh et Brillouin pour la même fibre optique en utilisant les deux techniques, Pulse Pre Pump-Brillouin Time Domain Analysis (PPP-BOTDA) et Tunable Wavelength Coherent Optical Time Domain Reflectometry (TW-COTDR)). Dans le cadre de notre étude, nous allons utiliser la technique TW-COTDR pour détecter la diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique. Une impulsion laser est envoyée et se propage dans la fibre. À cause des inhomogénéités créées par la diffusion de l'hydrogène, une partie de cette lumière sera rétrodiffusée en chaque point et détectée à l'extrémité de la fibre par un réflectomètre. La corrélation croisée de Rayleigh des traces de diffusion pour la mesure de référence dans la fibre vierge (état non perturbé) et à un instant donné  $t$  (après exposition à l'hydrogène) fournit un déplacement spectral  $\Delta v_R$  lié aux changements de concentration d'hydrogène dans la fibre optique. Le décalage spectral entre ces mesures permet de tracer ensuite la dynamique de diffusion de l'hydrogène dans la fibre.

En 2015, S. Leparmentier et al [94] ont mesuré un déplacement spectral  $\Delta v_R$  de 128 GHz dans la bande 194 – 194.3 THz (avec une résolution de 1 GHz) pendant la désorption d'hydrogène dans une fibre standard G625 hydrogénée avec une pression d'hydrogène de 205 bar à une température de 80 °C, pendant 15 jours. Ce déplacement spectral correspond à une variation d'indice de réfraction de  $\Delta n = 9.7 \times 10^{-4}$ .

Dans cette partie, nous avons présenté les trois méthodes que nous allons utiliser pendant la thèse pour étudier la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur des fibres optiques. La première technique interférométrique est basée sur un interféromètre miroir en boucle fondé sur une fibre PM qui permet de mesurer l'influence de la concentration d'hydrogène dans la

fibre sur la différence des indices effectifs des deux axes de polarisation (induits par la présence des zones de contraintes). La deuxième technique est utilisée pour étudier la diffusion de l'hydrogène au niveau du cœur de la fibre en inscrivant un réseau de Bragg. La dernière technique repose sur le phénomène de rétrodiffusion Rayleigh dans la fibre. L'insertion des fibres dans une enceinte d'hydrogénation permet de suivre l'évolution de la position des creux d'interférence dans la première technique, la longueur d'onde de Bragg dans la deuxième technique, et le déplacement spectral  $\Delta\nu_R$  dans la fibre en fonction du temps d'hydrogénation afin de cartographier la diffusion de l'hydrogène dans les différentes zones de la fibre optique.

## **1.5 Travaux antérieurs à cette étude, développés au laboratoire**

Comme présenté dans l'état de l'art, les capteurs à fibre optique basés sur un dépôt d'une couche mince de matériau sensible à l'hydrogène présentent des problèmes de stabilité liés à la dégradation de cette couche mince du matériau sensible après plusieurs cycles d'absorption et de désorption d'hydrogène. La solution proposée par Stéphanie Leparmentier pendant ses travaux au sein du laboratoire Xlim pour gagner en robustesse et en longévité a été d'insérer des particules du matériau sensible à l'intérieur de la gaine des fibres optiques spéciales afin de le protéger. Stéphanie Leparmentier a étudié dans un premier temps la possibilité d'insérer des particules métalliques de palladium dans la gaine d'une fibre optique microstructurée [100].

L'étude suivante menée par Maryna Kudinova avait comme objectif l'insertion de ces particules métalliques dans les zones de contraintes d'une fibre spéciale à maintien de polarisation de type Panda. Les tests ont montré un grand potentiel de cette structure de fibres spéciales pour développer des capteurs robustes et sensible à la diffusion d'hydrogène afin d'ouvrir la voie sur le développement de systèmes compatibles avec la surveillance à long terme dans Cigéo [101, 72].

### **1.5.1 Insertion des particules de palladium dans la gaine des fibres optiques**

Le Palladium présente une grande réactivité en contact avec l'hydrogène. En effet, ce matériau est capable de dissocier la molécule d'hydrogène et réagit directement avec le gaz

pour former un hydrure de palladium  $PdH_x$ . La réaction d'hydrogénation du palladium est réversible et s'accompagne d'une variation de l'indice de réfraction du matériau ainsi qu'une expansion volumique de sa structure cristalline. Ces deux paramètres sont détectables par mesure en rétrodiffusion Brillouin par exemple.

En 1984, Michael Butler a proposé la réalisation de fibres optiques de silice standard avec un dépôt de couches minces de Palladium sur la surface extérieure de la fibre dénudée. Ces fibres présentent des performances intéressantes en termes de temps de réaction et de taux de concentration d'hydrogène détecté, cependant elles ne permettent que des mesures ponctuelles et la couche mince de Palladium présente une usure accélérée au fur et à mesure des cycles d'absorption et de désorption en hydrogène, ce qui rend ces fibres peu efficaces en tant que capteur à long terme.

Stéphanie Leparmentier a proposé l'idée d'insérer des particules de palladium à l'intérieur de la fibre optique dans le but d'assurer la protection du métal face aux diverses agressions extérieures mais aussi d'associer les avantages d'une part des fibres optiques pour la réalisation de mesures réparties et d'autre part du palladium pour la rapidité de la détection de l'hydrogène. Le but de ce travail était d'étudier la faisabilité de cette insertion en utilisant un procédé original basé sur l'utilisation de poudres de verre, le Procédé Poudre Modifié développé à XLIM depuis 2006 [102] et de réaliser quelques premiers tests sous hydrogène.

La technique utilisée pour la réalisation des fibres optiques a été développée spécifiquement pour la fabrication de ce type de fibres. Il s'agit donc d'un concept original qui utilise de la poudre de silice pure et de l'oxyde de palladium pur en tant que matières premières. Ces matériaux sont broyés finement, séchés et mélangés intimement afin de constituer la gaine de la fibre. Pour former le cœur, ils ont utilisé des barreaux de fibres optiques standards commerciaux.

La préforme est ensuite traitée thermiquement sous atmosphère réductrice dans le but de consolider la matière poudreuse pour faciliter l'étape de fibrage à très haute température mais également de provoquer la réaction chimique de réduction totale de l'oxyde de palladium  $PdO$  pour former des particules métalliques de palladium dispersées dans la gaine silice de la préforme.

De nombreuses structures simples ou microstructurées de fibres optiques contenant des particules de palladium dans la gaine de silice ont été réalisées afin de démontrer la possibilité d'insérer des particules de Palladium métallique dans la gaine des fibres optiques, comme montré dans la Figure 11 (résultat de Stéphanie Leparmentier). Cette configuration de fibre microstructurée avec une couronne d'air qui agit comme une barrière physique, isolant le

mode fondamental guidé dans le cœur de la fibre des modes de la zone palladée dans la gaine optique afin de limiter les pertes optiques et confine le champ dans le cœur.

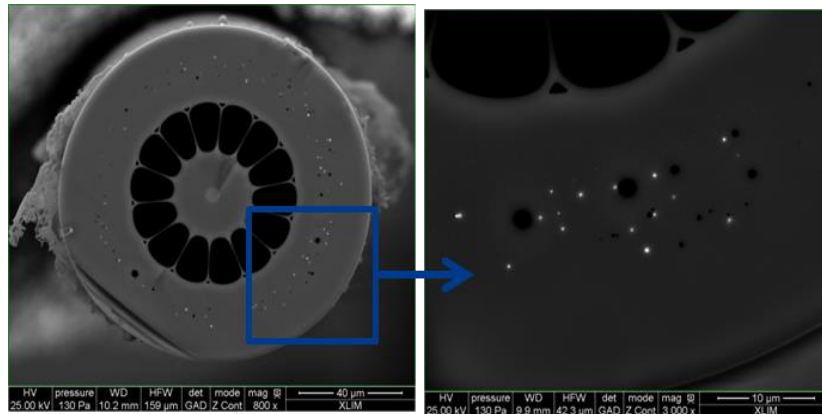


Figure 11 : Insertion de particules de Palladium métalliques dans la gaine d'une fibre microstructurée [103].

Cette fibre présente un diamètre externe de  $125\ \mu\text{m}$  et un diamètre de cœur de  $5.7\ \mu\text{m}$  entouré d'une couronne de 14 canaux d'air située à une distance de  $12.5\ \mu\text{m}$  du cœur. Les trous d'air ont une largeur de  $10.3\ \mu\text{m}$  et des ponts de silice très fins (de l'ordre de  $700\ \text{nm}$ ), soit un paramètre  $d/\Lambda$  de l'ordre de  $0.94\ \mu\text{m}$ .

Les images du Microscope électronique à balayage (MEB) de sections transverses de tronçons de cette fibre sélectionnés aléatoirement le long d'une bobine de 150 mètres de fibre réalisée ont montré que les particules de Palladium sont réparties spatialement et quantitativement dans la gaine de façon identique dans les trois échantillons observés (Figure 12).

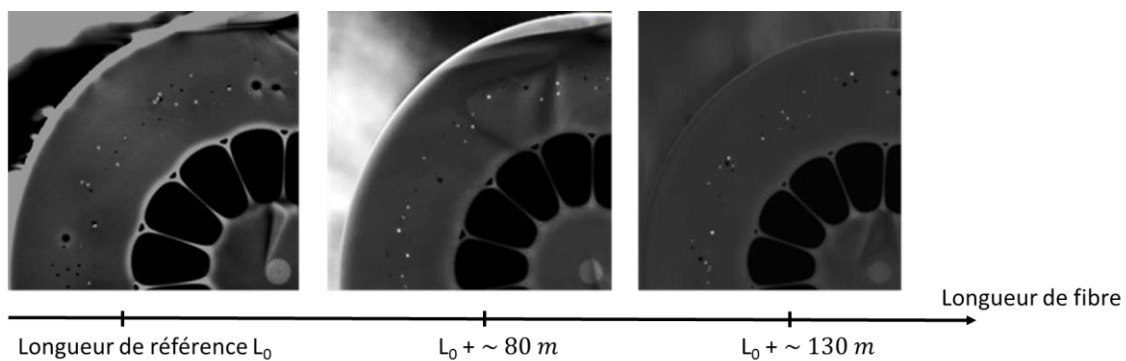


Figure 12 : Images MEB (en mode rétrodiffusé BSE) de la section transverse de fibre microstructurée sélectionnées aléatoirement au cours de fibrage.

Ces résultats montrent la possibilité d'insérer des particules de palladium métalliques de manière homogène dans la gaine de silice d'une fibre optique afin de les protéger de perturbations extérieures.

## I.5.2 Quantification de l'effet du Palladium pendant la diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique

Afin de quantifier l'effet du palladium sur la détection de la diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique. Maryna Kudinova a exploité pendant son post-doc les résultats obtenus durant ses travaux de thèse sur le développement d'une fibre de topologie Panda avec des zones de contraintes remplies avec un verre de silice, on appelle ce matériau « **SAL** » (**SAL, 70 % SiO<sub>2</sub> + 20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10 % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % mol**). Elle a fabriqué une nouvelle fibre Panda avec des zones de contraintes en SAL dopé avec des particules de palladium métallique (nommée fibre SALP, Figure 13). Cette nouvelle fibre a été réalisée en exploitant les travaux de Stéphanie Leparmentier et les propriétés du procédé « Modified-Powder-In-Tube » (MPIT) basé sur l'utilisation de matériaux en poudre pour la fabrication de préformes de fibres.

Les préformes de fibres préparées avec un mélange de poudre de silice et d'oxyde de palladium PdO (pour former deux zones de contraintes) sont traitées thermiquement dans des conditions spécifiques pour réduire les particules de PdO en Pd métalliques, dispersées dans la matrice de silice (Résultat de Maryna Kudinova) [72].

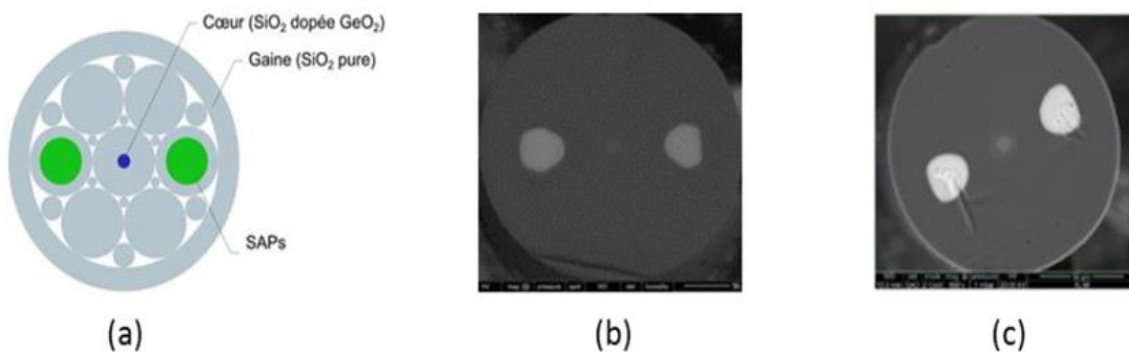


Figure 13 : (a) Design de la préforme de la fibre PM-Panda en utilisant la combinaison des méthodes Stack-and-Draw et MPIT. (b) Image au MEB (en configuration rétrodiffusée) de la section d'une fibre optique fabriquée avec deux zones de contraintes (SAP) en verre SAL. (c) Image au MEB (en configuration rétrodiffusée) de la section d'une fibre optique fabriquée avec deux zones de contraintes (SAP) en verre SAL dopé avec des particules de palladium [72].

Le banc expérimental utilisé pour étudier l'influence de la diffusion d'hydrogène sur la biréfringence des deux fibres à maintien de polarisation fabriquées, est composé d'un interféromètre en boucle et d'une enceinte d'hydrogénation dont la température et la pression du gaz sont contrôlées. L'insertion d'un échantillon de fibre PM entre les deux sorties d'un coupleur (50/50) résulte en un spectre de transmission composé de plusieurs creux d'atténuation générés par l'interférence entre les ondes correspondant aux deux axes de propagation de la fibre PM (Figure 14 (a) et 14 (b)).

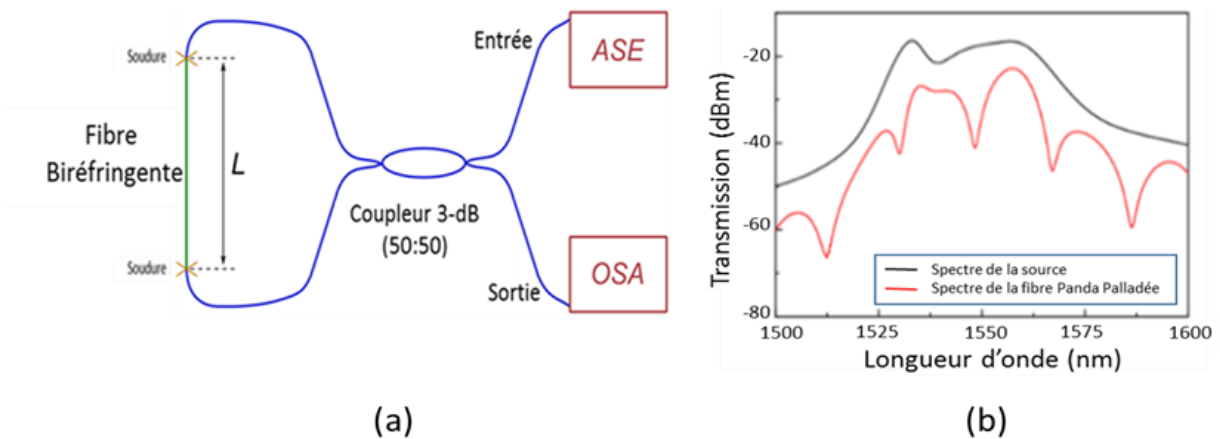


Figure 14 : (a) Schéma de la configuration d'un interféromètre miroir en boucle avec une fibre optique PM. (b) Spectre d'émission de la source large bande (courbe noir) et spectre de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé d'une fibre Panda SAL dont les zones de contraintes contiennent des particules de Palladium (courbe rouge) [72].

Afin d'évaluer les performances de détection de la fibre spéciale fabriquée avec des particules de Palladium métallique dans les zones de contraintes, Maryna Kudinova a hydrogéné dans les mêmes conditions, les deux fibres à maintien de polarisation fabriquées, en les insérant dans une enceinte remplie dans un premier temps, pendant quelques heures avec de l'azote (20 bar à température ambiante) pour vérifier son étanchéité. L'azote est ensuite évacué et remplacé par l'hydrogène avec une pression de 60 bar. Pour accélérer la cinétique de diffusion d' $H_2$  dans la fibre optique, la température de l'autoclave est augmentée jusqu'à 70 °C. Le protocole d'hydrogénation et les mesures de la pression et de la température pendant l'expérience sont présentés sur la Figure 15.

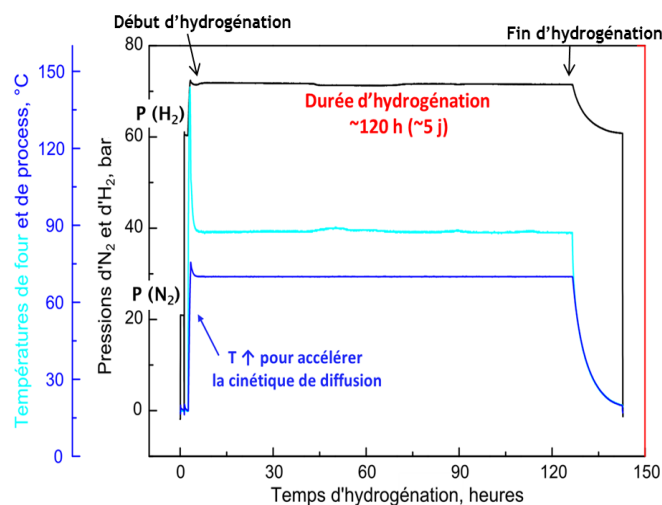


Figure 15 : Protocole expérimental d'hydrogénation des fibres.

La diffusion de l'hydrogène peut changer les propriétés mécaniques du matériau inséré dans les zones de contraintes ce qui est traduit par une variation de la position des creux d'atténuation dans le spectre de transmission de l'interféromètre miroir en boucle. Maryna Kudinova a mesuré l'évolution du spectre d'interférence des deux fibres testées lorsque l'enceinte est remplie d'hydrogène avec une pression de 70 bar à une température de 70 °C. L'évolution de la longueur d'onde d'un creux d'interférence issue des deux fibres Panda SALP et SALP en fonction du temps de diffusion de l'hydrogène est illustrée par les courbes de la Figure 16.

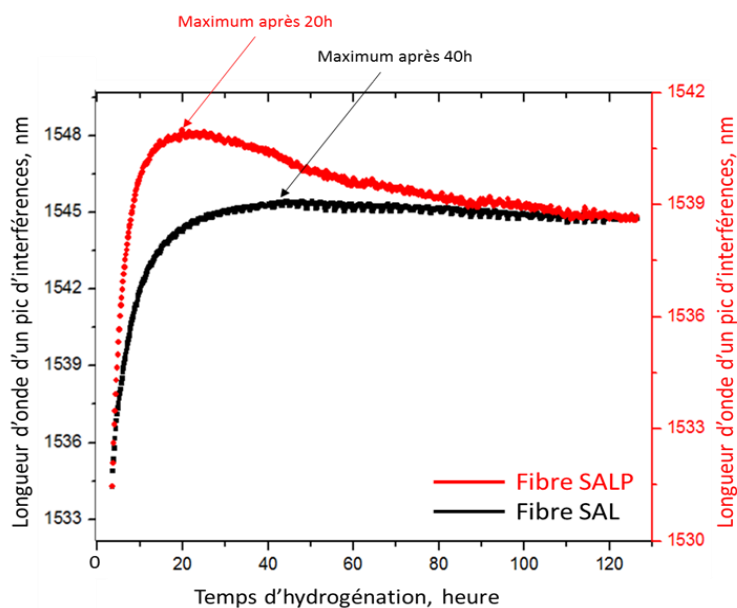


Figure 16 : Évolution, de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre SAL (courbe noire) et de la fibre Panda SALP (courbe rouge) pendant la phase d'hydrogénation [72].

La diffusion de l'hydrogène induit un déplacement des creux d'interférence vers les grandes longueurs d'ondes pour les deux fibres, jusqu'à la phase de stabilisation des creux correspondant à la saturation de la diffusion de l'hydrogène dans la fibre. On observe que le creux d'interférence atteint un maximum avant sa stabilisation. Comme montré dans la Figure 16, les deux courbes ont des comportements différents. Le maximum est atteint après 20 heures pour la fibre SALP, contre 40 heures pour la fibre SAL. De plus, au maximum, le décalage du creux d'interférence de la fibre SALP est 32 % plus important que le décalage à saturation, alors qu'il n'est que de 6 % pour la fibre SAL. Ces résultats démontrent que les particules de Palladium incorporées dans les zones de contraintes améliorent l'impact de la diffusion de l'hydrogène sur les propriétés de la fibre.

Dans le but d'évaluer les performances de détection du matériau SAL, Maryna Kudinova a également inséré dans l'enceinte d'hydrogénation, une fibre optique standard

(SMF28) avec un réseau de Bragg inscrit dans son cœur. Le décalage de la longueur d'onde de Bragg en fonction du temps est illustré en rouge sur la Figure 17.

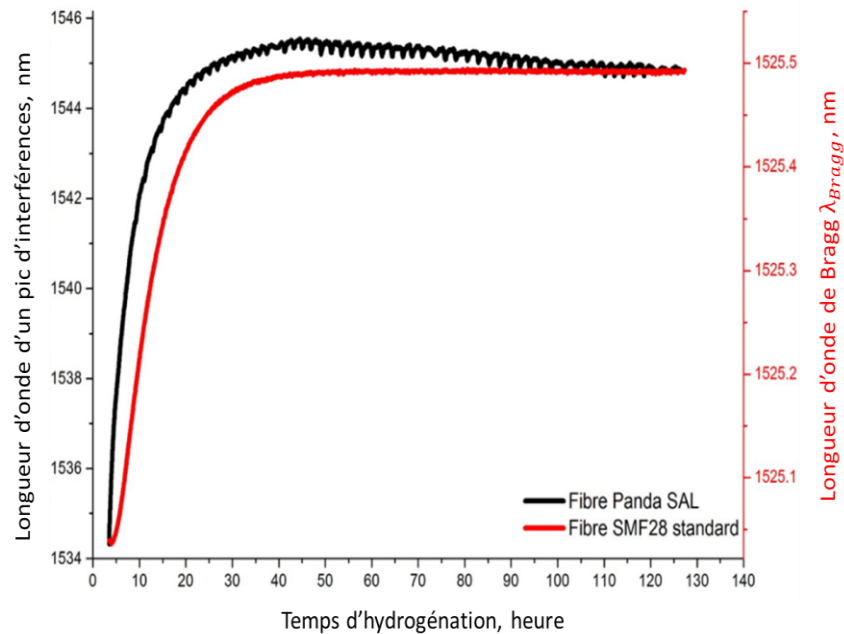


Figure 17 : Évolution, de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda SAL (courbe noire) et de la longueur d'onde de Bragg inscrit dans le cœur d'une fibre standard SMF28 (courbe rouge) pendant la phase d'hydrogénation [72].

La comparaison entre les courbes de la fibre Panda SAL et la fibre standard montre **une accélération de la cinétique de détection de l'hydrogène** dans le cas de la fibre Panda SAL **sans aucun dopage** avec des particules de Palladium. Il s'agit là du point de départ de mon travail de thèse qui consiste à étudier le rôle des zones de contraintes insérées dans les fibres optiques, sur la diffusion de l'hydrogène vers le cœur de la fibre. La compréhension de ces phénomènes me permettant alors d'optimiser ensuite des nouveaux designs originaux de fibre.

## 1.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit le contexte de cette thèse, en termes de surveillance de la production d'hydrogène lié à la corrosion dans le stockage. Les résultats des études menées par Stéphanie Leparmentier (2014) et Maryna Kudinova (2017) ont montré l'intérêt d'insérer un matériau sensible (Pd) dans la gaine des fibres optiques, en plus de la protection du matériau contre les perturbations extérieures, il présente aussi une meilleure



cinétique de détection de l'hydrogène. Or, l'insertion de ces particules dans la gaine optique induit **de fortes atténuations dans la fibre, des atténuations allant de 3 dB/m dans le cas de la fibre microstructurée jusqu'au 20 dB/m dans le cas de la fibre à maintien de polarisation SALP**. En même temps, on observe une **accélération** de cette cinétique de détection dans le cas d'une fibre **Panda SAL** sans particules de Palladium qui, elle présente une atténuation de 0.06 dB/m par rapport à une fibre standard. D'où l'intérêt de **l'étude de l'effet de ces zones de contraintes sur la mesure de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres** pour permettre le développement de capteurs robustes, facile à mettre en place et à faibles atténuations capable de surveiller dans des conditions extrêmes telles que dans le cas des centres de stockage des déchets radioactifs.



# Chapitre II. Théorie de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques

## II.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter la théorie de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques, en particulier, les équations qui décrivent l'évolution de la concentration d'hydrogène dans une fibre entière et dans le cœur. La cinétique de l'évolution temporelle de la concentration issue de ces équations sera ensuite comparée aux résultats d'un modèle numérique implémenté sous Comsol Multiphysics, basé sur la loi de diffusion d'Arrhenius. La validation de ces deux approches sera étudiée en hydrogénant une fibre optique standard et comparée à la cinétique de diffusion dans les mêmes conditions en température et en pression de gaz.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter la théorie ainsi que les phénomènes accompagnant la diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique, les paramètres et les équations décrivant la dynamique de diffusion jusqu'à atteindre la saturation en hydrogène. Nous allons ensuite présenter un modèle numérique de diffusion basé sur la méthode des éléments finis dans le logiciel Comsol Multiphysics afin de modéliser l'absorption et la désorption de l'hydrogène dans une fibre optique, et de comparer la cinétique de diffusion du modèle avec celle issue des équations théoriques.

Afin de valider les résultats de simulation, nous allons dans la deuxième partie de ce chapitre hydrogéner une fibre standard SMF28 avec un réseau de Bragg inscrit dans le cœur à une température de 70 °C et une pression d'hydrogène de 70 bar, et comparer la dynamique de diffusion expérimentale avec celle de la simulation.

## II.2 Théorie de diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques

La diffusion de l'hydrogène à travers la silice vitreuse implique un processus de diffusion moléculaire simple à des températures suffisamment basses (entre  $T_{\text{ambiante}}$  et 300 °C) [104], c'est-à-dire que le gaz a peu d'interaction chimique avec le réseau vitreux. Dans

une telle situation, il n'y a pas d'interaction chimique entre l'hydrogène et la silice et pas de dissociation des molécules d'hydrogène, le mouvement de l'hydrogène dans une fibre optique peut être décrit par l'équation de diffusion en coordonnées cylindriques en supposant que la fibre est assez longue par rapport à son diamètre, que la fibre est à géométrie de révolution avec et que le coefficient de diffusion constant. Dans ce cas, l'équation de diffusion peut être écrite sous la forme [105] :

$$\frac{\partial C(t,r)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(t,r)}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C(t,r)}{\partial r} \quad (19)$$

où  $C(t,r)$  est la concentration (en mol/m<sup>3</sup>) en dépendance du temps et d'espace,  $r$  la coordonnée radiale dans la fibre optique et  $D$  le coefficient de diffusion.

Il est possible d'obtenir des solutions analytiques de l'équation de diffusion dans la géométrie cylindrique en prenant en compte les trois étapes liées à l'expérience typique de chargement en hydrogène (Figure 18) :

- Au cours de la phase initiale, la concentration superficielle d'hydrogène dans la fibre augmente d'une valeur de zéro jusqu'à atteindre la concentration de saturation qui correspond à une température et pression particulières.
- Au cours de la deuxième étape, la diffusion évolue d'une concentration superficielle constante jusqu'à ce que la fibre soit complètement saturée.
- La dernière étape se produit lorsque la fibre n'est plus exposée à l'hydrogène, le gaz dans la fibre s'évacue.

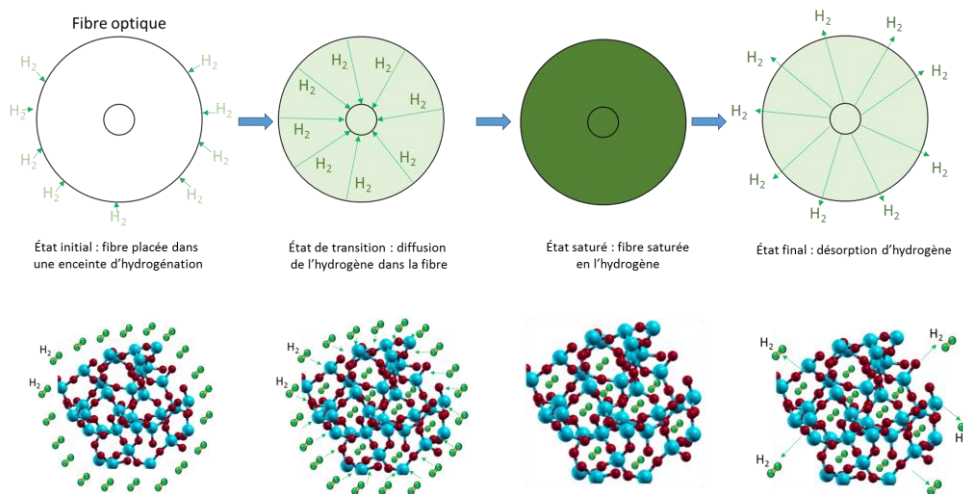


Figure 18 : Les différentes phases de chargement et déchargement en hydrogène d'une fibre optique et les représentations des structures moléculaires associées de la silice à température ambiante (en bleu, les atomes de Si – en rouge, les atomes d'O et en vert, les molécules d'H<sub>2</sub>) [17].

La première condition s'applique lorsqu'une fibre vierge entre en contact pour la première fois avec de l'hydrogène à haute pression. Sous l'hypothèse d'une dépendance linéaire entre le flux et la différence de concentration, la condition aux limites qui s'applique à la surface du cylindre est donnée par [106] :

$$h (C_{sat} - C(r, t)) = -D \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \quad r = a \text{ et } t \geq 0 \quad (20)$$

avec  $h$  le coefficient de transfert de masse en phase gazeuse,  $C_{sat}$  la concentration à saturation à température et pression définies et  $a$  le rayon de la fibre.

La solution analytique de l'équation de diffusion qui satisfait cette condition aux limites peut être écrite comme [105] :

$$\Gamma(\rho, \tau) = \frac{C(\rho, \tau)}{C_{sat}} = 1 - 2 \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta_s^2 \tau) \left( \frac{J_0(\rho \beta_s)}{\beta_s J_1(\beta_s)} \right) \quad (21)$$

avec  $\Gamma(\rho, \tau)$  la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation,  $\rho$  et  $\tau$  sont les composantes normalisées des coordonnées radiales et du temps (avec  $\rho = \frac{r}{a}$  et  $\tau = \frac{Dt}{a^2}$ ).  $J_0$  et  $J_1$  sont les fonctions de Bessel de première espèce d'ordre zéro et un respectivement.  $\beta_s$ , avec  $s = 1, 2, 3 \dots$ , les racines de l'équation :  $J_0(\beta_s) = 0$ .

Dans notre cas d'étude, une concentration en hydrogène est le nombre de particules par unité de volume. Nous définissons alors la concentration  $C_b(\tau)$  dans un cylindre de rayon  $b$  et de longueur  $l$  comme :

$$C_b(\tau) = \frac{M_b(\tau)}{V_b} \quad (22)$$

avec  $V_b = \pi b^2 l$  le volume du cylindre, et  $M_b(\tau)$  le nombre de particules à l'intérieur du volume  $V_b$ .

Le nombre de particules à l'intérieur du volume  $V_b$  est obtenu par :

$$M_b(\tau) = \iiint_{V_b} C(r, \tau) dV = \int_0^l \int_0^{2\pi} \int_0^b \Gamma(r, \tau) C_{sat} r dr d\alpha dl$$

$$\begin{aligned}
&= a^2 \int_0^1 \int_0^{2\pi} \int_0^{b/a} \Gamma(\rho, \tau) C_{\text{Sat}} \rho d\rho d\alpha dl \\
&= 2 \pi a^2 l C_{\text{Sat}} \int_0^{b/a} \rho \Gamma(\rho, \tau) d\rho
\end{aligned} \tag{23}$$

La concentration normalisée  $c_b(\tau)$  dans le cylindre est donc :

$$c_b(\tau) = \frac{c_b(\tau)}{C_{\text{Sat}}} = 2 \frac{a^2}{b^2} \int_0^{b/a} \rho \Gamma(\rho, \tau) d\rho \tag{24}$$

Remplaçant l'équation (21) dans l'équation (24) :

$$\begin{aligned}
c_b(\tau) &= 2 \frac{a^2}{b^2} \int_0^{b/a} \rho \left( 1 - 2 \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta_s^2 \tau) \left( \frac{J_0(\rho \beta_s)}{\beta_s J_1(\beta_s)} \right) \right) d\rho \\
c_b(\tau) &= 1 - 4 \frac{a^2}{b^2} \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta_s^2 \tau) \left( \frac{1}{\beta_s J_1(\beta_s)} \right) \int_0^{b/a} \rho J_0(\rho \beta_s) d\rho \\
c_b(\tau) &= 1 - 4 \frac{a^2}{b^2} \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta_s^2 \tau) \left( \frac{1}{\beta_s J_1(\beta_s)} \right) \int_0^{\beta_s b/a} \gamma J_0(\gamma) d\gamma
\end{aligned} \tag{25}$$

À partir de tables mathématiques des fonctions de Bessel, on peut montrer que :

$$\int x J_0(x) dx = x J_1(x) \tag{26}$$

Donc la solution peut être écrite comme :

$$c_b(\tau) = 1 - 4 \frac{a}{b} \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta_s^2 \tau) \left( \frac{J_1(\beta_s b/a)}{\beta_s^2 J_1(\beta_s)} \right) \tag{27}$$

Les concentrations normalisées dans la fibre entière et dans le cœur de la fibre peuvent être écrites, respectivement, comme suit :

$$c(\tau) = 1 - 4 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_s^2 \tau)}{\beta_s^2} \tag{28}$$

$$c_{\text{cœur}}(\tau) = 1 - 4 \frac{a}{a_{\text{cœur}}} \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-\beta_s^2 \tau) \left( \frac{J_1(\beta_s a_{\text{cœur}}/a)}{\beta_s^2 J_1(\beta_s)} \right) \tag{29}$$

La concentration normalisée tend vers 1 lorsque le temps d'hydrogénation tend vers l'infini.

Nous avons implémenté ces deux équations (28 et 29) dans un programme sous Python, les Figures 19 et 20 illustrent la concentration totale dans la fibre entière et dans le cœur, respectivement.

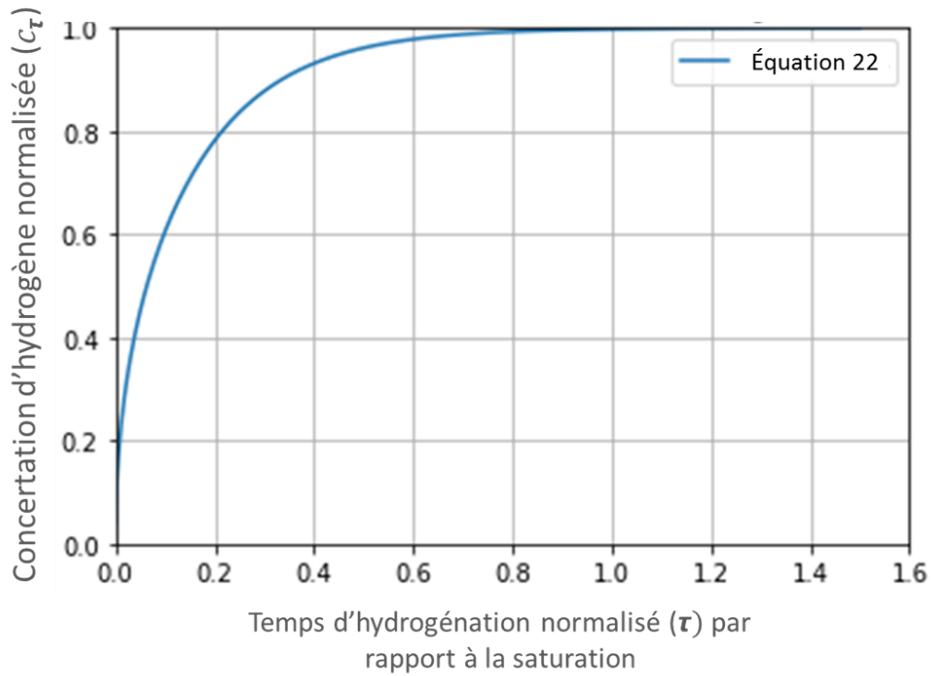


Figure 19 : Évolution de la concentration totale d'hydrogène dans la fibre entière (cœur + gaine), correspondant à l'équation 28.

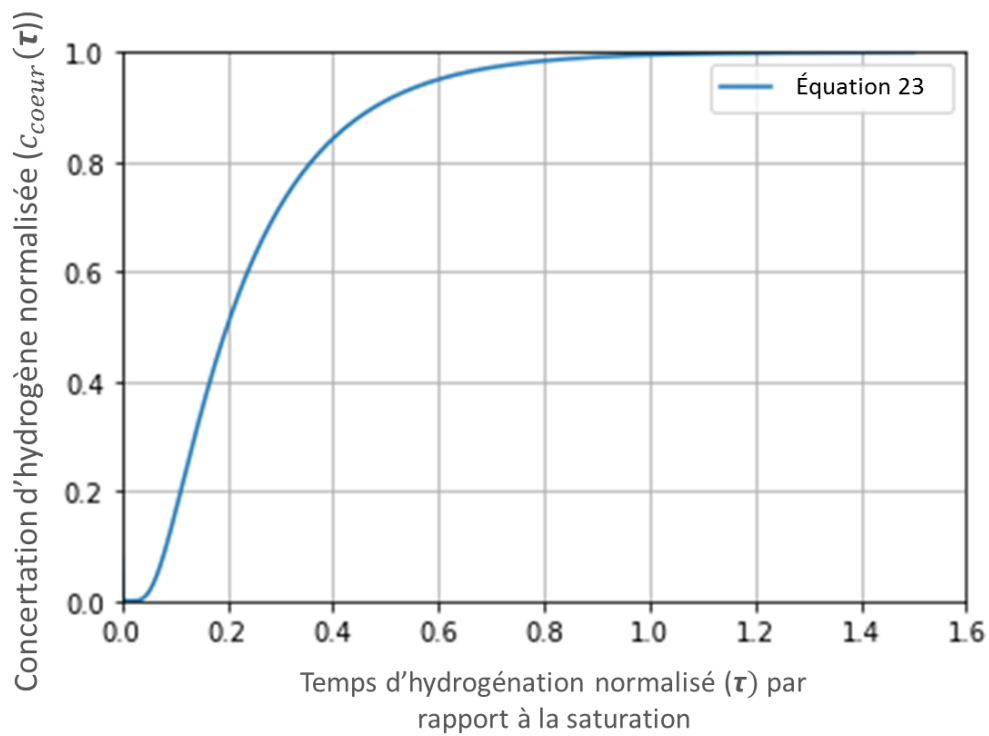


Figure 20 : Évolution de la concentration totale d'hydrogène dans le cœur de la fibre, correspondant à l'équation 29.

La réaction est instantanée dans le cas de la détection au niveau de la surface entière de la fibre et retardée lorsque la détection est au niveau du cœur. On observe l'augmentation de la concentration d'hydrogène dans la fibre d'une valeur initiale nulle jusqu'à atteindre la concentration de saturation où la fibre est remplie complètement d'hydrogène.

Nous allons maintenant présenter un modèle de diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques construit à l'aide du Module «diffusion.di» du programme de simulation Comsol-Multiphysics en géométrie 2D, et comparer les résultats de la cinétique de diffusion avec les résultats des équations 28 et 29.

Le modèle de simulation repose sur la loi d'Arrhenius qui permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. Une relation simple de type Arrhenius décrit la dépendance à la température de la diffusion  $D$  sur une gamme de températures limitée [107]. Dans la suite de l'étude, les simulations font l'hypothèse d'une diffusion sans réaction chimique c'est-à-dire que les molécules d'hydrogène sont suffisamment petites pour diffuser dans la matrice de silice sans interaction chimique.

$$D = D_0 \times \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \quad (30)$$

avec  $D_0$  le coefficient de diffusion,  $E_D$  l'énergie d'activation de la particule d'hydrogène,  $T$  la température absolue et  $k$  la constante de Boltzmann.

Le tableau suivant présente des résultats d'études des paramètres  $D_0$  et  $E_D$  de l'hydrogène dans la silice.

Tableau 10 : paramètres  $D_0$  et  $E_D$  de l'hydrogène dans la silice.

Reference	$D_0$ en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$E_D$ en eV (kJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>Lee, et al [108]</b>	$5.65 \times 10^{-4}$	0.450 eV (43.4 kJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>Lee [109]</b>	$5.65 \times 10^{-4}$	0.451 eV (43.5 kJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>Lemaire [110]</b>	$2.83 \times 10^{-4}$	0.417 eV (40.19 kJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>Swart [93]</b>	$3.07 \times 10^{-4}$	0.42 eV (40.52 kJ.mol <sup>-1</sup> )



Il existe deux autres paramètres très importants dans l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans la silice, la perméabilité de la silice à l'hydrogène qui mesure l'aptitude de la silice à se laisser traverser par les molécules d'hydrogène sous l'effet d'un gradient de pression, et la solubilité de l'hydrogène dans la silice, qui décrit la capacité de la molécule d'hydrogène à se dissoudre dans la matrice de silice. Ces deux paramètres sont décrits par une formule similaire à celle du paramètre D.

- Expression de la perméabilité de la silice à l'hydrogène  $K_{H_2}$  [93] :

$$K_{H_2} = K_0 \times \exp\left(\frac{-E_k}{k T}\right) \quad (31)$$

avec  $K_0$  une constante et  $E_k$  l'énergie d'activation de la perméabilité.

- Expression de la solubilité de l'hydrogène dans la silice  $S_{H_2}$  [93] :

$$S_{H_2} = S_0 \times \exp\left(\frac{-E_s}{k T}\right) \quad (32)$$

avec  $S_0$  une constante et  $E_s$  l'enthalpie de solution.

Généralement, les valeurs de perméabilité et de solubilité sont données pour une pression de 1 atm ( $1.0133 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ ). Le tableau suivant présente des résultats de littérature des paramètres  $K_{H_2}$  et  $S_{H_2}$ .

Tableau 11 : résultats de littérature des paramètres  $K_{H_2}$  et  $S_{H_2}$

Référence	$K_0$ en ( $\text{s}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ )	$E_k$ en eV ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$S_0$ en ( $\text{s}^{-3}.\text{atm}^{-1}$ )	$E_s$ en eV ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
<b>Lee</b>	$4.52 \times 10^{13}$	0.386 eV (37.2 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$0.80 \times 10^{17}$	-0.064 eV (-6.2 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
<b>Lee</b>	$5.3 \times 10^{13}$	0.392 eV (37.8 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$0.94 \times 10^{17}$	-0.059 eV (-5.7 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
<b>Swart</b>	$1.5 \times 10^{13}$	0.313 eV (30.2 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$0.49 \times 10^{17}$	-0.107 eV (-10.3 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
<b>Shackelford [111]</b>	-	-	$0.71 \times 10^{17}$	-0.092 eV (-8.9 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

Le modèle de simulation est basé sur un barreau de silice pure de section modulable placé dans une enceinte contenant de l'hydrogène pur soumis à des températures et pressions définies. Le coefficient de diffusion est l'un des paramètres clés pour l'étude de la modélisation de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques. Dans la silice, le coefficient de la diffusion de la molécule hydrogène suit une loi d'Arrhenius [112]. Stéphanie Leparmentier a développé ce modèle sous Comsol. Elle a choisi d'utiliser le coefficient de diffusion de la référence [111] qui permet d'avoir une meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux.:

$$D_{\text{H}_2\text{SiO}_2} [\text{m}^2 / \text{s}] = 2.83 \times 10^{-4} \times \exp\left(\frac{-40190 [\text{J} / \text{mol}]}{R T[\text{K}]}\right) \quad (33)$$

avec : T la température d'exposition à l'hydrogène (en kelvin) et R la constante des gaz parfaits (R = 8.3144621 J/(mol.K))

Cette équation démontre l'influence de la température sur la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques. On observe que la pression de diffusion n'est pas introduite dans cette équation et n'a donc pas d'influence sur la cinétique de diffusion. Cependant, ce paramètre est introduit lors du calcul de la concentration à saturation en hydrogène suivant l'équation (34) [111] :

$$[\text{H}_2]_{\text{SatSiO}_2} [\text{mol} / \text{m}^3] = \frac{P[\text{atm}] \times S_{\text{H}_2\text{SiO}_2} [\text{m}^{-3} / \text{atm}]}{N_A} \quad (34)$$

avec  $N_A$  : Nombre d'Avogadro et  $S_{\text{H}_2/\text{SiO}_2}$  est la solubilité de l'hydrogène dans la silice pure.

L'état de la saturation correspond à la concentration maximale de dissolution de l'hydrogène dans la fibre, sa solubilité peut être décrite par la loi d'Arrhenius [111]:

$$S_{\text{H}_2\text{SiO}_2} [\text{m}^{-3} / \text{atm}] = 0.71 \times 10^{17} \times \exp\left(\frac{8900 [\text{J} / \text{mol}]}{R T[\text{K}]}\right) \quad (35)$$

Dans la littérature, nous trouvons les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans des milieux différents

- Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'air [113] :

$$D_{H2_{air}} [m^2 / s] = \frac{4.19 \times 10^{-9} T[K]^{1.73}}{P [atm]} \quad (36)$$

- Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium métallique [114]:

$$D_{H2_{Pd}} [m^2 / s] = 2.90 \times 10^{-7} \times \exp\left(\frac{-22200 [J/mol]}{R T[K]}\right) \quad (37)$$

À température ambiante (20 °C) et sous une pression  $P = 1$  bar, nous pouvons calculer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans différentes matières :

$$D_{H2_{air}} = 7.8 \times 10^{-5} m^2 / s \quad (38)$$

$$D_{H2_{Silice}} = 3 \times 10^{-15} m^2 / s \quad (39)$$

$$D_{H2_{Pd}} = 4.5 \times 10^{-11} m^2 / s \quad (40)$$

Le modèle résout l'équation de diffusion basée sur les premières et secondes équations de Fick en fonction de temps, en chaque point de l'espace, à l'aide de la méthode des éléments finis (FEM).

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla(-D_{A/B} \nabla c_A) = 0 \quad (41)$$

avec  $c_A$  la concentration de l'espèce A,  $D_{A/B}$  le coefficient de diffusion de l'espèce A dans le milieu B.

Nous commençons notre modélisation par dessiner une enceinte d'hydrogénation de forme carrée avec des dimensions fixées à 1 cm de côté, dont le centre est le centre du graphique. Un cercle centré en  $(x = 0, y = 0)$  de diamètre 125  $\mu m$  est ensuite dessiné pour simuler la diffusion de l'hydrogène dans une fibre standard SMF28 (Figure 21). La taille de l'enceinte est volontairement très large pour éviter des effets de bords.

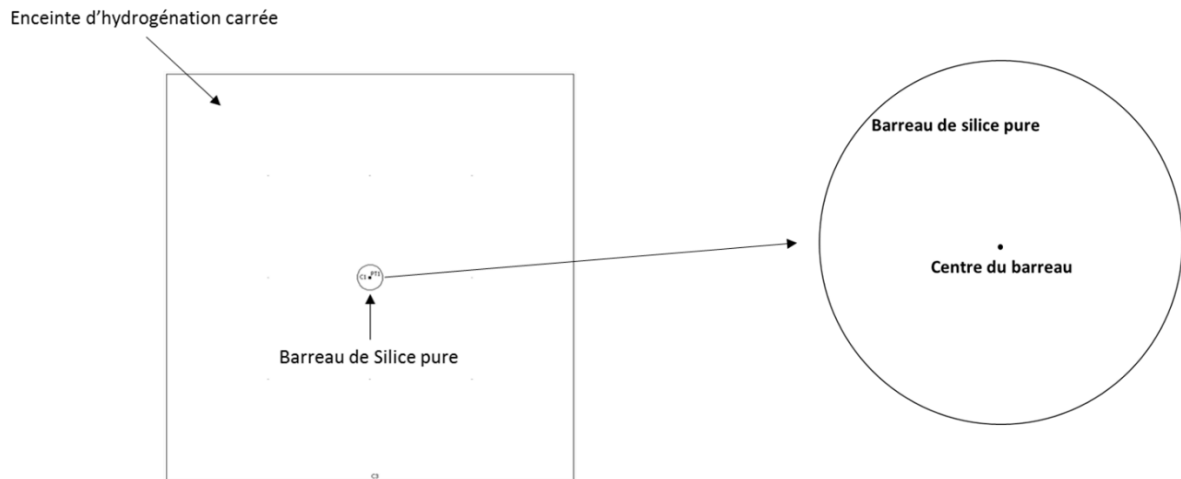


Figure 21 : Modelisation de la diffusion dans une fibre optique immergée dans une enceinte d'hydrogénation.

Les conditions initiales en concentration représentent l'action de plonger la fibre vierge dans une enceinte déjà saturée en  $H_2$  :

- à  $t = 0$ , barreau de silice pur (concentration d'hydrogène dans le barreau =  $0 \text{ [mol/m}^3\text{]}$ ).
- à  $t = 0$ , l'enceinte est supposée remplie complètement avec de l'hydrogène (concentration d'hydrogène dans l'enceinte =  $[H_2]_{\text{Sat}_{SiO_2}} \text{ [mol / m}^3\text{]}$ ).

La concentration aux limites extérieures de l'enceinte est fixée à la valeur de  $[H_2]_{\text{SAT}_{SiO_2}} \text{ [mol/m}^3\text{]}$  (permet de représenter une enceinte infiniment large).

La qualité du maillage dans la fibre est un compromis entre le nombre de mailles géométriques qui doit être le plus élevé possible et le temps de calcul nécessaire ainsi que la taille des fichiers de résultats. Nous avons procédé au calcul avec une dimension de maille de  $1 \mu\text{m}$  pour le barreau de  $125 \mu\text{m}$ , et  $50 \mu\text{m}$  pour la maille de l'enceinte hydrogénation, résultant en un temps de calcul d'environ 5 minutes et un fichier de taille 100 Mo. La Figure 22 présente une étude de l'effet des paramètres du maillage sur la précision des calculs avec des dimensions de maille de  $0.5 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$ , respectivement, pour le barreau de  $125 \mu\text{m}$ , et  $40 \mu\text{m}$ ,  $50 \mu\text{m}$  et  $120 \mu\text{m}$ , respectivement, pour la maille de l'enceinte hydrogénation.

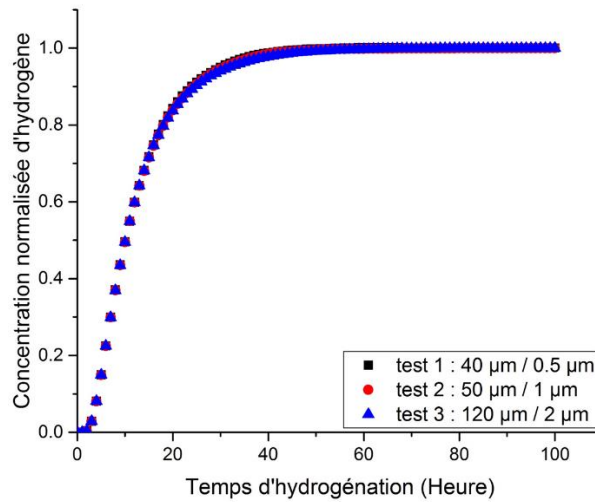


Figure 22 : Simulation de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice en fonction du temps d'hydrogénation pour différents paramètres de maillage.

Les résultats montrent que les paramètres de maillage utilisés n'ont pas d'effet sur la précision de calculs. Les simulations numériques ont été effectuées à l'aide du solveur temporel de Comsol Multiphysics [115] et le paramètre calculé est la concentration molaire en gaz d'hydrogène en chaque point de la structure à différents instants.

L'étape suivante est d'introduire les différents paramètres de température, de pression et de coefficients de diffusion de l'hydrogène, afin d'étudier l'absorption de l'hydrogène par la fibre optique. Les différents paramètres sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Paramètres de modélisation de la diffusion de l'hydrogène dans un barreau de silice pure

Paramètres	Valeur
<b>Température</b>	70 °C
<b>Pression</b>	70 bar
<b>Constante des gaz parfaits</b>	8.3144621 J/mol.K
$N_A$	$6.0221412927 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$D_{H_2_{air}}$	$\frac{4.19 \times 10^{-9} T[K]^{1.73}}{P [atm]}$
$D_{H_2_{SiO_2}}$	$2.83 \times 10^{-8} \times \exp\left(\frac{-40190 [J/mol]}{R T[K]}\right)$
$S_{H_2_{SiO_2}}$	$0.71 \times 10^{17} \times \exp\left(\frac{8900 [J/mol]}{R T[K]}\right)$
$C_{Sat}$	$\frac{P[atm] \times S_{H_2_{SiO_2}}[m^3/atm]}{N_A}$

Les résultats d'hydrogénation au centre du cœur ont montré une évolution exponentielle de la concentration de l'hydrogène jusqu'à atteindre un niveau de saturation (Figure 23).

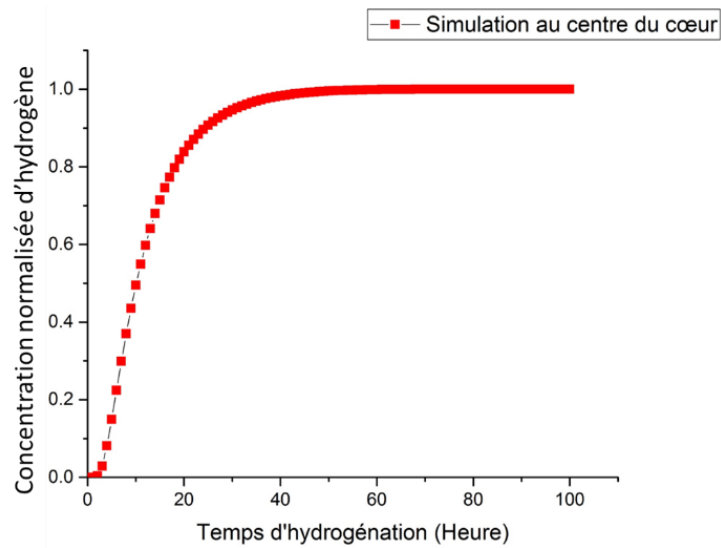


Figure 23 : Simulation de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène au centre d'un barreau de silice pure (simulation C/C\_SAT).

Nous avons comparé ces résultats de simulation COMSOL avec les résultats théoriques illustrés ultérieurement pour une température de 60 °C. La Figure 24 montre une parfaite conformité entre les deux résultats.

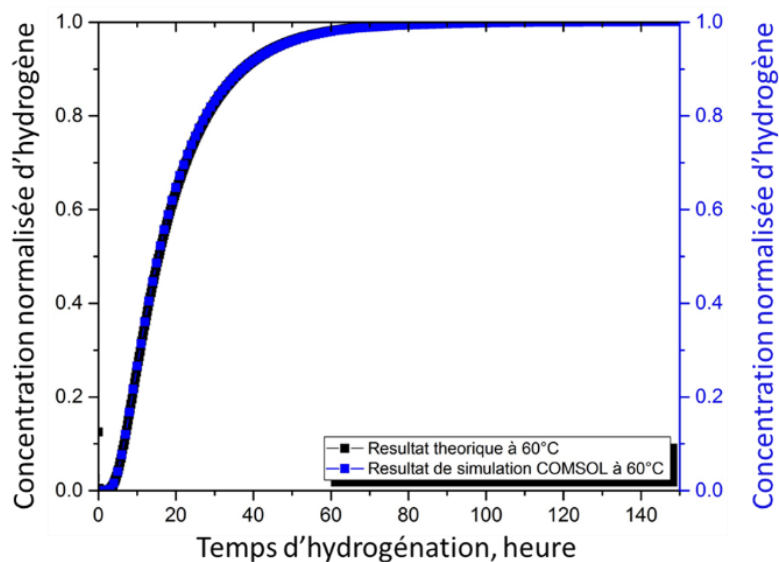


Figure 24 : Comparaison des résultats de simulation COMSOL de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène au centre d'un barreau de silice pure avec les résultats théoriques (équations 22 et 23).

La diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique standard induit une variation de l'indice de réfraction de la silice traduite par l'équation suivante [94] :

$$\Delta n[P, T, t] = \frac{(n_{H_2}^2 - 1)RT}{2 \times 10^5 P_0^2 n_{\text{Coeur}}} H_2[P, T, t] \quad (42)$$

avec :  $n_{H_2}$  l'indice de réfraction de l'hydrogène ( $n_{H_2} = 1.000138$ ),  $P_0 = 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  (1 atm),  $n_{\text{core}}$  l'indice de réfraction du cœur et  $[H_2](P, T, t)$  la concentration d'hydrogène à l'instant  $t$

À l'aide de cette équation et en calculant la concentration d'hydrogène dans la fibre à chaque instant (Figure 25 et 26), nous avons tracé l'évolution temporelle de l'indice de réfraction dans la fibre en fonction du temps d'hydrogénation (Figure 27 et 28).

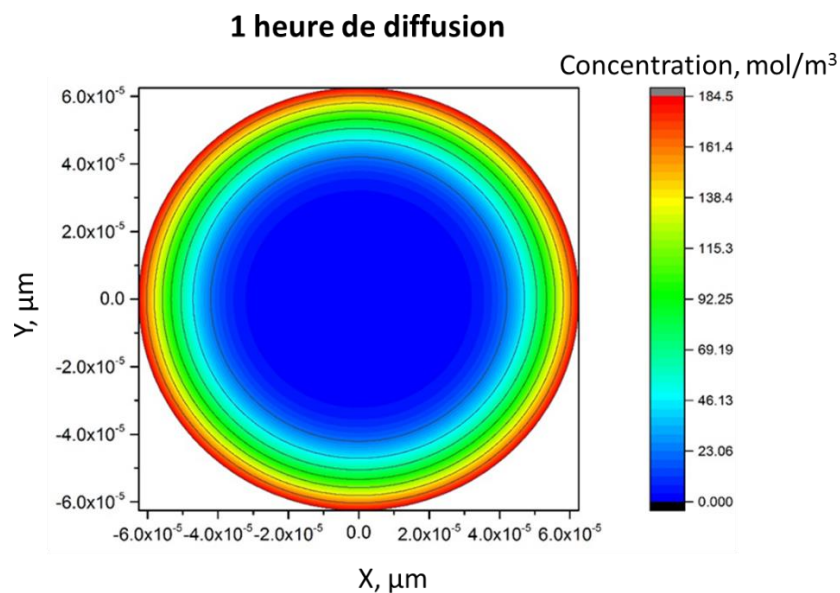


Figure 25 : Simulation de la concentration de l'hydrogène dans un barreau de silice pure. La barre colorée désigne la concentration d'hydrogène en mol/m<sup>3</sup>.

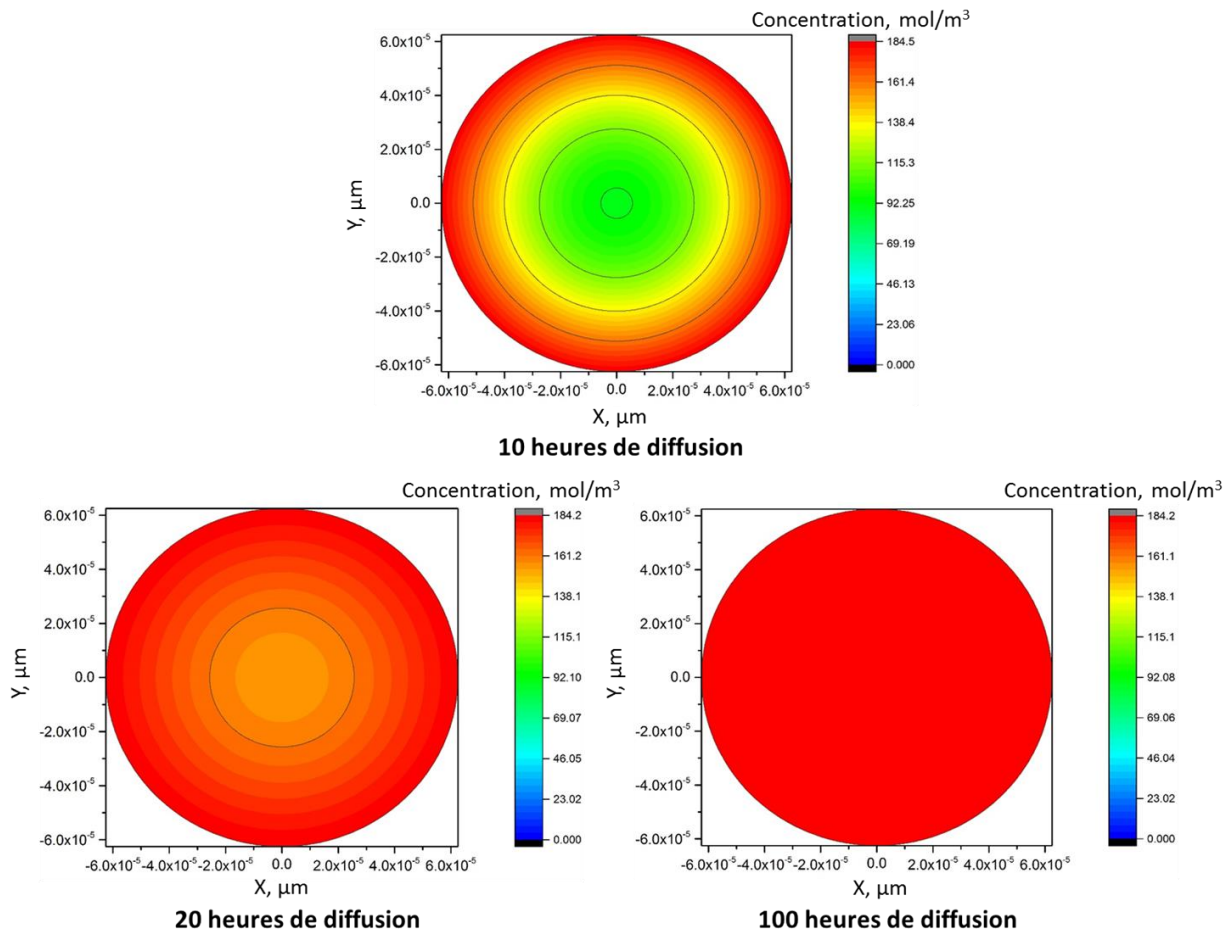


Figure 26 : Simulation de l'évolution temporelle de la variation de la concentration de l'hydrogène dans un barreau de silice pure. La barre colorée désigne la concentration d'hydrogène en mol/m<sup>3</sup>.

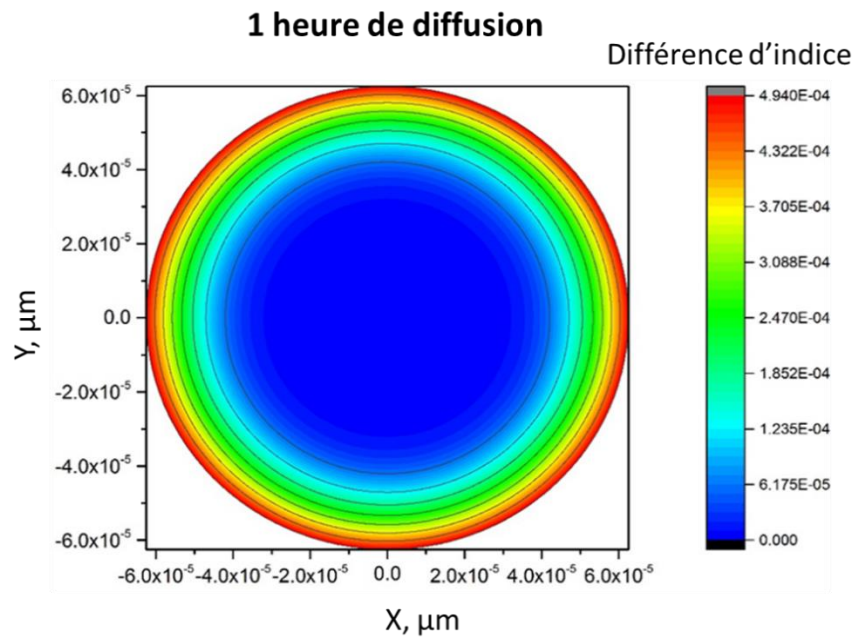


Figure 27 : Simulation de la différence d'indice de réfraction induite par la diffusion de l'hydrogène dans un barreau de silice pure.



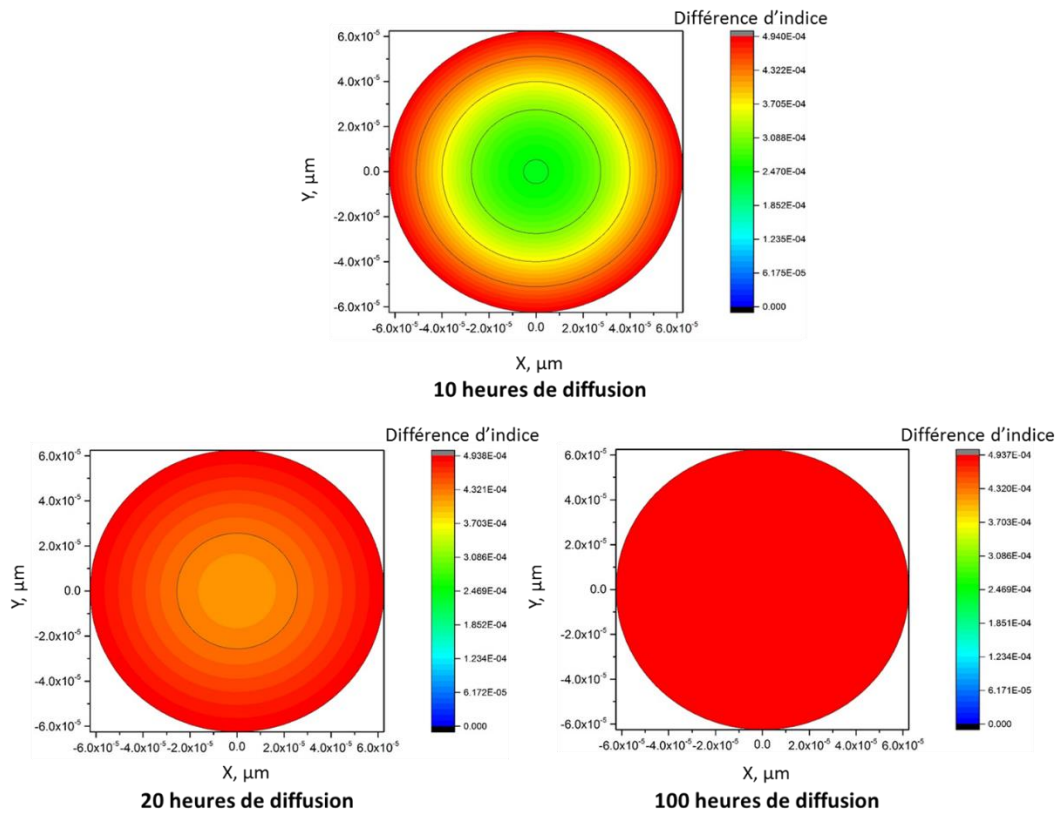


Figure 28 : Simulation de l'évolution temporelle de la variation d'indice de réfraction (à la longueur d'onde 1550 nm) induite par la diffusion de l'hydrogène dans un barreau de silice pure.

À l'aide des données de la Figure 28, nous avons tracé la variation de l'indice de réfraction du cœur en fonction du temps d'hydrogénation pour une pression de 70 bar et à une température de 70 °C. Les résultats de simulation sont illustrés dans la Figure 29.

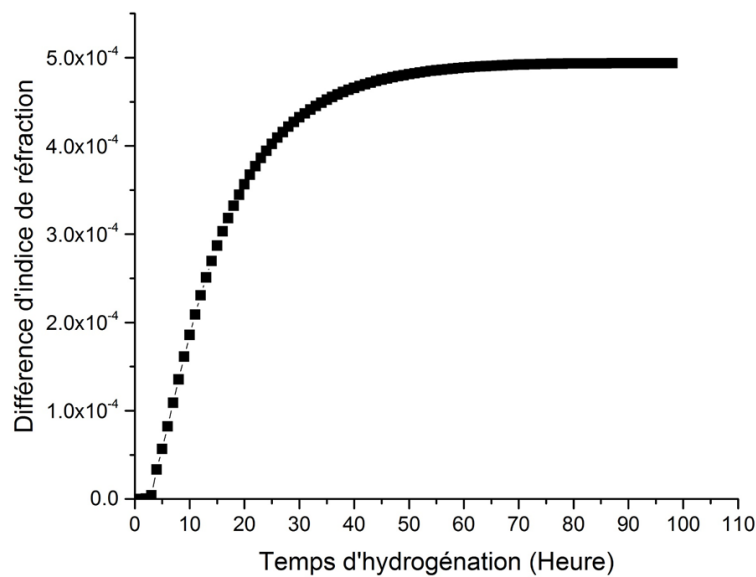


Figure 29 : Simulation de l'évolution de la différence d'indice de réfraction dans le cœur d'un barreau de silice en fonction du temps d'hydrogénation.

Ces résultats démontrent la possibilité d'implémenter les équations théoriques (équations 28 et 29) dans un modèle de simulation pour modéliser l'évolution temporelle de la concentration d'hydrogène dans une fibre optique résultant en une variation de la concentration de 0 [mol/m<sup>3</sup>] au début d'hydrogénation à 184.5 [mol/m<sup>3</sup>] à saturation pour une température de 70 °C et une pression de 70 bar. La diffusion de l'hydrogène induit ainsi une différence de l'indice de réfraction de la silice d'une valeur de  $4.49 \times 10^{-4}$  à la saturation par rapport à la valeur initiale.

Nous allons étudier ensuite, à l'aide du modèle de diffusion, l'influence de quelques paramètres sur de la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques, nous pourrons par la suite nous baser sur ces résultats de modélisation pour sélectionner les paramètres ambiants qui favoriseront la migration de l'hydrogène au travers les fibres.

#### Effet de la température :

Nous avons étudié l'influence de la température sur la cinétique de diffusion en fonction du temps de l'hydrogène dans un barreau de silice pure de diamètre externe 125 µm soumis à la diffusion de 100 % d'hydrogène à 70 bar à des températures comprises entre 1 °C et 80 °C. Les résultats de simulation sont illustrés dans la Figure 30.

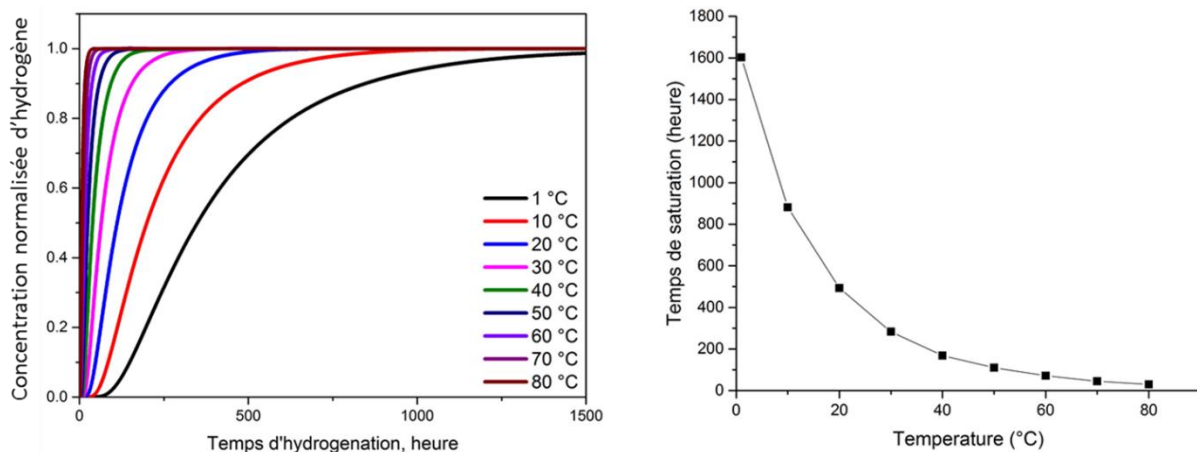


Figure 30 : Simulation de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice en fonction de la température.

En traçant l'évolution du temps de saturation en fonction de la température, nous constatons une forte influence de la température du milieu environnant sur la cinétique de

diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques (la cinétique de diffusion augmente avec la température).

Dans le cadre d'une application à très long terme comme pour la surveillance des centres de stockages des déchets radioactifs, la température serait comprise entre 10 et 90 °C, ce qui correspond à des temps de saturation d'hydrogène dans le cœur de la fibre de l'ordre de 20 à 1000 heures.

### Effet du diamètre de la fibre :

Nous avons ensuite étudié l'effet du changement du diamètre de la fibre à une température de 70 °C et sous une pression de 70 bar sur la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans différents barreaux de silice pure. Les résultats de simulation de la concentration d'hydrogène dans le cœur de la fibre normalisée par rapport à la concentration à saturation (Figure 31) montrant une large influence du diamètre, plus le diamètre de la fibre sera faible, plus l'absorption et la désorption de l'hydrogène à travers la fibre sera rapide.

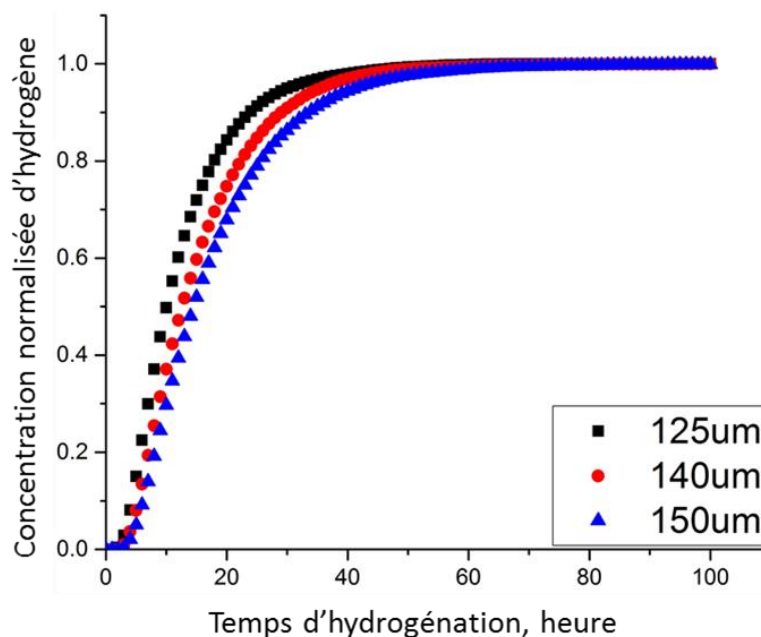


Figure 31 : Simulation de l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice en fonction du diamètre de la fibre.

### Étude de l'effet de la pression du milieu :

L'équation traduisant le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la silice pure (équation 27) n'introduit pas de termes liés à la pression du gaz. Par contre, l'équation de la concentration à saturation (equation 28) montre une forte influence de la pression d'hydrogène sur la valeur de la concentration à saturation. Nous avons confirmé ce résultat en simulant l'évolution de la concentration en fonction du temps d'exposition à l'hydrogène et non pas la concentration normalisée. Les résultats montrent une concentration maximale d'hydrogène d'environ 20 mol/m<sup>3</sup> pour une pression de 10 bar, cette concentration augmente à 180 mol/m<sup>3</sup> si on augmente la pression à 70 bar (Figure 32).

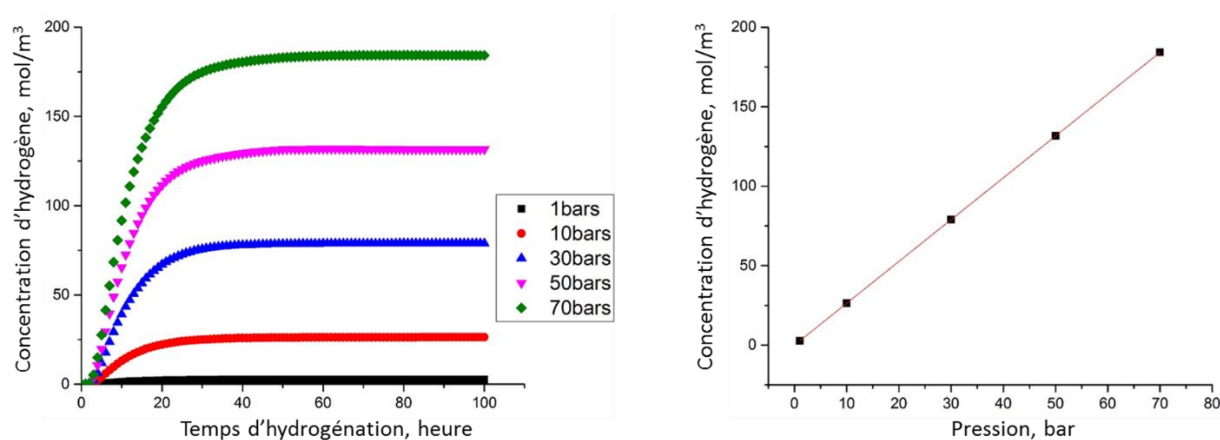


Figure 32 : Simulation de l'évolution de la concentration d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice en fonction de la pression dans l'enceinte d'hydrogénation.

Nous avons pu, à l'aide de la méthode des éléments finis sous Comsol MultiPhysics et le modèle de «diffusion», simuler la diffusion de l'hydrogène dans le centre d'un barreau de silice pure en traçant l'évolution de la concentration normalisée par rapport à la concentration à saturation dans le centre du barreau. Les résultats suivent parfaitement les équations théoriques de la concentration d'hydrogène dans le cœur d'une fibre optique.

Nous avons ensuite étudié l'effet du diamètre du barreau, de la température du milieu ainsi que la pression du gaz sur la cinétique de diffusion de l'hydrogène. Les résultats montrent une forte influence de la température sur la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans un barreau de silice, une légère influence du diamètre du barreau et aucune influence de la pression du gaz. Par contre ce dernier paramètre a une forte influence sur la quantité d'hydrogène diffusée au centre du barreau à saturation.

L'objectif de notre étude est d'étudier l'effet des zones de contraintes lors de la diffusion de l'hydrogène. Pour accélérer la cinétique de diffusion et augmenter la quantité de

l'hydrogène dans la fibre, nous avons choisi d'hydrogéner nos échantillons à une température de 70 °C et une pression de 70 bar (la température de 70 °C est comparable avec les conditions de stockage des déchets radioactifs). Selon les équations (32) et (34), la diminution de la pression de gaz dans l'enceinte va diminuer la quantité d'hydrogène diffusée dans la fibre, par contre la solubilité de l'hydrogène dans la maille de silice va être beaucoup plus grande ce qui peut compenser l'effet de la diminution de la pression. En perspective à cette étude, Il sera très important d'étudier l'influence de la variation de température et de pression sur les performances des capteurs (notamment à des conditions de stockage des déchets radioactifs à 90 °C et à pression atmosphérique).

Il serait intéressant de pouvoir valider les résultats de modélisation par une hydrogénation expérimentale d'une fibre optique standard dans les mêmes conditions de température et de pression.

### **II.3 Hydrogénation d'une fibre monomode standard et validation du modèle de simulation**

Afin de pouvoir valider notre modèle de simulation, nous avons choisi d'hydrogéner une fibre optique standard de type SMF28 avec un réseau de Bragg inscrit dans le cœur. L'inscription du réseau de Bragg a été réalisée à l'aide d'un laser Excimer émettant à 193 nm et d'un masque de phase [116], résultant en une longueur d'onde de Bragg centrée à 1525 nm. Le suivi de l'évolution de la longueur d'onde de Bragg en fonction du temps d'hydrogénation a été mise en place à l'aide d'un interrogateur de longueur d'onde de Bragg qui permet de tracer le spectre de réflexion à intervalle régulier (toutes les 2 minutes) afin de comparer la dynamique de diffusion avec les simulations de la concentration d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice de même diamètre que la fibre SMF28 ( $d = 125 \mu\text{m}$ ).

La fibre optique avec réseau de Bragg a été insérée dans l'enceinte d'hydrogénation remplie dans un premier temps pendant quelques heures avec de l'azote (30 bar à 18 °C) pour vérifier son étanchéité. L'azote est ensuite évacué et remplacé par de l'hydrogène avec une pression de 60 bar à la même température de 18 °C.

Pour accélérer la diffusion de l'hydrogène dans la fibre optique, la température de l'enceinte est augmentée jusqu'à 70 °C. Les mesures de la température et de la pression pendant l'hydrogénation sont présentées sur la Figure 33.

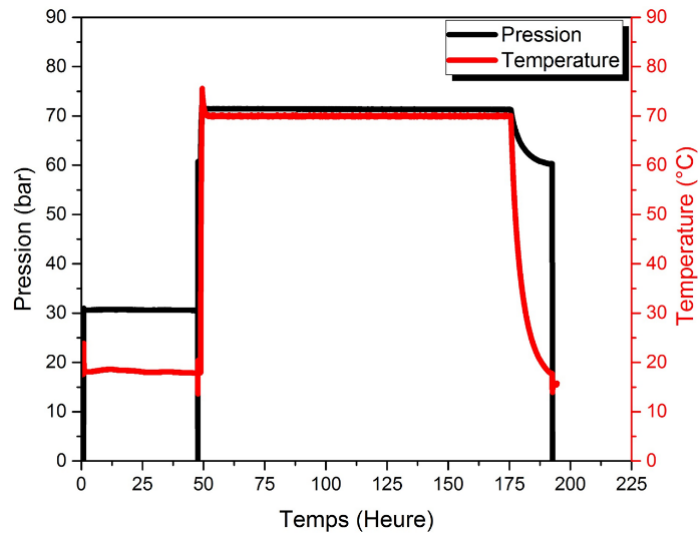


Figure 33 : Protocole expérimental d'hydrogénation d'une fibre SMF avec réseau de Bragg dans le cœur.

Le spectre de réflexion du réseau de Bragg est mesuré toutes les 2 minutes, à l'aide d'une source large bande et d'un analyseur de spectre. Le décalage de la longueur d'onde de Bragg référencé par rapport à  $\lambda_0$  (longueur d'onde de Bragg au début de l'hydrogénation) pendant l'hydrogénation est présentée sur la Figure 34. Nous considérons le début de la phase d'hydrogénation ( $t_0$ ) lorsque la température atteint 70 °C. En effet, c'est à partir de cet instant que la température est suffisamment élevée pour accélérer significativement la diffusion de l'hydrogène dans la fibre. Il en résulte une augmentation de la longueur d'onde de Bragg jusqu'à un plateau correspondant à un décalage de 0.45 nm (de 1525.03 nm à 1525.49 nm). Ce plateau est atteint à partir de 45 heures d'hydrogénation.

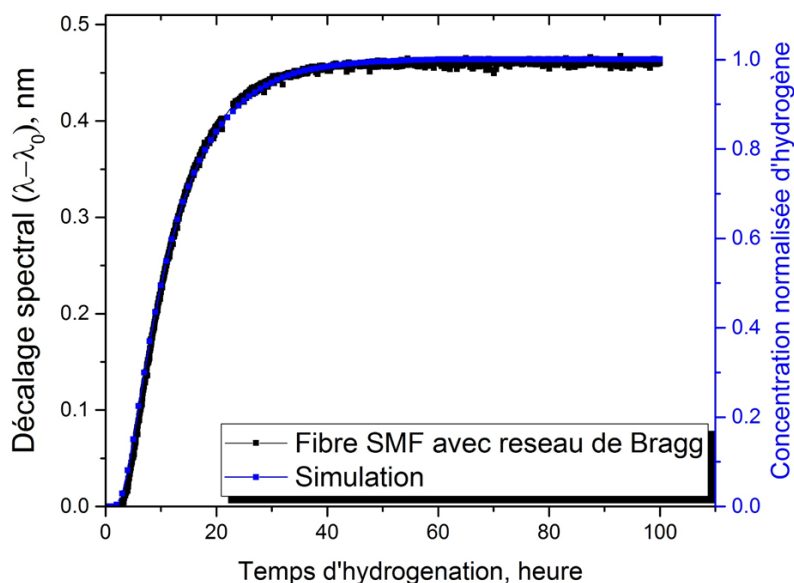


Figure 34 : Comparaison du décalage spectral de Bragg référencé par rapport à  $\lambda_0$  superposé avec les résultats de simulation de la concentration d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice.

Les résultats expérimentaux ont montré l'effet de la diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique standard avec réseau de Bragg inscrit dans le cœur sous forme d'un décalage de la longueur d'onde de Bragg vers les grandes longueurs d'ondes d'environ 0.45 nm, dû à un changement d'indice de réfraction du cœur induit par la diffusion. En comparant ce résultat avec notre modèle de simulation de la concentration normalisée d'hydrogène dans le centre d'un barreau de silice pure de même diamètre que la fibre SMF à 70 bar et 70 °C, nous constatons que les courbes se superposent (Figure 34) ce qui valide le modèle de diffusion par la méthode des éléments finis que nous avons réalisé. Il est à noter que nous considérons comme négligeable l'influence du faible dopage du cœur avec du germanium sur la diffusion de l'hydrogène.

## II.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, la théorie de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques à l'aide de deux approches, la première approche repose sur la résolution de l'équation de diffusion (équation 13) afin de calculer l'évolution de la concentration normalisée d'hydrogène dans la fibre entière et dans le cœur. La deuxième approche repose sur un modèle de simulation des fibres optiques dans Comsol-Multiphysics en géométrie 2D, basé sur la loi d'Arrhenius qui permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température (équation 24). Les résultats de l'évolution de la concentration de l'hydrogène dans le centre d'un barreau de silice pure ont montré une évolution exponentielle jusqu'à atteindre un niveau de stabilisation qui correspond à la saturation de la fibre en hydrogène. La courbe théorique de l'évolution de la concentration d'hydrogène dans le centre d'un barreau pour une température de 60 °C suit parfaitement les résultats du modèle numérique.

Nous avons ensuite étudié l'effet de plusieurs paramètres sur la cinétique de diffusion de l'hydrogène à l'intérieur d'un barreau de silice. Les résultats montrent une forte influence de la température et aucune influence de la pression du gaz. Par contre ce dernier paramètre a une forte influence sur la quantité d'hydrogène diffusée au centre du barreau à saturation.

Ce modèle est ensuite validé par une hydrogénation d'une fibre standard SMF28 avec un réseau de Bragg inscrit dans le cœur, l'hydrogénation à 70 bar et 70 °C a montré une superposition de la courbe de simulation avec la courbe expérimentale, avec une durée d'environ 15 heures pour atteindre 80% de sa valeur maximale (saturation).

Nous allons exploiter le potentiel de ce modèle numérique dans les chapitres suivants pour modéliser la diffusion de l'hydrogène dans différentes structures de fibres plus complexes avec des zones de contraintes afin de simuler l'interaction de l'hydrogène avec les matériaux constituant ces zones.



# Chapitre III. Rôle des zones de contraintes lors de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres PM

## III.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'origine de la différence de cinétique de la mesure de la diffusion de l'hydrogène observée dans la fibre Panda avec zones de contraintes en verre SAL par rapport à une fibre standard (résultats du chapitre 1). Pour cela, nous allons présenter en détails dans la première partie de ce chapitre, l'expérience d'hydrogénation de la fibre Panda SAL et de la fibre standard avec un réseau de Bragg inscrit dans le cœur, puis la comparaison des mesures. Nous allons ensuite exploiter le module de simulation présenté dans le chapitre 2 pour étudier plus précisément la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans la fibre optique standard.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans de nouvelles structures de fibres optiques composées d'une zone de contrainte circulaire autour du cœur. Ceci afin d'étudier l'interaction de l'hydrogène avec le matériau SAL et l'effet sur la cinétique de diffusion vers le cœur de la fibre. Cette étude permettra d'améliorer notre modèle de simulation pour modéliser la diffusion de l'hydrogène dans une fibre Panda SAL.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous compléterons cette étude par la mesure de la diffusion de l'hydrogène selon les deux axes de polarisation d'une fibre Panda SAL, en inscrivant un réseau de Bragg dans le cœur de la fibre Panda. Nous étudierons ensuite la diffusion de l'hydrogène dans des fibres PM commerciales, fondées sur des zones de contraintes en silice dopée bore, pour évaluer le rôle du matériau qui compose les zones de contraintes sur la cinétique de mesures de la diffusion de l'hydrogène avec un interféromètre à miroir en boucle.

Enfin, nous concluons ce chapitre par une analyse et une discussion des résultats obtenus par ces différentes études.

## III.2 Présentation détaillée de la mesure de l'hydrogénation d'une fibre Panda SAL insérée dans un miroir en boucle

### III.2.1 Comparaison expérimentale entre une fibre à maintien de polarisation Panda SAL et une fibre standard avec réseau de Bragg photo-inscrit dans le cœur

L'hydrogénation d'une fibre standard SMF28 avec un réseau de Bragg inscrit dans le cœur de la fibre permet de mesurer la diffusion de l'hydrogène au niveau du cœur, via la mesure du décalage de la longueur d'onde de Bragg induit par une modification de l'indice effectif du mode fondamental. Alors que pour une fibre à maintien de polarisation de type Panda SAL insérée dans un montage expérimental interférométrique de miroir en boucle, la variation du spectre d'interférence est induite par une variation de la biréfringence, soit la différence entre les indices effectifs de chaque axe de polarisation. L'intérêt de cette étude est de comparer la dynamique de mesure de la diffusion de l'hydrogène selon ces deux configurations.

Afin d'effectuer cette comparaison, nous avons utilisé une fibre PM de type Panda avec des zones de contraintes circulaires en verre SAL. Cette fibre a été fabriquée lors de la thèse de Maryna Kudinova dans le but de concevoir une fibre PM qui permet l'emploi d'une matrice vitreuse ayant un indice de réfraction supérieur à celui de la gaine optique en silice et un coefficient de dilatation plus important. Cette fibre est composée d'un cœur d'une fibre optique standard (de diamètre  $8.47 \mu\text{m}$ ), autour duquel sont disposées deux zones de contraintes en SAL de diamètre  $d = 34.5 \mu\text{m}$ , positionnées de part et d'autre du cœur de  $r_{1-a} = 22 \mu\text{m}$  comme on peut le voir sur la figure 35. Le diamètre extérieur de la fibre est de  $140 \mu\text{m}$ . Le verre SAL possède un coefficient de dilatation thermique ( $\alpha_L = 5.32 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) qui est 10 fois plus grand que celui de la silice ( $\alpha_L = 0.55 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). De plus, le SAL a une température de transition vitreuse inférieure ( $T_g = 788 \text{°C}$ ) à celle de la silice ( $T_g = 1200 \text{°C}$ ), ce qui engendre la création de contraintes dans la fibre optique lors de la fabrication.

Ces différences de propriétés thermomécaniques entre le verre SAL et la silice pure de la gaine permettent de générer des contraintes mécaniques importantes dans la fibre et d'atteindre des valeurs de biréfringences importantes. Nous avons mesuré une différence d'indice de réfraction entre la gaine et les zones de contraintes d'environ  $4.75 \times 10^{-2}$  et une différence d'indice de réfraction cœur/gaine d'environ  $+5.9 \times 10^{-3}$  (correspondant à celle cœur-gaine de la préforme de fibre SMF utilisée pour fabriquer cette fibre Panda SAL).

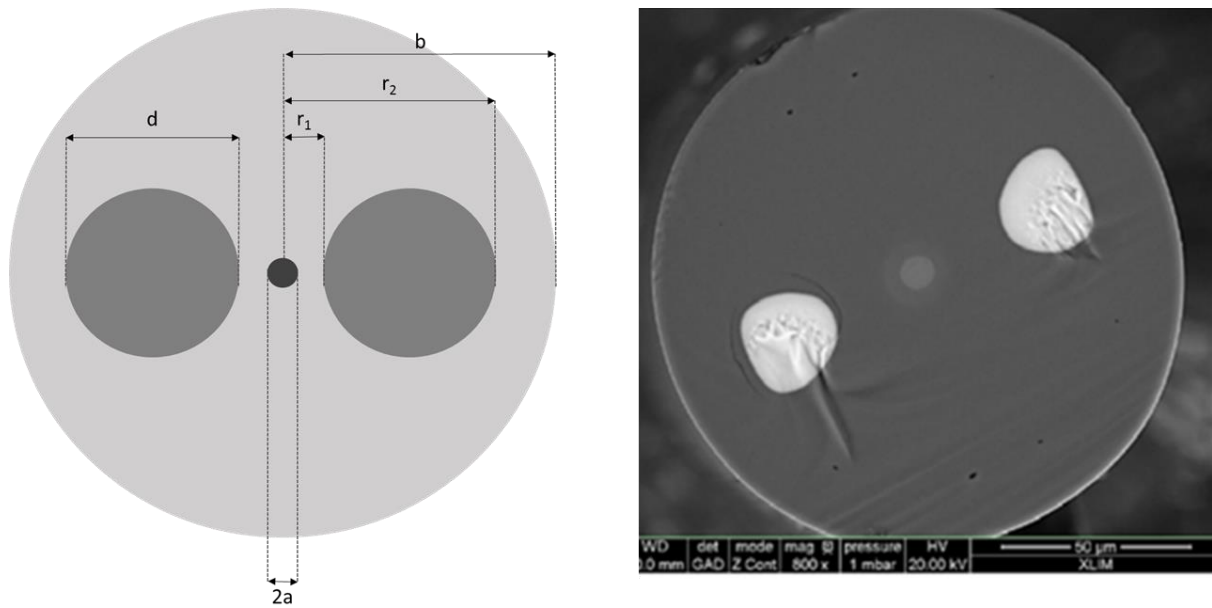


Figure 35 : Schéma et photographie MEB de la section transverse de la fibre Panda SAL.

Nous avons aussi inscrit un réseau de Bragg dans le cœur d'une fibre optique standard SMF28. L'inscription a été réalisée à l'aide d'un laser Excimer émettant à 193 nm et d'un masque de phase, résultant en une longueur d'onde de Bragg centrée à 1525 nm.

Ces deux fibres ont été hydrogénées en même temps afin de comparer la dynamique de diffusion de l'hydrogène dans chacune des fibres. Les fibres ont été placées dans un autoclave rempli dans un premier temps avec 30 bar d'azote à température ambiante (16 °C), pendant 17 heures, afin de vérifier l'herméticité de l'autoclave. L'azote a été évacué et remplacé par de l'hydrogène à 60 bar (à température ambiante), ensuite, la température a été augmentée de 16 °C jusqu'à 75 °C. Cette température permet d'accélérer la diffusion de l'hydrogène dans la fibre et elle est similaire à la température des centres de stockage des déchets radioactifs. L'augmentation de la température induit donc une augmentation de la pression dans l'autoclave de 60 bar à 70 bar. Ce protocole d'hydrogénation est présenté sur la Figure 36.  $T_{\text{process}}$  désigne la température de travail dans l'autoclave (mesurée par le biais d'un thermocouple) et  $T_{\text{four}}$  la température du four utilisé pour contrôler la température de l'autoclave.

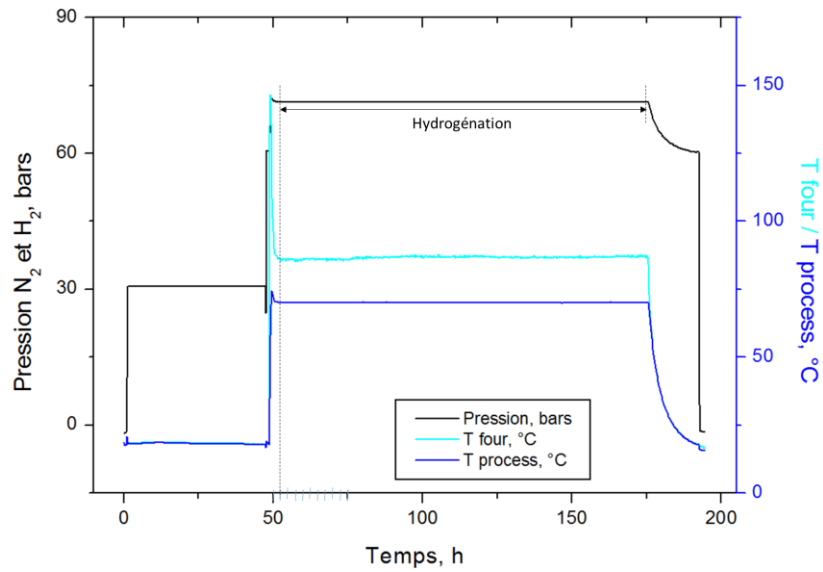


Figure 36 : Protocole d'hydrogénation de la SMF avec un réseau de Bragg et de la fibre Panda SAL.

Le spectre de réflexion du réseau de Bragg inscrit dans la fibre est mesuré avec le système présenté à la page (76). Il en résulte une augmentation de la longueur d'onde de Bragg jusqu'à un plateau correspondant à un décalage de 0.45 nm. Ce plateau est atteint à partir de 45 heures d'hydrogénation.

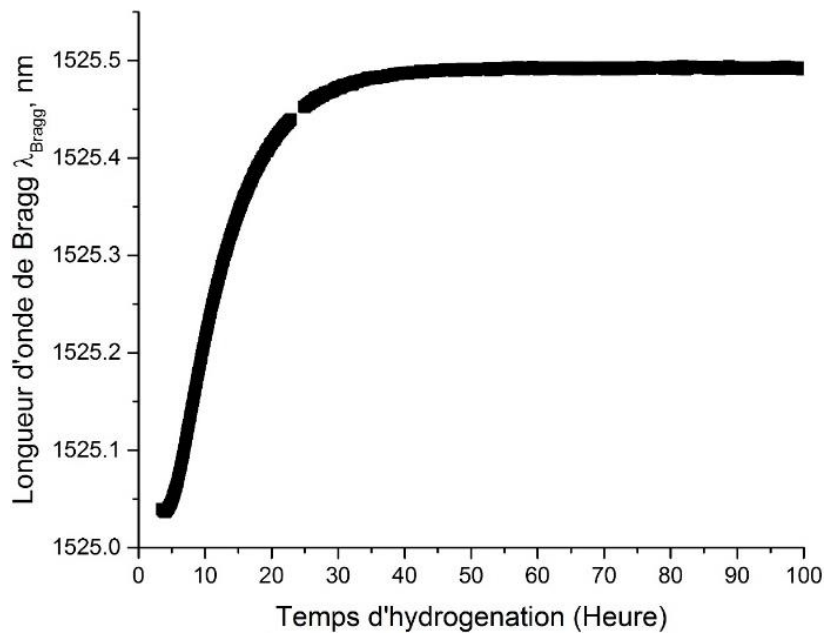


Figure 37 : Évolution de la longueur d'onde de Bragg dans une fibre SMF-28 pendant la phase d'hydrogénation (t = 0 h correspond à 53 h dans le protocole de la Figure 36).

Nous avons calculé, via les équations présentées dans le chapitre 2, l'évolution de la concentration normalisée d'hydrogène dans le cœur d'une fibre SMF dans les conditions identiques à l'expérience ( $P = 70$  bar,  $T = 70$  °C). Ce résultat présenté sur la Figure 38 est en parfait accord avec l'évolution de la longueur d'onde de Bragg. Ceci démontre que l'évolution de la longueur d'onde de Bragg correspond à celle de concentration d'hydrogène dans le cœur de la fibre.

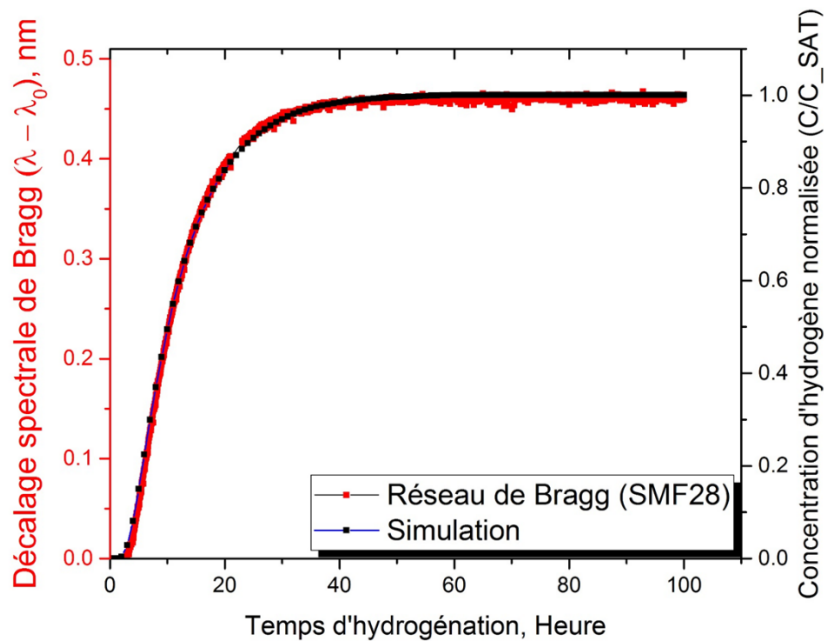


Figure 38 : Comparaison du décalage spectral de Bragg référencé par rapport à  $\lambda_0$  (longueur d'onde de Bragg au début de la phase d'hydrogénation) superposé avec les résultats de simulation de la concentration d'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice.

La fibre Panda SAL a été insérée en même temps dans l'autoclave et connectée à un coupleur (située à l'extérieur) afin de réaliser un interféromètre de miroir en boucle. Une source large bande (C band Erbium fiber Broadband source centrée à 1550 nm) et un analyseur de spectre permettent de mesurer le spectre d'interférence toutes les 2 minutes. Comme expliqué dans le chapitre 1, nous mesurons l'évolution des longueurs d'onde des creux d'interférence en fonction du temps d'hydrogénation. L'évolution d'un creux à 1534.3 nm (au moment de 53 h) est présentée sur la Figure 40. La longueur d'onde de ce creux croît jusqu'à un maxima (1545.51 nm) puis décroît lentement pour atteindre une valeur plateau (à 1544.9 nm, soit un décalage total de 10.6 nm).

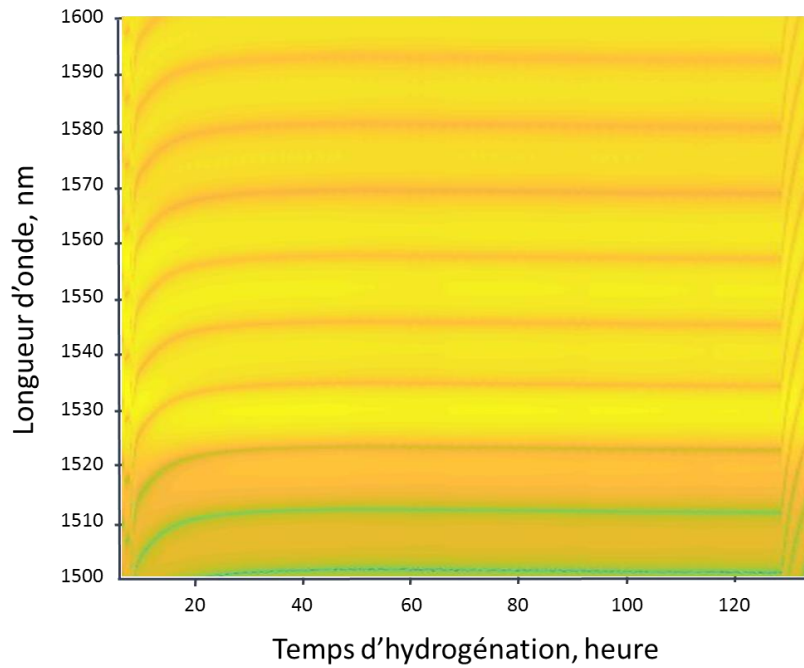


Figure 39 : Spectres de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé de la fibre Panda SAL pendant la phase d'hydrogénation. Le niveau de couleur correspond à l'intensité transmise (en dBm). Les creux d'interférence correspondent aux couleurs vertes ou oranges.

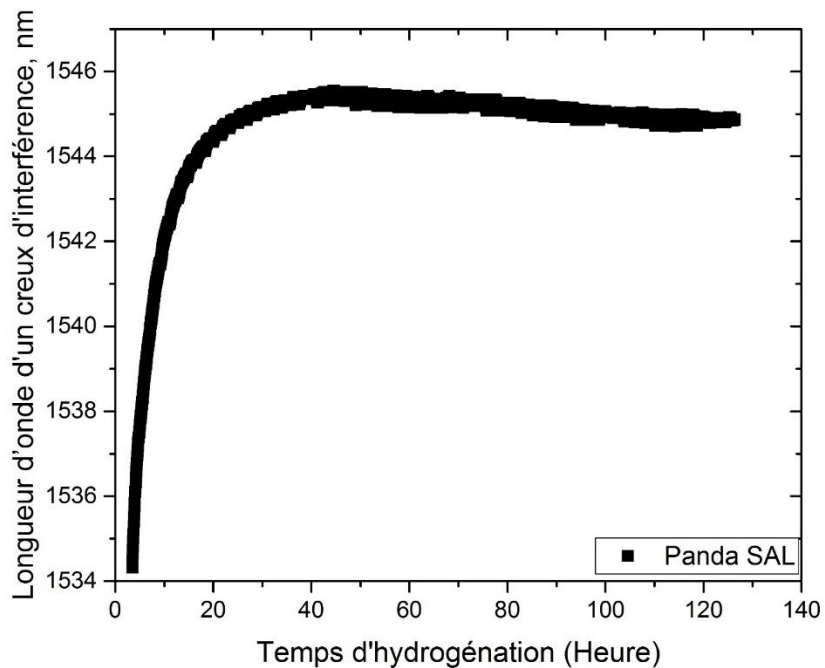


Figure 40 : Évolution de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda SAL, pendant la phase d'hydrogénation ( $t = 0$  h correspond à 53 h dans le protocole de la Figure 36).

Les résultats d'hydrogénation de la fibre Panda SAL et de la fibre SMF28 sont présentés sur la Figure 41. Les échelles ont été ajustées afin de pouvoir comparer les évolutions. Il en résulte un décalage plus rapide de la longueur d'onde du creux d'interférence (fibre Panda SAL) par rapport à celui de la longueur d'onde de Bragg (fibre SMF28). L'évolution d'un creux d'interférence induit par la fibre Panda SAL atteint 80% de sa valeur finale (saturation) après environ 8 heures d'hydrogénation au lieu de 15 heures dans le cas de la fibre avec un réseau de Bragg. Cela correspond à une diminution du temps de réponse de la fibre Panda SAL à l'hydrogène d'environ 46% (pour atteindre 80% de la valeur à saturation).

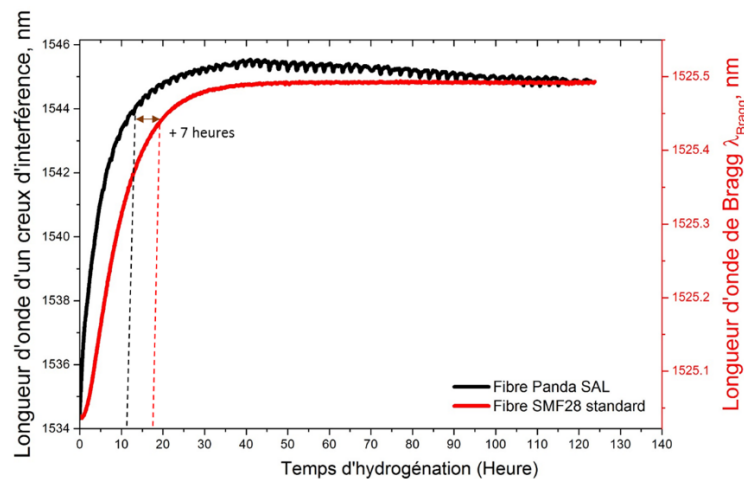


Figure 41 : Évolution, de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda SAL (courbe noire) et de la longueur d'onde de Bragg inscrit dans le cœur d'une fibre standard SMF28 (courbe rouge) mesurées lors de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres.

De plus, le diamètre de la fibre Panda SAL est plus large ( $D = 140 \mu\text{m}$ ) que celui de la SMF, ce qui engendre un temps de diffusion jusqu'au centre de la fibre plus important. L'évolution de la concentration normalisée d'hydrogène pour un cylindre de silice de  $140 \mu\text{m}$  de diamètre est également présentée sur la Figure 42.

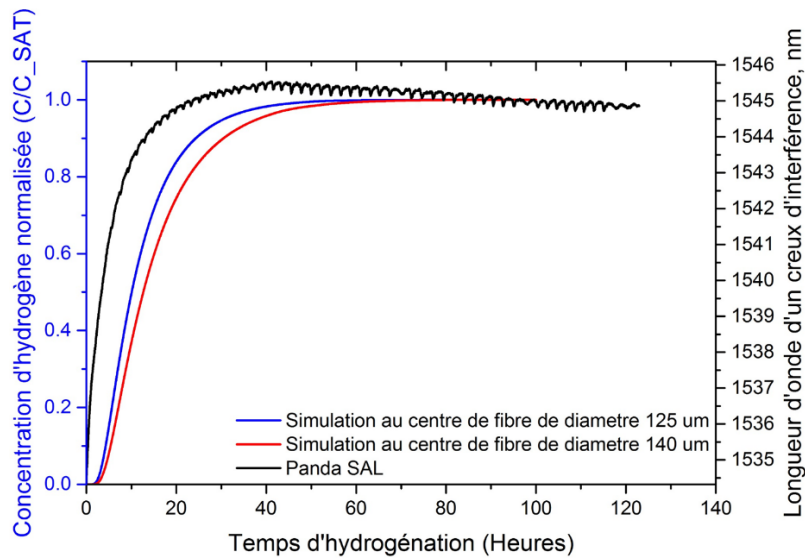


Figure 42 : Évolution, de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda SAL (courbe noire) et de la concentration d'hydrogène au centre du cœur de deux fibres de diamètres 125  $\mu\text{m}$  et 140  $\mu\text{m}$ .

Dans ce cas, la SMF de 140  $\mu\text{m}$  de diamètre atteint 80% de sa saturation en hydrogène (dans le cœur) après environ 22 heures d'hydrogénation, ce qui correspond à une diminution du temps de réponse de la fibre Panda SAL à l'hydrogène d'environ 63% (l'évolution du creux d'interférence de la fibre Panda SAL atteint 80% de sa valeur à saturation après environ 8 heures)

La comparaison avec les simulations montre que la mesure de la longueur d'onde de Bragg correspond bien à l'évolution de la concentration d'hydrogène au centre de la fibre SMF28. Ces expériences démontrent également que le suivi de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence permet de mesurer plus rapidement la diffusion de l'hydrogène dans la fibre Panda SAL (8 h à 80 %) par rapport à une fibre standard (15 heures) via la mesure de la longueur d'onde de Bragg.

### III.2.2 Simulation de l'évolution de la concentration d'hydrogène dans une fibre optique

Afin de comprendre cette différence de dynamique de mesures, nous avons simulé l'évolution de la concentration d'hydrogène à différentes positions (rayons) dans la fibre en fonction du temps d'hydrogénation. Le modèle de simulation est constitué d'un barreau de silice de diamètre 140  $\mu\text{m}$ . Comme précédemment, nous considérons comme négligeable



l'influence du dopage du cœur sur la diffusion de l'hydrogène. Les conditions d'hydrogénations simulées sont identiques à celles des tests expérimentaux c'est-à-dire à 70 °C et 70 bar.

La variation, en fonction du temps, de la concentration d'hydrogène à différents rayons est illustrée sur la Figure 43. Le cœur de la fibre et les ZCs sont également représentés à titre illustratif. Ils n'ont pas été pris en compte dans les simulations.

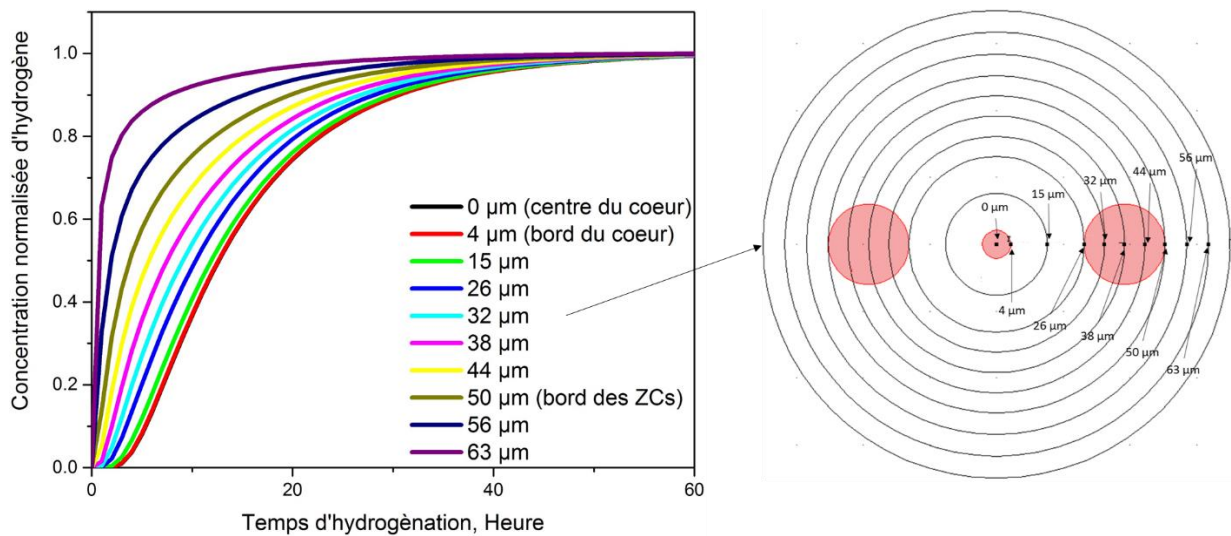


Figure 43 : Simulation de la concentration d'hydrogène à différents rayons dans un barreau de silice de 140 µm. Encart à droite : représentation schématique des différents rayons dans le barreau de silice, et présentation à titre illustratif du cœur et des ZCs (non considérés dans les simulations).

Ces simulations mettent logiquement en évidence une dynamique de diffusion plus lente au centre du cœur. Le niveau de saturation est atteint à 45 h, contre 25 heures à  $r_3 = 50 \mu\text{m}$  (positionnement des ZCs). Il est intéressant de remarquer que l'évolution du creux d'interférence (fibre Panda SAL) suit assez bien la courbe de diffusion de l'hydrogène au rayon  $r_3 = 50 \mu\text{m}$  (Figure 44).

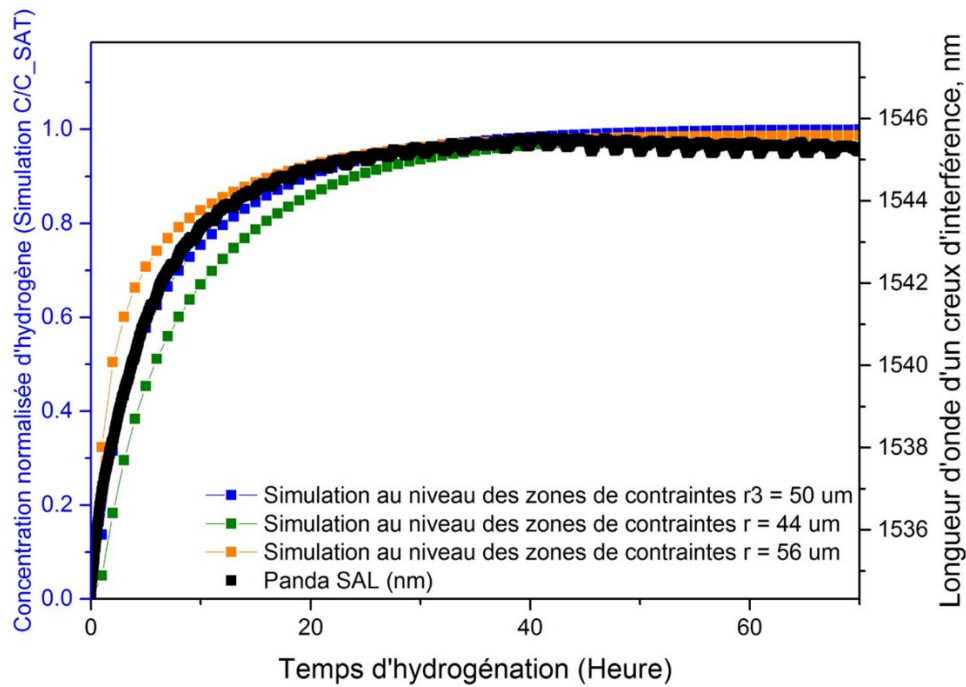


Figure 44 : Évolution en fonction du temps d'hydrogénation, de la longueur d'onde d'un creux interférométrique de la fibre Panda SAL (en bleu), et de la concentration d'hydrogène au rayon  $r = 44 \mu\text{m}$   $r_3 = 50 \mu\text{m}$  et  $r = 56 \mu\text{m}$ .

En superposant la courbe expérimentale (évolution de la longueur d'onde d'un creux d'interférence) avec la courbe de simulation (un barreau de silice pure) à différents rayons, certes ce n'est pas la même topologie, mais cela montre que l'hydrogène n'a pas encore atteint le cœur alors que la fibre est « capable » de détecter un effet et que l'évolution de la longueur d'onde du creux d'interférence (fibre Panda SAL) est liée à la concentration d'hydrogène à voisinage de ce rayon ( $r_3 = 50 \mu\text{m}$ ) qui correspond au début des zones de contraintes. À ce niveau de l'étude nous pouvons faire ces hypothèses :

- **Hypothèse 1** : L'accélération de la détection de l'hydrogène est induite par une diffusion plus rapide dans **les zones de contraintes** (axe lent) de la fibre Panda SAL.

La détection plus rapide dans le cas de la fibre Panda SAL est liée soit à une réaction chimique entre l'hydrogène et le SAL, soit à un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau SAL plus élevé que celui de la silice (le SAL favorise la diffusion de l'hydrogène dans la fibre)

- **Hypothèse 2** : L'accélération de la détection de l'hydrogène est induite par une modification selon l'**axe sans zones de contraintes** (axe rapide) de la fibre Panda SAL ?

La création d'un champ de contraintes par le SAL augmente le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'axe rapide et permet donc l'accélération de la diffusion selon cet axe.

- **Hypothèse 3** : le coefficient de diffusion de la silice n'a pas changé et la différence de coefficients de diffusion entre le SAL (dans l'axe lent) et la silice (dans l'axe rapide) crée une **distribution anisotrope de la diffusion de l'hydrogène** sur la section circulaire de la fibre.

Pour étudier ces hypothèses, nous avons dans un premier temps étudié l'interaction de l'hydrogène avec le verre SAL qui compose les zones de contraintes. Nous allons présenter dans la prochaine partie de ce chapitre le développement de nouvelles fibres optiques spéciales qui ont été développées pour mener cette étude.

### **III.3 Développement et étude de fibres spéciales avec une zone de contrainte circulaire autour du cœur**

#### **III.3.1 Caractérisation des fibres avec une zone de contrainte circulaire autour du cœur.**

Afin d'étudier l'interaction entre les ZCs composées d'un verre SAL et l'hydrogène, des fibres avec une ZC circulaire disposée autour du cœur ont été fabriquées juste avant le début de ma thèse. L'objectif de ce design, représenté sur la Figure 45, est d'étudier uniquement l'effet de la diffusion de l'hydrogène dans la ZC sur les conditions de propagation du mode fondamental. Ces fibres ont été réalisées en associant le procédé MPIT développé au laboratoire Xlim et la méthode Stack-and-Draw [117]. Le cœur de ces fibres est issu d'une préforme étirée d'une fibre optique standard (barreau de silice dopée germanium réalisé par MCVD [118]). Les différentes fibres sont issues de la même préforme en changeant le diamètre extérieur lors du fibrage.

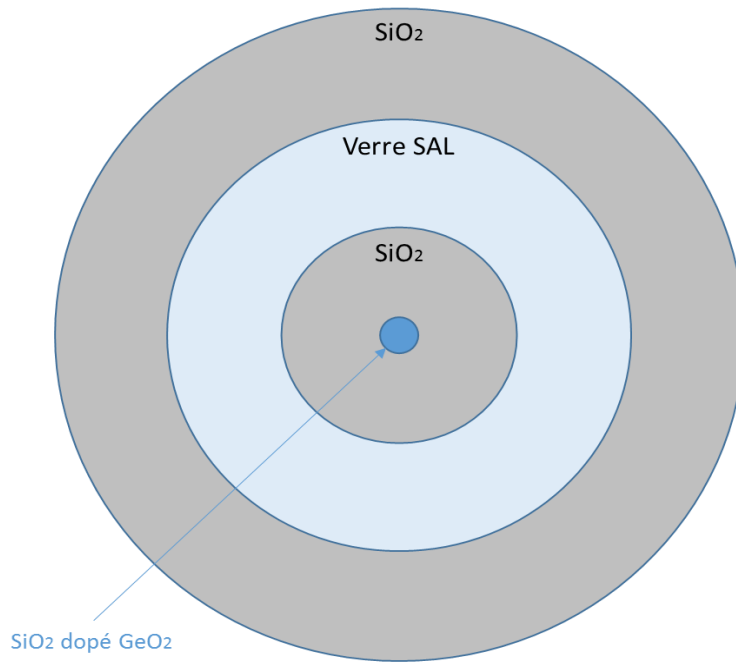


Figure 45 : Représentation schématique d'une fibre optique composée d'une zone de contrainte en verre SAL disposée autour du cœur de la fibre.

Plusieurs fibres ont été fabriquées avec une épaisseur différente de la ZC (un anneau fin, moyen, ou épais) afin d'étudier l'impact de l'épaisseur de la ZC sur la diffusion de l'hydrogène et les conditions de propagation. Les photographies des sections transverses sont présentées sur la Figure 46.

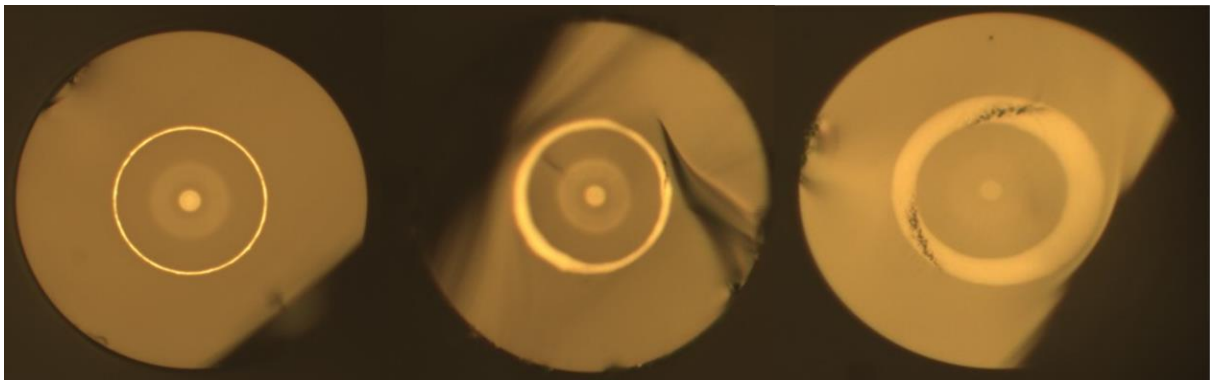


Figure 46 : Photographies au microscope optique des sections transverses des fibres optiques composées d'un anneau de SAL autour d'un cœur standard (dopé au germanium).

La première fibre, celle avec un anneau fin est composée d'un cœur de 9  $\mu\text{m}$  de diamètre, d'un anneau de SAL d'épaisseur d'environ 1  $\mu\text{m}$ , situé à environ 26  $\mu\text{m}$  du cœur. Les caractéristiques de cette fibre et des deux autres sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Caractéristiques des fibres avec un anneau de SAL

Fibre	Anneau fin	Anneau moyen	Anneau épais
<b>Épaisseur de la zone de contrainte</b>	1 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$	9 $\mu\text{m}$
<b>Diamètre cœur / fibre</b>	9 / 120 $\mu\text{m}$	6.6 / 110 $\mu\text{m}$	7 / 120 $\mu\text{m}$

Nous avons mesuré les indices de réfraction de ces fibres avec l'appareil de mesure IFA100 d'INTERFIBER ANALYSIS [119][120]. Cet appareil repose sur un interféromètre de Mach-Zehnder. La lumière incidente d'une source halogène, filtrée à la longueur d'onde 633 nm, est séparée en une voie de référence en espace libre et en une deuxième voie où la fibre à mesurer sera positionnée perpendiculairement (au chemin optique) dans une huile de référence d'indice de réfraction connu (Figure 47). La cartographie d'interférence entre ces deux voies est mesurée avec une caméra CCD. La mesure de l'indice de réfraction est obtenue en mesurant la cartographie d'interférence pour différents angles de rotation (pas de 5°) de la fibre et par reconstruction en 2D de l'image de ces mesures.

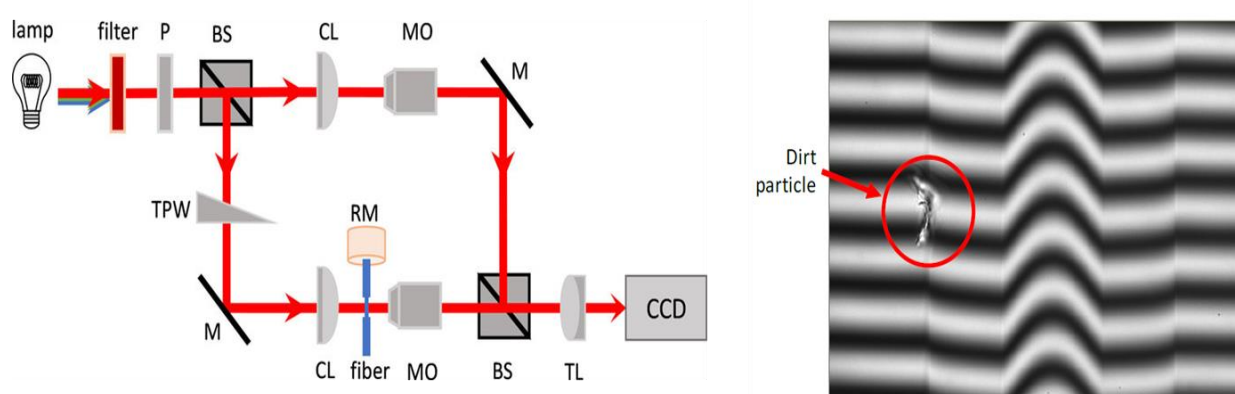


Figure 47 : Représentation schématique du système optique de l'IFA100, et image d'une cartographie d'interférence induite par une fibre optique standard.

Nous avons mesuré l'indice de réfraction de ces fibres en appliquant une rotation de 360° par pas de 5° (par rapport à l'axe horizontal de la fibre). Plusieurs tests ont été effectués pour chaque fibre dans le but d'assurer une bonne reproductibilité des mesures.

La cartographie 2D et le profil 1D de l'indice de réfraction de la fibre avec un anneau fin, présentés sur la Figure 48 (a) et 51 (b), montrent une différence d'indice de réfraction d'environ  $+14 \times 10^{-3}$  entre la gaine de silice pure et l'anneau. Cette différence d'indice est d'environ  $+50 \times 10^{-3}$  pour la fibre avec un anneau épais (Figure 48 (c) et 51 (d)). Ces fibres sont

issues de la même préforme, cependant l'indice de réfraction de l'anneau épais est plus important que celui de l'anneau fin. Cette différence est induite par la diffusion de la silice vers le verre SAL lors de la fabrication de la fibre (étape de fibrage), via le procédé « Poudre » MPIT. Ce procédé permet la fabrication de fibre optique multi-matériaux, comme ces fibres composées de verre SAL. Néanmoins, les contraintes de fabrications peuvent engendrer un cœur pas parfaitement annulaire avec une légère variation de la composition finale du verre de l'anneau, comme cela est observable pour la fibre avec un anneau épais.

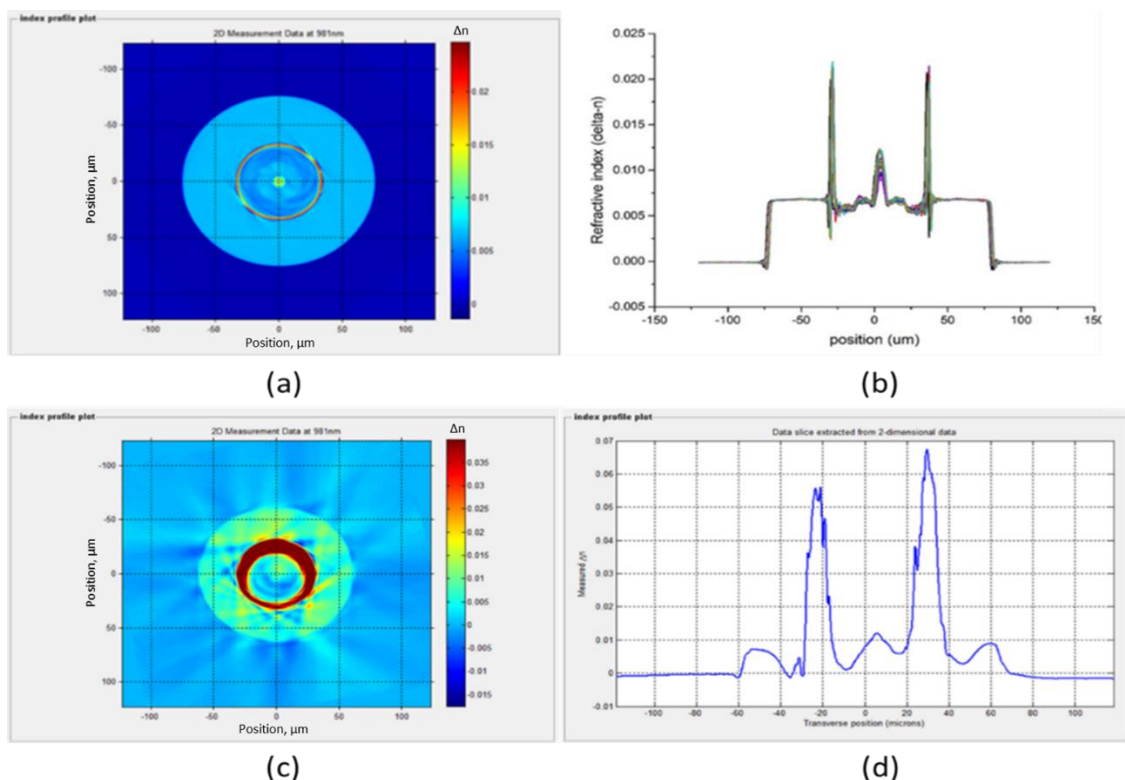


Figure 48 : (a-c) Cartographie 2D de l'indice de réfraction de la fibre avec un anneau fin de SAL, un anneau épais de SAL, et profil d'indice (coupe selon l'axe X, y = 0) de la fibre avec un anneau fin (b) et de celle avec un anneau épais (d).

### III.3.2 Hydrogénation des fibres avec une zone de contrainte circulaire autour du cœur

Les fibres avec anneau de SAL engendrent des contraintes de manière isotrope sur le cœur de la fibre. Il n'est donc pas possible de les insérer dans une structure de miroir en boucle pour mesurer l'effet de l'hydrogénation. Afin de tester ces fibres, nous avons besoin d'un appareil non polarisé. La diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique induit un changement d'indice de réfraction du verre. L'appareil de mesure Neubrescope de Neubrex

permet de quantifier cet impact par une mesure du décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  dans la fibre hydrogénée par rapport à une mesure de référence de la fibre vierge avant hydrogénation.

Nous avons mis ces fibres sous hydrogénation en mesurant le décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  dans le cœur en fonction de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres (Figure 49).

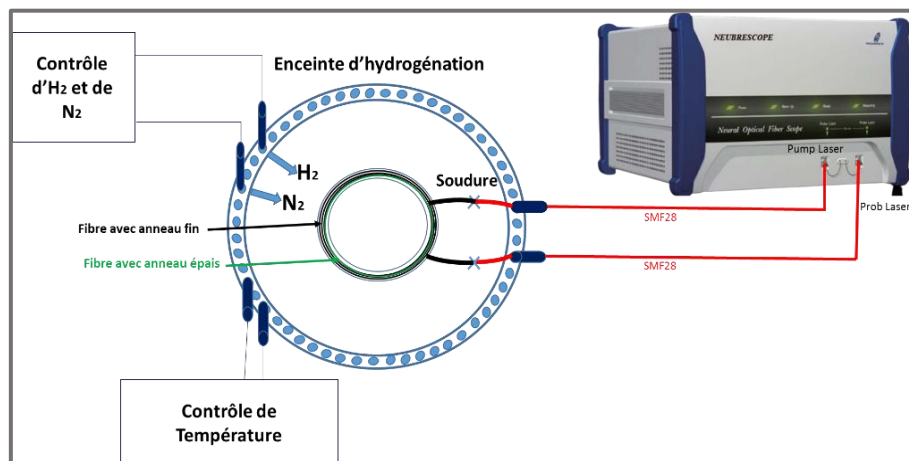


Figure 49 : Représentation schématique du banc d'hydrogénation et de mesure de la fréquence de rétrodiffusion Brillouin/Rayleigh des fibres avec anneaux avec le Neubrescope.

L'appareil effectue une mesure du décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  de référence avant le début de l'hydrogénation, puis des mesures chaque 45 min au cours de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres pendant une durée de 260 heures. L'appareil effectue ensuite une corrélation croisée entre ces mesures et la mesure de référence. L'hydrogénation de ces fibres a été mise en place suivant le protocole d'hydrogénation présenté dans la Figure 50 à température et pression contrôlés de 70 °C et 70 bar, respectivement, pendant 260 heures pour permettre la diffusion totale de l'hydrogène dans les différentes fibres avec différentes épaisseurs.

Nous avons inséré trois fibres soudées entre elles dans l'enceinte d'hydrogénation, une fibre avec un anneau fin de longueur 5 m, une fibre avec un anneau épais de longueur 3 m et une fibre optique standard SMF28 (L = 5 m) afin de pouvoir comparer les mesures.



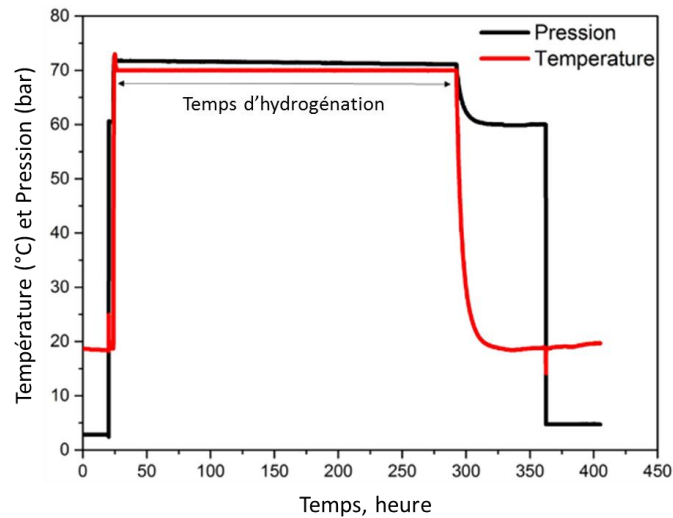


Figure 50 : Protocole expérimental d'hydrogénation des fibres avec un anneau de contraintes, et de la fibre SMF28.

Le décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  mesurée en fonction du temps d'hydrogénation, pour ces différentes fibres est présentée sur la Figure 51. Les mesures effectuées avec la fibre SMF28, montrent une décroissance de  $\Delta\nu_R$  jusqu'à un plateau (Figure 51 (a)). Pour la fibre avec un anneau fin, Le décalage spectral est similaire à celle de la fibre SMF28. Cependant, le plateau correspondant à la saturation de la diffusion d'hydrogène est atteint à 65 heures, contre 45 heures pour la fibre SMF28. Cette différence de dynamique est confirmée avec la fibre composée d'un anneau épais pour laquelle  $\Delta\nu_R$  décroît lentement pendant toute la période d'hydrogénation (Figure 51 (b)).

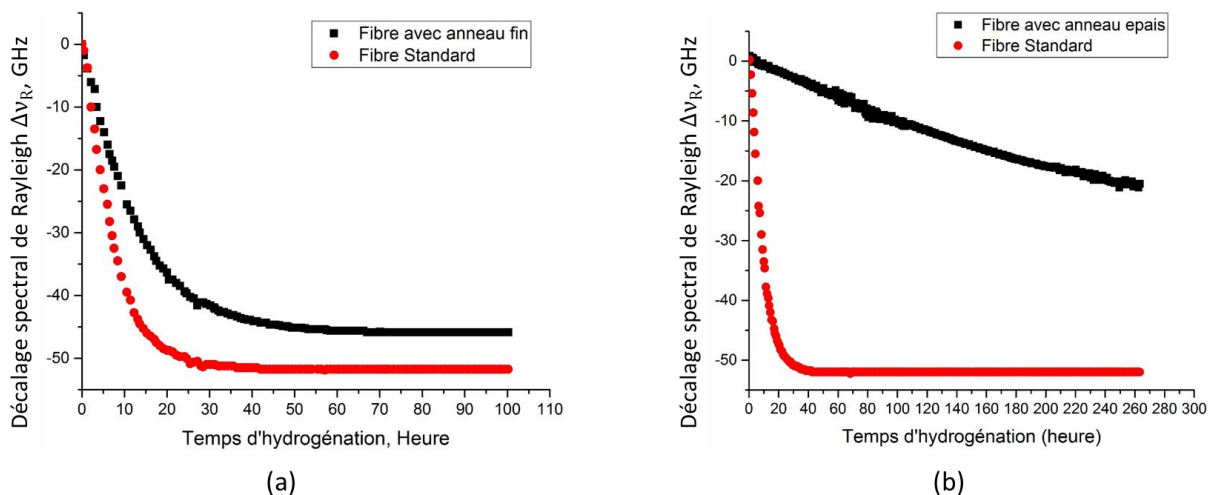


Figure 51 : Évolution du décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  en fonction du temps d'hydrogénation, d'une fibre standard et d'une fibre spéciale avec anneau fin (a), d'une fibre standard et d'une fibre spéciale avec anneau épais (b).



Ces résultats font apparaître un fort ralentissement de la diffusion de l'hydrogène dans l'anneau de SAL. L'anneau de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur engendre un ralentissement de 20 h, alors que pour l'anneau de 9  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, un décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  de -20 GHz est atteinte à 260 h contre 6 h pour la fibre SMF28.

Ces résultats démontrent que l'ajout d'une ZC circulaire en SAL ralentit la détection de la diffusion de l'hydrogène dans le cœur de la fibre sans réaction chimique, et que cet effet est accentué avec l'épaisseur de la ZC circulaire. La composition de ce verre SAL n'est donc pas à l'origine de la détection plus rapide de la diffusion de l'hydrogène dans la fibre optique Panda SAL, ce qui invalide l'hypothèse 1.

Il est important de souligner que l'indice de réfraction de l'anneau fin étant inférieur à celui de l'anneau épais, la concentration en silice dans l'anneau fin est plus importante que dans l'anneau épais. Ainsi, il n'est pas possible de comparer rigoureusement ces résultats en fonction de l'épaisseur de l'anneau, pour par exemple en déduire le facteur de diffusion de l'hydrogène dans le verre SAL.

### **III.3.3 Calcul du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le verre SAL de l'anneau fin.**

Les résultats d'hydrogénation de la fibre avec un anneau fin de SAL permettent de calculer par retro-simulation le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans cet anneau composé de SAL et de silice. Pour cela, nous avons calculé la variation de la concentration d'hydrogène dans le cœur de la fibre en introduisant différentes valeurs du coefficient de diffusion dans l'anneau (Figure 52). Le modèle de simulation réalisé avec COMSOL Multiphysics comprend la topologie de la fibre avec un anneau fin, inséré dans une enceinte d'hydrogénation représentée par un large carré de 1 cm de côté (afin d'éviter des effets de bords) remplie à 100% d'hydrogène à la température de 70 °C et la pression de 70 bar (mêmes conditions que l'expérience).

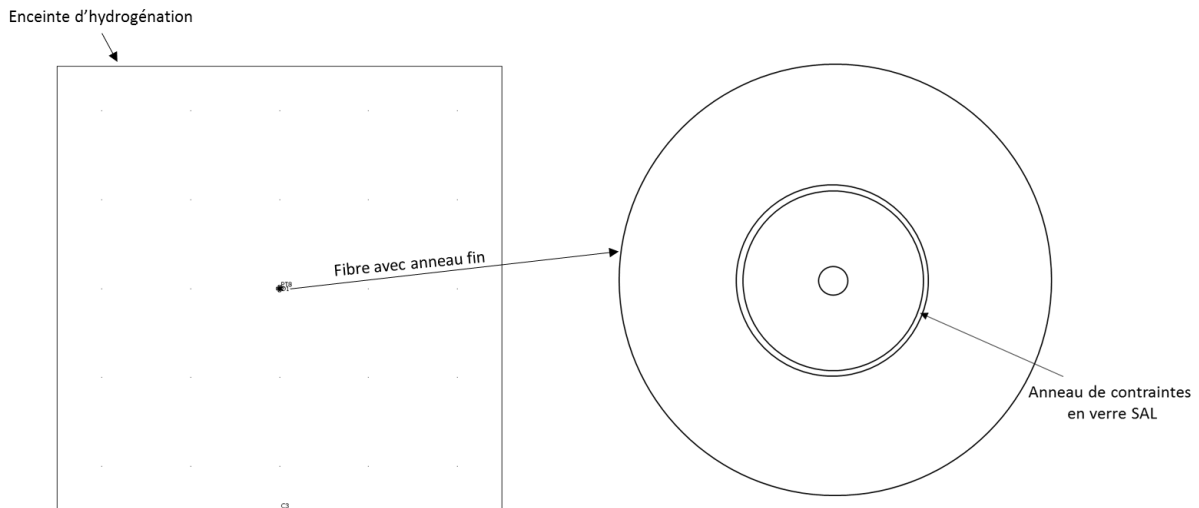


Figure 52 : Schéma de simulation de la diffusion de l'hydrogène dans le cœur de la fibre avec anneau fin en matériau SAL.

Nous avons présenté dans le chapitre 2, les équations permettant de simuler la variation de la concentration d'hydrogène dans une fibre optique (équation 33). À une température de 70 °C, le coefficient de diffusion de la molécule hydrogène dans la silice pure est égale à  $7.23 \times 10^{-10} m^2 / s$ .

La variation temporelle de la concentration d'hydrogène dans le cœur est tracée sur la Figure 53 pour différentes valeurs du coefficient de diffusion dans l'anneau SAL fin ( $0.2 \times 10^{-14}$ ,  $0.3 \times 10^{-14}$ ,  $0.4 \times 10^{-14}$  et  $1 \times 10^{-14}$ ).

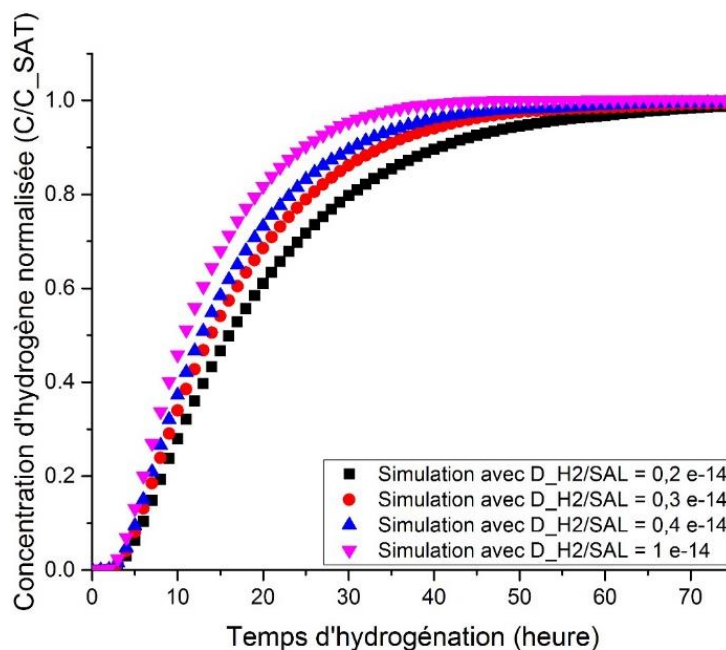


Figure 53 : Simulation de l'évolution temporelle de la concentration d'hydrogène dans le cœur de la fibre avec anneau fin pour différentes valeurs du coefficient de diffusion ( $D_{H_2/SAL}$ ) de l'hydrogène dans l'anneau.

Le décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  mesurée en fonction du temps d'hydrogénation est tracée sur la Figure 54 avec la courbe de simulation. Les deux courbes se superposent parfaitement pour une valeur du coefficient de diffusion dans l'anneau fin de  $0.4 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . Cette valeur est très inférieure, de 5 ordres de grandeurs, par rapport à celle du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la silice pure ( $7.23 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Ce résultat est cohérent avec les résultats expérimentaux qui illustrent un très fort ralentissement de la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans les fibres avec anneaux composé de SAL (par rapport à une fibre standard SMF28).

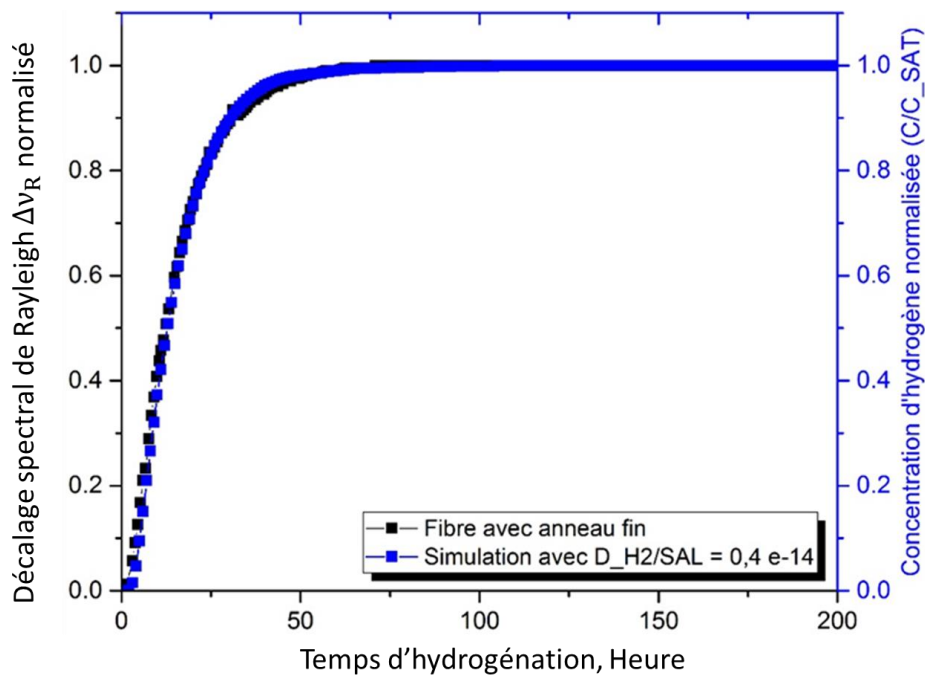


Figure 54 : Variation normalisée du décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  lors de l'hydrogénation de la fibre avec un anneau fin (courbe noire), et simulation de la concentration normalisée de l'hydrogène au centre du cœur (courbe bleu).

Il est important de souligner que cette valeur du coefficient de diffusion dans l'anneau fin ne correspond pas au coefficient de diffusion de l'hydrogène dans un verre de SAL dans la mesure où l'anneau n'est pas composé uniquement de SAL. Comme nous l'avons mentionné dans la section III.3.1, la composition de l'anneau fin a été largement enrichie en silice lors de la fabrication de la fibre optique. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le verre SAL devrait donc être inférieure à cette valeur.

Ces résultats démontrent un très fort ralentissement de la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans le matériau SAL, ce qui permet de conclure que la différence de dynamique de mesure de la diffusion de l'hydrogène entre la fibre Panda-SAL et la fibre SMF28, n'est pas

engendrée par une diffusion plus rapide de l'hydrogène dans l'axe des zones de contraintes, axe lent, de la fibre Panda SAL.

### III.3.4 Simulation de la diffusion d'hydrogène dans une fibre panda SAL

L'étude précédente nous permet de simuler la diffusion de l'hydrogène dans la section transverse de la fibre Panda SAL, en appliquant la valeur du coefficient de diffusion dans les ZCs de  $0.4 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . Bien que cette valeur ne soit pas rigoureusement celle correspondant à la composition du verre SAL dans les zones de contraintes, cela nous permet d'avoir une évolution assez correcte de la différence de la cinétique de diffusion selon l'axe des ZCs et l'axe hors ZCs. Les résultats de simulations sont présentés dans les Figures 55, 56 et 57 du début de l'hydrogénation jusqu'à atteindre la saturation dans le cœur à 36 heures. L'axe des couleurs est identique sur toutes les figures.

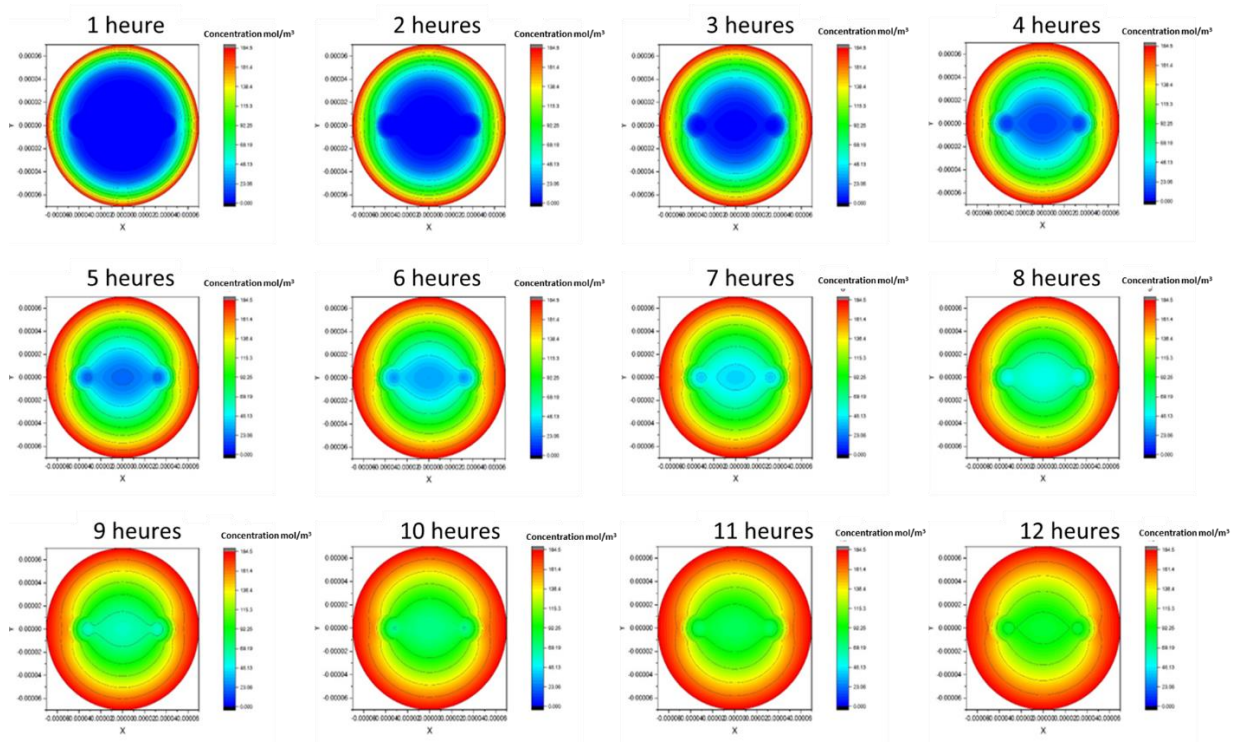


Figure 55 : Évolution de la concentration de l'hydrogène dans la fibre optique de type Panda SAL de 1 heure jusqu'à 12 heures d'hydrogénation.

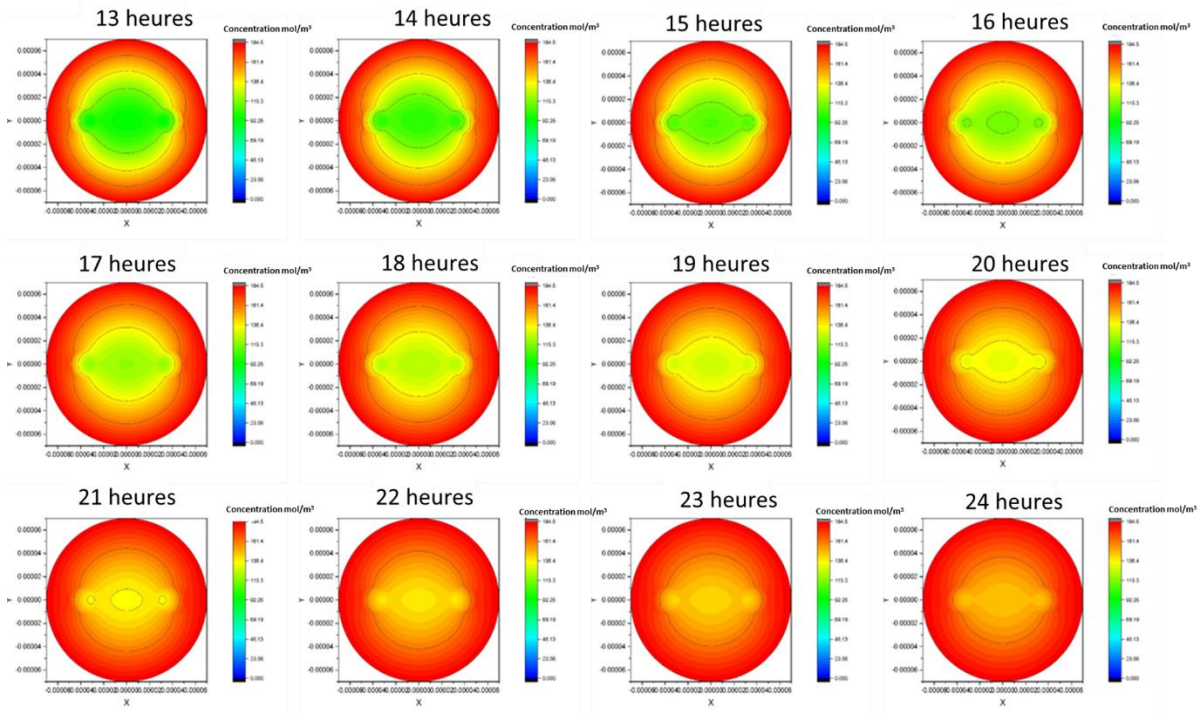


Figure 56 : Évolution de la concentration de l'hydrogène dans la fibre optique de type Panda SAL de 13 heures jusqu'à 24 heures d'hydrogénation.

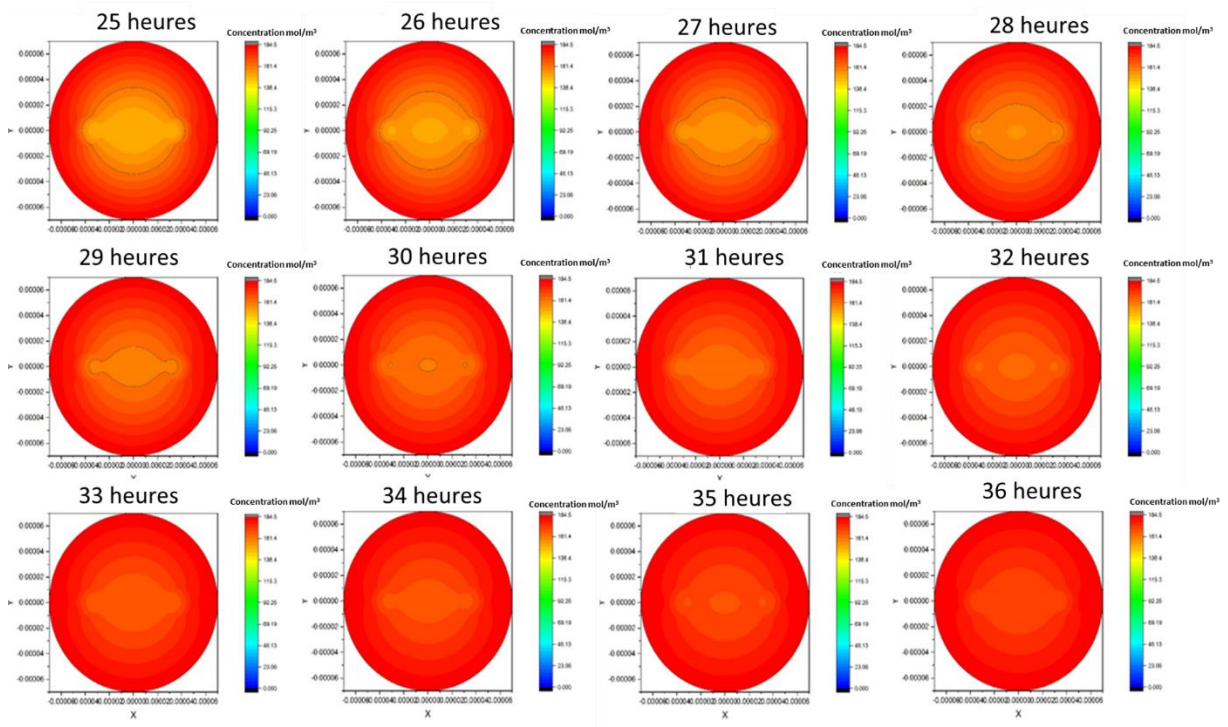


Figure 57 : Évolution de la concentration de l'hydrogène dans la fibre optique de type Panda SAL de 25 heures jusqu'à 36 heures d'hydrogénation.



Ces résultats font clairement apparaître l'influence des ZCs en SAL sur la diffusion de l'hydrogène dans la section transverse de la fibre. La diffusion selon l'axe lent est ralentie par les ZCs en SAL. La présence de ces ZCs engendre donc une différence de cinétique de diffusions selon les deux axes de polarisation.

Dans la Figure 58(a), nous présentons une simulation de l'évolution de la concentration d'hydrogène dans deux points de même rayon  $r = 26 \mu\text{m}$  selon les deux axes de la fibre Panda. Les résultats montrent une accélération de la cinétique de diffusion dans l'axe rapide par rapport à l'axe lent de la fibre Panda.

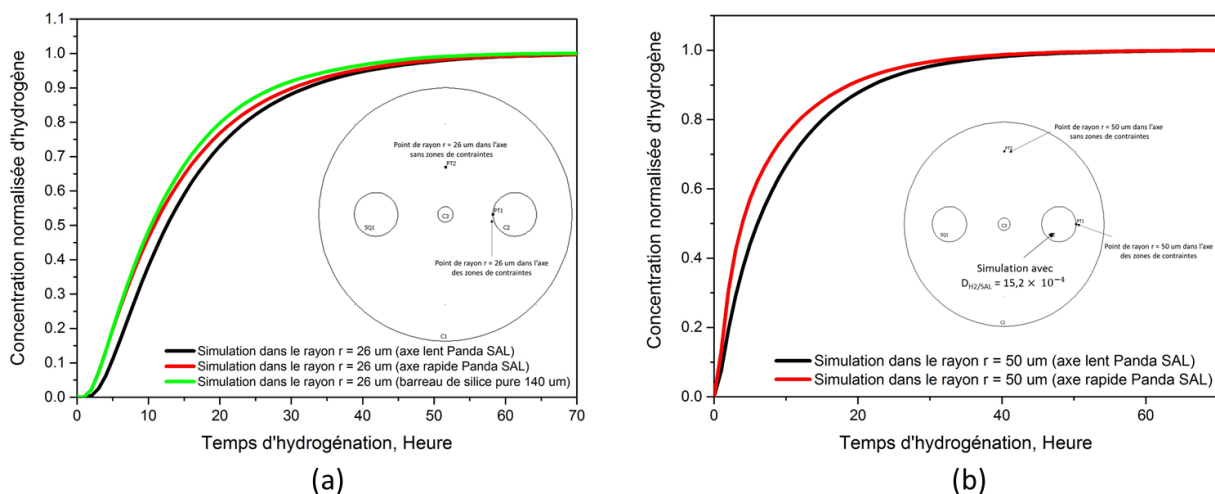


Figure 58 : (a) Simulation de l'évolution de la diffusion à deux points de même rayon  $r = 26 \mu\text{m}$  selon les deux axes de la fibre Panda SAL en comparaison avec le même point dans un barreau de silice pure, et (b) simulation de l'évolution de la diffusion à deux points de même rayon  $r = 50 \mu\text{m}$  selon les deux axes de la fibre Panda SAL pour un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le SAL  $D_{\text{H}_2/\text{SAL}} = 15.2 \times 10^{-4}$  (38 fois plus grand que la valeur prise dans la Figure 58(a))

De plus, pour la fibre Panda SAL, les indices de réfraction des différents matériaux constituant la fibre ont été mesurés expérimentalement pendant la thèse de Maryna Kudinova (EXFO NR-9200 à 667.94 nm [121]). L'indice de réfraction des ZCs à base de verre SAL est de 1.4914 contre 1.4579 pour l'anneau fin, ce qui correspond à une variation de  $33.5 \times 10^{-3}$ . Cette différence de composition du verre SAL entre l'anneau fin et les ZCs devrait accroître la différence de cinétique entre les deux axes.

La différence d'indice de réfraction du verre SAL des ZCs est environ 38 fois supérieur à celui de l'anneau fin, par rapport à l'indice de la silice. Nous avons appliqué ce rapport pour essayer d'approximer la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le SAL des ZCs. L'évolution de la diffusion au rayon de  $50 \mu\text{m}$  est présentée selon les deux axes sur la figure

58 (b). Il est intéressant de remarquer qu'une diffusion de 80% est obtenue à 9 h selon l'axe hors ZCs et à 12 h selon l'axe des ZCs.

Ces résultats nous amènent à étudier dans la troisième partie de ce chapitre, l'effet de la diffusion de l'hydrogène sur les deux axes de polarisation d'une fibre Panda SAL en inscrivant un réseau de Bragg dans son cœur.

### III.4 Mesure de la variation de l'indice effectif du mode fondamental selon les deux axes d'une fibre panda SAL pendant l'hydrogénation

#### III.4.1 Hydrogénation d'une fibre Panda SAL avec réseau de Bragg

L'inscription d'un réseau de Bragg dans le cœur d'une fibre à maintien de polarisation se traduit par la formation de deux pics de résonances, correspondant à l'indice effectif du mode fondamental sur chaque axe (lent, rapide). Il en résulte deux longueurs d'onde de Bragg, selon les relations suivantes [122] :

$$\lambda_{Bragg,lent} = 2 \Lambda n_{eff}^{lent} \quad (43)$$

$$\lambda_{Bragg,rapide} = 2 \Lambda n_{eff}^{rapide} \quad (44)$$

avec  $\Lambda$  la période du réseau de Bragg,  $n_{eff}^{lent}$  et  $n_{eff}^{rapide}$  l'indice effectif du mode fondamental selon respectivement l'axe lent et l'axe rapide.

Afin de mesurer la variation de l'indice effectif des deux axes du mode fondamental d'une fibre Panda SAL pendant l'hydrogénation, nous avons inscrit un réseau de Bragg dans le cœur de cette fibre à l'aide d'un masque de phase. Le spectre de réflexion de cette fibre, présenté sur la Figure 59, est caractérisé par deux longueurs d'onde de Bragg à 1548.90 nm et 1549.25 nm correspondant respectivement à l'axe rapide et l'axe lent.

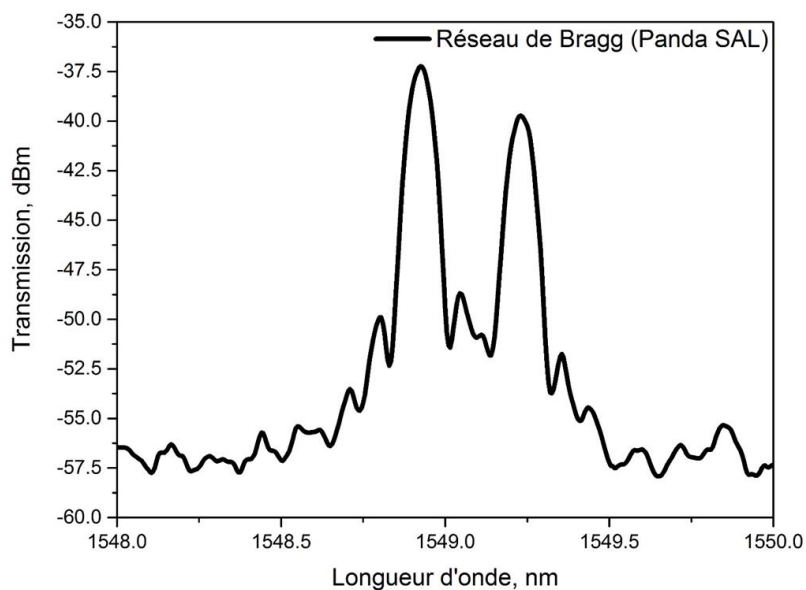


Figure 59 : Spectre de réflexion d'une fibre Panda SAL dans laquelle un réseau de Bragg a été inscrit dans le cœur.

L'hydrogénation de cette fibre a été réalisée à l'aide du banc d'hydrogénation associé à un interrogateur de longueur d'onde de Bragg qui permet de tracer le spectre de réflexion à intervalle régulier (toutes les 2 minutes) pour suivre l'évolution des longueurs d'onde de Bragg. L'hydrogénation a été réalisée à une température de 70 °C et une pression de 70 bar pendant environ 150 heures pour permettre la saturation de la fibre en hydrogène.

Le protocole d'hydrogénation ainsi que l'évolution des deux longueurs d'ondes de Bragg en fonction du temps d'hydrogénation sont présentés sur la Figure 60. La fibre optique avec le réseau de Bragg a été insérée dans l'autoclave d'hydrogénation remplie dans un premier temps pendant quelques heures avec de l'azote (30 bar à 18 °C) pour vérifier son étanchéité. L'azote est ensuite évacué et remplacé par de l'hydrogène à une pression de 60 bar à la même température de 18 °C pendant quelques minutes. Pour accélérer la diffusion de l'hydrogène dans la fibre optique, la température de l'enceinte est augmentée jusqu'à 70 °C (ce qui engendre une pression à 70 bar).



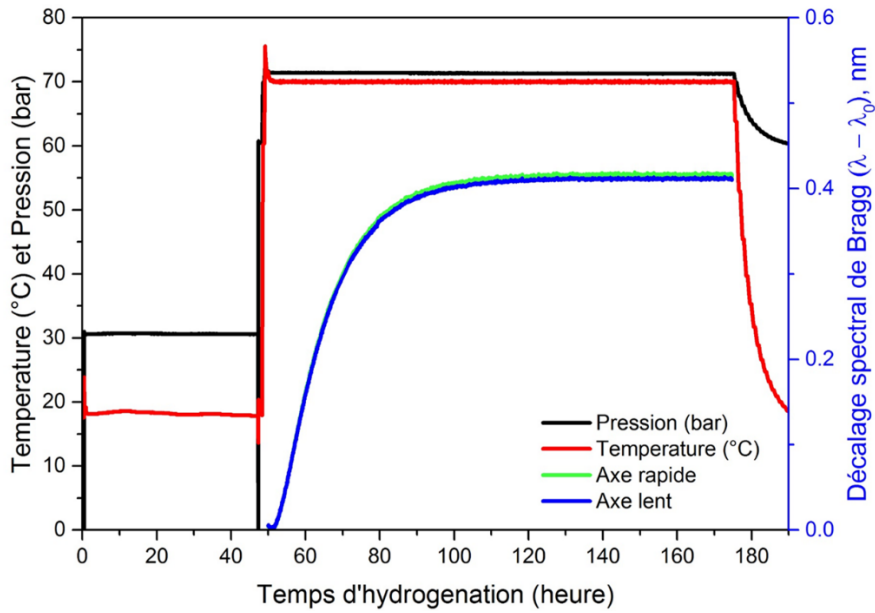


Figure 60 : En rouge et noir : Protocole expérimental d'hydrogénation de la fibre Panda SAL avec un réseau de Bragg inscrit dans le cœur. Courbe bleu et vert : évolution du décalage spectral de la longueur d'onde de Bragg référencié par rapport à  $\lambda_0$  des axes lent et rapide de la fibre Panda SAL en fonction du temps d'hydrogénation.

Les deux longueurs d'onde de Bragg croissent jusqu'à atteindre un plateau correspondant à un décalage d'environ 0.4 nm. Cette évolution est similaire à celle d'un réseau de Bragg inscrit dans une fibre SMF (Figure 61), avec un décalage un peu plus important dans le cas de la fibre SMF (décalage de 0.45 nm).

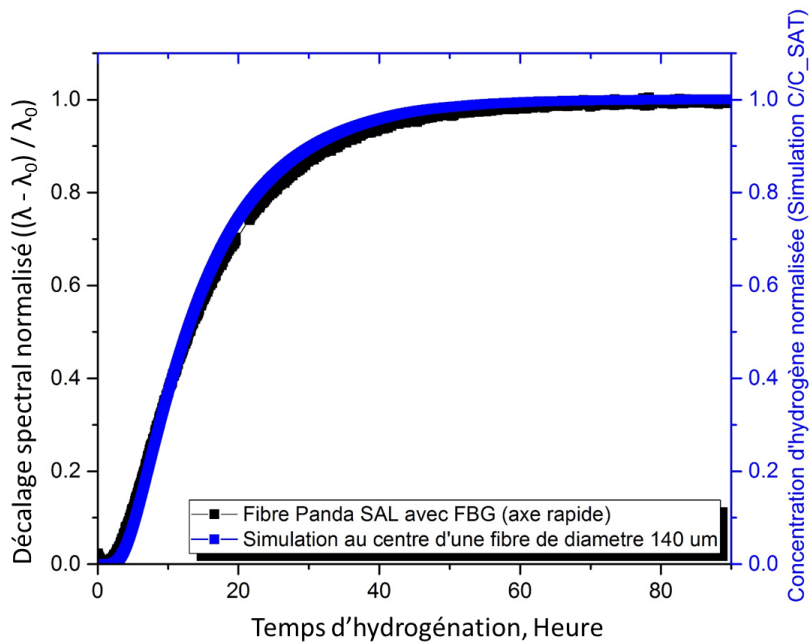


Figure 61 : Comparaison de l'évolution normalisée  $((\lambda - \lambda_0) / \lambda_0)$  du décalage spectral de la longueur d'onde de Bragg, avec la simulation dans le cœur d'un barreau de silice de diamètre 140  $\mu\text{m}$ .

La biréfringence dans la fibre Panda SAL correspond à la différence des indices effectifs des deux axes, soit la relation suivante :

$$B = n_{eff}^{lent} - n_{eff}^{rapide} = \frac{1}{2\Lambda} (\lambda_{Bragg}^{lent} - \lambda_{Bragg}^{rapide}) \quad (45)$$

Nous avons tracé sur la Figure 62, l'évolution de la différence  $\Delta\lambda_{Bragg} = (\lambda_{Bragg}^{lent} - \lambda_{Bragg}^{rapide})$  entre les deux longueurs d'ondes de Bragg en fonction du temps de diffusion de l'hydrogène dans la fibre optique. Lors de la première étape du protocole d'hydrogénation avec de l'azote dans l'enceinte, la séparation est constante car ce dernier ne diffuse pas à l'intérieur de la fibre. Pendant la phase d'hydrogénation, la différence  $\Delta\lambda_{Bragg}$  diminue (Figure 62) alors que l'évolution de chaque longueur d'onde séparément augmente avec le temps (Figure 60), traduisant un effet plus important de l'hydrogène sur l'axe rapide que sur l'axe lent. Ce résultat est en bon accord avec la simulation (Figure 58).

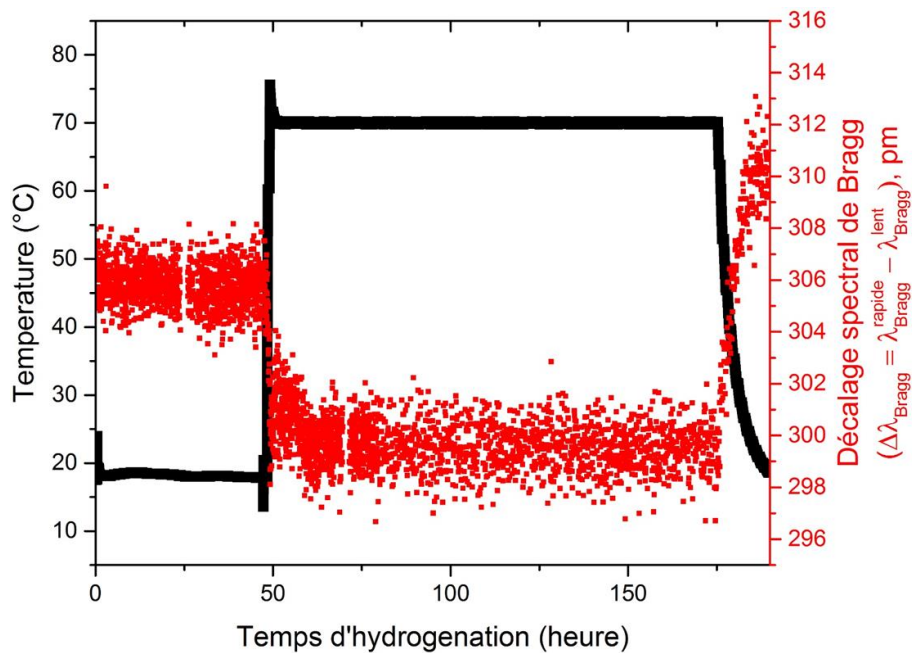


Figure 62 : Évolution de la température dans l'autoclave (courbe noire) et de la différence entre les deux longueurs d'onde de Bragg des deux axes de polarisations de la fibre Panda SAL (courbe rouge). La phase d'hydrogénation est comprise entre 50 h et 175 h.

L'étude de l'effet de l'hydrogène sur les deux axes de polarisation d'une fibre à maintien de polarisation Panda SAL avec réseau de Bragg inscrit dans le cœur a montré un effet plus important de l'hydrogène sur l'axe rapide de la fibre que sur l'axe lent avec les zones de contraintes (résultat en bon accord avec les simulations), cela peut être traduit par un effet des champs de contraintes sur la cinétique de diffusion de l'hydrogène selon l'axe rapide.

Cependant, la cinétique de diffusion selon l'axe rapide ne varie pas plus rapidement que dans le cas d'un barreau de silice pure (Figure 58 (a)) ce qui **invalide la deuxième hypothèse** sur l'augmentation du coefficient de diffusion de l'hydrogène de la silice dans l'axe rapide par l'effet des champs de contraintes.

Une étude plus détaillée de l'effet des champs de contraintes a été ensuite mise en place avec l'hydrogénation de deux fibres PM avec des zones de contraintes de topologies différentes (Fibre Panda et fibre Bow Tie) composées de même matériau (silice dopée Bore), résultats en des champs de contraintes différents.

### **III.5 Études de deux fibres à maintien de polarisation commerciales**

#### **III.5.1 Présentation de la fibre Panda commercialisée par Thorlabs**

La première fibre étudiée est une fibre à maintien de polarisation commercialisée par Thorlabs (Réf : PM1550-XP). Elle est composée d'un diamètre de cœur de  $8.5 \mu\text{m}$ , un diamètre extérieur de  $2b = 125 \mu\text{m}$  et de deux ZCs circulaires de diamètre  $d = 36 \mu\text{m}$  distancées de part et d'autre du cœur d'une distance  $r_1-a = 4.5 \mu\text{m}$  (Figure 63). Elle présente une propagation monomode à partir de  $1360 \text{ nm}$ , une ouverture numérique de  $0.125$  sur l'intervalle spectral  $1440 \text{ nm} - 1625 \text{ nm}$ , et une atténuation linéique  $<1.0 \text{ dB/km}$  à  $1550 \text{ nm}$ .

Les ZCs sont formées par l'insertion de barreaux de silice dopée avec du Bore dans la préforme de la fibre optique. La distribution de contraintes transverses est générée dans la fibre optique pendant le processus de refroidissement lors du fibrage, selon la différence de température de transition vitreuse et de coefficient de dilatation thermique des différents matériaux. Nous avons mesuré avec l'appareil IFA100 la cartographie d'indice de réfraction et la distribution de contraintes transverses de cette fibre Panda Thorlabs.

Nous avons mesuré une différence d'indice de réfraction entre la gaine et les ZCs d'environ  $-12.5 \times 10^{-3}$  et la différence cœur/gaine d'environ  $+5.5 \times 10^{-3}$  (Figure 63).

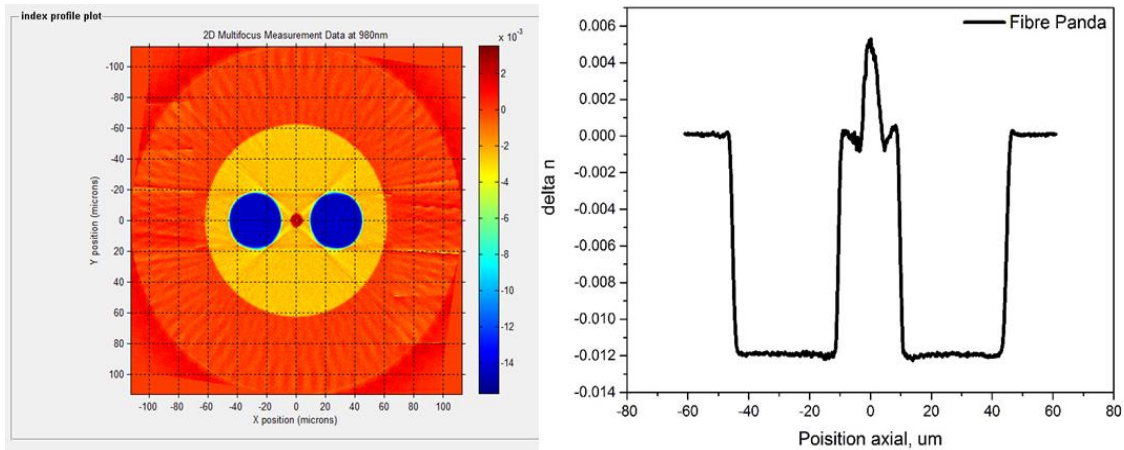


Figure 63 : Cartographie et profil d'indice de réfraction de la fibre PM Panda commerciale.

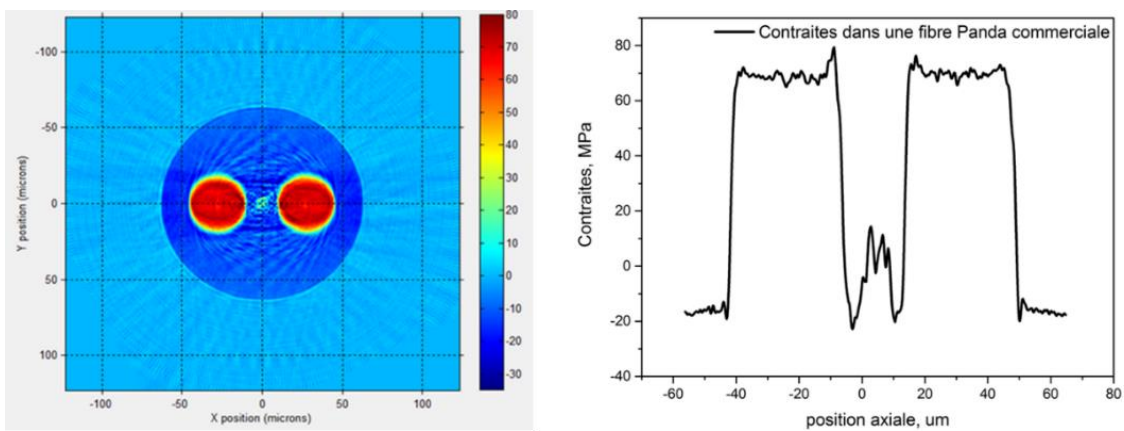


Figure 64 : Cartographie et profil des contraintes (en MPa) figées dans la section transverse d'une fibre PM Panda Thorlabs.

Les mesures présentées sur la Figure 64 permettent de mesurer une différence de contraintes d'environ +100 MPa entre les ZCs et la gaine de silice. Il faut noter que le cœur de la fibre Panda Thorlabs est en « dépression » (contraintes négatives) contrairement à la fibre Panda SAL où le cœur est en « compression ».

### III.5.2 Hydrogénation de la fibre Panda commercialisée par Thorlabs

Similairement à la fibre Panda SAL, nous avons mesuré la diffusion de l'hydrogène dans la fibre Panda Thorlabs en l'insérant dans l'autoclave et dans un interféromètre de miroir en boucle. Le spectre de transmission de l'interféromètre composée de 4 m de cette fibre est présenté sur la Figure 65. La mesure de l'intervalle spectral des creux d'interférence, nous permet de calculer la biréfringence moyenne de cette fibre, soit environ  $4.33 \times 10^{-4}$  autour de 1550 nm (Valeur donnée dans la littérature  $3.5 \times 10^{-4}$  [123]).

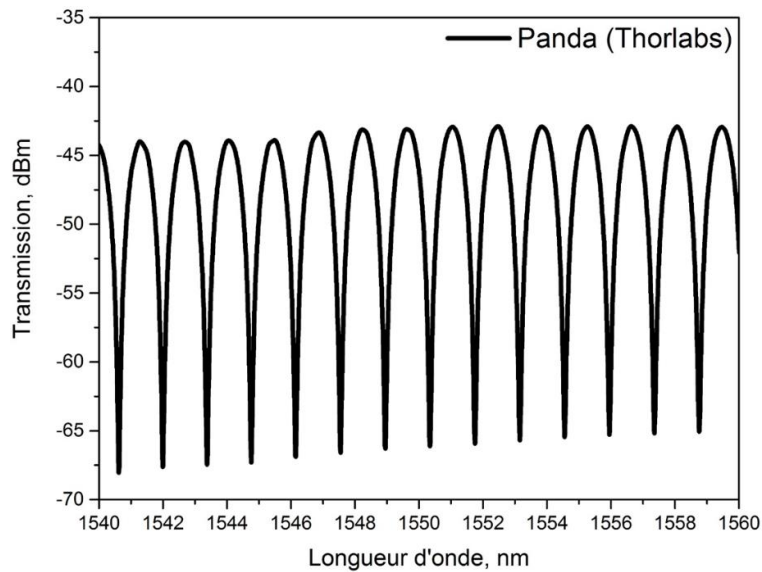


Figure 65 : Spectre de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé de la fibre Panda Thorlabs (L=4 m).

La fibre a été hydrogénée selon le protocole d'hydrogénation illustré dans la Figure 66. L'autoclave a été rempli dans un premier temps avec de l'azote à 60 bar et 15 °C (pendant 40 heures) pour vérifier son étanchéité. Une deuxième vérification a été mise en place avec les mêmes paramètres (pendant 17 heures). L'azote est ensuite évacué et remplacé par de l'hydrogène à une pression de 60 bar et à la même température de 15 °C (pendant quelques heures), puis à  $t = 90$  h, la température a été augmentée à 70 °C afin d'accélérer la diffusion de l'hydrogène dans la fibre. Cette phase d'hydrogénation a duré 120 h afin d'assurer la diffusion jusqu'à saturation de la fibre en hydrogène.

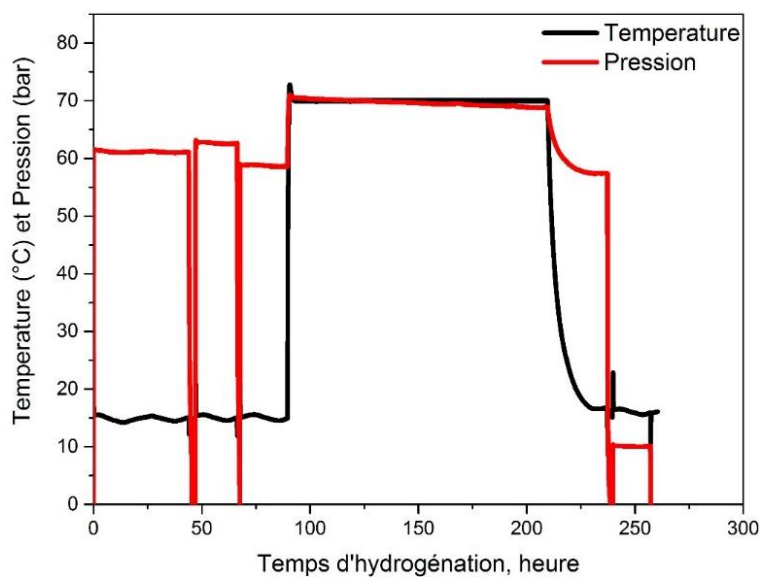


Figure 66 : Protocole expérimental d'hydrogénation de la fibre Panda commerciale.

L'évolution du spectre de transmission de l'interféromètre pendant la période d'hydrogénation est présentée sur la Figure 67 (a). Comme cela est également visible sur la Figure 67 (b), les creux d'interférence se décalent vers les petites longueurs d'onde avec le temps d'hydrogénation. Ce comportement opposé à celui observé avec la fibre Panda-SAL est certainement liée à la différence du champ de contraintes figée dans la fibre par les ZCs de silice dopée Bore. En effet, le cœur de la fibre Panda Thorlabs est sous dépression et celui de la fibre SAL est en compression.

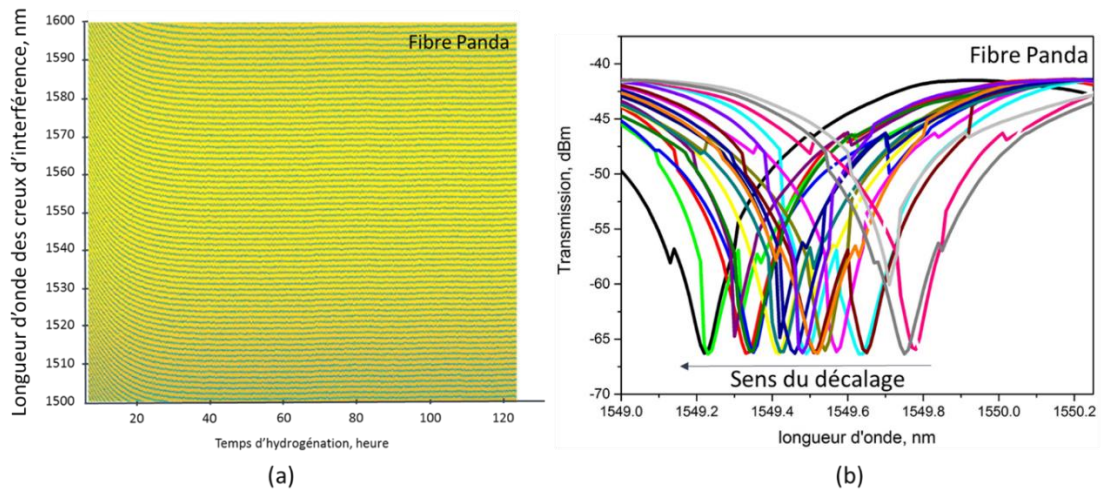


Figure 67 : (a) Évolution de la longueur d'onde des creux d'interférence du spectre de la fibre Panda Thorlabs, pendant la phase d'hydrogénation. (b) zoom sur un creux d'interférence.

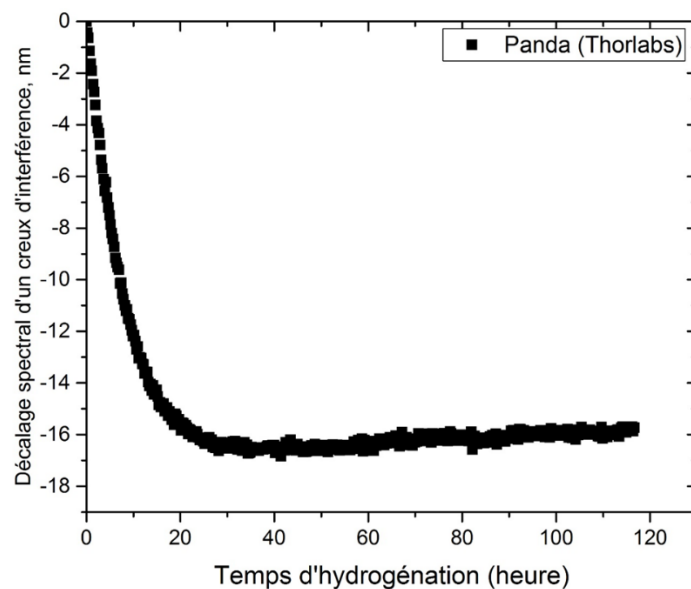


Figure 68 : Décalage spectral d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé de la fibre Panda commerciale, pendant la phase d'hydrogénation ( $t = 0$  h correspond à 90 h dans le protocole de la Figure 66).

L'évolution de la longueur d'onde d'un creux est présentée sur la Figure 68 ci-dessus. Bien qu'elle soit négative, cette évolution est similaire à celle de la fibre Panda SAL (Figure 40) avec une variation à saturation de 16.8 nm contre environ 11 nm pour la fibre Panda SAL.



L'évolution du creux d'interférence de la fibre Panda commerciale atteint 80% de sa valeur à saturation après environ 12 heures d'hydrogénation tout comme la fibre Panda SAL (80% de sa saturation après 8 heures).

Ce résultat montre que la cinétique de la variation des longueurs d'onde des creux d'interférence induit par la diffusion de l'hydrogène dans les fibres PM dépend peu du matériau qui compose les ZCs, mais des champs de contraintes créés par les ZCs résultant en un décalage vers les hautes longueurs d'ondes dans le cas de la fibre Panda SAL et vers les basses longueurs d'ondes pour la fibre Panda commerciale.

### III.5.3 Étude de l'évolution des contraintes transverses lors d'un traitement thermique de la fibre Panda commercialisée par Thorlabs

Dans le but d'étudier l'évolution des contraintes transverses dans la Panda Thorlabs, nous avons appliqué un traitement thermique à la fibre. À l'aide d'un four tubulaire CARBOLITE GERO EHA 12/450B, nous avons chauffé la fibre en appliquant une montée en température de 23 °C jusqu'à 1000 °C en 40 min, puis nous avons maintenu cette température pendant 5 heures avant d'arrêter le processus et laissé la fibre se refroidir à l'intérieur du four jusqu'à la température ambiante.

Nous avons ensuite mesuré la distribution des contraintes transverses de la fibre après le retour à température ambiante (Figure 69). Comme cela est montré sur la Figure 70, les contraintes dans les ZCs ont augmenté d'environ +40 MPa, par rapport à celles mesurées avant le traitement thermique.

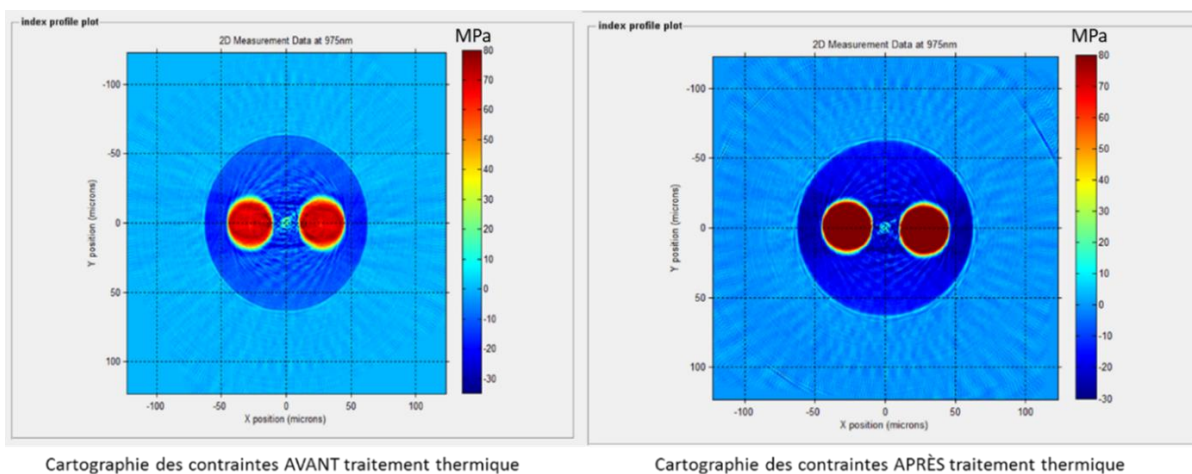


Figure 69 : Cartographie de la distribution des contraintes (en MPa) figées dans la section transverse de la fibre Panda commerciale avant et après traitement thermique à 1000 °C.

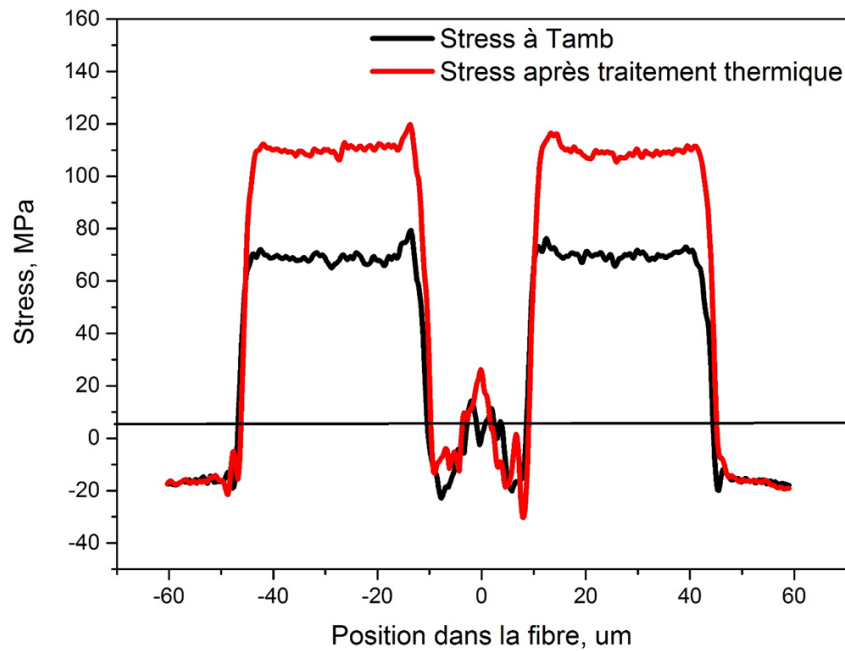


Figure 70 : Profil des contraintes figées dans la section transverse de la fibre Panda commerciale avant et après traitement thermique à 1000 °C.

Nous avons ensuite mesuré la biréfringence moyenne de la fibre (après le traitement thermique) à l'aide d'un interféromètre de miroir en boucle. Nous avons mesuré une biréfringence moyenne d'environ  $5.34 \times 10^{-4}$ , ce qui correspond à une augmentation d'environ  $+1.01 \times 10^{-4}$  par rapport à la valeur mesurée avant le traitement thermique (Figure 70). Ce résultat démontre qu'un traitement thermique engendre une augmentation des contraintes dans les ZCs, ce qui se traduit par une augmentation de la biréfringence de la fibre.

Contrairement à la diffusion de l'hydrogène, la dépendance thermique du spectre de miroir en boucle des fibres Panda Thorlabs et Panda SAL subit la même direction, c'est-à-dire, les deux spectres se déplacent vers les longueurs d'ondes croissantes [124], correspondant à une augmentation de la biréfringence. Nous pouvons en conclure que la diffusion de l'hydrogène n'engendre pas une augmentation des contraintes dans la fibre Panda (SAL ou Thorlabs).

La saturation de la fibre Panda commerciale en hydrogène induit une différence de biréfringence d'environ  $0.1 \times 10^{-4}$ , cette valeur correspond à une différence de contraintes entre l'axe lent et l'axe rapide de la fibre d'environ 2.7 MPa. Nous pouvons estimer l'incertitude de mesure de l'IFA en mesurant les fluctuations de la valeur du stress dans les zones de contraintes dans la Figure 70 à  $\pm 7$  MPa. Cette valeur est supérieure à celle induite par diffusion de l'hydrogène dans la fibre ce qui ne nous permet pas d'utiliser cet appareil pour mesurer la variation de contraintes lorsqu'une fibre est saturée en hydrogène.



### III.5.4 Présentation de la fibre Bow-Tie commercialisée par Thorlabs

Pour mieux comprendre l'effet des champs de contraintes, nous étudions une fibre optique à maintien de polarisation avec des ZCs dopées avec du Bore, comme la fibre Panda Thorlabs, mais avec une topologie des ZCs différente, sous la forme d'un nœud papillon (Figure 71). L'objectif est de comparer la dynamique de mesure de la diffusion de l'hydrogène entre la fibre Panda Thorlabs et cette fibre Bow-Tie.

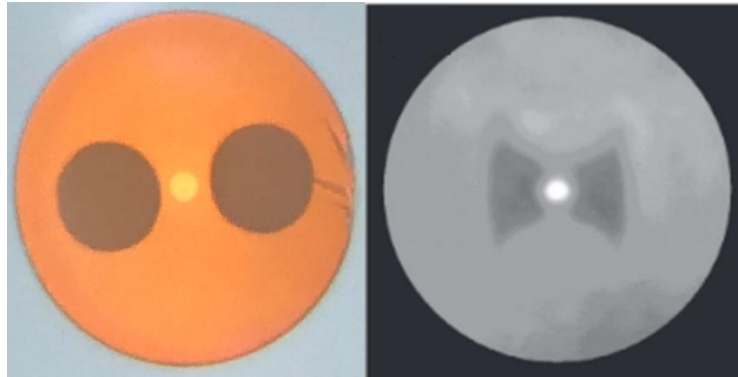


Figure 71 : Photographies au microscope optique de la section transverse d'une fibre optique à maintien de polarisation de type Panda, et de type Bow Tie, commercialisées par Thorlabs.

Le spectre de transmission de l'interféromètre composée de 4 m de la fibre Bow Tie est présenté sur la Figure 72. La mesure de l'intervalle spectral des creux d'interférence, nous permet de calculer la biréfringence moyenne de cette fibre, soit environ  $3.61 \times 10^{-4}$  autour de 1550 nm (Valeur donnée dans la littérature  $3.96 \times 10^{-4}$  [125]).

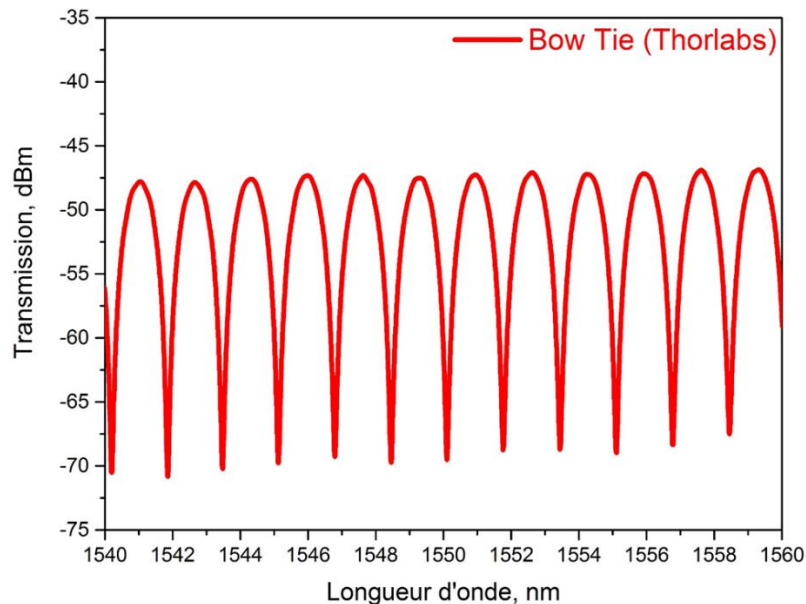


Figure 72 : Spectre de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé de la fibre Bow Tie Thorlabs (L=4 m).

Nous avons ensuite mesuré le profil d'indice de réfraction et de contraintes de cette fibre. Nous avons mesuré une différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine d'environ  $+5.5 \times 10^{-3}$  et une différence d'indice de réfraction entre la gaine et les ZCs d'environ  $-12.5 \times 10^{-3}$  (Figure 73). Ces valeurs sont similaires à celles de la fibre Panda Thorlabs, indiquant que les ZCs sont composées de silice dopée avec la même concentration de Bore.

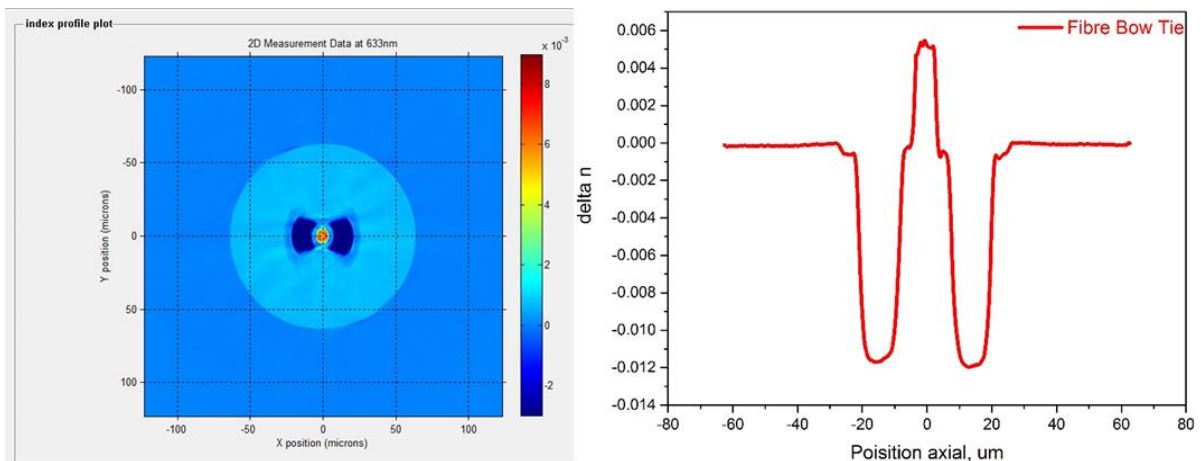


Figure 73 : Cartographie et profil d'indice de réfraction de la fibre PM Bow-Tie Thorlabs.

Les ZCs sous la forme Bow-Tie ont un niveau de contraintes similaire voir légèrement supérieur ( $\sim +80 - 100$  MP) à celui d'une fibre Panda Thorlabs (Figure 74). Le cœur est également en dépression (contraintes négatives). Néanmoins, de façon plus prononcée que pour les fibres Panda, la topologie Bow-Tie engendre d'importantes imperfections, incertitudes de mesures inhérentes à la méthode mesure par tomographie.

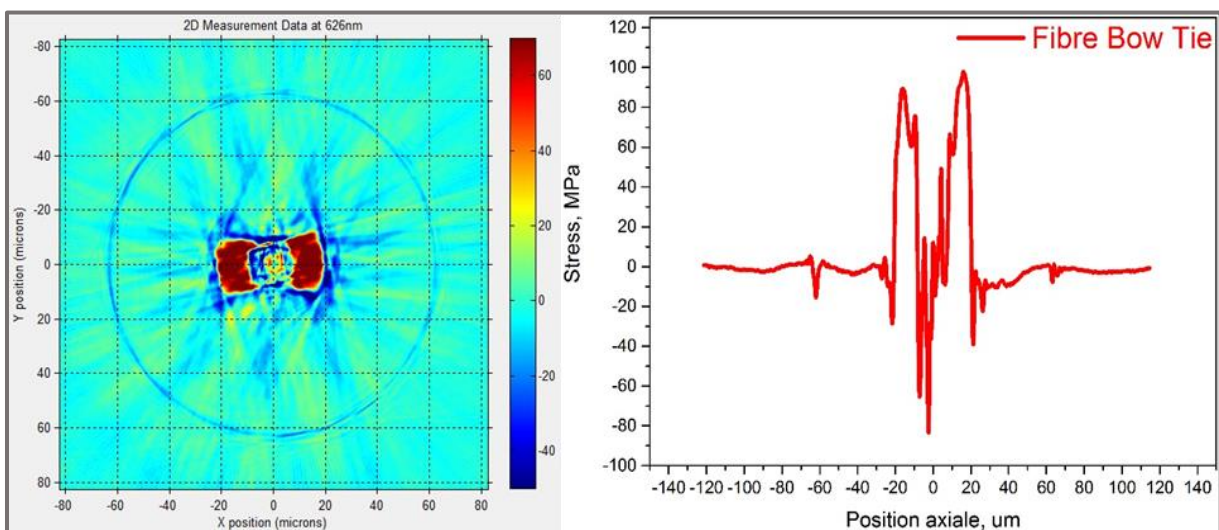


Figure 74 : Cartographie et profil de contraintes de la fibre PM Bow-Tie Thorlabs.

Les profils d'indice de réfraction et de contraintes de chaque fibre sont présentés respectivement sur la Figure 75, montrent le même ordre de grandeur des valeurs d'indice et de stress dans les zones de contraintes et dans le cœur.

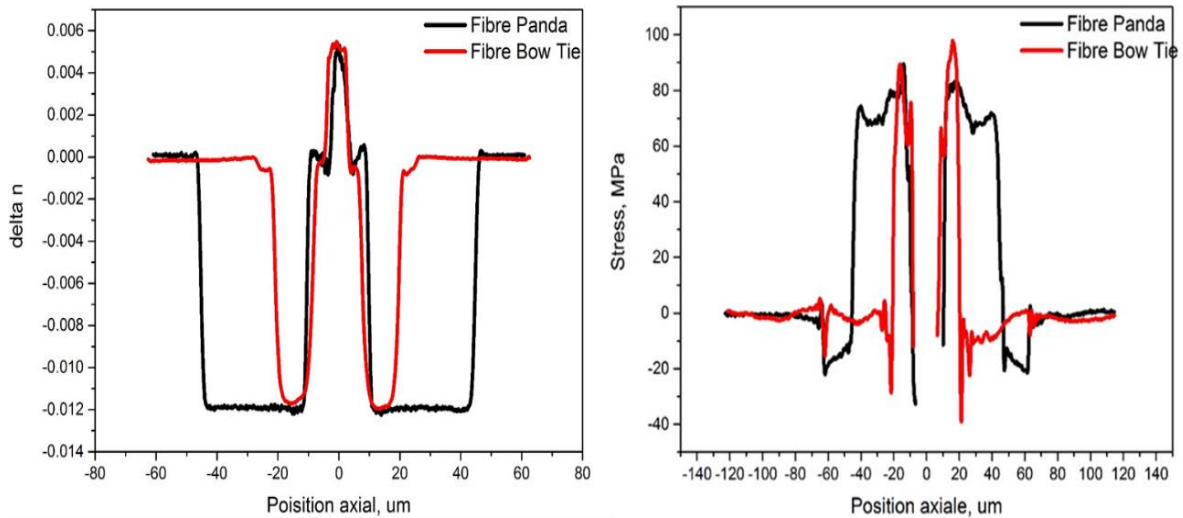


Figure 75 : Mesures des profils (selon l'axe des zones de contraintes) d'indice de réfraction et de contraintes des fibres Panda et Bow Tie Thorlabs.

### III.5.5 Hydrogénation des fibres Panda et Bow-Tie commercialisées par Thorlabs

Similairement à la fibre Panda Thorlabs, nous avons mesuré la diffusion de l'hydrogène dans la fibre Bow-Tie Thorlabs, en insérant les deux fibres dans l'autoclave et chacune dans un interféromètre de miroir en boucle (Figure 76).

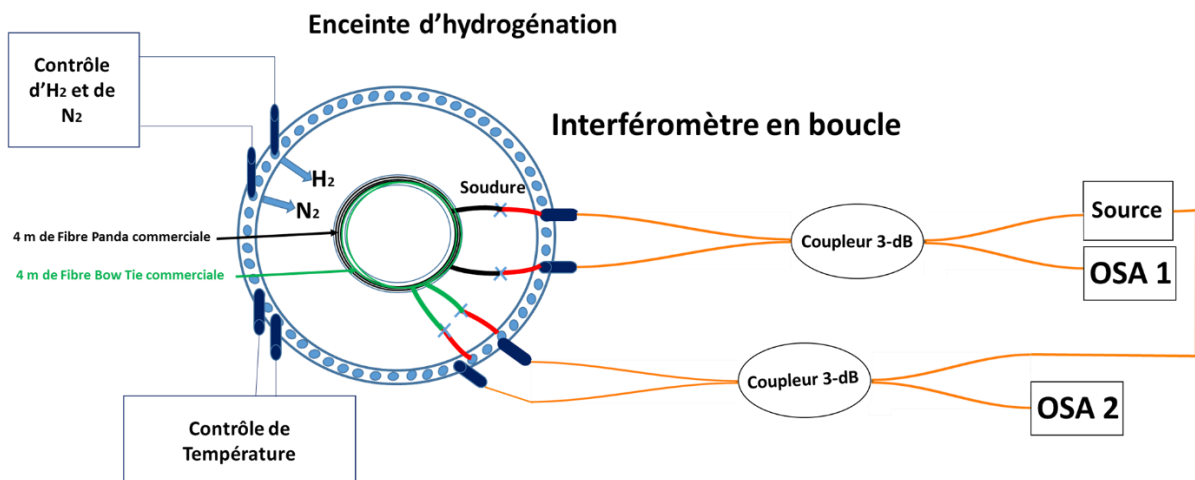


Figure 76 : Schéma du montage expérimental employé pour mesurer la diffusion de l'hydrogène simultanément dans la fibre Panda Thorlabs et la fibre Bow-Tie Thorlabs. La longueur de chaque fibre est de 4 m.

Les fibres ont été hydrogénées selon le protocole d'hydrogénation illustré sur la Figure 66. Comme dans le cas de la fibre Panda Thorlabs, nous avons tracé sur la Figure 77 l'évolution du spectre de transmission de l'interféromètre composé de 4m de fibre Bow Tie, pendant la période d'hydrogénation.

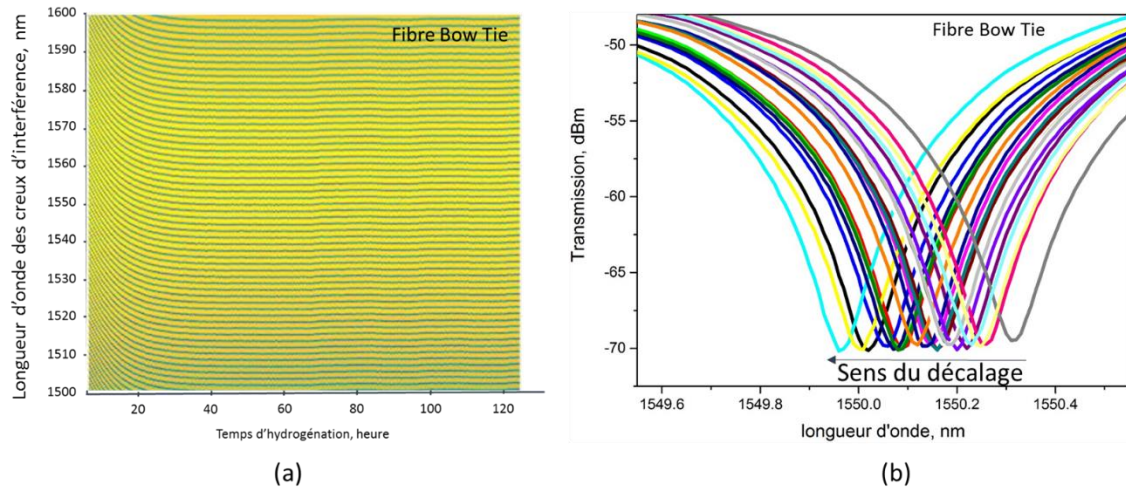


Figure 77 : (a) Évolution de la longueur d'onde des creux d'interférence du spectre de la fibre Bow-Tie, pendant la phase d'hydrogénation. (b) zoom sur un creux d'interférence.

Similairement à la fibre Panda Thorlabs, les creux d'interférence se décalent vers les basses longueurs d'onde pendant l'hydrogénation, confirmant l'influence du champ de contraintes (cœur en dépression) induit par les ZCs dopées bore.

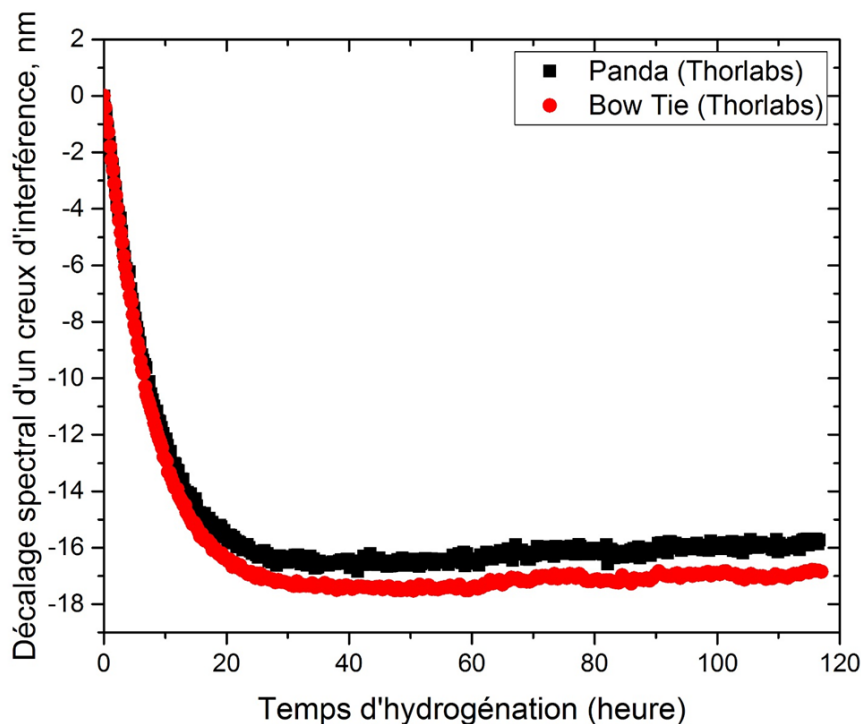


Figure 78 : Évolution du décalage spectral ( $\lambda - \lambda_0$ ) d'un minimum du spectre d'interférence, pendant la phase d'hydrogénation ( $t = 0$  h correspond à 90 h dans le protocole de la Figure 66).

Ces mesures font apparaître un décalage vers les basses longueurs d'onde du spectre d'interférence, contrairement à la fibre Panda SAL. Il est intéressant de remarquer que l'évolution de la longueur d'onde d'un creux d'interférence est similaire pour les deux fibres, et ceci malgré une topologie des ZCs différente. De plus, l'amplitude du décalage jusqu'à saturation est plus importante pour la fibre Bow-Tie ( $\Delta\lambda = 17.5$  nm) que pour la fibre Panda Thorlabs ( $\Delta\lambda = 16.8$  nm), bien que la biréfringence de la fibre Bow-Tie ( $3.61 \times 10^{-4}$ ) soit plus petite que celle de la fibre Panda Thorlabs ( $4.33 \times 10^{-4}$ ).

Nous avons observé dans la section III.5.2, que la nature du matériau composant les ZCs agit sur le sens du décalage des creux dans le spectre d'interférence, cependant, elle n'a pas d'influence sur la dynamique du décalage des creux pendant la diffusion de l'hydrogène dans la fibre. Dans cette section, nous avons démontré que la topologie de ces zones de contraintes et donc la forme des champs de contraintes créés agit sur l'amplitude du décalage des creux d'interférence à saturation.

### III.6 Discussion et conclusion

Nous avons montré au début de ce chapitre que le suivi de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence (d'une fibre Panda SAL insérée dans un miroir en boucle) permet de détecter plus rapidement la diffusion de l'hydrogène dans la fibre Panda SAL (8 h à 80%) par rapport à une fibre standard (15 h à 80%, via la mesure de la longueur d'onde de Bragg). Nous avons mené plusieurs expériences et modélisations pour étudier l'origine de cette différence de cinétique de mesures.

Après avoir confirmé la validité de notre modèle de simulation de la diffusion de l'hydrogène dans une fibre optique (cylindre de verre), nous avons remarqué que l'évolution de la longueur d'onde du creux d'interférence (fibre Panda SAL) suivait celle de la concentration d'hydrogène à un rayon de 50  $\mu\text{m}$  du centre d'une fibre optique (d'un cylindre de verre de même diamètre,  $D = 140$   $\mu\text{m}$ ). Bien que les ZCs n'ont pas été prises en compte dans cette simulation, ce rayon correspond à l'extrémité des ZCs, ce qui met en évidence une contribution des ZCs. À partir de ces résultats nous avons émis et étudiés plusieurs hypothèses.



**Hypothèse 1** : L'accélération de la détection de l'hydrogène est induite par une diffusion plus rapide dans **les zones de contraintes** (axe lent) de la fibre Panda SAL.

L'étude de la diffusion de l'hydrogène dans des fibres avec un anneau de SAL disposé autour du cœur, nous a permis de montrer que le SAL a un effet opposé, il ralentit fortement la diffusion de l'hydrogène. Nous avons calculé par rétro-simulation des mesures expérimentales, une valeur du coefficient de diffusion dans l'anneau fin de SAL d'environ  $0.4 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s qui est inférieure, de 5 ordres de grandeurs, par rapport à celle du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la silice pure ( $7.23 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s). Ces résultats invalident donc cette hypothèse.

**Hypothèse 2** : L'accélération de la détection de l'hydrogène est induite par une modification selon l'**axe sans zones de contraintes** (axe rapide) de la fibre Panda SAL.

Bien que la valeur du coefficient de diffusion dans l'anneau fin de SAL soit inférieure à celle du SAL qui compose les ZCs de la fibre Panda, cette valeur nous a permis de simuler la diffusion de l'hydrogène dans une fibre Panda. Ces résultats illustrent clairement l'influence des ZCs qui engendrent une diffusion différente selon l'axe des ZCs et l'axe hors ZCs (Figures 58, 59 et 60). Cependant, la diffusion selon l'axe hors ZCs n'est pas plus rapide que celle dans une fibre sans ZCs (cylindre de verre, Figure 61(a)), ce qui **invalide cette hypothèse**.

**Hypothèse 3** : le coefficient de diffusion de la silice n'a pas changé et la différence de coefficients de diffusion entre le SAL (dans l'axe lent) et la silice (dans l'axe rapide) crée une **distribution anisotrope de la diffusion de l'hydrogène** sur la section circulaire de la fibre.

Les mesures sur une fibre Panda-SAL dans laquelle un réseau de Bragg a été inscrit ont permis de montrer que, lors de l'hydrogénation, la différence  $\Delta\lambda_{\text{Bragg}}$  diminue, traduisant un **effet plus important de l'hydrogène sur l'axe rapide** que sur l'axe lent (axe des ZCs), puisque les deux indices effectifs augmentent lors de la diffusion. Ce résultat est en cohérence avec la modélisation de la diffusion de l'hydrogène dans une fibre Panda-SAL où la diffusion selon l'axe des ZCs est plus lente que selon l'axe hors ZCs. En appliquant un facteur correctif pour essayer d'approximer la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le SAL des ZCs, nous obtenons au rayon de 50  $\mu\text{m}$  une diffusion de 80% à 9 h selon l'axe hors ZCs (similaire à la mesure) et à 12 h selon l'axe des ZCs.

De plus, les expériences menées avec la fibre Panda Thorlabs et Bow-Tie montrent que la distribution du champ de contraintes agit sur le sens ainsi que sur l'amplitude du décalage des creux d'interférence à saturation. Par contre l'accélération de la détection observée dans le cas de la fibre Panda SAL par rapport à une fibre standard est liée à la différence de cinétique de la diffusion entre les deux axes, engendrée par les ZCs qui permet une **mesure différentielle**, d'une petite variation dans la gaine (à un rayon d'environ 50  $\mu\text{m}$  du centre de la fibre) via l'interféromètre à miroir en boucle, ce qui permet de mesurer plus rapidement la diffusion de l'hydrogène dans la fibre par rapport à une mesure au centre du cœur d'une fibre standard.





# Chapitre IV. Étude de la mesure de faibles concentrations d'hydrogène avec une fibre à maintien de polarisation commerciale

## IV.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'essayer de mesurer de faibles concentrations d'hydrogène avec une fibre à maintien de polarisation commerciale de type Panda insérée dans un interféromètre en configuration miroir en boucle. En particulier, il s'agit de mesurer des concentrations d'hydrogène inférieures à la limite inférieure d'explosivité (LIE 4% (Vol %)), afin d'étudier l'intérêt de ce système simple et robuste pour la détection d'hydrogène dans des conditions environnementales difficiles et explosives, comme dans le cas de la surveillance des fuites lentes d'hydrogène dans les centres de stockage des déchets radioactifs.

Nous avons commencé dans un premier temps avec une étude préliminaire sur la mesure d'une faible concentration d'hydrogène inférieure à la LIE. Ensuite, nous avons mené une étude plus complète, qui repose sur la mesure de quatre concentrations d'hydrogène dans l'intervalle [0.5% - 3.5%]. Les résultats de ces mesures nous permettent ensuite de tracer la courbe de sensibilité ainsi que la limite de détection de notre système de mesure à la diffusion d'hydrogène.

## IV.2 Expérience préliminaire d'hydrogénation à faible concentration

### IV.2.1 Choix de la longueur de la fibre

La fibre utilisée dans le cadre de cette étude est une fibre à maintien de polarisation de type Panda commercialisée par Thorlabs (déjà présentée dans la section III.5.1 du chapitre précédent). Cette fibre est composée d'un diamètre de cœur de 8.5  $\mu\text{m}$ , un diamètre extérieur de 125  $\mu\text{m}$  et de deux ZCs circulaires dopées au bore, de diamètre 36  $\mu\text{m}$  distancées de part et d'autre du cœur d'une distance de 4.5  $\mu\text{m}$ .

Un système de détection de faibles concentrations d'hydrogène basé sur une fibre PM en configuration miroir en boucle repose sur un suivi du décalage d'un creux d'interférence pendant le temps de diffusion dans la fibre (l'existence d'une pente fortement positive suivie d'une pente fortement négative dans le cas d'un creux d'interférence (échelle logarithmique sur la mesure) permet de mieux mesurer la position du creux, par rapport à un pic d'interférence (dans le cas d'un pic, la pente positive passe par zéro et puis devienne largement négative). Cette mesure est souvent plus précise lorsque les creux sont étroits, c'est-à-dire avec une faible largeur de bande.

Dans le cas d'un interféromètre à miroir en boucle, la longueur de la fibre biréfringente n'influe pas sur la sensibilité de l'interféromètre (décalage spectrale du spectre d'interférence), mais sur la largeur des creux. Il est donc important de déterminer la longueur de la fibre biréfringente pour optimiser les conditions de détection de faibles concentrations d'hydrogène.

Nous avons ainsi étudié l'effet de la longueur de la fibre Panda sur l'incertitude de la mesure de la longueur d'onde d'un creux d'interférence (c'est-à-dire sur l'instabilité du système de mesure), selon différentes résolutions spectrales de l'analyseur de spectre optique.

Nous avons dans un premier temps mesuré le spectre de transmission de l'interféromètre pour différentes longueurs de fibre Panda ( $L = 0.6$  m, 4 m, 10 m). Les spectres de transmission présentés sur la Figure 79, illustrent une réduction de la largeur de bande des creux, de l'intervalle spectrale libre, en fonction de la longueur de la fibre Panda. Nous avons calculé une largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda_{FWHM}$  de 6.6 nm, 1.32 nm et 0.6 nm respectivement pour une longueur de  $L = 0.6$  m, 4 m, et de 10 m.

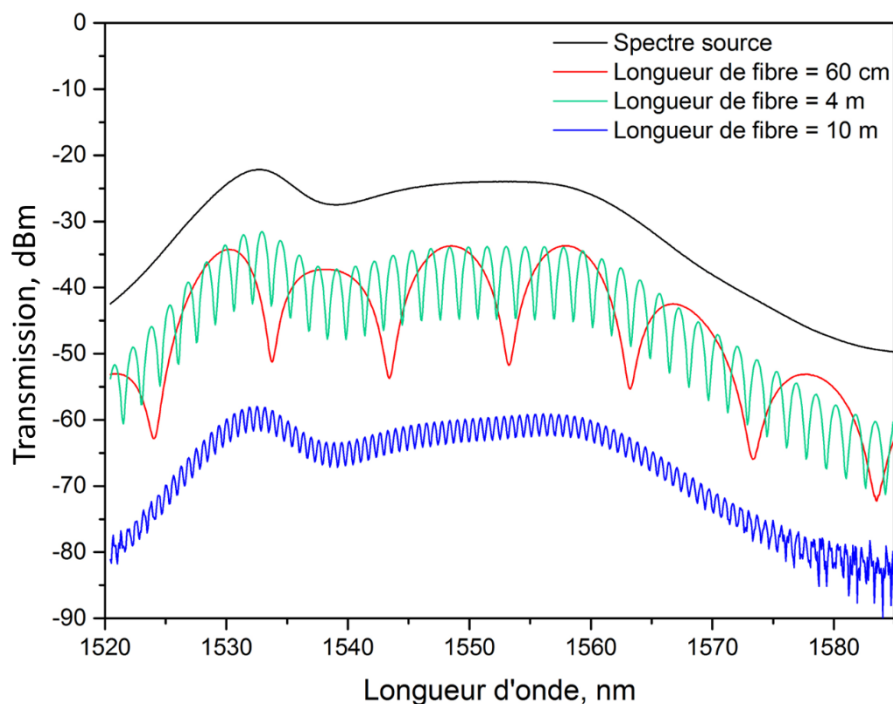


Figure 79 : Spectre de transmission de l'interféromètre « miroir en boucle » pour des longueurs de fibre de 60 cm (courbe rouge), 4 m (courbe verte) et 10 m (courbe bleu) à une résolution de l'OSA de 0.2 nm, (la courbe noire désigne le spectre de la source large bande utilisée).

La longueur de fibre de 10 mètres présente la plus faible largeur à mi-hauteur, par contre, elle peut conduire à des incertitudes sur la localisation et le suivi d'un creux lié au décalage du spectre d'interférence lors de l'hydrogénation. En effet, il est important que les pics soient suffisamment espacés pour pouvoir suivre leurs décalages spectraux entre deux mesures de spectres. Nous avons donc choisi d'utiliser une longueur de fibre de 4 mètres qui présent un bon compromis (entre l'espacement des creux, leur largeur à mi-hauteur, le nombre de creux (60) sur la bande de mesure [1500 nm-1600 nm] qui permet de moyenner les mesures).

Pour étudier l'effet du bruit et de l'incertitude sur la position du spectre d'interférence, nous avons mesuré le spectre de transmission d'un miroir en boucle composé d'une fibre Panda Thorlabs de 4 mètres de long, à température ambiante, pour différentes résolutions de l'analyseur de spectre optique (Figure 80).

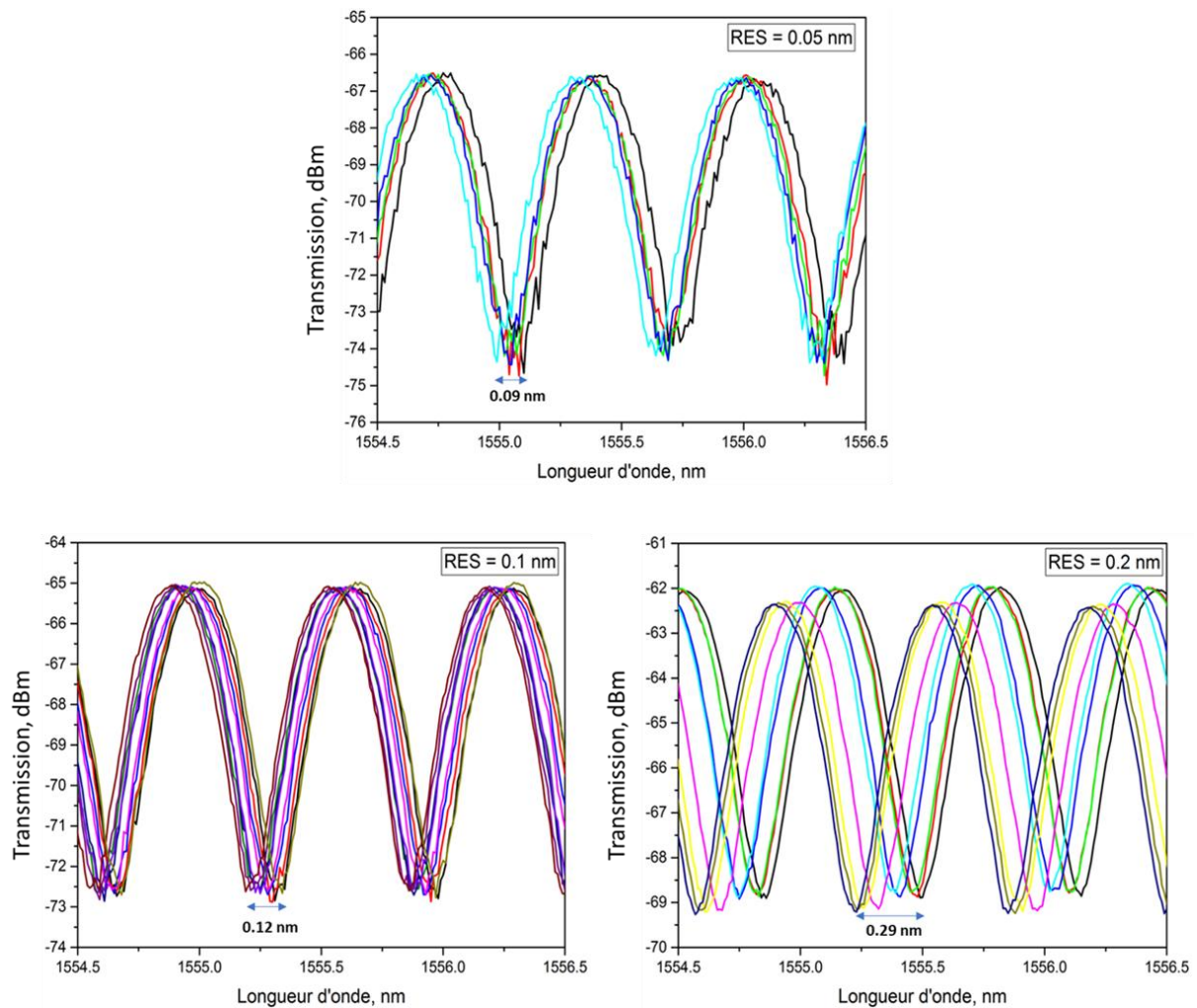


Figure 80 : Mesure de l'instabilité spectrale du système de mesure pour une longueur de fibre PM de 4 m en fonction de la résolution de l'analyseur de spectre.

Nous avons mesuré une dérive du creux du spectre d'interférence de 0.29 nm, 0.12 nm et 0.09 nm, pour respectivement des résolutions de mesures de 0.2 nm, 0.1 nm et 0.05 nm. L'incertitude sur la position du spectre d'interférence étant linéaire avec la résolution de mesures, nous avons choisi de travailler avec une résolution de 0.05 nm afin de diminuer les incertitudes de mesures.

#### IV.2.2 Protocole d'hydrogénation à 1.88% dans de l'azote

L'hydrogénation de la fibre Panda commerciale en configuration miroir en boucle a été réalisée avec l'autoclave, comme pour les expériences présentées dans le chapitre précédent (Figure 81).

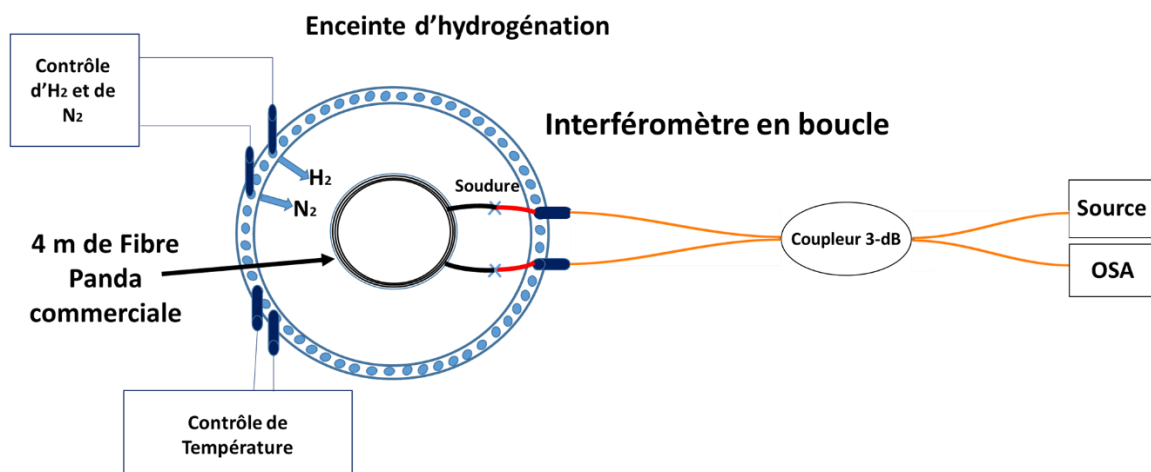


Figure 81 : Schéma du montage expérimental employé pour mesurer la diffusion de l'hydrogène dans la fibre Panda. La longueur de la fibre est de 4 m.

Le spectre de transmission de l'interféromètre de miroir en boucle de cette fibre est présenté dans la section III.5.2 du chapitre précédent (Page 106).

Le protocole d'hydrogénation commence par l'injection de 50 bar d'azote dans l'autoclave à température ambiante (23 °C) pendant 2 heures pour vérifier son étanchéité. Ensuite, l'hydrogène est injecté avec une pression de 1 bar à la même température (23 °C). Cette dernière a été augmentée ensuite jusqu'à 70 °C, afin d'accélérer la diffusion de l'hydrogène dans la fibre. L'évolution des creux d'interférence sera étudiée entre 6 heures et 35 heures, lorsque la température et la pression dans l'autoclave sont stabilisées à 70 °C et 60 bar, respectivement, comme cela est montré dans la Figure 82.

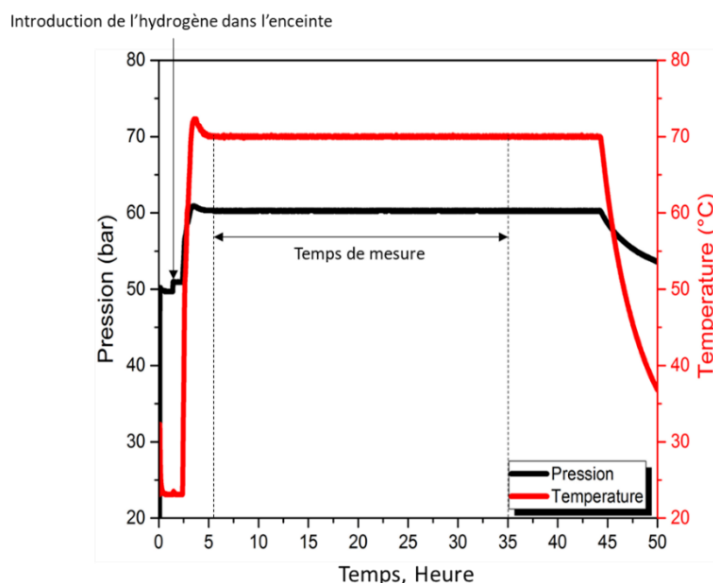


Figure 82 : Protocole expérimental d'hydrogénation d'une fibre Panda commerciale avec une faible concentration d'hydrogène (1.88 %).

Le Tableau suivant résume les différentes conditions et paramètres d'hydrogénation.

Tableau 14 : conditions et paramètres d'hydrogénation

Configuration	Miroir en boucle
<b>Température d'hydrogénation</b>	70 °C
<b>Pression de l'azote</b>	50 bar (T = 23 °C), 60 bar (T = 70 °C)
<b>Pression de l'hydrogène</b>	1 bar (T = 23 °C), 1.15 bar (T = 70 °C)
<b>Temps d'hydrogénation</b>	36 heures
<b>Longueur de fibre</b>	4 mètres
<b>Résolution de l'analyseur de spectre</b>	0.05 nm
<b>Longueur d'onde centrale</b>	1550 nm

Nous pouvons calculer la fraction molaire d'hydrogène dans le mélange à 70 °C selon l'équation suivante :

$$X_{H_2} \text{ (en mol\%)} = \frac{n_{H_2}}{n_{N_2} + n_{H_2}} \quad (48)$$

D'après la loi des gaz parfaits ( $PV = nRT$ ), nous pouvons écrire l'équation (48) sous la forme :

$$X_{H_2} \text{ (en mol\%)} = \frac{P_{H_2}}{P_{N_2} + P_{H_2}} \quad (49)$$

D'après les données du Tableau 14, le pourcentage en hydrogène dans la cuve est de 1.88 % mol, cette valeur est bien inférieure à la limite inférieure d'explosivité d'hydrogène de 4 %.

### IV.2.3 Résultats expérimentaux

Le suivi en direct du décalage du spectre d'interférence en fonction de la diffusion de l'hydrogène dans la fibre optique a été assuré par un enregistrement du spectre avec un OSA toutes les 5 minutes (nous avons choisi cette valeur pour diminuer l'incertitude sur le positionnement du creux et être sûr qu'il ne soit pas trop décalé par rapport à la mesure précédente). Les spectres mesurés sont présentés sur la Figure ci-dessous en fonction du temps d'hydrogénation (Figure 83). Similairement aux mesures présentées dans le chapitre 3 (III.5.2 et III.5.5), nous observons que pendant la phase d'hydrogénation (entre 6 heures et 35 heures), les creux d'interférence se décalent vers les basses longueurs d'onde traduisant un effet de la diffusion dans la fibre, suivie par une phase de saturation de l'hydrogène dans le cœur.

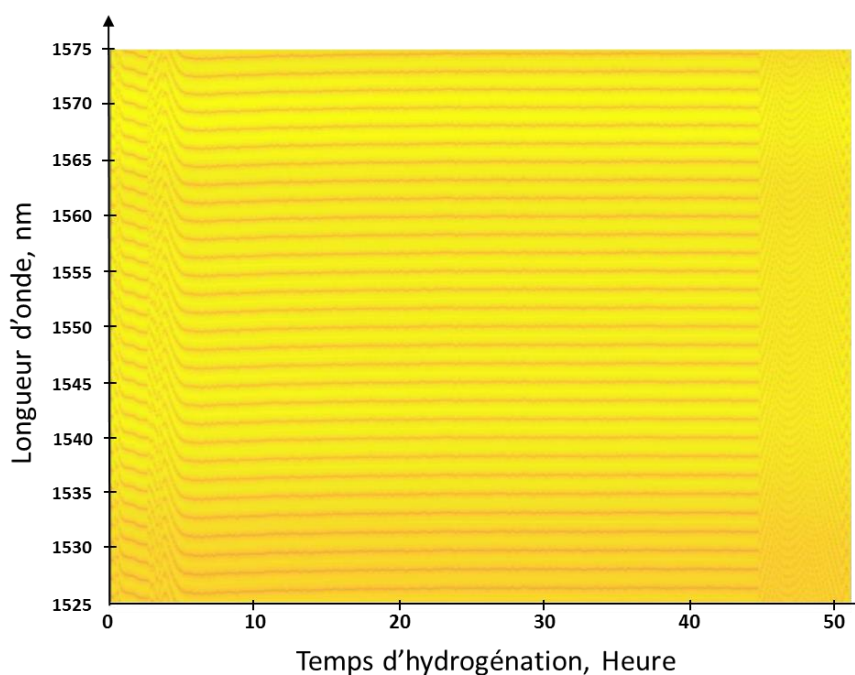


Figure 83 : Spectres de transmission de la source large bande dans l'interféromètre à miroir en boucle composé de la fibre Panda Thorlabs ( $L = 4$  m) pendant la phase d'hydrogénation. Le niveau de couleur correspond à l'intensité transmise (en dBm). Les creux d'interférence correspondent aux couleurs oranges.

Ce résultat démontre la possibilité de mesurer la diffusion d'une faible concentration d'hydrogène (1.88%) dans la fibre Panda Thorlabs. Afin d'évaluer mieux cette variation du spectre de transmission, nous avons suivi l'évolution d'un creux à 1550.6 nm pendant la période d'hydrogénation (Figure 84). Nous avons tracé sur la courbe, les variations de

température et de pression tout au long de la phase d'hydrogénation. La température dans l'enceinte a été fixée à  $70.0 \pm 0.2$  °C et la pression à  $60.0 \pm 0.3$  bar.

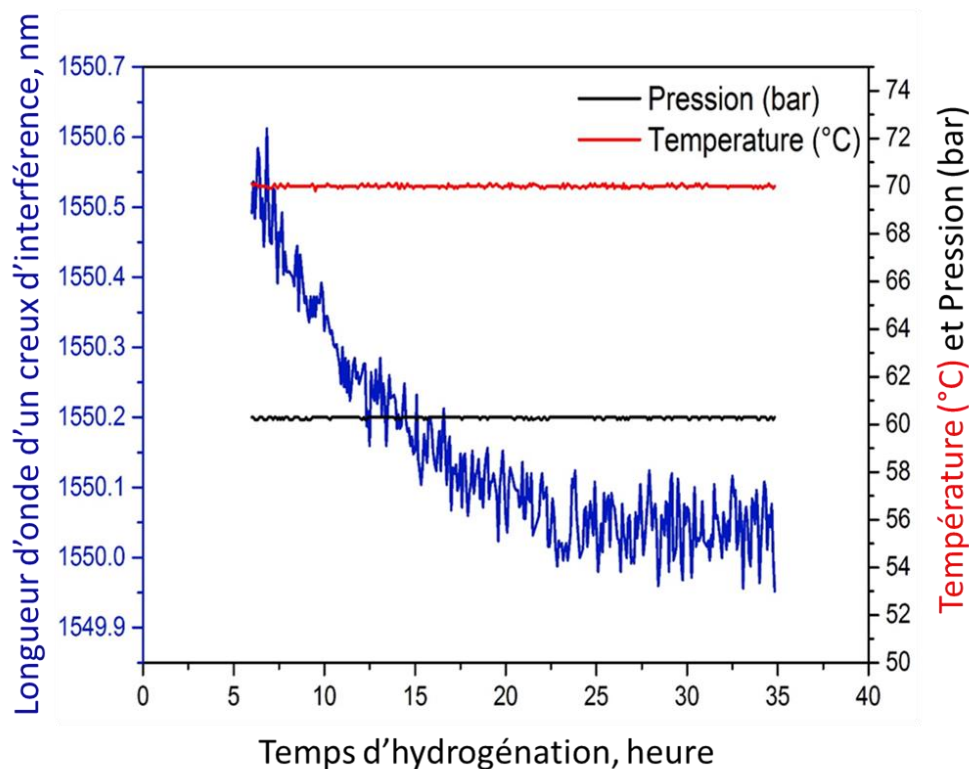


Figure 84 : Évolution de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence de l'interféromètre composé d'une fibre Panda commerciale pendant la phase d'hydrogénation avec 1.88% (Vol%) d'hydrogène dans la cuve.

Nous avons pu, à l'aide de ce résultat, démontrer la possibilité de mesurer une faible concentration d'hydrogène inférieure à 4% (mol%) avec une fibre commerciale à maintien de polarisation de type Panda avec un décalage total en longueur d'onde d'environ 0.5 nm et un temps de saturation d'environ 30 heures. Ce test permet d'envisager une étude plus complète avec différentes concentrations d'hydrogène afin de mesurer la sensibilité et la limite de détection de ce système de mesure.



### IV.3 Expérience d'hydrogénation à faibles concentrations d'hydrogène (0.5%, 1.5%, 2.5% et 3.5%)

Nous allons présenter dans cette partie, l'hydrogénation de la même fibre (4 mètres de fibre Panda commerciale) à différentes concentrations afin d'étudier la sensibilité de mesure et la limite de détection à l'hydrogène.

#### IV.3.1 Calibration du système de mesure

La mesure de calibration de notre système a été réalisée en injectant de l'azote dans l'autoclave, car ce gaz ne diffuse pas dans la fibre [126]. L'autoclave a été remplie initialement avec de l'air à température ambiante (17.5 °C), puis nous avons injecté de l'azote avec une pression de 60 bar afin de vérifier son étanchéité. La température et la pression de l'azote ont été augmentées et maintenues à 70 °C et 75 bar, respectivement, pendant 65 heures pour relever toutes les dérives liées au système de mesure sans tenir compte de la diffusion dans la fibre (Figure 85).

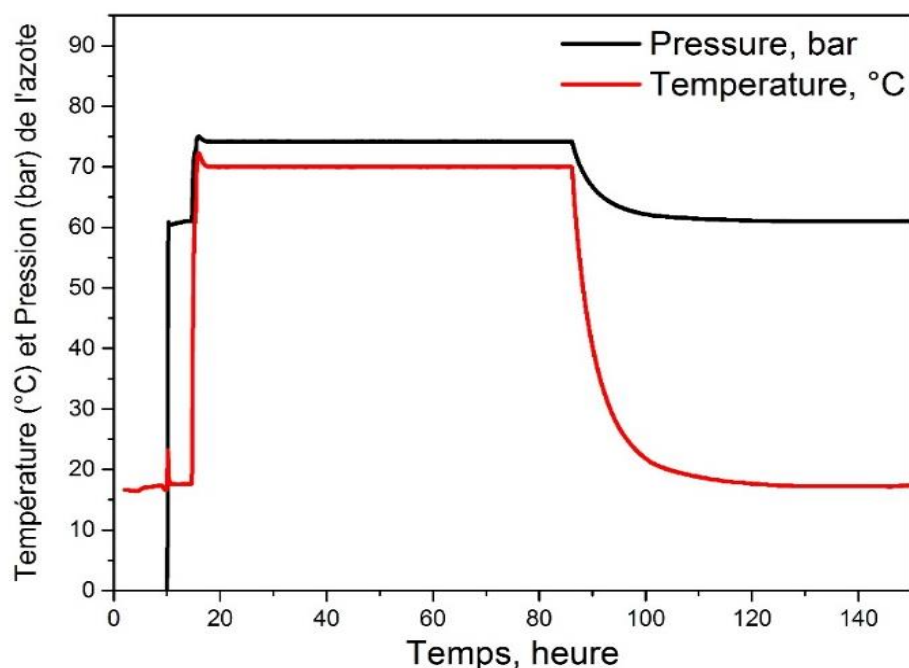


Figure 85 : Protocole du test de calibration du système de mesure avec de l'azote dans l'enceinte.

Les longueurs d'onde des différents creux d'interférence du spectre de transmission sont tracées sur la Figure 86 en fonction du temps d'exécution du protocole. La période d'étude correspondant à la stabilisation en température et en pression dans l'autoclave est comprise entre 20 h et 80 h.

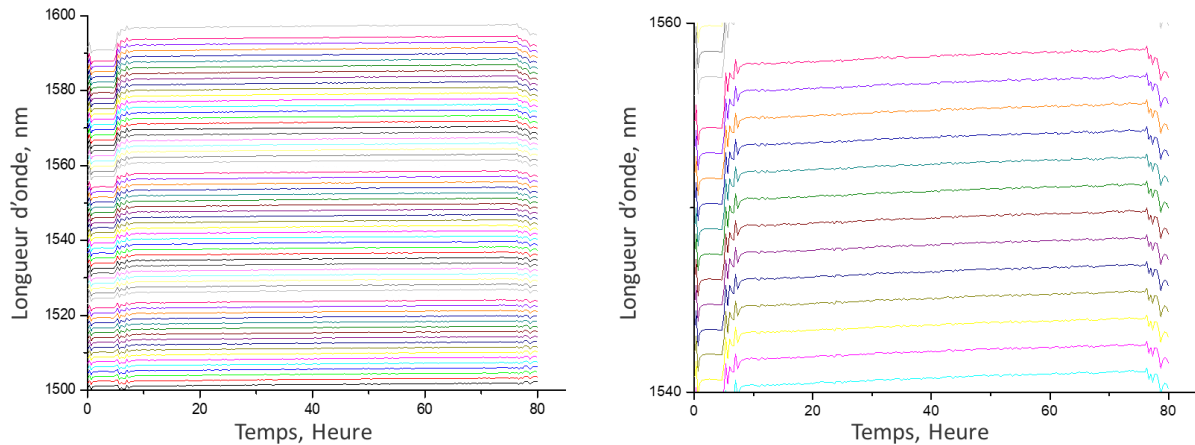


Figure 86 : Évolution des différentes longueurs d'ondes des creux d'interférence du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole.

Nous constatons l'existence d'une dérive dans la mesure avec de l'azote. À ce moment, on ne sait pas exactement son origine mais on constate bien qu'elle est reproductible dans un batch de mesure donnée et qu'on peut la compenser. En perspective à cette étude, Il sera très important de faire une étude détaillée du banc d'hydrogénation pour relever l'origine de cette dérive, avec des hypothèses que l'effet est au niveau de l'interface cuve/extérieur (connecteurs ...) ou à l'intérieur de la cuve (effet de twist de la fibre, effet de pression ...).

Afin de calibrer le système, nous avons calculé pour chaque creux d'interférence, la longueur d'onde normalisée  $((\lambda - \lambda_0) / \lambda_0)$  par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) au début de la période d'étude ( $t = 480$  min). Cette méthode permet de normaliser le décalage en longueur d'onde des 65 creux d'interférence en s'affranchissant de la valeur initiale de la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ). Ces longueurs d'ondes normalisées sont tracées sur la Figure 87. Les points plus gros sur cette figure correspondent à la longueur d'onde normalisée moyennée sur les 65 longueurs d'ondes.

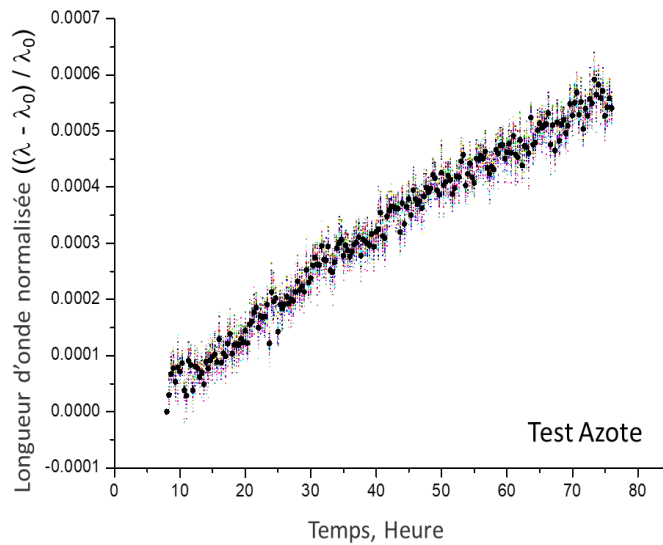


Figure 87 : Évolution normalisée de la longueur d'onde d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps.

Ces mesures mettent en évidence une légère dérive de la position des longueurs d'onde en fonction du temps. Les valeurs moyennées seront utilisées par la suite pour corriger cette dérive sur les mesures à faibles concentrations d'hydrogène.

## IV.3.2 Hydrogénation à faibles concentrations d'hydrogène

### IV.3.2.1 Protocole d'hydrogénation

Le protocole utilisé pour l'étude de la diffusion de faibles concentrations d'hydrogène est présenté dans la Figure 88. La chambre est remplie initialement avec de l'azote à 60 bar et à température ambiante (17 °C) pendant quelques heures pour vérifier son étanchéité. L'hydrogène est ensuite injecté avec différentes concentrations. La température et la pression ont été augmentées à 70 °C et 75 bar, respectivement. À la fin de chaque test, la chambre a été vidée, et une nouvelle fibre est insérée (pour éviter les problèmes liés aux temps de désorption de l'hydrogène). Ce protocole est appliqué pour des concentrations d'hydrogène de 0.5%, 1.5%, 2.5% et 3.5% (Vol%).

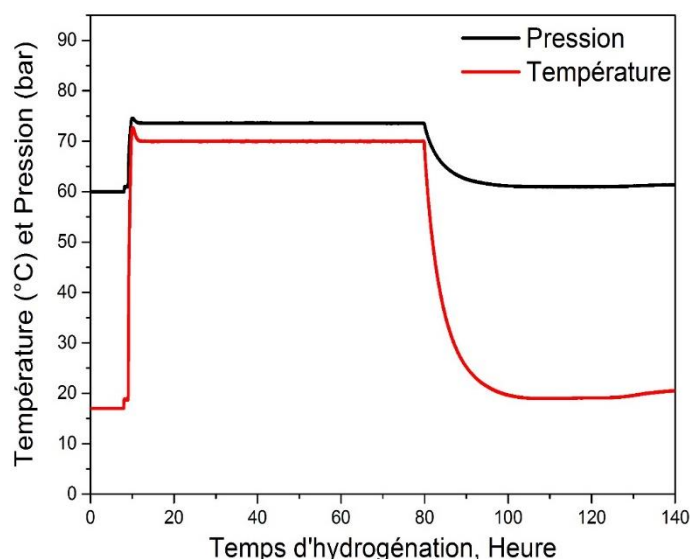


Figure 88 : Variation de la température et de la pression pour le test d'hydrogénation d'une fibre Panda Thorlabs avec différentes concentrations d'hydrogène (0.5%, 1.5%, 2.5% et 3.5%).

Le choix de limiter le temps d'hydrogénation à environ 65 heures est lié au temps de saturation. D'après les calculs théoriques, l'hydrogène diffuse à l'intérieur de la fibre avec une constante de temps d'environ 11 heures, nous avons estimé qu'une évolution sur 6 constantes de temps sera suffisante pour être plus au moins très proche du niveau de saturation et permet de bien présenter le phénomène de diffusion avec une mesure tous les 5 minutes (environ 800 points de mesure).

Le tableau suivant résume les différents paramètres d'hydrogénation à température ambiante et après augmentation de la température à 70 °C.

Tableau 15 : paramètres d'hydrogénation à température ambiante et après augmentation de la température à 70 °C

Pression d'hydrogène (bar) rajouté à l'enceinte à $T_{amb}$	Pourcentage d'hydrogène (mol%) dans l'enceinte à $T_{amb}$	Concentration d'hydrogène dans l'enceinte ( $mol/m^3$ ) selon $n_{H_2}/V$	Pression d'hydrogène (bar) dans l'enceinte à $T = 70\text{ °C}$
0.3	0.497	12.41	0.354
0.9	1.477	37.24	1.062
1.5	2.449	62.07	1.770
2.1	3.381	86.90	2.479

Pour simplifier le texte on utilise dans le reste de ce chapitre les notations 0.5%, 1.5%, 2.5% et 3.5% au lieu des pourcentages 0.497%, 1.477%, 2.449% et 3.381% réels d'hydrogène dans l'enceinte à température ambiante.

#### IV.3.2.2 Résultats expérimentaux

##### Hydrogénation à 1.5% d'hydrogène

Les longueurs d'onde des différents creux d'interférence du spectre de transmission pendant le protocole d'hydrogénation à 1.5% (Vol %) sont tracées sur la Figure 89 (a), toutes les minutes, en fonction du temps d'exécution du protocole. La période d'étude correspondant à la zone de stabilisation en température et en pression est comprise entre 4 h 20 min et 80 h. Comme dans le cas du test avec l'azote, la Figure 89 (b) représente la longueur d'onde normalisée  $((\lambda - \lambda_0) / \lambda_0)$  par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) à 4 h 20 min (début de la période d'étude).

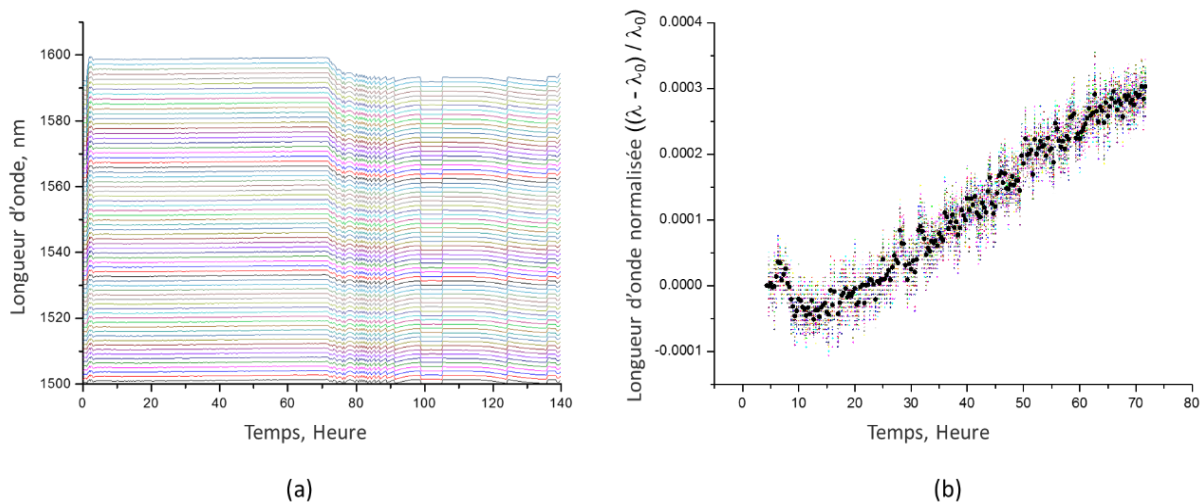


Figure 89 : Évolution (a) des différentes longueurs d'ondes des creux d'interférence (b) normalisée de la longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole du test avec 1.5% d'hydrogène dans l'enceinte.

La valeur moyenne de ces longueurs d'onde normalisées est corrigée par une soustraction avec celle de la calibration du système (Figure 87), ce qui permet d'obtenir l'évolution des longueurs d'onde normalisées induite par la diffusion de l'hydrogène. Ces mesures corrigées sont illustrées sur la Figure 90. Nous avons tracé sur cette figure, la concentration normalisée de l'hydrogène simulée au centre de la fibre (pendant la période

d'hydrogénation à 70 °C) multipliée par un facteur  $-2.6 \times 10^{-4}$ . Ce facteur est obtenu en ajustant au mieux la position de la courbe par rapport aux points de mesures corrigées.

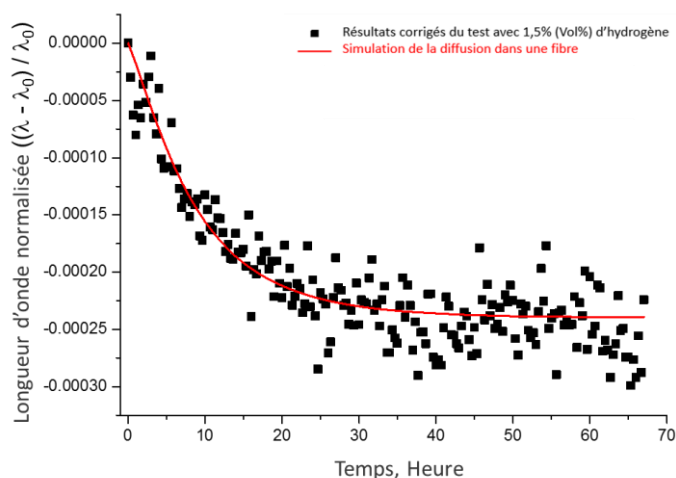


Figure 90 : En noir : Évolution normalisée de la longueur d'onde d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps. En rouge : concentration normalisée de l'hydrogène calculée au centre de la fibre (pendant la période d'hydrogénation à 70 °C) multipliée par un facteur  $-2.6 \times 10^{-4}$ .

Le bon accord entre l'évolution de la concentration d'hydrogène au centre de la fibre et de celle des longueurs d'ondes des creux d'interférence confirme la mesure de la diffusion d'une fiable concentration (1.5 %) d'hydrogène avec notre système. Ce résultat valide également notre correction et permet d'appliquer la même démarche pour les autres concentrations d'hydrogène.

### **Hydrogénation à 2.5% d'hydrogène**

De la même manière, nous avons tracé sur la Figure 91 (a) et (b) les résultats bruts et normalisés  $(\lambda - \lambda_0) / \lambda_0$  par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ), les longueurs d'onde des différents creux d'interférence du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole. Ces résultats sont ensuite corrigés en soustrayant la courbe de calibration. L'évolution des longueurs d'onde normalisées induite par la diffusion de 2.5 % d'hydrogène dans la fibre est présentée sur la figure 92 avec la courbe de la concentration normalisée d'hydrogène dans le cœur pendant la phase d'hydrogénation. Cette courbe multipliée par un facteur  $-4.6 \times 10^{-4}$  est en bon accord avec les mesures expérimentales.

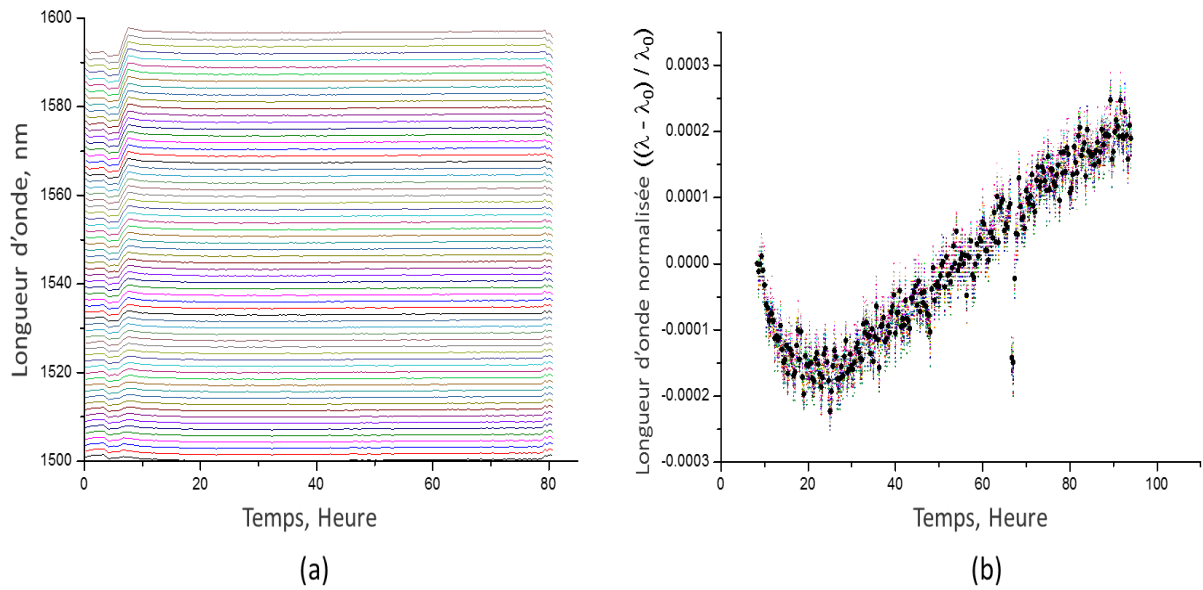


Figure 91 : Évolution (a) des différentes longueurs d'ondes des creux d'interférence (b) normalisées de la longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole du test avec 2.5% d'hydrogène dans l'enceinte.

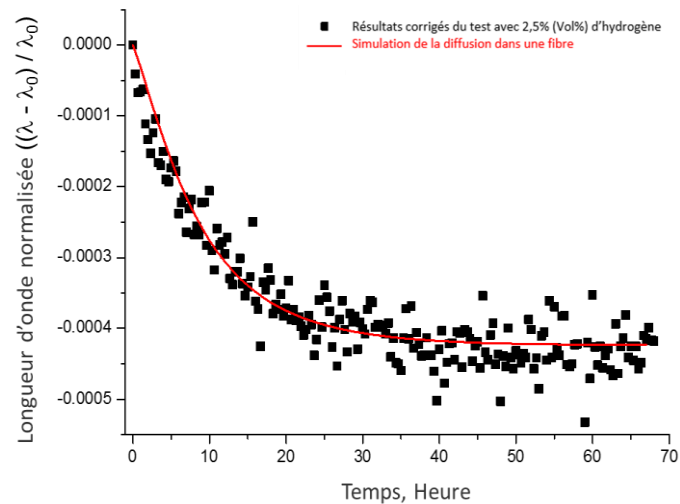


Figure 92 : En noir : Évolution normalisée de la longueur d'onde d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps. En rouge : concentration normalisée de l'hydrogène calculée au centre de la fibre (pendant la période d'hydrogénation à 70 °C) multipliée par un facteur  $-4.6 \times 10^{-4}$ .

### Hydrogénation à 3,5% d'hydrogène

Les résultats bruts et normalisés  $((\lambda - \lambda_0) / \lambda_0)$  par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) du dernier test avec 3.5% (Vol%) d'hydrogène sont tracés sur la Figure 93 (a) et (b) en fonction du temps d'hydrogénation. Comme pour les mesures précédentes, ces résultats ont été corrigés avec la courbe de calibration, et présentés sur la figure 94 avec l'évolution de la concentration normalisée d'hydrogène dans le cœur.

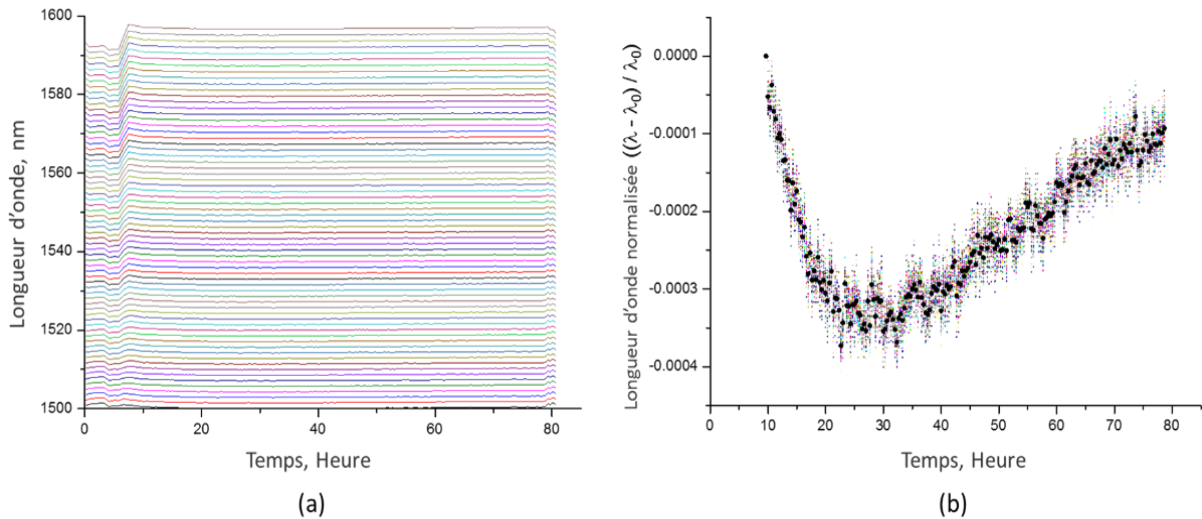


Figure 93 : Évolution (a) des différentes longueurs d'onde des creux d'interférence (b) normalisée de la longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole du test avec 3.5% d'hydrogène dans l'enceinte.

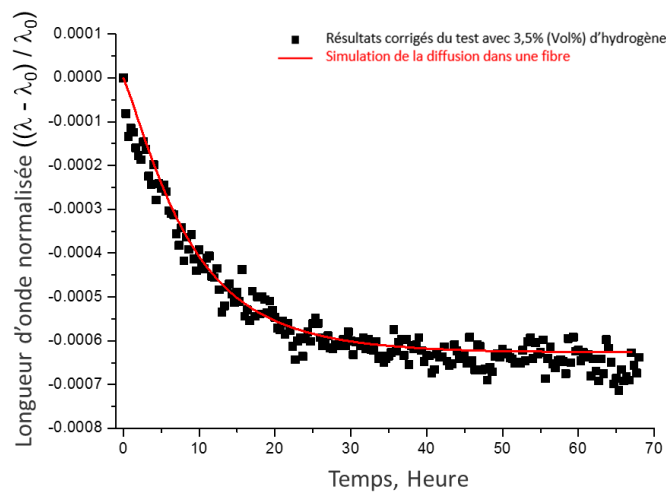


Figure 94 : En noir : Évolution normalisée de la longueur d'onde d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps. En rouge : concentration normalisée de l'hydrogène calculée au centre de la fibre (pendant la période d'hydrogénation à 70 °C) multipliée par un facteur  $-6.8 \times 10^{-4}$ .



L'évolution des longueurs d'onde normalisées induite par la diffusion de 3.5 % d'hydrogène dans la fibre est en bon accord avec celle de la concentration normalisée d'hydrogène par un facteur  $-6.8 \times 10^{-4}$ . Ces résultats démontrent la possibilité de mesurer la diffusion de faible concentration d'hydrogène avec notre système fondé sur une fibre Panda Thorlabs insérée dans un miroir en boucle.

En observant les résultats corrigés, on constate qu'à partir de 40 heures d'hydrogénation, l'effet de la diffusion est beaucoup plus faible sur le décalage des creux d'interférence (zone de saturation). On doit alors retrouver la même pente (du test avec de l'azote) sur tous les graphes dans cette zone. Nous avons tracé sur la Figure 95 le décalage spectral normalisé  $((\lambda - \lambda_0) / \lambda_0)$  par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) pour les quatre tests (Azote, 1.5% d'hydrogène, 2.5% d'hydrogène et 3.5% d'hydrogène) à partir de 40 heures d'hydrogénation.

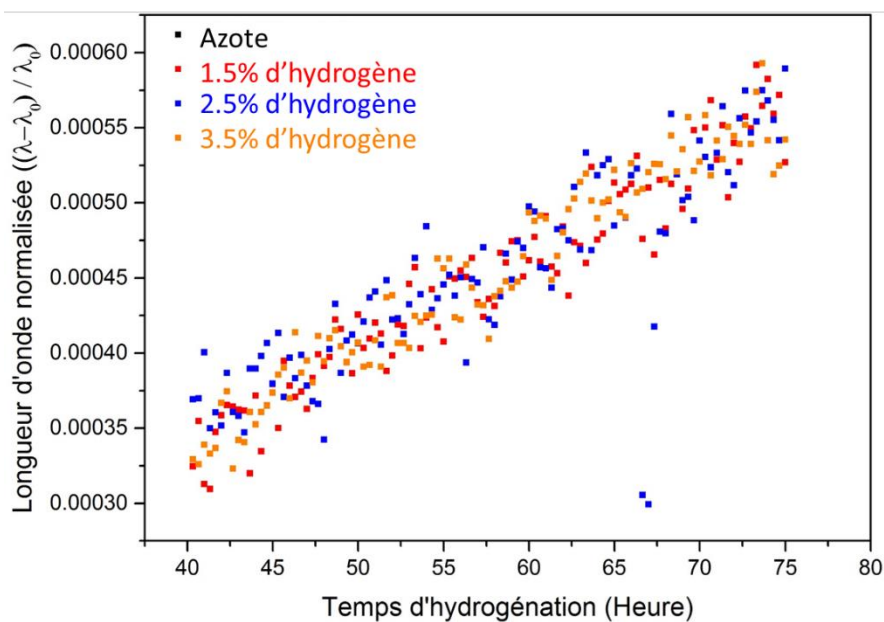


Figure 95 : Évolution normalisée de la longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) du spectre de transmission en fonction du temps d'exécution du protocole des tests avec, Azote, 1.5% d'hydrogène, 2.5% d'hydrogène et 3.5% d'hydrogène.

Dans la zone de saturation, Les résultat du test avec de l'Azote seul dans la cuve se superpose avec ceux d'hydrogénation avec faibles concentrations traduisant une reproductibilité de la dérive, ceci même si on change la fibre à chaque test. Ce résultat ainsi que le bon accord des résultats corrigés avec la simulation de la concentration normalisée d'hydrogène au centre de la fibre valident notre correction.

## IV.4 Analyse et discussion des mesures d'hydrogénation

### IV.4.1 Comparaison des résultats

Nous avons tracé sur la Figure 96, les trois résultats corrigés des mesures avec 1.5%, 2.5% et 3.5% (Vol%) d'hydrogène et pour la courbe de simulation ajustée pour chaque cas.

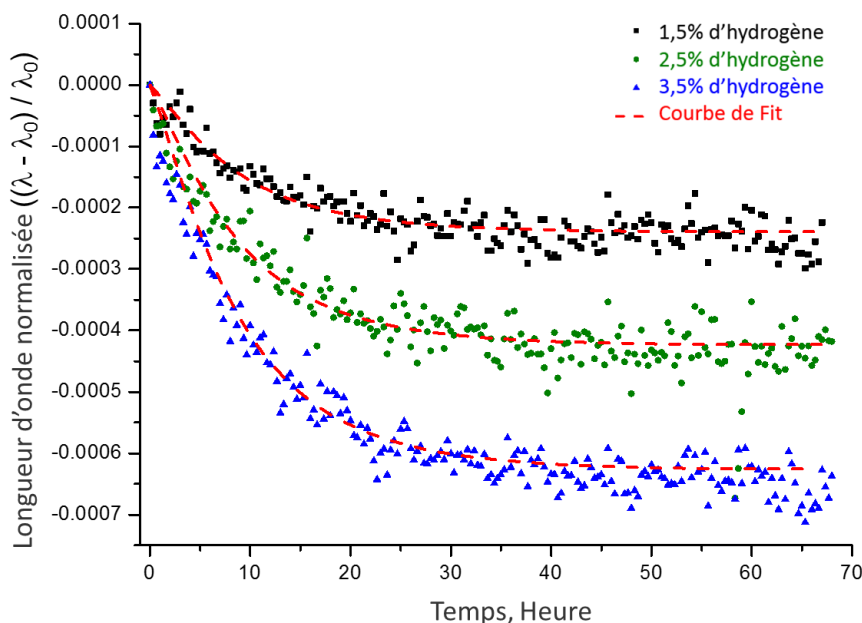


Figure 96 : Évolution normalisée corrigée de l'ensemble des creux d'interférence du spectre de transmission en fonction du temps d'hydrogénation des tests avec 1.5%, 2.5% et 3.5% d'hydrogène, avec une courbe de simulation ajustée pour chaque cas (tracée en rouge).

On observe que le déplacement dans les trois cas suit avec la simulation de la diffusion de l'hydrogène dans le cœur d'une fibre optique, avec un décalage vers les basses longueurs d'ondes suivi par une phase de stabilisation observée à partir d'environ 30 heures d'hydrogénation.

Après 67 h d'hydrogénation, le décalage en longueur d'onde normalisée des creux d'interférence est égale à  $-2.39 \times 10^{-4}$ ,  $-4.23 \times 10^{-4}$ , et  $-6.25 \times 10^{-4}$  pour respectivement une concentration en hydrogène de 1.5%, 2.5% et 3.5%, ce qui correspond à une variation en longueur d'onde d'un creux d'interférence à 1550 nm d'environ -0.37 nm, -0.65 nm et -0.97 nm, respectivement.

Cependant la concentration normalisée d'hydrogène dans le cœur de la fibre atteint 91.96 % à cet instant (67 heures). Le calcul par un simple facteur multiplicatif du décalage en longueur d'onde normalisé à saturation (100 %) pour chaque concentration est présenté dans le tableau ci-dessous. Il est intéressant de remarquer que ces valeurs correspondent aux facteurs multiplicatifs appliqués aux calculs de la concentration d'hydrogène normalisée dans le cœur pour obtenir un bon accord avec les mesures.

Tableau 16 : décalages normalisés en longueurs d'ondes après 67 heures d'hydrogénation et à saturation

Pourcentage d'hydrogène (mol%) dans l'enceinte à $T_{amb}$	$((\lambda - \lambda_0) / \lambda_0)$ après 67 heures d'hydrogénation	$((\lambda - \lambda_0) / \lambda_0)$ à saturation (100 %)
1.477 % (1.5 %)	$-2.39 \times 10^{-4}$	$-2.59 \times 10^{-4}$
2.449 % (2.5 %)	$-4.23 \times 10^{-4}$	$-4.59 \times 10^{-4}$
3.381 % (3.5 %)	$-6.25 \times 10^{-4}$	$-6.79 \times 10^{-4}$

La concentration d'hydrogène à saturation dans la fibre peut être calculée en utilisant l'équation (46) [111] :

$$[H_2]_{SAT} = \frac{P S_{H_2/SiO_2}}{N_A} \quad (50)$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) et  $S_{H_2/SiO_2}$  la solubilité de l'hydrogène dans la silice (en  $\text{m}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$ ), elle dépend de la température selon l'équation suivante [111] :

$$S_{H_2/SiO_2} = 0.71 \times 10^{17} \exp\left(\frac{8900}{RT}\right) \quad (51)$$

Le tableau suivant résume les mesures de la concentration à saturation et après 67 heures d'hydrogénation des différentes mesures.

Tableau 17 : mesures de la concentration à saturation et après 67 heures d'hydrogénation des différents tests

Pourcentage d'hydrogène (mol%) dans l'enceinte à $T_{amb}$	Concentration d'hydrogène dans la fibre à saturation $C_{SAT}$ (mol/m <sup>3</sup> )	Concentration d'hydrogène dans la fibre après 67 heures d'hydrogénation (mol/m <sup>3</sup> )
1.477 % (1.5 %)	2.836	2.607
2.449 % (2.5 %)	4.726	4.345
3.381 % (3.5 %)	6.617	6.085

Ces calculs permettent de tracer le décalage des longueurs d'onde normalisées (après 67 heures d'hydrogénation) en fonction de la concentration d'hydrogène en pourcentage (mol%) et en mol/m<sup>3</sup> (Figure 97).

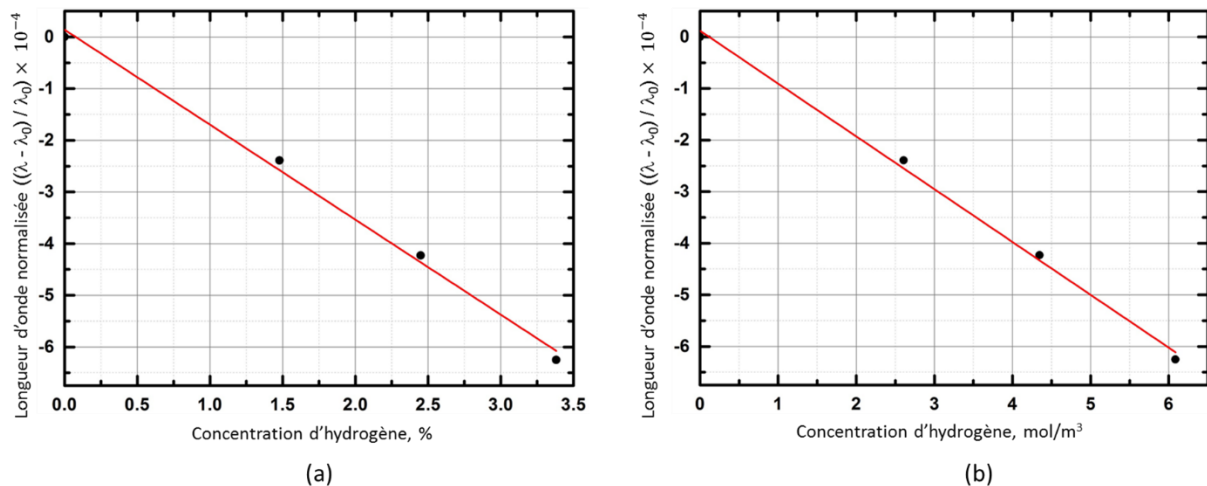


Figure 97 : Décalage des longueurs d'onde normalisées en fonction de la concentration d'hydrogène en (a) : mol % et (b) : mol/m<sup>3</sup>.

La sensibilité en longueur d'onde normalisée du système de mesure en fonction de la concentration d'hydrogène est de  $-9.989 \times 10^{-5}/H_2$  ( $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ) ou  $-1.785 \times 10^{-4}/H_2$  (%) avec une bonne linéarité ( $R^2 = 0.9958$  dans le premier cas et  $R^2 = 0.9940$  dans le deuxième).

Le volume molaire de la silice  $C_{SiO_2} = 3.885 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$  peut être calculé ainsi :

$$C_{SiO_2} = \frac{n}{V} = \frac{M_V}{M_m} \quad (52)$$

avec  $M_m = 60.08 \text{ g/mol}$  la masse molaire de la silice et  $M_V = 2.334 \text{ g/cm}^3 = 2.334 \times 10^6 \text{ g/m}^3$  sa masse volumique. À l'aide de cette valeur, nous pouvons calculer le rapport d'hydrogène diffusé dans la silice de la fibre optique, correspondant aux concentrations d'hydrogène mesurées. Ces résultats sont présentés dans le tableau :

Tableau 18 : Concentration d'hydrogène dans la fibre à saturation

Pourcentage d'hydrogène (mol%) dans l'enceinte à $T_{amb}$	Concentration d'hydrogène dans la fibre à saturation $C_{SAT}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$\frac{C_{SAT}}{C_{SiO_2}}$
1.477 % (1.5 %)	2.836	$0.729 \times 10^{-4}$
2.449 % (2.5 %)	4.726	$1.216 \times 10^{-4}$
3.381 % (3.5 %)	6.617	$1.703 \times 10^{-4}$

Ces résultats démontrent la grande sensibilité de notre système qui permet de mesurer une concentration d'hydrogène de l'ordre de  $0.729 \times 10^{-4}$  par rapport à celle de la silice. Cela correspond à la détection de 0.13  $\mu$  mole, 0.21  $\mu$  mole et 0.32  $\mu$  mole d'hydrogène diffusés dans 4 m de fibre Panda Thorlabs.

La variation de la biréfringence induite lors de la diffusion de l'hydrogène peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta B = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \times B_0 \quad (53)$$

avec  $B_0$  la biréfringence initiale de chaque tronçon de fibre au début de la phase d'hydrogénation et  $\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$  le décalage en longueur d'onde normalisé d'un creux d'interférence lors de la diffusion. Le tableau suivant résume les différentes valeurs de  $B_0$  pour chaque mesure ainsi que la variation de biréfringence induite par la diffusion de l'hydrogène.

Tableau 19 : variation de biréfringence induite par l'injection de différentes faibles concentrations d'hydrogène dans la fibre

Pourcentage d'hydrogène (mol%) dans l'enceinte à $T_{amb}$	Biréfringence initiale autour de $\lambda = 1550$ nm au début de l'hydrogénation	$((\lambda - \lambda_0) / \lambda_0)$ après 67 heures d'hydrogénation (d'après la courbe)	Variation de la biréfringence induite $\Delta B$
1.477 % (1.5 %)	$4.16 \times 10^{-4}$	$-2.39 \times 10^{-4}$	$-9.94 \times 10^{-8}$
2.449 % (2.5 %)	$4.08 \times 10^{-4}$	$-4.23 \times 10^{-4}$	$-1.72 \times 10^{-7}$
3.381 % (3.5 %)	$4.03 \times 10^{-4}$	$-6.25 \times 10^{-4}$	$-2.52 \times 10^{-7}$

Nous pouvons remarquer que notre système mesure une très faible variation de la biréfringence de la fibre Panda Thorlabs. Ces résultats permettent de tracer la variation de la biréfringence dans la fibre en fonction de la concentration d'hydrogène insérée dans l'enceinte d'hydrogénation, selon le pourcentage molaire et la concentration molaire volumique (Figure 98).

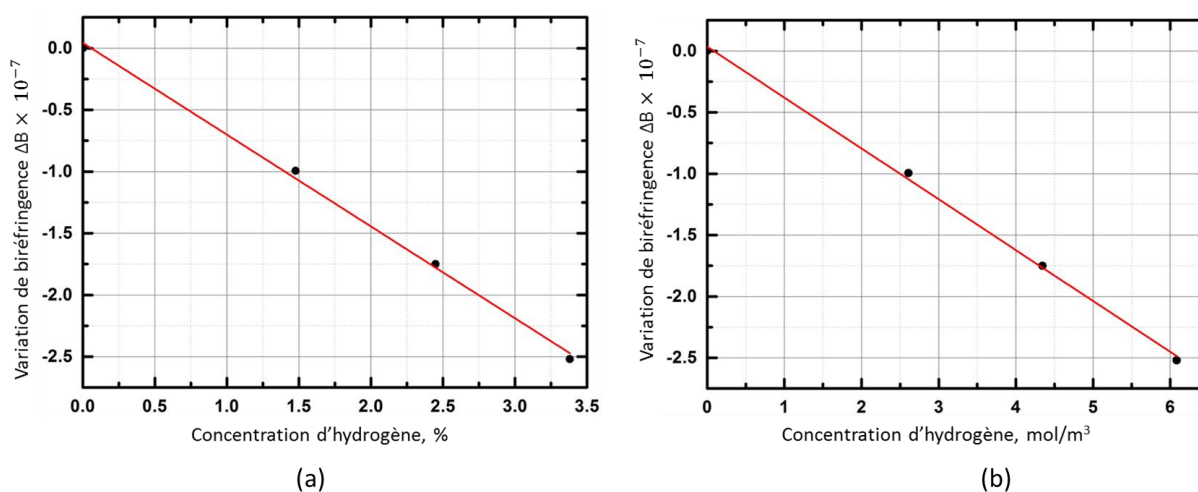


Figure 98 : Dépendance de la variation de la biréfringence dans la fibre en fonction de la concentration d'hydrogène en (a) : mol % et (b) : mol/m<sup>3</sup>.

La sensibilité de la variation de biréfringence dans la fibre en fonction de la concentration d'hydrogène est de  $-4.071 \times 10^{-8} / H_2 \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)$  ou  $-7.278 \times 10^{-8} / H_2 \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)$  avec une bonne linéarité ( $R^2 = 0.9980$  dans le premier cas et  $R^2 = 0.9967$  dans le deuxième).

Afin de vérifier la consistance de ces mesures pour des concentrations d'hydrogène supérieures à la limite inférieure d'explosivité, nous avons repris un test d'hydrogénation similaire d'une fibre Panda Thorlabs (70 bar d'hydrogène) avec une concentration d'hydrogène dans l'enceinte de 100 %. Ce test a été mis en place par Maryna Kudinova avant ma thèse. L'évolution de la longueur d'onde d'un creux d'interférence autour de  $\lambda_0 = 1556$  nm du spectre de transmission en fonction du temps d'hydrogénation est tracé sur la Figure 99. À saturation, ce creux a effectué un décalage spectral d'environ -27.25 nm, soit une variation normalisée de  $-1.75 \times 10^{-2}$ . Cette valeur est en bon accord avec la sensibilité mesurée de  $-1.785 \times 10^{-4} / \% \text{ H}_2$  à partir de l'interpolation linéaire de la Figure 97(a).

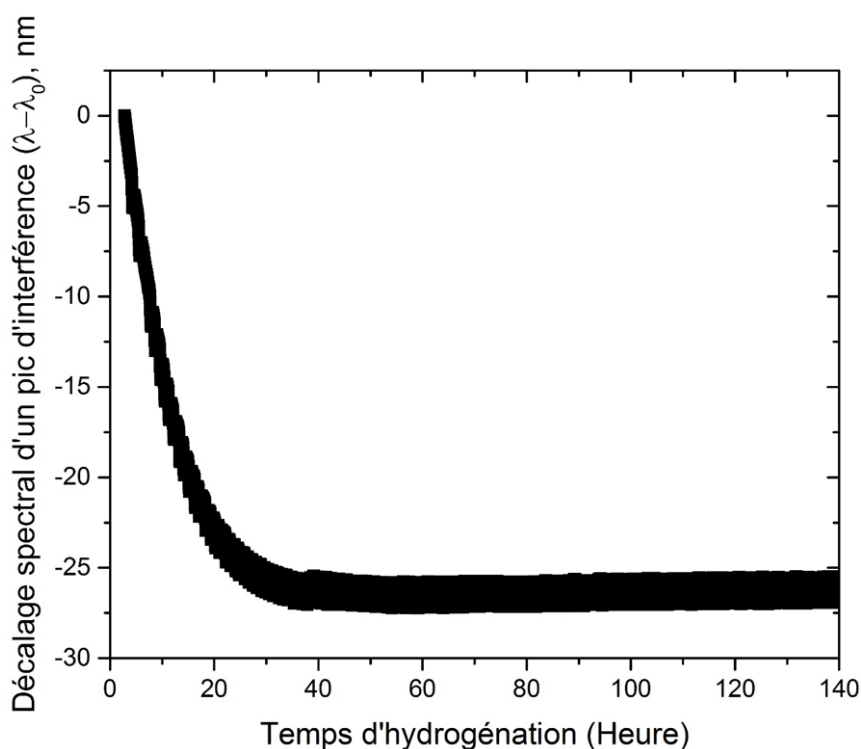


Figure 99 : Évolution décalage spectral d'un creux d'interférence du spectre de transmission par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) en fonction du temps d'hydrogénation.

Si nous considérons le décalage en longueur d'onde ( $\lambda - \lambda_0$ ), nous pouvons tracer les valeurs mesurées pour les différentes concentrations d'hydrogène (Figure 100) et obtenir un coefficient linéaire (traduisant la sensibilité du système à la diffusion d'hydrogène) de  $-0.28 \text{ nm} / \% \text{ H}_2$  avec une bonne linéarité ( $R^2 = 0.9945$ ). De même, ce coefficient est en bon accord avec le décalage de -27.25 nm mesuré pour 100 % d'hydrogène.

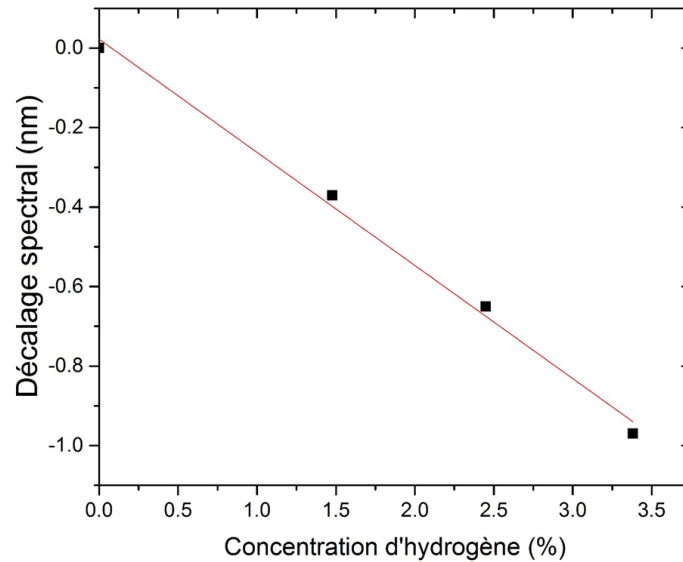


Figure 100 : Dépendance du décalage spectrale d'un creux du spectre d'interférence en fonction de la concentration d'hydrogène.

Cette comparaison montre la grande sensibilité, linéarité et fiabilité de ce système pour mesurer des petites et également des grandes concentrations d'hydrogène.

De plus, il est intéressant de remarquer que la dynamique de diffusion mesurée par le système est identique que ce soit pour une faible ou forte concentration d'hydrogène. En effet, les courbes d'évolution de la longueur d'onde d'un creux d'interférence pour une concentration de 3.5 % ou de 100% se superposent, en normalisant l'amplitude du décalage (Figure 101).

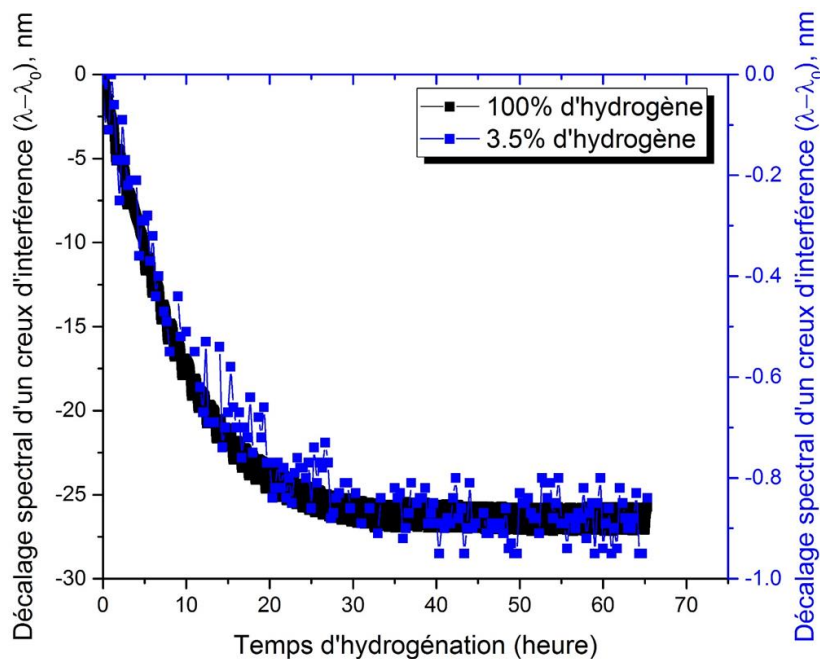


Figure 101 : Evolution spectrale d'un creux d'interférence dans le cas d'une fibre Panda Thorlabs soumise à une hydrogénation de 3.5% ou de 100%.



Les deux courbes se superposent résultant en un déplacement des creux d'interférence vers les basses longueurs d'onde avec un décalage d'environ 27.25 nm et 0.97 nm pour 100 % et 3.5 % d'hydrogène, respectivement. Cette comparaison montre également que la dynamique de diffusion et le décalage en longueur d'onde des résultats corrigés est en parfait accord avec le résultat déjà obtenu.

## IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les performances d'un système interférométrique basé sur une fibre à maintien de polarisation de type Panda commerciale inséré dans un miroir en boucle pour détecter de faibles concentrations d'hydrogène dans l'intervalle [1.5% - 3.5%] avec une sensibilité mesurée dans cet intervalle de -0.28 nm/% [H<sub>2</sub>] en parfaite adéquation avec la mesure à 100% d'hydrogène qui donne un décalage d'environ 27.25 nm. La limite de détection du système de mesure de 1.05% est bien inférieure à la limite inférieure d'explosivité de l'hydrogène. Cette étude et celles du chapitre précédent ouvrent la voie pour le développement de nouveaux designs de fibre PM permettant d'augmenter la sensibilité et la limite de détection à la diffusion de l'hydrogène, avec une configuration compacte, facile à mettre en place et adaptée pour la surveillance des fuites lentes d'hydrogène dans des conditions environnementales difficiles et explosives comme dans le cas des centres de stockage des déchets radioactifs et nucléaires.



# Chapitre V. Développement de fibres optiques spéciales pour la réalisation de capteurs innovants

## V.1 Introduction

Ce chapitre présente la réalisation de nouvelles fibres optiques spéciales basée sur le l'emploi du procédé « Poudre Modifié » qui permet la fabrication de préformes optiques multi-matériaux. Ces nouvelles fibres présentent des géométries originales qui sont issues de l'exploitation des études des chapitres précédents.

Nous avons présenté dans les chapitres précédents, l'intérêt des fibres avec des zones de contraintes pour le développement de systèmes de détections robustes et sensibles à l'hydrogène dans des conditions environnementales difficiles, en particulier, l'effet des champs de contraintes pour accélérer la mesure de la diffusion de l'hydrogène dans une fibre Panda, selon l'axe hors zones de contraintes.

Je présenterai dans ce chapitre la fabrication de deux fibres contenant des zones de contraintes. La première est une fibre à très forte biréfringence avec deux ZCs, dédiée à être insérée dans un interféromètre à miroir en boucle pour mesurer la diffusion de l'hydrogène. La seconde fibre est non biréfringente. Elle est composée de quatre zones de contraintes positionnées de part et d'autre du cœur. Elle est dédiée à des mesures de diffusion réparties sur la longueur de la fibre par effet Brillouin ou Rayleigh (avec le Neubrescope par exemple). Cette configuration est adaptée pour la surveillance répartie des fuites lentes d'hydrogène dans les centres de stockage des déchets radioactifs.

J'étudierai dans un premier temps, à l'aide d'un modèle de simulation sous COMSOL Multiphysics, l'effet des principaux paramètres géométriques d'une topologie Panda sur la biréfringence de la fibre et par conséquent sur son comportement en présence de l'hydrogène.

Je présenterai dans la deuxième partie de ce chapitre, l'optimisation du design, la fabrication de la préforme, de la fibre optique, ainsi que la caractérisation optique des deux topologies de fibres proposées.

## V.2 Développement d'une fibre biréfringente avec une très grande biréfringence

Le matériau SAL présente une composition riche en silice, permettant de limiter la diffusion de matière de la gaine vers le cœur lors du fibrage. Il présente un coefficient de dilatation thermique 10 fois plus grand que celui de la silice, ce qui permet d'engendrer des contraintes plus importantes sur le cœur de la fibre et ainsi une biréfringence importante. Nous allons présenter l'intérêt du matériau SAL pour la fabrication de fibres à forte biréfringence à l'aide d'un modèle de simulation numérique sous COMSOL Multiphysics. Nous comparerons la variation de la biréfringence d'une fibre Panda SAL avec une fibre Panda commerciale dont les zones de contraintes sont dopées avec du Bore.

### V.2.1 Présentation du modèle de modélisation sous COMSOL Multiphysics de la biréfringence induite par des zones de contraintes

La modélisation sous COMSOL Multiphysics a été réalisée en combinant les deux modules « déformations planes (smpn) » (solveur statique) et « ondes de mode hybride perpendiculaires (rfwv) » (solveur en valeur propre avec  $-\lambda = \delta + j\beta$  avec  $\beta$  la constante de propagation du mode optique guidé).

Le module « déformations planes (smpn) » permet de modéliser en chaque point de la géométrie étudiée, la contrainte  $\sigma$  engendrée par une déformation  $\varepsilon$  applicable sur un ou plusieurs axes [127]. Pour chaque matériau constituant la fibre, il est demandé d'indiquer divers paramètres mécaniques, tels que le coefficient de dilatation thermique, les modules d'Young et de Poisson ainsi que la densité. Le tableau 20 regroupe les différents paramètres pour chaque matériau constituant les fibres Panda SAL et Panda Commerciale. Le cœur des fibres étudiées est dopé avec un faible pourcentage de germanium (concentration de 3.6% massique de Germanium [128]), donc dans notre modèle, nous avons fait l'approximation que ses propriétés mécaniques sont identiques à celles de la gaine en silice pure.

Tableau 20 : Caractéristiques des éléments constituant les fibres étudiées dans le modèle « Déformations planes (smpn) » de Comsol Multiphysics

Matériau	Module de Young E, GPa	Coefficient de Poisson $\nu$	Coefficient de dilatation thermique $\alpha_L, K^{-1}$	Densité $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
<b>Silice pure (Gaine et cœur) [115]</b>	73.1	0.17	$0.55 \times 10^{-6}$	2203
<b>Silice dopée Bore (Zones de contraintes de la fibre Panda Commerciale) [127]</b>	72	0.17	$1 \times 10^{-6}$	2230
<b>SAL (Zones de contraintes de la fibre Panda SAL) [11]</b>	110.7	0.282	$5.32 \times 10^{-6}$	3347

Le deuxième module utilisé est celui des « ondes de mode hybride perpendiculaires (rfwv) », ce module permet de calculer l'indice effectif du mode propagé dans le cœur de la fibre à partir de la variation de l'indice de réfraction induite par l'application d'une contrainte mécanique, à l'aide des relations suivantes (à implémenter dans le modèle) [129] :

$$\begin{cases} n_x = n - B_1 \cdot \sigma_x - B_2 \cdot (\sigma_y + \sigma_z) \\ n_y = n - B_1 \cdot \sigma_y - B_2 \cdot (\sigma_x + \sigma_z) \\ n_z = n - B_1 \cdot \sigma_z - B_2 \cdot (\sigma_x + \sigma_y) \end{cases} \quad (54)$$

avec  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  les indices de réfraction du milieu suivant les trois axes,  $B_1$  et  $B_2$  sont les coefficients élasto-optiques des axes ordinaire et extraordinaire et  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  représentent les composantes de contraintes selon les axes x, y et z.

Nous considérons, dans le cadre de notre étude, des matériaux constitués en verre de silice, dont les coefficients élasto-optiques  $B_1$  et  $B_2$  sont donnés par :  $B_1 = 4.2 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  et  $B_2 = 0.65 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  [127].

Le module « Déformations planes (smpn) » est d'abord utilisé en solveur statique dans le but de déterminer les composantes  $\{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$  de la contrainte mécanique engendrée par le matériau constituant les zones de contraintes (Figure 102).

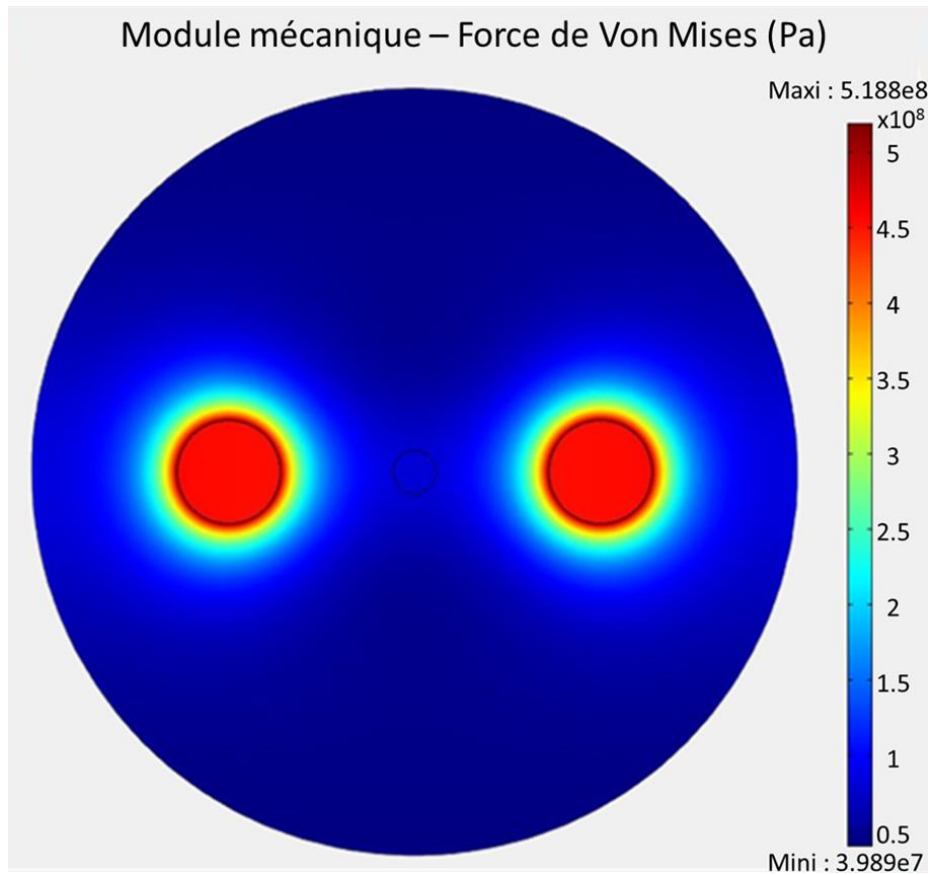


Figure 102 : Exemple de la simulation de la distribution des forces de Von Mises dans le cas d'une fibre Panda SAL.

Ensuite, le module « Ondes de mode-hybride perpendiculaires (rhw) » est résolu en mode valeur propre pour calculer la constante de propagation du ou des modes optiques guidés dans la structure soumise à la contrainte  $\sigma$  calculée précédemment par le premier module (Figure 103).

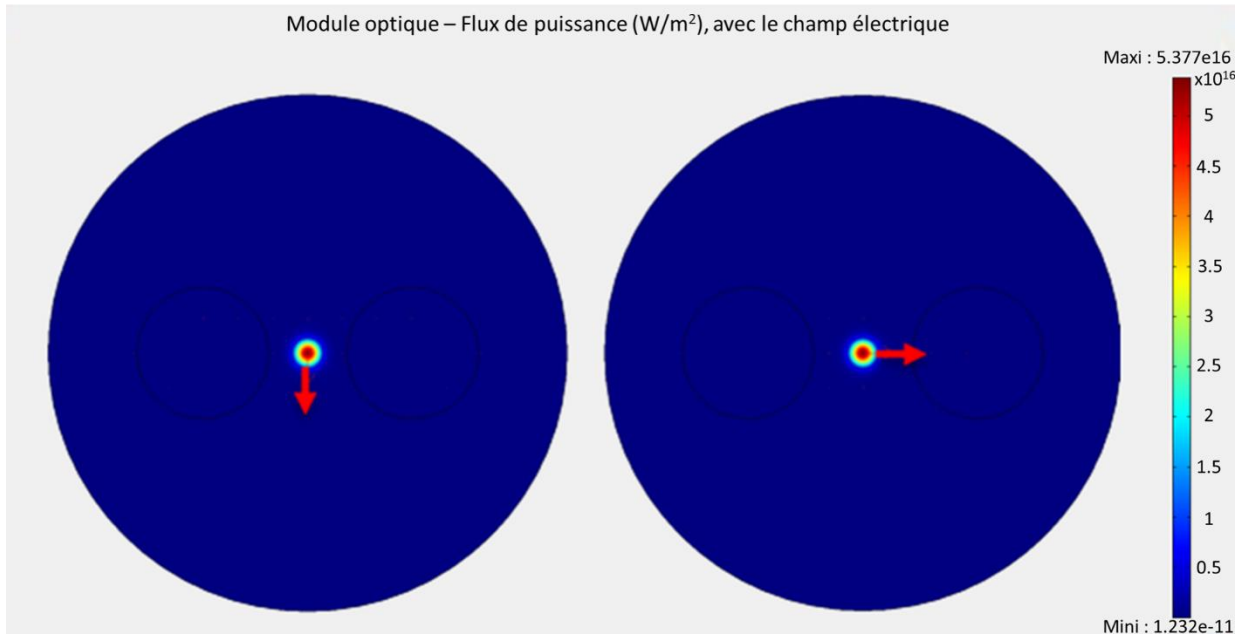


Figure 103 : Simulation des modes propagés au cœur d'une fibre Panda SAL (modes LP01x et LP01y (montré avec le champ électrique – flèches rouges).

La biréfringence de la fibre peut être déduite en calculant les indices effectifs des axes x et y en utilisant les valeurs propres selon l'équation suivante :

$$\beta = \frac{2\pi n_{\text{eff}}}{\lambda} \quad (55)$$

avec  $\beta$  la constante de propagation du mode optique guidé à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Pour valider notre modèle de simulation, j'ai modélisé dans un premier temps la variation de la biréfringence dans le cas d'une fibre Panda commerciale et d'une fibre Panda SAL, en fonction du diamètre des ZCs. La biréfringence calculée est comparée avec celle mesurée expérimentalement. Il est intéressant de rappeler que la fibre Panda commerciale est composée d'un diamètre de cœur de 8.5  $\mu\text{m}$ , un diamètre extérieur de 125  $\mu\text{m}$  et des ZCs circulaires de diamètre 36  $\mu\text{m}$  distantes de part et d'autre du cœur de la fibre de 4.5  $\mu\text{m}$ . Quant à la fibre Panda SAL, elle est composée d'un diamètre de cœur de 8.4  $\mu\text{m}$ , un diamètre extérieur de 140  $\mu\text{m}$  et des ZCs circulaires de diamètre 24  $\mu\text{m}$  distantes de part et d'autre du cœur de la fibre de 22  $\mu\text{m}$ .

La mesure expérimentale de la biréfringence à l'aide d'un interféromètre miroir en boucle a donné une valeur de  $4.17 \times 10^{-4}$  pour la fibre commerciale et  $3.19 \times 10^{-4}$  pour la fibre SAL.

Les résultats de la Figure 104 montrent que les valeurs trouvées par simulation coïncident avec celles trouvées expérimentalement, ce qui permet de valider le modèle pour continuer l'étude sur l'intérêt du matériau SAL pour la fabrication de fibres à forte biréfringence.

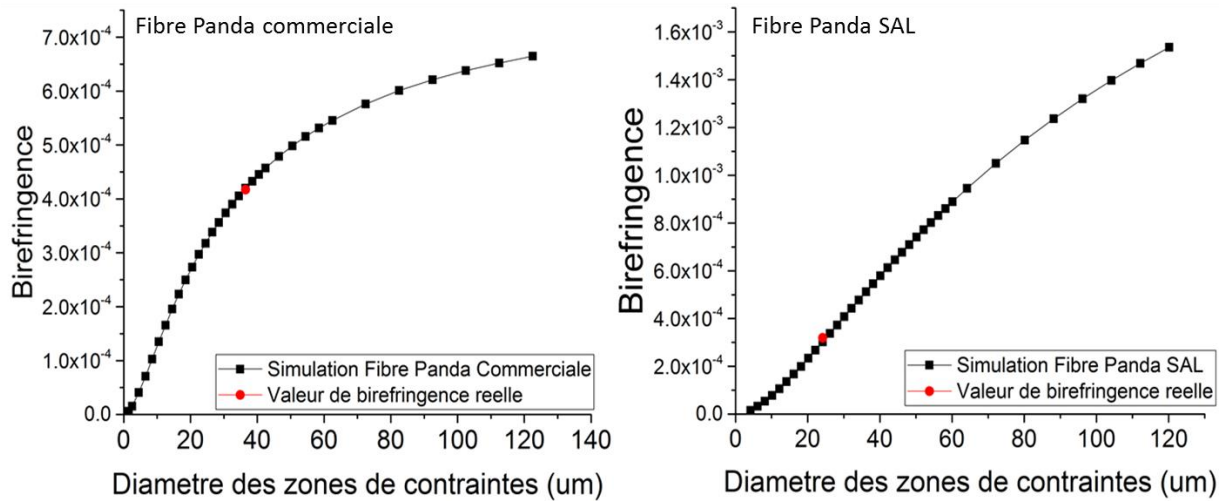


Figure 104 : Évolution de la biréfringence des fibres Panda Commerciale et Panda SAL en fonction de la taille des zones de contraintes.

Les deux courbes de la Figure 104 montrent aussi que dans le cas de la fibre Panda SAL, la biréfringence peut atteindre des valeurs de l'ordre de  $10^{-3}$  en augmentant la taille des ZCs, contrairement à la topologie de la fibre Panda commerciale qui peut atteindre une valeur maximale de l'ordre de  $7 \times 10^{-4}$ . Pour une valeur de diamètre de ZCs de  $80 \mu\text{m}$ , la biréfringence dans la fibre Panda SAL est deux fois plus élevée que celle dans la fibre Panda commerciale (Figure 105), cela démontre l'intérêt du verre SAL dans le développement de fibres spéciales à forte biréfringence.

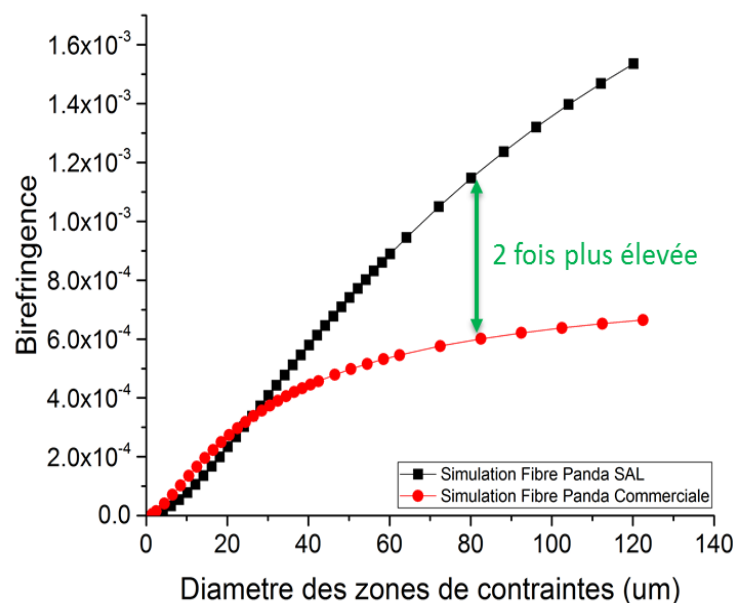


Figure 105 : Comparaison de l'évolution de la biréfringence des fibres Panda Commerciale et Panda SAL en fonction de la taille des zones de contraintes.



Dans le cas de la fibre Panda SAL, la biréfringence varie d'une façon quasi linéaire avec l'augmentation de la taille des zones de contraintes. Or, cette augmentation est limitée par deux phénomènes principaux, le premier est l'apparition des effets de bords en rapprochant les zones de contraintes du bord de la fibre. Dans ce cas, les contraintes se déplacent vers l'interface extérieur des zones de contraintes et engendrent une décroissance de la biréfringence comme montré sur la Figure 106 en fixant le diamètre du cœur ( $2a$ ), le diamètre de la fibre ( $2b$ ) et la distance entre le centre du cœur et les zones de contraintes ( $r_1$ ), en changeant le diamètre de ces zones ( $d$ ) afin de s'approcher du bord de la fibre.

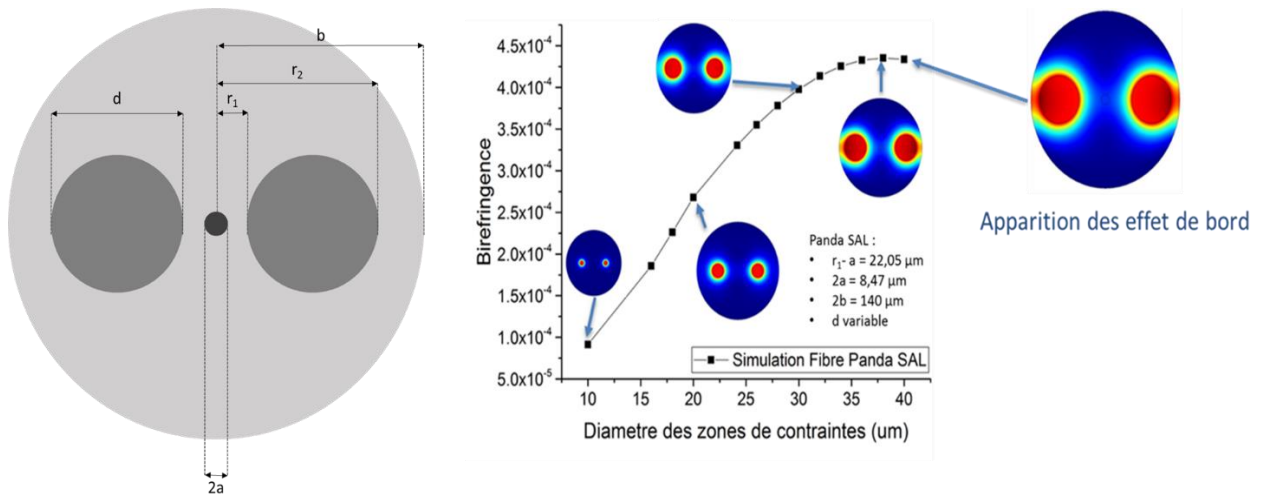


Figure 106 : Évolution de la biréfringence dans une fibre Panda SAL et apparition des effets de bords en fonction du diamètre des zones de contraintes.

Les calculs ont montré qu'il faut prévoir une distance minimale entre les bords des zones de contraintes et les bords de la fibre d'environ  $11 \mu\text{m}$  pour éviter une éventuelle décroissance de la biréfringence induite par l'apparition des effets de bords.

Le deuxième phénomène influençant les performances des fibres optiques avec ZCS est le couplage de modes qui se crée entre le cœur et les zones de contraintes en fonction de la distance qui les sépare. L'indice de réfraction du cœur des fibres Panda commerciale et SAL est égal à 1.4496 (mesuré par EXFO NR-9200 à la longueur d'onde 667.94 nm). Or, l'indice de réfraction des ZCS dopées SAL ( $n = 1.4914$ ) est supérieur à celui-ci, alors qu'il est inférieur pour les ZCS dopées bore ( $n = 1.4313$ ). Ceci explique pourquoi il est possible d'approcher les ZCS dopées bore à  $4.5 \mu\text{m}$  du cœur sans engendrer un couplage optique. Par contre, dans le cas de la fibre Panda SAL avec un indice de réfraction des ZCS plus élevé que celui du cœur, les performances de guidage ainsi que la biréfringence dans la fibre sont très influencées par le positionnement des ZCS par rapport au cœur. Ce résultat est illustré dans la Figure 107 où nous observons une dégradation significative de la biréfringence en fonction

de la distance entre le cœur et les zones de contraintes dans les deux fibres Panda SAL et Panda commerciale.

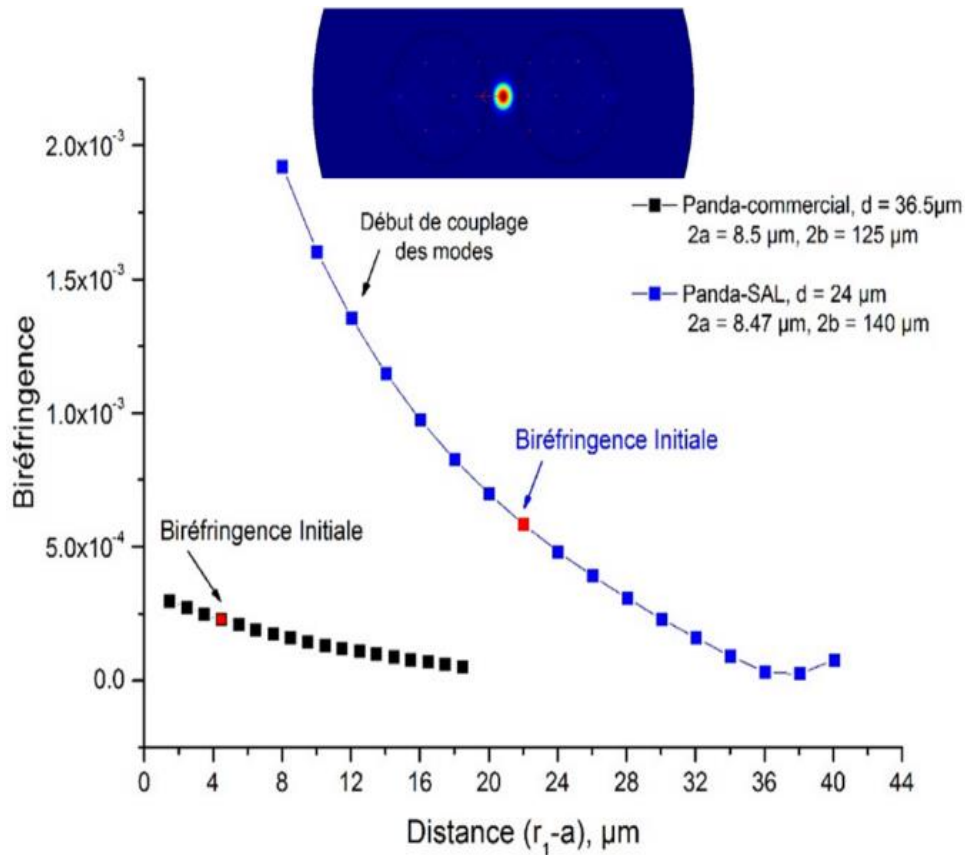


Figure 107 : Évolution de la biréfringence des fibres Panda Commerciale et Panda SAL en fonction de la distance entre le cœur et les zones de contraintes.

Les calculs de la fraction de puissance transmise dans le cœur et dans les zones de contraintes en verre SAL ont montré qu'il faut prévoir une distance minimale entre les bords des ZCs et le cœur de la fibre d'environ 15  $\mu\text{m}$  pour éviter un éventuel couplage optique vers les ZCs (comme montré dans la Figure 107).

J'ai démontré dans cette partie l'intérêt du matériau SAL pour développer des fibres biréfringentes avec ZCs, ainsi que l'effet des principaux paramètres géométriques comme la composition, la taille et le positionnement des ZCs dans une topologie Panda sur la biréfringence et par conséquent sur les performances de la fibre. Les résultats de simulation ont montré qu'il est possible d'accroître la biréfringence dans une fibre optique en augmentant la taille des ZCs tout en prévoyant des distances minimales entre le cœur, les zones de contraintes et les bords de la fibre afin d'éviter d'éventuels décroissance des performances.

À l'aide de ces résultats, je vais pouvoir réaliser une fibre à maintien de polarisation à forte biréfringence avec des zones de contraintes en verre SAL en exploitant les propriétés du procédé Poudre (Modified powder in tube MPIT) associé à la méthode Stack and Draw.

## **V.2.2 Fabrication d'une fibre optique à maintien de polarisation à forte biréfringence avec des zones de contraintes en verre SAL**

### **V.2.2.1 Réalisation de la préforme optique**

Le procédé de fabrication par insertion du matériau SAL sous forme de poudre à l'intérieur de la préforme optique ouvre la voie à une grande diversité de designs possibles pour réaliser une fibre à maintien de polarisation avec deux ZCs autour du cœur. Cette fibre doit respecter les conditions démontrées dans la première partie de ce chapitre en matière de positionnement des ZCs par rapport aux bords et au cœur de la fibre.

J'ai proposé dans un premier temps ce design d'une topologie de type Panda, qui repose sur des ZCs circulaires formées par deux tubes de diamètres intérieur/extérieur de 4.5/5 mm remplis avec de la poudre SAL, un cœur formé par une préforme d'une fibre optique standard (barreau de silice dopé germanium réalisé par la méthode MCVD). Cette structure est ensuite assemblée dans un tube de diamètres intérieur/extérieur de 13/17 mm et des tiges de silices permettent de finaliser la structure et d'assurer son maintien (Figure 108). Cependant, la fabrication de la préforme doit prendre en compte les limites du stock de tubes de silice disponible au laboratoire Xlim, le diamètre maximal de l'assemblage qui peut passer dans le four de la tour de fibrage. Ces contraintes la rendait trop difficile à réaliser.

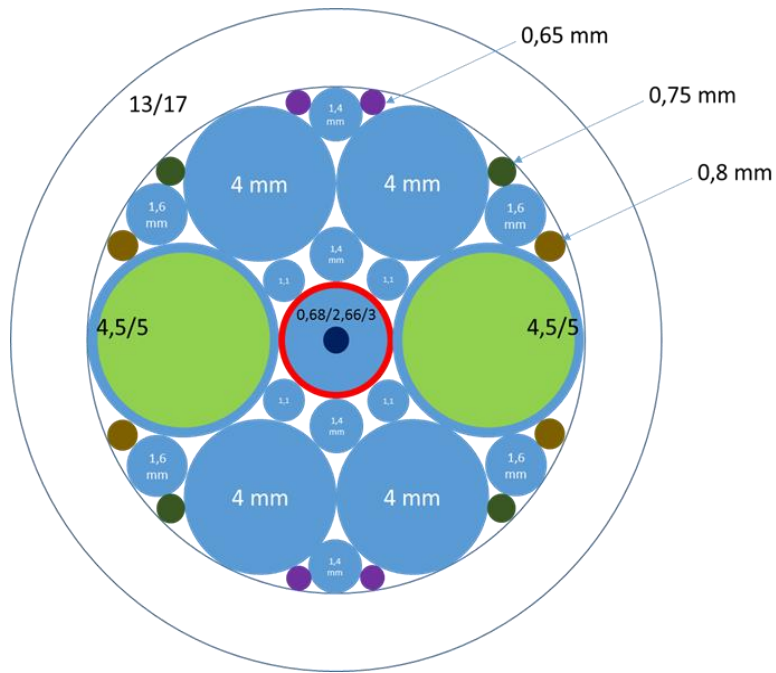


Figure 108 : Géométrie de la préforme d'une fibre à maintien de polarisation de type Panda en verre SAL.

J'ai ensuite proposé un design beaucoup plus simple avec des zones de contraintes rectangulaire (Fibre nommée PokeBall) illustré sur la Figure 109. Pour cela nous avons développé un banc spécial pour découper les tubes de silice longitudinalement. Cette nouvelle structure m'a permis de développer des fibres à maintien de polarisation avec l'utilisation de deux tubes de silice et un barreau constituant le cœur de la fibre. Le diamètre des zones de contraintes correspond alors à l'épaisseur de la zone découpée du tube du milieu.

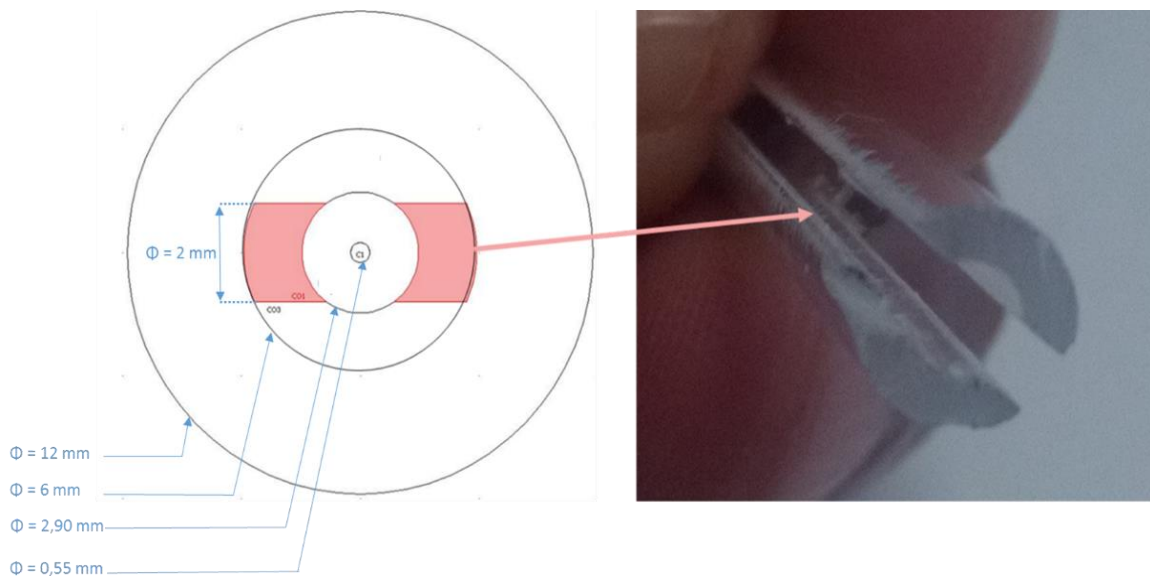


Figure 109 : Design de la préforme d'une fibre à maintien de polarisation avec des zones de contraintes circulaires en verre SAL.

La structure proposée est composée d'un cœur en silice dopée germanium de différence d'indice  $\Delta n = 8 \times 10^{-3}$  réalisé par MCVD de diamètre 0.55 mm entouré d'une gaine en silice pure de diamètre 2.9 mm (ce barreau est issu d'une préforme étirée d'une fibre optique standard). Les ZCs sont constituées en remplissant la zone découpée (de 2 mm de large) du tube de diamètre intérieur/extérieur de 3/6 mm. Pour définir le diamètre extérieur de la fibre, nous entourons la structure par un tube de diamètre intérieur/extérieur de 6/12 mm.

### V.2.2.2 Fabrication et caractérisation de la fibre PokeBall

La préforme fabriquée a été étirée à la tour de fibrage du laboratoire Xlim et a permis d'obtenir plusieurs dizaines de mètres de fibre PokeBall. Nous présentons sur la Figure 110 une image MEB de la section transverse de tronçons de la fibre fabriquée.

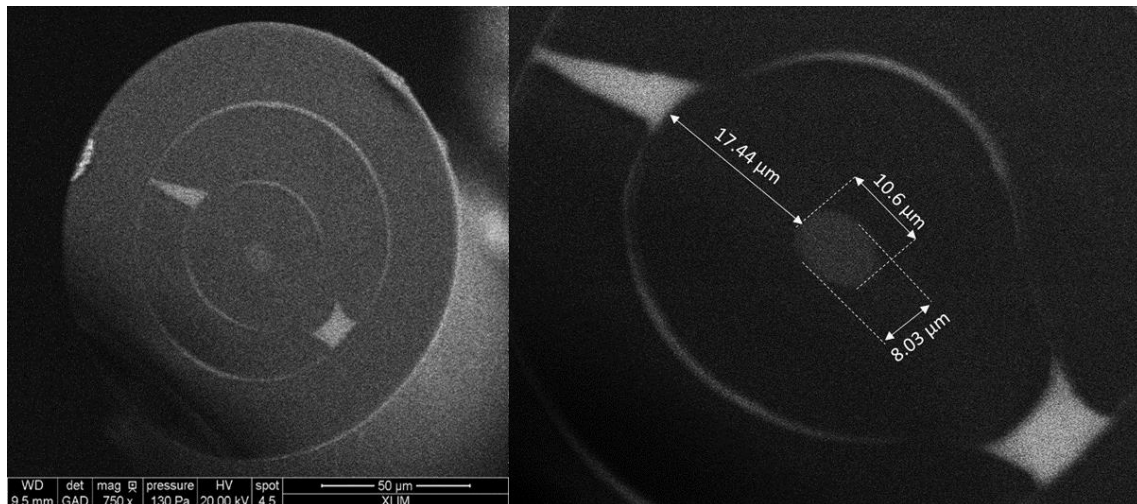


Figure 110 : Image MEB de la fibre PokeBall fabriquée.

La fibre fabriquée possède un cœur elliptique de petit axe de  $8.03 \mu\text{m}$  et de grand axe de  $10.6 \mu\text{m}$ , avec des ZCs qui ne sont pas parfaitement rectangulaires des deux côtés. Ceci est dû à la « fermeture » de la zone découpée (remplie par du verre SAL) induit par l'application de la dépression pendant le processus de fibrage. Le diamètre extérieur de la fibre est d'environ  $135 \mu\text{m}$ , compatible avec des soudures avec une fibre standard.

Le positionnement des ZCs correspond bien à celui attendu. La distance séparant les ZCs du cœur de la fibre est de  $17.44 \mu\text{m}$ . Cette valeur est supérieure à la valeur minimale obtenue par la simulation (pour limiter un couplage optique du cœur vers les ZCs). La distance entre le bord de ces zones et les bords extérieurs de la fibre est aussi supérieure à la valeur limite de  $11 \mu\text{m}$  pour éviter l'apparition des effets de bords.

J'ai réalisé une mesure de la transmission de la fibre en utilisant une source supercontinuum (génération d'un supercontinuum dans une fibre microstructurée développée à Xlim avec un spectre d'émission de 350 à 1700 nm). La puissance en sortie d'un tronçon de 3 mètres de fibre PokeBall est ensuite mesurée à l'aide d'un analyseur de spectre optique large bande (type ANDO sensible sur une plage de longueurs d'ondes 350 nm et 1750 nm). Le schéma du montage de mesure spectrale de la fibre est illustré dans la figure 111, avec l'utilisation de deux lentilles qui permettent l'injection de la lumière dans la fibre à tester.

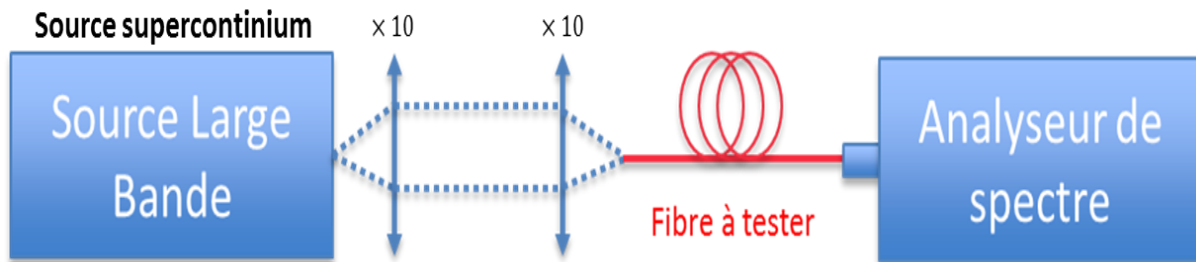


Figure 111 : Schéma du montage optique de mesure spectrale de la fibre PokeBall.

On observe sur le spectre de transmission de la fibre PokeBall présenté dans la Figure 112, l'apparition d'un creux d'absorption centré vers 1400 nm, la longueur d'onde caractéristique de l'absorption des regroupements hydroxyles-OH. Ce phénomène peut être dû à la contamination de la préforme par l'humidité ambiante. Une étape de séchage de la préforme devra être réalisée pendant quelques heures avant le fibrage pour les prochaines réalisations.

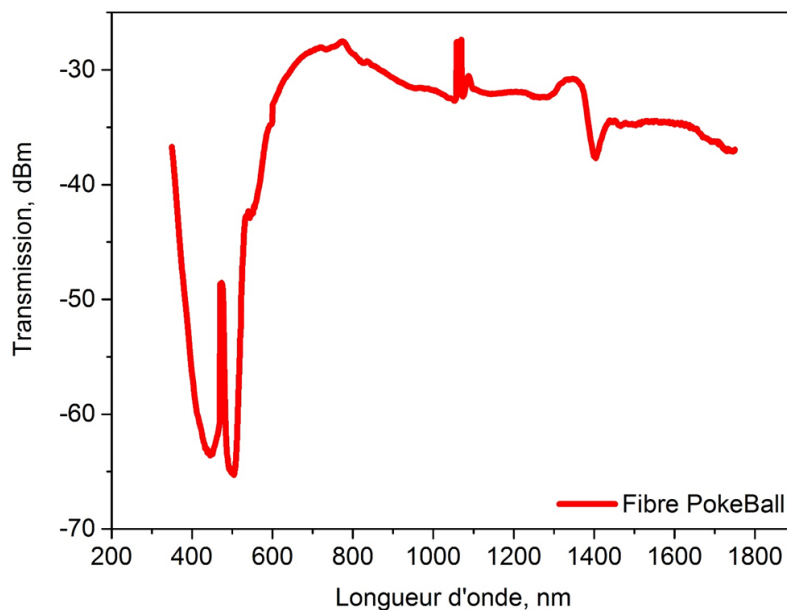


Figure 112 : Spectre de transmission de la source supercontinuum à travers la fibre PokeBall (de longueur 3 m).



J'ai ensuite étudié, à l'aide d'une caméra CCD InGaAs (avec une fenêtre d'acquisition de 900 à 1700 nm), le guidage dans la fibre en injectant la source de lumière dans le cœur pour vérifier le couplage entre ce dernier et les ZCs. Les résultats de l'étude du couplage sont présentés dans la Figure 113. On n'observe pas de guidage dans les zones de contraintes ce qui justifie la conservation de la puissance dans le spectre de transmission.

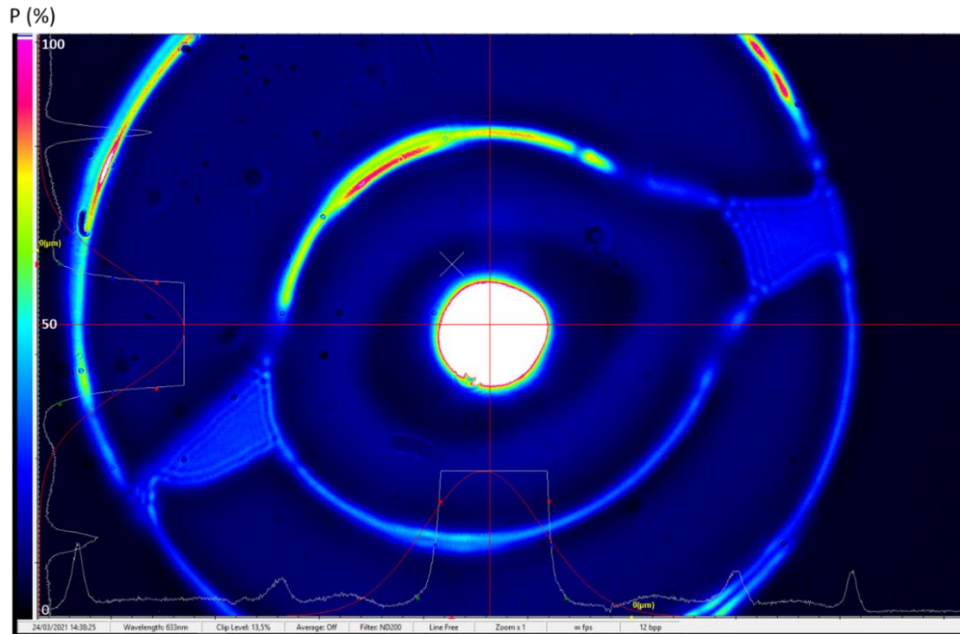


Figure 113 : Observation du guidage dans les zones de contraintes de la fibre PokeBall (zones blanches: zones de fort guidage, caméra saturée en intensité. Zones Bleus : zones de faible guidage).

Pour mesurer la biréfringence de la fibre PokeBall, j'ai utilisé un interféromètre de miroir en boucle avec un coupleur optique directionnel (3-dB) à base de fibre standard SMF (Figure 114), les tests de soudures ont été réalisés à l'aide d'une soudeuse Ericsson FSU 995 FA, une source laser à émission spontanée ASE (émission dans une bande de 1520 nm et 1560 nm), ainsi qu'un analyseur de spectre optique pour afficher le spectre de transmission issu de l'interféromètre.

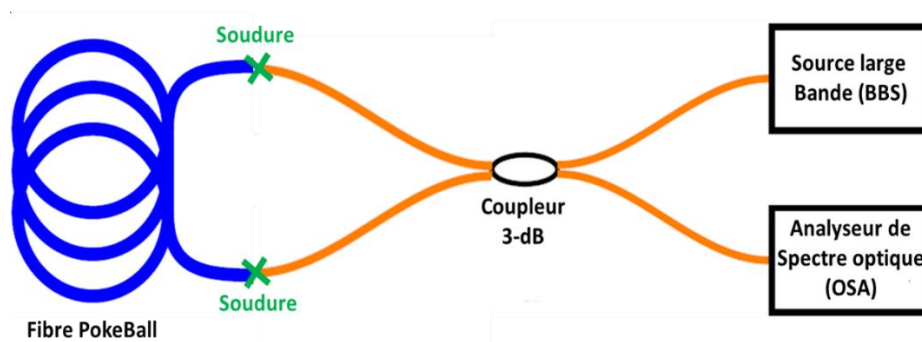


Figure 114 : Banc expérimental pour mesurer la biréfringence dans la fibre PokeBall.

J'ai optimisé le protocole de la soudeuse pour diminuer les pertes de soudures dû au fait que la fibre PokeBall est composée de zones de contraintes en verre SAL, qui possèdent une température de transition plus basse que celle de la silice pure de la gaine optique. Ceci peut créer des déformations au niveau de la soudure si l'intensité et la durée de l'arc de la soudeuse utilisée ne sont pas optimisées. Cette optimisation nous a permis d'observer le spectre de transmission de l'interféromètre présenté sur la Figure 115.

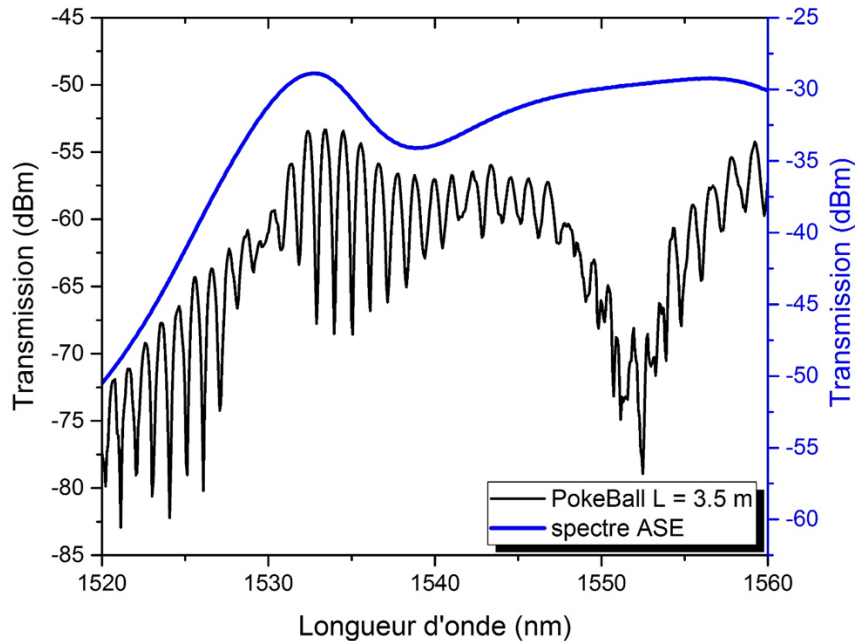


Figure 115 : Spectre de transmission de l'interféromètre miroir en boucle d'une fibre PokeBall.

J'ai utilisé 3.5 mètres de fibre PokeBall pour ce test. La fibre PokeBall possède une biréfringence moyenne mesurée de l'ordre de  $6 \times 10^{-4}$  supérieure à celle d'une fibre Panda SAL de l'ordre de  $3 \times 10^{-4}$  et celle de la fibre Panda commerciale qui est de l'ordre de  $4 \times 10^{-4}$ . Une partie de cette biréfringence est liée à l'ellipticité du cœur de la fibre, mais reste supérieure aux valeurs de la biréfringence des fibres à maintien de polarisation trouvées dans la littérature.

Le cœur de la fibre PokeBall possède une différence d'indice  $\Delta n$  de  $8 \times 10^{-3}$  par rapport à la silice pure de la gaine. En calculant la fréquence normalisée  $V$  en fonction de la longueur d'onde (équation 52), pour différents diamètres du cœur de la fibre (Figure 116), nous constatons que pour un diamètre de cœur entre 8 et 10  $\mu\text{m}$  (diamètre du cœur elliptique de la fibre PokeBall), la fibre PokeBall est multimode à 1550 nm.

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (56)$$



avec  $a$  le rayon du cœur de la fibre,  $n_c$  et  $n_g$  sont des indices de réfraction du cœur et de la gaine, respectivement.

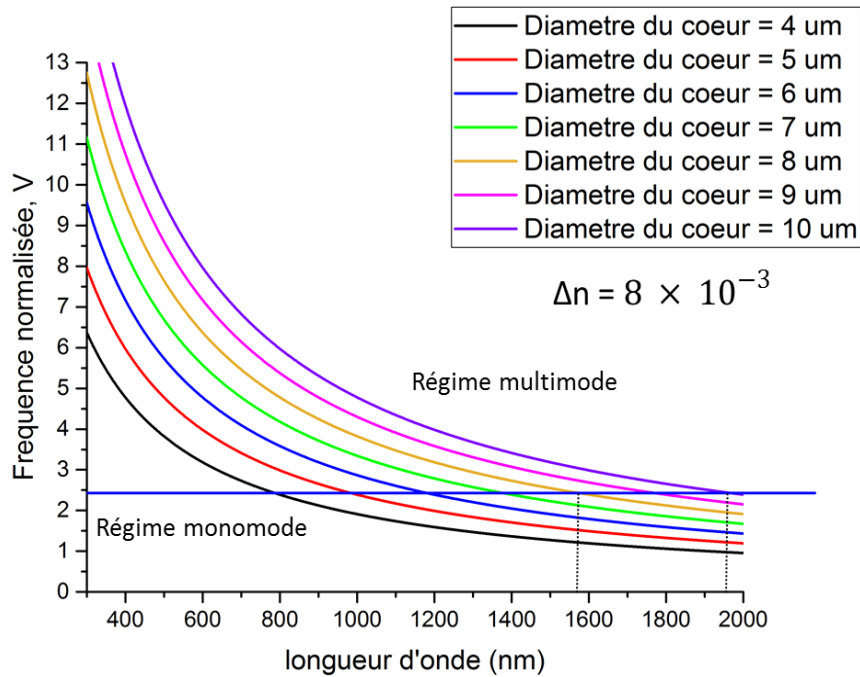


Figure 116 : Limitation des domaines monomode/multimode pour différents diamètres du cœur de la fibre avec une différence d'indice cœur/gaine de  $8 \times 10^{-3}$ .

J'ai présenté dans cette partie un design de fibre à maintien de polarisation avec des zones de contraintes rectangulaires, ce design est simple à mettre en place en comparaison avec un design Panda classique. Une première fabrication a montré l'intérêt du verre SAL dans les ZCs dans le développement de fibres optiques avec forte biréfringence, ainsi que l'effet du positionnement de ces ZCs sur la transmission de la fibre. L'emploi de cette fibre dans le cadre de la détection de l'hydrogène nécessite une amélioration de la phase de préparation et de montage de la préforme pour éviter le creux d'absorption des regroupements hydroxyles-OH dans le spectre de transmission, et une optimisation des paramètres de fibrage pour éviter le rétrécissement des ZCs et la formation d'un cœur elliptique. Il faut aussi prévoir un diamètre du cœur d'environ  $7 \mu\text{m}$  pour garantir à la fois la compatibilité avec les fibres standards pour faire des soudures, et le comportement monomode à  $1550 \text{ nm}$  la longueur d'onde centrale de travail.

### **V.3 Développement d'une fibre optique spéciale, non biréfringente, à base de verre SAL pour la détection répartie de fuites lentes d'hydrogène**

Le développement d'un capteur reparti d'hydrogène repose sur l'étude du décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$ . Dans le cas de notre étude, nous utilisons l'instrument de mesure Neubrescope de Neubrex disponible à l'ANDRA, qui permet, à l'aide de milliers de points de mesure d'obtenir une détection distribuée sur toute la longueur de la fibre. Cette technique permet de s'astreindre des contraintes de positionnement et de traitement des capteurs ponctuels. Or, le Neubrescope n'est pas polarisé et ne permet pas la différenciation des modes polarisés. Les fibres biréfringentes ne peuvent donc pas être utilisées avec cet instrument. D'où la nécessité de développer une fibre non biréfringente spéciale pour améliorer la cinétique de détection de la diffusion de l'hydrogène dans la fibre (par rapport à une fibre standard).

#### **V.3.1 Conception de la fibre optique spéciale non biréfringente**

J'ai commencé par étudier la possibilité de réaliser une fibre composée de quatre ZCs (en verre SAL) réparti autour du cœur afin de créer des contraintes sur le cœur, sans induire de biréfringence. La représentation schématique de la section transversale de la préforme de cette fibre est illustrée sur la Figure 117. Cette structure présente les mêmes contraintes de fabrication que la fibre Panda SAL réalisée pendant la thèse de Maryna Kudinova [11]. Ces contraintes sont liées à la disponibilité des tubes pour réaliser la préforme, aux conditions de remplissage des tubes de silice avec de la poudre SAL, au maintien et à la stabilité des différents tubes et tiges constituant la structure, et au diamètre externe de la structure qui est limité par la taille du four de la tour de fibrage. Le remplissage de tubes de silice de diamètres intérieurs 4.5 mm nécessite plus de précautions concernant la pureté, la granulométrie et la porosité des grains de poudre afin d'éviter tout remplissage non uniforme. Toutes ces contraintes rendent la phase de préparation de la préforme de plus en plus complexe et longue, résultant en un manque de flexibilité en termes de développement de plusieurs échantillons avec diverses distances cœur/ZCs.

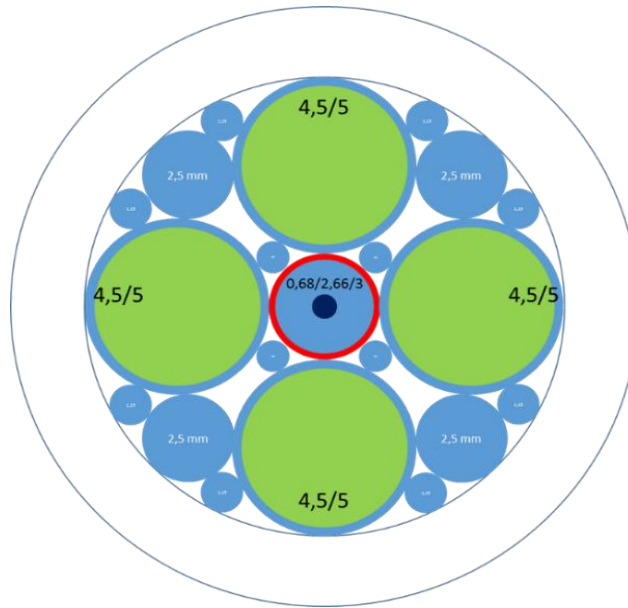


Figure 117 : Design de la préforme d'une fibre non biréfringente type double Panda à base de verre SAL.

J'ai ensuite proposé un design plus simple sur le même principe, en exploitant les propriétés du procédé Poudre associé à la méthode Stack and Draw. Nous proposons cette fois ci de remplacer les tubes des ZCs par des tiges de silice pure et de remplir les zones interstitielles par de la poudre SAL. La représentation schématique de la section transverse de la préforme de cette fibre, nommée « Shuriken », est illustrée sur la Figure 118. Cette structure devrait permettre d'éliminer les contraintes sur la stabilité du montage avec l'utilisation de tiges. Pour tenir l'ensemble de l'assemblage, nous avons utilisé des tiges de silice de 2 mm et fermé le tube qui contient l'assemblage à une extrémité afin que la poudre SAL puisse être versée dans les zones interstitielles pour former les ZCs.

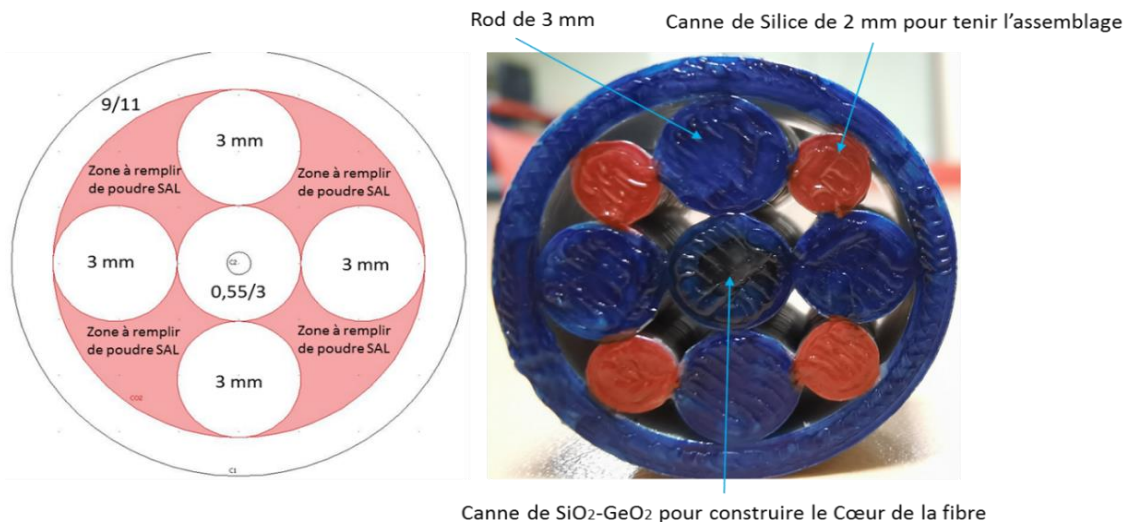


Figure 118 : Design et photographie de la préforme de la fibre « Shuriken ».

La structure proposée est composée d'un cœur en silice dopée au germanium réalisé par MCVD de diamètre 0.55 mm entouré d'une gaine en silice pure de diamètre 3 mm (ce barreau est issu d'une préforme étirée d'une fibre optique standard). Les zones de contraintes sont constituées en remplissant les zones vides entre les barreaux de silice pure de 3 mm avec de la poudre SAL. Pour définir le diamètre extérieur de la fibre, nous entourons notre structure par un tube de diamètres intérieur/extérieur de 9/11 mm.

Plusieurs conditions sont imposées lors de la fabrication de la fibre Shuriken. La première est que la propagation doit être monomode autour de 1550 nm. Le barreau de silice dopée germanium utilisé pour construire le cœur de la fibre possède une différence d'indice avec la gaine de silice de  $8 \times 10^{-3}$ . Le calcul de la fréquence normalisée en fonction de la longueur d'onde montre qu'il ne faut pas dépasser un diamètre de cœur de 7  $\mu\text{m}$  pour assurer un fonctionnement monomode autour de 1550 nm.

La deuxième condition imposée est liée au positionnement des zones de contraintes par rapport au cœur de la fibre afin d'éviter des couplages optiques du cœur vers le matériau SAL qui possède un indice de réfraction plus élevé que celui du cœur. Les résultats de simulation ont montré qu'il faut prévoir une distance minimale d'environ 15  $\mu\text{m}$ .

La troisième condition imposée est que la fibre soit symétrique par rapport aux deux axes pour ne pas induire de la biréfringence, afin de pouvoir réaliser des mesures de décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  avec le Neubrescope.

### V.3.2 Fabrication et caractérisation de la fibre « Shuriken »

La première fibre fabriquée a été nommée Shuriken#1, La préforme correspondante a été étirée à la tour de fibrage du laboratoire Xlim et a permis d'obtenir plusieurs dizaines de mètres de fibre. Nous présentons sur la Figure 119 une image MEB de la section transverse de la fibre fabriquée.

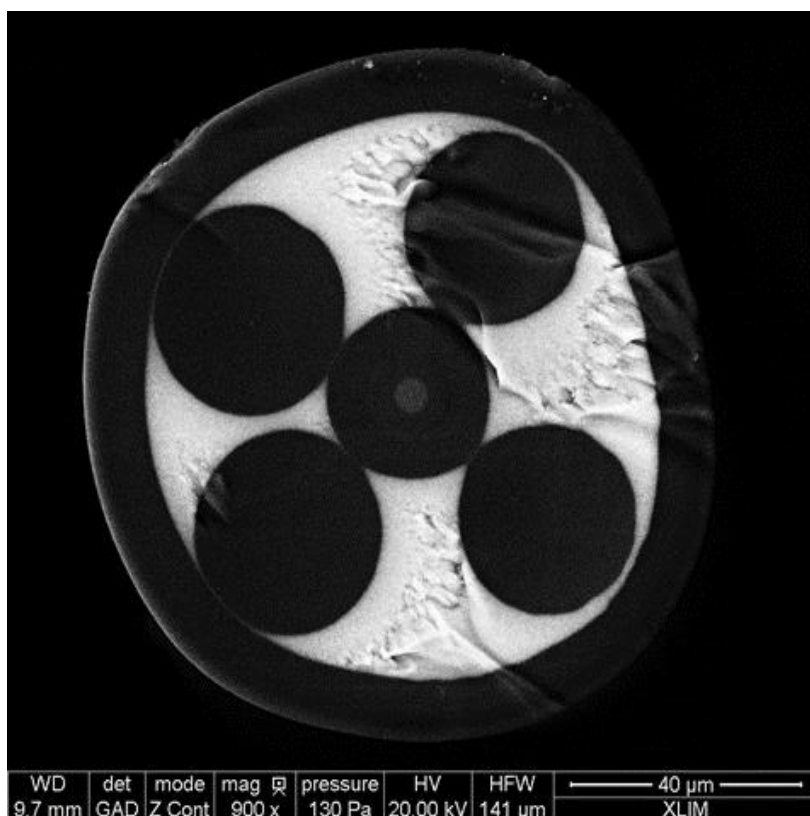


Figure 119 : Image MEB de la fibre Shuriken#1.

La fibre fabriquée possède un cœur moins elliptique que la fibre PokeBall de petit axe de 5.3 µm et de grand axe de 5.72 µm. Le diamètre extérieur est d'environ 115 µm (compatible pour réaliser des soudures avec une fibre standard).

Les zones de contraintes (zones blanches sur la figure) sont séparées du cœur de la fibre par une distance de 11.07 µm, inférieure à la valeur minimale calculée. Nous allons ensuite caractériser cette fibre pour étudier l'influence de cette distance sur les performances de la fibre.

Le spectre de transmission de la source à travers trois tronçons de fibres de longueur 20 cm, 1.5 m et 5 m a été mesuré de la même manière que la fibre PokeBall à l'aide d'une source supercontinuum. Ces mesures ont montré l'existence d'une chute de puissance à partir de 1300 nm (Figure 120). Cette forte atténuation est problématique car elle limite l'emploi de la fibre avec le Neubrescope, les mesures étant réalisées autour de 1500 nm.

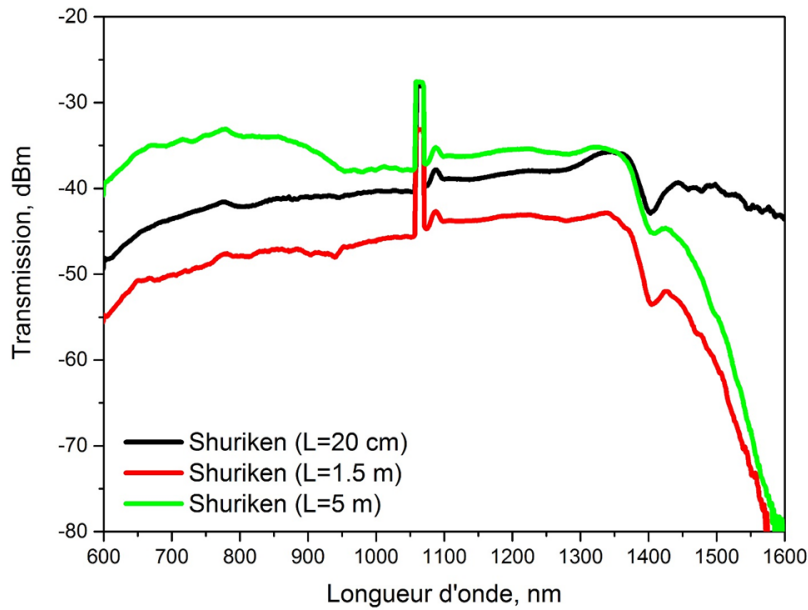


Figure 120 : Spectres de transmission d'une source supercontinuum propagée dans la fibre Shuriken#1, de différentes longueurs (0.2 m, 1.5 m, 5 m).

Cette atténuation est peut-être due à un couplage optique entre le cœur et les ZCs en SAL, induit par un positionnement de ces zones trop proche du cœur de la fibre. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons modélisé cette fibre avec COMSOL Multiphysics pour calculer la fraction de la puissance confinée dans le cœur et dans les ZCs, et l'atténuation linéique en fonction de la longueur d'onde. Pour cela, nous avons modélisé le design réel de la fibre Shuriken#1 (mesuré sur la photographie MEB, Figure 119). Le modèle de cette fibre implémenté sous COMSOL est présenté sur la Figure 121.

L'étude de la fraction de puissance confinée dans les ZCs a été réalisée en considérant que le matériau SAL possède une différence d'indice de réfraction avec la gaine en silice pure de  $8 \times 10^{-2}$ , avec une partie imaginaire de  $10^{-2}$  ( $n_i$ ) (valeur volontairement surestimée pour considérer un matériau extrêmement absorbant afin d'éviter au maximum les problèmes de couplage de puissance optique du cœur vers les zones de contraintes lors de la fabrication). L'indice de réfraction du matériau SAL peut être écrit comme :

$$n_{SAL} = n_{SiO_2} + 80 \times 10^{-3} - i 10^{-2} \quad (57)$$

avec  $n_{SiO_2} = 1.444$  et  $n_{Coeur} = 1.452$

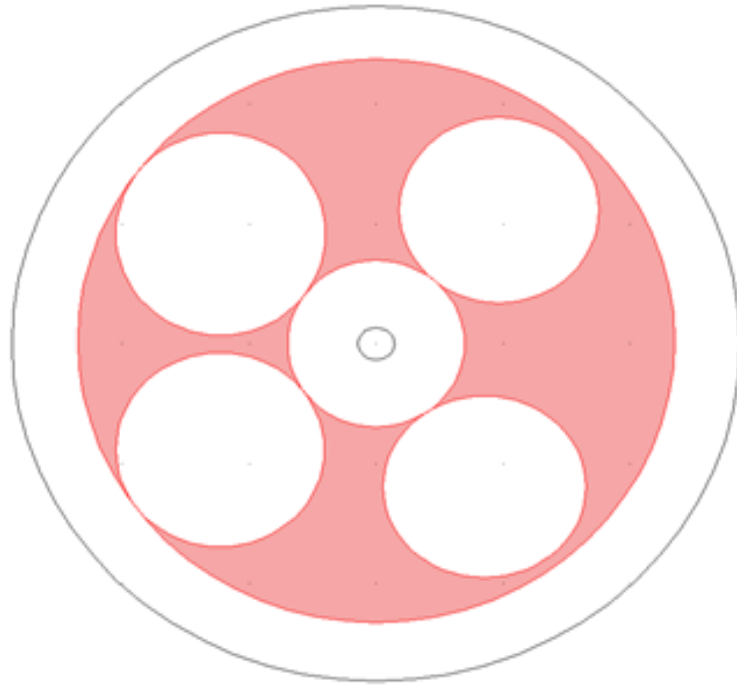


Figure 121 : Modélisation sous COMSOL Multiphysics de la fibre Shuriken#1.

Les résultats de la simulation sont présentés sur la Figure 122. La fraction de puissance optique guidée dans le matériau SAL augmente exponentiellement avec l'augmentation de la longueur d'onde pour une distance entre les zones de contraintes et le cœur de 11  $\mu\text{m}$ .

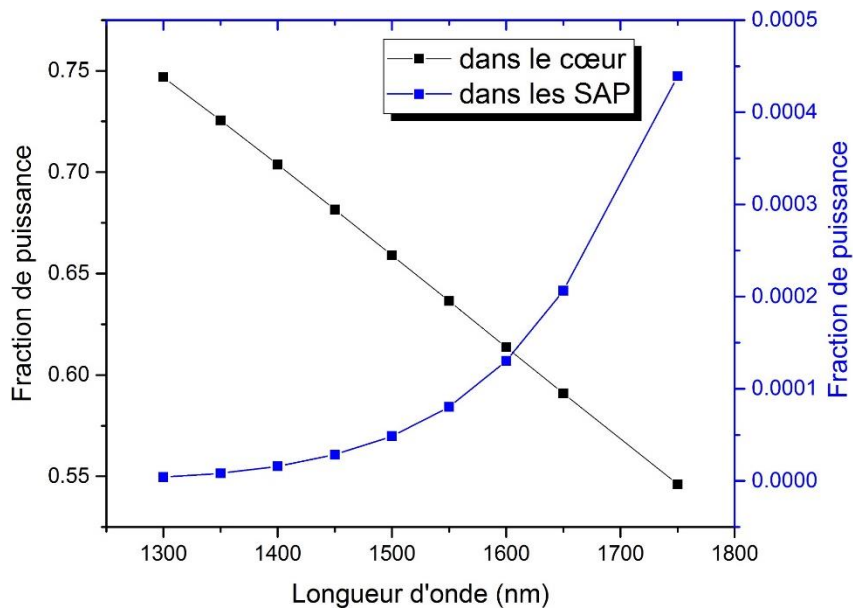


Figure 122 : Simulation de la fraction de puissance transmise dans le cœur (courbe noire) et dans les ZCs (courbe bleue) de la fibre Shuriken#1 en fonction de la longueur d'onde.

Le calcul de cette fraction de puissance en fonction de la distance entre le bord du cœur et le matériau SAL est identique à celui d'une topologie Panda. C'est-à-dire qu'il faut une distance d'environ 15  $\mu\text{m}$  pour éviter un couplage optique important du cœur vers les ZCs (Figure 123). Ces résultats confirment la présence d'un couplage optique entre le cœur et les ZCs qui engendre l'atténuation mesurée pour la fibre Shuriken#1.

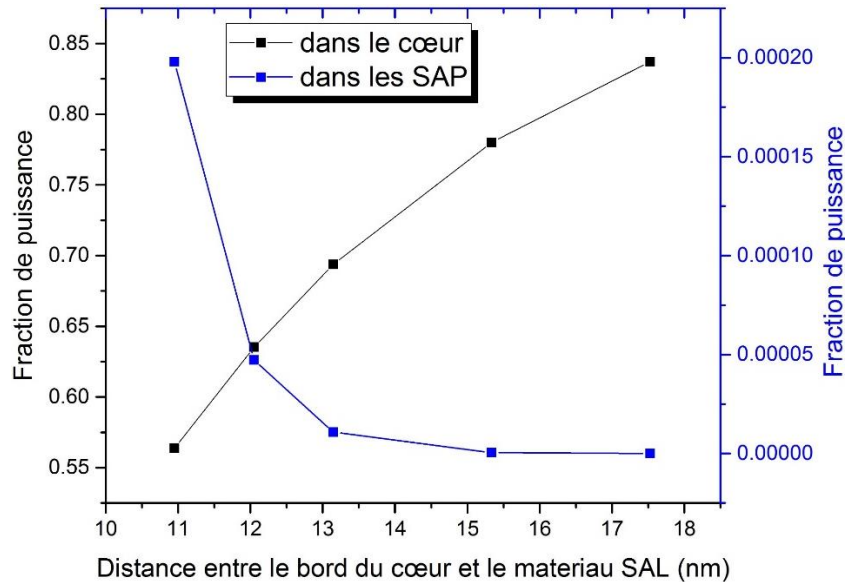


Figure 123 : Simulation de la fraction de puissance confinée dans le cœur (courbe noire) et dans les ZCs (SAPs, courbe bleue) de la fibre Shuriken#1 en fonction de la distance entre le bord du cœur et les zones de contraintes.

L'observation expérimentale du couplage de la lumière vers les ZCs a été réalisée à l'aide d'une caméra CCD InGaAs de fenêtre d'acquisition de 900 nm à 1700 nm et d'une source supercontinuum large bande (350nm - 1750nm, Figure 124).

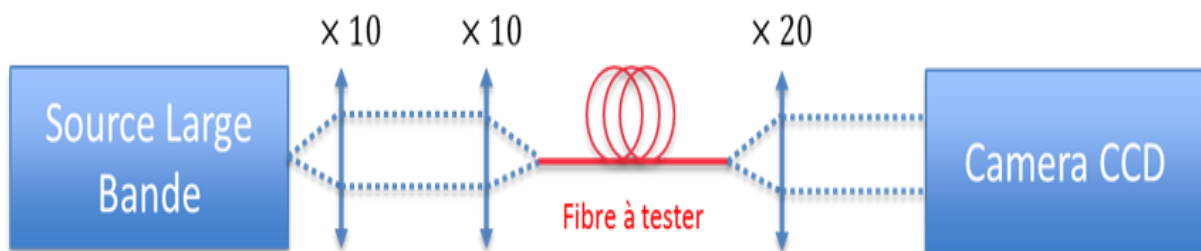


Figure 124 : Montage optique pour l'observation en champ proche en sortie de fibre à l'aide d'une caméra CCD sous injection d'une source large bande.

La lumière a été injectée dans un premier temps dans le cœur de la fibre. En augmentant le temps d'acquisition ainsi que le gain de la caméra CCD, l'image saturée présentée dans la Figure 125 permet de visualiser le guidage dans matériau SAL d'indice de



réfraction supérieur à celui du cœur. Cette mesure expérimentale confirme la nécessité d'éloigner d'avantage les ZCs du cœur pour diminuer significativement ces couplages optiques.

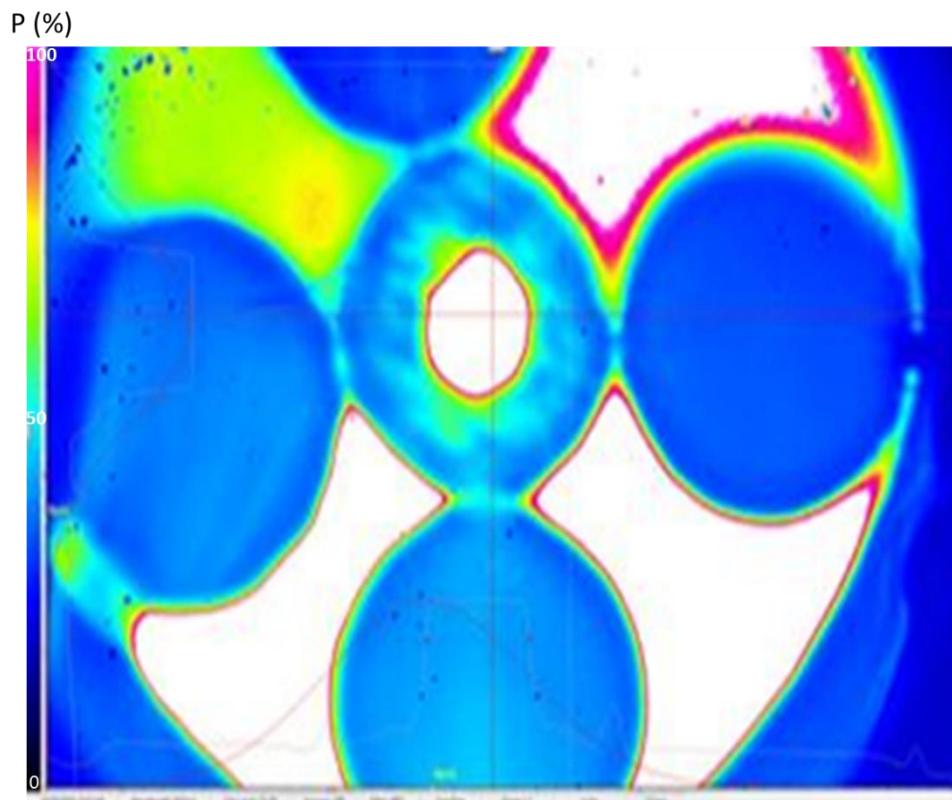


Figure 125 : Observation du guidage dans les zones de contraintes de la fibre Shuriken#1 (zones blanches : zones de fort guidage. Zones Bleus : zones de faible guidage).

La fibre possède un cœur de diamètre d'environ  $5.5 \mu\text{m}$ , d'après les calculs de la fréquence normalisée en fonction de la longueur d'onde, la fibre doit être monomode au voisinage de  $1550 \text{ nm}$ . Nous avons pu observer les modes propagés dans le cœur de la fibre avec ce même montage expérimentale. À l'aide de plusieurs filtres passe bande, nous avons mesuré la distribution de la lumière guidée dans la fibre aux longueurs d'ondes de  $1300$ ,  $1400$ ,  $1450$  et  $1500 \text{ nm}$ . Les images acquises sont présentées sur la Figure 126. La chute de puissance dans le spectre de transmission n'a pas permis de voir les modes à  $1550 \text{ nm}$ . Cette caractérisation préliminaire n'est pas suffisante pour montrer que la propagation est monomode dans le cœur de la fibre. Une étude plus approfondie peut être mise en place en perspective à cette étude pour étudier le comportement modal des différentes fibres fabriquées, en utilisant une méthode qui permet de prendre en compte les interférences entre les modes d'ordres supérieurs dans le cœur afin d'éliminer les modes parasites et offrir une mesure plus précise du mode [130].

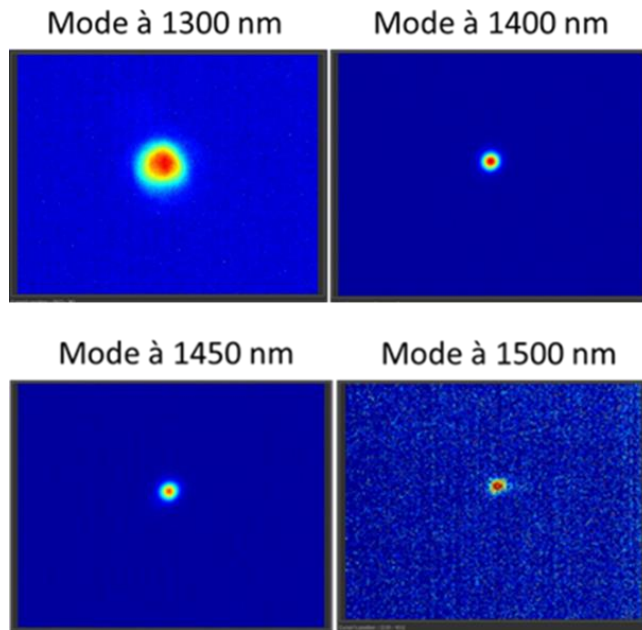


Figure 126 : Mode observé en sortie de la fibre Shuriken#1 par injection sélective à l'aide d'une Caméra CDD

La fibre Shuriken#1 possède des zones de contraintes qui ne sont pas parfaitement symétriques autour du cœur elliptique, ce qui engendre une légère biréfringence. J'ai optimisé le protocole de la soudeuse pour souder la fibre Shuriken#1 à un coupleur -3 dB avec de faibles pertes de soudures. Le spectre de transmission de l'interféromètre miroir en boucle est présenté sur la Figure 127.

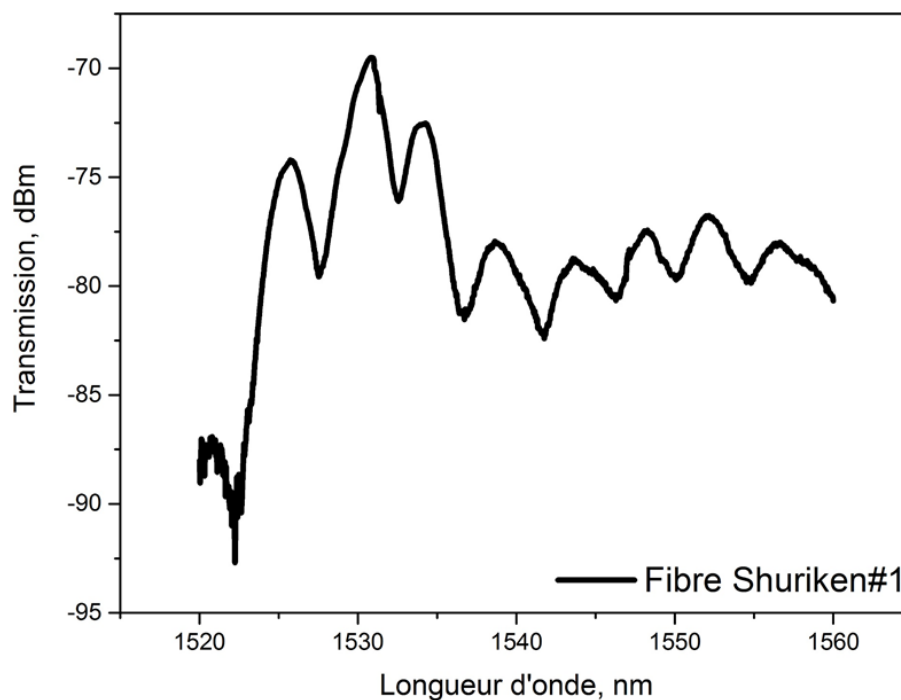


Figure 127 : Spectre de transmission de l'interféromètre miroir en boucle avec la fibre Shuriken#1

La mesure de la biréfringence moyenne à l'aide du spectre de transmission a montré que la biréfringence dans la fibre est de l'ordre de  $1.3 \times 10^{-4}$ .

Les premiers résultats sur la fabrication d'une fibre non biréfringente dédiée à des mesures de rétrodiffusion Brillouin avec le Neubrescope ont montré qu'il est possible d'associer le procédé de fabrication « Poudre » à la méthode Stack-and-draw pour fabriquer des designs de fibres spéciales. La première fibre fabriquée présente un cœur de diamètre d'environ 5.5  $\mu\text{m}$  permettant d'assurer un comportement monomode sur la bande autour de 1550 nm. Par contre, les résultats des caractérisations ont montré une chute de puissance qui peut être dû à un couplage de modes entre le matériau SAL présent dans les zones de contraintes et le cœur de la fibre du fait que l'indice de réfraction du SAL est plus grand que celui du cœur. L'ellipticité du cœur ainsi que le positionnement non symétrique des tiges de silice induisent une biréfringence moyenne dans la fibre de l'ordre de  $1.3 \times 10^{-4}$ .

Nous allons essayer d'optimiser le procédé de fabrication de la préforme afin d'améliorer le positionnement des ZCs par rapport au cœur. Une deuxième campagne de fabrication a été mise en place avec les mêmes dimensions de la préforme précédente. Lors du fibrage, la préforme a « explosé » dans le four à cause des fortes contraintes imposées par le matériau SAL. La Figure 128 illustre une image de la fibre avant l'explosion de la préforme optique.



Figure 128 : Image de la fibre avant l'explosion de la préforme dans le four.

Pour éviter cette « explosion » pour les prochaines campagnes de fabrication, nous avons décidé d'accroître l'épaisseur du tube extérieur qui maintient l'assemblage en utilisant un tube de 9/14 mm au lieu du tube 9/11 mm entourant la structure. Une troisième campagne de mesure a été mise en place avec ces modifications et nous avons réussi à fabriquer une fibre nommée Shuriken#3, symétrique avec quatre ZCs remplies avec du verre SAL (Figure 129). Par contre, une erreur au niveau du mesureur de diamètre de la tour de fibrage a empêché d'avoir le diamètre souhaité de la fibre.

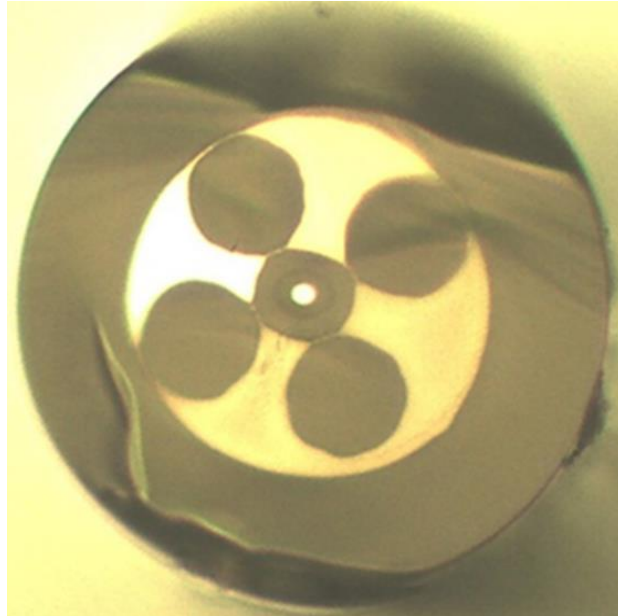


Figure 129 : Image au microscope de la fibre Shuriken#3.

Nous avons mis en place une quatrième campagne de fabrication de la préforme de fibre Shuriken. Nous présentons dans la Figure 130 une image MEB de la section transverse de la fibre fabriquée Shuriken#4, qui présente un cœur avec une ellipticité de petit axe de  $6.29 \mu\text{m}$  et de grand axe de  $7.66 \mu\text{m}$ . Le diamètre extérieur de la fibre est d'environ  $170 \mu\text{m}$ . Les zones de contraintes dans la fibre Shuriken#4 sont séparées du cœur de la fibre par une distance d'environ  $14.48 \mu\text{m}$ , très proche de la valeur minimale trouvée par simulation.

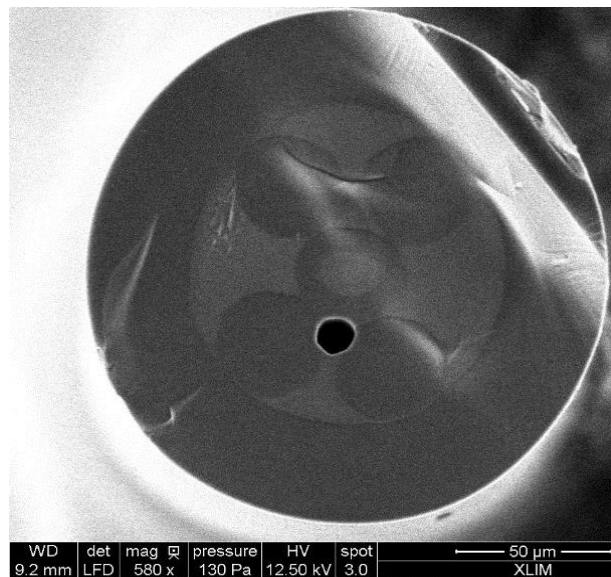


Figure 130 : Image MEB de la fibre Shuriken#4

J'ai ensuite caractérisé cette fibre pour étudier les propriétés de guidage optique. La mesure du spectre de transmission de la source large bande propagée dans 1 m de la fibre Shuriken#4 est présentée sur la Figure 131. Le clivage des différentes fibres a été effectué à la main à l'aide d'une lame de céramique. Un clivage plus régulier pourra être réalisé en optimisant les conditions de coupe d'une cliveuse. Contrairement à la fibre Shuriken#1, ce spectre ne présente pas une forte atténuation linéique à partir de 1300 nm, ce qui confirme l'importance de la position des ZCs par rapport au cœur. L'amplitude du creux d'absorption centré vers 1400 nm qui correspond à la longueur d'onde caractéristique de l'absorption des regroupements hydroxyles-OH est aussi diminuée par rapport aux tests précédents des fibres Shuriken#1 et PokeBall. Ceci a été obtenu, grâce à une étape de séchage supplémentaire réalisée pendant le montage de la préforme destinée à réduire l'humidité et les groupements -OH absorbés par les surfaces du tube et de la poudre de verre.

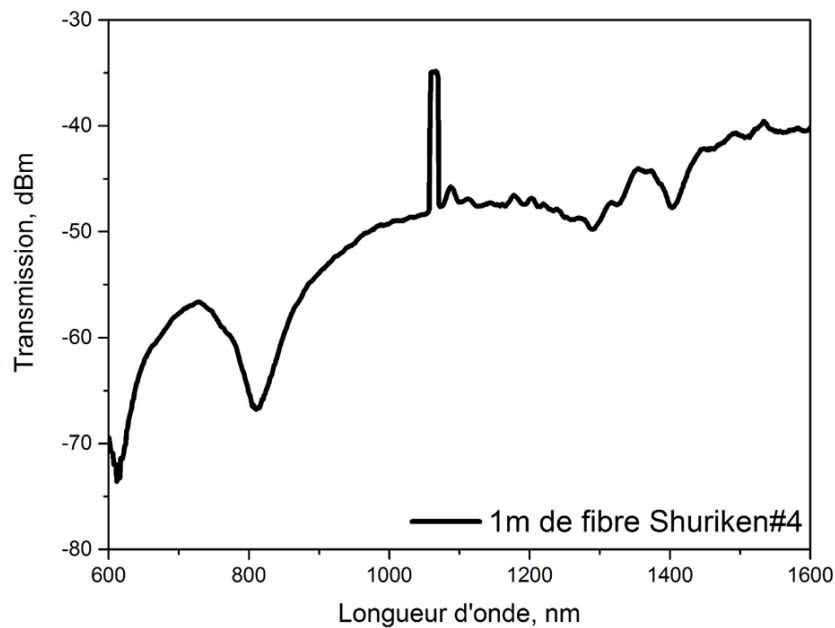


Figure 131 : Spectre de transmission de la source supercontinuum propagée dans un tronçon de la fibre Shuriken#4, de longueur 1 m.

La fibre possède un cœur elliptique de petit axe de  $6.29 \mu\text{m}$  et de grand axe de  $7.66 \mu\text{m}$  ce qui lui garantit, théoriquement, un comportement monomode à la longueur d'onde 1550 nm. L'observation des modes de propagation dans le cœur a été réalisée avec le banc expérimental utilisée pour la fibre Shuriken#1. Les images acquises aux différentes longueurs d'onde sont présentées sur le Figure 132.

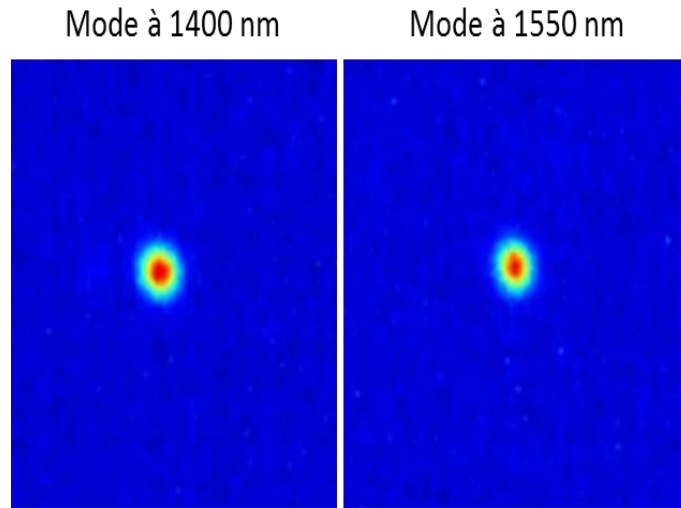


Figure 132 : Mode observé en sortie de la fibre Shuriken#4 par injection sélective à l'aide d'une Caméra CDD.

Cette fibre Shuriken#4 répond aux exigences initiales en matière de positionnement des ZCs par rapport au cœur de la fibre, ainsi que de la taille du cœur et du diamètre extérieur pour permettre des soudures avec les fibres standards. La fibre Shuriken#4 peut être fonctionnalisée en tant que capteur d'hydrogène grâce à l'existence de quatre zones de contraintes autour du cœur permettant l'application des champs de contraintes sur les deux axes de la fibre. La symétrie parfaite des zones de contraintes n'est pas encore assurée, malheureusement. A cause d'un problème technique à niveau de la tour de fibrage, nous n'avons pas l'opportunité de refaire une cinquième campagne de fibrage afin d'optimiser ce paramètre.

## V.4 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai exploité les résultats du chapitre 3 sur l'étude de l'intérêt des zones de contraintes en matériau SAL insérées à l'intérieur des fibres optiques dans l'accélération de la cinétique de mesure de la diffusion de l'hydrogène par rapport à une fibre standard, dans la perspective de développer des capteurs robustes capables de surveiller dans des conditions environnementales difficiles.

J'ai étudié dans la première partie de ce chapitre, à l'aide de simulations intégrant les champs de contraintes résiduelles dans les fibres optiques, l'effet de ces zones sur la

biréfringence de la fibre. J'ai également tenu compte des contraintes de couplage de la lumière du cœur de la fibre vers les zones de contraintes ainsi que les limites de ces simulations.

Ces résultats ont permis de développer deux types de fibres avec des zones de contraintes insérées dans la gaine de silice. La première fibre développée (appelée PokeBall) est à maintien de polarisation avec deux zones de contraintes rectangulaires résultant en une forte biréfringence d'environ  $6 \times 10^{-4}$ , adaptée pour des mesures de variation de biréfringence en configuration miroir en boucle. La deuxième fibre fabriquée est une fibre non biréfringente, appelée Shuriken#4, avec quatre zones de contraintes en verre SAL autour du cœur destinée à réaliser un capteur repartit d'hydrogène en mesurant le décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  à l'aide du Neubrescope.

Ces travaux originaux ouvrent la voie au développement de fibres optiques spéciales pour la réalisation de capteurs robustes pour la surveillance des fuites lentes d'hydrogène. En configuration interféromètre à miroir en boucle pour la fibre PokeBall, ou repartis sur la longueur de la fibre dans le cas de la fibre Shuriken#4. En exploitant les propriétés du procédé Poudre (Modified powder in tube MPIT) associé à la méthode Stack and Draw, cette technique permet de réaliser une diversité de préforme de fibres optiques complexes sans contraintes imposées par les techniques de fabrication conventionnelles.





# Chapitre VI. Conclusion et Perspectives

## VI.1 Conclusion de la thèse

Ce manuscrit traite l'étude du phénomène de diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques spéciales pour la réalisation de capteurs pour la surveillance des fuites lentes d'hydrogène dans les centres de stockages des déchets radioactifs sous contraintes de température et de pression. Cette étude repose sur l'association des expertises du laboratoire Xlim de l'université de Limoges (France) dans la conception et la fabrication des fibres optiques spéciales grâce à la plateforme de fabrication de fibres optiques et plus particulièrement grâce au procédé « poudre Modifié » pour la réalisation de fibres optiques multi-matériaux, avec les expertises du département d'Electromagnétisme et de Télécommunications de l'université de Mons (Belgique) dans le développement de capteurs d'hydrogène à fibres optiques à l'aide du banc original d'hydrogénation qui permet une mesure en continu de capteurs à fibres optiques. Cette étude fait suite aux travaux menés en collaboration entre les deux laboratoires avec l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs ANDRA dans le cadre du projet européen Modern2020.

Les capteurs d'hydrogène conventionnels à fibres optiques sont basés sur un dépôt d'une couche mince d'un matériau sensible à l'H<sub>2</sub> tel que le Palladium sur la face extérieure de la fibre. Cette couche se dégrade au fil des cycles d'hydrogénation/déshydrogénation entraînant une influence sur les performances des capteurs, ce qui rend ces capteurs incompatibles avec les applications qui demandent un fonctionnement sur du long-terme. Les travaux antérieurs développés au sein du laboratoire Xlim ont montré la possibilité d'insérer le matériau sensible dans la gaine des fibres optiques afin de le protéger contre les perturbations extérieures. Or, l'insertion de ces particules dans la gaine optique induit de fortes atténuations dans la fibre, allant de 3 dB/m dans le cas d'une fibre microstructurée (travaux de Stéphanie Leparmentier) jusqu'au 20 dB/m pour une fibre à maintien de polarisation de type Panda (travaux de Maryna Kudinova). Le test de comparaison de la cinétique de mesure de la diffusion de l'hydrogène dans les fibres Panda avec et sans particules de Palladium a montré que le suivi de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférence (d'une fibre Panda sans particules de Palladium insérée dans un miroir en boucle) permet de détecter plus rapidement la diffusion de l'hydrogène dans la fibre Panda SAL (8 heures pour atteindre 80 %

de la valeur à saturation) par rapport à une fibre standard (15 heures pour atteindre 80 % de la valeur à saturation, via la mesure de la longueur d'onde de Bragg) hydrogénée dans les mêmes conditions de température et de pression, d'où l'objectif de cette thèse pour étudier l'intérêt de ces zones de contraintes dans l'augmentation de la sensibilité intrinsèque des fibres optiques à la diffusion d'hydrogène, afin d'accroître les performances des capteurs à fibres optiques.

Dans le premier chapitre de cette thèse, j'ai présenté un état de l'art des technologies de détection d'hydrogène, basées sur l'utilisation d'un matériau sensible, ainsi que les travaux antérieurs à cette étude, développés au laboratoire, basés sur l'insertion du Palladium à l'intérieur de la gaine des fibres optiques spéciales. j'ai aussi présenté les conditions environnementales de travail ainsi que les configurations et techniques de caractérisation des fibres optiques utilisées pour atteindre notre objectif.

Le deuxième chapitre du manuscrit a été consacré à l'étude de la théorie et les équations qui décrivent la diffusion de l'hydrogène dans les fibres optiques à l'aide de deux approches, la première approche repose sur la résolution de l'équation de diffusion afin de calculer l'évolution de la concentration normalisée d'hydrogène dans la fibre entière et dans le cœur de la fibre, et la deuxième approche repose sur l'implémentation de ces équations dans un modèle de simulation des fibres optiques dans Comsol-Multiphysics en géométrie 2D, basé sur la loi d'Arrhenius qui permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température et la pression. Pour valider notre modèle numérique, j'ai comparé les résultats de la simulation de diffusion de l'hydrogène dans le cœur d'un barreau de silice de diamètre 125  $\mu\text{m}$ , avec les résultats d'hydrogénation au centre d'une fibre optique standard SMF, de même diamètre, avec un réseau de Bragg inscrit dans le cœur. Les résultats expérimentaux ont montré l'effet de la diffusion de l'hydrogène dans la fibre SMF sous forme d'un décalage de la longueur d'onde de Bragg vers les grandes longueurs d'ondes d'environ 0.45 nm, dû à un changement d'indice de réfraction du cœur induit par la diffusion. En comparant ce résultat avec le modèle de simulation de la concentration normalisée d'hydrogène dans le centre d'un barreau de silice à 70 bar et 70 °C, nous constatons que les courbes se superposent, confirmant la validité du modèle de simulation que nous avons proposé pour une fibre standard et son potentiel pour l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans des topologies de fibres plus complexes.

À l'aide du modèle de simulation, j'ai démontré dans le chapitre 3, un effet des zones de contraintes (ZCs) sur la cinétique de mesure de la diffusion avant l'arrivée de l'hydrogène au niveau du cœur de la fibre. Pour étudier l'interaction directe de l'hydrogène avec les ZCs, j'ai présenté le développement de fibres spéciales avec des ZCs circulaires en verre SAL autour du cœur. L'hydrogénation de ces fibres a montré que le SAL ralentit la détection de la

diffusion de l'hydrogène dans le cœur de la fibre, et permet de poser la question sur un effet des champs de contraintes créés par les ZCs dans l'accélération de la cinétique de la mesure de la diffusion. Pour répondre à cette question, j'ai étudié, dans un premier temps, la cinétique de diffusion de l'hydrogène selon les deux axes de polarisation d'une fibre Panda SAL, séparément, en inscrivant un réseau de Bragg dans son cœur, résultant en deux longueurs d'onde de Bragg correspondantes aux axes lent et rapide dans la fibre. L'hydrogénation de la fibre a montré un effet plus important de l'hydrogène sur l'axe rapide de la fibre que sur l'axe lent avec les zones de contraintes, cela peut être traduit par un effet des champs de contraintes sur la cinétique de diffusion de l'hydrogène selon l'axe rapide. Pour valider cette hypothèse, j'ai étudié la cinétique de la diffusion de l'hydrogène dans deux topologies différentes de fibres PM (Panda et Bow Tie) avec des ZCs constituées avec le même matériau (silice dopée Bore). Les résultats d'hydrogénation en configuration miroir en boucle ont montré un décalage des creux d'interférence vers les basses longueurs d'onde, contrairement à la fibre Panda SAL d'où l'influence du matériau constituant les ZCs et donc les champs de contraintes sur l'état de contraintes du cœur ainsi que sur la cinétique de diffusion de l'hydrogène. j'ai démontré aussi dans ce chapitre que les champs de contraintes agissent sur le sens, la cinétique et l'amplitude du décalage des creux d'interférence.

Dans le quatrième chapitre de ce manuscrit, j'ai présenté l'étude des performances de détection de faibles concentrations d'hydrogène d'un système interférométrique miroir en boucle basé sur une fibre à maintien de polarisation de type Panda commerciale dans l'intervalle [0 % - 3.5 % d'hydrogène]. Une sensibilité de  $-0.28 \text{ nm}/\% [\text{H}_2]$  a été mesurée dans cet intervalle, en parfaite adéquation avec la mesure à 100% d'hydrogène qui donne un décalage d'environ 27.25 nm. Et une limite de détection de 1.05% a été calculée également, bien inférieure à la limite inférieure d'explosivité de l'hydrogène, avec un temps de saturation d'environ 30 heures, compatible avec les applications qui demandent un fonctionnement sur du long-terme.

Les résultats des chapitres 3 et 4 ouvrent la voie vers le développement de nouveaux designs de fibres optiques spéciales permettant le développement de capteurs robustes et sensibles à la diffusion de l'hydrogène, capables de surveiller dans des conditions environnementales difficiles. L'exploitation des avantages du procédé de fabrication « Poudre Modifiée » a permis le développement de deux types de fibres avec des ZCs insérées dans la gaine de silice. La première fibre développée est appelée PokeBall à maintien de polarisation avec deux ZCs rectangulaires en verre SAL, possédant une très forte biréfringence d'environ  $6 \times 10^{-4}$ , adaptée pour des mesures de variation de biréfringence en configuration miroir en boucle. La deuxième fibre fabriquée est une fibre non biréfringente appelée Shuriken avec

quatre ZCs en verre SAL autour du cœur destinée à réaliser un capteur reparti d'hydrogène en mesurant le décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  à l'aide du Neubrescope.

Les résultats de ces 5 chapitres ouvrent la voie pour le développement de designs de fibre à maintien de polarisation permettant d'augmenter la sensibilité et la limite de détection à la diffusion de l'hydrogène avec une configuration compacte, facile à mettre en place et adapté pour la surveillance des fuites lentes d'hydrogène dans environnements sévères comme dans le cas des centres de stockage des déchets radioactifs et nucléaires.

## VI.2 Perspectives d'avenir

Les travaux réalisés pendant cette thèse présentent des perspectives intéressantes aussi bien au niveau technique qu'au niveau scientifique. La première perspective sera d'optimiser le processus de fabrication des préformes des fibres PokeBall et Shuriken afin d'éviter les problèmes liés à l'ellipticité du cœur, la répartition non homogène de la poudre pour de grandes longueurs de fibre, ainsi que le positionnement asymétrique des zones de contraintes.

En exploitant la flexibilité du procédé « Poudre Modifiée » dans le cas de la fibre PokeBall, il serait intéressant de fabriquer des fibres avec différents diamètres de zones de contraintes pour pouvoir étudier l'influence de la biréfringence sur la sensibilité de diffusion de l'hydrogène dans la fibre.

Les travaux futurs pourraient aussi porter vers le développement de systèmes de détection des fuites lentes d'hydrogène dans l'intervalle de concentrations d'hydrogène [0 % - 4 %] basés sur une mesure de variation de biréfringence en configuration miroir en boucle pour la fibre PokeBall et par mesures reparties du décalage spectral de Rayleigh  $\Delta\nu_R$  dans la fibre Shuriken, et de comparer la sensibilité et la limite de détection avec celles de la fibre Panda Thorlabs. Il serait notamment très intéressant de tester les performances de ces systèmes de mesures dans différentes conditions de température et de pression comme celles rencontrées dans Cigéo à une température d'environ 70 °C et pression atmosphérique.

Nous avons démontré dans la section III.5.3 du chapitre 3, qu'un traitement thermique engendre une augmentation des contraintes dans les fibres avec ZCs, ce qui se traduit par une augmentation de la biréfringence de la fibre. Il serait donc aussi très intéressant de tester le potentiel de ces fibres pour le développement de capteurs robustes de température. Cet aspect pourrait faire l'objet de recherches complémentaires dans le futur.

# Références

- [1] : ANDRA Site, [Online]. Available : <https://www.andra.fr/nous-connaître/histoire>
- [2] : Etude impact-Résumé non technique, [Online]. Available : [https://www.andra.fr/sites/default/files/2021-10/Pi%C3%A8ce-06bis-Etude%20impact-R%C3%A9sum%C3%A9%20non%20technique\\_0.pdf](https://www.andra.fr/sites/default/files/2021-10/Pi%C3%A8ce-06bis-Etude%20impact-R%C3%A9sum%C3%A9%20non%20technique_0.pdf)
- [3] : Dossier d'options de sûreté de Cigéo - Partie exploitation, [Online]. Available : <https://www.andra.fr/sites/default/files/2018-04/dossier-options-surete-exploitation.pdf>
- [4] : CASHDOLLAR, K L., ZLOCHOWER, I A., GREEN, G M., *et al.* “Flammability of methane, propane, and hydrogen gases“. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, vol. 13, no 3-5, p. 327-340.
- [5] : CANNING, J, STEVENSON, M, BANDYOPADHYAY, S, *et al.* Extreme silica optical fibre gratings. *Sensors*, 2008, vol. 8, no 10, p. 6448-6452.
- [6] : DELEPINE-LESOILLE, S, BERTRAND, J, LABLONDE, L, *et al.* Distributed hydrogen sensing with Brillouin scattering in optical fibers. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2012, vol. 24, no 17, p. 1475-1477.
- [7] : LU, P, LALAM, N, BADAR, M, *et al.* “Distributed optical fiber sensing: Review and perspective“. *Applied Physics Reviews*, 2019, vol. 6, no 4, p. 041302.
- [8] : Hartog A. Leach A.P., Gold M.P. , “Distributed temperature sensors in solid-core fibers“, *Electronics Letters*, 21-23, 1061-1062, 1985.
- [9] : GRECO, F., VENTRELLI, L., DARIO, P., *et al.* “Micro-wrinkled palladium surface for hydrogen sensing and switched detection of lower flammability limit“. *International journal of hydrogen energy*, 2012, vol. 37, no 22, p. 17529-17539.
- [10] : LEPARMENTIER, S. “Développement et caractérisation de fibres optiques mutimatérielles verre/silice ou verre/air/silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres“. 2010. Thèse de doctorat. Limoges.
- [11] : KUDINOVA, M. “Développement de nouvelles matrices vitreuses pour la fonctionnalisation de fibres optiques par l'exploitation de la technologie Poudre“. 2015. Thèse de doctorat. Université de Limoges.

[12] : DELEPINE-LESOILLE, Sylvie, GIRARD, Sylvain, LANDOLT, Marcel, et al. France's state of the art distributed optical fibre sensors qualified for the monitoring of the French underground repository for high level and intermediate level long lived radioactive wastes. *Sensors*, 2017, vol. 17, no 6, p. 1377.

[13] : DELEPINE-LESOILLE, S, PHÉRON, X., BERTRAND, J, et al. "Industrial qualification process for optical fibers distributed strain and temperature sensing in nuclear waste repositories". *Journal of sensors*, 2012, vol. 2012.

[14] : KLEIN, D M, YUKIHARA, E G, BULUR, E, et al. An optical fiber radiation sensor for remote detection of radiological materials. *IEEE Sensors Journal*, 2005, vol. 5, no 4, p. 581-588.

[15] : VILLATORO, J, LUNA-MORENO, D, et MONZÓN-HERNÁNDEZ, D. Optical fiber hydrogen sensor for concentrations below the lower explosive limit. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, vol. 110, no 1, p. 23-27.

[16] : PHÉRON, X. Durabilité des capteurs à fibres optiques sous environnement radiatif. 2013. Thèse de doctorat. Saint-Etienne.

[17] : PLANES, I. Performances des capteurs à fibres optiques basés sur les diffusions Brillouin, Rayleigh et Raman en environnement sévère. 2019. Thèse de doctorat. Université de Lyon.

[18] : AFNOR Site, [Online]. Available : <https://www.afnor.org>

[19] : TYLER, S W., SELKER, J S., HAUSNER, M B., et al. "Environmental temperature sensing using Raman spectra DTS fiber-optic methods". *Water Resources Research*, 2009, vol. 45, no 4.

[20] : BAO, X, WEBB, D J., et JACKSON, D A. "Combined distributed temperature and strain sensor based on Brillouin loss in an optical fiber". *Optics Letters*, 1994, vol. 19, no 2, p. 141-143.

[21] : RESHAK, A. H., SHAHIMIN, M. M., MURAD, S. A. Z., et al. "Simulation of Brillouin and Rayleigh scattering in distributed fibre optic for temperature and strain sensing application". *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, vol. 190, p. 191-196.

[22] : ZHAN, Y, XUE, S, YANG, Q, et al. "A novel fiber Bragg grating high-temperature sensor". *Optik*, 2008, vol. 119, no 11, p. 535-539.

[23] : STARODUMOV, A. N., ZENTENO, L. A., MONZON, D., *et al.* “Fiber Sagnac interferometer temperature sensor“. *Applied Physics Letters*, 1997, vol. 70, no 1, p. 19-21.

[24] : WANG, Y, LI, Y, LIAO, C, *et al.* “High-temperature sensing using miniaturized fiber in-line Mach–Zehnder interferometer“. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2009, vol. 22, no 1, p. 39-41.

[25] : ZHAO, N, FU, H, SHAO, M, *et al.* “High temperature probe sensor with high sensitivity based on Michelson interferometer“. *Optics communications*, 2015, vol. 343, p. 131-134.

[26] : LEE, C E. et TAYLOR, H F. “Fiber-optic Fabry-Perot temperature sensor using a low-coherence light source“. *Journal of lightwave technology*, 1991, vol. 9, no 1, p. 129-134.

[27] : ZHANG, F, LIT, J WY. “Temperature and strain sensitivity measurements of high-birefringent polarization-maintaining fibers“. *Applied optics*, 1993, vol. 32, no 13, p. 2213-2218.

[28] : BUTLER, M A. “Optical fiber hydrogen sensor“. *Applied Physics Letters*, 1984, vol. 45, no 10, p. 1007-1009.

[29] : BORTA, A., MUGHERLI, L., LE CHEVALLIER, G., et al. Développement d'un capteur colorimétrique innovant pour la détection directe du phénol dans l'air et dans l'eau. In : Journée CMC2. 2016.

[30] : BAO, S., TAJIMA, K., YAMADA, Y., *et al.* “Magnesium–titanium alloy thin-film switchable mirrors“. *Solar Energy Materials and solar cells*, 2008, vol. 92, no 2, p. 224-227.

[31] : BAO, S, TAJIMA, K, YAMADA, Y, *et al.* “Polytetrafluoroethylene (PTFE) top-covered Mg-Ni switchable mirror thin films“. *Materials transactions*, 2008, vol. 49, no 8, p. 1919-1921.

[32] : BAO, S, YAMADA, Y, TAJIMA, K, *et al.* “Switchable mirror based on Mg–Zr–H thin films“. *Journal of alloys and compounds*, 2012, vol. 513, p. 495-498.

[33] : RADEVA, T, NGENE, P, SLAMAN, M, *et al.* “Highly sensitive and selective visual hydrogen detectors based on  $Y_xMg_{1-x}$  thin films“. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 203, p. 745-751.

[34] : BUTLER, M A. “Fiber optic sensor for hydrogen concentrations near the explosive limit“. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, vol. 138, no 9, p. L46.

[35] : BEVENOT, X., TROUILLET, A., VEILLAS, C., *et al.* “Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications“. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, vol. 67, no 1-2, p. 57-67.

[36] : PARK, K S, KIM, Y H, EOM, J B, *et al.* “Compact and multiplexible hydrogen gas sensor assisted by self-referencing technique“. *Optics express*, 2011, vol. 19, no 19, p. 18190-18198.

[37] : WESTERWAAL, R. J., ROOIJMANS, J. S. A., LECLERCQ, L., *et al.* “Nanostructured Pd–Au based fiber optic sensors for probing hydrogen concentrations in gas mixtures“. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, no 10, p. 4201-4212.

[38] : SLAMAN, M., DAM, B., PASTUREL, M., *et al.* “Fiber optic hydrogen detectors containing Mg-based metal hydrides“. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 123, no 1, p. 538-545.

[39] : LI, Z, YANG, M, DAI, J, *et al.* Optical fiber hydrogen sensor based on evaporated Pt/WO<sub>3</sub> film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, vol. 206, p. 564-569

[40] : TANG, Shuijing, ZHANG, Bo, LI, Zhi, *et al.* Self-compensated microstructure fiber optic sensor to detect high hydrogen concentration. *Optics Express*, 2015, vol. 23, no 17, p. 22826-22835.

[41] : GRIESSEN, R. Switchable mirrors. *Europhysics news*, 2001, vol. 32, no 2, p. 41-44

[42] : SLAMAN, M, WESTERWAAL, R., SCHREUDERS, H., *et al.* “Optical hydrogen sensors based on metal-hydrides“. In : *Photonic Applications for Aerospace, Transportation, and Harsh Environment III*. SPIE, 2012. p. 41-48.

[43] : SUTAPUN, B, TABIB-AZAR, M, *et al.* “Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing“. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, vol. 60, no 1, p. 27-34.

[44] : MA, G, LI, C, LUO, Y, *et al.* “High sensitive and reliable fiber Bragg grating hydrogen sensor for fault detection of power transformer“. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, vol. 169, p. 195-198.

[45] : DAI, J, YANG, M, YU, X, *et al.* “Greatly etched fiber Bragg grating hydrogen sensor with Pd/Ni composite film as sensing material“. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, vol. 174, p. 253-257.



[46] : DAI, J, YANG, M, YU, X, *et al.* “Optical hydrogen sensor based on etched fiber Bragg grating sputtered with Pd/Ag composite film“. *Optical Fiber Technology*, 2013, vol. 19, no 1, p. 26-30.

[47] : DAI, J, YANG, M, YANG, Z, *et al.* “Enhanced sensitivity of fiber Bragg grating hydrogen sensor using flexible substrate“. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 196, p. 604-609.

[48] : SCHROEDER, K, ECKE, W, et WILLSCH, R. “Optical fiber Bragg grating hydrogen sensor based on evanescent-field interaction with palladium thin-film transducer“. *Optics and Lasers in Engineering*, 2009, vol. 47, no 10, p. 1018-1022.

[49] : ZOU, M, DAI, Y, ZHOU, X, *et al.* “Femtosecond laser ablated FBG with composite microstructure for hydrogen sensor application“. *Sensors*, 2016, vol. 16, no 12, p. 2040.

[50] : TROUILLET, A, MARIN, E, et VEILLAS, C. “Fibre gratings for hydrogen sensing“. *Measurement Science and Technology*, 2006, vol. 17, no 5, p. 1124.

[51] : KIM, Y H, KIM, M J, RHO, B S, *et al.* “Ultra sensitive fiber-optic hydrogen sensor based on high order cladding mode“. *IEEE Sensors Journal*, 2010, vol. 11, no 6, p. 1423-1426.

[52] : DAI, J, YANG, M, CHEN, Y, *et al.* Side-polished fiber Bragg grating hydrogen sensor with WO<sub>3</sub>-Pd composite film as sensing materials. *Optics express*, 2011, vol. 19, no 7, p. 6141-6148.

[53] : YANG, M, WANG, G, DAI, J, *et al.* Fiber Bragg grating sensors with Pt-loaded WO<sub>3</sub> coatings for hydrogen concentration detection down to 200 ppm. *Measurement Science and Technology*, 2014, vol. 25, no 11, p. 114004.

[54] : CHENG, Y-T, LI, Y, LISI, D, *et al.* Preparation and characterization of Pd/Ni thin films for hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996, vol. 30, no 1, p. 11-16.

[55] : WANG, M, YANG, M, CHENG, J, *et al.* “Femtosecond laser fabricated micro Mach-Zehnder interferometer with Pd film as sensing materials for hydrogen sensing“. *Optics Letters*, 2012, vol. 37, no 11, p. 1940-1942.

[56] : GU, F, WU, G, et ZENG, H. “Hybrid photon–plasmon Mach–Zehnder interferometers for highly sensitive hydrogen sensing“. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no 3, p. 924-929.

[57] : GONG, J, SHEN, C, SUN, Z, *et al.* “An optical fiber hydrogen concentration sensor based on Mach-Zehnder interferometer coated with a film of palladium“. In : *2018 Asia Communications and Photonics Conference (ACP)*. IEEE, 2018. p. 1-3.

[58] : ZHOU, F, QIU, S J, LUO, W, *et al.* “An all-fiber reflective hydrogen sensor based on a photonic crystal fiber in-line interferometer“. *IEEE Sensors journal*, 2013, vol. 14, no 4, p. 1133-1136.

[59] : LIU, Y, ZHANG, N, LI, P, *et al.* “Nanopatterned evanescent-field fiber-optic interferometer as a versatile platform for gas sensing“. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 301, p. 127136.

[60] : GU, F, WU, G, et ZENG, H. Hybrid photon–plasmon Mach–Zehnder interferometers for highly sensitive hydrogen sensing. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no 3, p. 924-929.

[61] : HU, T Y, WANG, D. N., WANG, M, *et al.* Miniature hydrogen sensor based on fiber inner cavity and Pt-doped WO<sub>3</sub> coating. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2014, vol. 26, no 14, p. 1458-1461.

[62] : ZEAKES, J S., MURPHY, K A., ELSHABINI-RIAD, A, *et al.* “Modified extrinsic Fabry-Perot interferometric hydrogen gas sensor“. In : *Proceedings of LEOS'94*. IEEE, 1994. p. 235-236.

[63] : KIM, Y H, LEE, C, KWON, J H, *et al.* “High finesse interferometric hydrogen sensor based on fiber-optic Fabry-Perot cavity modulations“. In : *OFS2012 22nd International Conference on Optical Fiber Sensors*. SPIE, 2012. p. 1012-1015.

[64] : WANG, M, YANG, M, CHENG, J, *et al.* “Fabry–Perot interferometer sensor fabricated by femtosecond laser for hydrogen sensing“. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2013, vol. 25, no 8, p. 713-716.

[65] : ZHOU, X, MA, F, LING, H, *et al.* “A compact hydrogen sensor based on the fiber-optic Fabry-Perot interferometer“. *Optics & Laser Technology*, 2020, vol. 124, p. 105995.

[66] : WANG, Y, YANG, M, ZHANG, G, et al. Fiber optic hydrogen sensor based on fabry–perot interferometer coated with Sol-Gel Pt/WO<sub>3</sub> coating. *Journal of Lightwave Technology*, 2015, vol. 33, no 12, p. 2530-2534.

[67] : YU, C, LIU, L, CHEN, X, et al. Fiber-optic Fabry-Perot hydrogen sensor coated with Pd-Y film. *Photonic Sensors*, 2015, vol. 5, p. 142-145.

[68] : KIM, Y, NOH, T, LEE, Y W, *et al.* “Fiber-optic hydrogen sensor based on polarization-diversity loop interferometer“. *Journal of the Korean Physical Society*, 2013, vol. 62, no 4, p. 575-580.

[69] : YANG, Y, YANG, F, WANG, H, *et al.* “Temperature-insensitive hydrogen sensor with polarization-maintaining photonic crystal fiber-based Sagnac interferometer“. *Journal of Lightwave Technology*, 2015, vol. 33, no 12, p. 2566-2571.

[70] : YANG, Y, YANG, F, WANG, H, *et al.* Temperature-insensitive hydrogen sensor with polarization-maintaining photonic crystal fiber-based Sagnac interferometer. *Journal of Lightwave Technology*, 2015, vol. 33, no 12, p. 2566-2571.

[71] : XU, Ben, ZHAO, C. L., YANG, Fan, *et al.* Sagnac interferometer hydrogen sensor based on panda fiber with Pt-loaded WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> coating. *Optics Letters*, 2016, vol. 41, no 7, p. 1594-1597.

[72] : AAZI, M, KUDINOVA, M, KINET, D, *et al.* “Impact of H<sub>2</sub> gas on disruptive birefringence optical fibers with embedded Palladium particles for developing robust sensors“. *Journal of Physics: Photonics*, 2019, vol. 2, no 1, p. 014005.

[73] : WU, B, ZHAO, C, XU, B, *et al.* Optical fiber hydrogen sensor with single Sagnac interferometer loop based on vernier effect. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 255, p. 3011-3016.

[74] : TABIB-AZAR, M, SUTAPUN, B, PETRICK, R, *et al.* “Highly sensitive hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposed cores and evanescent field interactions“. *Sensors and actuators B: Chemical*, 1999, vol. 56, no 1-2, p. 158-163.

[75] : NODA, J, OKAMOTO, K, *et al.* SASAKI, Y. “Polarization-maintaining fibers and their applications“. *Journal of Lightwave Technology*, 1986, vol. 4, no 8, p. 1071-1089.

[76] : HOKKANEN, A, SALMI, A, VASHISTHA, V, *et al.* “A Panda fiber temperature sensor up to 900° C“. *Journal of Instrumentation*, 2022, vol. 17, no 07, p. P07031.

[77] : THORLABS Site, [Online]. Available : [https://www.thorlabs.com/navigation.cfm?guide\\_id=2522](https://www.thorlabs.com/navigation.cfm?guide_id=2522) [78] : ZHANG, J, QIAO, X, GUO, T, *et al.* “Highly sensitive temperature sensor using PANDA fiber Sagnac interferometer“. *Journal of lightwave technology*, 2011, vol. 29, no 24, p. 3640-3644.

[78] : ZHANG, J, QIAO, X, GUO, T, *et al.* Highly sensitive temperature sensor using PANDA fiber Sagnac interferometer. *Journal of Lightwave Technology*, 2011, vol. 29, no 24, p. 3640-3644.

[79] : CHO, L, WU, C, LU, C, *et al.* “A highly sensitive and low-cost Sagnac loop based pressure sensor“. *IEEE Sensors Journal*, 2013, vol. 13, no 8, p. 3073-3078.

[80] : RUAN, J. “Fiber curvature sensor based on concave-heterotypic cascaded fiber Sagnac interferometer“. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2020, vol. 62, no 11, p. 3645-3649.

[81] : KANG, J, DONG, X, ZHAO, C, *et al.* “A sagnac loop sensor for refractive index measurement“. In : *2011 Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO)*. IEEE, 2011. p. 1-4.

[82] : MOLLAH, M, USHA, R J, TASNIM, S, *et al.* “Detection of cancer affected cell using Sagnac interferometer based photonic crystal fiber refractive index sensor“. *Optical and Quantum Electronics*, 2020, vol. 52, no 9, p. 1-12.

[83] : OTHONOS, A, KALLI, K, PUREUR, D, *et al.* “Fibre bragg gratings“. In : *Wavelength Filters in Fibre Optics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. p. 189-269.

[84] : HILL, K O. et MELTZ, G. “Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview“. *Journal of lightwave technology*, 1997, vol. 15, no 8, p. 1263-1276.

[85] : HENSCHEL, H., KOHN, O., et SCHMIDT, H. U. Radiation induced loss measurements of optical fibres with optical time domain reflectometers (OTDR) at high and low dose rates. In : *RADECS 91 First European Conference on Radiation and its Effects on Devices and Systems*. IEEE, 1991. p. 380-382.

[86] : RIZZOLO, S, BOUKENTER, A, MARIN, E, *et al.* Vulnerability of OFDR-based distributed sensors to high  $\gamma$ -ray doses. *Optics Express*, 2015, vol. 23, no 15, p. 18997-19009.

[87] : KISHIDA, K, YAMAUCHI, Y, et GUZIK, A. Study of optical fibers strain-temperature sensitivities using hybrid Brillouin-Rayleigh system. *Photonic sensors*, 2014, vol. 4, no 1, p. 1-11.

[88] : CANGIALOSI, C. *Performances of Raman and Brillouin fiber-based sensing of temperature and strain in harsh environments*. 2016. Thèse de doctorat. Lyon.

[89] : HAUSNER, M B., SUÁREZ, F, GLANDER, K E., *et al.* Calibrating single-ended fiber-optic Raman spectra distributed temperature sensing data. *Sensors*, 2011, vol. 11, no 11, p. 10859-10879.

[90] : HORIGUCHI, T, KURASHIMA, T, et TATEDA, M. Tensile strain dependence of Brillouin frequency shift in silica optical fibers. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1989, vol. 1, no 5, p. 107-108.

[91] : PARKER, T. R., FARHADIROUSHAN, M., HANDEREK, V. A., *et al.* Temperature and strain dependence of the power level and frequency of spontaneous Brillouin scattering in optical fibers. *Optics letters*, 1997, vol. 22, no 11, p. 787-789.

[92] : KREGER, S T., GIFFORD, D K., FROGGATT, M E., *et al.* High resolution distributed strain or temperature measurements in single-and multi-mode fiber using swept-wavelength interferometry. In : *Optical Fiber Sensors*. Optica Publishing Group, 2006. p. ThE42.

[93] : SWART, P L. *et* CHTCHERBAKOV, A A. “Study of hydrogen diffusion in boron/germanium codoped optical fiber“. *Journal of lightwave technology*, 2002, vol. 20, no 11, p. 1933.

[94] : LEPARMENTIER, S, AUGUSTE, JL, HUMBERT, G, *et al.* “Study of the hydrogen influence on the acoustic velocity of single-mode fibers by Rayleigh and Brillouin backscattering measurements“. In : *24th International Conference on Optical Fibre Sensors*. SPIE, 2015. p. 369-372.

[95] : Neubrex. Available online: [www.neubrex.com](http://www.neubrex.com)

[96] : KISHIDA, K, LI, C. H., NISHIGUCHI, K, *et al.* Hybrid Brillouin-Rayleigh distributed sensing system. In : *OFS2012 22nd International Conference on Optical Fiber Sensors*. SPIE, 2012. p. 452-455.

[97] : SUN, Y, XUE, Z, PARK, H, *et al.* Optical sensing of CO<sub>2</sub> geological storage using distributed fiber-optic sensor: from laboratory to field-scale demonstrations. *Energy & Fuels*, 2020, vol. 35, no 1, p. 659-669.

[98] : KISHIDA, K., VOGT, T., GUZIK, A., *et al.* High resolution fibre-optic monitoring system for the FE Experiment in Mont Terri.

[99] : GORSHKOV, B. G., TARANOV, M. A., *et* ALEKSEEV, A. E. Distributed stress and temperature sensing based on Rayleigh scattering of low-coherence light. *Laser Physics*, 2017, vol. 27, no 8, p. 085105.

[100] : LEPARMENTIER, S, AUGUSTE, JL, HUMBERT, G, *et al.* “Palladium particles embedded into silica optical fibers for hydrogen gas detection“. In : *Micro-structured and Specialty Optical Fibres III*. SPIE, 2014. p. 80-88.

[101] : KUDINOVA, M, HUMBERT, G, AUGUSTE, JL, *et al.* “Multimaterial polarization maintaining optical fibers fabricated with the powder-in-tube technology“. *Optical Materials Express*, 2017, vol. 7, no 10, p. 3780-3790.

[102] : AUGUSTE, JL, HUMBERT, G, LEPARMENTIER, S, *et al.* “Modified powder-in-tube technique based on the consolidation processing of powder materials for fabricating specialty optical fibers“. *Materials*, 2014, vol. 7, no 8, p. 6045-6063.

[103] : LEPARMENTIER, S, AUGUSTE, JL, HUMBERT, G, *et al.* “Fabrication of optical fibers with palladium metallic particles embedded into the silica cladding“. *Optical Materials Express*, 2015, vol. 5, no 11, p. 2578-2586.

[104] : SHELBY, J. E. “Molecular diffusion and solubility of hydrogen isotopes in vitreous silica“. *Journal of Applied Physics*, 1977, vol. 48, no 8, p. 3387-3394.

[105] : CARSLAW, H. S. J. c. Jaeger. “*Conduction of heat in solids*“, 1959, vol. 2.

[106] : GROVE, A S. “Physics and technology of semiconductor devices“. 1967.

[107] : SHELBY, J “E. *Handbook of gas diffusion in solids and melts*“. ASM international, 1996.

[108] : LEE, R. W., FRANK, R. C., et SWETS, D. E. “Diffusion of hydrogen and deuterium in fused quartz“. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, vol. 36, no 4, p. 1062-1071.

[109] : LEE, R. W. “Diffusion of hydrogen in natural and synthetic fused quartz“. *The Journal of Chemical Physics*, 1963, vol. 38, no 2, p. 448-455.

[110] : LEMAIRE, P J. “Reliability of optical fibers exposed to hydrogen: prediction of long-term loss increases“. *Optical engineering*, 1991, vol. 30, no 6, p. 780-789.

[111] : SHACKELFORD, J F., STUDDT, P L., et FULLRATH, R M. “Solubility of gases in glass. II. He, Ne, and H<sub>2</sub> in fused silica“. *Journal of Applied Physics*, 1972, vol. 43, no 4, p. 1619-1626.

[112] : ANYALEBECHI, P. N. Hydrogen diffusion in Al-Li alloys. *Metallurgical Transactions B*, 1990, vol. 21, p. 649-655.

[113] : MARRERO, T R et MASON, E A. “Gaseous diffusion coefficients“. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1972, vol. 1, no 1, p. 3-118.

[114] : VÖLKL, J. et ALEFELD, G. “Diffusion of hydrogen in metals“. *Hydrogen in metals I*, 1978, p. 321-348.

[115] : COMSOL Site, [Online]. Available : <https://www.comsol.fr/support/learning-center/article/Modeling-with-PDEs-ConvectionDiffusion-Equations-44611/142>

[116]: ZHANG, Q., BROWN, D. A., REINHART, L. J., *et al.* “Linearly and nonlinearly chirped Bragg gratings fabricated on curved fibers“. *Optics letters*, 1995, vol. 20, no 10, p. 1122-1124.

[117]: KNIGHT, J. C., BIRKS, T. A., RUSSELL, P. St J., *et al.* “All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding“. *Optics letters*, 1996, vol. 21, no 19, p. 1547-1549.

[118]: MACCHESNEY, J. B., O'CONNOR, P. B., et PRESBY, H. M. “A new technique for the preparation of low-loss and graded-index optical fibers“. *Proceedings of the IEEE*, 1974, vol. 62, no 9, p. 1280-1281.

[119]: YABLON, A D. “Multi-wavelength optical fiber refractive index profiling by spatially resolved Fourier transform spectroscopy“. *Journal of Lightwave Technology*, 2009, vol. 28, no 4, p. 360-364.

[120]: YABLON, A D. “New transverse techniques for characterizing high-power optical fibers“. *Optical Engineering*, 2011, vol. 50, no 11, p. 111603.

[121]: [Optical Fiber Analyzer EXFO NR-9200/NR-9200HR Datasheet], EXFO, 4 (2006).

[122]: ZHU, M, MURAYAMA, H, WADA, D, *et al.* “Dependence of measurement accuracy on the birefringence of PANDA fiber Bragg gratings in distributed simultaneous strain and temperature sensing“. *Optics Express*, 2017, vol. 25, no 4, p. 4000-4017.

[123]: HE, M, ZHU, B, et ZHANG, Z. “High Sensitivity Temperature Sensor Based on Harmonic Vernier Effect“. *Photonic Sensors*, 2023, vol. 13, no 2, p. 230204.

[124]: ZHANG, J, QIAO, X, GUO, T, *et al.* “Highly sensitive temperature sensor using PANDA fiber Sagnac interferometer“. *Journal of lightwave technology*, 2011, vol. 29, no 24, p. 3640-3644.

[125]: KACZMAREK, Cezary. Spectral-domain measurement of the strain sensitivity of phase modal birefringence of polarization-maintaining optical fibers. *Optics Communications*, 2016, vol. 375, p. 43-48.

[126]: WU, B, ZHAO, C, XU, B, *et al.* “Optical fiber hydrogen sensor with single Sagnac interferometer loop based on vernier effect“. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 255, p. 3011-3016.

[127] : SCHREIBER, T., SCHULTZ, H., SCHMIDT, O., *et al.* “Stress-induced birefringence in large-mode-area micro-structured optical fibers”. *Optics Express*, 2005, vol. 13, no 10, p. 3637-3646.

[128] : DEROH, Moïse, CHRETIEN, Jacques, SYLVESTRE, Thibaut, *et al.* Temperature and strain Brillouin sensing coefficients of heavily doped Germanium-core optical fibers. In : *Optical Fiber Sensors*. Optica Publishing Group, 2018. p. ThE64.

[129] : LIU, Y, RAHMAN, B. M. A., *et* GRATTAN, K. T. V. “Analysis of the birefringence properties of optical fibers made by a preform deformation technique”. *Journal of lightwave technology*, 1995, vol. 13, no 2, p. 142-147.

[130] : NGUYEN, Duc Minh, BLIN, Stéphane, NGUYEN, Thanh Nam, *et al.* Modal decomposition technique for multimode fibers. *Applied optics*, 2012, vol. 51, no 4, p. 450-456.



# Liste des publications et des communications réalisées au cours de la thèse

## Liste des publications

AAZI, Mohamed, KUDINOVA, Maryna, KINET, Damien, *et al.* Impact of H<sub>2</sub> gas on disruptive birefringence optical fibers with embedded Palladium particles for developing robust sensors. *Journal of Physics: Photonics*, 2019, vol. 2, no 1, p. 014005.

Mohamed Aazi, Damien Kinet, Johan Bertrand, Jean-Louis Auguste, Patrice Mégret, Georges Humbert, "Long-term hydrogen diffusion monitoring with a commercial Panda fiber within a fiber loop mirror system" (soumis à Optics Letters)

## Liste des conférences

Aazi, Maryna Kudinova, Damien Kinet, Georges Humbert, Jean-Louis Auguste, Patrice Mégret, Sylvie Delepine-Lesoille, "Toward long-term hydrogen monitoring with specialty optical fibers, Mohamed", Modern2020 final conference, Paris, 04/2019, Poster Contribution.

Mohamed Aazi, Maryna Kudinova, Damien Kinet, Georges Humbert, Jean-Louis Auguste, Patrice Mégret, Sylvie Delepine-Lesoille, "Développements de fibres optiques dopées avec des particules de palladium pour la réalisation de capteurs robustes d'hydrogène", Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Paris, 07/2019, Oral Contribution.

Mohamed Aazi, Damien Kinet, Johan Bertrand, Jean-Louis Auguste, Patrice Mégret, Georges Humbert, "ÉTUDE D'UN INTERFÉROMÈTRE FONDÉ SUR UNE FIBRE OPTIQUE PANDA POUR LA SURVEILLANCE DE FUITE LENTE D'HYDROGÈNE Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Dijon, 07/2021, Poster Contribution.

## École thématique

Mohamed Aazi, Damien Kinet, Johan Bertrand, Jean-Louis Auguste, Patrice Mégret, Georges Humbert, "Interféromètre de Sagnac basé sur une fibre Panda commerciale pour la surveillance à long terme de la diffusion d'hydrogène dans les centres de stockage des déchets radioactifs", École thématique sur les fibres optiques, Oléron 06/2021, Poster Contribution.