



**HAL**  
open science

# Synthèse de préformes dopées ytterbium par voie poudre pour la réalisation des lasers à fibre de haute puissance

Nadia Tiabi

## ► To cite this version:

Nadia Tiabi. Synthèse de préformes dopées ytterbium par voie poudre pour la réalisation des lasers à fibre de haute puissance. Optique / photonique. Université de Limoges, 2023. Français. NNT : 2023LIMO0049 . tel-04404759

**HAL Id: tel-04404759**

**<https://theses.hal.science/tel-04404759v1>**

Submitted on 19 Jan 2024

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

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

Université de Limoges  
ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)  
XLIM CNRS UMR-7252 Axe Photonique/Fibre

ALPhANOV  
Centre Technologique Optique et Lasers

Thèse pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Limoges  
Sciences et technologies de l'information et de la communication

Présentée et soutenue par  
**Nadia TIABI**

Le 7 novembre 2023

## **Synthèse de préformes dopées ytterbium par voie poudre pour la réalisation des lasers à fibre de haute puissance**

Thèse cife dirigée par Philippe ROY, Jean Louis AUGUSTE, Sébastien VERGNOLE

JURY :

Président du jury

Mme. Sylvie Foucaud, Professeure des universités, IRCER, Université de Limoges

Rapporteurs

M. Thierry Cardinal, Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Université de Bordeaux

M. Wilfried Blanc, Directeur de recherche, INPHYNI, Université côte d'Azur

Examineurs

M. Julien Didierjean, Directeur R&D, BLOOM Lasers, Bordeaux

Mme. Anne Durécu, Docteure, ONERA, Palaiseau

Mme. Katrin Wondraczek, Docteure, Leibniz-IPHT, Allemagne

M. Philippe Roy, Directeur de recherche CNRS, Xlim, Université de Limoges

M. Jean-Louis Auguste, Ingénieur de recherches CNRS, Xlim, Université de Limoges

M. Sébastien Vergnole, Responsable du développement commercial, ALPhANOV,  
Limoges





*À mes parents, mes frères, mes amis et mes proches*

*“Research is to see what everybody else has seen, and to think what nobody else has thought”*

***Albert Szent-Györgyi***

## Remerciements

---

Cette thèse s'est déroulée au sein de l'équipe Photonique/Fibre de l'institut de recherche Xlim (UMR CNRS 7252) à Limoges, en collaboration avec le centre du transfert technologique ALPhANOV.

Dans un premier temps, je souhaite remercier Madame Sylvie Foucaud, Professeure des Universités à l'Université de Limoges, d'avoir accepté de présider mon jury. Mes remerciements s'étendent également à Monsieur Thierry Cardinal, Directeur de recherche CNRS à l'ICMCB, de l'université de Bordeaux et Monsieur Wilfried Blanc, Directeur de recherche CNRS à l'INPHYNI, de l'Université Côte d'Azur d'avoir lu avec attention mon manuscrit et de l'avoir rapporté. Mes remerciements vont également à Madame Anne Durécu, et Madame Katrin Wondraczek, Responsable du groupe Matériaux et structures des fibres optiques de Leibniz Institute of Photonic Technology (Allemagne), ainsi que Monsieur Julien Didierjean, Directeur de recherche à BLOOM Lasers, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je suis très reconnaissante envers tous les membres de ce jury pour leur enthousiasme et pour les idées et remarques constructives apportées le jour de la soutenance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, Philippe ROY, ainsi que mes encadrants, Jean-Louis AUGUSTE et Sébastien VERGNOLE, pour leur encadrement attentif, leur soutien constant et leurs conseils avisés qui ont été d'une importance capitale tout au long de cette thèse. Leurs expertises inestimables et leurs engagements sans faille ont constitué des piliers fondamentaux dans l'élaboration et la réalisation de ces travaux. Leur capacité à orienter mes recherches, à éclaircir mes idées et à m'encourager à donner le meilleur de moi-même ont été des éléments décisifs pour la réussite de ce travail.

Durant cette thèse, de nombreuses collaborations ont enrichi mes travaux. Mes sincères remerciements à Monsieur Pierre Florian, Ingénieur de Recherche CNRS au CEMTHI, avec qui j'ai collaboré pour réaliser les mesures RMN-MAS. Son accueil chaleureux et son écoute attentive ont grandement contribué à la réussite de ces travaux.

Je tiens également à remercier Monsieur Aurélien Canizarès, Ingénieur de Recherche CNRS au CEMTHI, pour sa contribution aux mesures Raman. Un merci particulier à Monsieur Jean René DUCLERE, Professeur des Universités à l'Université de Limoges, qui m'a accueilli pour les mesures de fluorescence. Sa patience et sa disponibilité ont été des atouts majeurs dans la réalisation de ces expériences.

Un sincère remerciement à mes collaborateurs au laboratoire IRCER, notamment à Monsieur Yann Launay, Richard Mayet, Marina Soustre, et Julie Cornette, qui m'ont apporté leurs expertises et leurs conseils pour la caractérisation de mes matériaux. Collaborer avec vous au quotidien a été un grand plaisir.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mes collègues, Baptiste Leconte et Marie-Alicia Malleville, pour leur contribution précieuse à la caractérisation optique de ma fibre. Leurs contributions significatives et leur aide ont été d'une importance capitale. Nos échanges stimulants et notre collaboration fructueuse ont été des éléments clés dans cette partie de la recherche. Je remercie également Romain Dauliat pour son soutien précieux tout au long de mes travaux de recherche. Ses conseils avisés, sa disponibilité et sa contribution ont été d'une

aide inestimable dans l'avancement de mes recherches. Sa collaboration a grandement enrichi mon expérience et a été déterminante pour la réussite de ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier chaleureusement mes parents, mes frères ainsi que ma seule copine, Jamila Taibi, pour leur soutien indéfectible, leur encouragement et leur compréhension tout au long de cette passionnante aventure académique. Leur soutien moral a été une source inestimable de réconfort et de motivation.

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

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

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



## Table des matières

Remerciements .....	5
Droits d'auteurs .....	7
Table des matières .....	8
Table des illustrations .....	10
Table des tableaux .....	14
Introduction .....	16
Chapitre I. Étude bibliographique .....	21
I.1. Introduction .....	21
I.2. Les lasers à fibre de haute puissance .....	21
I.2.1. Les lasers à fibre dopés ytterbium .....	21
I.2.2. Limitations actuelles de la montée en puissance .....	24
I.3. Photo-noircissement des fibres dopées terres rares .....	26
I.3.1. Les mécanismes d'apparition du PN .....	27
I.3.2. Les solutions .....	28
I.4. La matrice et les différents co-dopants .....	30
I.4.1. La silice amorphe .....	30
I.4.2. Les différents dopants .....	32
I.4.3. Choix de la matrice .....	33
I.5. Méthodes de fabrication des préformes .....	35
I.6. Conclusion du chapitre .....	41
Chapitre II. Fabrication de préformes transparentes dopées ytterbium par méthode « Poudre en Suspension » .....	43
II.1. Introduction .....	43
II.2. Synthèse du matériau du cœur dopé par « Poudre en Suspension » .....	43
II.2.1. Préparation des granulats de poudre .....	44
II.2.2. Calcination et purification de la poudre .....	44
II.2.3. Mise en forme de la poudre par pressage isostatique .....	52
II.3. Vitrification des barreaux poreux .....	54
II.3.1. Tours de vitrification .....	54
II.3.2. Montage expérimental .....	55
II.3.3. Cœur du système $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	56
II.3.4. Gaine du système $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	60
II.3.5. Frittage par flux visqueux .....	61
II.3.6. Élaboration des préformes par frittage par flux visqueux .....	62
II.4. Conclusion .....	66
Chapitre III. Étude structurale du réseau vitreux des préformes élaborées .....	69
III.1. Introduction .....	69
III.2. Caractérisation structurale .....	69
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	69
III.3. Caractérisations spectroscopiques des préformes vitrifiées .....	70
III.3.1. Étude du réseau vitreux par spectroscopie Raman .....	70
III.3.2. Étude du réseau vitreux par spectroscopie RMN .....	73
III.3.3. Photoluminescence UV-Visible-IR .....	82
III.4. Conclusion .....	88

Chapitre IV. Caractérisations optiques du cœur de préforme du système $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ élaboré par la méthode « Poudre en Suspension » .....	90
IV.1. Introduction.....	90
IV.2. Fabrication de la fibre optique.....	90
IV.3. Mesure de l'indice de réfraction .....	91
IV.4. Évaluation des pertes optiques.....	94
IV.4.1. Mesure des pertes optiques par méthode « cut-back ».....	94
IV.5. Mesure d'absorption petit-signal .....	97
IV.6. Mesure du temps de vie .....	98
IV.7. Les modes propagés dans la fibre .....	100
IV.8. Efficacité de conversion du cœur de la fibre YAP élaboré par la méthode « Poudre en Suspension » .....	103
IV.8.1. Amplification de signal .....	103
IV.8.2. Présentation de la mesure .....	104
IV.9. Mesure de photo-noircissement.....	106
IV.10. Conclusion.....	109
Conclusion générale.....	110
Perspectives.....	112
Références bibliographiques .....	115

## Table des illustrations

Figure 1 : La gamme de longueurs d'onde couvertes et la puissance de sortie maximale atteinte par les lasers à fibre à ce jour [2].	16
Figure 2 : (a) Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion $\text{Yb}^{3+}$ ; et (b) spectres associés d'absorption et d'émission pour un milieu amplificateur à fibre.	22
Figure 3 : Évolution de la puissance de sortie, en régime monomode, des lasers à fibre haute puissance dopés ytterbium, pompés gaine. Multimode (MM); monomode, pompés par diode (SM — DP); monomode, pompés en tandem (SM — TP), et combinaison cohérente de faisceaux (CBC) [36].	23
Figure 4 : Représentation schématique de l'effet Brillouin Stimulé (SBS) [38]	25
Figure 5 : Représentation schématique des instabilités modales transverses (TMI) [49]	26
Figure 6 : Spectres d'absorption d'une fibre dopée ytterbium. Le spectre rouge représente l'absorption avant irradiation au temps ( $t=0$ ). Les spectres orange, vert et bleu correspondent à l'absorption du cœur après irradiation par pompage à 976 nm (45W), durant respectivement 7 min, 15 min, et 155 min [57]	27
Figure 7 : Représentation schématique de la structure cristalline du quartz (A) et de la structure amorphe analogue (B). Les symboles noirs représentent les atomes Si et les symboles vides représentent les atomes d'oxygène [93].	30
Figure 8 : Évolution de l'indice de réfraction en fonction du dopant [94]	31
Figure 9 : Représentation schématique de la structure d'un verre phosphosilicate	32
Figure 10 : Profile d'indice de réfraction d'une préforme phosphosilicate co-dopée en erbium et en ytterbium, ainsi que son profile après ajout de l'aluminium (a) [17]. Représentation schématique de la structure d'un verre alumino-phosphosilicate (b).	34
Figure 11 : Spectre de fluorescence de l'ion $\text{Yb}^{2+}$ en verre de silice co-dopé en aluminium et en phosphore avec différents ratios Al/P : 4 (C1), 2 (C2), 1,33 (C3), 1 (C4) et 0,44 (C5) [101].	35
Figure 12 : Représentation schématique de la méthode MCVD [20].	37
Figure 13 : Processus MCVD-Chelate	38
Figure 14 : Schéma explicatif du processus DND. Extrait de [110]	39
Figure 15 : Les différentes étapes de fabrication de la technologie REPUSIL <sup>®</sup> [20]	40
Figure 16 : Comparaison des caractéristiques laser de deux fibres d'aluminosilicate dopées à l'ytterbium, élaborées selon deux méthodes de synthèse distinctes : la technique MCVD/dopage par solution et la méthode REPUSIL <sup>®</sup> .	40
Figure 17 : Les différentes étapes de fabrication de la méthode « Poudre en Suspension ».	43
Figure 18 : Schéma du montage de la co-précipitation des dopants.	44
Figure 19 : Les différents types de groupes silanol à la surface de la silice amorphe [117].	45
Figure 20 : Les principaux stades du modèle de Zhuravlev de déshydratation de la surface de silice. Extrait de [117].	45

Figure 21 : Analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle de la poudre précurseur du YAP .....	46
Figure 22 : Courbe dilatométrique de l'échantillon YAP .....	47
Figure 23 : Évolution des spectres (FT-IR) de la poudre YAP obtenus par la méthode « Poudre en Suspension », en fonction du temps du palier à 900 °C.....	48
Figure 24 : Courbes granulométriques de l'échantillon YAP avant calcination et après traitement thermique.....	49
Figure 25 : Empilement incohérent des particules « Cas n° 1 » ; empilement compact des particules « Cas n° 2 » .....	50
Figure 26 : Courbes granulométriques de l'échantillon YAP avant calcination et après traitement thermique .....	52
Figure 27 : Les différents stades du pressage uniaxial d'une poudre granulée et l'évolution de la distribution de la porosité associée [120]. .....	53
Figure 28 : Procédure de l'étape de mise en forme de la poudre synthétisée par la méthode « Poudre en Suspension » .....	53
Figure 29 : Tours de vitrification (a) horizontal, (b) vertical. ....	55
Figure 30 : Schéma représentatif du montage de la préforme pour la vitrification.....	55
Figure 31 : Préforme de silice dopée partiellement vitrifiée.....	56
Figure 32 : Diffractogramme d'une pastille du matériau YAP contenant le voile .....	58
Figure 33 : Préforme YAP vitrifiée suite au traitement des cylindres sous gaz de C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> .....	59
Figure 34 : Préforme YAP vitrifiée sous un flux de chlore .....	60
Figure 35 : Préforme du système PAS vitrifiée .....	60
Figure 36 : Diagramme de phase d'un système AB illustrant les différentes phases du frittage [121].....	61
Figure 37 : Évolution morphologique au cours du temps de deux grains pendant le frittage par flux visqueux .....	62
Figure 38 : Diagramme de phase du système binaire SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [122] .....	63
Figure 39 : Retrait linéaire d'une pastille de Si/P préparée par presse isostatique.....	64
Figure 40 : Échantillons obtenus après frittage par flux visqueux .....	65
Figure 41 : Diffractogrammes des verres PAS (courbe noire) et YAP (courbe rouge).....	69
Figure 42 : Exemple de spectre illustrant la diffusion Raman [123].....	71
Figure 43 : Spectres Raman des différents verres étudiés .....	72
Figure 44 : Division des niveaux d'énergie nucléaire (pour un spin $I = \frac{1}{2}$ ) [132].....	74
Figure 45 : Illustration du principe de rotation à l'angle magique (MAS). Un échantillon tourne dans le champ magnétique (B <sub>0</sub> ) à l'angle $\theta_m = 57,4^\circ$ entre l'axe de rotation et le B <sub>0</sub> [135]. ...	75
Figure 46 : Spectres RMN <sup>29</sup> Si du verre ternaire PAS et quaternaire YAP.....	76

Figure 47 : Spectres RMN $^{31}\text{P}$ des échantillons Si/P et PAS. Les étoiles dénotent les bandes de rotation .....	77
Figure 48 : Spectres $^{31}\text{P}$ RMN des échantillons PAS et YAP. ....	78
Figure 49 : Spectres RMN MAS $^{27}\text{Al}$ des échantillons PAS (bleu) et YAP (vert). ....	79
Figure 50 : Spectre 2D MQMAS RMN $^{27}\text{Al}$ du verre PAS.....	80
Figure 51 : Spectres RMN MAS $^{27}\text{Al}$ des verres (a) PAS et (b) YAP .....	81
Figure 52 : Schémas représentatifs de fluorescence et de phosphorescence .....	83
Figure 53 : Schéma de fonctionnement simplifié du spectrofluorimètre utilisé pour collecter les spectres [147].....	84
Figure 54 : Photographie des verres SAY (à gauche) et YAP (à droite) sous excitation UV à 254 nm. ....	85
Figure 55 : Spectre d'excitation de l'ion divalent $\text{Yb}^{2+}$ de l'échantillon SAY.....	85
Figure 56 : Spectres d'émission des ions $\text{Yb}^{2+}$ des échantillons SAY et YAP.....	86
Figure 57 : Spectres d'émission des ions $\text{Yb}^{3+}$ de l'échantillon SAY (courbe noire) et YAP (courbe rouge).....	87
Figure 58 : Canne de 2 mm de diamètre étirée à partir de la préforme YAP qui était manchonnée dans un tube de silice F300 de 13/25 mm.....	91
Figure 59 : Assemblage utilisé pour fabriquer la fibre (a). Image de microscope électronique à balayage de la fibre à simple gaine (b) et à double gaine (c) .....	91
Figure 60 : Profils d'indice de réfraction de la préforme YAP (a) et de la fibre de 25 $\mu\text{m}$ « Fib1 » (b).....	92
Figure 61 : Profils d'indice de réfraction des différents échantillons avec l'augmentation de la tension d'étirage .....	93
Figure 62 : (a) Profils de contrainte axiale des fibres étirées avec différentes tensions. (b) Évolution de l'indice de réfraction du cœur (en noir) et de la contrainte (en rouge) induite dans le cœur de la fibre en fonction de la tension du fibrage.....	93
Figure 63 : Montage expérimental de la mesure d'atténuation sur la fibre « Fib1 » .....	95
Figure 64 : Spectre d'atténuation du cœur de la fibre « Fib1 » fabriquée par la méthode « Poudre en Suspension » .....	96
Figure 65 : Spectres d'absorption de la fibre double gaine « Fib2 » en fonction de la longueur. ....	97
Figure 66 : Représentation schématique du montage expérimental de mesure du temps de vie .....	98
Figure 67 : Durée de vie des ions ytterbium sur le niveau $^2\text{F}_{5/2}$ .....	99
Figure 68 : Représentation schématique du montage expérimental de caractérisation des modes propagés dans la fibre « Fib2 » .....	101
Figure 69 : Distribution d'intensité mesurée en champ proche à la sortie de la fibre « Fib2 » en fonction du diamètre de courbure de la fibre à 820 nm et à 1100 nm. ....	102

Figure 70 : Schémas de l'émission spontanée et de l'émission stimulée .....	103
Figure 71 .....	104
Figure 72 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour caractériser la fibre .....	104
Figure 73 : Évolution de la puissance émise en fonction de la puissance de pompe injectée pour différentes longueurs de fibre « Fib2 » .....	105
Figure 74 : Évolution de la puissance de pompe résiduelle, pour les différents tronçons étudiés, en fonction de la puissance de pompe injectée .....	106
Figure 75 : Montage expérimental d'évaluation du photo-noircissement dans le cœur de la fibre dopée ytterbium « Fib2 » .....	107
Figure 76 : Évolution de la puissance signal de sortie en régime continu impulsionnel (en rouge), puis régime continu monofréquence « CW » (en noire) à 1064 nm, en fonction du temps. ....	108

## Table des tableaux

---

Tableau 1 : Analyse chimique par fluorescence des rayons X de la poudre YAP .....	49
Tableau 2 : Résultats granulométriques des différents paramètres du broyage.....	51
Tableau 3 : Préformes YAP vitrifiées à différentes vitesses de déplacement du chalumeau.	57
Tableau 4 : Préformes YAP vitrifiées à différentes températures.....	59
Tableau 5 : Tableau résumant les paramètres du frittage par flux visqueux des quatre échantillons. ....	65
Tableau 6 : Composition chimique du système binaire 2 mol % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -98 mol % SiO <sub>2</sub> (Si/P), à la fois sous forme de poudre et de verre.....	66
Tableau 7 : Compositions obtenues par fluorescence des rayons X (XRF), sur les échantillons étudiés par spectroscopie Raman. ....	71
Tableau 8 : Déplacement chimique $\delta_{iso}$ ( <sup>27</sup> Al) et fraction des différentes unités AIO <sub>P</sub> déterminées par les spectres de RMN MAS <sup>27</sup> Al des verres PAS et YAP .....	80
Tableau 9 : Valeurs de l'efficacité du matériau pour différentes longueurs de la fibre, ainsi que les valeurs correspondantes de l'efficacité laser. ....	105



## Introduction

L'avènement des lasers à fibre a marqué une révolution significative dans le domaine de l'optique et de la photonique. Leur popularité croissante découle en grande partie des avantages significatifs qu'ils présentent par rapport à d'autres types de lasers (les lasers à disque ou les lasers à gaz). Les propriétés uniques de la fibre optique, telles que le confinement de la lumière sur de longues distances, l'excellente qualité du faisceau généré [1], leur capacité à émettre des faisceaux de différentes longueurs d'onde (1, 1,5, 2, et 2,1 $\mu\text{m}$ ) suivant la nature des ions de terres rares utilisés (ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ), erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ), thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) et holmium ( $\text{Ho}^{3+}$ )) pour doper le cœur de ces fibres, confèrent aux lasers à fibre une efficacité et une stabilité exceptionnelles. Ces caractéristiques se traduisent par une puissance de sortie élevée [2], une grande efficacité de conversion et une faible sensibilité aux effets thermiques et aux perturbations environnementales [3]. Ces avantages font des lasers à fibre un choix de prédilection pour une large gamme d'applications scientifiques et industrielles, notamment dans les domaines de la chirurgie laser [4], [5], de la métrologie de haute précision [6] et de la télédétection [7], [8].

Depuis leur apparition, et grâce à leurs avantages indéniables, une véritable course à la montée en puissance des lasers à fibre a été enclenchée. Elle a connu une croissance spectaculaire au fil des ans. Cette montée en puissance a été particulièrement significative dans le domaine des lasers à fibre dopés à l'ytterbium [2], émettant à une longueur d'onde dans la bande spectrale 1020-1100 nm. L'ytterbium est un choix judicieux en raison de son diagramme d'énergie relativement simple, « à deux niveaux » ( $^2\text{F}_{7/2}$  et  $^2\text{F}_{5/2}$ ) [9], par rapport à d'autres ions de terres rares (voir la figure 1). Pompés à 976 nm, ces lasers présentent un faible défaut quantique et ne s'échauffent par conséquent que faiblement. De manière alternative, une large bande d'absorption centrée à 915 nm permet un pompage à bas coût, facilitant ainsi l'augmentation de la puissance de sortie de ces lasers.

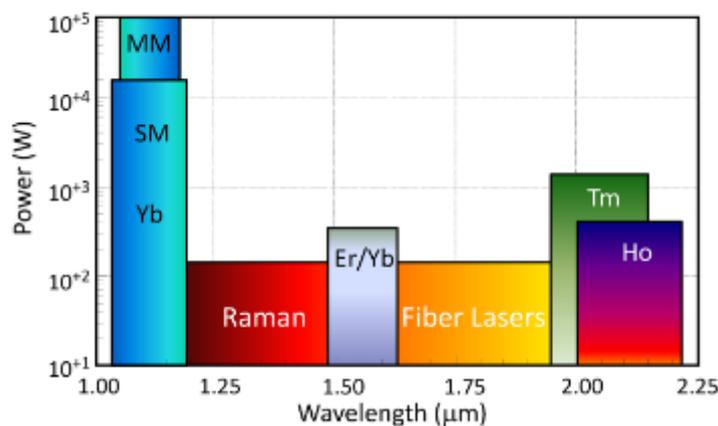


Figure 1 : La gamme de longueurs d'onde couvertes et la puissance de sortie maximale atteinte par les lasers à fibre à ce jour [2].

Cependant, à mesure que les lasers à fibre optique montent en puissance pour répondre aux besoins croissants en termes de puissance crête et moyenne, de nouveaux défis

émergent. En fait, quand la puissance injectée dans la fibre augmente, des effets non-linéaires se produisent [10], [11].

Ces effets non-linéaires liés à l'effet Kerr ou à des phénomènes de diffusion Brillouin stimulée (SBS) et Raman stimulée (SRS), se manifestent lorsque la puissance optique à l'intérieur de la fibre atteint des niveaux très élevés. Ces phénomènes non-linéaires peuvent créer des perturbations temporelles ou spectrales souvent limitantes.

En fonctionnement laser, la fibre optique produit de la chaleur en raison de l'interaction de la lumière avec son matériau. Cet échauffement peut induire des variations de l'indice de réfraction du matériau, provoquant ainsi une transition vers un état multimodal de la fibre. Cela entraîne l'émergence de ce que l'on appelle des instabilités modales. À cela s'ajoute une autre source de chaleur, le photo-noircissement (PN), qui exacerbe ce phénomène des instabilités modales et conduit à une dégradation spatiale du faisceau laser émis en sortie de la fibre. Ce phénomène, bien que complexe, entraîne des répercussions significatives sur la performance des lasers à fibre. Il est associé à l'apparition des défauts photo-induits, également appelés centres colorés, au sein du matériau du cœur de la fibre [12]. Ces défauts se manifestent suite à l'utilisation de la fibre à des conditions sévères, telles qu'une puissance de pompage élevée (ultraviolet, visible, infrarouge) [13] ou un environnement radiatif difficile — typiquement à des fins spatiales [14]. En outre, l'introduction des ions terres rares dans la matrice de la silice est susceptible de provoquer la formation des agrégats des ions  $\text{Yb}^{3+}$  (Clusters) [15], qui deviennent à leur tour une source de centres absorbants dans la matrice, favorisant ainsi le phénomène de photo-noircissement. Ce phénomène présente un obstacle majeur pour leur utilisation dans des applications nécessitant une stabilité à long terme. **En conséquence, pour mitiger ce phénomène, il semble obligatoire d'augmenter à la fois l'homogénéité du verre et la solubilité de l' $\text{Yb}^{3+}$ , ce qui nécessite l'utilisation d'un processus de fabrication approprié et des co-dopants adéquats.**

Dans ce contexte, mon travail de recherche vise à aborder la problématique du photo-noircissement qui se manifeste dans les fibres dopées ytterbium. La littérature a déjà évoqué plusieurs solutions pour ce phénomène. Dans le cadre de cette thèse, mon approche consiste à choisir soigneusement le système vitreux, en sélectionnant les dopants les plus appropriés, dans le but de prévenir le photo-noircissement. Parallèlement, nous utilisons un procédé de fabrication permettant d'obtenir une meilleure homogénéité des dopants au sein de la silice, afin de produire des cœurs de grande taille homogènes pour des applications aux lasers de puissance, particulièrement sensibles au phénomène de photo-noircissement. Le système vitreux qui a retenu notre attention au cours de ces travaux de thèse est le système  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ .

Par ailleurs, les procédés de fabrication des fibres optiques ont connu une évolution significative au fil des années, en réponse à la complexité croissante de la composition de leur cœur. Le procédé Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) [16] demeure le choix prédominant depuis l'ère des télécommunications. Initialement, le dopage avec l'ytterbium, de l'aluminium et du phosphore était réalisé par dopage en phase gazeuse [17]. Cependant, les cœurs synthétisés présentaient des inhomogénéités, à la fois radiales et longitudinales, au sein de la préforme. Dans le but d'améliorer l'homogénéité des cœurs, une nouvelle approche et qui prédomine aujourd'hui implique l'évaporation des terres rares sous forme de chélates

[18], présentant des pressions de vapeur considérablement plus faibles. L'évolution de cette technique de dopage en phase gazeuse a permis d'améliorer significativement la qualité des préformes et, par conséquent, des fibres optiques, en réduisant les inhomogénéités. Toutefois, cette méthode a également ses limites. Le contrôle précis de la concentration des dopants est particulièrement délicat, étant donné les mécanismes de diffusion ou d'évaporation qui interviennent pendant le processus de fabrication. De plus, cette technique se heurte à des limitations en termes de production de volumes importants de matériau.

Au cours des dernières années, une autre technique de fabrication est apparue, visant à produire des préformes de verre dopées de manière plus homogène. Cette approche, connue sous le nom « REPUSIL<sup>®</sup> » [19], [20], a démontré des résultats prometteurs pour les fibres optiques dopées aux terres rares. Toutefois, il convient de noter que les niveaux de pertes restent légèrement plus élevés par rapport à ceux obtenus avec la méthode MCVD. Une telle méthode serait mal adaptée pour la réalisation de fibres « télécommunications », mais se révèle être parfaitement compatible pour la réalisation de fibres laser dont les longueurs n'excèdent pas quelques mètres ou dizaines de mètres.

Dans le cadre de ma thèse, je me suis inspirée de la méthode « REPUSIL<sup>®</sup> » pour développer une méthode de synthèse des préformes de fibres destinées aux applications laser, nommée « Poudre en Suspension ». La différence avec le REPUSIL<sup>®</sup> repose sur quelques détails techniques lors des phases de dopage. Cette technique présente plusieurs avantages notables. Elle permet notamment la production de volumes importants de poudre, ce qui se traduit par la possibilité d'obtenir des préformes de grande taille, particulièrement adaptées à l'élaboration des fibres LMA (Large Mode Area) [21] et XLMA (Extra Large Mode Area) [22]. De plus, elle assure une très bonne homogénéité des dopants et un contrôle précis de leur concentration, ce qui permet une bonne maîtrise de l'indice de réfraction.

À cet effet, un laboratoire de synthèse chimique a été installé au sein de l'institut Xlim, préalablement à ces travaux de thèse dans le cadre du projet 4F (« Filière Française de Fibres optiques pour les lasers de l'industrie du Futur »). Ce projet vise à mettre en place une filière afin de développer des fibres souples à grande aire modale ( $\geq 40 \mu\text{m}$  de diamètre), monomodes et répondre à des exigences techniques élevées (Puissance élevée, résilience au photo-noircissement...). J'ai été recrutée en tant qu'ingénieure d'étude pour une période de plus de deux ans, pour mettre en place l'ensemble des équipements nécessaires à la fabrication et à la caractérisation des préformes. La présente thèse s'inscrit parfaitement dans la continuité des actions déjà entreprises dans le cadre du projet 4 F. Elle est en collaboration avec le centre technologique optique et lasers « ALPhANOV ». Son objectif est d'identifier les principales, ainsi que les potentielles sources de limitation des performances de nos verres optiques, pour ensuite mettre en place les actions et les procédés nécessaires. Cela concerne à la fois la synthèse des matériaux et les aspects méthodes à mettre en œuvre afin d'améliorer les performances de la fibre laser résultante.

Au cours de cette thèse, j'ai participé à la mise en œuvre et à l'optimisation du procédé « Poudre en Suspension », ainsi qu'à la mise en service du banc de vitrification. Des protocoles spécifiques ont été définis pour atteindre nos objectifs de recherche.

ALPhANOV occupe un rôle essentiel dans notre projet en apportant un soutien précieux aux essais et en favorisant le développement de nouvelles compétences axées sur les techniques de qualification optique.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres, chacun abordant des aspects spécifiques de la recherche. Dans le premier chapitre, nous explorons l'état de l'art des fibres optiques actives dopées à l'ytterbium. Nous abordons en détail le phénomène du photo-noircissement, en mettant en lumière son incidence significative sur l'efficacité des fibres optiques. De plus, nous expliquons les motivations qui ont conduit à la sélection du système vitreux à étudier dans le cadre de cette thèse, tout en décrivant les diverses méthodes de fabrication associées. Le deuxième chapitre se concentre sur la présentation de la technique de fabrication des cœurs choisie pour cette étude. Les différentes étapes de la méthode « Poudre en Suspension » sont détaillées pour l'élaboration des composés ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  et quaternaires  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . Dans le troisième chapitre, notre analyse se porte sur la structure vitreuse des cœurs synthétisés. L'objectif est double : d'une part, nous visons à obtenir une vue d'ensemble complète de la structure de notre verre, et d'autre part, à explorer l'environnement des dopants tout en étudiant leurs interactions mutuelles. Enfin, dans le chapitre quatre, nous procédons à la caractérisation optique de la fibre issue de la préforme dont le cœur a été élaboré en utilisant la méthode de la « Poudre en suspension ». Parallèlement, nous évaluons ses performances en cavité laser et sa résistance au phénomène de photo-noircissement.

# Chapitre I

---

## Étude bibliographique

# Chapitre I. Étude bibliographique

---

## I.1. Introduction

Ce premier chapitre visera à dresser un état de l'art sur les sources lasers à fibre de fortes puissances, en particulier les lasers à fibre dopés ytterbium en régime continu ou en régime impulsionnel fonctionnant à haute cadence (forte puissance moyenne).

La première partie permettra de présenter l'évolution de la puissance en régime continu (ou puissance moyenne en régime impulsionnel) des lasers à fibre émettant à 1  $\mu\text{m}$ . Ainsi, les différents phénomènes physiques et physico-chimiques limitant la montée en puissance seront décrits. Nous nous intéressons plus particulièrement au phénomène de photo-noircissement. Dans la deuxième partie, nous allons étudier les mécanismes d'apparition de ce phénomène, et les solutions permettant de réduire ce dernier seront discutées.

Dans la suite de ce chapitre, la matrice hôte et les dopants utilisés dans le cadre de cette thèse seront présentées, de même que les divers procédés de fabrication des préformes en silice dopées terres rares.

## I.2. Les lasers à fibre de haute puissance

La première démonstration de l'effet laser remonte au début des années 60 [23], mais il faudra attendre 1973 pour observer l'émission d'un faisceau laser à 1  $\mu\text{m}$  par un laser à fibre dopée aux ions de néodyme [24]. Initialement utilisé pour délivrer de fortes puissances à 1  $\mu\text{m}$ , le néodyme a été rapidement remplacé par l'ytterbium en raison de son diagramme d'énergie plus simple (figure 2 (a)) et de sa plus grande efficacité. Depuis, ces sources fibrées ont connu des développements continus dans tous les aspects de la performance laser.

De nos jours, les longueurs d'onde d'émission des lasers à fibres vont de l'ultraviolet au visible/proche infrarouge et même au moyen infrarouge [25]. Leur large bande de gain, leur excellente capacité de dissipation de la chaleur, ainsi que leur pouvoir de confiner l'onde laser dans le cœur dopé, constituent les principaux avantages de cette technologie fibrée pour accompagner leur montée en puissance. Grâce aux fibres à mode large (LMA pour Large Mode Area), ces sources laser atteignent aujourd'hui une puissance de sortie continue de 10 kW en régime monomode [2] et 100 kW en régime multimodes [26]. **Ces hauts niveaux de puissance sont le fruit de considérables efforts réalisés à la fois sur la composition, l'architecture de la fibre ainsi que sur le procédé de sa fabrication.**

### I.2.1. Les lasers à fibre dopés ytterbium

À ce jour, les lasers à fibre dopés ytterbium sont sans aucun doute les plus performants. Ceci est dû au fait qu'ils peuvent générer un faisceau en limite de diffraction (fibre monomode) jusqu'à 10 kW (IPG Photonics [2]) de puissance de sortie, avec une efficacité de conversion très élevée de l'ordre de 70 à 90 %. Ces puissances élevées peuvent être utilisées pour des applications scientifiques (étude de la fusion [27], femtochimie [28]) et industrielles comme la soudure ou la découpe rapide des métaux dans l'industrie automobile ou encore l'industrie de la micro-électronique (gravure de matériaux durs : silicium). Les communications spatiales en espace libre [29] ou encore l'arme laser [30] sont d'autres exemples des nombreuses applications possibles de ces sources laser.

Les lasers à fibre optique en silice dopée à l'ytterbium ont un certain nombre de propriétés intéressantes comme une large bande d'émission allant de 970 à 1150 nm, comme

illustré dans la figure 2 (b), qui permet par exemple d'accorder la longueur d'onde d'émission sur cette plage spectrale étendue ou encore de réaliser des lasers impulsions en régime d'impulsions ultra-brèves (picoseconde ou femtoseconde). La plupart des sources laser à fibre dopées à l'ytterbium émettent cependant entre 1030 et 1100 nm, gamme de longueurs d'onde de fonctionnement dans laquelle le gain est le plus élevé. Par exemple, la longueur d'onde centrale du laser à fibre dopée à l'ytterbium (YDFL pour Ytterbium Doped Fiber Laser) monomode de 10 kW produit par IPG Photonics est de 1070 nm. De plus, ils ont des propriétés spectroscopiques intéressantes comme une longue durée de vie de l'ordre de quelques centaines de microsecondes (typ. 800  $\mu$ s), qui est bénéfique pour stocker de l'énergie pour des fonctionnements en régime déclenché (Q-Switch) ou pour l'amplification d'impulsions. Enfin, la structure des niveaux d'énergie impliqués dans le fonctionnement laser (pompage à 976 nm et émission à 1030 nm) est simple puisque seulement deux niveaux d'énergie « principaux »  $4f$  sont sollicités, ce qui minimise la différence d'énergie entre photons de pompe et photons signal et par conséquent permet d'obtenir un rendement théorique supérieur à 90 %.

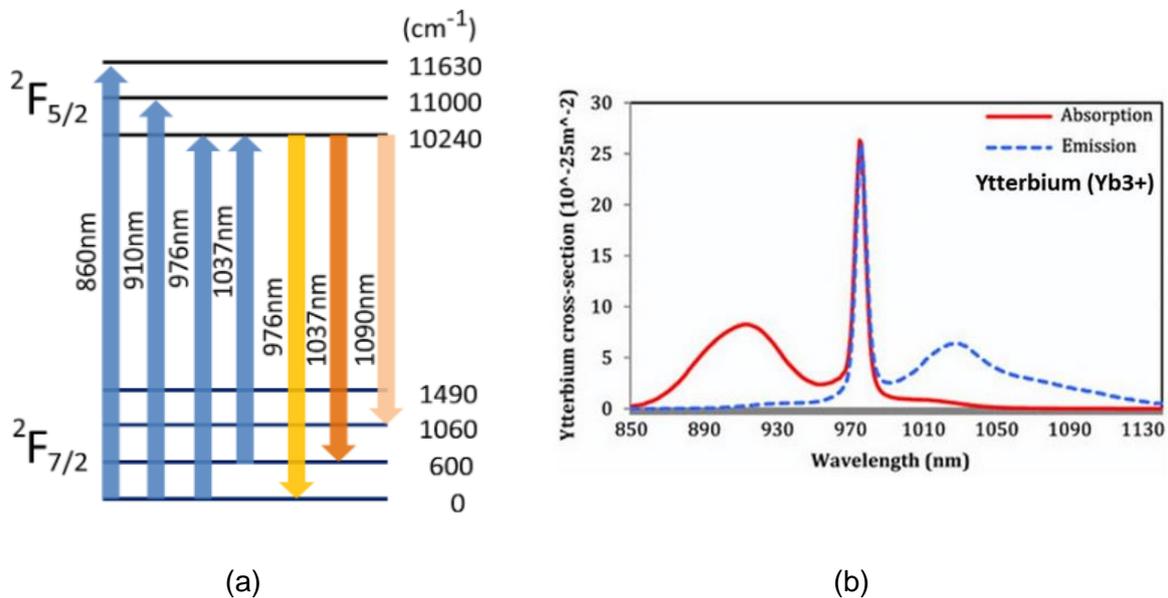


Figure 2 : (a) Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $Yb^{3+}$ ; et (b) spectres associés d'absorption et d'émission pour un milieu amplificateur à fibre.

Ces lasers ont été l'objet d'un développement intense ces dernières années. La démonstration du concept de pompage par la gaine par Snitzer et al. en 1988 [31], a conduit à une évolution spectaculaire de la puissance de sortie de ces lasers en régime continu (figure 3), qui n'a pas encore atteint sa limite. La puissance moyenne est passée de 110W [32] en 1999, franchissant la barrière de 1 kW en 2004 [33] pour atteindre  $\sim 10$  kW en 2009 [2]. Les lasers à fibres à impulsions ultracourtes ont été développés à un rythme similaire, atteignant des puissances moyennes de plus de 100 W en 2005 et de près de 1 kW en 2009.

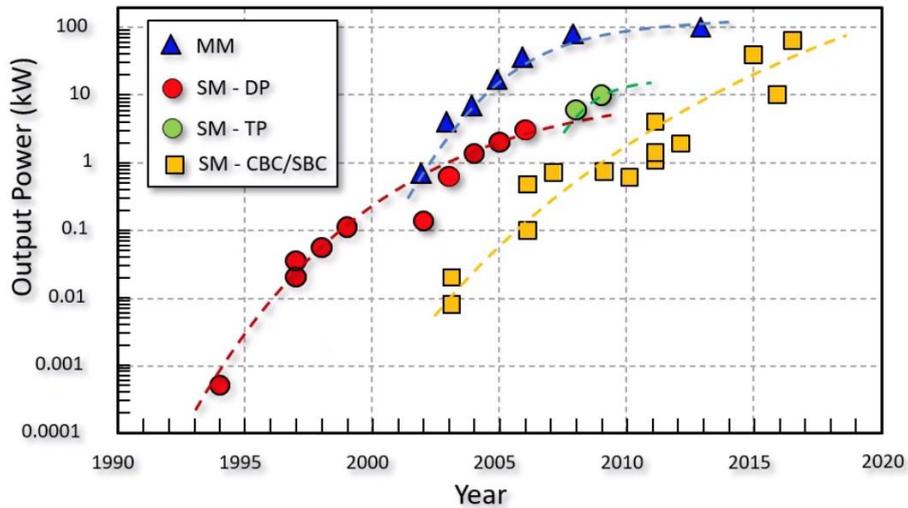


Figure 3 : Évolution de la puissance de sortie, en régime monomode, des lasers à fibre haute puissance dopés ytterbium, pompés gaine. Multimode (MM) ; monomode, pompés par diode (SM — DP) ; monomode, pompés en tandem (SM — TP), et combinaison cohérente de faisceaux (CBC) [36].

Ce succès de la montée à haute puissance est en grande partie dû à la géométrie de la fibre, qui offre une bonne capacité de refroidissement, car le rapport entre le volume du cœur et la surface de la gaine est élevé (typiquement 500 fois plus élevé que pour un laser bulk). De plus, pour des profils d'indice usuels, la structure guidante offre une excellente résistance aux effets de l'augmentation de la température dans le cœur, car les modifications d'indice liées à l'échauffement du cœur (typ.  $10^{-4}$  [34]) sont négligeables devant le contraste d'indice du guide ( $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  pour une fibre standard). Cependant, pour des fibres LMA dont le contraste d'indice est réduit pour conserver un guidage monomode et qui opèrent à très forte puissance, les conséquences de l'élévation de la température du cœur doivent être prises en compte comme cela sera présenté dans la partie suivante. Enfin, la conversion efficace du rayonnement de la pompe vers le rayonnement signal, en particulier en ce qui concerne l'ion ytterbium, contribue à ce succès. Néanmoins, à partir de l'année 2010, la technologie laser à fibre a connu une rupture dans l'histoire de la montée en puissance, en régime monomode. Cette rupture de la montée en puissance a été marquée par l'apparition de dommages, d'instabilité de faisceaux liés à la thermique et à des limitations liées aux effets non-linéaires. Afin de surmonter ces contraintes, des avancées majeures ont été réalisées grâce à des techniques de gestion thermique sophistiquées, à l'optimisation des structures de cavité et à l'adoption de systèmes de pompage de pointe. Ces développements ont été cruciaux pour relever les défis inhérents à l'augmentation de la puissance des lasers à fibre. En effet, des recherches ont prouvé que pour augmenter la puissance du laser, il était impératif d'adopter une approche de pompage dans la bande (ou en tandem). Cette approche vise à réduire la charge thermique sur l'amplificateur final, ce qui a permis d'atteindre une sortie monomode de 20 kW [35]. Une hypothèse encourageante a également été formulée, suggérant que l'application du pompage dans la bande pourrait même élargir la plage de fonctionnement monomode jusqu'à environ 70 kW. La figure 3 inclut également le cas des sorties multimodes obtenues par combinaison géométrique incohérente, atteignant le niveau de 100 kW en 2013 [36].

Bien que ce ne soit pas l'objet de ma thèse, dans le paragraphe suivant, je présenterai brièvement les effets limitants la montée en puissance de la technologie fibrée afin de mieux appréhender l'intérêt des matériaux que j'ai développés.

## I.2.2. Limitations actuelles de la montée en puissance

### I.2.2.1. Les effets non linéaires

En régime continu, l'effet non-linéaire le plus dominant dans les fibres dopées Yb est la Diffusion Brillouin Stimulée (SBS pour Stimulated Brillouin Scattering) [37], [38]. Elle résulte de l'interaction entre l'onde de pompe envoyée dans le matériau et une onde acoustique. Cette onde acoustique est induite par le champ électrique qui traverse le milieu, et elle se manifeste par la génération d'une onde Stokes rétrodiffusée, comme illustré dans la figure 4. Cet effet de diffusion inélastique se traduit par un transfert d'énergie du signal vers l'onde Stokes avec un décalage fréquentiel de 11 GHz (ou 0,09 nm) pour les fibres à base de silice. Ce phénomène est particulièrement prégnant lorsque le spectre du rayonnement laser est étroit. Le SBS peut entraîner deux problèmes importants : tout d'abord, la limitation de la puissance de sortie des lasers puisque la puissance de l'onde laser est convertie vers une onde rétrodiffusée. Enfin, le SBS peut entraîner la dégradation de la fibre amplificatrice ou encore l'endommagement de l'amplificateur ou l'oscillateur placés en amont de celle-ci. Plusieurs techniques ont été proposées pour supprimer ou limiter l'impact du SBS dans les lasers de haute puissance. Cet effet peut être réduit simplement en augmentant la taille du cœur de la fibre ou en réduisant sa longueur, d'où l'intérêt de fabriquer des fibres à large aire modale (LMA). Une alternative permettant de repousser le seuil de la SBS, consiste à élargir le spectre laser par modulation de la phase spectrale en utilisant un signal pseudo-aléatoire. D'autres techniques visent à élargir la bande de gain de diffusion dans la fibre optique par contraintes externes mécaniques ou thermiques [39], [40]. Sous l'influence de ces contraintes, l'indice de réfraction du cœur de la fibre subit des variations en raison des effets thermo-optiques ou photo-élastiques. Plus spécifiquement, lorsque l'on expose une fibre à un gradient de température, on peut déterminer le gain Brillouin résultant à l'aide de la formule :

$$g_B(\nu) = g_{b0} \frac{\frac{\Delta\nu_B^2}{2}}{\nu_B - (\nu + c_f \Delta T)^2 + \frac{\Delta\nu_B^2}{2}}$$

où  $c_f$  représente le coefficient de décalage de la fréquence centrale du profil de gain en fonction de la température. Ce gradient de température contribue ainsi à l'élargissement du spectre de diffusion Brillouin, entraînant une diminution de la valeur de son pic et une augmentation du seuil d'apparition de l'onde rétrodiffusée Brillouin. En résumé, en contrôlant les conditions thermiques ou mécaniques de la fibre, il est possible de maîtriser l'effet de diffusion Brillouin pour répondre aux besoins spécifiques d'une application donnée.

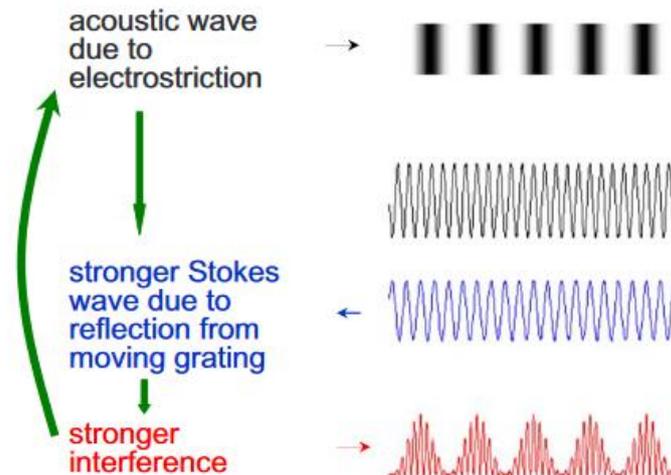


Figure 4 : Représentation schématique de l'effet Brillouin Stimulé (SBS) [38]

Tous comme la SBS, la diffusion Raman Stimulée (DRS ou « *Stimulated Raman Scattering* » SRS en anglais) [37] est un processus non-linéaire et inélastique provoqué par l'interaction entre la lumière incidente et les atomes du milieu amplificateur. En effet, un échange d'énergie entre le photon incident et une molécule du milieu conduit à la création d'un phonon optique décalé en fréquence. Dès que le SRS arrive à son seuil, une onde perturbatrice dite Stokes décalée en fréquence (13 THz dans la silice) se propage dans le même sens et dans le sens contraire de celui du signal émis. Comme pour le SBS, l'effet Raman stimulé limite la puissance extractible à la longueur d'onde souhaitée et dégrade la qualité spectrale du faisceau, ce qui peut limiter significativement les performances du laser. Il existe cependant diverses solutions à cet effet, comme le filtrage par réseaux photo-inscrits à pas longs ([41], [42]), ou l'utilisation de conceptions de fibres spéciales qui suppriment la diffusion Raman en atténuant la composante de longueur d'onde décalée Raman ([43]–[45]). Une autre alternative pour atténuer cet effet, consiste à soit réduire la longueur de la fibre ou, soit augmenter son diamètre. **La principale différence entre les deux effets décrits est que les phonons optiques participent au SRS tandis que les phonons acoustiques participent au SBS.**

L'effet Kerr est un des effets optiques non-linéaires qui limite la montée en puissance des lasers à fibre. Il a été observé pour la première fois dans les fibres optiques en 1973 [46]. Il peut être décrit comme un changement de l'indice de réfraction causé par le champ électrique [37]. Cette modification d'indice induit un décalage de phase et conduit à l'apparition de nouvelles composantes spectrales (auto-modulation de phase « SPM » [47] ou modulation de phase croisée « XPM »). La génération de cet effet a un impact considérable en régime pulsé puisqu'il induit un élargissement du spectre émis, cependant en régime continu il n'a pas d'influence.

En 2010 un autre effet délétère, qui freine aujourd'hui la montée en puissance des lasers à fibre, fut découvert, appelé les instabilités modales transverses (TMI) [48]. En régime d'amplification continue haute puissance ou impulsif (forte puissance moyenne), une augmentation de la charge thermique se produit dans la fibre et modifie localement son profil

d'indice. Cette variation d'indice conduit à l'apparition d'autres modes d'ordre supérieur qui, dans le milieu à gain, vont conduire à un battement modal lié à de la compétition modale par le gain et exacerbé par des couplages induits par un réseau thermique lui-même induit par le battement [49] (voir la figure 5). L'origine de ce phénomène d'instabilités modales a été étudié par plusieurs groupes de recherche [48], [50]–[52]. Ils suggèrent que cet effet est lié à la fois au défaut quantique des ions terres rares et à l'émergence d'effets physico-chimiques thermo-induits, en grande partie le Photo-Noircissement (PN) [53]. Ce dernier est considéré comme une source de chaleur supplémentaire. Ces effets en puissance continue conduisent à une dégradation spatiale du faisceau laser émis en sortie de la fibre [54]. Le phénomène de photo-noircissement sera détaillé dans la section qui suit. Les mécanismes de son apparition ainsi que les stratégies de réduction de ce phénomène seront présentés.

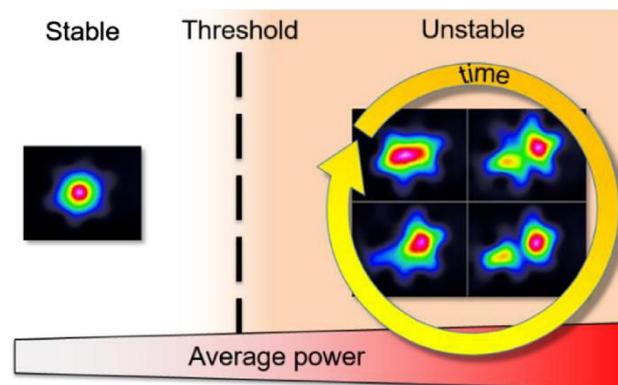


Figure 5 : Représentation schématique des instabilités modales transverses (TMI) [49]

### I.3. Photo-noircissement des fibres dopées terres rares

Le Photo-Noircissement (PN) est un phénomène qui a été étudié pendant plusieurs décennies. Il est généralement lié à une baisse de transparence de la fibre sous irradiation, accompagné d'une augmentation des pertes de transmission au cours du temps. Ce phénomène a été observé la première fois sur les fibres dopées Yb en 1997 [55]. Depuis, plusieurs travaux de recherche ont été menés dans le but de comprendre les mécanismes de son apparition afin de limiter sa formation [56]. La formation du photo-noircissement conduit à la dégradation de la performance de la fibre et affecte la stabilité de la puissance de sortie. Manek-Honninger et al. [57] ont remarqué un changement du spectre d'absorption, d'une fibre aluminosilicate dopée ytterbium, au cours du pompage (autour de 980 nm). Une augmentation des pertes linéiques a été observée au cours du temps. Ces pertes sont liées à une absorption induite, large spectre puisqu'elles couvrent la gamme du spectre visible jusqu'au proche infrarouge (voir figure 6). Des études de fluorescence d'une fibre dopée Yb avant et après irradiation ont été réalisées par Jetschke et son équipe [58]. Ils ont constaté que l'intensité de fluorescence et la durée de vie de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  diminuaient de façon significative pendant l'irradiation et que cela était lié à la perte de PN mesurée. Le photo-noircissement entraîne une diminution de la puissance de sortie du laser, et l'énergie perdue est convertie en chaleur à l'intérieur de la fibre, ce qui provoque une augmentation de la température de la fibre (Ponsoda et al.[59]). Par ailleurs, il a été démontré que le PN induit un changement de l'indice

de réfraction, lié à une transformation structurale du matériau du cœur. Ce changement structural se traduit par la génération des défauts ponctuels, appelés centres colorés.

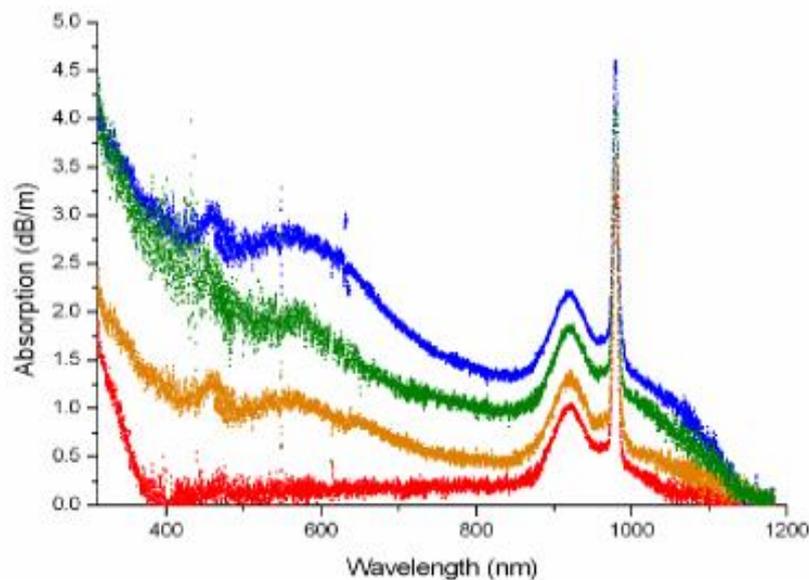


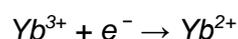
Figure 6 : Spectres d'absorption d'une fibre dopée ytterbium. Le spectre rouge représente l'absorption avant irradiation au temps ( $t=0$ ). Les spectres orange, vert et bleu correspondent à l'absorption du cœur après irradiation par pompage à 976 nm (45W), durant respectivement 7 min, 15 min, et 155 min [57]

Les mécanismes à l'origine du phénomène du photo-noircissement sont cependant toujours étudiés et pourraient être liés à plusieurs processus. Nous allons citer les mécanismes majeurs de l'apparition du photo-noircissement dans la partie suivante.

### I.3.1. Les mécanismes d'apparition du PN

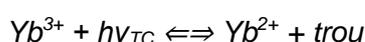
Le photo-noircissement est lié à la création des défauts dans les verres de silice de fibres optiques. Ce phénomène a été observé dans des verres de silice incluant d'autres terres rares que l'ytterbium, tel que,  $Tm^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  ([60]–[63]). L'identification de ces défauts et des mécanismes conduisant à leur apparition peuvent être expliqués par les processus suivants :

1. Conversion des ions  $Yb^{3+}$  en  $Yb^{2+}$  : L'état de valence de l'ytterbium est instable, et les ions  $Yb^{2+}$  peuvent être formés dans la matrice de verre silicaté par capture d'électrons par des paires d'ions  $Yb^{3+}$  suivant la réaction :



Cette conversion des ions  $Yb^{3+}$  en  $Yb^{2+}$  est influencée par la composition chimique du verre ainsi que les conditions de leur fabrication. Il a été démontré par J.Kirchhoff que l'utilisation d'un gaz réducteur pendant l'étape de rétreint de la préforme conduit à la formation de l'ion  $Yb^{2+}$  dans une matrice aluminosilicate [64].

2. Présence de centres déficients en oxygène (ODC) : S. Yoo et al. ont observé une perte induite de verre aluminosilicate dopé ytterbium après irradiation avec un laser Argon de 488 nm [65]. L'excitation du verre conduit à l'apparition d'une bande d'absorption vers 230 nm, ils attribuent cette dernière à un centre de carence en oxygène. Ils ont émis l'hypothèse que l'excitation de cette bande d'absorption liée à l'ODC entraîne la libération d'électrons libres, formant ainsi des centres colorés.
3. Mécanisme de transfert de charge (CT) : Contrairement à S. Yoo, Engholm a montré que la bande située près de 230 nm est attribuée à une bande de transfert de charge [66]. Ce processus fut décrit dans plusieurs publications ([67]–[70]), il correspond au transfert d'un électron à partir d'atomes voisins d'un ion ytterbium vers celui-ci. Ceci conduit à la formation de l'ion divalent  $Yb^{2+}$  et d'un trou délocalisé sur les anions environnants, lié à l'ion ytterbium comme le montre l'équation.



Lors de l'excitation à des états de transfert de charge à haute énergie, l'ion  $Yb^{2+}$  est accompagné par la génération d'un trou libre. La formation de ces trous peut conduire à la dégradation optique du verre, car cela peut correspondre à la création d'un centre coloré.

4. Les centres d'oxygène non pontants NBOHC (Non bridging oxygen hole centers) : Ce sont des défauts paramagnétiques, ils présentent trois bandes d'absorption à 2 eV, 4,8 et 6,8 eV [71]. D. Dragic et al. ont montré que l'introduction de l'ytterbium dans la silice augmente la quantité des centres NBOHC [72], et que ces centres peuvent être coordonnés avec l'Yb. Cela introduirait des mécanismes possibles de transfert d'énergie entre les atomes excités de Yb et les centres de défauts, conduisant au transfert d'énergie et aux processus de conversion ascendante qui entraînent des dommages optiques photo-induits.

Il convient de souligner qu'il existe un autre type de noircissement, connu sous le nom de radio-noircissement, repose sur les mêmes mécanismes que le photo-noircissement. Cependant, ce type de noircissement est déclenché par l'exposition du matériau à des rayons gamma. La suppression du noircissement est particulièrement importante et primordiale pour conserver l'efficacité des lasers. Le paragraphe suivant résume les différents moyens permettant de limiter le phénomène du photo-noircissement et réduire son impact.

### I.3.2. Les solutions

La littérature propose plusieurs solutions permettant de limiter le photo-noircissement. Comme ce dernier est généré par la formation des clusters de l'Yb dans le verre, une façon évidente de réduire ce phénomène est d'augmenter l'homogénéité du verre, ce qui implique l'utilisation d'un processus de fabrication adéquat et des co-dopants appropriés pour augmenter la solubilité de l'ytterbium.

Le photo-noircissement n'est pas un phénomène définitif. En fait, il est possible, sous des conditions adéquates, d'annihiler cet effet. J. Boulet et al. ont observé une diminution du photo-noircissement dans une fibre dopée ytterbium, par une exposition de ce dernier à un rayonnement UV à 355 nm délivré par un laser Nd:YVO<sub>4</sub> triplé en fréquence [57]. Il s'agit d'un

phénomène connu sous le nom de photo-blanchiment [73]. D'autres longueurs d'onde ont fait leurs preuves pour blanchir des FDY déjà photonoircies, on peut citer : 405 nm ([74], [75]), 535 nm [74], 543 nm [73], 510-570 nm [76], 633 nm [77], 915 nm [78], 980 nm [79] et 1060 nm [80].

Il a été démontré que l'ajout de l'aluminium, permet de dissoudre les ions terres rares dans la silice et réduit les pertes de photo-noircissement [81]. Au contraire, plusieurs chercheurs ont constaté que le co-dopage par l'aluminium favorise l'apparition du photo-noircissement [82]–[85]. En fait, l'introduction de l'aluminium dans la silice conduit à la génération de nouveaux défauts, appelés centres à trou AIOHC (*Aluminum-Oxygen Hole Centers*), ils sont similaires aux centres NBOHC. Ces résultats contradictoires peuvent s'expliquer par le fait que l'effet de l'aluminium agit à faible concentration comme un agent dispersif des ions terres rares (effet bénéfique sur le PN), mais qu'à plus forte concentration, un effet concurrent (AIOHC) vient de nouveau augmenter les pertes par photo-noircissement.

Une autre solution intéressante consiste à utiliser le phosphore pour supprimer le PN [68]. Lee et al. ont montré qu'une matrice phosphosilicate est plus efficace qu'une matrice aluminosilicate au regard du photo-noircissement [86]. Le phosphore dans la silice déplace la bande d'absorption UV à des longueurs d'onde plus courtes, éliminant ainsi le processus de conversion ascendante. Cependant, cette matrice présente de nombreux inconvénients comme la réduction de 50 % de la section efficace d'absorption de l' $\text{Yb}^{3+}$  par rapport aux fibres dopées à l'aluminium et la modification du profil d'indice de réfraction [87].

L'addition du cérium réduit le photo-noircissement, mais il n'intervient pas dans la réduction des agrégats. Il réduit la sensibilité du verre, que ce soit contre les photons de la pompe ou contre le rayonnement ionisant [88]. En revanche, une augmentation de la température de fibre d'environ 200 °C lors du pompage a été observée par Jetschke S. et son équipe, pour des concentrations en Yb et Ce supérieurs à 0,4 % molaires [89]. L'augmentation de la température peut causer des problèmes d'instabilités modales (IM), entraînant ainsi une réduction du rendement du laser [90]. Par ailleurs, cette hausse de température pourrait conduire à une détérioration du revêtement polymère de la fibre, pouvant aller jusqu'à sa rupture physique.

Une voie alternative consiste à charger la fibre avec de l'hydrogène, en l'introduisant dans une chambre chargée en  $\text{H}_2$  à haute pression pendant plusieurs heures, cela réduit significativement le photo-noircissement [69]. Cependant, outre l'effet secondaire de l'augmentation de la bande d'absorption OH qui peut affecter l'efficacité de la fibre, après le retrait de cette dernière de la chambre chargée en  $\text{H}_2$ , l'hydrogène quitte progressivement le verre et donc la protection diminue. Il s'agit donc d'un effet non permanent.

Une matrice contenant à la fois l'aluminium et le phosphore semble être efficace face au PN [91]. Nombreux sont les scientifiques ayant étudié ce système et ayant constaté l'absence de photo-noircissement si un mélange équimolaire de l'aluminium et du phosphore est effectué [58], [92]. L'avantage de cette matrice repose sur son indice de réfraction proche de celui de la silice pure. En plus, dans le cas d'une fibre doublement co-dopée (Al-P), la réduction de la section efficace d'absorption de l' $\text{Yb}^{3+}$  est seulement de 25 % [87]. Ainsi, Zhang et al. ont mené une étude comparative entre une fibre dopée Yb/Al/Ce et une autre dopée Yb/Al/P [90]. Les résultats ont démontré que la fibre co-dopée Yb/Al/P présente une meilleure résistance au

phénomène de photonoircissement, ainsi qu'un seuil d'apparition des instabilités modales plus élevé que la fibre co-dopée Yb/Al/Ce.

#### I.4. La matrice et les différents co-dopants

##### I.4.1. La silice amorphe

Le dioxyde de silicium, également connu sous le nom de silice, a comme formule chimique  $\text{SiO}_2$ . Il s'agit d'un oxyde formateur de verre, tout comme l'oxyde de Bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et l'oxyde de germanium ( $\text{GeO}_2$ ). Il est présent dans de nombreux minéraux naturels tels que le quartz, la cristobalite et la tridymite, et il existe sous deux formes : amorphe et cristalline. Selon le modèle de Zachariasen [93], la figure 7-A présente un schéma 2D de la structure cristalline périodique du quartz. Les atomes de Si (symbole noir) sont liés à quatre oxygènes (symbole vide), disposés en configuration tétraédrique. Dans le matériau amorphe analogue (figure 7-B), la structure du verre peut toujours être représentée par un réseau de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , reliés par des liaisons Si-O-Si, appelées oxygène pontant. Cependant, il y a un manque de périodicité dans un verre, donc pas d'ordre à longue distance.

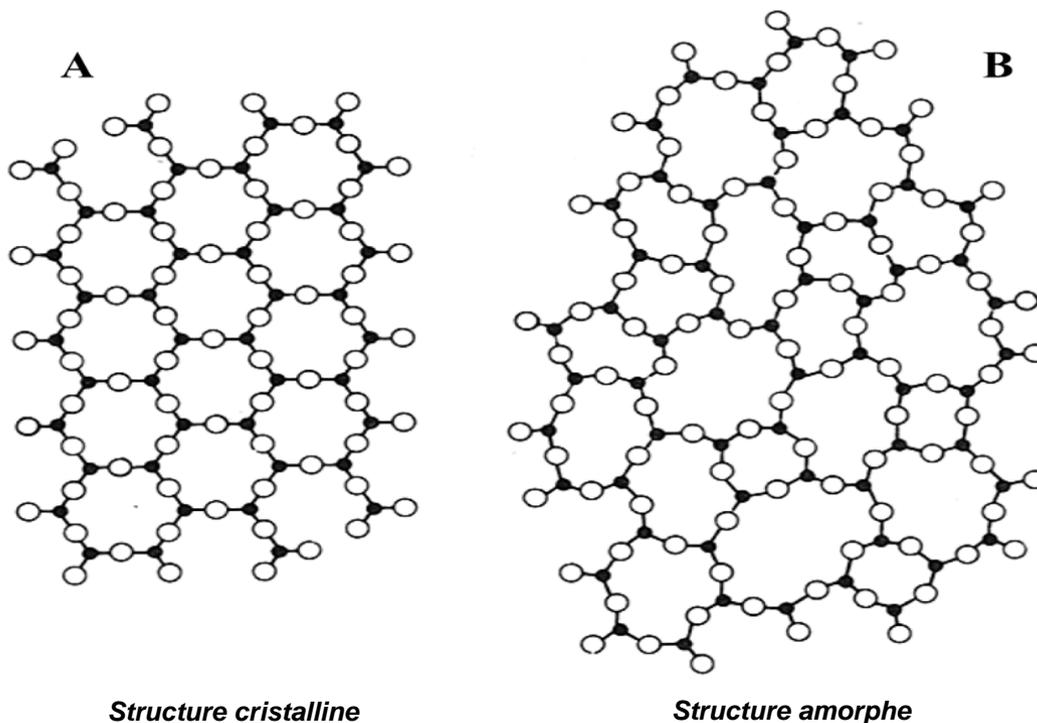


Figure 7 : Représentation schématique de la structure cristalline du quartz (A) et de la structure amorphe analogue (B). Les symboles noirs représentent les atomes Si et les symboles vides représentent les atomes d'oxygène [93].

Les verres à base d'oxyde de silicium sont des candidats intéressants, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables. Ces matériaux vitreux possèdent de faibles indices de réfraction, une bonne transmission dans l'ultraviolet, un faible coefficient

d'expansion, une forte résistance mécanique et surtout une très forte transparence dans le visible et l'infrarouge proche (applications de télécommunication à 1,3  $\mu\text{m}$ ). Toutes ces caractéristiques font de ces verres de silice de parfaits candidats pour des applications optiques dans des dispositifs tels que les lasers à fibre. Afin qu'il y ait amplification laser, il est indispensable d'introduire des éléments chimiques optiquement actifs, appelés les terres rares dans la matrice de silice. En revanche, la solubilité de ces ions terres rares est très faible dans la silice à cause de leur rayon ionique important et leur charge ionique élevée. Ce qui nécessite l'introduction des co-dopants tels que l'aluminium, le germanium et/ou le phosphore pour faciliter leur insertion au sein de la silice.

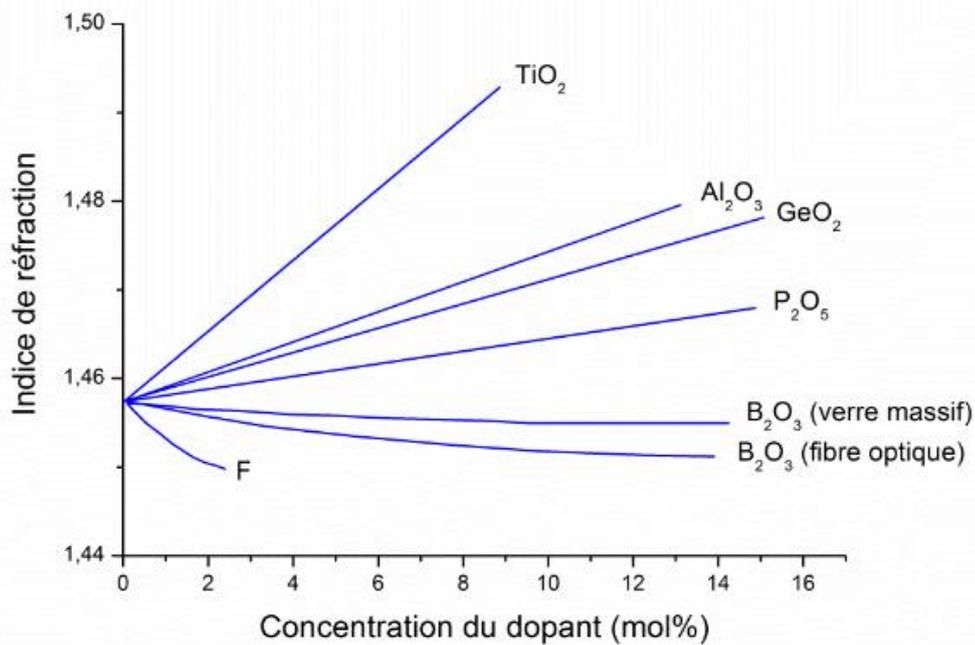


Figure 8 : Évolution de l'indice de réfraction en fonction du dopant [94]

L'ajout de ces éléments chimiques dans le réseau de la silice a des conséquences sur les propriétés optique et physico-chimique du verre. La présence de dopants dans un matériau peut modifier la position et la structure des niveaux d'énergie des électrons et, par conséquent, les bandes d'absorption et/ou d'émission de ce matériau ou d'autres dopants dans ce matériau. Ce comportement peut être bénéfique pour la silice, ayant une forte bande d'absorption dans la région UV qui joue fortement sur le photo-noircissement. Il est bien connu que la position de cette bande peut être modifiée par dopage de silice avec du phosphore et ainsi améliorer la résistance de la silice face au photo-noircissement. En plus, le dopage peut engendrer un changement de l'indice de réfraction [94] (Cf. figure 8), une diminution des températures de transition vitreuse et de fusion du verre, ainsi que sa viscosité.

## I.4.2. Les différents dopants

### L'aluminium

Il est utilisé principalement comme co-dopant pour les fibres spéciales pour améliorer ses propriétés. L'introduction de l'aluminium dans la matrice de silice se fait par substitution d'un atome de silicium. Il permet de solubiliser les ions terres rares dans la silice pour limiter la formation des agrégats. L'ajout de l'aluminium augmente l'indice de réfraction du verre (voir figure 8). K. Arai et al. ont montré, à l'aide de la spectroscopie EXAFS, que l'addition de l'aluminium dans un verre de silice dopé néodyme (Nd) conduit à la décomposition des agrégats du Nd [95]. Une coquille de solvatation se forme autour des atomes de Nd, avec homogénéisation de leur distribution spatiale. Cette homogénéisation se traduit par l'augmentation marquée du nombre de liaisons Nd-O-Si et la formation des liaisons Nd-O-Al au détriment de liaisons Nd-O-Nd. Des études expérimentales ont montré qu'un rapport atomique Al/RE d'environ 10 est nécessaire pour assurer une bonne dissolution des clusters de TR dans la silice [15], [96]. En plus, ce ratio est suffisant pour éliminer les propriétés de fluorescence indésirable des verres de silice dopées au Nd et les rendre adaptées aux applications laser [15]. En 2002 J. Laegsgaard a présenté un modèle spectroscopique d'un complexe Er-Al dans un verre de silice, responsable de la dissolution des clusters des ions Er lors du co-dopage Al, en commentant l'importance d'avoir un ratio Al/Er égal à 10 [96]. En contrepartie, l'addition de l'aluminium conduit à l'apparition de certains défauts tels que les centres à trou (AIOHC) et les centres à lacunes d'oxygène sur un atome d'aluminium (Al-E), ces centres sont générés par paires sous irradiation. L'aluminium est un élément très efficace pour éliminer les clusters des terres rares, qui impactent les performances du laser.

### Le phosphore

Le phosphore est un élément chimique de symbole P et de numéro atomique 15. Il appartient à la famille des non-métaux et se situe dans la deuxième période de la table périodique. Tout comme l'aluminium, le phosphore baisse la température de fusion du verre et augmente l'indice de réfraction de la silice (Cf. figure 8), il est réputé pour sa capacité à solubiliser les terres rares mieux que l'aluminium. Il a un coefficient thermo-optique fortement négatif, ce qui permet de réduire la sensibilité de la fibre à la température. Malgré ses propriétés très intéressantes pour la fabrication des fibres optiques fortement dopée en terres rares, le phosphore est une matière très volatile et, par conséquent, au cours des diverses phases de fabrication de la fibre, il peut s'évaporer ou se diffuser dans des matériaux voisins, ce qui perturbe considérablement le profil de l'indice de réfraction avec l'apparition d'un trou au milieu du cœur (Cf. figure 10).

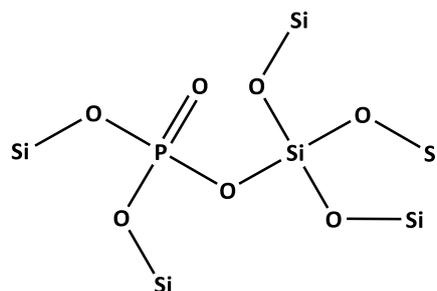


Figure 9 : Représentation schématique de la structure d'un verre phosphosilicate

L'insertion du phosphore  $P^{5+}$  de coordinence 4 dans le réseau de silice conduit à la formation d'une structure tétraédrique du phosphore. En fait, l'atome du phosphore est lié à 4 atomes d'oxygène, dont 3 oxygènes pontants et un quatrième non pontant lié par une double liaison, tel que présenté dans la figure 9. Ainsi, l'ajout du phosphore change les positions des bandes d'absorption UV, il les déplace vers les petites longueurs d'onde.

### Ytterbium

L'ytterbium fait partie de la famille des lanthanides, c'est un métal dont la structure électronique est :  $[Xe] 4f^{14} 6s^2$ . Dans le cadre de notre étude, il est utilisé sous forme d'oxyde  $Yb_2O_3$ . Il présente deux états d'oxydation principale  $Yb^{3+}$  et  $Yb^{2+}$ , mais il peut avoir d'autres valences. Il augmente l'indice de réfraction de la silice, et est considéré comme le principal dopant pour les fibres actives travaillant dans la fenêtre 1030-1100 nm. La configuration électronique de l'ion  $Yb^{3+}$  est  $4f^{13}$ , la couche 4f est donc incomplète, il lui manque un électron. Les propriétés de cet unique électron célibataire dans la configuration 4f sont à l'origine des propriétés optiques de l'ion  $Yb^{3+}$ .

L'un des principaux intérêts de l'ytterbium trivalent est sa structure énergétique relativement simple comparée aux autres terres rares. Son diagramme d'énergie est composé de deux niveaux, le niveau fondamental  $2F_{7/2}$  et le niveau excité  $2F_{5/2}$  est un triplet de sous niveau stark. Lorsque l'ion  $Yb^{3+}$  est introduit dans la silice, avec une coordinence 6, il est soumis par les ions qui l'entourent à un champ électrique interne appelé champ cristallin. Il en résulte un éclatement des multiplets en niveaux stark. Ces niveaux sont séparés de quelques centaines de  $cm^{-1}$ .

### **I.4.3. Choix de la matrice**

L'introduction de l'aluminium ou du phosphore dans la silice aide à la dissolution des ions terres rares au sein de la matrice silicatée et empêche la formation des clusters. Cependant, comme nous avons mentionné précédemment, une forte concentration de ces dopants augmente d'une façon spectaculaire l'indice de réfraction du verre de silice, ce qui limite l'élaboration des fibres à large cœur. Ainsi, étant donné que le phosphore est très volatile, il change le profil d'indice en générant un trou au centre (voir la figure 10 (a)). L'ajout de l'aluminium dans la matrice phosphosilicate supprime ce trou d'indice et permet d'obtenir un profil plat. L'association de l'aluminium et du phosphore conduit à la formation des liaisons Al-O-P, ceci a été confirmé par une analyse thermodynamique de ce système du verre. Cette étude montre un appariement presque complet des cations Al et P dans le verre [97]. La stabilité des liaisons Al-O-P est prouvée par le point de fusion élevé d' $AlPO_4$  [98], [99]. En outre, un ratio P/Al égal à 1 a une influence significative sur le photo-noircissement ainsi que sur les propriétés physique et optique du verre. Le dopage avec l'aluminium ou le phosphore augmente l'indice de réfraction du verre de silice, tandis que le co-dopage avec des quantités équimolaires de ces oxydes réduit l'indice de réfraction au-dessous du niveau du verre de silice, proportionnellement à la teneur totale en  $Al_2O_3$  et  $P_2O_5$  [17]. La réduction de l'indice de réfraction du verre est attribuée à une similarité entre le réseau tétraédrique de la silice et celui des unités structurales  $AlPO_4$  qui en résultent du co-dopage Al/P. En effet, l'aluminium et le

phosphore remplacent deux cations de silicium et il en résulte la formation des liaisons ponctuelles  $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{P}\equiv$  comme ceux de  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  comme illustré dans la figure 10 (b). Ceci conserve le réseau tridimensionnel entièrement polymérisé, avec compensation de charge entre les cations d'aluminium et de phosphore. De plus, la moyenne des rayons ioniques de l' $\text{Al}^{3+}$  (0,51 pm) et  $\text{P}^{5+}$  (0,35 pm) est de 0,43 pm ce qui est proche de celui de  $\text{Si}^{4+}$  (0,42 pm) [97]. Cette similarité justifie la baisse de l'indice de réfraction, quand ces deux éléments sont intégrés en même temps dans la silice. L'évolution de l'indice de réfraction  $\Delta n$  en fonction de la teneur équimolaire en aluminium et en phosphore correspond à la relation  $C_{\text{AlPO}_4}$  :  $\Delta n = - 0,96 \times 10^{-4} \times C_{\text{AlPO}_4}$  [17].

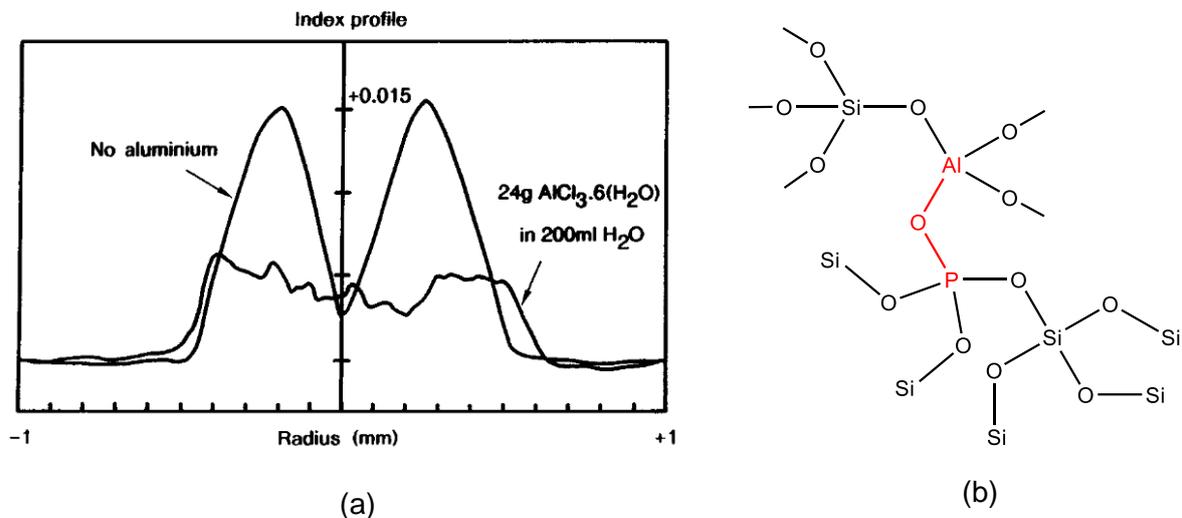


Figure 10 : Profile d'indice de réfraction d'une préforme phosphosilicate co-dopée en erbium et en ytterbium, ainsi que son profile après ajout de l'aluminium (a) [17]. Représentation schématique de la structure d'un verre aluminophosphosilicate (b).

Wang et al. ont étudié les propriétés optiques d'un verre de silice dopé ytterbium et co-dopé en aluminium et en phosphore avec un ratio Al/P=1. Ils montrent que le taux des unités  $\text{AlPO}_4$  dans le verre n'a pas d'influence sur les propriétés optiques de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  [100]. Une légère diminution de la section efficace d'absorption ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) de  $2,20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  à  $2,09 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  a été observé avec l'augmentation de la concentration d' $\text{AlPO}_4$  dans le verre. La section efficace d'émission ( $\sigma_{\text{emi}}$ ), quant à elle, augmente légèrement de  $0,83 \times 10^{-20}$  à  $0,89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Également, la durée de vie de la fluorescence des émissions de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  à 1030 nm augmente de 1050  $\mu\text{s}$  à 1106  $\mu\text{s}$ .

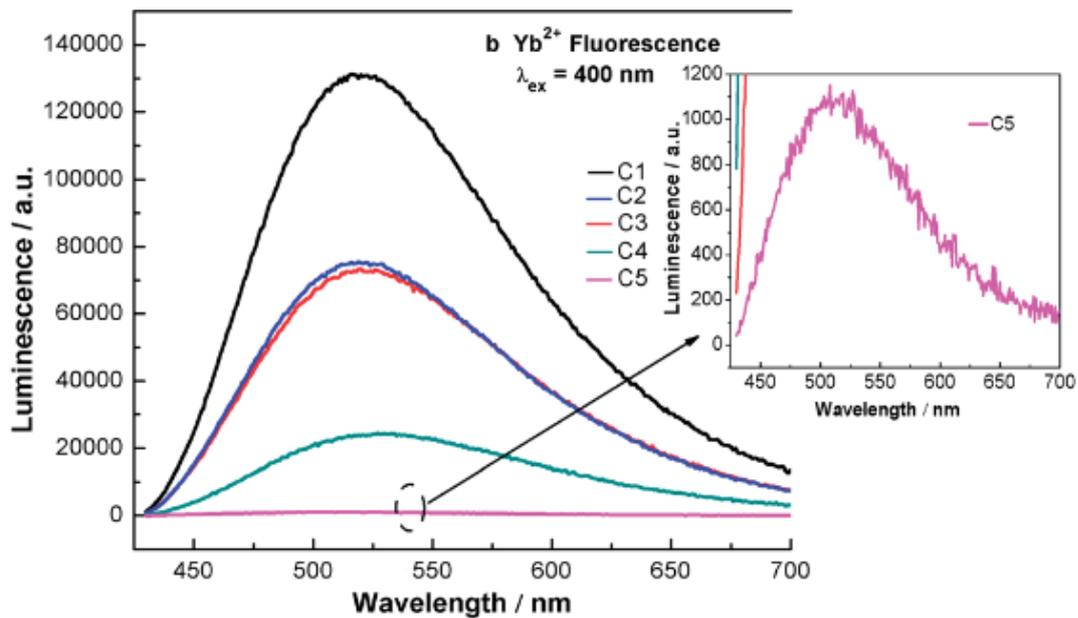


Figure 11 : Spectre de fluorescence de l'ion Yb<sup>2+</sup> en verre de silice co-dopé en aluminium et en phosphore avec différents ratios Al/P : 4 (C1), 2 (C2), 1,33 (C3), 1 (C4) et 0,44 (C5) [101].

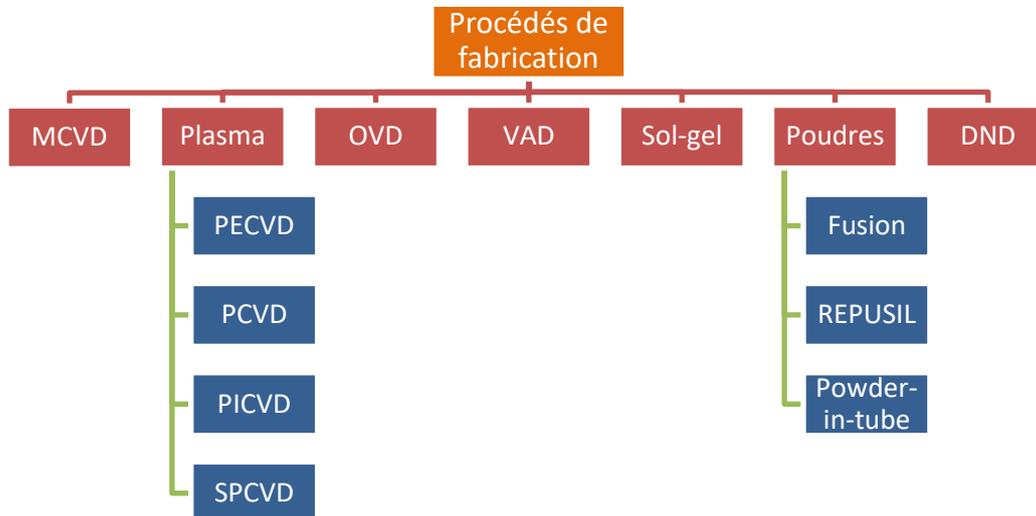
Comme mentionné auparavant, l'ion Yb<sup>2+</sup> joue un rôle très important dans l'apparition du photo-noircissement dans les fibres optiques. Wang et son équipe [101] ont étudié les propriétés spectroscopiques de l'ion Yb<sup>2+</sup> de trois compositions : un verre aluminosilicate, phosphosilicate et alumino-phosphosilicate. Ils montrent que l'intensité de la bande d'émission de l'ion Yb<sup>2+</sup> diminue en diminuant le ratio Al/P (taux du phosphore augmente). En particulier, pour l'échantillon C5 (Al/P=0,44), l'intensité d'émission de l'échantillon C5 est inférieure de deux ordres de grandeur à celle de C1 (Al/P=4), comme le montre la figure 11. Ce qui indique une forte diminution du nombre d'ions Yb<sup>2+</sup> avec l'augmentation de la concentration en phosphore. Cependant, un excès du phosphore peut dégrader la section transversale d'absorption par la formation de la liaison P=O. De ce fait, une matrice alumino-phosphosilicate avec un ratio Al/P=1, semble être le meilleur choix, pour bien disperser l'ytterbium dans la silice afin de réduire le photo-noircissement, tout en conservant, les propriétés optiques de l'ion Yb<sup>3+</sup>. Différentes méthodes peuvent être employées pour synthétiser cette matrice.

### I.5. Méthodes de fabrication des préformes

Il existe plusieurs méthodes de fabrication des préformes dopées en terres rares. De nos jours, la méthode la plus connue et la plus utilisée dans l'industrie est la MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition). On trouve aussi d'autres techniques à base de plasma : Plasma-Enhanced Modified Chemical Vapor Deposition (PECVD), Plasma Chemical Vapor Deposition (PCVD), Plasma-Induced Chemical Vapor Deposition (PICVD), et Surface Plasma Chemical Vapor Deposition (SPCVD). La littérature fait également référence aux procédés Outside Vapor Deposition (OVD) et Vapor Axial Deposition (VAD), deux technologies qui reposent sur le dépôt des oxydes sous forme de suie sur un mandrin amovible. Un certain nombre de méthodes utilisant d'autres principes d'élaboration sont apparues au cours de ces dernières

années. Parmi elles, on peut citer la méthode nommée sol-gel, les procédés par fusion de poudres et la méthode dite REPUSIL<sup>®</sup>.

Le schéma ci-dessous résume toutes les méthodes de fabrication qu'on vient de citer.



Nous allons décrire par la suite les méthodes les plus utilisées pour la fabrication des fibres LMA dopés ytterbium.

### **Procédé MCVD**

Le procédé MCVD « Modified Chemical Vapor Deposition », consiste à déposer les réactifs chlorés (généralement  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$  et  $\text{FCl}$ ) couche par couche, sur la surface interne d'un tube substrat en silice [102]. Le tube substrat est en rotation pour garantir une répartition uniforme des dépôts et pour maintenir la symétrie cylindrique. Le dépôt est produit par l'oxydation à pression atmosphérique des précurseurs halogénés gazeux à l'aide d'une flamme. Cette dernière est contrôlée par un chalumeau mobile qui se déplace le long du tube provoquant la réaction chimique et la fusion du matériau déposé à l'intérieur du tube. Une fois l'ensemble des couches déposées, il arrive l'étape de rétreint qui permet de réduire le diamètre interne du tube et obtenir une préforme (cf. figure 12) [20].

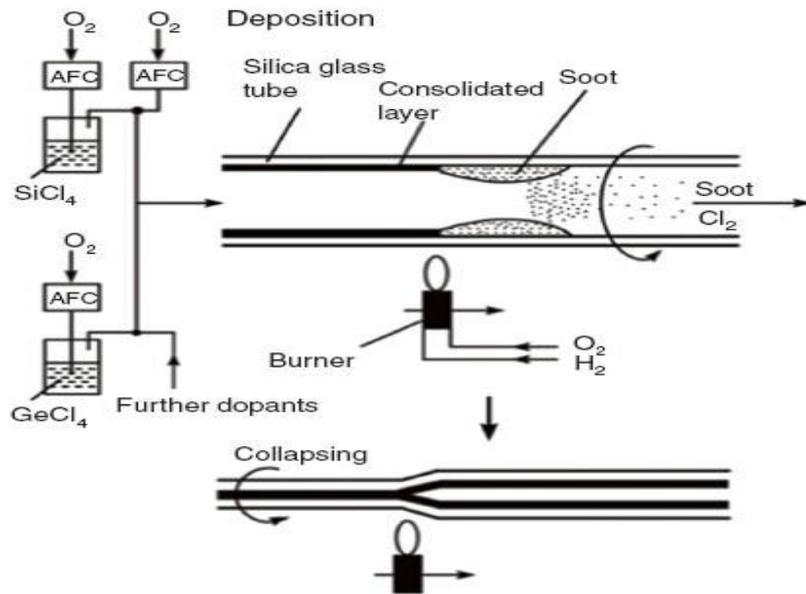


Figure 12 : Représentation schématique de la méthode MCVD [20]

Il existe plusieurs dopants qui n'ont pas de gaz précurseurs dédiés pour le processus standard du MCVD, tels que les terres rares, l'aluminium, etc. De ce fait, un processus auxiliaire, connu sous le nom de « dopage en solution » [103], [104], a été développé pour introduire ces dopants. Il consiste à utiliser des solutions pour incorporer les dopants, d'où son appellation dopage en solution. Le dépôt poreux est imprégné dans une solution contenant les dopants pendant environ 1 heure. Ces derniers diffusent à l'intérieur du poreux, ensuite le liquide est retiré et le poreux est séché et densifié. Le dopage en solution peut être utilisé pour fabriquer des préformes de haute pureté pour les fibres optiques. Cependant, il présente de nombreux problèmes difficiles à surmonter. Il est compliqué de contrôler la profondeur et le profil du dopant. En effet, le processus de diffusion n'assure pas une distribution uniforme des dopants. Ainsi, dans le cas de plusieurs dopants, il est difficile de contrôler le ratio de concentration entre les dopants. En outre, lorsque la concentration des solutions des dopants est importante, la probabilité de créer des agrégats « clusters » dans le verre est élevée. D'autant plus, ce processus est complexe, éprouvant et exige un temps considérable dû à l'étape de diffusion des ions dopants.

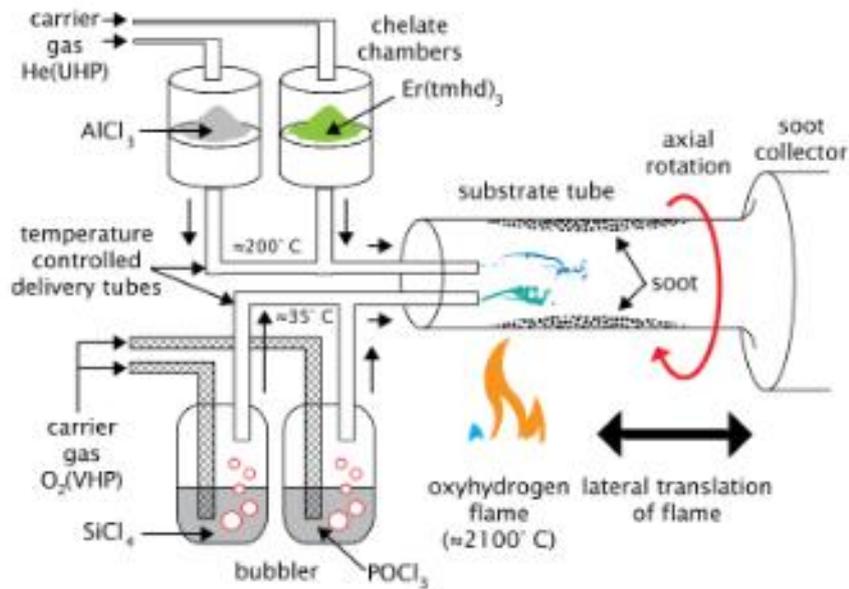


Figure 13 : Processus MCVD-Chelate

Une technique alternative utilisant des chélates a été inventée par Tumminelli et al. [105]. Cette technique permet le dépôt in situ en phase vapeur de dopants dans un processus contrôlable. Les vapeurs dopantes sont créées par le chauffage des matières premières, appelées chélates ( $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{tmhd})_3$ ,  $\text{Er}(\text{tmhd})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{fod})_3$  par exemple). Ils sont conduits à l'intérieur du tube de dépôt avec le reste des gaz MCVD (voir la figure 13). Plusieurs auteurs [18], [106]–[109] ont étudié l'utilisation de ce procédé pour la fabrication de fibres actives de forte puissance. Ainsi, le processus « Chelate MCVD » est rapide et, en principe, a un meilleur contrôle du profil de dopage ( $1 \times 10^{-4}$ ). En revanche, ce processus est beaucoup plus coûteux, car il nécessite une bonne maîtrise de la température des conduits chauffants dans lesquels circulent les chélates. En fait, les chélates sont instables avec la température, car leur plage de température d'évaporation est faible et au-delà ils se dégradent. En outre, il est très difficile de contrôler la concentration de vapeur et donc de contrôler la concentration des dopants dans le verre.

### **Méthode DND**

*Direct nanoparticle deposition (DND)* est une méthode de synthèse de matériaux mise au point depuis le milieu des années 90. Ce procédé de dépôt de suie est fondé sur la combustion des matières premières, gazeuses et liquides pulvérisés, dans une flamme composée d'oxygène et d'hydrogène à pression atmosphérique [110], comme illustre la figure 14. Au cours de l'étape du dépôt, des nanoparticules de silice dopée (généralement de 10 à 100 nm) se génèrent et se déposent sur un mandrin en alumine. Cette plage de taille assure un très bon mélange de matériaux dopants dans la structure du verre, permettant un dopage direct avec une forte concentration de dopants. Plusieurs couches sont généralement nécessaires afin d'obtenir un cœur avec un profil d'indice bien contrôlé. Après la phase de dépôt, le mandrin est retiré et la suie est insérée ensuite dans un four pour les étapes de

séchage, nettoyage, frittage et du rétreint. Le cœur dopé peut ensuite être introduit dans un tube de silice pour former une préforme qui peut finalement être étirée pour obtenir une fibre.

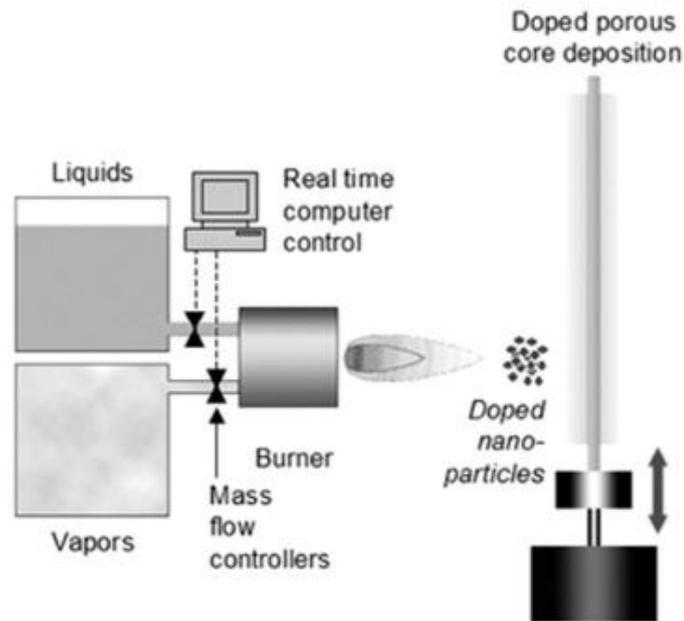


Figure 14 : Schéma explicatif du processus DND. Extrait de [110]

Des fibres aluminosilicates dopées en erbium ([111], [112]), et en ytterbium ([110], [113]) ont été réalisées en utilisant la méthode DND. L'avantage de cette méthode est la capacité à fabriquer des suies hautement uniformes et reproductibles, du fait que le processus de dépôt est entièrement automatisé. Cependant, le procédé DND n'est pas bien adapté à la fabrication de fibres à grand volume du cœur en raison de l'épaisseur nanométrique des couches déposées.

### **Méthode REPUSIL** ©

La technologie REPUSIL © [20],[68] est une méthode de préparation de préformes dopées, basée sur le frittage de poudres. Cette méthode a été développée par « l'Institute of Photonic Technology » à Jena (Allemagne) en collaboration avec la société *Heraeus Quarzglass company* en 2008, afin de surmonter les limitations du procédé MCVD liés à la mise en œuvre de matériaux volumiques et homogènes. Les précurseurs des dopants sont en général des sels de chlorure de haute pureté. Les grandes étapes de ce procédé peuvent être divisées en six étapes, telles qu'illustrées dans la figure 15.

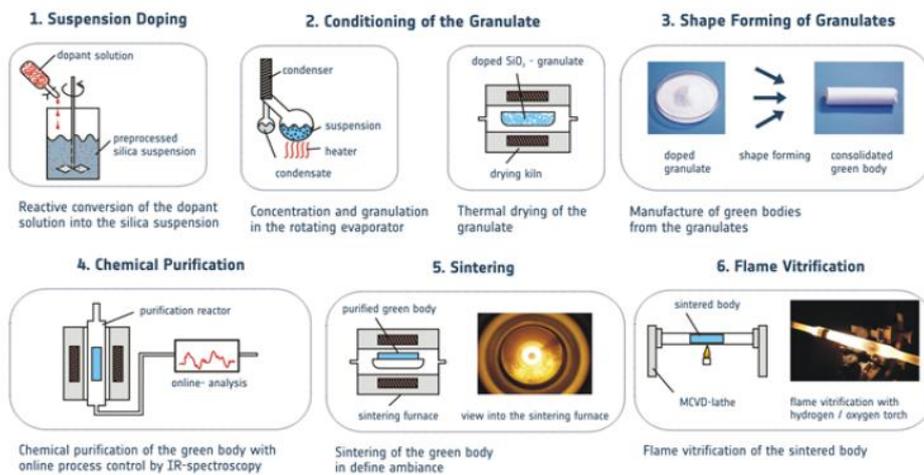


Figure 15 : Les différentes étapes de fabrication de la technologie REPUSIL<sup>®</sup> [20]

1. Introduction des dopants (Ytterbium et Aluminium) sous forme de sels chlorés hydratés dans une suspension aqueuse de nanoparticules de silice poreuse avec une haute pureté.
2. Séchage de la solution dopée à l'aide d'un évaporateur rotatif et obtention de granulés, suivi d'une étape de calcination au four pour éliminer les résidus de synthèse ainsi que les groupes hydroxyles OH.
3. Mise en forme cylindrique de poudres dopées à l'aide d'une presse isostatique.
4. Purification chimique du cylindre poreux sous atmosphère chlorée à des températures élevées.
5. Frittage.
6. Vitrification.

Plusieurs études ont montré la capacité de ce procédé à fabriquer des fibres à large cœur avec des performances similaires à celles des fibres obtenues par la méthode MCVD combinée avec le dopage en solution, en termes de la montée en puissance (cf. figure 16) [20],[114]. Une fibre de silice dopée Yb avec une atténuation de fond de 20 dB/km, un laser efficace jusqu'à 230W présentant une efficacité de pente de 80 % et un large spectre d'émission a été réalisée par Leich et son équipe [115].

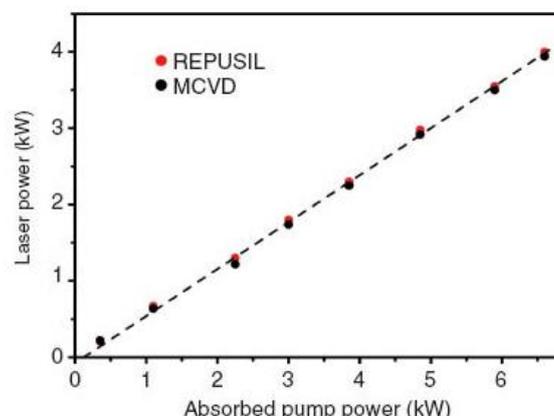


Figure 16 : Comparaison des caractéristiques laser de deux fibres d'aluminosilicate dopées à l'ytterbium, élaborées selon deux méthodes de synthèse distinctes : la technique MCVD/dopage par solution et la méthode REPUSIL<sup>®</sup>.

La méthode REPUSIL<sup>®</sup> représente une technologie innovante et attrayante pour la fabrication de fibres passives et actives, en raison de sa grande capacité à fournir des quantités importantes de matériau vitreux massif, très homogène et efficace avec un profil d'indice bien maîtrisé. De plus, la méthode permet l'incorporation de nombreux ions terres rares et elle offre la possibilité de développer des fibres microstructurées pour les sources laser à fibres de très haute puissance. Cette méthode est très intéressante pour la fabrication de fibres LMA. Nous allons nous inspirer de cette dernière afin d'élaborer des préformes homogènes avec un grand contrôle de l'indice de réfraction ( $1 \times 10^{-4}$ ) [116].

## I.6. Conclusion du chapitre

Au vu de cet état de l'art, nous avons opté pour l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  en tant qu'élément luminescent de choix pour la création d'un laser émettant à  $1 \mu\text{m}$ . Cette décision découle de la simplicité remarquable de sa configuration énergétique, qui se caractérise par la présence de seulement deux niveaux d'énergie. Cette simplicité au sein de son diagramme d'énergie confère à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  une adaptabilité exceptionnelle à notre objectif de mise en place d'un laser émettant à  $1 \mu\text{m}$ . De plus, une bande d'absorption considérable, centrée autour de  $915 \text{ nm}$ , facilite grandement le processus de pompage à cette longueur d'onde. Enfin, le temps de vie prolongé du niveau métastable  ${}^2\text{F}_{5/2}$ , de l'ordre de la milliseconde, constitue un atout majeur, favorisant une amplification efficace de l'émission laser. L'ensemble de ces propriétés fait de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  le candidat idéal pour notre application de laser à  $1 \mu\text{m}$ .

La matrice retenue pour cette étude est la matrice alumino-phosphosilicate avec une concentration équimolaire en aluminium et phosphore, car elle présente des propriétés structurales très intéressantes, permettant ainsi une dispersion homogène des ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans la matrice. Cependant, l'élaboration de cette matrice exige un processus de fabrication spécifiquement adapté. Au fil des décennies, de nombreuses méthodes ont été développées pour élaborer des fibres à grande aire effective (LMA) dopées aux terres rares, chacune ayant ses avantages et inconvénients propres. Actuellement, dans la littérature, les techniques les plus prometteuses pour la fabrication de fibres LMA semblent être la méthode MCVD, associée à un dopage en phase gazeuse utilisant des composés de type chélate pour les ions terres rares, la voie sol-gel, et la méthode basée sur l'utilisation de poudres, connue sous le nom de REPUSIL<sup>®</sup>. Cette dernière a particulièrement retenu notre attention en raison de ses nombreux avantages, notamment sa capacité à produire un volume substantiel de matériau.

Dans la suite de ce mémoire de thèse, je présenterai les recherches menées pour l'élaboration des cœurs de préformes dopés à l'ytterbium en utilisant la méthode de « Poudre en Suspension ». Cette méthode, qui n'a pas encore été abordée dans ce chapitre, s'inspire de la méthode REPUSIL<sup>®</sup> et a pour objectif la création de fibres optiques à grande aire effective.

## Chapitre II

---

# Fabrication de préformes transparentes dopées ytterbium par méthode « Poudre en Suspension »

## Chapitre II. Fabrication de préformes transparentes dopées ytterbium par méthode « Poudre en Suspension »

### II.1. Introduction

L'étude bibliographique du premier chapitre a permis de montrer que la méthode REPUSIL<sup>®</sup> était prometteuse pour la fabrication des fibres optiques à grand cœur avec un profil d'indice homogène et contrôlé. Dans le cadre de cette thèse, nous allons utiliser une voie de synthèse qui s'appuie sur la technologie REPUSIL<sup>®</sup>, appelée « Poudre en Suspension ». C'est une méthode de synthèse de poudre par co-précipitation accompagnée d'un frittage à haute température. L'implantation de cette technologie a débuté en 2018 au sein du laboratoire Xlim dans le cadre du projet 4F (Filière Française de Fibres optiques pour les lasers de l'industrie du Futur), pour la fabrication et le développement des préformes actives.

Les différentes étapes de ce procédé de fabrication seront présentées dans ce chapitre. L'étude de l'étape de purification permettra de déterminer le cycle thermique offrant le plus faible taux de résidus de synthèse et d'hydroxyles, évitant ainsi le piégeage des bulles après l'étape de vitrification. Puis, une étude granulométrique en milieu aqueux sera menée sur la poudre dans le but de définir les paramètres de broyage optimaux à l'obtention d'une distribution en taille de particules adaptées favorisant la compaction de la poudre. Enfin, la poudre dopée synthétisée et mise en forme sera vitrifiée sur un banc de vitrification horizontal pour obtenir une préforme de verre de silice transparente.

### II.2. Synthèse du matériau du cœur dopé par « Poudre en Suspension »

Le procédé de synthèse utilisé dans ces travaux de thèse est appelé « Poudre en Suspension », cette méthode de synthèse permet d'obtenir des matériaux dopés et homogènes en volume, car elle consiste en un dopage en phase liquide. Les principales étapes de ce procédé sont présentées dans la figure 17 suivante.

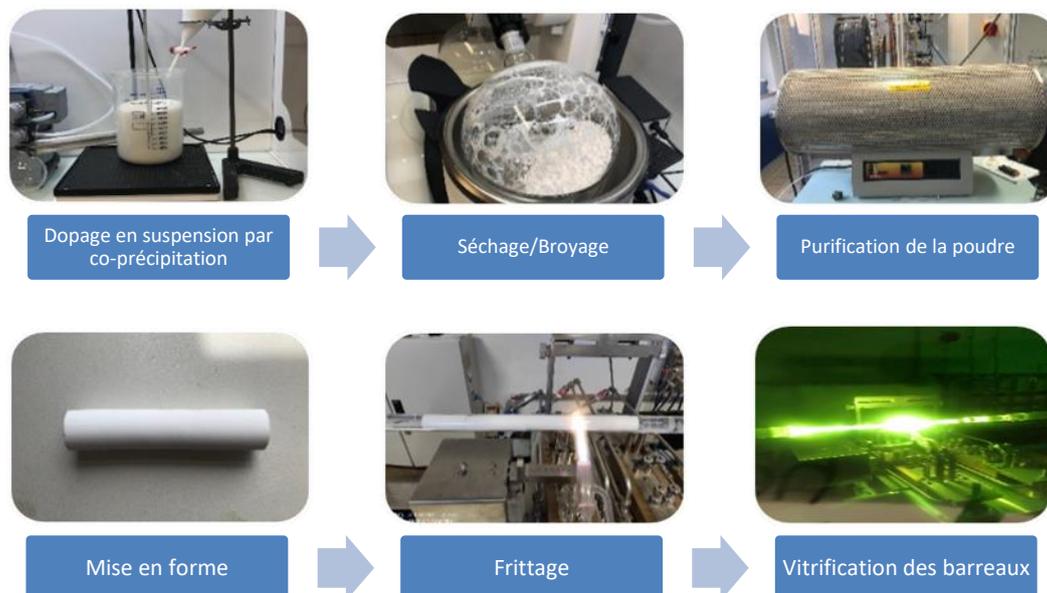


Figure 17 : Les différentes étapes de fabrication de la méthode « Poudre en Suspension »

### II.2.1. Préparation des granulats de poudre

Cette partie est consacrée à la préparation de la poudre du cœur actif, du système quaternaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Yb}_2\text{O}_3$ .

Une suspension de silice nanométrique (80 nm) de haute pureté ( $\geq 99,8\%$ ) a été, dans un premier temps, préparée. Ensuite les solutions des dopants utilisés :  $\text{AlCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$  (99,99%) ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (99,99 %) ;  $\text{YbCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$  (99,99%) sont mélangées en proportion stœchiométrique avec la suspension de silice. Le mélange de la silice et des dopants est ensuite versé en goutte-à-goutte dans le bain de précipitant, comportant une solution basique d'ammoniaque concentrée à 25 %. La précipitation a été effectuée à température ambiante avec un contrôle précis de pH. Les gouttes de solution acide de silice et dopants précipitent instantanément au contact du précipitant et sont ensuite fragmentées et dispersées grâce à l'agitation (cf. figure 18).

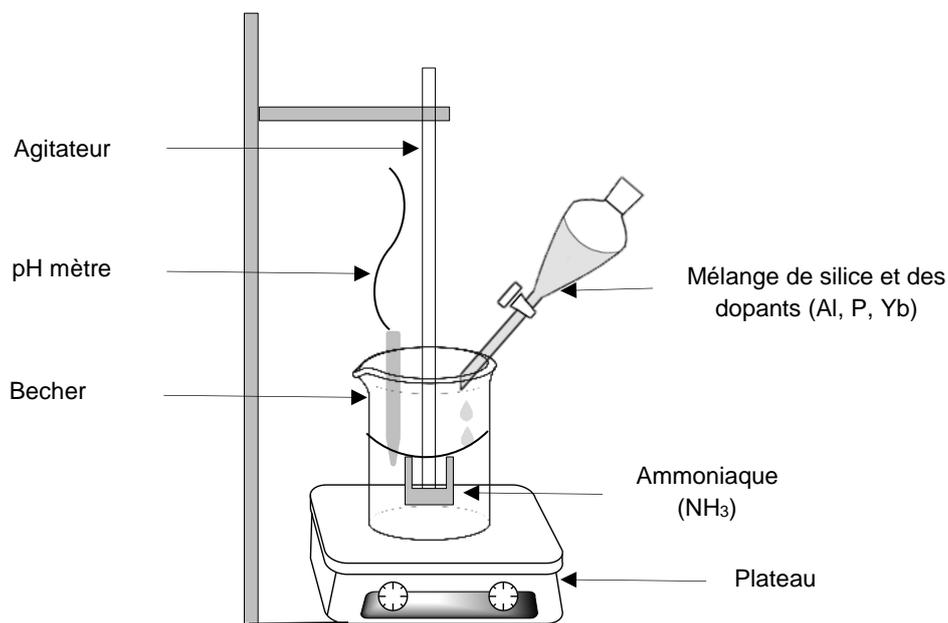


Figure 18 : Schéma du montage de la co-précipitation des dopants

Une fois l'étape de précipitation terminée, le mélange est inséré dans un ballon d'évaporation afin d'assécher le mélange. Les granulés de silice dopés ainsi obtenus, sont broyés à l'aide d'un broyeur planétaire. La poudre est ensuite tamisée pour avoir une distribution en taille de grains comprise entre 36 et 500  $\mu\text{m}$ , puis de nouveau séchée et calcinée dans un four.

### II.2.2. Calcination et purification de la poudre

L'étape de calcination joue un rôle important dans la chaîne de fabrication de nos préformes. Elle permet d'éliminer un maximum d'impuretés provenant de la synthèse et d'enlever les résidus d'OH qui pourraient conduire à l'apparition des bulles au cours de l'étape de vitrification. Ces bulles éventuelles conduiraient à leur tour à des pertes dans la fibre et nuiraient à son efficacité. De plus, cette étape permet de convertir notre poudre précurseur en oxydes par décomposition thermique.

Il existe différents groupes hydroxyle (appelés silanols) pouvant être liés à la surface de notre matrice de silice. On peut citer les silanols isolés ou célibataires ( $\equiv\text{SiOH}$ ) ; géminés ( $=\text{Si}(\text{OH})_2$ ) ; vicinaux ou pontés, ou bien des groupes OH liés par la liaison hydrogène. La figure 19 représente les différents types de silanols précités.

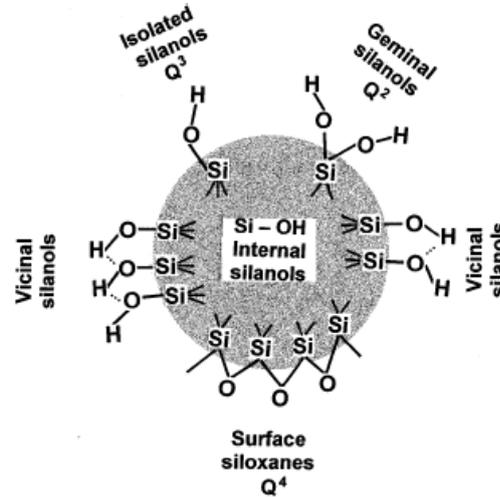


Figure 19 : Les différents types de groupes silanol à la surface de la silice amorphe [117].

Zhuravlev [117] a construit un modèle physico-chimique pour déterminer la concentration et la distribution des différents types de groupes silanol sur la surface de la silice amorphe, en fonction de la température. Il a montré qu'un traitement thermique sous vide à  $190^\circ\text{C}$  permet d'éliminer les groupes OH superficiels. Les groupes de silanols vicinaux disparaissent à  $400^\circ\text{C}$  tandis que les groupes géminés partent à  $900^\circ\text{C}$ . Un traitement thermique sous vide à  $1200^\circ\text{C}$  est nécessaire afin d'éliminer les groupes silanols isolés et rendre la surface hydrophobe. La figure 20 montre le modèle de Zhuravlev avec les différents stades de déshydratation.

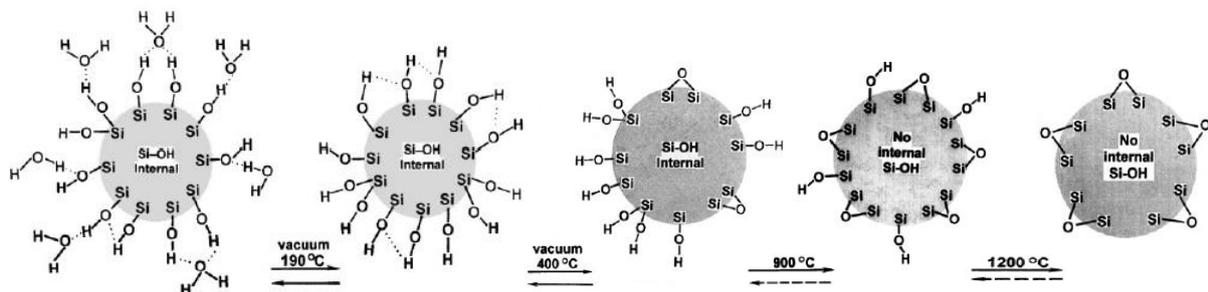


Figure 20 : Les principaux stades du modèle de Zhuravlev de déshydratation de la surface de silice. Extrait de [117].

Dans le but de déterminer le cycle thermique optimale de calcination, une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle (ATG/DSC) a été effectuée sur la poudre précurseur du YAP sous argon à une vitesse de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1200\text{ °C}$ . La figure 21 montre la présence de deux phénomènes thermiques distincts associés à une perte de masse totale de l'ordre de 12 %.

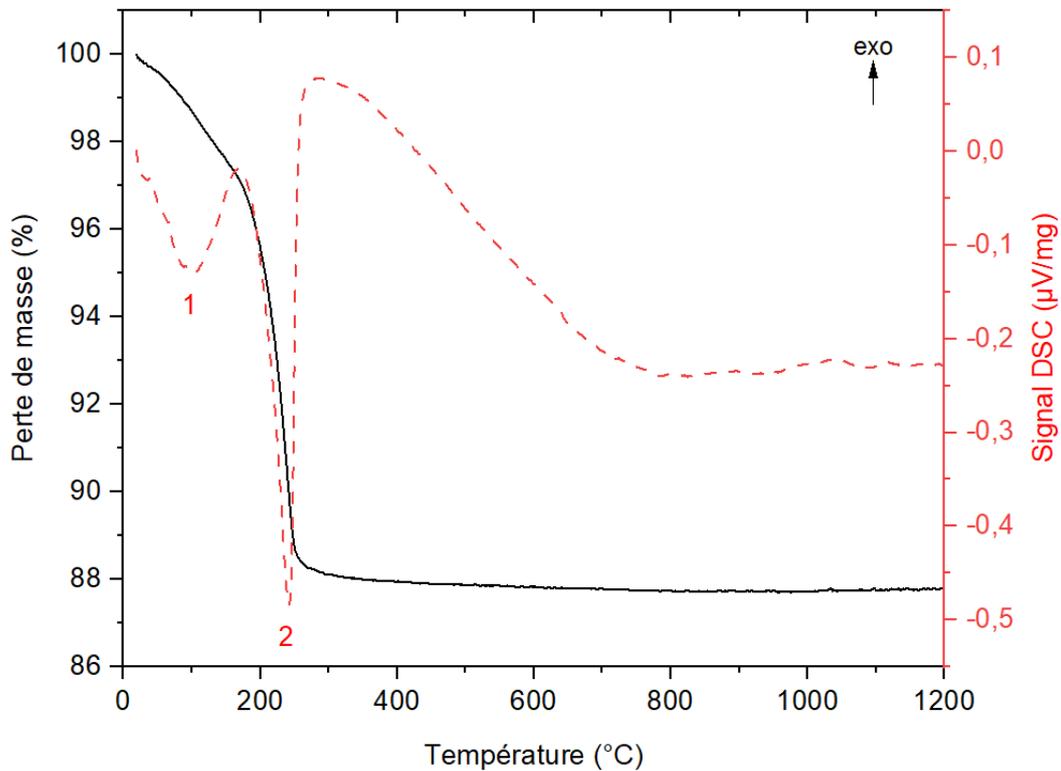


Figure 21 : Analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle de la poudre précurseur du YAP

Le premier pic endothermique entre  $30$  et  $160\text{ °C}$  est attribué à l'élimination des groupements hydroxyles physiquement adsorbés (physisorbés) à la surface. Le deuxième pic endothermique entre  $160$  et  $280\text{ °C}$  est lié à l'élimination des groupements azotés et chlorés. Cette analyse conforte les travaux de Zhuravlev. Une température de  $400\text{ °C}$  est donc suffisante pour éliminer les résidus de synthèse et l'eau adsorbés à la surface.

De plus, une analyse dilatométrique anisotherme a été menée sur la poudre YAP, couvrant une plage de température allant de la température ambiante jusqu'à  $1700\text{ °C}$ , avec une vitesse de chauffe de  $10\text{ °C}/\text{min}$ . La figure 22 ci-dessous présente la courbe dilatométrique obtenue pour l'échantillon YAP, ainsi que sa dérivée. L'observation de cette courbe révèle une température de début de frittage voisine de  $1000\text{ °C}$  et un seul retrait. La vitesse de densification augmente ensuite régulièrement jusqu'à atteindre un maximum vers  $1310\text{ °C}$ . Au-delà, la vitesse de retrait diminue jusqu'à devenir quasiment nulle à partir de  $1500\text{ °C}$ . Ces résultats confirment que le frittage de notre matériau commence à partir d'environ  $1000\text{ °C}$ , ce qui permet la diffusion des atomes et l'adhésion entre les particules.

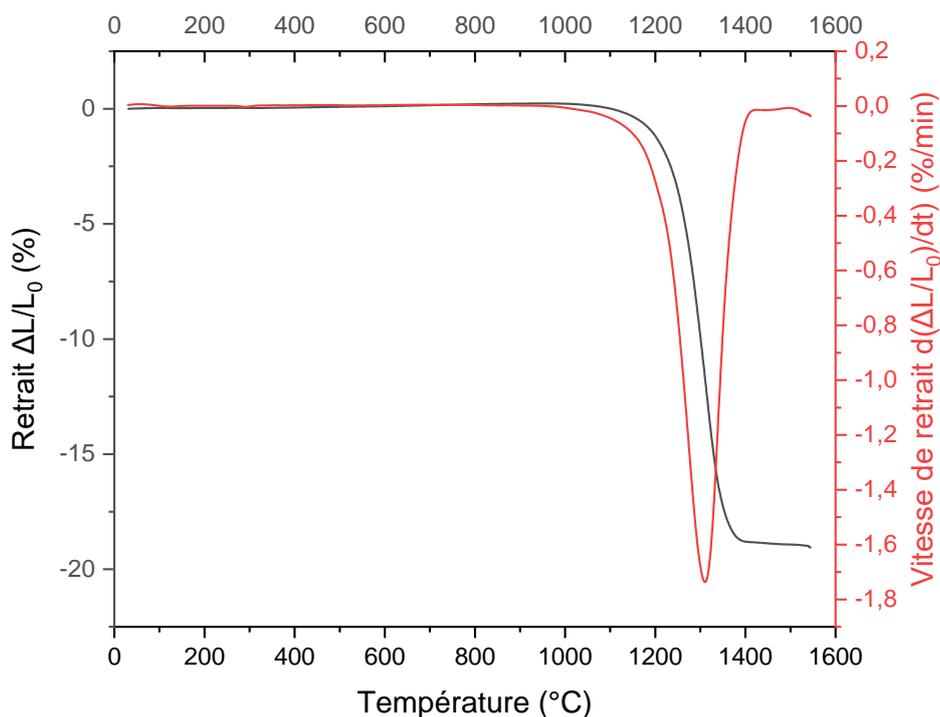


Figure 22 : Courbe dilatométrique de l'échantillon YAP

Au vu des résultats des analyses thermogravimétrique, dilatométrique et de la littérature, nous avons fait le choix de travailler avec un cycle thermique sous hélium à deux paliers, le premier à 400 °C, pour une durée de 2 heures, et le deuxième à 900 °C, à la fois pour éliminer les différents groupes hydroxyles et éviter le frittage de notre poudre. L'utilisation du gaz d'hélium contribue à homogénéiser la température de traitement de l'échantillon.

Cette étude nous a permis de déterminer la température et la durée du premier palier, ainsi que la température du deuxième palier. Il nous reste maintenant à définir la durée du deuxième palier. Dans ce but, des mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont été réalisées sur la poudre YAP avant et après calcination sous hélium à différentes durées de palier : 1 h, 2 h, 3 h et 5 h, afin d'évaluer le taux des hydroxyles présents.

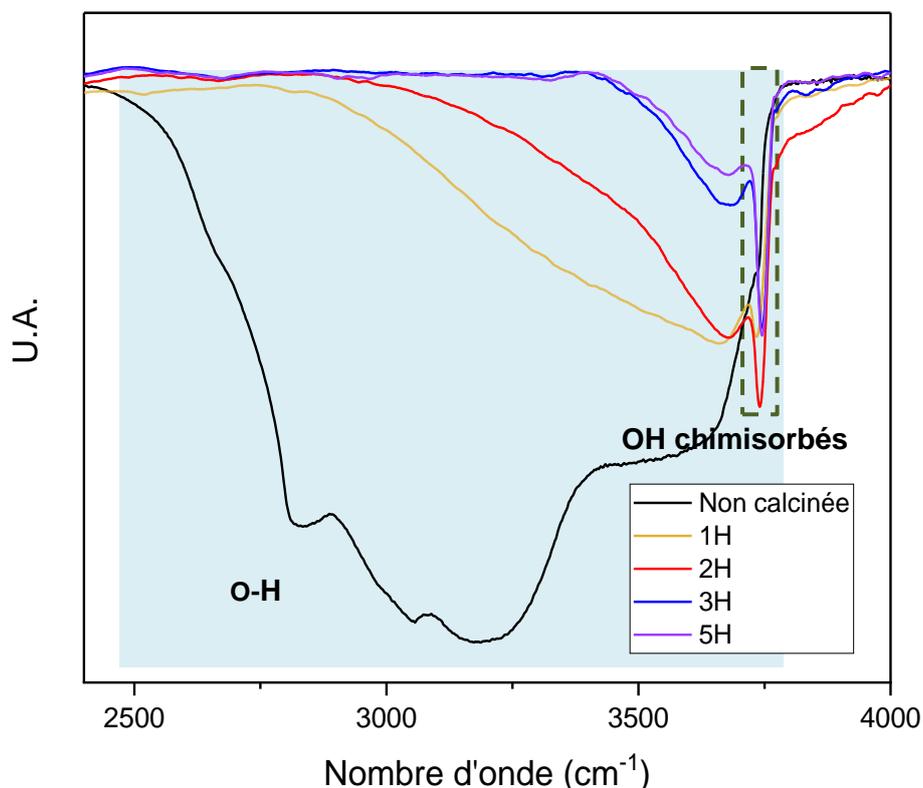


Figure 23 : Évolution des spectres (FT-IR) de la poudre YAP obtenus par la méthode « Poudre en Suspension », en fonction du temps du palier à 900 °C

Les spectres de la figure 23 illustrent l'évolution de la bande O-H en fonction du temps de traitement lors du deuxième palier à 900 °C. La poudre non calcinée présente une bande O-H très large dans la plage [2450-3770]  $\text{cm}^{-1}$ . Une diminution de l'aire de cette bande est observée avec l'augmentation du temps de traitement. L'échantillon traité pendant 5 heures présente une bande O-H très faible centrée à 3680  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'une bande très fine à 3745  $\text{cm}^{-1}$ . Ce dernier pic est attribué aux groupements OH chimiquement absorbés.

En outre, il est intéressant de noter que cette diminution de la bande O-H est progressive et dépend du temps de traitement. Cela suggère une évolution structurale et une réorganisation des liaisons hydroxyles dans l'échantillon pendant le processus de traitement. Cette observation met en évidence l'influence du temps de traitement sur la nature et la concentration des groupes OH présents dans le matériau.

Pour éliminer tous les groupes OH, il est nécessaire de réaliser un traitement chimique sous flux de gaz déshydratant, tel que le chlore. Ce procédé était prévu dans le cadre de cette thèse en vue de purifier notre matériau. Malheureusement, l'installation de cette fonctionnalité a été entamée au début de l'année 2020, mais sa mise en service finale est toujours en attente. Les conditions sanitaires de ces dernières années ainsi que des difficultés techniques ou liées à la sécurité ont malheureusement retardé l'installation des procédés de traitement sous chlore pour la déshydratation des verres. C'est la raison pour laquelle j'ai opté pour un traitement thermique exclusif de nos poudres dans le cadre de ma thèse.

Pour la suite des travaux, un cycle thermique en deux étapes a été utilisé, comprenant un premier palier à 400 °C pendant 2 heures, suivi d'un deuxième palier à 900 °C pendant 5 heures. Ce choix a été fait, pour éliminer efficacement les groupes OH résiduels tout en maintenant une température inférieure à celle de frittage de notre poudre YAP.

Une analyse chimique de la poudre calcinée a été systématiquement réalisée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence des rayons X (XRF), avec une précision de  $\pm 0,02$  mol %, afin de vérifier leur composition chimique (voir le tableau 1).

Tableau 1 : Analyse chimique par fluorescence des rayons X de la poudre YAP

Référence	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mol %)	P/ Al Théorique	P/ Al Expérimental
YAP	0,1	2	2	1	1,01

Les résultats obtenus montrent que le ratio P/Al expérimental correspond parfaitement au ratio théorique. La méthode de synthèse par poudre en suspension permet donc d'élaborer des poudres dopées avec une grande maîtrise du taux du dopage.

Ensuite, une vérification de la distribution en taille des grains est nécessaire, car ce paramètre aura une influence significative sur l'étape ultérieure de la compaction de la poudre. La taille des grains peut affecter directement les propriétés physiques et mécaniques du matériau, notamment sa densité, sa résistance et sa réactivité chimique. Par conséquent, une analyse par granulométrie laser en milieu aqueux a été effectuée sur la poudre YAP avant et après traitement thermiquement, en utilisant le cycle thermique que nous avons préalablement défini. Cette analyse a pour but d'obtenir la distribution en taille des particules de la poudre YAP et d'étudier l'effet du traitement thermique sur la taille des grains.

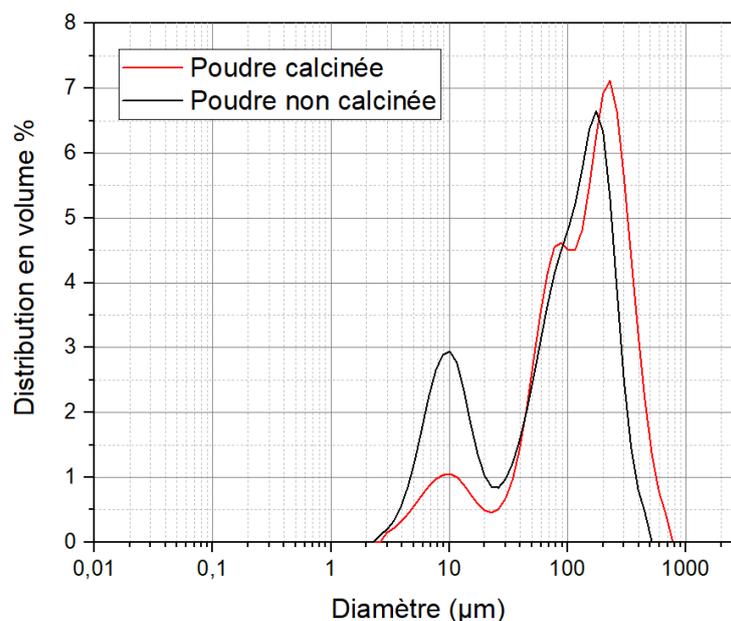


Figure 24 : Courbes granulométriques de l'échantillon YAP avant calcination et après traitement thermique.

La figure 24 montre les courbes granulométriques obtenues pour les deux échantillons de poudre. Celle non traitée possède une distribution bimodale en volume. Les particules ayant une taille inférieure à 20  $\mu\text{m}$  peuvent être assimilées aux particules élémentaires. À l'inverse, la population de particules, dont la taille moyenne centrée sur 180  $\mu\text{m}$  représente les particules élémentaires les plus grosses ainsi que les particules agrégées. Le rapport du volume des grosses particules sur les fines est égal à 2,27. La poudre traitée, quant à elle, montre aussi une distribution bimodale avec un premier pic centré sur 10  $\mu\text{m}$  et un deuxième localisé à 250  $\mu\text{m}$  avec un rapport en volume des particules grosses sur fines égal à 7,8.

L'analyse comparative des courbes granulométriques de l'échantillon calciné et non calciné révèle l'influence du traitement thermique sur la distribution des tailles de particules. Une différence marquée dans la proportion des particules de grande taille par rapport aux particules fines est observée entre la poudre traitée et la poudre non traitée. Dans le cas de la poudre traitée, une prédominance des particules de grande taille est clairement accentuée.

En effet, le traitement thermique appliqué à la poudre a induit une croissance des grains, ce qui explique la diminution du nombre de particules fines. La diminution des particules fines peut entraîner une insuffisance de remplissage des espaces entre les grains plus gros, comme illustré dans le schéma du « Cas n° 1 » de la figure 25, ce qui conduit à la formation d'un matériau incohérent et fragile présentant une faible résistance à la rupture.

Cette observation souligne l'importance du contrôle de la distribution des tailles de particules lors du processus de traitement thermique. Il est primordial de trouver un équilibre entre la croissance granulaire souhaitée et la préservation d'une quantité suffisante de particules fines pour assurer la cohésion et la résistance mécanique optimales du matériau final. Cela nécessite une adaptation du cycle thermique, ce qui présente un défi, car le cycle thermique utilisé a été spécifiquement conçu pour éliminer autant que possible les groupes OH indésirables. Par conséquent, nous devons explorer d'autres solutions afin de concilier l'élimination des groupes OH et l'obtention d'une distribution de taille de particules favorisant la formation d'un matériau cohérent. Dans ce contexte, une attention particulière sera portée à l'étude des divers paramètres du processus de broyage, dans le but d'atteindre une distribution granulométrique adéquate à l'obtention d'un matériau cohérent et performant.



Figure 25 : Empilement incohérent des particules « Cas n° 1 » ; empilement compact des particules « Cas n° 2 »

En se basant sur les informations disponibles dans la littérature [118], [119], il est essentiel d'obtenir une distribution bimodale des tailles de particules avec une quantité suffisante de particules fines (figure 25, « Cas n° 2 »). Idéalement, un rapport de 2,3 entre les particules de plus grande taille et les particules fines serait optimal (représentant environ 70 % des gros grains et 30 % des petites particules). Cette distribution permettrait d'obtenir une poudre compactable et d'améliorer la résistance mécanique du matériau final.

Dans ce but, une étude a été menée pour évaluer l'influence des paramètres de broyage. Le temps de broyage, la quantité de poudre broyée ainsi que le nombre de billes utilisées ont été examinés afin de déterminer leur impact sur la distribution des tailles de particules. Les résultats de l'analyse granulométrique des différents paramètres étudiés sont regroupés dans le tableau 2. Afin de prévenir toute contamination, le bol et les billes de broyage sont en agate (100 % silice).

Tableau 2 : Résultats granulométriques des différents paramètres du broyage

		Billes (Nbr x taille)	Vitesse de rotation	Temps du broyage	Quantité de poudre	Ratio
Effet de la taille des billes	Test 1	3 x 12 mm	250 tr/min	2 min	20 g	15,6
	Test 2	3 x 20 mm	250 tr/min	2 min	20 g	8,3
Effet du temps	Test 3	3 x 12 mm + 3 x 20 mm	250 tr/min	2 min	20 g	7
	Test 4	3 x 12 mm + 3 x 20 mm	250 tr/min	5 min	20 g	4,1
Effet de la quantité	Test 5	3 x 12 mm + 3 x 20 mm	250 tr/min	2 min	20 g	6,6
	Test 6	3 x 12 mm + 3 x 20 mm	250 tr/min	2 min	12 g	2,4

L'étude granulométrique a révélé que le ratio entre les grandes particules et les particules fines est fortement influencé par deux paramètres clés : le temps de broyage et la quantité de poudre broyée. Les paramètres utilisés pour le test 6 ont permis d'obtenir un ratio de 2,4, ce qui correspond à un pourcentage satisfaisant entre la population de particules de grande taille et celle de particules fines. Cela indique que les paramètres utilisés dans ce test ont permis d'obtenir un bon équilibre entre les deux populations de particules.

La figure 26 illustre les courbes granulométriques de l'échantillon broyé, avant et après calcination, en utilisant les paramètres du test 6. Ces courbes offrent une visualisation claire de la distribution en taille de particules obtenues.

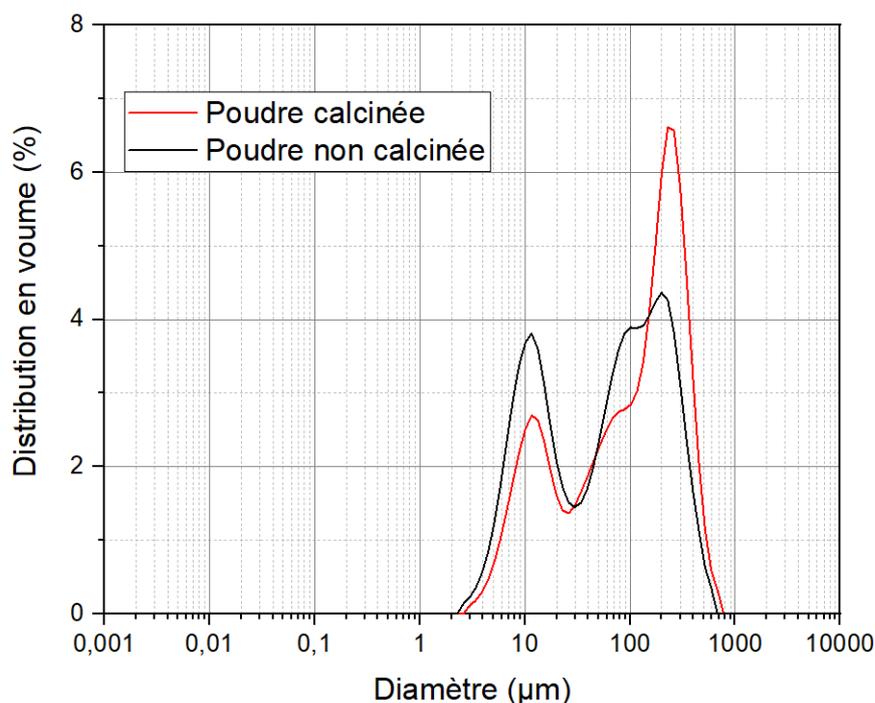


Figure 26 : Courbes granulométriques de l'échantillon YAP avant calcination et après traitement thermique

Dans cette section, j'ai identifié les paramètres de broyage permettant d'obtenir une distribution granulométrique optimale avec une quantité appropriée de particules fines, tout en préservant un cycle thermique efficace pour éliminer un maximum de groupes OH indésirables. Cette approche combinée vise à faciliter la mise en forme ultérieure de la poudre pour obtenir un barreau compact et de haute qualité.

### II.2.3. Mise en forme de la poudre par pressage isostatique

Cette partie vise à étudier la compressibilité de la poudre YAP en fonction de la granulométrie lors du pressage isostatique. Ce procédé de mise en forme a été retenu pour la fabrication des préformes, car il permet d'homogénéiser et d'augmenter la densité dans l'ensemble de l'échantillon. La littérature rapporte que l'évolution de la porosité d'un compact granulé en fonction de la pression appliquée passe par trois stades [120] (cf. figure 27) :

- Stade I : réarrangement des particules ou des agrégats (semblable à la densité tassée d'une poudre) par glissement sans déformation ;
- Stade II : déformation et/ou fragmentation des particules, accompagnée de la réduction progressive de la porosité entre les grains ou agglomérat (intergranulaire/inter-agglomérat) avec la formation de joints entre les particules ;
- Stade III : élimination de la porosité intragranulaire (intra-agglomérat) par réarrangement granulaire accompagnée d'une augmentation de la densité.

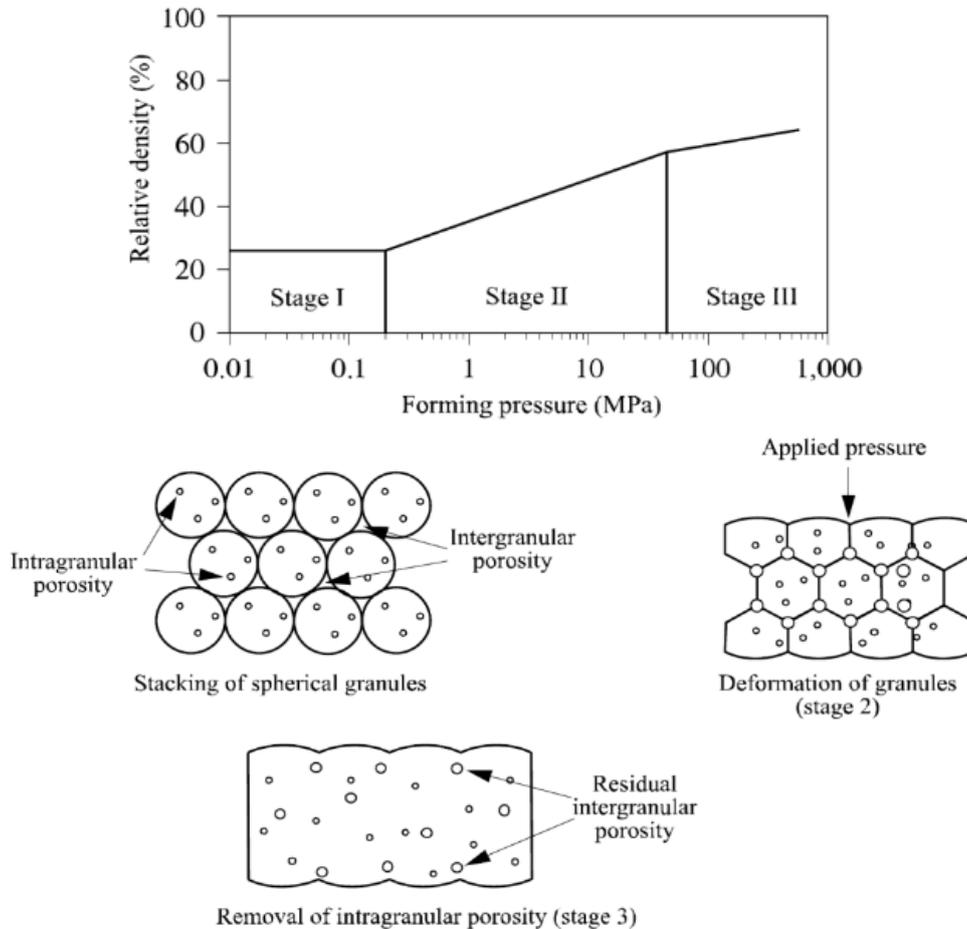


Figure 27 : Les différents stades du pressage uniaxial d'une poudre granulée et l'évolution de la distribution de la porosité associée [120].

La poudre de silice du système quaternaire (YAP), broyée et traitée thermiquement, a été placée dans des moules cylindriques en silicone de 27 mm de diamètre et 13 cm de longueur. Ces moules, mises dans des poches sous vide, ont ensuite été soumises à une pression de 800 bars (80 MPa) à l'aide d'une presse isostatique, comme illustré dans la figure 28. Après cette opération de compactage, nous avons obtenu un barreau solide et dense, dont la masse volumique s'est élevée à 0,9 g/cm<sup>3</sup>, par rapport à sa valeur initiale de 0,65 g/cm<sup>3</sup>. Cette densité élevée témoigne de l'efficacité du processus de compactage dans la réduction des vides et des porosités, assurant ainsi une cohésion et une compacité optimales du matériau final.

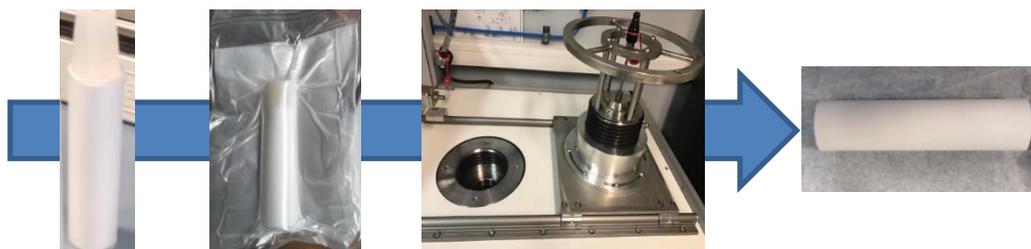


Figure 28 : Procédure de l'étape de mise en forme de la poudre synthétisée par la méthode « Poudre en Suspension »

À ce stade de la procédure, il convient de noter qu'une étape de rectification des barreaux compressés est recommandée afin d'éliminer toute distorsion ou imperfection découlant du processus de compression. Néanmoins, dans le but d'optimiser la gestion du temps, nous avons pris la décision de déroger à cette étape et de passer directement à la phase de vitrification pour transformer la poudre en verre et obtenir les préformes souhaitées.

La section suivante sera dédiée à l'étude de l'étape de vitrification des compacts granulaires de deux échantillons. Un échantillon du système ternaire  $P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$  (PAS) et un échantillon du système quaternaire  $Yb_2O_3-P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$  (YAP). Cette étape présente une grande importance, car elle permet de stabiliser la structure du matériau et de développer ses propriétés spécifiques.

## **II.3. Vitrification des barreaux poreux**

### **II.3.1. Tours de vitrification**

Le laboratoire Xlim est équipé de deux installations dédiées à la vitrification des échantillons. La première installation est un tour verrier vertical (figure 29 (b)) muni d'un four à induction, qui fonctionne selon le principe du frittage en flux visqueux. Ce procédé permet d'obtenir des verres, par frittage de la matière, à des températures inférieures à leur température de fusion, ce qui présente plusieurs avantages. Tout d'abord, cette méthode permet de conserver la géométrie initiale des échantillons, évitant ainsi toute déformation indésirable. De plus, elle permet de prévenir l'évaporation des éléments volatils présents dans le matériau, tels que le phosphore, en assurant un traitement thermique précis et contrôlé. Ce tour vertical bénéficie également d'un four à induction qui garantit une distribution homogène de la chaleur sur une distance de 10 cm.

La deuxième installation est un tour verrier horizontal (figure 29 (a)) qui présente des similarités avec un banc de dépôt MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) bien qu'il ne soit pas équipé de sources de précurseurs de matériaux et dopants. Il dispose simplement de gaz de traitements et de la possibilité d'appliquer un vide poussé dans la préforme. Ce tour a été utilisé spécifiquement pour vitrifier nos barreaux de poudre. La vitrification est réalisée à l'aide d'un chalumeau oxyhydrogène, qui permet d'obtenir des températures élevées jusqu'à 2300 °C, nécessaires à la transformation de la poudre compactée en un verre solide. Cette configuration horizontale offre une flexibilité d'utilisation et permet de traiter efficacement les échantillons selon nos besoins spécifiques.

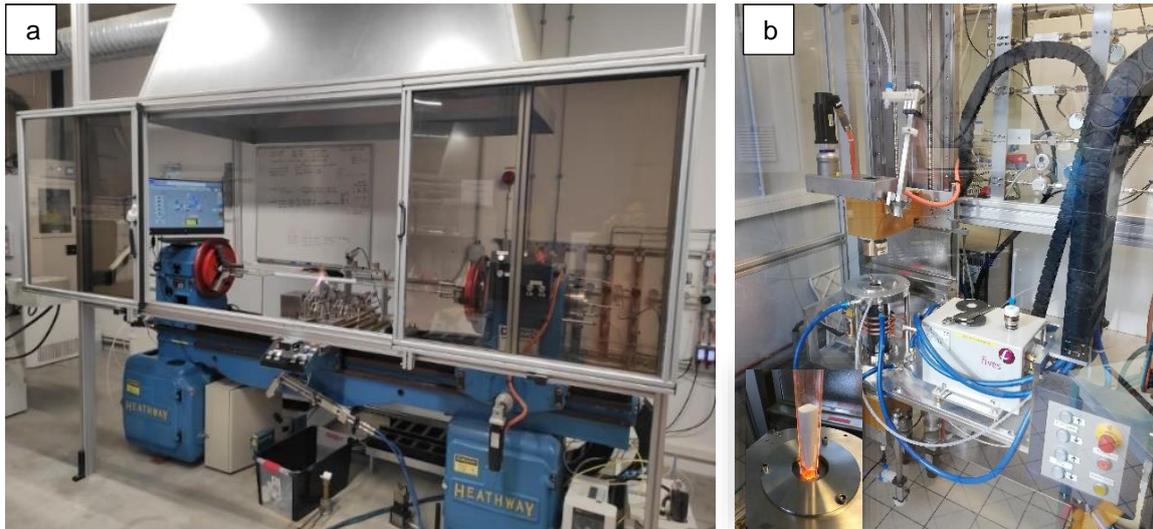


Figure 29 : Tours de vitrification (a) horizontal, (b) vertical.

Ces deux installations de vitrification au sein du laboratoire Xlim jouent un rôle essentiel dans la transformation des échantillons en verre, en offrant des conditions de vitrification adaptées et en préservant les propriétés et la qualité des matériaux obtenus.

### II.3.2. Montage expérimental

La vitrification des cylindres de poudre compactée constitue ainsi une étape fondamentale dans le processus de fabrication des préformes de verre, en conférant aux matériaux les propriétés optiques et structurales recherchées. Cette étape consiste en la transformation des cylindres de poudres compactées en préforme de verre transparent par fusion de la matière. Les compacts granulés (PAS et YAP) préparés par la méthode « Poudre en Suspension », ont été assemblés selon une configuration spécifique, comme illustré dans le schéma ci-dessous (figure 30).

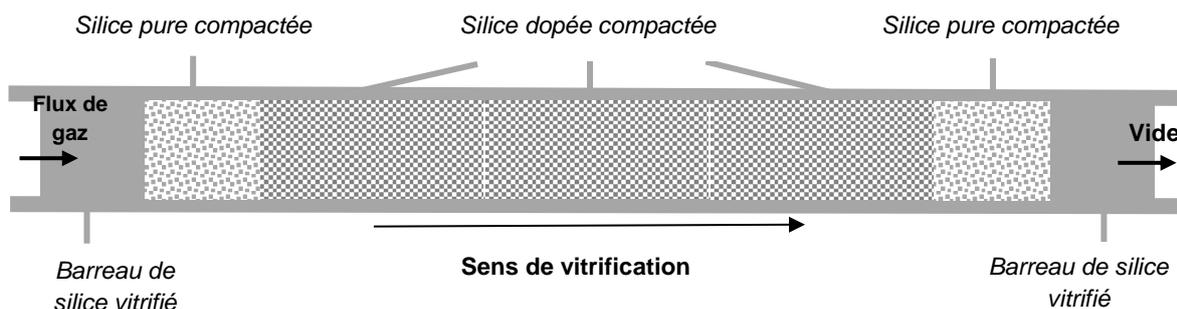


Figure 30 : Schéma représentatif du montage de la préforme pour la vitrification

Les cylindres compactés de poudre dopée (PAS ou YAP), d'une longueur d'environ 10 cm sont insérés dans un tube substrat de silice F300 d'un diamètre interne de l'ordre de 25 mm. Des cylindres de poudre de silice pure compactée sont placés de chaque côté pour garantir des conditions de vitrification appropriées. De plus, des barreaux de verre de silice pure F300 sont positionnés aux extrémités du tube et fusionnés localement pour maintenir l'ensemble des cylindres de poudre en place tout en permettant au flux de gaz de circuler. Le tube substrat est ensuite mis en rotation autour de son axe afin d'assurer un chauffage homogène et

maintenir la symétrie cylindrique. Une étape de traitement thermique sous flux de gaz, tels que le  $C_2F_6$ , l'oxygène ( $O_2$ ) et l'hélium (He), est recommandée pour nettoyer le tube et enlever toute trace d'impuretés. Ensuite, les cylindres à l'intérieur du tube sont frittés à l'aide d'un chalumeau à hydrogène en translation horizontale le long du tube. Cette étape de frittage permet d'augmenter la densité des cylindres de poudre et éliminer la porosité entre les grains afin d'obtenir un matériau dense et homogène. Cela assure une bonne qualité optique du verre et une résistance mécanique élevée. Après l'étape du frittage, le tube est chauffé localement à des températures supérieures à 2000 °C. À ce stade, les cylindres de poudre se transforment en verre et le tube se rétrécit pour obtenir à la fin une préforme transparente. Au cours de l'étape de vitrification, la matière subit une transition vers un état quasi-liquide. Cette phase critique nécessite une gestion minutieuse des paramètres pour garantir l'intégrité du matériau en évitant toute déformation causée par une élévation excessive de la température. Il est primordial de maintenir un équilibre entre la température et la vitesse de traitement. Une température trop élevée pourrait provoquer une déformation des barreaux de matériau ou encore l'évaporation partielle de certains dopants tels que le phosphore, tandis qu'une vitesse inappropriée pourrait ne pas laisser suffisamment de temps pour que les bulles créées au cours du processus de vitrification puissent être évacuées efficacement. Par conséquent, il est crucial d'effectuer une optimisation minutieuse de ces deux paramètres fondamentaux en cas de modification du matériau ou du diamètre des échantillons.

### II.3.3. Cœur du système $Yb_2O_3-P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$

Le premier test de vitrification effectué sur le matériau YAP a abouti à un résultat non satisfaisant, comme le montre la figure 31. Cette observation révèle que le matériau n'a pas atteint l'état de verre recherché et qu'il conserve une structure non vitreuse. L'aspect irrégulier de la préforme est attribuable à l'absence de l'étape de rectification des barreaux de poudre comprimés.



Figure 31 : Préforme de silice dopée partiellement vitrifiée.

Au vu de ce résultat, il est évident que des ajustements sont indispensables au niveau des paramètres de vitrification afin d'assurer une transformation complète de la poudre en verre. Dans le but d'atteindre cet objectif, une étude de l'impact des paramètres de vitrification sur la qualité de la préforme a été effectuée. Les paramètres pris en considération incluent la température et la vitesse de déplacement du chalumeau. En déterminant les paramètres adéquats, nous pourrions améliorer la qualité globale du matériau vitrifié et obtenir des préformes plus homogènes.

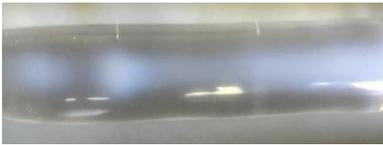
### II.3.3.1. Étude de l'influence des paramètres de vitrification sur le matériau YAP

Deux essais de vitrification ont été réalisés sur des cylindres compactés du matériau YAP. Pour chaque essai, j'ai préparé trois cylindres en suivant les mêmes conditions de synthèse et de mise en forme mentionnées précédemment. Cette approche rigoureuse nous permet de réaliser une comparaison fiable et précise des résultats. Le premier essai s'est concentré sur l'impact de la vitesse de déplacement du chalumeau sur la qualité des préformes, tandis que le deuxième essai s'est intéressé à l'effet de la température. Ces deux facteurs jouent un rôle crucial dans le processus de vitrification et leur étude approfondie nous permettra de mieux comprendre leur influence sur les propriétés finales des préformes en verre. Pour réaliser ces essais, nous avons inséré les cylindres de matériau YAP, séparés par des barreaux de silice pure compactée à l'intérieur du tube substrat. Les barreaux de silice pure ont été introduits pour servir de zone de transition, où les paramètres de vitrification (température, vitesse de déplacement du chalumeau) ont été modifiés. Cette configuration a permis de stabiliser les paramètres avant de procéder à la vitrification de chaque barreau de silice dopée.

#### II.3.3.1.1. Impact de la vitesse du chalumeau sur la vitrification du matériau

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de déplacement du chalumeau, j'ai réalisé une série d'expériences en maintenant la température constante à 2170 °C. Trois valeurs de vitesse différentes ont été choisies : 2,5 mm/min, 5 mm/min et 10 mm/min. Ces vitesses ont été sélectionnées pour couvrir une plage allant d'une progression relativement lente à une progression plus rapide lors de la vitrification. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Préformes YAP vitrifiées à différentes vitesses de déplacement du chalumeau

<u>Préforme 1</u>	<u>Préforme 2</u>	<u>Préforme 3</u>
		
Température : 2170 °C Vitesse chalumeau : 2,5 mm/min	Température : 2170 °C Vitesse chalumeau : 5 mm/min	Température : 2170 °C Vitesse chalumeau : 10 mm/min

Les images des préformes vitrifiées à différentes vitesses révèlent la présence d'un voile blanc trouble au cœur de ces dernières. Ce voile est moins prononcé sur la préforme 3, qui a été vitrifiée à une température de 2170 °C et une vitesse de déplacement du chalumeau de 10 mm/min. Afin de mieux comprendre l'origine de ce voile, une analyse de diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur une pastille prélevée à partir d'une préforme contenant le voile.

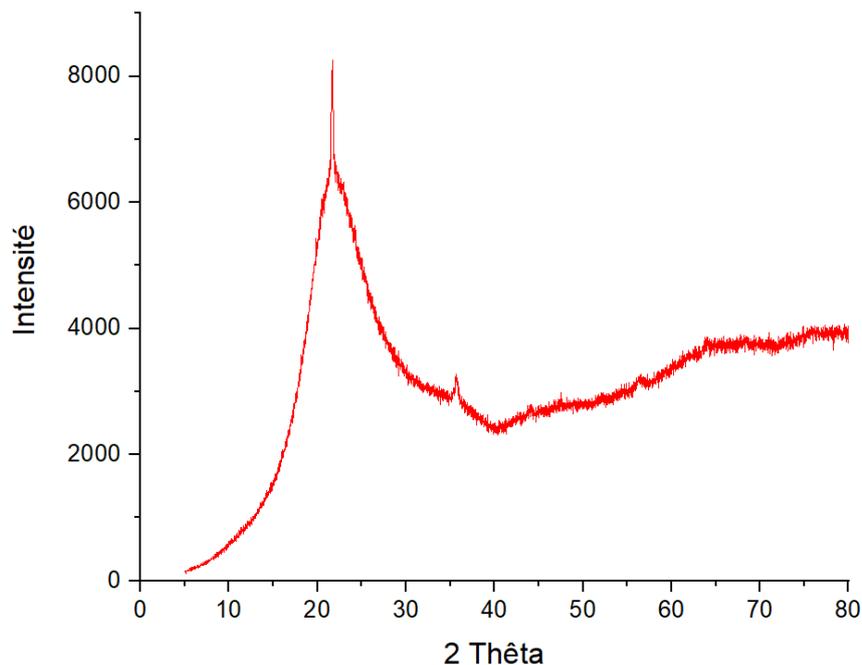


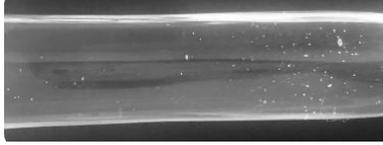
Figure 32 : Diffractogramme d'une pastille du matériau YAP contenant le voile

Les résultats de l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), présentés dans la figure 32, révèlent la présence de pics fins dans le spectre de diffraction, ce qui suggère un début de cristallisation dans l'échantillon étudié. Plus spécifiquement, la phase cristalline identifiée est le phosphate d'aluminium ( $\text{AlPO}_4$ ). La présence de la phase  $\text{AlPO}_4$  cristallisée peut expliquer la présence du voile trouble observé dans les préformes vitrifiées. Ce cristallin peut perturber la structure amorphe et provoquer une diffusion de la lumière, ce qui altère la transparence souhaitée du matériau vitrifié. Ces résultats indiquent que la combinaison de la température et du temps de vitrification n'était pas optimale pour obtenir une préforme entièrement transparente.

### II.3.3.1.2. Impact de la température

L'étude de l'influence de la température a révélé des résultats intéressants. En particulier, la préforme 6 vitrifiée à une température de 2310 °C avec une vitesse de 10 mm/min, a montré une transparence visuelle satisfaisante malgré la présence de fines bulles résiduelles (cf. tableau 4 ci-dessous). Ces résultats indiquent qu'une température d'environ 2300 °C, combinée à une vitesse de déplacement du chalumeau égale à 10 mm/min, est nécessaire pour obtenir une préforme de YAP transparente. Ces température et vitesse spécifiques permettent de minimiser la formation de bulles et d'obtenir un matériau de haute qualité optique.

Tableau 4 : Préformes YAP vitrifiées à différentes températures

<b>Préforme 4</b>	<b>Préforme 5</b>	<b>Préforme 6</b>
		
Température : 2200 °C Vitesse chalumeau : 10 mm/min	Température : 2250 °C Vitesse chalumeau : 10 mm/min	Température : 2310 °C Vitesse chalumeau : 10 mm/min

La présence de bulles résiduelles dans la préforme peut entraîner des pertes optiques indésirables dans la fibre. Ces bulles se forment en raison de la présence d'impuretés d'OH résiduelles dans la poudre utilisée, qui n'ont pas pu être éliminées en raison de l'absence de traitement au chlore gazeux pendant la phase de purification de la poudre. Afin de remédier à cette situation, j'ai proposé une étape de préfrittage au four, à une température de 900 °C pendant une heure en utilisant un gaz alternatif, le  $C_2F_6$ , pour aider à extraire les OH restantes et ainsi éliminer les bulles. Cette approche a été appliquée lors de la vitrification des cylindres de YAP traités avec du  $C_2F_6$ , ce qui a permis d'obtenir une préforme totalement transparente, comme la montre la figure 33.



Figure 33 : Préforme YAP vitrifiée suite au traitement des cylindres sous gaz de  $C_2F_6$ .

L'introduction de l'étape de préfrittage utilisant le gaz  $C_2F_6$  s'est avérée efficace pour éliminer les bulles résiduelles et assurer une qualité optique optimale de la préforme. Cependant, nous avons constaté que l'utilisation de ce gaz entraîne des modifications de la composition initiale du verre, avec une incorporation de fluor même à faible débit de  $C_2F_6$ , ce qui a un impact indésirable sur l'indice de réfraction du verre final. À la suite de ces observations, nous avons pris la décision de cesser l'utilisation de ce gaz dans nos traitements.

Afin de surmonter cette limitation, nous avons sollicité nos collègues du laboratoire IPHT à Jena, en Allemagne, pour utiliser leur installation et bénéficier de leur expertise dans l'utilisation du chlore. Dans ce contexte, une poudre de composition YAP a été synthétisée et broyée au laboratoire Xlim. Par la suite, cette poudre a été envoyée à nos collègues du laboratoire IPHT pour la traiter chimiquement sous un flux de chlore dans le but d'éliminer toute trace d'eau sans altérer la composition initiale de la poudre. La préforme obtenue (figure 34) présente un aspect transparent sans bulles, ce qui contribue à améliorer les performances de conversion laser de la fibre et à réduire les pertes optiques indésirables.

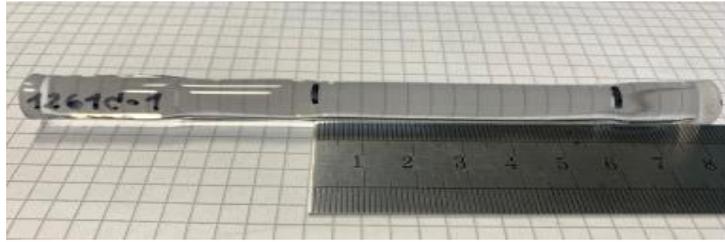


Figure 34 : Préforme YAP vitrifiée sous un flux de chlore

### II.3.4. Gaine du système $P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$

Cette section est dédiée à la fabrication du matériau passif PAS du système ternaire  $P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$ . La vitrification de ce matériau a été réalisée en suivant la même approche expérimentale et en utilisant les mêmes paramètres que ceux appliqués pour le matériau YAP. Une température de 2310 °C et une vitesse de déplacement du chalumeau ont été maintenues pendant le processus de vitrification pour assurer une chauffe uniforme et un refroidissement contrôlé du matériau. La figure 35 montre la préforme du système PAS obtenue après vitrification.



Figure 35 : Préforme du système PAS vitrifiée

La préforme vitrifiée présente une apparence transparente, avec la présence de quelques bulles qui ne sont pas visibles sur l'image illustrée dans la figure 35. Ce résultat indique que les paramètres de température et de vitesse de déplacement du chalumeau définis pour la vitrification du matériau YAP ont également fonctionné avec succès pour le matériau PAS. Cette étude approfondie de l'étape de vitrification nous a permis de déterminer les paramètres nécessaires pour obtenir une préforme transparente à la fois pour le matériau actif YAP et passif PAS.

Une fois l'étape de vitrification terminée, des étapes supplémentaires sont nécessaires pour obtenir le matériau final. Tout d'abord, une étape de rectification mécanique est effectuée afin de retirer la jaquette en silice et ne conserver que le matériau d'intérêt homogène (PAS ou YAP). Ensuite, une étape de polissage est réalisée pour rendre la surface de la préforme transparente et éliminer toute rugosité résiduelle. Une fois ces étapes accomplies, la préforme est prête à être étirée pour élaborer la fibre optique.

Dans la section suivante, nous présenterons les résultats de quelques essais préliminaires de vitrification au banc vertical. Ces essais ont été effectués sur un système  $SiO_2-P_2O_5$ , où le phosphore a tendance à se volatiliser.

### II.3.5. Frittage par flux visqueux

Fondamentalement, les processus de frittage peuvent être divisés en deux types : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. Le frittage en phase solide se caractérise par une densification complète du matériau sous forme solide pendant la phase de frittage, tandis que le frittage en phase liquide se produit lorsqu'une phase liquide est présente dans le compact de poudre pendant le frittage. La figure 36 illustre les deux cas dans un diagramme de phase schématisé [121]. À la température  $T_1$ , un frittage en phase solide se produit dans un compact de poudre A-B avec une composition  $X_1$ , tandis qu'à la température  $T_3$ , un frittage en phase liquide se produit dans le même compact de poudre.

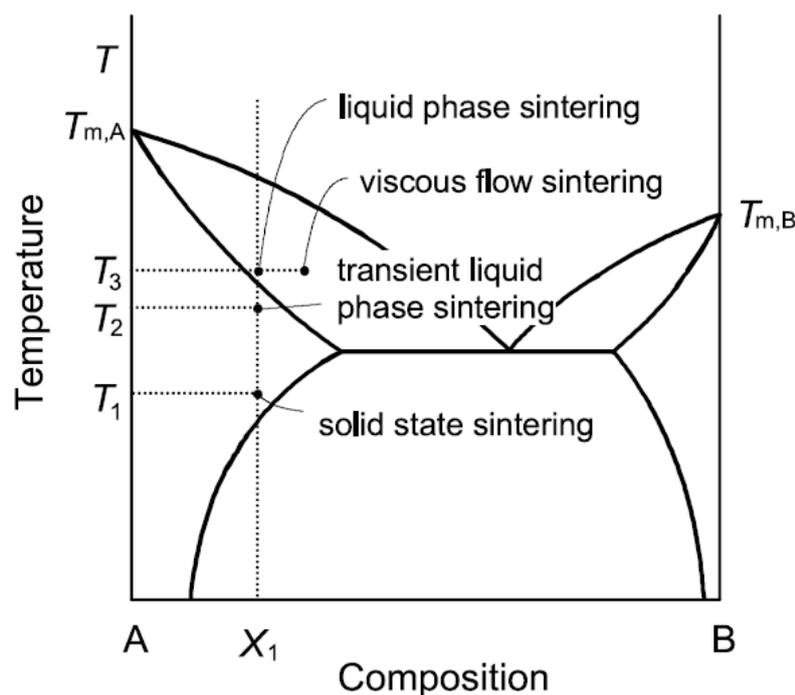


Figure 36 : Diagramme de phase d'un système AB illustrant les différentes phases du frittage [121]

Outre les techniques de frittage en phase solide et en phase liquide, il existe d'autres méthodes de frittage qui peuvent être utilisées, telles que le frittage par phase liquide transitoire ou le frittage par flux visqueux. Dans le cas des céramiques silicatées ou des matériaux non cristallins, les liquides formés sont souvent trop visqueux pour conduire à une densification régie par les mécanismes du frittage en phase liquide. De ce fait, le mécanisme du frittage par flux visqueux est celui qui permet le mieux de décrire la densification des matériaux amorphes. Ce mécanisme est prédominant lorsque la viscosité du flux est élevée ( $>10^5$  dPa. s).

Le frittage par flux visqueux se produit par un déplacement de la matière des zones en compression (surface de contact entre les grains) vers les zones en tension, stimulé par les gradients de pression générés par leurs courbures. L'écoulement visqueux comble les pores pour que la densification complète du matériau puisse être atteinte, sans qu'il y ait de

changement de forme des grains pendant la densification. Ce processus est illustré à la figure 37, qui montre la coalescence de particules sphériques au cours du temps.

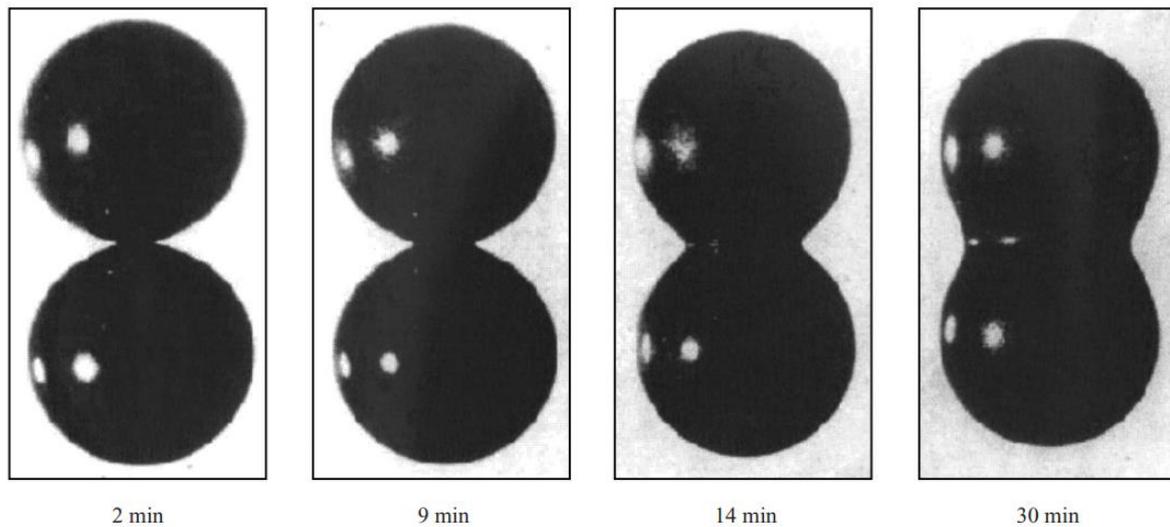


Figure 37 : Évolution morphologique au cours du temps de deux grains pendant le frittage par flux visqueux

La vitesse de l'écoulement visqueux impacte significativement l'évolution de la microstructure. Cette dernière est principalement influencée par la quantité de flux, la viscosité, la composition des matières premières utilisées et le cycle thermique appliqué. Dans les systèmes vitreux, l'énergie de surface de la particule agit comme une force motrice, tandis que l'écoulement visqueux constitue le mécanisme cinétique pour minimiser la surface.

### II.3.6. Élaboration des préformes par frittage par flux visqueux

Dans cette section, nous présenterons les premiers résultats de vitrification des préformes à basse température, en utilisant le procédé de frittage par flux visqueux sur le banc vertical. Les tests de vitrification ont été réalisés sur des cylindres poreux du système binaire : 2 mol% $P_2O_5$ -98 mol% $SiO_2$  (Si/P). Nous avons sélectionné ce système pour notre étude en raison de la tendance du phosphore à s'évaporer à des températures élevées. Étant donné que le frittage par flux visqueux permet d'obtenir des verres à une température inférieure à la température de fusion, notre objectif est de déterminer si cette technique nous permettra de produire des préformes transparentes tout en préservant le phosphore. Le processus de vitrification des préformes Si/P comprend trois étapes distinctes réalisées à l'aide d'un four à induction qui se déplace verticalement et effectue un balayage de l'échantillon. Les deux premières étapes consistent en des passages sous un flux de gaz contenant de l'oxygène et de l'hélium, à une température (T1) correspondant à la température de frittage du matériau. Ceci permet à la fois de purifier le matériau et d'augmenter sa densité, ce qui est essentiel pour diminuer la porosité et créer les joints de grains, favorisant ainsi le transfert efficace de la matière. La dernière étape consiste en un passage sous un flux d'hélium pur, à une température (T2) supérieure à la température de frittage, mais inférieure à la température de fusion du matériau (1630 °C ; cf. figure 38) [122]. Au cours de cette étape finale, le matériau

se ramollit et se transforme en un état vitreux. L'utilisation d'un flux d'hélium crée une atmosphère inerte, minimisant les risques d'oxydation ou de contamination de la préforme pendant cette phase du processus de vitrification.

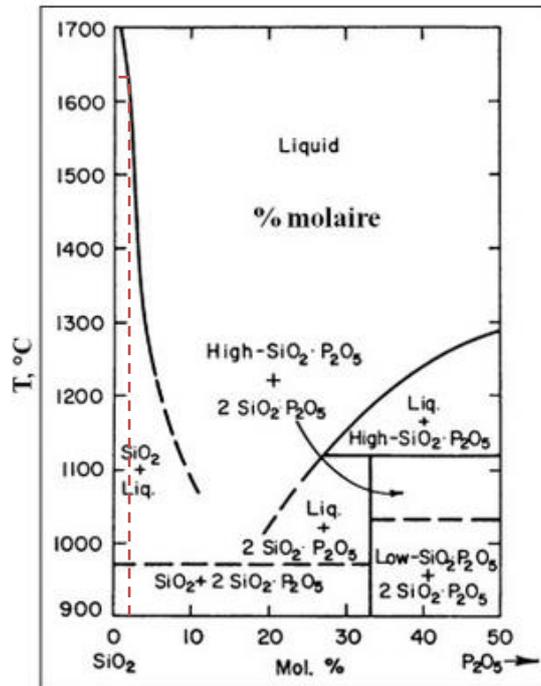


Figure 38 : Diagramme de phase du système binaire  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  [122]

Dans le but de définir la température ( $T_1$ ) et d'étudier le comportement du matériau Si/P au frittage, une analyse dilatométrique a été réalisée sur une pastille de poudre compactée de 10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Le cycle thermique appliqué sous argon correspond à une montée en température de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de la température ambiante jusqu'à  $1250\text{ °C}$ , suivi d'un refroidissement avec la même rampe. L'analyse de  $\Delta L/L_0$  en fonction des variables imposées renseigne sur les transformations physico-chimiques qui ont lieu au sein du solide étudié lors de son traitement thermique.

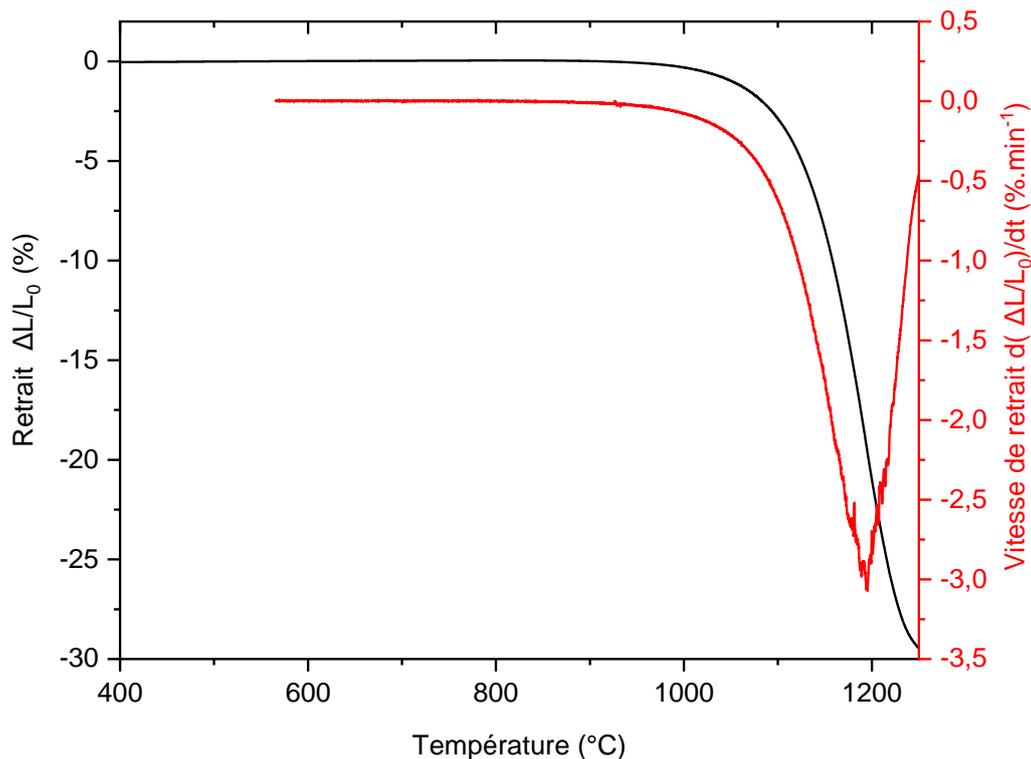


Figure 39 : Retrait linéaire d'une pastille de Si/P préparée par presse isostatique

La courbe dilatométrique de l'échantillon Si/P mis en forme par presse isostatique, de densité à cru égale à 0,87, et sa dérivée associée sont présentées sur la figure 39. On observe que la courbe présente une dilatation uniforme croissante jusqu'à atteindre une température de 1000 °C, qui correspond au début du retrait de l'échantillon. Au-delà de cette température, le phénomène de frittage se met en place, entraînant une densification accrue de l'échantillon. La vitesse maximale de densification est atteinte à une température de 1190 °C. Dans le cadre de notre étude sur la vitrification, nous avons opté pour une température de densification de 1100 °C et une vitesse de déplacement du four de 2 mm/min.

Pour mener cette étude, nous avons préparé quatre échantillons de la composition (Si/P) en suivant la même méthode de synthèse et en appliquant les mêmes paramètres de compaction que ceux mentionnés dans le chapitre 2. Ces derniers ont tous subi le même traitement thermique pendant les deux premières étapes de processus. Cependant, notre étude s'est focalisée sur la dernière étape du processus, lors de laquelle l'échantillon se transforme en verre. Nous avons examiné deux paramètres clés : la température et la vitesse verticale du four. Les différentes valeurs de ces paramètres utilisés dans notre étude sont récapitulées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Tableau résumant les paramètres du frittage par flux visqueux des quatre échantillons.

	Température du frittage	Vitesse du four
Échantillon A	1400 °C	8 mm/min
Échantillon B	1570 °C	8 mm/min
Échantillon C	1470 °C	8 mm/min
Échantillon D	1470 °C	6 mm/min

Les résultats des tests de vitrification effectués sur les échantillons de composition Si/P ont révélé des différences significatives en termes de transparence (voir la figure 40). Les échantillons A et B ont montré un aspect translucide, ce qui signifie qu'ils permettent le passage partiel de la lumière, mais ne sont pas entièrement transparents. En revanche, l'échantillon D s'est avéré plus transparent que les échantillons A et B, bien qu'il présente un certain nombre de bulles. L'échantillon C a été soumis à une température de 1470 °C et à une vitesse de déplacement du four de 8 mm/min. Cet échantillon présente un aspect visuel amélioré par rapport à l'échantillon D, avec une réduction de la présence de bulles.



Figure 40 : Échantillons obtenus après frittage par flux visqueux

Ces résultats mettent en évidence l'influence cruciale de la température et de la vitesse de déplacement du four sur les propriétés optiques des échantillons vitrifiés. Il est essentiel d'optimiser ces paramètres afin d'obtenir des échantillons parfaitement transparents tout en minimisant la formation de bulles. Cela souligne la nécessité de mener des études approfondies pour déterminer les conditions idéales de vitrification pour chaque composition et obtenir des matériaux de haute qualité optique.

Ensuite, une analyse chimique du système binaire Si/P, sous forme de poudre et après vitrification, a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence des rayons X (XRF) avec une précision de  $\pm 0,02$  mol %, afin de vérifier sa composition chimique.

Tableau 6 : Composition chimique du système binaire 2 mol % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-98 mol % SiO<sub>2</sub> (Si/P), à la fois sous forme de poudre et de verre.

Référence	Composition théorique		Composition expérimentale de la poudre		Composition expérimentale du verre	
	SiO <sub>2</sub> (mol %)	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	SiO <sub>2</sub> (mol %)	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	SiO <sub>2</sub> (mol %)	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)
Si/P	98	2	98,01	1,99	98,02	1,98

Les résultats obtenus, comme indiqué dans le tableau 6, démontrent que la concentration en phosphore demeure inchangée après la vitrification. Cette constance suggère qu'il n'y a pas d'évaporation du phosphore lors de l'étape de vitrification. Par conséquent, il est possible d'affirmer que la technique de frittage par flux visqueux permet de conserver le phosphore dans le réseau vitreux.

Au vu de ces premiers résultats, le frittage par flux visqueux semble prometteur pour la préservation des éléments très volatils, qui ont tendance à s'évaporer à haute température. Cependant, il serait toutefois nécessaire de mener des études complémentaires pour déterminer les paramètres de frittage appropriés en vue d'obtenir un verre transparent et exempt de bulles. Ensuite, il serait intéressant d'appliquer la technique de frittage en flux visqueux (banc vertical) pour vitrifier à la fois le système ternaire (PAS) et le système quaternaire (YAP), puis de comparer la structure des verres obtenus avec celle de ces mêmes compositions vitrifiées à haute température (banc horizontal).

## II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réussi à élaborer avec succès et pour la première fois les matrices phosphosilicate (Si/P), alumino-phosphosilicate (PAS) et alumino-phosphosilicate dopée ytterbium (YAP), en utilisant la méthode « Poudre en Suspension ». Notre objectif principal était de mettre en place un processus de fabrication efficace tout en garantissant la qualité optimale du matériau obtenu.

Toutes les étapes du processus ont été validées, depuis l'étape de synthèse jusqu'à la vitrification. Une étude approfondie de l'étape de purification a été menée, sur le système quaternaire (YAP), pour déterminer le cycle thermique optimal, garantissant ainsi le traitement efficace de nos poudres tout en éliminant les résidus d'OH sans altérer leur morphologie. De plus, une analyse détaillée de la granulométrie de nos poudres a été réalisée, visant à obtenir une distribution en taille des grains appropriée à la mise en forme ultérieure pour obtenir des barreaux poreux cohérents. Enfin, l'étape de vitrification a été couronnée de succès, avec l'identification précise des paramètres nécessaires pour obtenir des préformes transparentes, dépourvues de bulles et offrant une qualité optique satisfaisante.

Une deuxième technique de vitrification, impliquant le frittage par flux visqueux, a été appliquée au système binaire Si/P. Les premiers résultats obtenus sont très encourageants, car nous avons réussi à démontrer que cette méthode permet d'obtenir des verres tout en préservant le phosphore dans la matrice de silice.

Ce succès ouvre de nouvelles perspectives pour la synthèse de matériaux avec différentes compositions et l'incorporation de terres rares variées, ouvrant ainsi des possibilités

prometteuses dans le domaine de l'optique et des lasers. Dans le chapitre à venir, nous étudierons la structure vitreuse des verres que nous avons élaborés en utilisant la méthode de la « Poudre en Suspension ».

## Chapitre III

---

# Étude structurale du réseau vitreux des préformes élaborées

## Chapitre III. Étude structurale du réseau vitreux des préformes élaborées

### III.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'étudier la structure du réseau vitreux des différents verres élaborés par la technologie « Poudre en Suspension », en se concentrant particulièrement sur les matrices aluminophosphosilicate. En effet, le phosphore est un atome volatile, notamment à la température de vitrification. Le co-dopage aux ions aluminium a plusieurs avantages, notamment la stabilisation du réseau par la formation des unités  $\text{AlPO}_4$ , prévenant ainsi l'évaporation du phosphore. Il permet également de synthétiser un verre dont l'indice de réfraction est proche de celui de la silice, tout en rendant le verre résilient au photonoirissement. De ce fait, une attention particulière est portée aux verres d'aluminophosphosilicate (PAS & YAP) et à la présence de complexes  $\text{AlPO}_4$ . Une étude par spectroscopie RAMAN sera réalisée afin d'obtenir une vue d'ensemble de la structure du réseau vitreux et identifier les liaisons chimiques présentes dans les verres étudiés. Ensuite, une analyse par spectroscopie RMN sera utilisée pour approfondir notre compréhension de la manière dont les dopants s'incorporent au sein du réseau vitreux. Ainsi l'environnement des noyaux Si, Al et P sera étudiée, ce qui est crucial pour comprendre les interactions et les effets des dopants sur la structure du verre. Enfin, deux verres dopés par des ions  $\text{Yb}^{3+}$  seront étudiés par spectroscopie optique dans le domaine UV-Visible pour analyser les propriétés de photoluminescence de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans ces verres.

### III.2. Caractérisation structurale

#### III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été systématiquement réalisée sur les échantillons PAS et YAP vitrifiés, afin de vérifier leur structure. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 41.

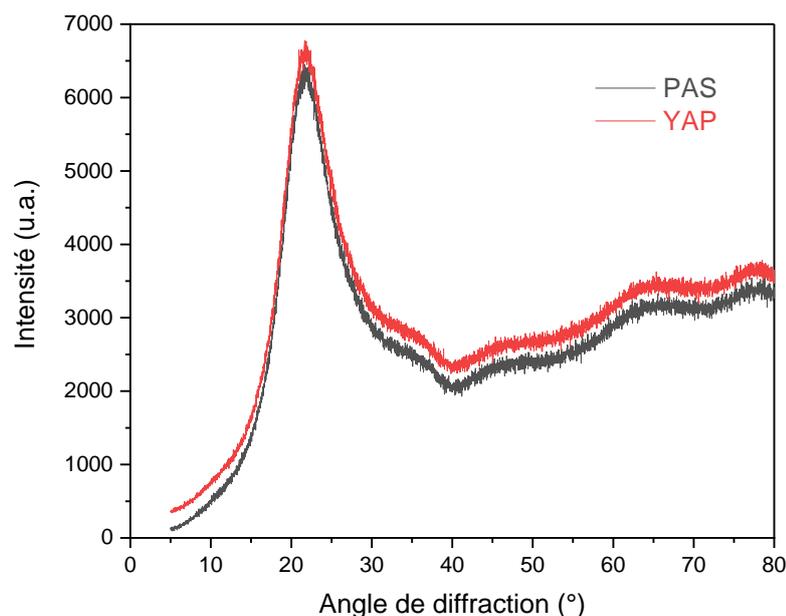


Figure 41 : Diffractogrammes des verres PAS (courbe noire) et YAP (courbe rouge)

Les diffractogrammes collectés jouent un rôle crucial dans la caractérisation de ces matériaux. Ils révèlent l'absence de cristallisation dans nos échantillons de verre. En d'autres termes, nos matériaux se présentent sous une structure amorphe, dépourvue de tout ordre à longue distance, ce qui est une caractéristique fondamentale des verres. Cependant, il est important de noter que, malgré l'absence de structure cristalline, les verres amorphes peuvent toujours présenter une certaine organisation à l'échelle atomique à courte distance. Cela se manifeste par la présence de raies de diffusion, que nous avons clairement identifiées dans nos diffractogrammes. Ces raies sont caractéristiques des matériaux amorphes et attestent d'un ordre local dans la disposition des atomes.

Ces résultats constituent une preuve solide de la réussite de notre processus de vitrification. Elles confirment que les paramètres sélectionnés pour la fabrication de nos verres amorphes sont adéquats à la vitrification de matériaux PAS et YAP amorphes. Cette absence de cristallisation par DRX est importante pour nos applications, car elle garantit la stabilité structurelle de nos matériaux, ce qui est essentiel pour maintenir leurs propriétés optiques et électroniques.

### **III.3. Caractérisations spectroscopiques des préformes vitrifiées**

#### **III.3.1. Étude du réseau vitreux par spectroscopie Raman**

##### **III.3.1.1. Description de la méthode**

La spectroscopie Raman est une technique spectroscopique basée sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique. Elle peut être utilisée pour étudier des échantillons solides, liquides et gazeux. En spectroscopie Raman, un échantillon est irradié avec une source lumineuse, généralement un laser monochromatique puissant. Les photons de la lumière laser sont absorbés par l'échantillon, puis réémis. La fréquence des photons réémis est décalée soit vers des fréquences plus basses (diffusion Raman Stokes), soit vers des fréquences plus élevées (diffusion Raman anti-Stokes) par rapport à la fréquence monochromatique d'origine, et cet effet est appelé effet Raman (Cf. figure 42) [123]. Ce décalage fournit des informations sur les transitions vibrationnelles, rotationnelles, et autres transitions basse fréquence dans les molécules, ce qui en fait un outil puissant pour étudier la structure et la polymérisation des unités tétraédriques dans les solides non cristallins, c'est-à-dire les verres de silicate.

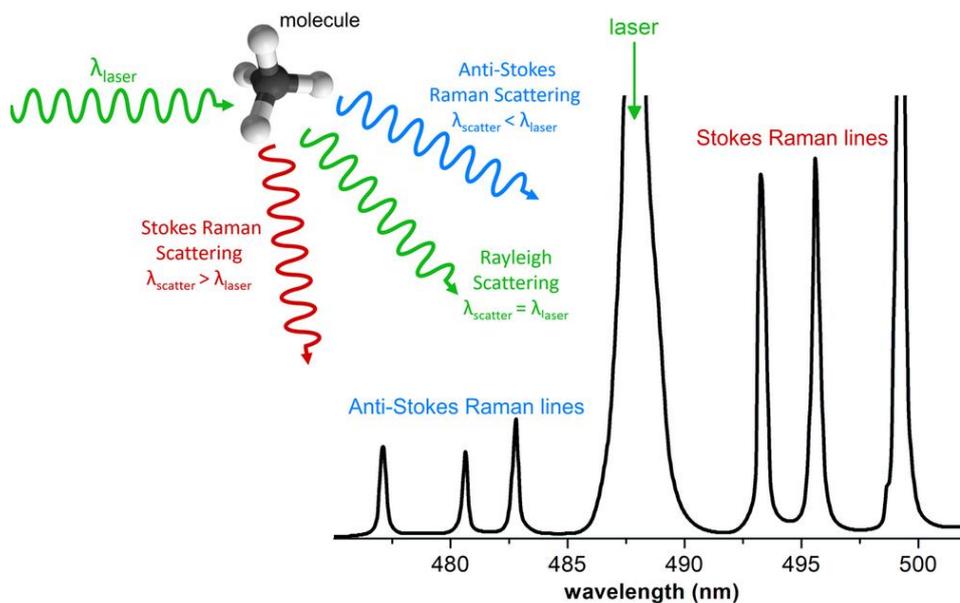


Figure 42 : Exemple de spectre illustrant la diffusion Raman [123]

### III.3.1.2. Acquisition des spectres Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un microspectromètre Renishaw InVia Qontor équipé d'un laser de 355 nm. Cette longueur d'onde a été choisie spécifiquement pour éviter la photoluminescence des ions ytterbium. Les mesures ont été effectuées en utilisant des objectifs de microscope 40X avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Tous les spectres ont été acquis dans la plage de 200 à  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , avec un temps d'acquisition d'une minute et une puissance laser de 10 mW. Une correction de la ligne de base a été appliquée à tous les spectres pour améliorer leur précision. Ces différentes mesures ont été réalisées en collaboration avec Aurélien Canizarès du laboratoire CEMHTI à Orléans.

Une série de verre préparée selon la méthode « Poudre en Suspension » a été étudiée par spectroscopie Raman, dans le but d'obtenir une vue d'ensemble de la structure du réseau vitreux. Au cours de notre étude, nous avons comparé les spectres Raman de cinq pastilles de verre de systèmes différents, dont les compositions ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de fluorescence des rayons X avec une précision de  $\pm 0,02 \text{ mol } \%$ . Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Compositions obtenues par fluorescence des rayons X (XRF), sur les échantillons étudiés par spectroscopie Raman.

Échantillon	SiO <sub>2</sub> (mol %)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mol %)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)
SiO <sub>2</sub> pure	100	0	0	0
Si/Al	96,75	3,25	0	0
Si/P	98	0	2	0
PAS	95,55	2,15	2,30	0
YAP	95,42	2,18	2,30	0,1

Les spectres Raman des différents échantillons sont présentés dans la figure 43. Afin d'améliorer la lisibilité, nous avons volontairement décalé les spectres en intensité. Le spectre Raman de la silice non dopée a été utilisé comme référence pour comparer sa structure avec celles des verres dopés. Les espèces associées aux bandes du spectre Raman de silice pure sont identifiées en se référant à la littérature.

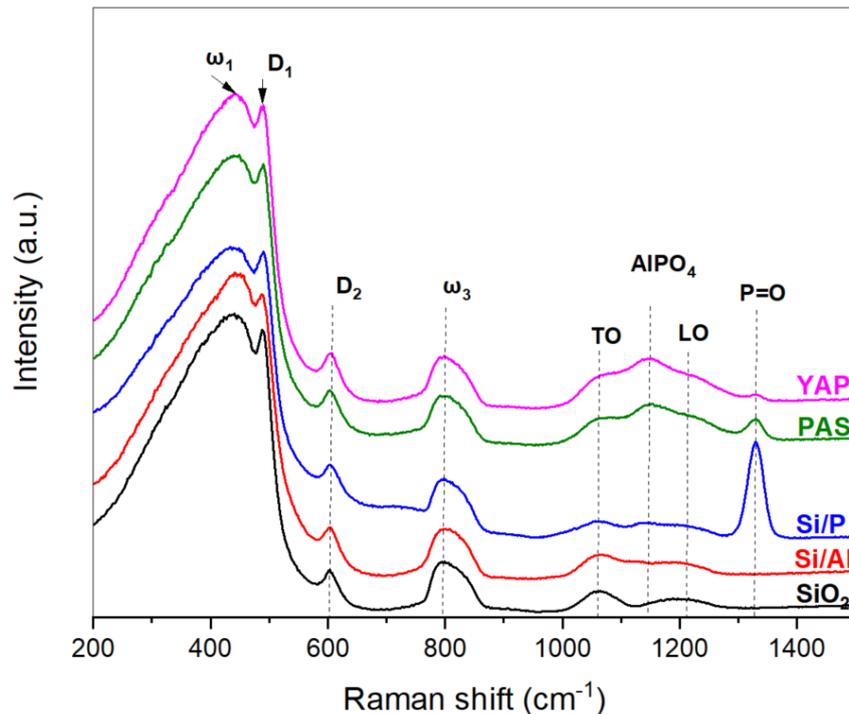


Figure 43 : Spectres Raman des différents verres étudiés

Une large bande vers  $440\text{ cm}^{-1}$  (marqué  $\omega_1$ ) a été identifiée, et attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si. Deux bandes plus faibles à  $490\text{ cm}^{-1}$  ( $D_1$ ) et  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $D_2$ ) correspondent aux vibrations circulaires symétriques des anneaux composés de quatre et trois tétraèdres, respectivement [124]. La bande asymétrique à environ  $800\text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_3$ ) est attribuée à un mouvement de flexion de la liaison Si-O-Si. Dans la plage de  $950$  à  $1250\text{ cm}^{-1}$ , deux bandes de faible intensité, centrées vers  $1060\text{ cm}^{-1}$  (TO) et  $1200\text{ cm}^{-1}$  (LO), ont été identifiées. Ces deux bandes sont associées à l'allongement dissymétrique de la liaison Si-O-Si [125].

L'allure des spectres Raman est similaire pour le verre de silice pure et de silice dopée aluminium (Si/Al). Cependant, une diminution de l'intensité de la bande  $D_1$  a été observée en présence d'aluminium en comparaison à celle de la silice pure. D'un point de vue structural, la diminution de l'intensité de la bande  $D_1$  indique que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  réagit de manière privilégiée avec les anneaux les plus contraints, c'est-à-dire les plus petits, afin de relâcher la structure [126].

Par rapport à ceux du verre de silice pure, une nouvelle bande intense apparaît près de  $1328\text{ cm}^{-1}$  dans le verre du phosphosilicate (Si/P). Cette bande est attribuée à la bande de vibration d'étirement de la liaison P=O [127], [128]. Elle est également observée dans les échantillons PAS et YAP, ce qui est dû à un excès de phosphore, confirmé par les résultats de l'analyse chimique (XRF) (tableau 7). Une autre large bande caractéristique, située entre

1000 et 1250  $\text{cm}^{-1}$ , est observée dans les échantillons PAS et YAP avec un maximum à 1148  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée à la formation de liaisons Al-O-P [127], [129]. Ces résultats obtenus montrent clairement que l'aluminium a tendance à établir des liaisons avec le phosphore, formant ainsi des unités  $\text{AlPO}_4$ . Ces observations concordent parfaitement avec les données rapportées dans la littérature scientifique, validant ainsi notre approche initiale. De cette manière, nous avons validé la formation des unités  $\text{AlPO}_4$  souhaitées au sein des matrices aluminophosphosilicates (PAS et YAP) élaborées en utilisant la méthode « Poudre en Suspension ».

Les résultats obtenus par la spectroscopie Raman seront confirmés et complétés par l'analyse de la spectroscopie RMN. Cette démarche vise à approfondir notre compréhension de l'environnement des différents dopants présents dans les échantillons.

### III.3.2. Étude du réseau vitreux par spectroscopie RMN

#### III.3.2.1. Description de la méthode

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique utilisée pour déterminer la structure moléculaire au niveau atomique d'un échantillon. Elle fournit des informations sur l'environnement local, telles que le nombre, le type et la symétrie de la liaison [130]. La spectroscopie RMN repose sur l'interaction entre le noyau atomique et le champ magnétique. Afin de détecter un signal de spectroscopie RMN, plusieurs conditions doivent être satisfaites :

- Le noyau étudié doit posséder un spin non nul (noyaux avec un nombre impair de protons et/ou neutrons).
- Un champ magnétique constant doit être appliqué à l'échantillon afin de polariser les spins nucléaires.
- L'alignement des spins doit être perturbé en utilisant une impulsion de fréquence radio (RF).

Le concept fondamental de la spectroscopie RMN repose sur le fait que tous les noyaux sont électriquement chargés et possèdent des spins multiples. Le spin nucléaire, noté  $I$ , est une propriété intrinsèque d'un noyau. Si  $I = 0$  (par exemple,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ), alors le noyau ne possède aucun moment dipolaire magnétique et la RMN ne peut pas être réalisée sur ces isotopes. Seuls les noyaux avec un nombre impair de protons et/ou de neutrons (par exemple,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , etc.) possèdent un spin non nul et peuvent donc fournir un signal de RMN. Tous les noyaux avec un spin non nul ( $I \neq 0$ ) ont un moment magnétique  $\mu$  donné par l'équation :

$$\mu = \gamma I$$

Où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique spécifique à chaque noyau. Ces noyaux se comportent comme des petits aimants en rotation que nous pouvons manipuler. En l'absence d'un champ magnétique externe de force ( $B_0$ ), tous les petits aimants (tous les moments dipolaires magnétiques des noyaux actifs en RMN) sont orientés d'une manière aléatoire et leur somme vectorielle est nulle. Lorsque les noyaux sont exposés à un champ magnétique externe, il se produit une séparation entre les niveaux de spin nucléaire (également appelée séparation Zeeman [131]). Pour une collection de noyaux de spin  $I = \frac{1}{2}$ , ( $^{29}\text{Si}$  par exemple) les moments

dipolaires magnétiques s'alignent soit parallèlement (état d'énergie basse, « ↑ »), soit antiparallèlement (état d'énergie haute, « ↓ ») par rapport à  $B_0$  [132] (figure 44).

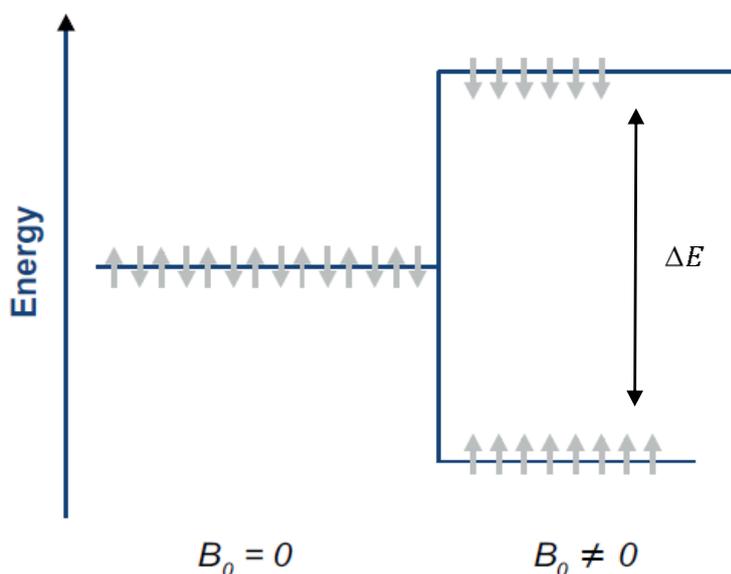


Figure 44 : Division des niveaux d'énergie nucléaire (pour un spin  $I = \frac{1}{2}$ ) [132]

La différence entre les niveaux d'énergie,  $\Delta E$ , est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique externe et au rapport gyromagnétique :

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0$$

Où  $\hbar$  représente la constante de Planck réduite. Dans cette condition de séparation Zeeman, les noyaux deviennent capables d'absorber un rayonnement radiofréquence d'une énergie exactement égale à  $\Delta E$ . Cela induit une inversion des spins, c'est-à-dire une excitation de la transition de certains spins nucléaires vers un niveau d'énergie supérieur. Au cours du temps, les spins excités reviennent à l'état fondamental en raison de processus de relaxation, libérant de l'énergie dans le réseau cristallin. Il existe deux types de relaxation : la relaxation spin-réseau (longitudinale) et la relaxation spin-spin (transversale, conservant l'énergie). Cependant, les moments magnétiques ne sont pas parfaitement alignés avec  $B_0$ . Ils tournent autour de l'axe de  $B_0$  avec une fréquence spécifique à chaque isotope, connue sous le nom de fréquence de Larmor. Cette fréquence de précession est proportionnelle au champ magnétique externe et est donnée par l'équation suivante :

$$\omega = -\gamma B_0$$

Toutes les expériences de RMN utilisent des impulsions radiofréquences accordées à la fréquence de Larmor du noyau étudié. Néanmoins, les noyaux d'une même nature (par exemple,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , etc.) ne résonnent pas tous à la même fréquence. En raison de l'effet de l'écrantage magnétique du nuage électronique, les noyaux ayant des environnements chimiques différents connaîtront des champs magnétiques locaux différents et donneront donc

des signaux à des fréquences différentes. Toute influence sur ce champ magnétique local, causée par des variations du schéma de liaison chimique (interactions avec les voisins du noyau dans les premières et les deuxièmes sphères de coordination), modifiera légèrement  $\Delta E$ . La petite variation des niveaux d'énergie entraîne un changement de la fréquence requise pour la transition des noyaux d'un niveau d'énergie à un niveau supérieur. De cette manière, différents degrés de blindage nucléaire donnent différentes raies dans un spectre de RMN. Par commodité, un concept de déplacement chimique a été introduit en spectroscopie RMN. Le déplacement chimique,  $\delta$ , est la fréquence de résonance d'un noyau par rapport à une référence, définie comme :

$$\delta = \frac{\omega_s - \omega_{ref}}{\omega_{ref}}$$

Où  $\omega_s$  est la fréquence de Larmor d'un noyau particulier et  $\omega_{ref}$  est la fréquence de Larmor du même isotope dans une substance de référence.

Dans le cas des échantillons en phase liquide, les mouvements rapides des molécules (mouvements browniens) dans le solvant permettent d'obtenir des résonances très étroites, ce qui se traduit par une excellente résolution spectrale. En revanche, en phase solide, la structure rigide du réseau atomique et la multiplicité des interactions entraînent un élargissement significatif des résonances, qui se chevauchent les unes avec les autres. Dans de telles conditions, il n'est plus possible de distinguer les différentes résonances qui composent le spectre.

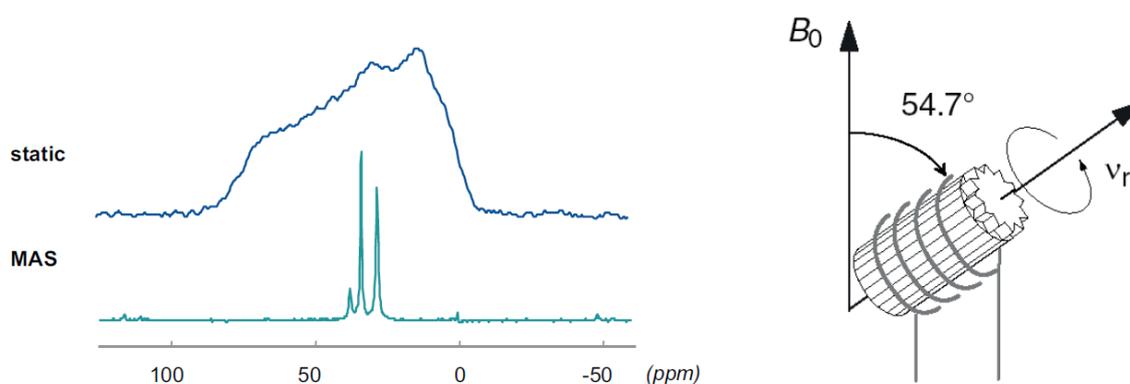


Figure 45 : Illustration du principe de rotation à l'angle magique (MAS). Un échantillon tourne dans le champ magnétique ( $B_0$ ) à l'angle  $\theta_m = 57,4^\circ$  entre l'axe de rotation et le  $B_0$  [135].

En spectroscopie RMN à l'état solide, les raies sont larges en raison des interactions anisotropes des spins nucléaires. Afin d'améliorer la résolution spectrale en réduisant la largeur des raies de RMN, on utilise la technique de rotation à l'angle magique (MAS pour *magic angle spinning*) [133], [134]. Cette technique implique la rotation d'un échantillon à l'« angle magique » d'environ  $54,7^\circ$  par rapport au champ magnétique  $B_0$  (figure 45) [135]. Une telle rotation permet d'éliminer les interactions dipolaires et de moyenniser l'anisotropie du déplacement chimique et les interactions quadripolaires du premier ordre (pour les noyaux

avec  $I > \frac{1}{2}$ ). Cela améliore la qualité du spectre et permet l'analyse et la quantification des raies RMN.

### III.3.2.2. Acquisition des spectres RMN

Dans cette section, nous examinons le réseau vitreux des préformes des systèmes  $P_2O_5$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (PAS) et  $Yb_2O_3$ - $P_2O_5$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (YAP) synthétisées dans le cadre de cette thèse en utilisant la méthode « Poudre en Suspension ». Le verre ternaire (PAS) et quaternaire (YAP) étudiés, contiennent une faible concentration d'aluminium ( $\leq 4$  % molaire en  $Al_2O_3$ ) et d'ytterbium ( $\leq 0,2$  % molaire en  $Yb_2O_3$ ). Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'environnement de chaque dopant (Al, P et Yb) dans la structure du réseau, très riche en silice. Nous nous concentrons également sur la mise en évidence de la formation de la liaison Al-O-P et sur la quantification des différentes unités constituant le réseau vitreux. Les différents spectres obtenus ont été réalisés en collaboration avec Pierre Florian, du laboratoire CEMHTI à Orléans.

#### RMN MAS $^{29}Si$

Les spectres RMN MAS  $^{29}Si$  des échantillons PAS et YAP ont été enregistrés à un champ magnétique de 20 T, avec une fréquence de rotation de l'échantillon de 30 kHz.

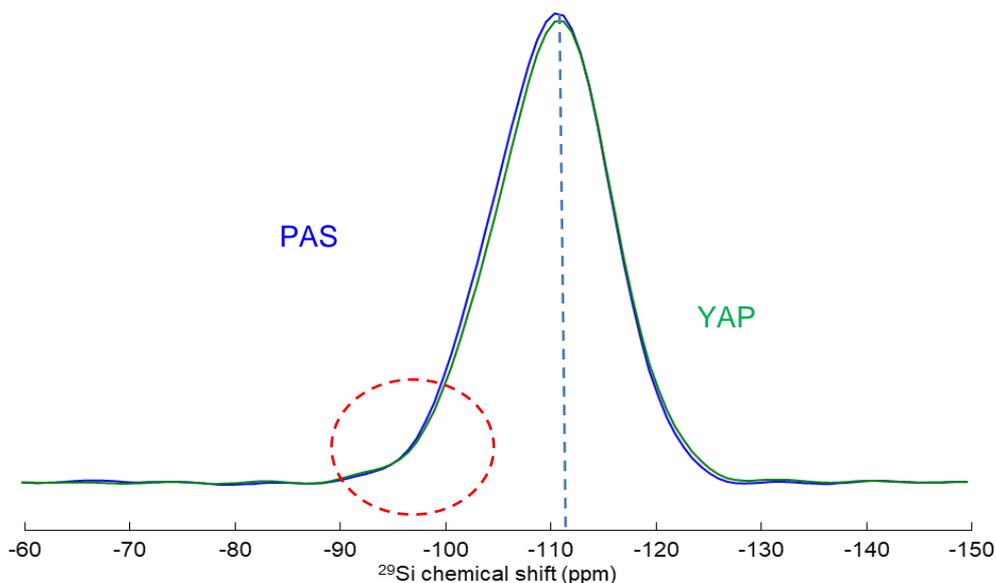


Figure 46 : Spectres RMN  $^{29}Si$  du verre ternaire PAS et quaternaire YAP.

L'allure des spectres RMN  $^{29}Si$  des deux verres PAS et YAP est similaire. La très faible concentration en  $Yb_2O_3$  (0,1 % molaire) n'a pas d'impact sur le signal de  $^{29}Si$ . Pour les deux échantillons, le déplacement chimique reste constant à environ -111 ppm. Cette valeur de déplacement chimique est associée à des espèces de type  $Q^4_{0Al}$  (des tétraèdres  $SiO_4$  de type  $Q^4$  qui ne sont pas adjacents à des atomes d'aluminium) et est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [136]. La présence d'ytterbium n'affecte pas le déplacement chimique observé dans cette plage, indiquant que le silicium est principalement présent dans

des sites  $Q^4_{0Al}$  pour de très faibles taux en  $Yb_2O_3$ . Cependant, un léger épaulement est observé autour de -102 ppm (marqué d'un cercle en pointillés sur la figure 46) pour les deux échantillons. Cet élargissement peut être attribué à des sites  $Q^4_{1Al}$ , conformément à ce qui a été rapporté dans la littérature [137].

Les spectres de RMN  $^{29}Si$  des échantillons PAS et YAP ont révélé la présence d'au moins deux sites pour le silicium dans nos verres, dont un site  $Q^4_{0Al}$  prédominant et un site Si-O-Al correspondant probablement à des entités  $Q^4_{1Al}$ , identifiées grâce à leur déplacement chimique d'environ -102 ppm. Néanmoins, compte tenu de la composition des préformes contenant une proportion élevée de silice (environ 96 % en mole de  $SiO_2$ ), il semble difficile d'extraire davantage d'informations des spectres RMN  $^{29}Si$ . Par conséquent, nous allons donc nous tourner vers les spectres RMN  $^{27}Al$  et  $^{31}P$  des échantillons du verre passif PAS et actif YAP.

### RMN MAS $^{31}P$

Les échantillons étudiés par RMN  $^{31}P$  sont les échantillons Si/P, PAS, et YAP, dont les compositions ont été présentées dans le tableau 7. Les spectres RMN  $^{31}P$  des différents échantillons ont été collectés à une intensité de champ magnétique 7,3 T avec une fréquence de rotation de l'échantillon de 10 kHz.

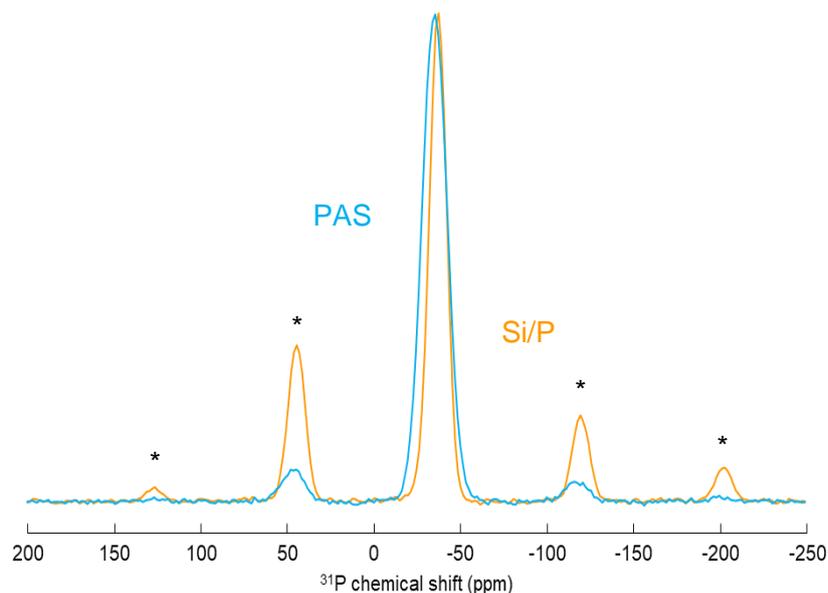


Figure 47 : Spectres RMN  $^{31}P$  des échantillons Si/P et PAS. Les étoiles dénotent les bandes de rotation

Le spectre RMN MAS  $^{31}P$  de l'échantillon Si/P présenté dans la figure 47 montre une seule résonance principale du phosphore située à environ -37 ppm. Cette contribution est attribuée à la coordination tétraédrique des atomes de phosphore ( $Q^3$ ), ce qui indique la présence dans le réseau vitreux de tétraèdres  $[PO_4]$  liés à des atomes de phosphore ou de silicium ( $O=P(OP/Si)_3$ ) [138]–[140]. Les autres bandes indiquées par des astérisques correspondent à des

bandes de rotation. La présence de ces bandes de rotation intenses indique la présence des interactions quadripolaires très fortes. Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  illustrés dans la figure 47 mettent en évidence l'impact de l'incorporation de l'aluminium sur l'environnement du phosphore dans nos échantillons de préformes. On observe un décalage de la raie principale (+2 ppm) vers les hauts déplacements chimiques accompagné d'une diminution de l'intensité des bandes de rotation. L'intensité des bandes de rotation en RMN MAS est liée à l'anisotropie du déplacement chimique des noyaux dans l'échantillon. Une diminution de l'intensité peut indiquer une réduction de cette anisotropie, qui a déjà été observée dans les verres d'aluminophosphate [141], [142]. Cette diminution peut être causée par des changements dans l'environnement chimique des noyaux, tels que des variations de la connectivité atomique ou des interactions avec d'autres espèces chimiques. Dans notre cas d'étude, ce comportement est lié à la formation de liaisons Al-O-P, créant des unités  $\text{Q}^3_{1\text{Al}}$  et/ou  $\text{Q}^3_{2\text{Al}}$ . En plus, l'incorporation d'aluminium entraîne un faible élargissement du signal. Cet élargissement illustre l'augmentation du désordre au voisinage des unités  $\text{Q}^3$ , ayant des polyèdres de phosphate, de silicate ou d'aluminate comme voisins.

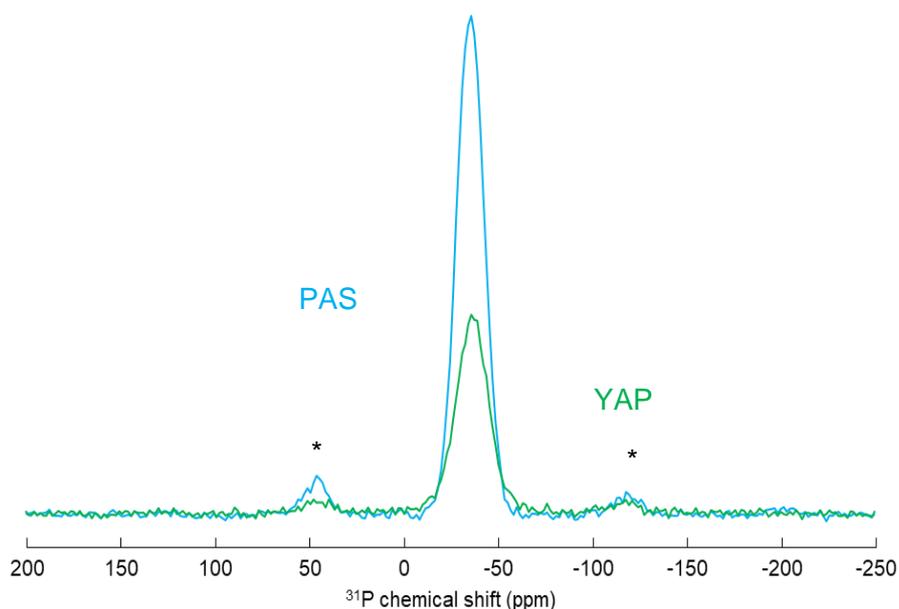


Figure 48 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des échantillons PAS et YAP.  
Les étoiles dénotent les bandes de rotation.

Les spectres RMN MAS  $^{31}\text{P}$  de la figure 48 montrent l'influence de l'ajout de l'ytterbium dans la matrice alumino-phosphosilicate (YAP). Il est connu que la présence des éléments paramagnétiques dans les solides diamagnétiques modifie les propriétés magnétiques des éléments constitutifs. Le moment important des éléments paramagnétiques peut avoir une influence sur la largeur de la raie et sur le déplacement chimique [11], [12]. Une diminution de l'intensité du signal du P d'environ 50 % a été observée sur le spectre de l'échantillon YAP. En effet, le phosphore à proximité d'un centre paramagnétique (Yb) est soumis à un champ magnétique important par rapport à son champ local moyen. Par conséquent, les phosphores voisins ne contribuent pas au signal RMN, c'est-à-dire que 50 % des atomes de phosphore ne sont pas sondés en RMN MAS. Ainsi, le champ magnétique qui varie considérablement dans

l'espace est la cause d'une largeur de raie relativement faible, proportionnelle à la faible concentration d'ytterbium incorporée.

### RMN MAS $^{27}\text{Al}$

La figure 49 présente les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des deux échantillons PAS et YAP obtenus à 20 T avec une fréquence de rotation de l'échantillon de 30 kHz. On observe une raie presque symétrique située autour de -37 ppm, correspondant à la signature typique de la coordination tétraédrique de l'aluminium ( $\text{AlO}_4$ ) dans les verres  $\text{AlPO}_4\text{-SiO}_2$  [92], [143]. En outre, on observe un léger épaulement vers 10 ppm, indiquant une faible concentration des sites  $\text{AlO}_5$ . Dans le but de résoudre les différents sites de l'aluminium, nous avons obtenu les spectres 2 D MQMAS RMN  $^{27}\text{Al}$  (figure 50) du verre du système ternaire  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (PAS). Deux signaux sont observés, l'un correspondant à une bande très large et très intense attribuée aux sites  $\text{AlO}_4$ , identifiable par sa position à -37 ppm dans la dimension isotrope. Une autre bande, moins intense, est assignée aux sites  $\text{AlO}_5$ ; aucun site  $\text{AlO}_6$  n'est détecté dans le verre PAS.

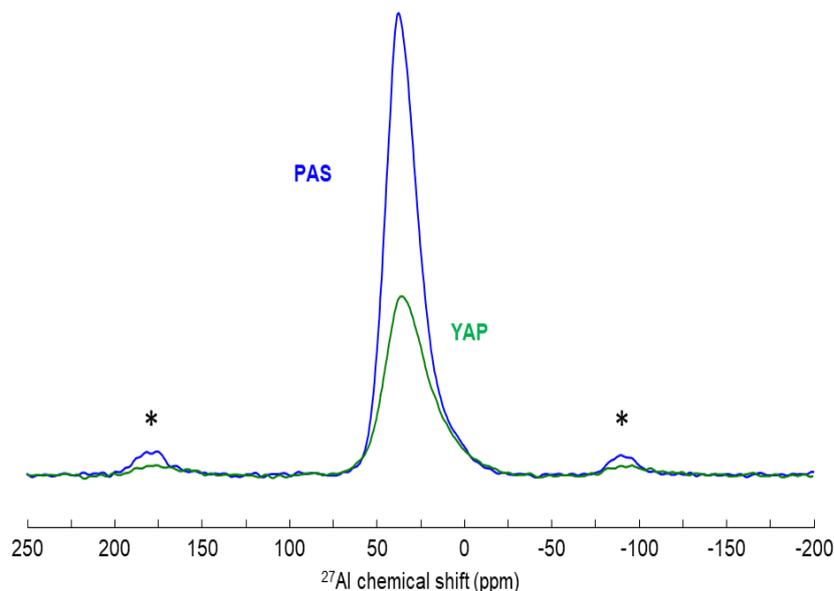


Figure 49 : Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons PAS (bleu) et YAP (vert).  
Les bandes de rotation sont indiquées par des astérisques.

Le spectre RMN  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon YAP présenté sur la figure 49, montre l'influence de l'ajout de l'ytterbium sur l'environnement de l'aluminium. On remarque que l'allure et la position de la raie principale n'ont subi aucun changement. Ainsi, l'épaulement spectral vers 10 ppm est toujours présent. Néanmoins, tout comme pour le spectre RMN  $^{31}\text{P}$ , une perte de 50 % est observée sur l'intensité du signal du spectre RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon YAP par rapport à celui de PAS. À partir de ce résultat, il est possible de conclure que la moitié des dopants (Al et P) introduits dans le verre se trouvent à proximité des ions ytterbium, favorisant ainsi leur dispersion homogène dans la matrice et empêchant la formation de clusters d'Yb.

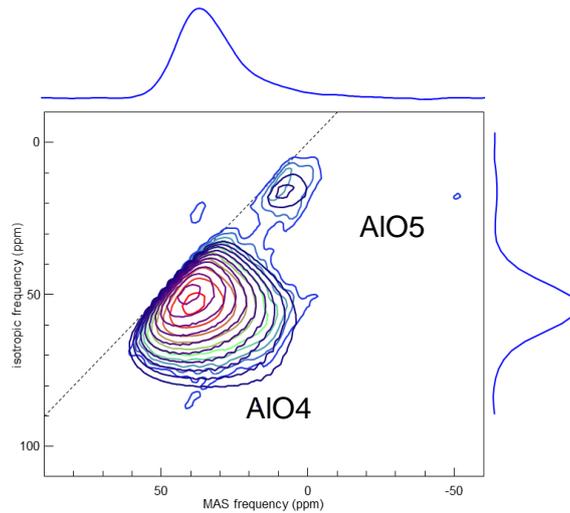


Figure 50 : Spectre 2D MQMAS RMN  $^{27}\text{Al}$  du verre PAS.

Dans le but d'explorer la connectivité Al–O–P dans les réseaux du verre passif (PAS) et actif dopé ytterbium. Une étude par RMN MAS avec filtrage en quantité multiple (MQ) [144], [145] a été réalisée en utilisant l'interaction scalaire entre les noyaux  $^{27}\text{Al}$  et  $^{31}\text{P}$  induite par les électrons de liaison. Nous disposons alors de trois types d'expériences : les spectres quantitatifs, les spectres résultant de l'aluminium lié à au moins un phosphore et les spectres de l'aluminium lié à au moins deux atomes de phosphore. La combinaison de ces informations permet de proposer une quantification des différentes unités formant le réseau vitreux, à l'exception de l'ytterbium.

Tableau 8 : Déplacement chimique  $\delta_{\text{iso}}$  ( $^{27}\text{Al}$ ) et fraction des différentes unités AIO<sub>P</sub> déterminées par les spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des verres PAS et YAP

	Al(OSi <sub>5-x</sub> (OP) <sub>x</sub> ) (x ≥ 2)		Al(OSi <sub>4-x</sub> (OP) <sub>x</sub> ) (x ≥ 2)		Al(OSi) <sub>3</sub> (OP)		Al(OSi) <sub>4</sub>	
	$\delta_{\text{iso}}$ ( $^{27}\text{Al}$ ) (ppm)	Fraction	$\delta_{\text{iso}}$ ( $^{27}\text{Al}$ ) (ppm)	Fraction	$\delta_{\text{iso}}$ ( $^{27}\text{Al}$ ) (ppm)	Fraction	$\delta_{\text{iso}}$ ( $^{27}\text{Al}$ ) (ppm)	Fraction
PAS	12,2	3 %	41,7	40 %	45,3	42 %	55,5	15 %
YAP	-	0	41,5	28 %	47,7	9 %	46,4	63 %

La figure 51 présente les résonances correspondant à chaque unité, permettant ainsi une reproduction précise des spectres quantitatifs dans leur intégralité, y compris les bandes latérales de rotation provenant des transitions externes. La quantification de toutes les unités est consignée dans le tableau 8. Pour réaliser cette simulation, nous utilisons le modèle de forme de ligne Czjzek [146], largement reconnu pour sa capacité à reproduire les spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des verres.

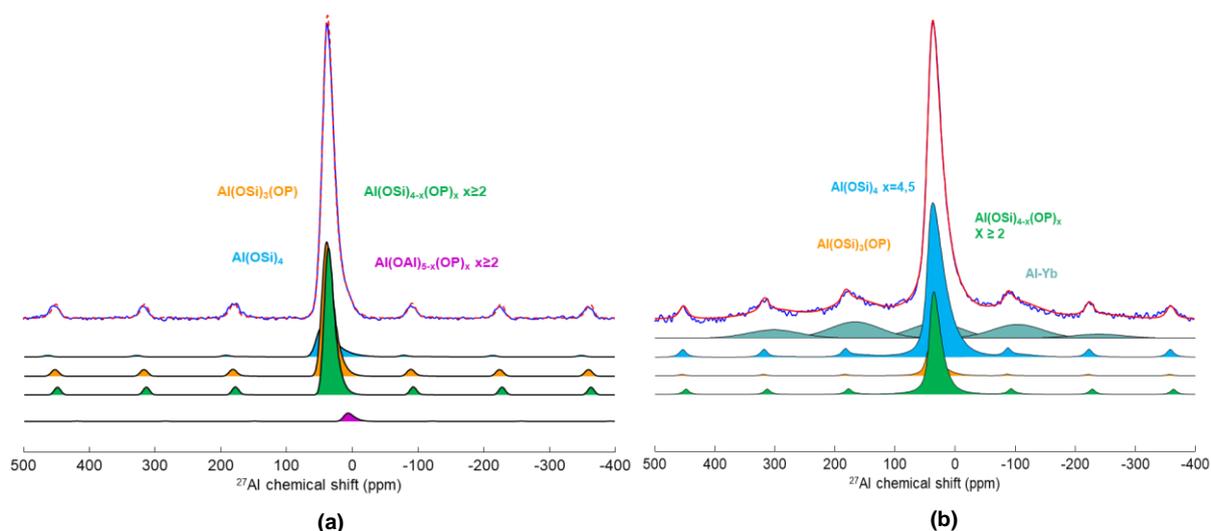


Figure 51 : Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des verres (a) PAS et (b) YAP

Un total de quatre signaux distincts présentant des déplacements chimiques isotropes de 12,2 ppm, 41,7 ppm, 45,3 ppm et 55,5 ppm ont été identifiés à partir de la déconvolution des spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ . La résonance à 12,2 ppm n'est observée que dans le verre PAS, ce qui implique la formation d'unités  $\text{Al}(\text{OSi})_3(\text{OP})_2$ , c'est-à-dire un polyèdre  $\text{AlO}_5$  lié à deux P. Les raies à 41,7 ppm et 45,3 ppm ont été attribuées respectivement aux unités  $\text{Al}(\text{OSi})_{4-x}(\text{OP})_x$  avec  $x \geq 2$  et aux unités  $\text{Al}(\text{OSi})_3(\text{OP})$  grâce aux expériences de filtrage MQ, tandis que la résonance à 55,5 ppm est attribuée à  $\text{Al}(\text{OSi})_4$ . Le spectre du verre YAP est complexifié par la présence d'ytterbium, qui élargit les raies et diminue la résolution obtenue pour le verre PAS. Une composante supplémentaire très large avec de nombreuses bandes latérales de rotation semble également apparaître pour le verre YAP, provenant probablement des noyaux d'aluminium ressentant le champ magnétique produit par l'électron non apparié de l'Yb voisin (et filtré à partir des spectres affichés dans la figure 51 en raison de différentes conditions d'acquisition). La déconvolution présentée dans la figure 51(b) souffre d'un manque global de résolution et d'une incertitude relativement élevée sur la proportion calculée. Néanmoins, on peut en déduire qu'en l'absence d'Yb, 85 % des unités d'aluminium se lient au phosphore (verre PAS) et ces environnements représentent approximativement seulement 37 % de tous les atomes d'aluminium dans l'échantillon YAP. Étant donné, que la composition YAP ne contient que 0,1 % en mole d' $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , un tel impact important sur le signal  $^{27}\text{Al}$  tend à démontrer que la plupart des atomes d'aluminium sont localisés à proximité des ions d'ytterbium, sous forme d'unités  $\text{Al}(\text{OP})_4$ .

Les résultats de la spectroscopie RMN ont initialement révélé que la moitié des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{P}^{5+}$  se localisent dans le voisinage des ions  $\text{Yb}^{3+}$ , ce qui s'est traduit par une réduction de moitié de l'intensité Raman de ces ions. Ces résultats sont en accord avec les données rapportées dans la littérature, suggérant qu'un rapport atomique Al/RE d'environ 10 est approprié pour assurer une dissolution adéquate des clusters de terres rares dans la silice. À partir de ces résultats et des données de la littérature, il serait pertinent de mener une étude de la structure de la matrice alumino-phosphosilicate en utilisant un rapport (Al,P)/Yb de 10. Cette étude permettrait de déterminer si la totalité des ions ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{P}^{5+}$ ) se concentre effectivement autour de l'ytterbium. De plus, il serait également intéressant de comparer la résistance au

phénomène de photonoircissement entre cette composition et notre composition actuelle (avec un rapport atomique Al,P/Yb de 20).

Par ailleurs, la spectroscopie RMN a également mis en évidence que la majorité des ions aluminium sont en association avec les ions phosphore, formant ainsi 85 % d'unités  $\text{AlPO}_4$  dans la matrice alumino-phosphosilicate (PAS). Cette observation permet de valider notre méthode de synthèse pour l'élaboration des verres dopés en terres rares pour l'optique. De plus, elle confirme les résultats précédemment obtenus par la spectroscopie Raman.

Pour le système YAP qui contient une concentration très proche du ratio atomique Al/P équimolaire, on s'attendrait à ce que tous les ions aluminium soient liés aux ions phosphore. Toutefois, une partie des ions Al demeure non liée au phosphore et forme des complexes avec la silice  $\text{Al}(\text{SiO})_4$ . Il convient de souligner que ces résultats demeurent préliminaires, et une étude approfondie de l'évolution de la structure vitreuse en fonction du ratio Al/P est nécessaire pour pouvoir conclure.

Ensuite, nous avons remarqué que l'incorporation de l'ytterbium dans la matrice introduit une incertitude concernant les proportions calculées des composants constituant le réseau vitreux. Dans ce contexte, il est essentiel d'explorer une méthode alternative permettant d'analyser les atomes présents dans l'environnement proche de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ . La littérature fait référence à plusieurs techniques exploitant les propriétés optiques et paramagnétiques de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  pour sonder son environnement et caractériser son état de dispersion. Parmi ces techniques, on trouve l'absorption et la luminescence de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , ainsi que la résonance paramagnétique électronique à impulsions (RPE pulsée).

### III.3.3. Photoluminescence UV-Visible-IR

Après avoir étudié l'évolution structurale du réseau vitreux en fonction de la composition des verres à l'aide de spectroscopies Raman et RMN, nous nous intéressons maintenant à examiner l'état d'oxydation et la coordination des ions ytterbium au sein de nos verres par spectroscopie de photoluminescence (PL).

La photoluminescence est un processus au cours duquel de l'énergie est émise à partir d'un matériau après qu'elle a été excitée par l'absorption d'une source lumineuse. Le terme photoluminescence englobe à la fois la fluorescence et la phosphorescence (cf. figure 52), qui diffèrent par la durée pendant laquelle la luminescence se produit après l'irradiation. La lumière rayonnée est souvent visible, mais peut également se situer dans la région spectrale ultraviolette ou infrarouge.

- La fluorescence est l'émission spontanée et différée d'un temps de relaxation (durée de vie) court d'un photon, entre un niveau excité et un niveau d'énergie inférieure, provoquée par absorption de la lumière. Les photons émis sont généralement moins énergétiques que ceux précédemment absorbés.
- La phosphorescence se distingue du premier phénomène par le temps de réponse de l'échantillon. Elle dure relativement longtemps (plusieurs millisecondes) après l'excitation du milieu. L'énergie d'excitation est stockée dans des états électroniques intermédiaires et métastables (souvent des états triplets), ne présentant que des transitions interdites vers des états inférieurs.

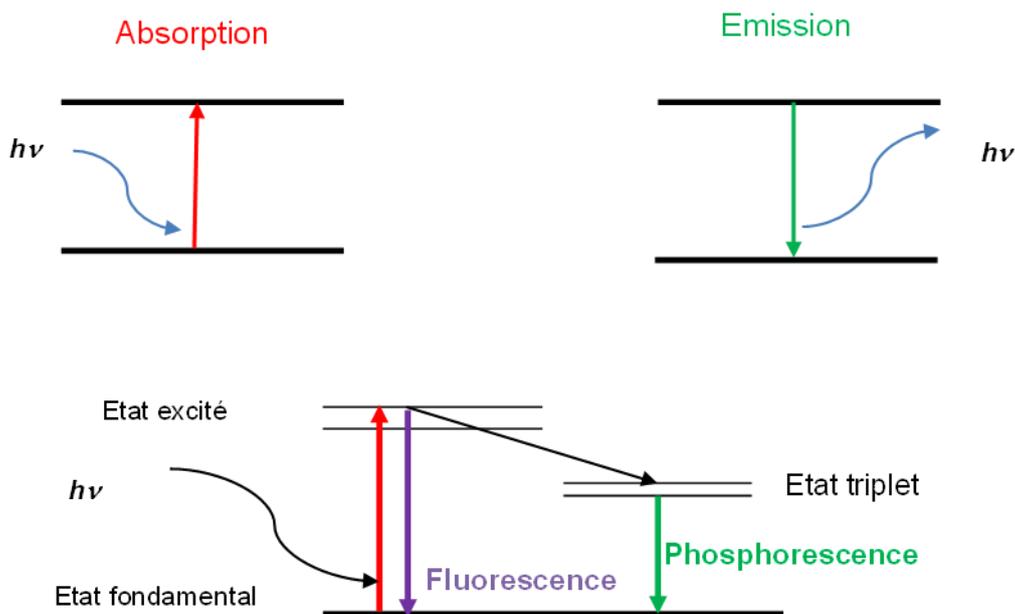


Figure 52 : Schémas représentatifs de fluorescence et de phosphorescence

Dans cette section, les propriétés de luminescence des ions ytterbium des deux échantillons seront étudiées dans deux types de matrices : l'aluminosilicate (SAY) et l'alumino-phosphosilicate (YAP). L'instrument de mesure utilisé est un spectromètre Fluorolog 3 (Horiba-Jobin-Yvon). Il dispose d'une lampe au xénon 450W comme source de lumière d'excitation, d'un monochromateur contenant deux réseaux de diffraction et d'un détecteur. Une source de rayonnement produit des photons, puis le faisceau de lumière est filtré par un monochromateur d'excitation qui permet à une seule longueur d'onde de lumière d'atteindre l'échantillon. Dans le compartiment de l'échantillon, l'échantillon réagit au rayonnement entrant. Le rayonnement résultant est filtré par un monochromateur d'émission qui transmet le signal à un détecteur à photomultiplicateur. En balayant soit le monochromateur d'excitation, soit celui d'émission, voire les deux, à travers les régions de longueurs d'onde dans les domaines UV-VIS et NIR, et en enregistrant la variation d'intensité en fonction de la longueur d'onde, un spectre est produit. Les résultats de la photoluminescence ont été obtenus en collaboration avec Jean René Duclere au laboratoire IRCER à Limoges. La figure 53 présente une représentation schématique du spectrofluoromètre disponible au laboratoire IRCER [147].

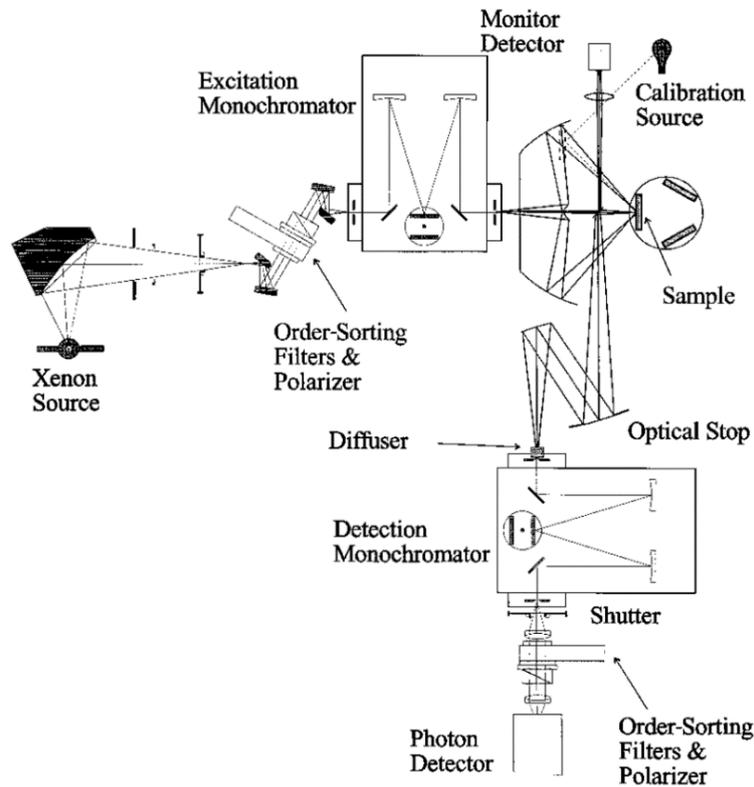


Figure 53 : Schéma de fonctionnement simplifié du spectrofluorimètre utilisé pour collecter les spectres [147].

Avec un spectrofluorimètre, il est possible d'enregistrer à la fois les spectres d'excitation et d'émission. En général, les spectres d'excitation (absorption) et d'émission des ions terres rares (TR) servent de preuves convaincantes de l'existence d'ions de terres rares divalents ou trivalents dans des matrices cristallines ou vitreuses. De plus, l'intensité d'absorption fournit une estimation approximative de la quantité de ces ions de terres rares présents.

### III.3.3.1. Étude des ions ytterbium par spectroscopie de photoluminescence (PL)

La fluorescence des ions  $\text{Yb}^{3+}$  est exploitée pour la réalisation du laser. Cependant, la présence de leur forme réduite  $\text{Yb}^{2+}$  est réhibitoire, car elle conduit à l'absorption des UV autour de 330 nm par un transfert d'énergie à 3 photons, ce qui déclenche ensuite l'effet de photonoircissement et diminue l'absorption du cœur. En plus, les ions  $\text{Yb}^{2+}$  peuvent se former facilement et coexister avec les ions  $\text{Yb}^{3+}$  lorsque le verre de silice est préparé dans des conditions réductrices. Par ailleurs, le co-dopage du verre de silice avec des ions  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{P}^{5+}$  peut influencer la valence des ions d'ytterbium.

Pour étudier l'effet des co-dopants ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{P}^{5+}$ ) sur la réduction des ions ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ), deux pastilles de verre de silice dopés  $\text{Yb}^{3+}$  ont été préparées par la méthode « Poudre en Suspension ». Dans ce paragraphe, nous présentons les propriétés de luminescence de l'ion  $\text{Yb}^{2+}$  dans une matrice aluminosilicate (SAY) et dans une matrice alumino-phosphosilicate (YAP). Pour faciliter les discussions à venir, en insert de la figure 55, je rappelle le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , qui a été présenté précédemment dans le chapitre 1.

Dans un premier temps, des pastilles de 1 mm d'épaisseur de la préforme SAY et YAP ont d'abord été placées sur un transilluminateur UV pour détecter la présence potentielle d'ions  $\text{Yb}^{2+}$ , comme illustré dans la figure 54. Visuellement, nous remarquons que sous une excitation UV à 254 nm, la couleur de la pastille SAY semble nettement plus verdâtre que dans le cas de la pastille YAP, confirmant ainsi une teneur en  $\text{Yb}^{2+}$  significativement plus élevée.



Figure 54 : Photographie des verres SAY (à gauche) et YAP (à droite) sous excitation UV à 254 nm.

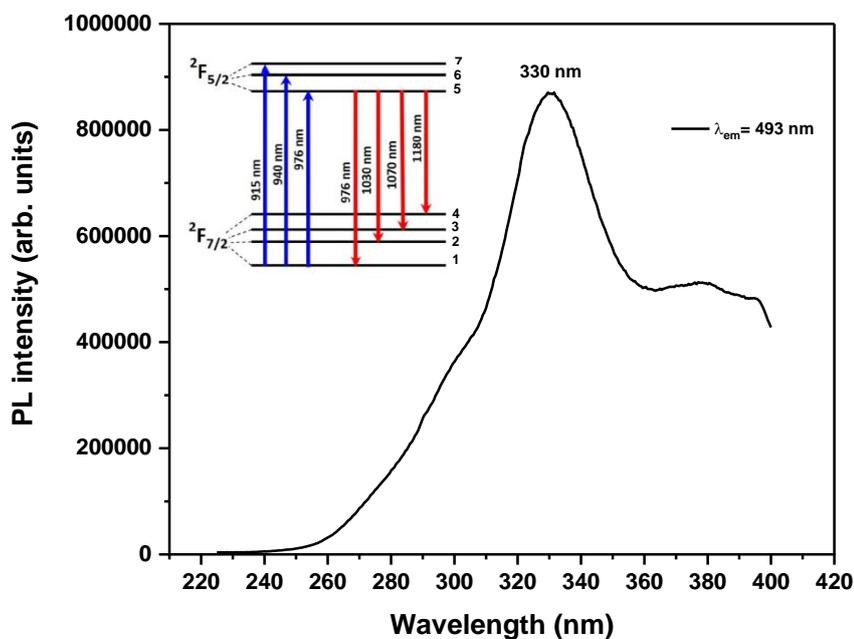


Figure 55 : Spectre d'excitation de l'ion divalent  $\text{Yb}^{2+}$  de l'échantillon SAY.

Le spectre d'excitation des ions  $\text{Yb}^{2+}$  du verre d'aluminosilicate SAY, avec une longueur d'onde d'émission de 493 nm (maximum de l'intensité d'émission) a été obtenu sur une plage de longueurs d'onde s'étendant de 200 à 400 nm, comme illustré dans la figure 55. Une large bande centrée sur 330 nm et correspondant à la transition  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$  de l'ion divalent  $\text{Yb}^{2+}$  est mise en évidence.

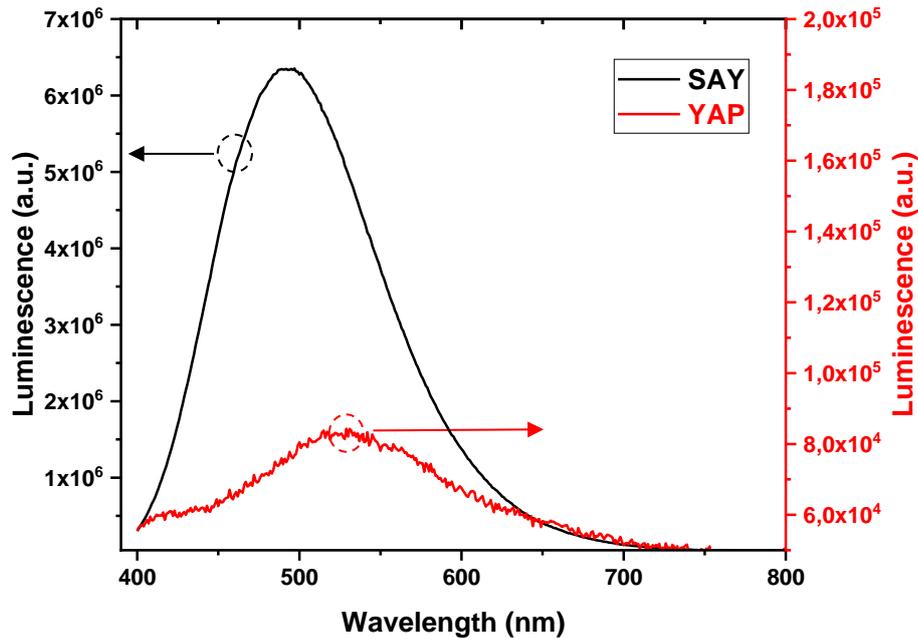
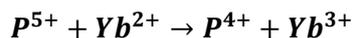


Figure 56 : Spectres d'émission des ions Yb<sup>2+</sup> des échantillons SAY et YAP

La figure 56 compile les spectres d'émission des ions Yb<sup>2+</sup> normalisés (à la teneur en Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), obtenus dans le domaine du visible sous une excitation à 330 nm pour les deux échantillons de SAY et YAP. L'introduction du phosphore dans la matrice aluminosilicate conduit à un décalage de la position de la bande d'émission des ions Yb<sup>2+</sup>. Elle est située à environ 493 nm pour l'échantillon SAY et à 526 nm pour l'échantillon YAP. Cette large bande d'émission est attribuée à la transition 4f5d → 4f des ions Yb<sup>2+</sup>, élargie par la présence de sites multiples de Yb<sup>2+</sup> dans le verre [67], [101]. La légère déviation vers des longueurs d'onde plus longues pour la bande d'émission de l'échantillon YAP est probablement liée à un environnement local légèrement différent en raison de la différence de composition. Comme on peut le voir sur la figure 56, l'intensité d'émission de l'échantillon YAP est inférieure de deux ordres de grandeur à celle de l'échantillon SAY. Cela indique une forte réduction du nombre d'ions Yb<sup>2+</sup>, suite à l'introduction du phosphore P<sup>5+</sup>. L'effet d'oxydation de P<sup>5+</sup> sur Yb<sup>2+</sup> peut être expliqué par la forte tendance de l'ion P<sup>5+</sup> à former un état d'oxydation inférieur (P<sup>4+</sup>) pour correspondre à Si<sup>4+</sup> et améliorer la stabilité du verre. La réaction d'oxydation est présentée comme suit :



À partir de ces résultats, il est évident que l'incorporation de phosphore dans le verre d'aluminosilicate a un effet bénéfique en limitant la formation d'ions Yb<sup>2+</sup>. Par conséquent, la matrice contenant du phosphore (YAP) présente une quantité moindre d'ions Yb<sup>2+</sup> dans le verre. On peut s'attendre donc à une réduction significative du phénomène de photo-noircissement.

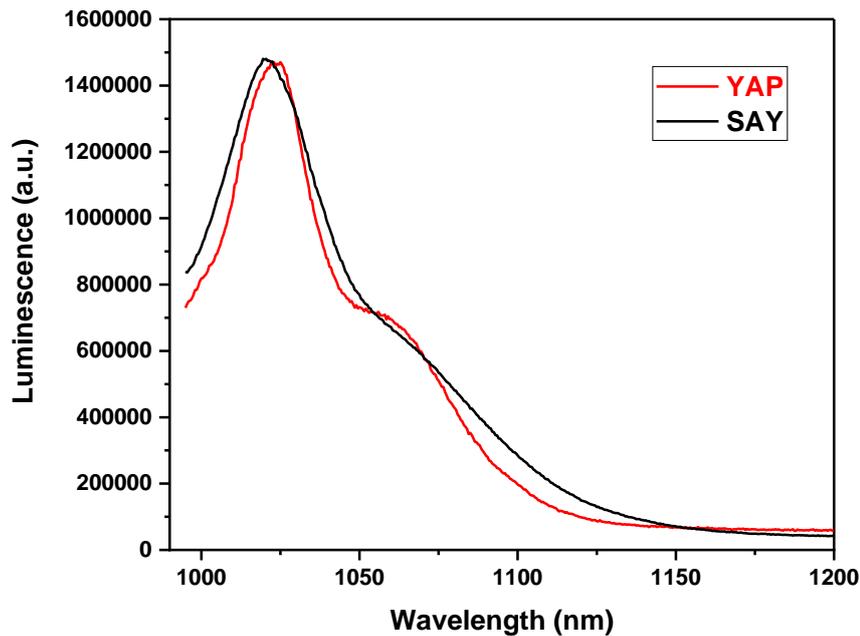


Figure 57 : Spectres d'émission des ions  $\text{Yb}^{3+}$  de l'échantillon SAY (courbe noire) et YAP (courbe rouge).

La figure 57 montre les spectres d'émission normalisés (en fonction de la teneur en  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) des ions  $\text{Yb}^{3+}$  sous une excitation à 978,5 nm. Le pic d'émission principal est observé à 1020 nm pour l'échantillon YAS et à 1023 nm pour l'échantillon YAP, respectivement, est attribué à la transition des ions  $\text{Yb}^{3+}$  de l'état excité  $^2\text{F}_{5/2}$  à l'état fondamental  $^2\text{F}_{7/2}$  [148]. En outre, une autre contribution de la même transition, qui implique différents sous-niveaux Stark, est mise en évidence autour de 1065 nm, cette dernière est nettement plus prononcée pour l'échantillon YAP par rapport à celle observée pour l'échantillon SAY. Comme nous l'avons déjà montré, l'introduction de phosphore dans la matrice aluminosilicate entraîne une diminution du nombre d'ions  $\text{Yb}^{2+}$ . Par conséquent, nous pourrions nous attendre à mesurer un pic d'intensité d'émission plus important pour l'échantillon YAP que pour l'échantillon YAS. Cela pourrait en effet s'expliquer par une augmentation de la probabilité de transition non radiative, en relation avec l'énergie de phonon moyenne plus élevée des unités  $[\text{AlPO}_4]$  et de la liaison  $\text{P}=\text{O}$  par rapport à la liaison  $\text{Si}-\text{O}$  [101]. Mais apparemment, ce n'est absolument pas ce qui est observé ici, puisque l'intensité PL atteint à peu près le même niveau pour les deux échantillons.

En résumé, ces résultats mettent en évidence l'effet bénéfique de l'incorporation de phosphore dans la matrice aluminosilicate, limitant ainsi la formation d'ions  $\text{Yb}^{2+}$ . En conséquence, la matrice contenant du phosphore (YAP) présente une concentration plus faible d'ions  $\text{Yb}^{2+}$  dans le verre, laissant prédire une réduction significative du phénomène de photo-noircissement.

### III.4. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre constituent une base solide pour affirmer que la matrice alumino-phosphosilicate (YAP) est très efficace dans la prévention de la formation de clusters d'ytterbium et, par conséquent, pour empêcher le phénomène de photo-noircissement.

Tout d'abord, l'analyse spectroscopique Raman a fourni des informations sur les vibrations moléculaires et les liaisons chimiques présentes dans le verre. Cette analyse a permis de détecter la présence des unités  $\text{AlPO}_4$ , caractéristique de la matrice alumino-phosphosilicate. Ces unités favorisent l'incorporation homogène des ions ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) au sein de la matrice vitreuse.

Ensuite, l'analyse par spectroscopie RMN-MAS a démontré que les verres PAS et YAP sont principalement composés des sites  $\text{AlO}_4$ , avec une présence minoritaire de sites  $\text{AlO}_5$ . Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ont mis en évidence la présence de groupes phosphoryles  $\text{O}=\text{P}(\text{OP}/\text{Si})_3$  dans les verres étudiés, indiquant l'existence de tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  liés soit à des atomes de phosphore, soit à des atomes de silicium dans le réseau du verre. De plus, les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  et RMN  $^{31}\text{P}$  ont révélé que la moitié des ions Al et P introduits dans la silice sont à proximité des ions Ytterbium.

La technique de RMN à rotation à l'angle magique multi-quantique (MQMAS)  $^{27}\text{Al}$ , utilisant l'interaction scalaire  $^{27}\text{Al}/^{31}\text{P}$ , a confirmé la présence de liaisons Al-O-P dans les verres étudiés (PAS et YAP). Nous avons démontré que la majorité des ions aluminium sont associés aux ions phosphore, formant ainsi 85 % d'unités  $\text{AlPO}_4$  dans la matrice alumino-phosphosilicate (PAS). Néanmoins, l'introduction de l'ytterbium dans la matrice alumino-phosphosilicate, complexifie la quantification des différentes phases présente dans le verre en raison de son effet paramagnétique. Par conséquent, il est nécessaire de recourir à une autre méthode de caractérisation pour étudier l'environnement de l'ytterbium, telle que la résonance paramagnétique électronique (RPE) pulsée.

Parallèlement, les propriétés spectroscopiques des ions  $\text{Yb}^{2+}$  ont révélé un effet intéressant de l'introduction des ions  $\text{P}^{5+}$  dans la matrice aluminosilicate. La présence d'ions  $\text{P}^{5+}$  favorise l'oxydation des ions  $\text{Yb}^{2+}$  en ions  $\text{Yb}^{3+}$ . Cette réaction s'explique par la tendance des ions  $\text{P}^{5+}$  à adopter un état d'oxydation inférieur ( $\text{P}^{4+}$ ), ce qui les aide à s'associer aux ions  $\text{Si}^{4+}$  et à renforcer la stabilité du verre de silice. En conséquence, une réduction très significative de la concentration d'ions  $\text{Yb}^{2+}$  dans la matrice (YAP) a été observée par rapport à la matrice aluminosilicate (SAY). Nous pouvons affirmer que nous avons réussi à diminuer la concentration des ions  $\text{Yb}^{2+}$  dans le verre, qui constituent l'une des causes du phénomène de photo-noircissement.

Dans l'ensemble, cette étude nous a permis d'acquérir une compréhension approfondie de la structure vitreuse du système YAP, en explorant ses caractéristiques structurales, sa composition chimique et ses propriétés optiques. Nous avons démontré la formation des unités  $\text{AlPO}_4$  qui favorisent une dispersion efficace des ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans le verre, prévenant ainsi la formation des clusters. En plus, une réduction très significative du taux des ions  $\text{Yb}^{2+}$  grâce à l'introduction du phosphore a été prouvée. Ces résultats sont très intéressants et laissent présager une réduction notable du phénomène de photo-noircissement.

## Chapitre IV

---

Caractérisations optiques du cœur de préforme du système  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  élaboré par la méthode « Poudre en Suspension »

## Chapitre IV. Caractérisations optiques du cœur de préforme du système $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ élaboré par la méthode « Poudre en Suspension »

---

### IV.1. Introduction

Après avoir étudié les propriétés structurales de la préforme YAP élaborée par la méthode « Poudre en Suspension », le présent chapitre sera dédié à la fabrication et la caractérisation de la fibre étirée à partir de cette préforme. La première partie de ce chapitre présente l'étape de fabrication des fibres, ainsi que l'influence des conditions d'étirage sur l'indice de réfraction de la fibre finale. Ensuite, nous nous concentrerons sur les propriétés optiques de la fibre fabriquée. Nous présenterons les résultats de nos mesures et analyserons les caractéristiques clés telles que les pertes optiques de notre fibre, son absorption aux longueurs d'onde usuelles de pompage et la durée de vie de l'ion ytterbium. De plus, une autre partie de ce chapitre sera consacrée à la détermination des propriétés laser de cette fibre, en termes d'efficacité de conversion en longueur d'onde et de puissance extraite. Enfin, une évaluation qualitative du phénomène de photo-noircissement de notre fibre élaborée sera présentée. Les divers tests optiques, y compris le test de résistance au photo-noircissement de la fibre élaborée, ont été réalisés au sein d'ALPhANOV.

### IV.2. Fabrication de la fibre optique

Dans le but d'évaluer les propriétés optiques du cœur de la matrice alumino-phosphosilicate dopée ytterbium (YAP), deux fibres ont été fabriquées à partir de la préforme YAP élaborée par la méthode « Poudre en Suspension », une fibre à simple gaine « nommée Fib1 » afin de réaliser les mesures de pertes dans le cœur et une deuxième à double gaine « nommée Fib2 » destinée aux caractérisations en régime laser continu. Par souci de simplification, les deux fibres ont été fabriquées à partir d'une seule et même préforme et les différentes étapes du processus de fabrication ont été choisies afin d'obtenir, une propagation monomode dans le cœur de nos fibres. La première consiste à étirer la préforme, en utilisant la tour de fibrage du laboratoire XLIM. À cet effet, nous avons inséré la préforme YAP, de 10 mm de diamètre et 7,5 cm de longueur, dans un tube en silice (Heraeus F300) de 13/25 mm et l'avons étirée pour obtenir des cannes de fibres d'un diamètre externe de 2 mm avec un cœur de 400  $\mu\text{m}$  (voir la figure 58). Une fois les cannes obtenues, un échantillon d'environ 80 cm de long est ensuite soigneusement inséré dans un tube en silice de 2,1/2,7 mm, dont la fine paroi est constituée d'un grand nombre de minuscules capillaires qui formeront la future gaine d'air ou « air-cladding », c'est-à-dire une gaine microstructurée composée d'un ensemble de trous d'air augmentant l'ouverture numérique de la gaine interne et permettant le guidage des rayons de pompe. Après avoir positionné l'air-clad, l'ensemble est manchonné dans un tube en silice (Heraeus F300) de 3/6 mm, comme illustré dans la figure 59-(a). Cette étape de manchonnage par la canne de capillaires permettra de constituer la deuxième gaine alors que le tube externe apporte de la matière pour donner de la résistance mécanique à la fibre. Cette configuration permet un meilleur contrôle de la propagation de la lumière à l'intérieur de la fibre et une optimisation de l'efficacité de conversion optique.

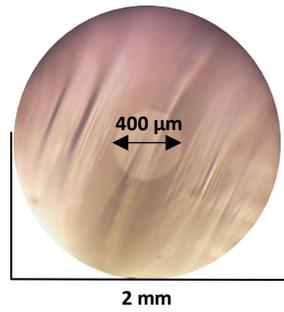


Figure 58 : Canne de 2 mm de diamètre étirée à partir de la préforme YAP qui était manchonnée dans un tube de silice F300 de 13/25 mm

L'assemblage final est, dans un premier temps, étiré sous vide, pour obtenir la première fibre à simple gaine, avec un diamètre de cœur de 25  $\mu\text{m}$  et un diamètre de gaine de 300  $\mu\text{m}$ . Pour la deuxième fibre à double gaine, le même assemblage est utilisé, mais une pression supplémentaire est appliquée pour « ouvrir » la structure de l'air-clad afin que les ponts de silice interstitiels deviennent plus fins que la demi-longueur d'onde de la radiation de pompe et ainsi assurer le confinement du rayonnement dans la gaine interne. Le diamètre du cœur de cette dernière fibre est de 25  $\mu\text{m}$  tandis que le diamètre de la gaine interne délimitée par l'air-clad est de 112  $\mu\text{m}$ , et le diamètre de la gaine externe est de 300  $\mu\text{m}$ .

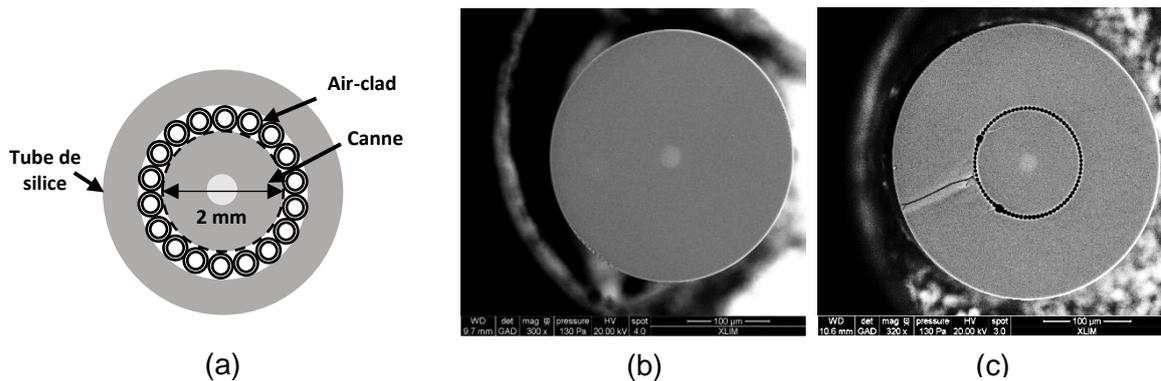


Figure 59 : Assemblage utilisé pour fabriquer la fibre (a). Image de microscope électronique à balayage de la fibre à simple gaine (b) et à double gaine (c)

La figure 59(b) et (c) présente les images MEB des fibres « Fib1 » et « Fib2 » respectivement. La première fibre, à simple gaine, sera utilisée pour mesurer le profil d'indice de réfraction du cœur ainsi que les pertes optiques liées au matériau. La seconde fibre permettra quant à elle de mesurer l'absorption à la longueur d'onde de pompe et offrira surtout la possibilité de réaliser un laser de haute puissance (gamme 50-100 W) en pompant la fibre dans la gaine avec une diode laser à semi-conducteur multimode. Il sera alors possible d'estimer l'efficacité laser, étroitement liée à la qualité du matériau de cœur YAP réalisé précédemment ainsi que de réaliser des mesures de photo-noircissement, problématique au cœur de ce travail de thèse.

### IV.3. Mesure de l'indice de réfraction

Des mesures des profils d'indice de réfraction ont été effectuées sur la préforme YAP (entourée de silice), puis sur la fibre à simple gaine nommée « Fib1 ». La préforme, dont le

profil d'indice est présenté dans la figure 60(a), a été fabriquée avec un rapport P/Al de 1,08, ce qui a donné une différence d'indice ( $\Delta n$ ) d'environ  $0,6 \times 10^{-3}$  ( $\pm 10^{-4}$ ) entre le cœur YAP et la gaine de silice. Comme expliqué précédemment dans la section bibliographique, une concentration équimolaire d'aluminium et de phosphore permet d'obtenir un indice de réfraction similaire à celui de la silice et donc un  $\Delta n$  proche de zéro. Cependant, l'ajout de l'ytterbium entraîne une augmentation de l'indice de réfraction, ce qui explique la valeur de  $\Delta n$  de  $0,6 \times 10^{-3}$  obtenue. En ce qui concerne la figure 60(b), le profil d'indice de la fibre « Fib1 » présente une valeur de  $\Delta n = 1,1 \times 10^{-3}$  ( $\pm 10^{-4}$ ), nettement supérieure à celle de la préforme. La variation de  $\Delta n$  entre la préforme et la fibre est assez inattendue, car inhabituelle. L'hypothèse est que ce phénomène est lié au fibrage, et nous avons donc décidé de vérifier cette hypothèse.

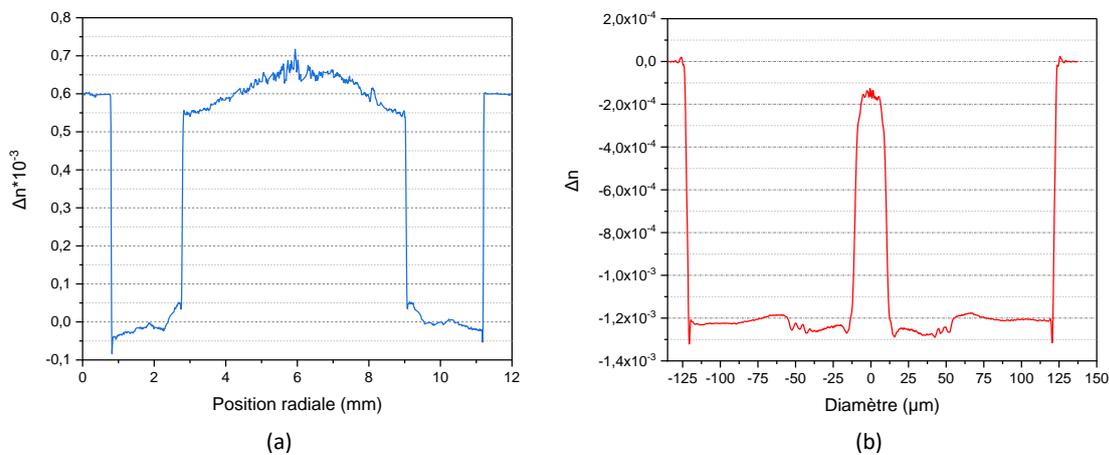


Figure 60 : Profils d'indice de réfraction de la préforme YAP (a) et de la fibre de 25 µm « Fib1 » (b)

À cette fin, nous avons réalisé une étude sur une série de fibres optiques pour examiner l'influence des paramètres de fibrage, et notamment la tension de fibrage, sur le profil d'indice de réfraction de la fibre finale. La figure 61 montre les profils d'indice de réfraction des différentes fibres optiques étirées avec une tension de fibrage croissante (de 8 g à 220 g). On peut clairement observer que l'augmentation de la tension de fibrage entraîne une augmentation de l'indice de réfraction du cœur. Ce phénomène est largement reconnu [149], [150] et fréquemment exploité par les fabricants de fibres optiques étirées à partir de préformes standards afin d'ajuster les profils d'indice.

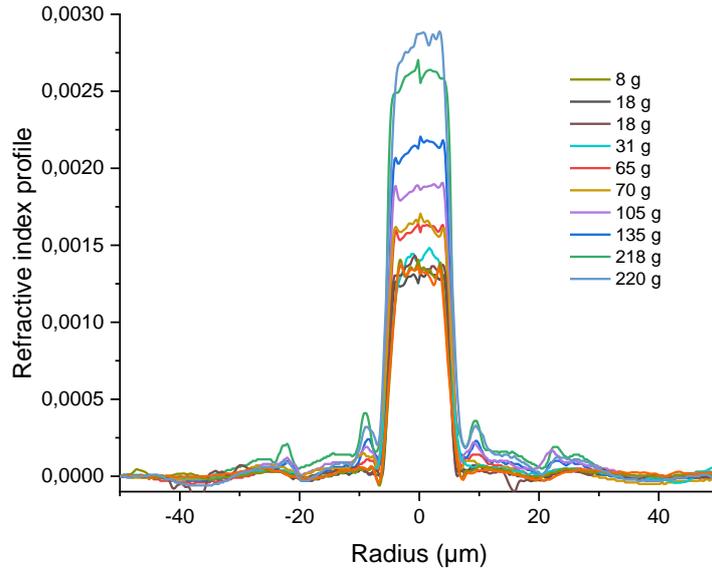


Figure 61 : Profils d'indice de réfraction des différents échantillons avec l'augmentation de la tension d'étirage

Pour mieux comprendre cette relation entre la tension de fibrage et l'indice de réfraction, il est essentiel de prendre en considération l'impact des contraintes mécaniques qui peuvent être induites lors de la fabrication et de la manipulation des fibres optiques. Ces contraintes peuvent être de deux types : la compression (valeurs négatives de stress), qui a tendance à augmenter l'indice de réfraction, et la traction (valeurs positives de stress), qui a tendance à le diminuer [151].

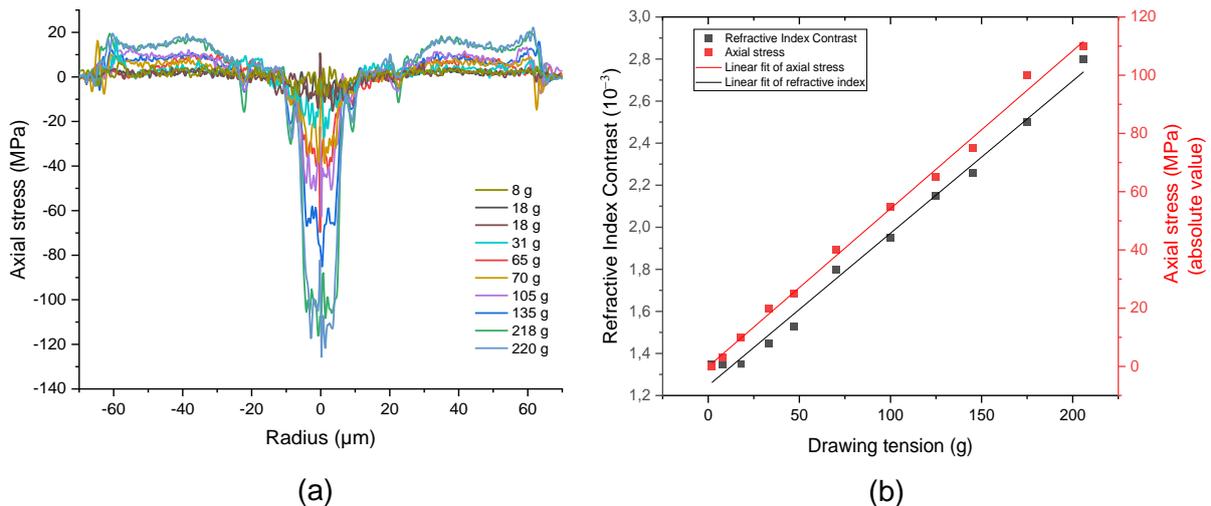


Figure 62 : (a) Profils de contrainte axiale des fibres étirées avec différentes tensions. (b) Évolution de l'indice de réfraction du cœur (en noir) et de la contrainte (en rouge) induite dans le cœur de la fibre en fonction de la tension du fibrage.

Dans la figure 62(a), nous présentons les profils de contrainte axiale collectés, en utilisant un interféromètre à fibres (IFA-100 : Interfiber Analysis), à partir des mêmes fibres qui ont été étirées avec différentes tensions de fibrage. Les mesures de contraintes des échantillons de fibres étirées montrent que la contrainte mécanique figée dépend clairement de la tension d'étirage. Nous constatons une augmentation de la contrainte de compression dans le cœur de la fibre par rapport à la gaine pour une tension d'étirage croissante. Dans le diagramme de la figure 62(b), une bonne corrélation linéaire entre la tension d'étirage et la différence des contraintes axiales est visible entre le cœur et la gaine. L'augmentation de la contrainte due à l'augmentation de la tension d'étirage peut expliquer en considérant que la tension d'étirage est « absorbée » par la partie de la structure du verre qui se solidifie en premier. Dans notre cas, il s'agit de la gaine de silice fondue (F300) des fibres. L'absorption de la tension d'étirage engendre une contrainte de compression dans la région du cœur, exerçant ainsi une pression vers l'extérieur sur la gaine.

En résumé, notre étude a clairement démontré que le processus de fibrage induit une modification de la différence d'indice de réfraction entre le cœur YAP et la gaine en silice pure, en raison des contraintes mécaniques qui se forment lors de cette étape. À partir de ces résultats, la différence constatée entre la préforme et la fibre étirée est directement attribuée aux contraintes résiduelles résultant du processus de fibrage. Il est donc impératif de mettre en place un contrôle rigoureux de cette étape de fibrage afin de minimiser ces contraintes et, par conséquent, de réduire au maximum leurs effets néfastes sur les performances optiques de la fibre.

#### **IV.4. Évaluation des pertes optiques**

La section suivante se concentre principalement sur les mesures des pertes optiques, également appelées atténuation de la fibre optique. Les pertes optiques regroupent tous les phénomènes qui entraînent une diminution de l'intensité du signal lumineux lorsqu'il se propage à travers la fibre. La minimisation de l'atténuation est essentielle lors de la fabrication de fibres laser à haute puissance pour assurer une efficacité de conversion laser maximale et maintenir une puissance de sortie élevée. L'absorption et la diffusion de la lumière sont les principales causes d'atténuation dans les fibres optiques. Ces deux phénomènes peuvent être visualisés dans les spectres d'atténuation. Ils incluent à la fois des pertes inhérentes au matériau constituant la fibre et des bandes d'absorption parasites, associés à la présence d'impuretés telles que l'OH ou des métaux tels que le fer.

Des pertes optiques élevées non seulement réduisent l'efficacité de conversion laser, mais la présence de bandes d'absorption parasites génère une charge thermique supplémentaire lors de l'utilisation en cavité laser ou en amplificateur, ce qui pourrait éventuellement endommager la fibre. Il est donc essentiel de comprendre et de mesurer avec précision ces pertes optiques afin de garantir des performances optimales des fibres laser et de minimiser les problèmes potentiels liés à la charge thermique et aux impuretés.

##### **IV.4.1. Mesure des pertes optiques par méthode « cut-back »**

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats des mesures d'atténuation obtenues sur la fibre à simple gaine « Fib1 » qui présente une différence d'indice de réfraction cœur-gaine de  $1.1 \times 10^{-3}$ . Pour mesurer les pertes optiques, nous avons employé la méthode dite de « Cut-

back », qui consiste à mesurer la puissance optique en dBm avant et après le retrait d'une longueur donnée de fibre. Le calcul de la différence de puissance entre les deux mesures permet ensuite de déterminer les pertes en dB sur la longueur de tronçon retiré et d'en déduire les pertes en dB/m. Le schéma expérimental utilisé lors de cette mesure est présenté dans la figure 63.

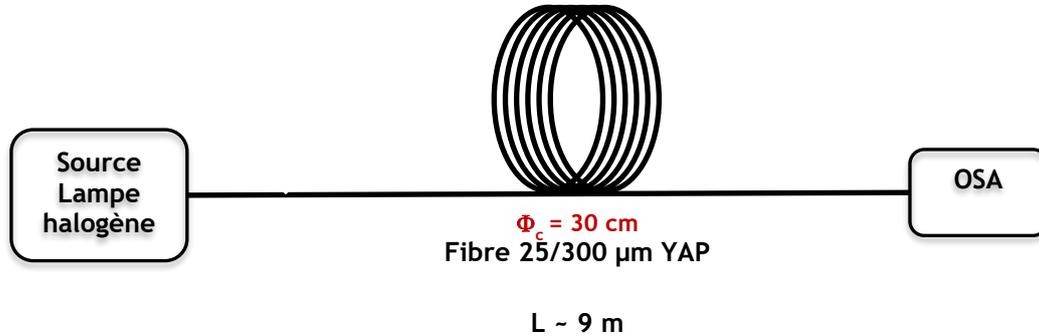


Figure 63 : Montage expérimental de la mesure d'atténuation sur la fibre « Fib1 »

Une source de lumière blanche (lampe halogène) et un analyseur de spectre optique ont été utilisés pour effectuer cette mesure dans une bande de longueurs d'onde comprises entre 600 et 1700 nm. La lumière a été injectée dans la fibre d'une longueur initiale de 9 m, et le résultat obtenu après la mesure est représenté dans la figure 64. Les pertes mesurées sur la fibre sont les suivantes :

- Atténuation à 1310 nm : 0,14 dB/m
- Atténuation à 1550 nm : 0,1 dB/m
- Pic hydroxyle à 1380 nm : 0,2 dB/m (0,06 dB/m par rapport à la ligne de base), ce qui correspond à une teneur de 1 ppm [152].

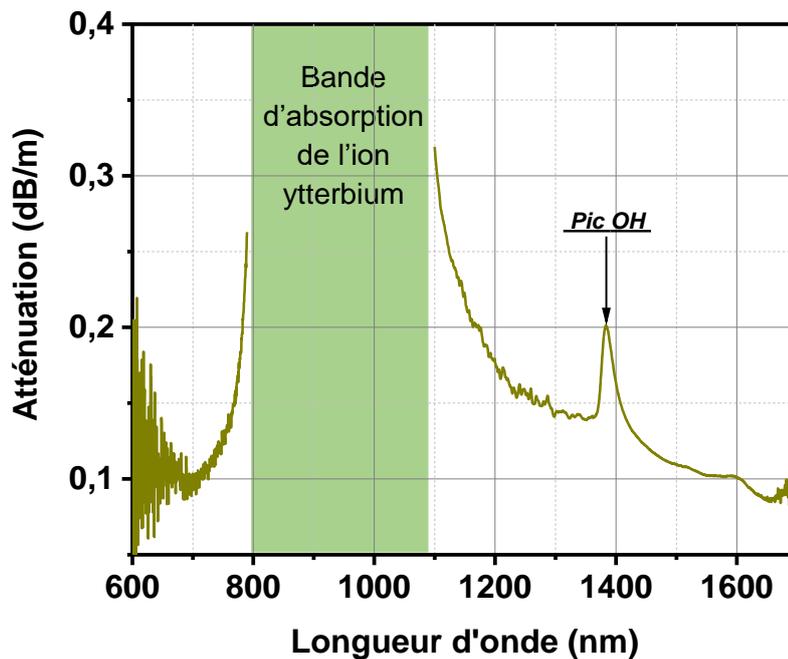


Figure 64 : Spectre d'atténuation du cœur de la fibre « Fib1 » fabriquée par la méthode « Poudre en Suspension »

Les pertes mesurées aux longueurs d'onde de 1310 nm et 1550 nm sont relativement faibles et comparables à celles observées habituellement sur les fibres optiques produites par la méthode REPUSIL® [115]. Cependant, elles sont légèrement plus élevées que celles des fibres fabriquées par la méthode MCVD [153]. En examinant le pic d'absorption à 1380 nm de la figure 64, une concentration des groupements hydroxyles d'environ 1 ppm est estimée. Malgré cette faible concentration, la fibre « Fib1 » présente une teneur en groupements hydroxyles supérieure à celle des fibres fabriquées à partir de préformes élaborées selon la méthode MCVD. Dans ces fibres, la concentration de groupements hydroxyles est réduite de deux ordres de grandeur, atteignant seulement  $\approx 100$  ppb [153], grâce à l'utilisation de précurseurs gazeux d'une pureté extrêmement élevée. **Cependant, cette bande d'absorption liée aux hydroxyles n'affecte pas l'utilisation de cette fibre en cavité laser, car elle est située à une longueur d'onde éloignée de la plage d'émission de l'ion terre rare Ytterbium (1030-1070 nm).** De plus, aucune bande d'absorption n'est observée à d'autres longueurs d'onde, entre 600 et 1700 nm, à part celle due aux hydroxyles à 1380 nm. Cela suggère l'absence d'impuretés sous forme d'éléments métalliques dans le cœur de notre fibre, car les bandes d'absorption correspondantes seraient significatives [154] dans cette plage de longueurs d'onde, comme cela a été rapporté dans la littérature.

Les résultats de cette étude mettent en avant la faisabilité de la fabrication des fibres optiques à large aire modale (LMA) par la méthode « Poudre en Suspension ». **Les faibles pertes mesurées indiquent que cette méthode de fabrication permet d'obtenir des fibres optiques de qualité, promettant des performances optiques optimales.** Pour compléter ces mesures de pertes de fond, une mesure d'absorption petit-signal sera réalisée pour obtenir le spectre d'absorption du cœur de notre fibre.

## IV.5. Mesure d'absorption petit-signal

La mesure d'absorption à l'état fondamental, sans excitation significative des ions ytterbium, est une partie essentielle pour caractériser les fibres et faire du dimensionnement laser. La technique couramment employée pour mesurer l'absorption, est la même que celle utilisée pour la mesure des pertes optiques (voir la figure 63), c'est la méthode du cut-back à ceci près que la lampe halogène est cette fois-ci injectée dans la gaine plutôt que dans le cœur de la fibre. Nous avons alors utilisé la fibre double gaine « Fib2 » pour réaliser cette mesure. En effet, c'est en réalité l'absorption dans la gaine qui est mesurée, l'absorption dans le cœur étant trop importante aux longueurs d'onde de pompage de l'ion Ytterbium pour avoir assez de signal en sortie de la fibre et donc réaliser une mesure fiable. En tenant compte des aires de cœur et de gaine, l'absorption dans le cœur est ensuite déterminée à partir de l'absorption dans la gaine par un simple produit en croix. Une étude de l'évolution des spectres d'absorption gaine de la fibre a été effectuée, et est reportée en figure 65. À cet effet, nous avons employé la méthode du cut-back. Cette méthode consiste à injecter un faisceau lumineux à large spectre dans la gaine interne (délimitée par l'air-clad) de la fibre. Des spectres ont été relevés, à couplage fixe, pour une longueur initiale de fibre de 5 m, puis, par retrait successif d'une longueur de fibre de 1 m (à l'exception de la courbe noire qui correspond au retrait d'un tronçon de 80 cm de long). Le spectre d'absorption gaine dans l'échantillon de fibre sous étude est alors obtenu en comparant la puissance transmise dans le tronçon le plus long à la puissance transmise dans le tronçon de plus courte longueur. Par exemple, en partant d'une longueur de fibre de 5 m et en retirant 1 m de fibre, nous aurons accès à l'absorption gaine dans le dernier mètre de fibre.

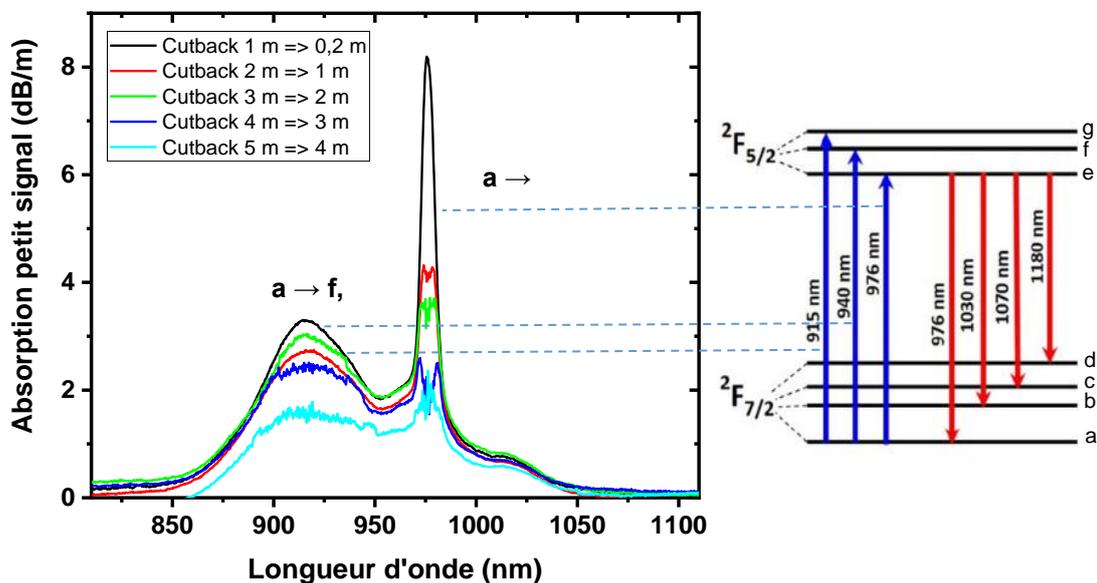


Figure 65 : Spectres d'absorption de la fibre double gaine « Fib2 » en fonction de la longueur.

Les bandes d'absorption correspondent à des longueurs d'onde caractéristiques de l'ion ytterbium, en particulier à 976 nm pour la bande la plus fine et la plus intense, correspondant à la transition  ${}^2F_{7/2}-a \rightarrow {}^2F_{5/2}-e$ , comme illustré dans la figure 65. De plus, on observe une autre bande autour de 915 nm moins intense, mais plus large qui correspond aux transitions  ${}^2F_{7/2}-a \rightarrow {}^2F_{5/2}-(f, g)$ . On observe que pour les tronçons de fibre les plus longs, le pic d'absorption à

976 est fortement déformé. Cette distorsion n'est pas une erreur de mesure, mais plutôt un effet réel qui fausse l'absorption mesurée dans les fibres plus longues en raison de la fluorescence des ions ytterbium. En fait, malgré le très faible couplage de la lumière dans la fibre (source blanche de très faible brillance), une petite fraction de la lumière issue de la source blanche parvient à être guidée dans le cœur et dans la gaine de la fibre et certains ions ytterbium sont alors excités, générant ainsi une faible quantité de fluorescence. Cet effet est notamment observable à 976 nm, car, à cette longueur d'onde, les courbes de sections efficaces de l'ion ytterbium présentent à la fois un pic d'absorption et d'émission (voir figure 2 – Chapitre I) Ce phénomène a été observé par d'autres chercheurs sur des fibres optiques dopées terres rares [155], [156]. D'après ces résultats, la valeur d'absorption la plus proche de la réalité est obtenue lorsque la longueur de la fibre est très courte (courbe noire). À la longueur d'onde de 976 nm, l'absorption gaine de la fibre est de 8 dB/m. Cette valeur est inférieure à celle de l'absorption de l'ion ytterbium attendue dans une matrice aluminosilicate pour la même quantité de dopage en ions Ytterbium (0,1 mol%). En fait, l'ajout de phosphore réduit la section efficace d'absorption de l'ion ytterbium. Afin d'obtenir une valeur d'absorption similaire à celle de la matrice aluminosilicate, il sera nécessaire d'augmenter la concentration d'ytterbium dans la matrice YAP.

#### IV.6. Mesure du temps de vie

Dans le but d'approfondir notre compréhension des propriétés spectroscopiques de cette fibre, nous avons procédé à la mesure de la durée de vie de fluorescence des ions ytterbium à l'état excité. La durée de vie de fluorescence est définie comme la durée moyenne pendant laquelle un ion demeure dans un état excité avant de revenir à son état fondamental. Dans un milieu amplificateur laser, l'amplification est directement associée à la population d'ions dans un état excité, à partir duquel l'émission stimulée peut se produire. Même en l'absence d'émission stimulée, la durée de vie de cette population à l'état excité est finie en raison de l'émission spontanée et potentiellement d'autres processus d'extinction. Généralement, la population à l'état excité décroît de manière exponentielle avec un certain temps de décroissance (la durée de vie de l'état excité), en supposant l'absence de pompage et d'émission stimulée. Plus précisément, le temps de décroissance est le temps au bout duquel cette population a diminué d'environ 37 % de sa valeur initiale. L'émission spontanée conduit à la fluorescence, dont la durée de vie (durée de vie de fluorescence) est bien sûr identique à la durée de vie de l'état excité. Une longue durée de vie de l'état excité signifie que la molécule reste excitée plus longtemps avant de retourner à son état fondamental, ce qui est souhaitable pour les lasers à commutation Q pompés en continu, car elle permet de stocker de grandes quantités d'énergie.

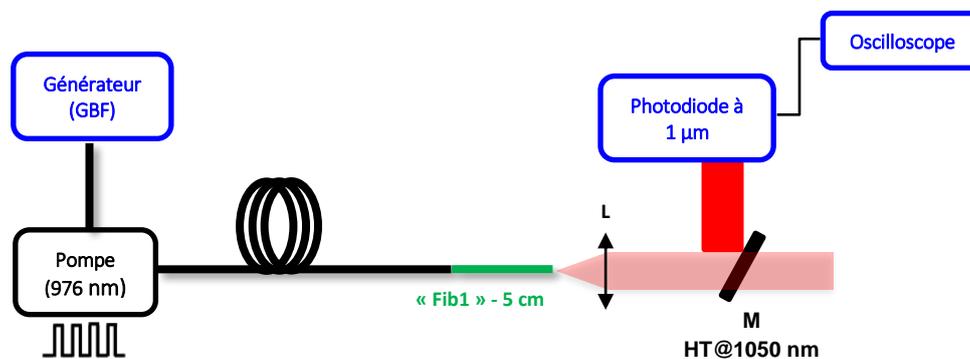


Figure 66 : Représentation schématique du montage expérimental de mesure du temps de vie

Un banc expérimental a été mis en place spécifiquement pour mesurer le temps de décroissance de la fluorescence (ou durée de vie) des ions ytterbium. Le dispositif expérimental mis en place, tel qu'illustré dans la figure 66, implique l'utilisation d'une diode laser fibrée monomode émettant à une longueur d'onde de 976 nm, et délivrant une puissance moyenne maximale de 250 mW. La fréquence et la durée du signal émis par cette diode sont contrôlées en modulant la tension en entrée de la diode grâce à un générateur à basse fréquence (GBF). Par la suite, la sortie fibrée de la diode de pompe est alignée et mise en contact avec le cœur d'un échantillon de fibre « Fib1 » d'une longueur de 5 cm. Cette longueur réduite a été choisie dans le but d'éviter toute émission laser parasite qui pourrait compromettre la précision de la mesure. En effet, la mesure de durée de vie est réalisée en privilégiant les photons émis de manière spontanée, car l'émission stimulée provoque une désexcitation rapide du niveau  ${}^2F_{5/2}$  vers l'état fondamental faussant alors le résultat de la mesure. Ensuite, l'émission spontanée autour de 1  $\mu\text{m}$  est collectée par une photodiode. Le signal optique capté par la photodiode est ensuite converti en un signal électrique observé sur un oscilloscope.

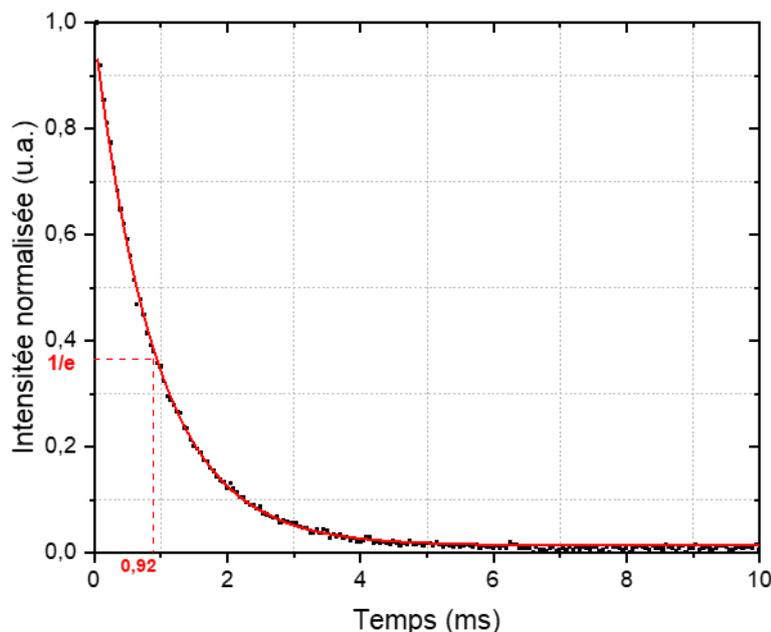


Figure 67 : Durée de vie des ions ytterbium sur le niveau  ${}^2F_{5/2}$

L'intensité détectée par l'oscilloscope a été normalisée et tracée dans la figure 67. Lorsque la puissance de la pompe est interrompue, l'intensité détectée décroît de manière exponentielle. Théoriquement, le temps nécessaire pour que l'intensité diminue de  $1/e$  correspond à la durée de vie de l'ion ytterbium du niveau  ${}^2F_{5/2}$ . Dans notre cas, cette valeur s'élève à 920  $\mu\text{s}$ . Ce résultat est en accord avec les données de la littérature obtenues grâce à d'autres méthodes de fabrication [157]. Wenbin Xu et son équipe ont obtenu une durée de vie de 890  $\mu\text{s}$  pour un échantillon de verre dopé ytterbium avec un rapport P/Al égal à 1 [157]. La valeur que nous avons obtenu dépasse la durée de vie des ions ytterbium dans une matrice aluminosilicate (830  $\mu\text{s}$ ) [158]. Par conséquent, la durée de vie de fluorescence des ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans la matrice alumino-phosphosilicate est plus longue que dans la matrice aluminosilicate, ce qui permet

d'accumuler davantage d'énergie dans ces états excités. Cette énergie stockée peut ensuite être libérée de manière contrôlée, ce qui est essentiel dans de nombreuses applications, notamment pour obtenir des impulsions laser de haute énergie, l'amplification de signaux optiques, ou la génération de sources de lumière cohérente.

#### IV.7. Les modes propagés dans la fibre

Lorsque la lumière se propage dans une fibre optique, des décalages de phase se produisent à chaque interface réfléchissante donnant lieu à des interférences. La fibre optique offre un nombre limité de chemins possibles, appelés modes, qui produisent des décalages de phase menant à des interférences constructives. Ces modes peuvent être guidés à l'intérieur ou autour du cœur de la fibre, tandis qu'une partie de l'intensité peut également se propager dans la gaine externe de la fibre. Le nombre moyen de modes supportés par le cœur d'une fibre optique à saut d'indice peut être estimé à partir de la fréquence normalisée  $V$  [159]. Cette fréquence normalisée  $V$  est déterminée par l'équation :

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{n_c^2 - n_g^2} ,$$

Où le paramètre  $a$  représente le rayon du cœur,  $n_c$  et  $n_g$  sont, respectivement, l'indice de réfraction du cœur et de la gaine et  $\lambda$  la longueur d'onde. Lorsque la valeur de  $V$  est élevée, la fibre est considérée comme multimode. En revanche, lorsque  $V < 2,405$ , la fibre ne peut guider qu'un seul mode, elle est alors dite monomode. Cela nous permet de définir une longueur d'onde de coupure  $\lambda_c$ , qui caractérise la propagation monomode de la lumière lorsque  $\lambda > \lambda_c$ , tandis que la fibre est considérée comme multimode lorsque  $\lambda < \lambda_c$  [160]. Ainsi, la fréquence normalisée  $V$  et la longueur d'onde de coupure  $\lambda_c$  jouent un rôle essentiel dans la détermination du contenu modal dans une fibre optique.

Dans notre cas d'étude, la fréquence normalisée des deux fibres étirées est de  $V = 4,28$  à  $1100$  nm, dépassant ainsi la valeur critique de  $2,405$ . Par conséquent, la fibre est considérée comme multimode et est capable de supporter l'existence de plusieurs modes de propagation. Quatre modes ont été déterminés ( $LP_{01}$ ,  $LP_{11}$ ,  $LP_{02}$  et  $LP_{21}$ ) en utilisant un solveur de modes guidés dans la fibre. Il est connu qu'imposer une courbure à la fibre optique de manière contrôlée, permet potentiellement de supprimer les modes d'ordre élevé indésirables et de favoriser la propagation exclusive du mode fondamental, rendant ainsi la fibre optique monomode [161], [162]. En s'appuyant sur ce principe, une étude des modes propagés en fonction du diamètre de courbure a été effectuée sur la fibre à double gaine « Fib2 ». L'objectif est de déterminer si une courbure spécifique permettrait de rendre la fibre monomode, c'est-à-dire que seul le mode fondamental se propagerait dans le cœur de la fibre.

Cette étude est réalisée à deux longueurs d'onde spécifiques : l'une proche de la longueur d'onde laser ( $1100$  nm) et l'autre plus courte ( $820$  nm) afin d'avoir une idée des modes qui pourraient se propager dans le cœur de la fibre entre  $820$  nm et  $1100$  nm. Précisons que cette étude est effectuée sans pompage optique et donc sans gain optique dans la bande spectrale  $1020$ - $1100$  nm. Le schéma expérimental utilisé pour cette étude est présenté dans la figure 68. Il illustre le processus de couplage de la radiation émise par un supercontinuum dans le cœur de la fibre « Fib2 » d'environ  $6$  m de longueur. Afin d'assurer un ajustement optimal de la taille du faisceau par rapport au cœur de la fibre, une paire de lentilles ( $L_1$  et  $L_2$ ) a été utilisée. De plus, pour faciliter l'injection colinéaire du signal dans le cœur de la fibre, deux miroirs

métalliques ( $M_1/M_2$ ) ont été employés. À la sortie de la fibre, le faisceau a été collimaté en utilisant une lentille ( $L_3$ ), ce qui a permis une imagerie en champ proche sur une caméra CCD. Enfin, afin de concentrer notre étude sur les longueurs d'onde d'intérêt, un filtre passe-bande à 1100 nm et à 820 nm a été inséré.

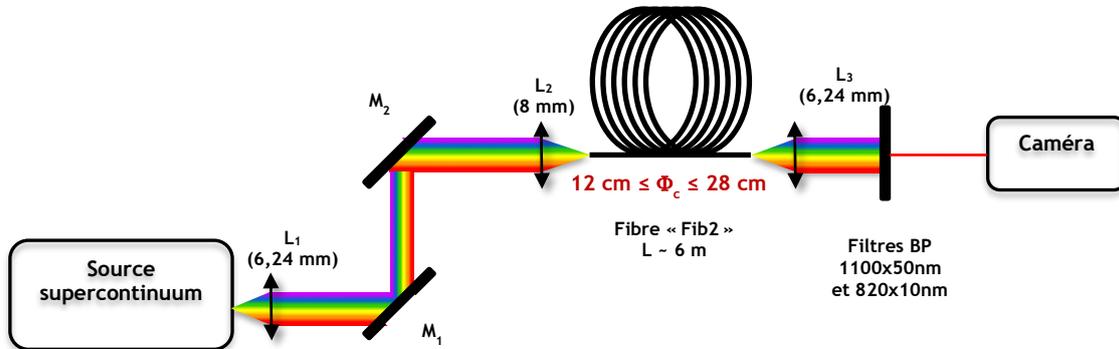


Figure 68 : Représentation schématique du montage expérimental de caractérisation des modes propagés dans la fibre « Fib2 »

La figure 69 ci-dessus illustre la distribution d'intensité du faisceau en sortie de la fibre pour différents rayons de courbure (14 cm, 7,5 cm et 6 cm). Pour les rayons de courbure de 14 cm et 7,5 cm, une transmission multimode a été observée en désalignant légèrement le faisceau, avec la présence du mode supérieur  $LP_{11}$  à la fois à 1100 nm et à 820 nm. En revanche, pour un rayon de courbure de 6 cm, le faisceau transmis est quasi-monomode à 1100 nm, mais demeure multimode à 820 nm. Ces résultats indiquent que les différents rayons de courbure de la fibre testés permettent de supprimer les modes d'ordre supérieur  $LP_{02}$  et  $LP_{21}$ . Toutefois, même avec un faible rayon de courbure de 6 cm, le mode  $LP_{11}$  demeure présent aux deux longueurs d'onde.

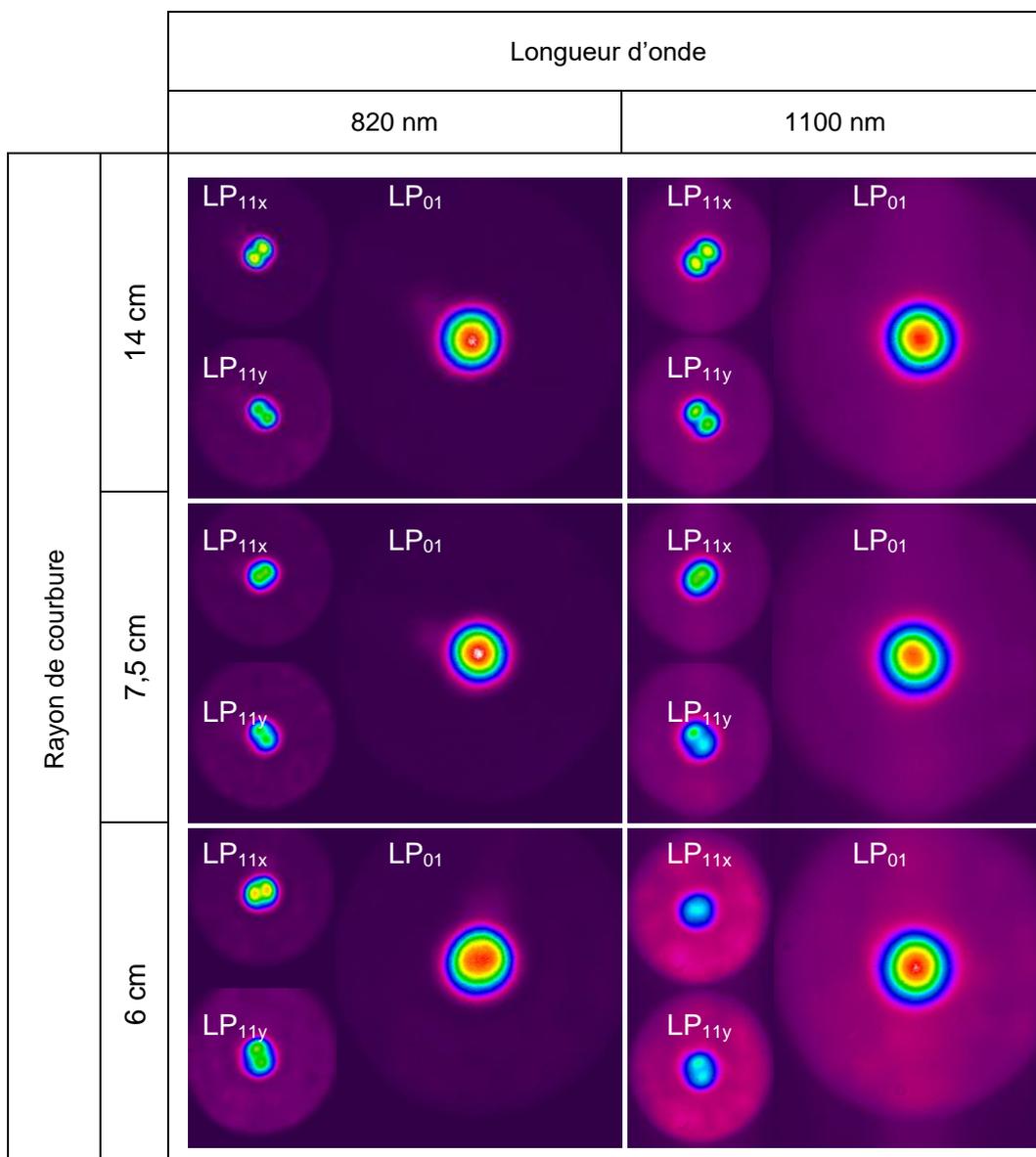


Figure 69 : Distribution d'intensité mesurée en champ proche à la sortie de la fibre « Fib2 » en fonction du diamètre de courbure de la fibre à 820 nm et à 1100 nm.

Afin de garantir une transmission monomode du signal pour cette taille de cœur de 25  $\mu\text{m}$ , il est essentiel de réajuster la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine de la fibre ou de modifier l'architecture de la fibre elle-même. Malheureusement, en raison de contraintes de temps, nous n'avons pas pu effectuer cette optimisation. De plus, dans le cadre de cette thèse, notre objectif principal se porte plutôt sur la validation du processus d'élaboration de la matrice alumino-phosphosilicate en utilisant la méthode de la « poudre en suspension », ainsi que sur l'évaluation des propriétés optiques et laser de cette matrice. Cette

approche vise à déterminer la viabilité de la méthode de fabrication choisie pour la production de fibres optiques présentant de bonnes performances, une efficacité laser satisfaisante et un photo-noircissement réduit. Dans cette perspective, nous nous concentrerons également sur l'évaluation de l'efficacité de conversion de la fibre « Fib2 » dans la section suivante.

#### IV.8. Efficacité de conversion du cœur de la fibre YAP élaboré par la méthode « Poudre en Suspension »

##### IV.8.1. Amplification de signal

L'amplification optique par la présence d'un ion terre rare dans la matrice vitreuse repose sur le principe de l'émission stimulée. Lorsque les ions de terres rares sont exposés à une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$  spécifique, un électron de ces ions est excité depuis un niveau d'énergie inférieur ( $E_1$ ) vers un niveau d'énergie supérieur ( $E_2$ ). L'électron peut alors se désexciter de deux façons possibles : par émission spontanée ou stimulée, comme illustré dans la figure 70. Soit l'électron se désexcite spontanément et retourne vers l'état  $E_1$  en libérant de l'énergie sous forme de photons, car les niveaux d'énergie supérieurs ( $E_2$ ) sont généralement moins stables que les niveaux d'énergie inférieurs, les niveaux  $E_2$  sont dits métastables. L'émission spontanée est directement reliée à la durée de vie de l'ion de terre rare et donne lieu au phénomène de fluorescence.

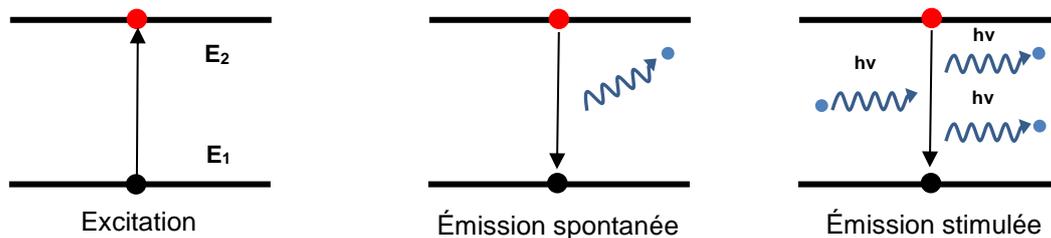


Figure 70 : Schémas de l'émission spontanée et de l'émission stimulée

Le processus d'émission stimulée [163] se produit lorsqu'un photon incident entraîne la désexcitation d'un électron du niveau métastable sous la forme d'un photon qui présente exactement la même phase, la même fréquence, la même polarisation et la même direction que le photon incident. En revanche, lors de l'émission spontanée, le photon est émis de manière indépendante par rapport au champ électromagnétique incident. D'un point de vue macroscopique, et dans le cas de transition dite à trois niveaux d'énergie, il est essentiel d'avoir une population d'ions excités supérieure à celle de l'état fondamental (c'est l'inversion de population). En effet, afin que l'amplification optique se produise, il est impératif que l'émission stimulée prédomine sur l'absorption, c'est-à-dire qu'un gain optique peut être obtenu.

## IV.8.2. Présentation de la mesure

Dans cette partie, nous allons évaluer l'efficacité de conversion de notre fibre. Ce paramètre désigne la capacité à convertir efficacement la puissance de pompe absorbée en puissance de signal émis à une longueur d'onde signal, autour de 1060 nm dans notre cas grâce à la luminescence des ions  $\text{Yb}^{3+}$ . L'évaluation de ce paramètre est très importante, car un faible rendement indique que la majeure partie de la puissance de pompe n'est pas utilisée pour la conversion, ce qui entraîne une forte augmentation de la chaleur déposée dans le matériau et conduit à sa dégradation. En d'autres termes, une faible efficacité de conversion signifie que l'énergie des rayons de pompe est dissipée plutôt que d'être efficacement transformée en puissance laser utile. Dans le but de caractériser la fibre double gaine « Fib2 » en cavité laser et démontrer ses performances, le schéma expérimental laser présenté dans la figure 72 a été adopté.

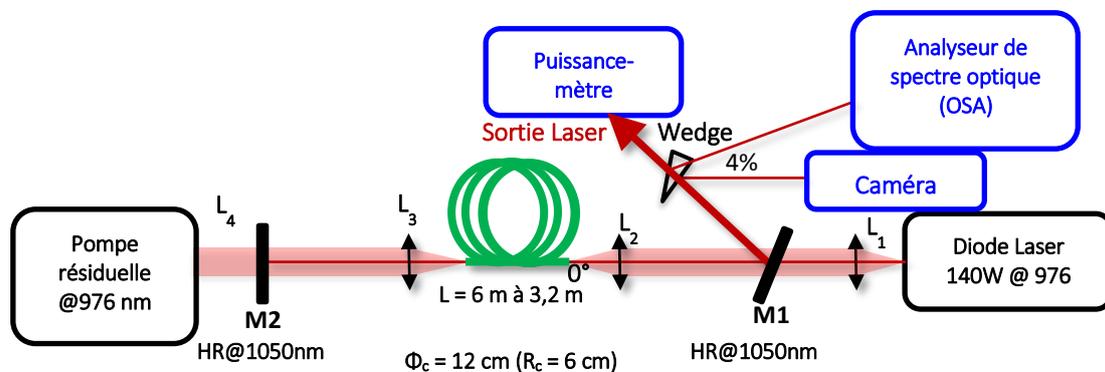


Figure 72 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour caractériser la fibre Fib2. M1 et M2 sont deux miroirs dichroïques complètement réfléchissants à 1060  $\mu\text{m}$  et complètement transparents à 976 nm.

La fibre « Fib2 » a été utilisée comme milieu amplificateur, dans une cavité laser simple (figure 72). Trois longueurs de fibre de 5,7 m, 4 m et 3,2 m ont été testées dans la même configuration. L'une des faces de la fibre a été préparée avec un angle droit ( $0^\circ$ ) afin de jouer le rôle du coupleur de sortie, tandis que l'autre extrémité de fibre a été clivée en angle pour éviter tout effet laser parasite. La fibre « Fib2 » était pompée par une diode laser fibrée délivrant jusqu'à 140 W à 976 nm. Le faisceau de pompe à 976 nm est couplé dans la gaine de la fibre « Fib2 » via un télescope composé d'une lentille de collimation L1 et d'une lentille de focalisation L2. Le résonateur est formé d'un côté par la face de la fibre clivée à angle droit (réflexion de Fresnel de 4 %) et par un miroir dichroïque M2 de haute réflectivité pour la longueur d'onde de l'émission laser et de haute transmission pour la longueur d'onde de pompe. Le miroir dichroïque M1 est un miroir incliné à  $45^\circ$  avec les mêmes propriétés que le miroir M2 et est utilisé pour extraire la puissance laser signal émis contra-propagativement vis-à-vis de la pompe. Un prisme en verre en forme de coin (wedge) est inséré sur le trajet du faisceau laser émis afin de collecter une faible fraction de la puissance totale pour la rediriger vers des outils de caractérisation telle qu'une caméra CCD pour observer la distribution d'intensité du faisceau et un analyseur de spectre optique. La puissance de sortie du laser est mesurée à l'aide d'un Wattmètre basé sur un capteur de type thermopile.

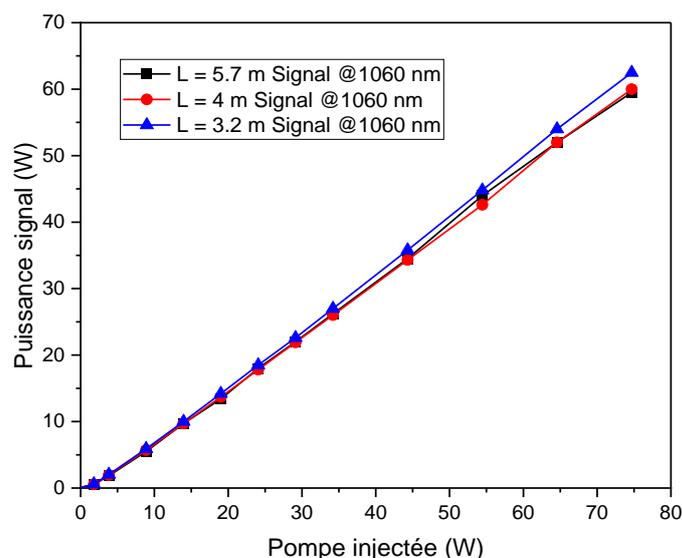


Figure 73 : Évolution de la puissance émise en fonction de la puissance de pompe injectée pour différentes longueurs de fibre « Fib2 »

La figure 73 montre la puissance de sortie du laser en fonction de la puissance de pompe injectée, pour trois longueurs de fibre différentes : 5,7 m, 4 m et 3,2 m. Pour un tronçon de 3 m de fibre, le seuil du laser est de 1,8 W de pompe injectée. Lorsque la puissance de pompe injectée atteint 75 W, la puissance de sortie est de 62,5 W avec une efficacité optique-optique de 76 %. La pente d'efficacité atteint 85 % en considérant la puissance de pompe absorbée, c'est-à-dire la puissance de pompe injectée dans la gaine de la fibre moins la puissance de pompe résiduelle. Cependant, pour les tronçons de fibre plus longs, une légère diminution de l'efficacité du laser est observée, ce qui n'est pas surprenant si on tient compte des pertes de fonds de la fibre. Le tableau 9 récapitule les valeurs de l'efficacité de pente avant et après correction pour différentes longueurs de fibre.

Tableau 9 : Valeurs de l'efficacité du matériau pour différentes longueurs de la fibre, ainsi que les valeurs correspondantes de l'efficacité laser.

Longueur de la fibre (m)	Efficacité optique à optique $\frac{P_{Signal}}{P_{pompe\ totale}}$	Efficacité laser $\frac{P_{Signal\ corrigée}}{P_{pompe\ absorbée}}$
6	73%	80%
4	73,5%	82%
3,2	76%	85%

Nous avons pris la décision d'arrêter les mesures à 3,2 mètres de fibre, car à cette longueur, la puissance de pompe injectée est presque totalement absorbée. Pour une puissance de

pompe injectée maximale de 75 W, une puissance de pompe résiduelle de 0,8 W a été mesurée (voir la figure 74).

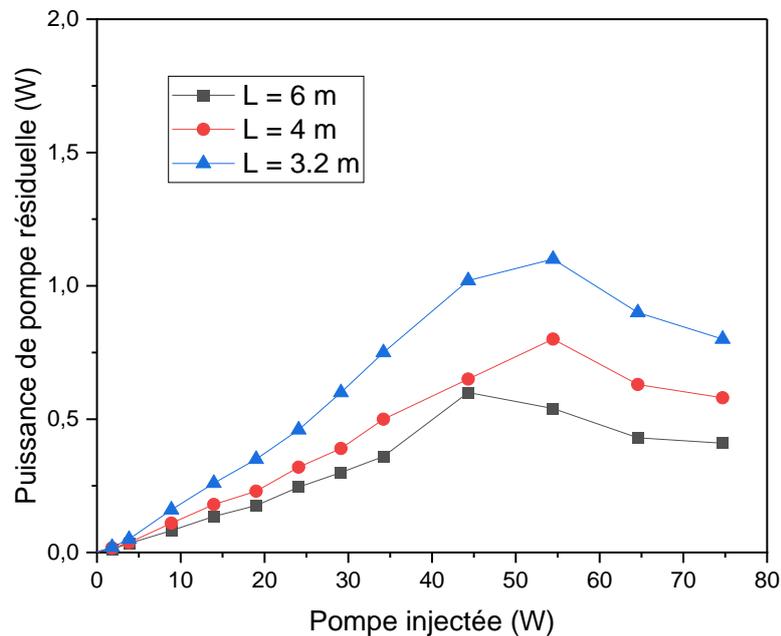


Figure 74 : Évolution de la puissance de pompe résiduelle, pour les différents tronçons étudiés, en fonction de la puissance de pompe injectée.

L'efficacité de conversion de la fibre « Fib2 » (85 %) dépasse les valeurs rapportées dans la littérature (81,2 %) pour des fibres de même diamètre de cœur (25  $\mu\text{m}$ ) et de composition similaire fabriquées par la méthode MCVD couplée à un dopage en solution [91]. Cette valeur de l'efficacité laser est une indication claire de la qualité de la fibre « Fib2 » et de son potentiel pour la réalisation de sources laser efficaces. Ces résultats prometteurs confirment la pertinence de notre méthode de synthèse par « poudre en suspension » et ouvrent de nouvelles perspectives pour l'élaboration de matrices hautement performantes qui peuvent être utilisées dans des applications variées, notamment les amplificateurs, les lasers et en particulier pour les applications spatiales grâce au dopage phosphore.

Dans le paragraphe suivant, nous évaluons la résistance au photo-noircissement de la fibre que nous avons développée en utilisant la méthode de fabrication par suspension de particules.

#### IV.9. Mesure de photo-noircissement

Dans cette section, nous nous penchons de manière approfondie sur l'étude du phénomène de photo-noircissement, aussi bien en régime impulsionnel qu'en régime continu monofréquence (c'est-à-dire très fin spectralement), ces deux régimes étant connus pour favoriser le photo-noircissement [164]. Les mesures de photo-noircissement ont été effectuées au sein des locaux d'ALPhANOV à Talence. La configuration expérimentale pour évaluer le phénomène de photo-noircissement est représentée dans la figure 75. L'objectif principal de cette mesure est de quantifier la dégradation au cours du temps du cœur de la fibre « Fib2 »

dopée à l'ytterbium, en utilisant un signal de pompe à une longueur d'onde de 976 nm. Des études antérieures ont déjà mis en évidence que ce signal de pompe entraîne la formation de centres colorés qui absorbent la lumière dans les domaines visible et infrarouge [65]. Il est important de noter que ce phénomène de photo-noircissement se manifeste d'autant plus rapidement que la puissance de pompe est élevée.

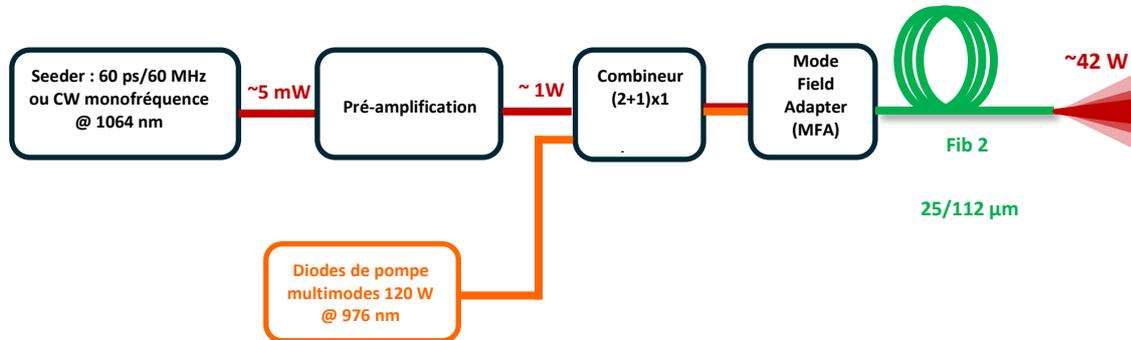


Figure 75 : Montage expérimental d'évaluation du photo-noircissement dans le cœur de la fibre dopée ytterbium « Fib2 ».

Pour mettre en évidence cette dégradation induite par le photo-noircissement, nous avons réalisé un premier test en régime d'amplification impulsionnel, la fibre « Fib2 » de 3,2 m étant mise en œuvre comme amplificateur principal dans un système MOPA (Master Oscillator Power Amplifier). Grâce à un combineur pompe-signal couplé à un adaptateur de mode fibré, la puissance signal issue d'un oscillateur maître délivrant des impulsions de 60 picosecondes à une cadence de 60 MHz à 1064 nm est couplée dans le cœur de la fibre Fib2 tandis que la puissance issue d'une diode de pompage multimode délivrant jusqu'à 120 W à 976 nm est couplée dans la gaine de la fibre. Cette architecture entièrement fibrée dite « monolithique » est bien plus stable et plus pertinente pour des mesures d'endurance sur plusieurs centaines d'heures en comparaison d'une architecture en espace libre. La puissance signal en sortie de la fibre « Fib 2 » est fixée à 42 W à 1064 nm, reproduisant ainsi les conditions dans lesquelles le photo-noircissement avait été observé sur d'autres fibres « concurrentes » par ALPhANOV dans le cadre du projet 4F [165]. L'idée de la mesure est de mener un test d'endurance de la fibre, sur plusieurs centaines d'heures, afin d'observer la signature typique du photo-noircissement : une lente décroissance de la puissance de sortie au cours du temps. Cette décroissance est en général très significative dans les 20 premières heures du test d'endurance, avec une chute pouvant représenter jusqu'à 10 à 20 % de la puissance initiale de sortie puis finit par atteindre un palier et se stabiliser au bout d'une centaine d'heures.

Cette configuration expérimentale nous a donc permis de simuler des conditions réelles d'utilisation de la fibre dopée à l'ytterbium dans un laser commercial, tout en nous donnant la capacité de quantifier les effets de dégradation causés par le photo-noircissement.

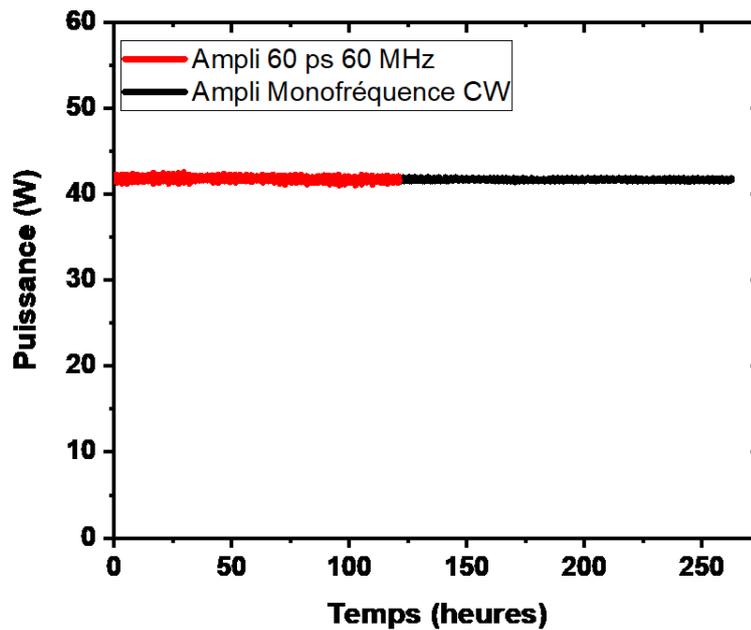


Figure 76 : Évolution de la puissance signal de sortie en régime continu impulsionnel (en rouge), puis régime continu monofréquence « CW » (en noire) à 1064 nm, en fonction du temps.

La figure 76 présente l'évolution de la puissance de sortie à 1064 nm en fonction du temps en régime impulsionnel. La cadence utilisée (60 MHz) nous assure que le temps entre deux impulsions (environ 17 ns) est très petit devant le temps de vie de l'ytterbium (1 ms). On peut observer que la puissance de sortie du signal demeure d'une extrême stabilité au cours du temps même après 120 h de fonctionnement à 42 W de puissance signal. Aucune chute de puissance n'est observée, la variation de puissance est inférieure à 1 % tombant dans la résolution du puissance-mètre utilisé. Ce résultat témoigne de l'absence de la formation des centres colorés au cours du temps prouvant toute la pertinence du matériau de cœur YAP fabriqué par méthode poudre.

Afin d'exacerber le phénomène de photo-noircissement, un deuxième test en régime d'amplification continu monofréquence a été réalisé sur le même tronçon de fibre « Fib2 » qui avait déjà été « vieilli » (ayant déjà subi un test d'endurance sur 120 h). On s'attend, pour des fibres sujettes au photo-noircissement, à une deuxième décroissance sur la puissance de sortie, car il s'agit du régime qui a tendance à engendrer le plus de photo-noircissement [164], [166]. Après les 120 h d'opération en régime pulsé, nous avons donc remplacé l'oscillateur maître impulsionnel par un oscillateur continu monofréquence à 1064 nm. L'enregistrement de cette endurance en régime continu est donné à la figure 76. Le passage du régime temporel pulsé au continu n'a montré aucune variation de la puissance de sortie, indiquant de nouveau l'absence de tout phénomène de photo-noircissement dans cette fibre.

Ces résultats mettent en évidence la très bonne résilience du cœur de fibre « Fib2 », dont la composition est très proche du ratio atomique Al/P équimolaire, au phénomène de photo-noircissement. Ce résultat est en parfait accord avec les références de la littérature [87], [90]–

[92]. **En utilisant la méthode de la « Poudre en Suspension », nous avons démontré notre capacité à synthétiser des cœurs de fibres co-dopés en aluminium et en phosphore, avec de grandes aires effectives. Ces cœurs de fibres sont hautement efficaces pour prévenir le phénomène de photo-noircissement.**

#### **IV.10. Conclusion**

Les travaux réalisés au cours de ce chapitre nous ont permis de mener une caractérisation détaillée du cœur de la fibre optique élaborée en utilisant la méthode « Poudre en Suspension », avec une composition équimolaire en aluminium et phosphore. Nous avons mené des évaluations approfondies de l'atténuation, de l'absorption et du comportement en cavité laser de ce cœur de fibre, tout en examinant sa résistance au phénomène de photo-noircissement.

Les résultats de notre étude dévoilent une relation directe entre l'indice de réfraction et les contraintes induites par le processus de fibrage dans la fibre optique. En observant attentivement les profils d'indice de réfraction et de contrainte axiale pour différentes fibres soumises à des tensions de fibrage variables, nous avons constaté que l'augmentation de la tension de fibrage conduit à une augmentation de l'indice de réfraction. Cette corrélation suggère que les contraintes mécaniques exercées lors du fibrage peuvent influencer significativement les propriétés optiques de la fibre. Ce comportement connu pour les préformes MCVD était attendu, mais il méritait d'être vérifié avec la technologie de synthèse par voie poudre.

De plus, nos tests ont révélé une atténuation optique faible dans la fibre produite par notre méthode « Poudre en Suspension ». Ces faibles pertes (0,1 dB/m à 1550 nm) revêtent une importance essentielle pour atteindre des efficacités de conversion élevées, d'ailleurs démontrées puisque nous avons atteint une efficacité optique-optique de 78 %, ainsi qu'une efficacité versus la puissance de pompe absorbée de 85 %.

Enfin, le choix d'utiliser la matrice alumino-phosphosilicate pour la fabrication de notre fibre optique s'est avéré particulièrement judicieux et bénéfique puisqu'il a permis de réduire de manière significative l'apparition du phénomène de photo-noircissement et de maintenir une puissance laser de sortie stable sur une durée de plusieurs centaines d'heures.

## Conclusion générale

---

Au cours de cette thèse, un large éventail de domaines a été exploré, englobant la synthèse de matériaux, leur caractérisation, ainsi que le processus de fabrication des fibres optiques. Cette recherche m'a permis de valider avec succès toutes les étapes cruciales liées à la préparation de la préforme. Notre collaboration fructueuse avec les laboratoires CEMHTI (Orléans) et IRCER (Limoges) a été déterminante pour la caractérisation approfondie de nos verres, apportant ainsi une dimension significative à nos travaux. Par ailleurs, nous avons pu exploiter l'expertise d'ALPhANOV pour la caractérisation de la fibre élaborée. L'intégration de ces diverses composantes de notre recherche a non seulement élargi nos connaissances, mais a également ouvert de nouvelles perspectives fascinantes dans le domaine des matériaux optiques et des technologies de fibres laser.

Initialement, mon travail a consisté à contribuer à l'installation du banc de vitrification au sein du laboratoire Xlim, et ensuite à développer la méthode de synthèse pour la fabrication de cœurs de préformes d'alumino-phosphosilicates dopées à l'ytterbium. L'avantage de la méthode « Poudre en Suspension » réside dans l'utilisation de précurseurs en phase liquide, permettant ainsi d'obtenir des cœurs plus homogènes et de plus grands diamètres par rapport aux cœurs produits par les méthodes « CVD ».

Dans un premier temps, j'ai élaboré par la méthode « Poudre en Suspension » des cœurs de préforme destinés à être utilisés sous forme de fibres à grande aire effective (LMA) pour des applications à haute puissance. J'ai pu valider les différentes étapes du processus de fabrication, depuis l'étape de synthèse jusqu'au l'étirage de la fibre et passant par l'étape de vitrification. Les cœurs des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  (PAS) et  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  (YAP) ont été l'objet d'une étude approfondie au cours de mes travaux de thèse. J'ai minutieusement examiné chaque paramètre de vitrification de ces deux systèmes, ce qui m'a permis de définir avec précision les paramètres adaptés et d'obtenir des préformes transparentes et de bonne qualité optique. Cette étude détaillée a constitué une part essentielle de mes travaux.

Nous avons également procédé à la caractérisation de la structure vitreuse des cœurs de préformes PAS et YAP afin de mieux appréhender l'interaction entre les divers dopants. Cette caractérisation a été réalisée en utilisant diverses techniques de spectroscopie, en collaboration avec le laboratoire CEMHTI à Orléans et le laboratoire IRCER à Limoges. Les techniques de spectroscopie Raman et RMN ont révélé que le réseau vitreux silicaté de ces cœurs est principalement constitué de tétraèdres Q4 ( $\text{SiO}_2 \geq 95$  % molaire), indépendamment des dopants intégrés.

Au sein des cœurs de composition ternaire PAS et quaternaire YAP, notre analyse par RMN  $^{27}\text{Al}$  a mis en évidence que ces systèmes sont principalement composés de polyèdres  $\text{AlO}_4$ , qui représentent les atomes d'aluminium prédominants, avec une présence minoritaire des sites  $\text{AlO}_5$ . L'existence d'unités  $\text{AlO}_6$  n'a pas été détectée dans nos verres, comme confirmée par la technique MQMAS. Il est intéressant de noter que dans les deux systèmes vitreux étudiés, élaborés selon la méthode « Poudre en Suspension » ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  et  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ), **l'aluminium semble former des liaisons préférentielles avec le phosphore, créant ainsi des unités  $\text{AlPO}_4$** . Ces unités favorisent une meilleure insertion des ions  $\text{Yb}^{3+}$  au sein de la silice, prévenant ainsi leur agrégation. Cette observation a été initialement identifiée par spectroscopie Raman et a été ensuite confirmée par la spectroscopie

RMN  $^{27}\text{Al}$ . De plus, notre étude de la photoluminescence des ions ytterbium a révélé l'impact positif de l'introduction de phosphore dans la matrice aluminosilicate en réduisant le taux d'ions  $\text{Yb}^{2+}$ , qui sont responsables du phénomène de photonoircissement.

Nous avons ensuite profité de l'expertise d'ALPhANOV pour mener une caractérisation approfondie du cœur de la fibre dopée à l'ytterbium, en ce qui concerne ses pertes de fonds et ses propriétés de fluorescence en vue de son utilisation en cavité laser. Cette évaluation a impliqué la fabrication de fibres à partir de préformes YAP à des températures d'environ 2000 °C. Le cœur de fibre à structure LMA contenant de l'aluminium et du phosphore, a révélé de faibles pertes d'atténuation (0,1 dB/m à 1550 nm). De plus, un rendement de conversion élevé et une efficacité laser remarquable de 85 % ont été démontrés. Ces caractéristiques sont essentielles pour l'utilisation de ce matériau en tant que brique de base d'une cavité laser performante.

En outre, nous avons évalué la résistance de ce cœur de fibre au phénomène de photonoircissement, à la fois en régime impulsif et en régime continu monofréquence (1064 nm). **En utilisant une composition très proche du rapport atomique équimolaire Al/P, nous avons constaté une résistance exceptionnelle au photonoircissement.** Aucune diminution de la puissance n'a été observée sur des centaines d'heures de fonctionnement à une puissance signal de 42 W.

Pour conclure, la méthode de synthèse que nous avons déployée au sein de cette étude a été couronnée de succès pour la fabrication, pour la première fois, de cœurs de fibre dopés en ytterbium et co-dopés en aluminium et en phosphore a été démontrée par une méthode de synthèse par voie poudre. Chacune des étapes du processus de fabrication a été rigoureusement validée, ce qui nous a permis d'aboutir à la création d'une fibre à large aire modale (LMA) performante, tout en évitant le phénomène de photonoircissement. Cette réalisation ouvre la voie à de nouvelles possibilités dans le domaine des lasers à fibre, en particulier pour des applications exigeant une haute performance et une stabilité des performances à long terme, y compris en milieu soumis aux radiations.

## Perspectives

---

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont ouvert trois grandes familles de perspectives :

Tout d'abord d'un point de vue technique, une première perspective consiste à poursuivre l'amélioration continue de nos procédés et équipements, afin d'atteindre un niveau de maturité plus élevé selon l'échelle TRL (Technology Readiness Level). Nous avons mentionné à plusieurs reprises au cours de ce manuscrit la qualité de nos matériaux produits et nos préformes réalisées en termes de pureté. Cependant, à ce jour, la synthèse des matériaux optiques utilisée au laboratoire repose sur le dopage de la poudre de silice commerciale. Bien que cette approche soit intéressante, elle soulève plusieurs problèmes, notamment la disponibilité limitée de cette silice commerciale en raison du faible nombre d'acteurs dans ce domaine, la maîtrise à long terme de la qualité de cette matière de base indispensable à la fabrication de nos verres, ainsi que la granulométrie de cette silice. Nous envisageons, alors, de mettre en œuvre la synthèse de notre propre silice par voie acide, à partir de précurseurs chimiques largement répandus, tels que le  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x$ . Dans des conditions acides spécifiques, ce précurseur va précipiter pour produire de la silice d'une grande pureté. Cette technique, qui semble être étroitement liée à celle que nous utilisons actuellement et qui est compatible avec nos équipements, est décrite dans le domaine de la microélectronique. Cependant, elle n'a pas encore été exploitée pour la synthèse de préformes optiques adaptées à notre problématique.

En plus de nos propres développements technologiques, notre attention a été attirée par une entreprise basée au Québec, « TEKNA », qui se distingue par l'utilisation d'une technologie très particulière de synthèse de matériaux basée sur la voie « plasma ». Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir une silice caractérisée par une taille et une géométrie des grains qui sont reproductibles. Par ailleurs, la phase gazeuse du plasma, par opposition aux méthodes en phase liquide, peut naturellement réduire la présence d'impuretés dans la silice synthétisée, et par conséquent améliorer la qualité optique des verres réalisés.

En complément de ces développements autour des procédés de synthèse de notre propre silice, un autre aspect important sera le traitement et la purification de nos verres. En fait, les préformes que nous avons fabriquées au sein de l'institut Xlim nécessitent une étape de traitement chimique sous un flux de gaz déshydratant pour éliminer les impuretés. Dans cette perspective, nous envisageons d'introduire le chlore comme gaz déshydratant dans le processus de purification de la poudre ainsi que pendant l'étape de vitrification, afin de pousser davantage la déshydratation. Dans le but de renforcer cette étape, nous prévoyons également d'utiliser un four rotatif, ce qui permettra un brassage plus efficace de la poudre pendant le traitement, favorisant ainsi l'élimination des groupes hydroxyles (OH) et des impuretés restantes. La combinaison de ces deux techniques devrait avoir un effet bénéfique sur la qualité des cœurs de fibres produits.

L'ensemble de ces avancements représente un aspect positif en vue d'améliorer le processus de fabrication et de valoriser les résultats de ma thèse. Ces avancées permettront à ALPhANOV de développer des procédures spécifiques en prévision de la phase de pré-industrialisation de la fibre.

Passons maintenant à la deuxième catégorie de perspectives, qui met l'accent sur les matériaux et leur caractérisation. Nous avons présenté des résultats encourageants issus de nos préformes du système  $P_2O_5$ - $SiO_2$ , obtenus grâce par la méthode du frittage par flux visqueux, en utilisant le banc de frittage/vitrification vertical qui utilise un four inductif en lieu et place du chalumeau. Cette méthode de fabrication est particulièrement intéressante, car le frittage par flux visqueux, représente une voie originale d'élaboration de verres dopés avec des éléments volatils, qui sont par conséquent très difficiles à préparer par la technique classique de fusion plus trempe (Fluor, phosphore, germanium, etc.). Cependant, ces résultats restent préliminaires. Afin d'approfondir notre étude, il serait judicieux de poursuivre les tests sur ce système afin de déterminer les paramètres de vitrification optimaux. Ensuite, il serait pertinent de reproduire cette étude sur le système  $Yb_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $P_2O_5$ - $SiO_2$  (YAP) afin de comparer les propriétés structurales et optiques de la fibre obtenue par cette méthode avec celles de notre fibre produite à l'aide du banc horizontal.

En parallèle, afin de pousser davantage l'analyse structurale de nos verres, il serait possible d'explorer d'autres méthodes de caractérisation visant à étudier en détail le cœur du système quaternaire (YAP) que nous avons élaboré. Comme mentionné précédemment, étant donné que l'ytterbium est un élément paramagnétique, l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire (RMN) n'est pas adaptée pour une caractérisation approfondie. En revanche, la résonance paramagnétique électronique (RPE) pourrait être une solution pour surmonter cette limitation, ce qui permettrait d'explorer l'environnement et la dispersion des ions  $Yb^{3+}$  au sein de la matrice vitreuse. Une telle approche fournirait une vision complète de la structure vitreuse de notre verre, mettant en évidence les interactions entre les différents dopants. La connaissance fine de l'impact des méthodes de synthèse et des proportions de dopants sur la structure cristalline des verres est particulièrement cruciale pour préparer les futures générations de fibres laser de très haute puissance, qui devront résister à des niveaux de puissance de plusieurs centaines de kW en continu.

Également, cette technique de caractérisation pourrait se révéler intéressante pour identifier et analyser les centres paramagnétiques photo-induits, également appelés les centres colorés, avant et après l'irradiation de la fibre. Nous pourrions envisager de mener cette étude sur différentes compositions, en comparant, par exemple, une composition présentant un phénomène de photonoircissement, tel que la matrice aluminosilicate ou phosphosilicate, avec notre composition qui ne présente pas de photonoircissement. Cette étude nous permettrait d'explorer les transformations induites par le processus d'irradiation et d'élucider les mécanismes sous-jacents responsables de la formation de ces centres colorés.

D'un autre côté, l'étude de la photoluminescence des ions ytterbium s'est avérée être une étape cruciale au cours de notre recherche, car elle a permis d'identifier les deux états d'oxydation des ions ytterbium, à savoir  $Yb^{2+}$  et  $Yb^{3+}$ . Bien que cette méthode soit principalement qualitative, elle a constitué une base essentielle pour effectuer des comparaisons entre nos différents échantillons. Néanmoins, afin d'approfondir notre compréhension, nous envisageons d'utiliser la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette technique serait particulièrement adaptée pour détecter et quantifier les différents types d'ions d'ytterbium ( $Yb^{2+}$  et  $Yb^{3+}$ ) présents dans nos préformes, offrant ainsi une caractérisation plus précise de nos matériaux.

Enfin, nous avons démontré les performances de notre fibre dopée à l'ytterbium et co-dopée à l'aluminium et au phosphore, tant en termes d'efficacité de conversion que de résistance au

phénomène de photo-noircissement. Cependant, il est important de noter que la fibre que nous avons fabriquée n'est pas strictement monomode et ne possède pas une taille de cœur exceptionnelle. Dans le but de développer des cœurs de fibres toujours plus gros et monomodes pour des applications laser à haute puissance, une perspective intéressante consisterait à utiliser la méthode de la « Poudre en Suspension » pour la fabrication de fibres monomodes à très grande aire effective (LMA), à double gaine (avec une gaine de forme octogonale) et à maintien de polarisation (PM). Cette conception de fibre représente une évolution par rapport aux fibres à double gaine que nous avons étudiées au cours de cette thèse : la gaine octogonale serait alors revêtue d'un polymère à faible indice de réfraction lors de l'étape de fibrage. Il est ainsi tout à fait envisageable d'utiliser cette méthode pour élaborer des cœurs de fibres souples ou des rods contenant des dopants tels que l'erbium, l'holmium, le thulium ou même le néodyme. Cela ouvrirait ainsi de nouvelles perspectives de recherche et d'application, distinctes de celles visées pour les cœurs dopés à l'ytterbium. En particulier, une fibre monomode rigide à aire modale extrême dopée à l'erbium serait particulièrement intéressante pour de nombreuses applications de type LIDAR.

En somme, ces perspectives de recherche ouvrent des horizons stimulants pour une caractérisation avancée des matériaux que nous avons élaborés, renforçant ainsi notre compréhension de leurs propriétés fondamentales. Ces avancées auront un impact significatif sur le développement continu des dispositifs laser à fibre dopée terres rares et sur leur adaptation à une gamme encore plus large d'applications scientifiques et industrielles.

## Références bibliographiques

---

- [1] S. Klingebiel, F. Röser, B. Ortaç, J. Limpert, and A. Tünnermann, “Spectral beam combining of Yb-doped fiber lasers with high efficiency,” 2007.
- [2] E. Stiles, “New developments in IPG fiber technology,” 2009.
- [3] D. J. Richardson, J. Nilsson, and W. A. Clarkson, “High power fiber lasers: current status and future perspectives [Invited],” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 27, no. 11, p. B63, Nov. 2010, doi: 10.1364/josab.27.000b63.
- [4] N. Katta, A. D. Estrada, A. B. McErloy, and T. E. Milner, “Fiber-laser platform for precision brain surgery,” *Biomed. Opt. Express*, vol. 13, no. 4, p. 1985, Apr. 2022, doi: 10.1364/boe.449312.
- [5] J. A. Khusid, R. Khargi, B. Seiden, A. S. Sadiq, W. M. Atallah, and M. Gupta, “Thulium fiber laser utilization in urological surgery: A narrative review,” *Investigative and Clinical Urology*, vol. 62, no. 2. Korean Urological Association, pp. 136–147, Mar. 01, 2021, doi: 10.4111/icu.20200467.
- [6] N. Nishizawa, “Wideband ultrafast fiber laser sources for OCT and metrology,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 49, no. 18. Institute of Physics Publishing, p. 182003, Sep. 05, 2016, doi: 10.1088/0953-4075/49/18/182003.
- [7] B. Han, Z. Wang, Y. Qi, H. Wu, S. Lin, and Y. Rao, “Wideband Remote-Sensing Based on Random Fiber Laser,” *J. Light. Technol. Vol. 40, Issue 9, pp. 3104-3110*, vol. 40, no. 9, pp. 3104–3110, May 2022.
- [8] N. P. Barnes, B. M. Walsh, D. J. Reichle, and R. J. DeYoung, “Tm: fiber lasers for remote sensing,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 31, no. 7, pp. 1061–1064, May 2009, doi: 10.1016/j.optmat.2007.11.037.
- [9] K. Lu and N. K. Dutta, “Spectroscopic properties of Yb-doped silica glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 2, pp. 576–581, Jan. 2002, doi: 10.1063/1.1425445.
- [10] S. P. Singh and N. Singh, “Nonlinear effects in optical fibers: Origin, management and applications,” *Prog. Electromagn. Res.*, vol. 73, pp. 249–275, 2007, doi: 10.2528/PIER07040201.
- [11] M. F. S. Ferreira, W. N. Sweet, and S. M. Biemer, *Nonlinear effects in optical fibers*. Wiley, 2010.
- [12] J. Jin, J. Liu, X. Wang, J. Guo, and N. Song, “Effect of color center absorption on temperature dependence of radiation-induced attenuation in optical fibers at near infrared wavelengths,” *J. Light. Technol.*, vol. 31, no. 6, pp. 839–845, 2013, doi: 10.1109/JLT.2012.2235173.
- [13] M. Engholm, L. Norin, and D. Åberg, “Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation,” *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 22, p. 3352, Nov. 2007, doi: 10.1364/ol.32.003352.
- [14] S. Girard *et al.*, “Radiation effects on ytterbium- and ytterbium/erbium-doped double-clad optical fibers,” in *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Dec. 2009, vol. 56, no. 6, pp. 3293–3299, doi: 10.1109/TNS.2009.2033999.

- [15] S. Sen and J. F. Stebbins, "Structural role of Nd<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> cations in SiO<sub>2</sub> glass: a <sup>29</sup>Si MAS-NMR spin-lattice relaxation, <sup>27</sup>Al NMR and EPR study," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 188, no. 1–2, pp. 54–62, Jul. 1995, doi: 10.1016/0022-3093(95)00099-2.
- [16] S. R. Nagel, J. B. Macchesney, and K. L. Walker, "Special Issue Papers An Overview of the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process and Performance," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, no. 4, p. 305, 1982.
- [17] M. M. Bubnov *et al.*, "Fabrication and optical properties of fibers with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> glass core," *Inorg. Mater.*, vol. 45, no. 4, pp. 444–449, 2009, doi: 10.1134/S0020168509040220.
- [18] K. A. M. Sharif, N. Y. M. Omar, M. I. Zulkifli, S. Z. M. Yassin, and H. A. Abdul-Rashid, "Fabrication of Alumina-Doped Optical Fiber Preforms by an MCVD-Metal Chelate Doping Method," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 20, p. 7231, Oct. 2020, doi: 10.3390/app10207231.
- [19] M.-A. Malleville *et al.*, "Pre-compensation of thermally induced refractive index changes in a depressed core fully aperiodic large-pitch fiber for high average power operation," *opg.optica.org*, doi: 10.1364/OL.424743i.
- [20] K. Schuster *et al.*, "Material and technology trends in fiber optics," *Advanced Optical Technologies*, vol. 3, no. 4. Walter de Gruyter GmbH, pp. 447–468, Aug. 01, 2014, doi: 10.1515/aot-2014-0010.
- [21] D. Darwich *et al.*, "504% slope efficiency thulium-doped large-mode-area fiber laser fabricated by powder technology," *Opt. Lett.*, vol. 41, no. 2, p. 384, Jan. 2016, doi: 10.1364/ol.41.000384.
- [22] M.-A. Malleville *et al.*, "Pre-compensation of thermally induced refractive index changes in a depressed core fully aperiodic large-pitch fiber for high average power operation," *Opt. Lett.*, vol. 46, no. 12, p. 2956, Jun. 2021, doi: 10.1364/ol.424743.
- [23] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nat. 1960 1874736*, vol. 187, no. 4736, pp. 493–494, 1960, doi: 10.1038/187493a0.
- [24] J. Stone and C. A. Burrus, "Neodymium-doped silica lasers in end-pumped fiber geometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 23, no. 7, pp. 388–389, Oct. 1973, doi: 10.1063/1.1654929.
- [25] D. J. Richardson, J. Nilsson, and W. A. Clarkson, "High power fiber lasers: current status and future perspectives [Invited]," 2010.
- [26] I. Photonics, "High power CW fiber lasers," 2016. <https://www.ipgphotonics.com/en/products/lasers/high-%0Apower-cw-fiber-lasers>.
- [27] M. Dunne, "A high-power laser fusion facility for Europe," *Nature Physics*, vol. 2, no. 1. Nature Publishing Group, pp. 2–5, Jan. 15, 2006, doi: 10.1038/nphys208.
- [28] A. H. Zewail, "Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture)," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 39, no. 15, pp. 2586–2631, Aug. 2000, doi: 10.1002/1521-3773(20000804)39:15<2586::AID-ANIE2586>3.0.CO;2-O.
- [29] D. G. Aviv, *Laser space communications*. Artech House, 2006.

- [30] R. O’rourke, “Navy Lasers, Railgun, and Gun-Launched Guided Projectile: Background and Issues for Congress,” 2020.
- [31] E. Snitzer, E. Po, F. Hakimi, R. Tumminelli, and B. C. McCollum, “DOUBLE CLAD, OFFSET CORE Md FIBER LASER,” in *Optics InfoBase Conference Papers*, Jan. 1988, pp. 533–536, doi: 10.1364/ofs.1988.pd5.
- [32] V. Dominic *et al.*, “110 W fibre laser,” *Electron. Lett.*, vol. 35, no. 14, p. 1158, Jul. 1999, doi: 10.1049/el:19990792.
- [33] Y. Jeong, J. K. Sahu, D. N. Payne, and J. Nilsson, “Ytterbium-doped large-core fiber laser with 1.36 kW continuous-wave output power,” vol. 12, no. 25, p. PDP13, 2004, doi: 10.1364/assp.2004.pdp13.
- [34] E. Coscelli and A. Cucinotta, “Modeling thermo-optic effect in large mode area double cladding photonic crystal fibers,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 28, no. 12, May 2014, doi: 10.1142/S0217979214420028.
- [35] B. Shiner, “The Impact of Fiber Laser Technology on the World Wide Material Processing Market,” *CLEO 2013 (2013), Pap. AF2J.1*, p. AF2J.1, Jun. 2013, doi: 10.1364/CLEO\_SI.2013.AF2J.1.
- [36] M. N. Zervas and C. A. Codemard, “High Power Fiber Lasers: A Review,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 20, no. 5, pp. 219–241, Sep. 2014, doi: 10.1109/JSTQE.2014.2321279.
- [37] G. P. Agrawal, “Nonlinear Fiber Optics,” in *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 195–211.
- [38] A. Kobayakov, M. Sauer, and D. Chowdhury, “Stimulated Brillouin scattering in optical fibers,” *Adv. Opt. Photonics*, vol. 2, no. 1, p. 1, Mar. 2010, doi: 10.1364/aop.2.000001.
- [39] C. Liu, S. Cui, Y. Feng, J. Zhou, and L. Zhang, “170 W, single-frequency, single-mode, linearly-polarized, Yb-doped all-fiber amplifier,” *Opt. Express, Vol. 21, Issue 5, pp. 5456-5462*, vol. 21, no. 5, pp. 5456–5462, Mar. 2013, doi: 10.1364/OE.21.005456.
- [40] M. Hildebrandt *et al.*, “Brillouin scattering spectra in high-power singlefrequency ytterbium doped fiber amplifiers,” *Opt. Express, Vol. 16, Issue 20, pp. 15970-15979*, vol. 16, no. 20, pp. 15970–15979, Sep. 2008, doi: 10.1364/OE.16.015970.
- [41] K. Jiao, H. Shen, Z. Guan, F. Yang, and R. Zhu, “Suppressing stimulated Raman scattering in kW-level continuous-wave MOPA fiber laser based on long-period fiber gratings,” *Opt. Express*, vol. 28, no. 5, p. 6048, Mar. 2020, doi: 10.1364/oe.384760.
- [42] D. Nodop, C. Jauregui, F. Jansen, J. Limpert, and A. Tünnermann, “Suppression of stimulated Raman scattering employing long period gratings in double-clad fiber amplifiers,” *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 17, p. 2982, Sep. 2010, doi: 10.1364/ol.35.002982.
- [43] J. M. Fini *et al.*, “Distributed suppression of stimulated Raman scattering in an Yb-doped filter-fiber amplifier,” *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 17, p. 2550, Sep. 2006, doi: 10.1364/ol.31.002550.
- [44] T. T. Alkeskjold, “Large-mode-area ytterbium-doped fiber amplifier with distributed narrow spectral filtering and reduced bend sensitivity,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 19, p. 16394, Sep. 2009, doi: 10.1364/oe.17.016394.

- [45] J. Kim, P. Dupriez, C. Codemard, J. Nilsson, and J. K. Sahu, "Suppression of stimulated Raman scattering in a high power Yb-doped fiber amplifier using a W-type core with fundamental mode cut-off," *Opt. Express*, vol. 14, no. 12, p. 5103, Jun. 2006, doi: 10.1364/oe.14.005103.
- [46] R. H. Stolen and A. Ashkin, "Optical Kerr effect in glass waveguide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, no. 6, pp. 294–296, Mar. 1973, doi: 10.1063/1.1654644.
- [47] R. H. Stolen and C. Lin, "Self-phase-modulation in silica optical fibers," *Phys. Rev. A*, vol. 17, no. 4, p. 1448, Apr. 1978, doi: 10.1103/PhysRevA.17.1448.
- [48] T. Eidam *et al.*, "Experimental observations of the threshold-like onset of mode instabilities in high power fiber amplifiers," *Opt. Express*, vol. 19, no. 14, p. 13218, Jul. 2011, doi: 10.1364/oe.19.013218.
- [49] C. Jauregui, C. Stihler, and J. Limpert, "Transverse mode instability," *Adv. Opt. Photonics*, vol. 12, no. 2, p. 429, Jun. 2020, doi: 10.1364/aop.385184.
- [50] H.-J. Otto *et al.*, "Temporal dynamics of mode instabilities in high-power fiber lasers and amplifiers," *Opt. Express*, vol. 20, no. 14, p. 15710, Jul. 2012, doi: 10.1364/oe.20.015710.
- [51] C. Jauregui *et al.*, "Physical origin of mode instabilities in high-power fiber laser systems," *Opt. Express*, vol. 20, no. 12, p. 12912, Jun. 2012, doi: 10.1364/oe.20.012912.
- [52] B. Ward *et al.*, "Origin of thermal modal instabilities in large mode area fiber amplifiers," *Opt. Express*, Vol. 20, Issue 10, pp. 11407–11422, vol. 20, no. 10, pp. 11407–11422, May 2012, doi: 10.1364/OE.20.011407.
- [53] C. Jauregui, H.-J. Otto, F. Stutzki, J. Limpert, and A. Tünnermann, "Simplified modelling the mode instability threshold of high power fiber amplifiers in the presence of photodarkening," *Opt. Express*, vol. 23, no. 16, p. 20203, Aug. 2015, doi: 10.1364/oe.23.020203.
- [54] C. Jauregui *et al.*, "Impact of modal interference on the beam quality of high-power fiber amplifiers," *Opt. Express*, Vol. 19, Issue 4, pp. 3258–3271, vol. 19, no. 4, pp. 3258–3271, Feb. 2011, doi: 10.1364/OE.19.003258.
- [55] R. Paschotta, J. Nilsson, P. R. Barber, J. E. Caplen, A. C. Tropper, and D. C. Hanna, "Lifetime Quenching in Yb Doped Fibres," pp. 1–6.
- [56] J. J. Koponen, M. J. Söderlund, S. K. T. Tammela, and H. Po, "Photodarkening in ytterbium-doped silica fibers," in *Optically Based Biological and Chemical Sensing, and Optically Based Materials for Defence*, Oct. 2005, vol. 5990, p. 599008, doi: 10.1117/12.630499.
- [57] J. Bouillet *et al.*, "Photodarkening and photobleaching of an ytterbium-doped silica double-clad LMA fiber," in *Optics InfoBase Conference Papers*, Feb. 2007, vol. 15, no. 4, pp. 1606–1611, doi: 10.1364/oe.15.001606.
- [58] S. Jetschke, S. Unger, A. Schwuchow, M. Leich, and J. Kirchhof, "Efficient Yb laser fibers with low photodarkening by optimization of the core composition," *Opt. Express*, vol. 16, no. 20, p. 15540, Sep. 2008, doi: 10.1364/oe.16.015540.
- [59] J. J. Montiel i Ponsoda, M. Söderlund, J. Koplów, J. Koponen, and S. Honkanen,

- “Photodarkening-induced increase of temperature in ytterbium-doped fibers,” in *Fiber Lasers VII: Technology, Systems, and Applications*, Feb. 2010, vol. 7580, p. 75802N, doi: 10.1117/12.842584.
- [60] M. M. Broer, D. M. Krol, and D. J. DiGiovanni, “Highly nonlinear near-resonant photodarkening in a thulium-doped aluminosilicate glass fiber,” *Opt. Lett.*, vol. 18, no. 10, p. 799, May 1993, doi: 10.1364/ol.18.000799.
- [61] M. M. Broer, R. L. Cone, and J. R. Simpson, “Ultraviolet-induced distributed-feedback gratings in Ce<sup>3+</sup>-doped silica optical fibers,” *Opt. Lett.*, vol. 16, no. 18, p. 1391, Sep. 1991, doi: 10.1364/ol.16.001391.
- [62] E. G. Behrens, D. H. Blackburn, and R. C. Powell, “Characteristics of laser-induced gratings in Pr<sup>3+</sup>- and Eu<sup>3+</sup>-doped silicate glasses,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 7, no. 8, p. 1437, Aug. 1990, doi: 10.1364/josab.7.001437.
- [63] G. R. Atkins and A. L. G. Carter, “Photodarkening in Tb<sup>3+</sup>-doped phosphosilicate and germanosilicate optical fibers,” *Opt. Lett.*, vol. 19, no. 12, p. 874, Jun. 1994, doi: 10.1364/ol.19.000874.
- [64] J. Kirchhof *et al.*, “The influence of Yb<sup>2+</sup> ions on optical properties and power stability of ytterbium-doped laser fibers,” in *Optical Components and Materials VII*, Feb. 2010, vol. 7598, p. 75980B, doi: 10.1117/12.841808.
- [65] S. Yoo *et al.*, “Photodarkening in Yb-doped aluminosilicate fibers induced by 488 nm irradiation,” *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 12, p. 1626, Jun. 2007, doi: 10.1364/ol.32.001626.
- [66] M. Engholm, M. Tuggle, C. Kucera, T. Hawkins, P. Dragic, and J. Ballato, “On the origin of photodarkening resistance in Yb-doped silica fibers with high aluminum concentration,” *Opt. Mater. Express*, vol. 11, no. 1, p. 115, Jan. 2021, doi: 10.1364/ome.413766.
- [67] M. Engholm, L. Norin, and D. Åberg, “Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation,” *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 22, p. 3352, Nov. 2007, doi: 10.1364/ol.32.003352.
- [68] M. Engholm and L. Norin, “Preventing photodarkening in ytterbium-doped high power fiber lasers; correlation to the UV-transparency of the core glass,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 2, p. 1260, Jan. 2008, doi: 10.1364/oe.16.001260.
- [69] M. Engholm and L. Norin, “Reduction of photodarkening in Yb/Al-doped fiber lasers,” in *Fiber Lasers V: Technology, Systems, and Applications*, Feb. 2008, vol. 6873, p. 68731E, doi: 10.1117/12.763218.
- [70] M. Engholm and L. Norin, “Comment on ‘Photodarkening in Yb-doped aluminosilicate fibers induced by 488 nm irradiation,’” *Opt. Lett.*, vol. 33, no. 11, p. 1216, Jun. 2008, doi: 10.1364/ol.33.001216.
- [71] H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja, and M. Hirano, “Vacuum ultraviolet optical absorption band of non-bridging oxygen hole centers in SiO<sub>2</sub> glass,” *Solid State Commun.*, vol. 122, no. 3–4, pp. 117–120, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0038-1098(02)00118-7.
- [72] P. D. Dragic, C. G. Carlson, and A. Croteau, “Characterization of defect luminescence in Yb doped silica fibers: part I NBOHC,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 7, p. 4688, Mar. 2008, doi: 10.1364/oe.16.004688.

- [73] A. D. Guzman Chávez, A. V Kir'yanov, Y. O. Barmenkov, and N. N. Il'ichev, "Reversible photo-darkening and resonant photo-bleaching of Ytterbium-doped silica fiber at in-core 977-nm and 543-nm irradiation," *Laser Phys. Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 734–739, Oct. 2007, doi: 10.1002/lapl.200710053.
- [74] B. Brichard, S. Van Ierschoot, and C. Hendrickx, "On the use of photobleaching and thermal annealing to recover the optical transmission in irradiated pure silica fibres," *Proc. Eur. Conf. Radiat. its Eff. Components Syst. RADECS*, 2007, doi: 10.1109/RADECS.2007.5205465.
- [75] R. Piccoli *et al.*, "Photodarkening mitigation in Yb-doped fiber lasers by 405 nm irradiation," *Adv. Solid-State Lasers Congr. (2013), Pap. AM2A.6*, p. AM2A.6, Oct. 2013, doi: 10.1364/ASSL.2013.AM2A.6.
- [76] R. Piccoli, T. Robin, D. Méchin, T. Brand, U. Klotzbach, and S. Taccheo, "Effective mitigation of photodarkening in Yb-doped lasers based on Al-silicate using UV/visible light," <https://doi.org/10.1117/12.2039013>, vol. 8961, pp. 391–396, Mar. 2014, doi: 10.1117/12.2039013.
- [77] H. Gebavi *et al.*, "Photobleaching investigation of photo-darkened fiber using 633 nm irradiation: evidence of color center time evolution and losses mitigation," <https://doi.org/10.1117/12.2005857>, vol. 8601, pp. 468–472, Mar. 2013, doi: 10.1117/12.2005857.
- [78]. J S Stroud *et al.*, "Photodarkening in Yb doped fibers: experimental evidence of equilibrium states depending on the pump power," *Appl. Phys., A Mater. Sci. Process*, vol. 18, no. 11, p. 21, 1993, doi: 10.1364/OE.24.013009.
- [79] K. V. Zotov *et al.*, "Radiation resistant er-doped fibers: Optimization of pump wavelength," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 20, no. 17, pp. 1476–1478, Sep. 2008, doi: 10.1109/LPT.2008.927909.
- [80] A. G. Murzin, D. S. Prilezhaev, and V. A. Fromzel', "Some features of laser excitation of ytterbium-erbium glasses," *Sov. J. Quantum Electron.*, vol. 15, no. 3, pp. 349–353, Mar. 1985, doi: 10.1070/qe1985v015n03abeh006317.
- [81] T. Kitabayashi, M. Ikeda, M. Nakai, T. Sakai, K. Himeno, and K. Ohashi, "Population inversion factor dependence of photodarkening of Yb-doped fibers and its suppression by highly aluminum doping," in *2006 Optical Fiber Communication Conference, and the 2006 National Fiber Optic Engineers Conference*, 2006, vol. 2006, doi: 10.1109/ofc.2006.215694.
- [82] T. Arai, K. Ichii, K. Okada, T. Kitabayashi, S. Tanigawa, and M. Fujimaki, "Photodarkening phenomenon in Yb-doped fibers," *osti.gov*, 2008.
- [83] T. Deschamps, H. Vezin, C. Gonnet, and N. Ollier, "Evidence of AlOH<sup>+</sup> responsible for the radiation-induced darkening in Yb doped fiber," *Opt. Express*, vol. 21, no. 7, p. 8382, Apr. 2013, doi: 10.1364/oe.21.008382.
- [84] S. Jetschke, S. Unger, M. Leich, and J. Kirchhof, "Photodarkening kinetics as a function of Yb concentration and the role of Al codoping," *Appl. Opt.*, vol. 51, no. 32, p. 7758, Nov. 2012, doi: 10.1364/ao.51.007758.
- [85] A. A. Rybaltovsky *et al.*, "The Yb-doped aluminosilicate fibers photodarkening mechanism based on the charge-transfer state excitation," in *Fiber Lasers XI*:

- Technology, Systems, and Applications*, Mar. 2014, vol. 8961, p. 896116, doi: 10.1117/12.2038226.
- [86] Y. W. Lee, S. Sinha, M. J. F. Digonnet, R. L. Byer, and S. Jiang, "Measurement of high photodarkening resistance in heavily Yb<sup>3+</sup>-doped phosphate fibres," *Electron. Lett.*, vol. 44, no. 1, p. 14, 2008, doi: 10.1049/el:20082698.
- [87] S. Jetschke, S. Unger, A. Schwuchow, M. Leich, and J. Kirchhof, "Efficient Yb laser fibers with low photodarkening by optimization of the core composition," *Opt. Express*, vol. 16, no. 20, p. 15540, Sep. 2008, doi: 10.1364/oe.16.015540.
- [88] M. Engholm, P. Jelger, F. Laurell, and L. Norin, "Improved photodarkening resistivity in ytterbium-doped fiber lasers by cerium codoping," *Opt. Lett. Vol. 34, Issue 8, pp. 1285-1287*, vol. 34, no. 8, pp. 1285–1287, 2009, doi: 10.1364/OL.34.001285.
- [89]. J S Stroud *et al.*, "Role of Ce in Yb/Al laser fibers: prevention of photodarkening and thermal effects," *Opt. Express, Vol. 24, Issue 12, pp. 13009-13022*, vol. 24, no. 12, pp. 13009–13022, 2016, doi: 10.1364/OE.24.013009.
- [90] Z. Zhang *et al.*, "Experimental comparison of Yb/Al/Ce and Yb/Al/P co-doped fibers on the suppression of transverse mode instability," *Front. Phys.*, vol. 11, p. 1124491, Jan. 2023, doi: 10.3389/fphy.2023.1124491.
- [91] K. Peng *et al.*, "Yb-doped photodarkening-free aluminophosphosilicate laser fiber," in *Optics InfoBase Conference Papers*, Jul. 2014, p. AS2A.4, doi: 10.1364/ACPC.2016.AS2A.4.
- [92] C. Shao *et al.*, "Origin of Radiation-Induced Darkening in Yb 3+ /Al 3+ /P 5+ doped Silica Glasses: Effect of P/Al Ratio Trace elements (particularly Cr) in beryls, chrysoberyls and tourmaline View project radiation hardening View project Origin of Radiation-Induced Darken," *Artic. J. Phys. Chem. B*, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b12587.
- [93] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, Oct. 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.
- [94] G. Keiser, *Optical fiber communications*. McGraw-Hill, 1991.
- [95] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii, and T. Handa, "Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass," *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 10, pp. 3430–3436, May 1986, doi: 10.1063/1.336810.
- [96] J. Lægsgaard, "Dissolution of rare-earth clusters in (formula presented) by Al codoping: A microscopic model," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 17, pp. 1–10, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.174114.
- [97] D. J. DiGiovanni, J. B. MacChesney, and T. Y. Kometani, "Structure and properties of silica containing aluminum and phosphorus near the AlPO<sub>4</sub> join," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 113, no. 1, pp. 58–64, Nov. 1989, doi: 10.1016/0022-3093(89)90318-9.
- [98] M. Rokita, M. Handke, and W. Mozgawa, "Spectroscopic studies of polymorphs of AlPO<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>," in *Journal of Molecular Structure*, Sep. 1998, vol. 450, no. 1–3, pp. 213–217, doi: 10.1016/S0022-2860(98)00430-X.
- [99] D. Corbridge, *Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology*. 2013.

- [100] F. Wang *et al.*, “Effect of AlPO<sub>4</sub> joint concentration on optical properties and radiation hardening performance of Yb-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 17, May 2019, doi: 10.1063/1.5096469.
- [101] S. Wang *et al.*, “Influence of Al<sup>3+</sup> and P<sup>5+</sup> ion contents on the valence state of Yb<sup>3+</sup> ions and the dispersion effect of Al<sup>3+</sup> and P<sup>5+</sup> ions on Yb<sup>3+</sup> ions in silica glass,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 22, pp. 4406–4414, May 2014, doi: 10.1039/C3TC32576H.
- [102] S. R. Nagel, J. B. MacChesney, and K. L. Walker, “An Overview of the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process and Performance,” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 30, no. 4, pp. 305–322, 1982, doi: 10.1109/TMTT.1982.1131071.
- [103] J. E. Townsend, S. B. Poole, and D. N. Payne, “Solution-doping technique for fabrication of rare-earth-doped optical fibres,” *Electron. Lett.*, vol. 23, no. 7, pp. 329–331, 1987, doi: 10.1049/el:19870244.
- [104] A. S. Webb, A. J. Boyland, R. J. Standish, S. Yoo, J. K. Sahu, and D. N. Payne, “MCVD in-situ solution doping process for the fabrication of complex design large core rare-earth doped fibers,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 18–19, pp. 848–851, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2010.01.008.
- [105] R. P. Tumminelli, B. C. McCollum, and E. Snitzer, “Fabrication of High-Concentration Rare-Earth Doped Optical Fibers Using Chelates,” *J. Light. Technol.*, vol. 8, no. 11, pp. 1680–1683, 1990, doi: 10.1109/50.60565.
- [106] B. Lenardic and M. Kveder, “Advanced vapor-phase doping method using chelate precursor for fabrication of rare earth - Doped fibers,” in *Conference on Optical Fiber Communication, Technical Digest Series*, Mar. 2009, p. OThK6, doi: 10.1364/ofc.2009.othk6.
- [107] K. A. Mat-Sharif *et al.*, “Highly Tm doped silica optical preform by MCVD - Chelate vapor delivery (Soot-dopant stepwise technique),” in *Key Engineering Materials*, 2018, vol. 780 KEM, pp. 57–61, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.780.57.
- [108] K. M. S. Anuar *et al.*, “Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped silica preform prepared by MCVD- Chelate vapor phase delivery technique,” in *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 896, pp. 219–224, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.896.219.
- [109] B. Cao, H. Yu, P. Hu, S. Chen, C. Sun, and Y. Yang, “Preparation of ytterbium-doped silica optical fiber using MCVD process with chelate precursor,” in *Fifth Asia-Pacific Optical Sensors Conference*, Jul. 2015, vol. 9655, p. 96552E, doi: 10.1117/12.2184224.
- [110] S. Tammela, M. Söderlund, J. Koponen, V. Philippov, and P. Stenius, “The potential of direct nanoparticle deposition for the next generation of optical fibers,” in *Optical Components and Materials III*, Feb. 2006, vol. 6116, p. 61160G, doi: 10.1117/12.660405.
- [111] M. Hotoleanu *et al.*, *Characteristics of highly doped Er<sup>3+</sup> -fibers manufactured by the new Direct Nanoparticle Deposition process*. 2002.
- [112] S. Tammela *et al.*, “Direct Nanoparticle Deposition process for manufacturing very short high gain Er-doped silica glass fibers,” *28th Eur. Conf. Opt. Commun.*, vol. 4, pp. 1–2, 2002.
- [113] J. J. Koponen, “Progress in direct nanoparticle deposition for the development of the next generation fiber lasers,” *Opt. Eng.*, vol. 50, no. 11, p. 111605, Nov. 2011, doi:

10.1117/1.3613944.

- [114] S. Unger *et al.*, "A highly efficient Yb-doped silica laser fiber prepared by gas phase doping technology," *Laser Phys.*, vol. 24, no. 3, p. 035103, Feb. 2014, doi: 10.1088/1054-660X/24/3/035103.
- [115] M. Leich *et al.*, "Highly efficient Yb-doped silica fibers prepared by powder sinter technology," *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 9, p. 1557, May 2011, doi: 10.1364/ol.36.001557.
- [116] M.-A. Malleville *et al.*, "Burn-in testing in high-power fully-aperiodic large-pitch-fiber amplifiers (Conference Presentation)," p. 4, Feb. 2019, doi: 10.1117/12.2508203.
- [117] L. T. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 173, no. 1–3, pp. 1–38, 2000, doi: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
- [118] M. A. Piechowiak *et al.*, "Oppositely charged model ceramic colloids: Numerical predictions and experimental observations by confocal laser scanning microscopy," *Langmuir*, vol. 26, no. 15, pp. 12540–12547, Aug. 2010, doi: 10.1021/LA101027D.
- [119] V. Guerin, "Prédiction et compréhension de la densification des poudres commerciales d'alumine et de fer grâce à une approche par réseau de neurones artificiels," 2004.
- [120] P. Boch and J. Ni, *Ceramic materials: Processes, properties, and applications*. 2010.
- [121] S.-J. L. Kang, "SINTERING PROCESSES," *Sintering*, pp. 3–8, Jan. 2005, doi: 10.1016/B978-075066385-4/50001-7.
- [122] R. Boigelot, Y. Graz, C. Bourgel, F. Defoort, and J. Poirier, "The SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary system: New data concerning the temperature of liquidus and the volatilization of phosphorus," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2353–2360, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2014.10.046.
- [123] G. Bitossi, R. Giorgi, M. Mauro, B. Salvadori, and L. Dei, "Spectroscopic techniques in cultural heritage conservation: A survey," *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 40, no. 3, pp. 187–228, Jul. 2005, doi: 10.1081/ASR-200054370.
- [124] B. Hehlen, "Inter-tetrahedra bond angle of permanently densified silicas extracted from their Raman spectra," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 2, 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/2/025401.
- [125] P. McMillan and B. Piriou, "Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure: a review," *Bull. Minéralogie*, vol. 106, no. 1, pp. 57–75, 1983, doi: 10.3406/BULMI.1983.7668.
- [126] K. J. Kingma and R. J. Hemley, "Raman spectroscopic study of microcrystalline silica," *Am. Mineral.*, vol. 79, no. 3–4, pp. 269–273, 1994.
- [127] S. G. Kosinski, D. M. Krol, T. M. Duncan, D. C. Douglas, J. B. MacChesney, and J. R. Simpson, "Raman and NMR spectroscopy of SiO<sub>2</sub> glasses CO-doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 105, no. 1–2, pp. 45–52, Oct. 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90336-5.
- [128] C. Shao *et al.*, "Origin of Radiation-Induced Darkening in Yb<sup>3+</sup>/Al<sup>3+</sup>/P<sup>5+</sup>-Doped Silica Glasses: Effect of the P/Al Ratio," *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, no. 10, pp. 2809–2820, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.jpccb.7b12587.

- [129] T. Okazaki, E. H. Sekiya, and K. Saito, "P/Al atomic ratio dependence of local structure around Yb<sup>3+</sup> ions and optical properties of Yb-Al-P-doped silica glass," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 12, 2019, doi: 10.7567/1347-4065/ab4fa8.
- [130] B. Reif, S. E. Ashbrook, L. Emsley, and M. Hong, "Solid-state NMR spectroscopy," *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1. Springer Nature, Dec. 01, 2021, doi: 10.1038/s43586-020-00002-1.
- [131] P. Zeeman, "The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance," *Nature*, vol. 55, no. 1424, p. 347, 1897, doi: 10.1038/055347a0.
- [132] FLORIAN Pierre, "SOLID-STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE APPLIED TO GLASS SCIENCE," p. 109.
- [133] I. J. Lowe, "Free induction decays of rotating solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 2, no. 7, pp. 285–287, 1959, doi: 10.1103/PhysRevLett.2.285.
- [134] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades, "Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed," *Nature*, vol. 182, no. 4650, p. 1659, 1958, doi: 10.1038/1821659a0.
- [135] FLORIAN Pierre, "SOLID-STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE APPLIED TO GLASS SCIENCE," p. 112.
- [136] S. Sen and R. E. Youngman, "High-resolution multinuclear NMR structural study of binary aluminosilicate and other related glasses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 23, pp. 7557–7564, Jun. 2004, doi: 10.1021/jp031348u.
- [137] J. Ren, L. Zhang, and H. Eckert, "Medium-range order in sol-gel prepared Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses: New results from solid-state NMR," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 9, pp. 4906–4917, Mar. 2014, doi: 10.1021/JP412774H/SUPPL\_FILE/JP412774H\_SI\_001.PDF.
- [138] N. J. Clayden, S. Esposito, P. Pernice, and A. Aronne, "Solid state <sup>29</sup>Si and <sup>31</sup>P NMR study of gel derived phosphosilicate glasses," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 936–943, Jan. 2001, doi: 10.1039/b004107f.
- [139] M. Nogami, K. Miyamura, Y. Kawasaki, and Y. Abe, "Six-coordinated silicon in SrO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 211, no. 3, pp. 208–213, Apr. 1997, doi: 10.1016/S0022-3093(96)00642-4.
- [140] R. Dupree, D. Holland, and M. G. Mortuza, "Six-coordinated silicon in glasses," *Nature*, vol. 328, no. 6129, pp. 416–417, 1988, doi: 10.1038/328416a0.
- [141] A. Nizamutdinova, H. Kirchhain, L. Van Wüllen, N. Sawangboon, and D. S. Brauer, "The structural role of alumina in alkali phosphosilicate glasses: A multinuclear solid state NMR study," in *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, Dec. 2018, vol. 59, no. 6, pp. 267–276, doi: 10.13036/17533562.59.6.042.
- [142] S. Wegner, L. van Wüllen, and G. Tricot, "The structure of phosphate and borosilicate glasses and their structural evolution at high temperatures as studied with solid state NMR spectroscopy: Phase separation, crystallisation and dynamic species exchange," *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 428–439, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.021.
- [143] C. C. De Araujo, L. Zhang, and H. Eckert, "Sol-gel preparation of AlPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses

- with high surface mesoporous structure,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 14, pp. 1323–1331, Mar. 2006, doi: 10.1039/B516599G.
- [144] Y. S. Yen and A. Pines, “Multiple-quantum NMR in solids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 6, pp. 3579–3582, 1983, doi: 10.1063/1.445185.
- [145] Y. Ba and J. A. Ripmeester, “Multiple quantum filtering and spin exchange in solid state nuclear magnetic resonance,” *J. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 20, pp. 8589–8594, May 1998, doi: 10.1063/1.476288.
- [146] J. B. d’Espinose de Lacaillerie, C. Fretigny, and D. Massiot, “MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model,” *J. Magn. Reson.*, vol. 192, no. 2, pp. 244–251, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.jmr.2008.03.001.
- [147] J. Zwinkels, D. Gignac, M. Nevins, ... I. P.-A., and U. 1997, “Design and testing of a two-monochromator reference spectrofluorimeter for high-accuracy total radiance factor measurements,” *opg.optica.org/JC Zwinkels, DS Gignac, M Nevins, I Powell, A BewsherApplied Opt. 1997•opg.optica.org*.
- [148] Y. J. Liang, F. Liu, Y. F. Chen, X. J. Wang, K. N. Sun, and Z. Pan, “New function of the yb<sup>3+</sup> ion as an efficient emitter of persistent luminescence in the short-wave infrared,” *Light Sci. Appl.*, vol. 5, no. 7, 2016, doi: 10.1038/lsa.2016.124.
- [149] C. S. Kim, Y. Han, B. H. Lee, W. T. Han, U. C. Paek, and Y. Chung, “Induction of the refractive index change in B-doped optical fibers through relaxation of the mechanical stress,” *Opt. Commun.*, vol. 185, no. 4–6, pp. 337–342, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0030-4018(00)01045-2.
- [150] P. K. Bachmann, W. Hermann, H. Wehr, and D. U. Wiechert, “Stress in optical waveguides 2: Fibers,” *Appl. Opt.*, vol. 26, no. 7, p. 1175, Apr. 1987, doi: 10.1364/ao.26.001175.
- [151] F. Just, R. Spittel, J. Bierlich, S. Grimm, M. Jäger, and H. Bartelt, “The influence of the fiber drawing process on intrinsic stress and the resulting birefringence optimization of PM fibers,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 42, pp. 345–350, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.optmat.2015.01.025.
- [152] C. Boccara and V. Lorient, “Absorption of low-loss optical materials measured at 1064 nm by a position-modulated collinear photothermal detection technique,” *Appl. Opt. Vol. 42, Issue 4, pp. 649-656*, vol. 42, no. 4, pp. 649–656, Feb. 2003, doi: 10.1364/AO.42.000649.
- [153] V. A. Bogatyryov, I. I. Cheremisin, E. M. Dianov, K. M. Golant, and A. L. Tomashuk, “Super-high-strength metal-coated low-hydroxyl low-chlorine all-silica optical fibers,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 43, no. 3 PART 1, pp. 1057–1060, 1996, doi: 10.1109/23.510755.
- [154] P. C. SCHULTZ, “Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, no. 7, pp. 309–313, 1974, doi: 10.1111/j.1151-2916.1974.tb10908.x.
- [155] D. R. Paschotta, “Measurement of Absorption Spectra of Active Fibers: Not as Easy as One Might Think!,” *Photonics Spotlight*, 2016. [https://www.rp-photonics.com/spotlight\\_2016\\_05\\_12.html](https://www.rp-photonics.com/spotlight_2016_05_12.html).
- [156] B. M. Zhang, J. Zhao, Y. Feng, S. Zhu, J. H. V. Price, and J. Nilsson, “Fiber absorption

- measurement errors resulting from re-emission of radiation,” in *Advanced Solid State Lasers, ASSL 2015*, Oct. 2015, p. AM5A.20, doi: 10.1364/ASSL.2015.AM5A.20.
- [157] W. Xu *et al.*, “Effect of P5+ on spectroscopy and structure of Yb3+/Al3+/P5+ co-doped silica glass,” *J. Lumin.*, vol. 167, pp. 8–15, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.05.061.
- [158] J. Kirchhof and S. Unger, “Codoping effects in fibers for active applications,” in *OFC/IOOC 1999 - Optical Fiber Communication Conference and the International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communication*, 1999, vol. 2, pp. 196–198, doi: 10.1109/OFC.1999.766381.
- [159] M. HANNA, “Sources laser à fibre et applications,” *Opt. Photonique*, Jan. 2012, doi: 10.51257/a-v2-e6450.
- [160] W. Blanc, “Le développement des fibres optiques de silice,” 2013.
- [161] J. P. Koplou, D. A. V. Kliner, and L. Goldberg, “Single-mode operation of a coiled multimode fiber amplifier,” *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 7, p. 442, Apr. 2000, doi: 10.1364/ol.25.000442.
- [162] J. Limpert *et al.*, “Yb-doped large-pitch fibres: Effective single-mode operation based on higher-order mode delocalisation,” *Light Sci. Appl.*, vol. 1, no. APRIL, pp. e8–e8, Apr. 2012, doi: 10.1038/lsa.2012.8.
- [163] G. BOULON, “Sources lasers à l’état solide. Fondements,” *Opt. Photonique*, Jul. 2016, doi: 10.51257/a-v2-af3275.
- [164] J. Boulet, C. Vinçont, C. Agueraray, and A. Jolly, “Regime-dependent photodarkening-induced modal degradation in high power fiber amplifier,” in *Optics InfoBase Conference Papers*, Oct. 2016, p. ATu4A.3, doi: 10.1364/assl.2016.atu4a.3.
- [165] “4F – Filière Française de Fibres optiques pour les lasers de l’industrie du Futur | Alphanov.” <https://www.alphanov.com/projets-collaboratifs/filiere-francaise-fibres-optiques>.
- [166] A. Jolly, C. Vinçont, and J. Boulet, “Photodarkening kinetics in a high-power YDFA versus CW or short-pulse seed conditions,” in *Fiber Lasers XIV: Technology and Systems*, Feb. 2017, vol. 10083, p. 100831T, doi: 10.1117/12.2250801.

## Résumé

---

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre d'une thèse CIFRE en collaboration entre le laboratoire Xlim et le centre technologique optique & lasers « ALPhANOV ». L'objectif principal de cette thèse consiste à développer des préformes dopées à l'ytterbium, conçues pour résister au phénomène de photo-noircissement (PN), en vue de leur utilisation dans des applications laser à haute puissance. Ce phénomène dégrade les performances des lasers et entraîne une réduction de leur puissance de sortie. Les travaux de cette thèse sont articulés autour de deux principaux axes. Le premier vise à définir la composition du cœur ainsi que la méthode de synthèse appropriée pour fabriquer des cœurs de préformes résistant face au photo-noircissement (PN). Le deuxième axe repose sur l'élaboration, la caractérisation et l'évaluation des performances optiques de la fibre obtenue. La matrice choisie pour être étudiée est la matrice alumino-phosphosilicate. Elle a été obtenue par une méthode de synthèse appelée « poudre en suspension ». Les différentes étapes de ce procédé de fabrication ont été validées depuis la synthèse de la préforme jusqu'à l'étirage de la fibre optique. Les tests optiques effectués sur la fibre optique ont révélé d'excellentes performances, avec une faible atténuation de 0.1 dB/m et une efficacité de conversion optique-optique très prometteuse de 76 %. L'évaluation de cette fibre face au phénomène de photo-noircissement a révélé une résistance exceptionnelle. Aucune décroissance en puissance n'a pu être constatée au cours des expériences effectuées sur plus de 100 h.

---

Mots-clés : Matrice alumino-phosphosilicate, photo-noircissement (PN), « Poudre en Suspension », fibres LMA.

## Abstract

---

The work presented in this manuscript is part of a PhD thesis carried out by CIFRE in collaboration between the laboratory of Xlim and the technological center of optics and lasers "ALPhANOV". The main objective of this thesis is to design ytterbium doped preforms that are resistant to the photodarkening (PD) phenomenon for use in high power laser applications. This phenomenon degrades laser performance and leads to reduced output. Two main areas are focused in this thesis. The first is the definition of the core composition and the appropriate synthesis method for the production of preform cores which are resistant to photodarkening (PD). The second is to develop, characterize and evaluate the optical performance of the resulting fiber. The matrix that has been chosen for the study is the alumino-phosphosilicate matrix. To obtain this matrix, a synthesis method called "powder in suspension" was used. From the synthesis of the preform to the drawing of the optical fiber, the different stages of the process have been validated. Excellent performance, with low attenuation of 0.1 dB/m and a very promising optical-to-optical conversion efficiency of 76%, was obtained from the optical tests performed on the fiber. The evaluation of the fiber against photodarkening showed an exceptional resistance. No performance degradation was observed over 100 hours.

---

Keywords: Alumino-phosphosilicate matrix, photodarkening (PD), Powder in Suspension, LMA fibers.

