

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE SCIENCES – TECHNOLOGIE – SANTE

FACULTE des Sciences et Techniques

Institut de recherche XLIM

Année : 2009

Thèse N° 44-2009

## THESE

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences, photonique et systèmes

Spécialité : Photonique

présentée et soutenue par

**Gurvan BRASSE**

le 20 octobre 2009

**Fibres optiques nanostructurées par voie sol-gel dans le système silice-zircone dopé terre rare :Elaboration, caractérisation microstructurale et étude des propriétés de luminescence**

**Thèse dirigée par Jean-Marc BLONDY  
et co-dirigée par Christine RESTOIN**

### **Rapporteurs:**

Bernard JACQUIER	Directeur de recherche CNRS (HDR), Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), LYON
Gérard MONNOM	Directeur de recherche CNRS (HDR), Laboratoire de Physique des Matériaux Condensés (LPMC), NICE

### **Examineurs**

Mohamed BOUZAOU	Professeur des universités (HDR), Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), LILLE
Dominique CROS	Professeur des universités (HDR), Directeur de l'institut de recherche XLIM, LIMOGES
Youcef OUERDANE	Professeur des universités (HDR), Laboratoire Hubert Curien, SAINT-ETIENNE
Jean-Marc BLONDY	Ingénieur de Recherche CNRS (HDR), Institut de recherche XLIM, LIMOGES
Christine RESTOIN	Maître de Conférences, Institut de Recherche XLIM, LIMOGES



## **Remerciements**

*Ce travail de thèse a été réalisé à l'institut de recherche XLIM, au sein du département photonique.*

*Je remercie monsieur Dominique Cros directeur de l'institut de recherche XLIM pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur Bernard Jacquier du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon et monsieur Gérard Monnom du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de Nice, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux en acceptant de les rapporter.*

*Je tiens à témoigner ma très grande reconnaissance à monsieur Youcef Ouerdane du laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne, pour sa participation à ce jury d'une part et d'autre part pour le temps précieux et l'aide qu'il a su m'accorder au cours de chacun de mes déplacements au laboratoire Hubert Curien.*

*Je remercie également monsieur Mohamed Bouazaoui du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de Lille pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et de participer à ce jury de thèse.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur Jean-Marc Blondy, directeur de l'institut Carnot XLIM et responsable du projet « fibres micro/nanostructurées – matériaux innovants pour la photonique », pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour avoir encadré ce travail de thèse. Je te remercie Jean-Marc pour ton soutien et ton objectivité.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Christine Restoin pour avoir co-encadré ma thèse. Au cours de ces trois dernières années, j'ai apprécié tes qualités tant sur le point de vue humain que scientifique, ton objectivité, ta rigueur, ta bonne humeur, ta courtoisie et ton humour (d'ailleurs, il me revient quelques remarques de Garfield!). Je te remercie de ta disponibilité sans faille et du temps que tu as su me consacrer. Encadrer un thésard n'est pas chose facile (surtout le premier !) et je pense que tu as été un très bon coach !*

*On aura probablement, en tout cas je l'espère, l'opportunité de rejouer d'autres « matchs » ensemble dans le futur, afin de relever de nouveaux challenges et je souhaite sincèrement que cette bonne entente qui existe entre nous continuera le plus longtemps possible.*

*J'ai beaucoup apprécié les discussions que l'on a pu avoir et les points de vues que l'on a pu échanger, devant un verre, un café ou au cours des nombreux déplacements et il y a les bons souvenirs : les aéroports..., la fermeture d'Orly...*

*Ces trois années de thèse ont finalement été une expérience extraordinaire et je te remercie Christine d'avoir partagé avec moi cette « belle leçon de vie ».*

*Je souhaite aussi remercier Philippe Roy pour son aide, sa disponibilité et son enthousiasme : tes conseils avisés m'ont été précieux Philippe.*

*Je remercie Jean-Louis Auguste pour sa disponibilité, ces nombreux fibrages et ses remarques pertinentes concernant les aspects fabrication-techno.*

*Je tiens particulièrement à remercier Aziz Boukenter, Jean-Yves Michalon et Blandine Tortech du laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne, pour leur accueil chaleureux et l'aide précieuse qu'il m'ont apporté. Alors petits clin d'œil ici pour les « verts » et petite boutade : «à Saint-Etienne tout est vert ! même la fibre ! » En tout cas, on y croit pour la prochaine saison en L1 !*

*Je tiens aussi à remercier Frédéric Gérome pour tous les petits conseils et astuces de manip qu'il a su me prodiguer, ainsi que pour les discussions et réflexions passionnantes que l'on a pu avoir au sujet de ces fameux Quantum Dots !*

*Merci aussi à A.Lecomte et A.Boulle du laboratoire SPCTS pour leur collaboration, quant au coté « matériaux » et la facilité d'accès aux installations dont ils m'ont permis de bénéficier.*

*Je remercie vivement nos deux adorables secrétaires Nathalie Buisson et Sophie Lebraud qui ont été d'une aide précieuse au cours de ces trois années et dont le sourire et l'amabilité ont toujours été au rendez-vous !*

*Enfin, un petit clin d'œil à mes collègues thésards : Stéphanie, Tony (ouhhhhh !!!!! les fantômes...), Benoit, Denis, Nico Mothe.*

*à mes parents,*

# Table des Matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I : Bibliographie et contexte : les nanomatériaux destinés à la photonique - Application aux fibres optiques.....</b>	<b>15</b>
<b>I. Les nanomatériaux : moteur du développement et de l'innovation .....</b>	<b>16</b>
I.1. Les nanomatériaux .....	16
I.2. Nanomatériaux pour l'optique .....	17
<b>II. Fibres optiques dopées terres-rares .....</b>	<b>19</b>
II.1. Historique .....	19
II.2. Propriétés spectroscopiques des terres rares .....	20
II.3. Propriétés optiques des fibres dopées aux terres rares .....	22
II.3.1. <i>L'élargissement spectral des raies</i> .....	22
II.3.2. <i>Sections efficaces d'absorption et sections efficaces d'émission</i> .....	24
II.3.3. <i>L'absorption par état excité</i> .....	26
II.3.4. <i>Principes fondamentaux du transfert d'énergie</i> .....	26
II.3.5. <i>Le phénomène d'upconversion</i> .....	27
II.3.6. <i>Généralités sur les lasers à fibres dopées terres rares</i> .....	27
<b>III. Le procédé sol-gel.....</b>	<b>29</b>
III.1. Présentation et généralités .....	29
III.2. Mécanismes de gélification .....	30
III.3. La notion de gel polymérique.....	34
III.4. Du gel au verre... un pas vers la fibre optique.....	34
<b>IV. Les matériaux choisis pour l'élaboration d'une fibre optique nanostructurée .....</b>	<b>36</b>
IV.1. La silice en tant que matrice constitutive du cœur .....	36
IV.2. La zircone en tant qu'agent nanostructurant du cœur .....	38
IV.3. Le système binaire silice-zircone .....	40
IV.4. Les terres rares choisies en tant qu'espèces luminescentes.....	42
IV.4.1. <i>L'ytterbium</i> .....	42
IV.4.2. <i>L'erbium</i> .....	43
<b>Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation du matériau nanocomposite – Réalisation d'une fibre optique présentant un cœur nanocomposite.....</b>	<b>46</b>
<b>I. Elaboration et caractérisation de gels nanostructurés dans le système « silice-zircone ».....</b>	<b>47</b>
I.1. Préparation des gels et des xérogels .....	47
I.1.1. <i>Généralités</i> .....	47
I.1.2. <i>Protocole expérimental</i> .....	48
I.1.3. <i>La mise en forme</i> .....	50
I.1.3.1. Réalisation de xérogels sous forme de poudre .....	50
I.1.3.2. Réalisation de xérogels sous forme de monolithes .....	51
I.1.3.3. Réalisation de xérogels sous forme de couches minces .....	52
I.2. Evolution des propriétés rhéologiques des sols de silice-zircone au-cours de leur polymérisation .....	53
I.2.1. <i>Principe des mesures</i> .....	53
I.2.2. <i>Quelques lois de comportements rhéologiques</i> .....	55
I.2.2.1. Comportement newtoniens.....	55
I.2.2.2. Comportement selon une loi de puissance ou loi d'Ostwald .....	56

I.2.3.	<i>Résultats et discussion sur le comportement rhéologiques des sols de silice-zircone</i>	56
I.2.3.1.	Evolution de la viscosité apparente des sols de silice-zircone .....	56
I.2.3.2.	Evolution du comportement rhéologique des sols de silice-zircone .....	59
I.2.3.3.	Evolution de la viscosité dynamique en régime newtonien .....	61
I.2.3.4.	Evolution du facteur de consistance K et de l'écart au régime newtonien n des sols de silice-zircone .....	62
I.2.3.5.	Conclusion.....	64
I.3.	Caractérisation des gels de silice-zircone.....	65
I.3.1.	<i>Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles des gels de silice-zircone</i>	65
I.3.1.1.	Principe.....	65
I.3.1.2.	Résultats et discussion.....	65
I.3.2.	<i>Analyses microstructurales par diffraction des rayons X des xérogels de silice-zircone</i> .....	66
I.3.2.1.	Principe de la mesure et description du montage expérimental .....	66
I.3.2.2.	Résultats et discussion.....	68
a)	Microstructure des xérogels de silice-zircone .....	68
b)	Détermination de la taille des cristaux de zircon.....	69
I.3.3.	<i>Observation de la nanostructure des xérogels de silice-zircone par microscopie électronique en transmission</i> .....	71
I.3.3.1.	Principe.....	71
I.3.3.2.	Préparation des échantillons pour une observation MET.....	72
I.3.3.3.	Résultats de l'observation MET et discussion .....	73
<b>II.</b>	<b>Réalisation d'une fibre optique comportant un cœur solide nanocomposite dans le système « silice-zircone » .....</b>	<b>73</b>
II.1.	Principe.....	73
II.2.	Elaboration de la préforme .....	74
II.3.	Etirage de la préforme en une fibre optique .....	76
<b>III.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>77</b>
<b>Chapitre III :</b>	<b>Caractérisation et modélisation des fibres optiques nanocomposites dans le système de base « silice-zircone ».....</b>	<b>80</b>
<b>I.</b>	<b>Etude préliminaire : modélisation et simulation.....</b>	<b>81</b>
I.1.	Description générale de l'outil de simulation : le logiciel commercial COMSOL... ..	81
I.2.	Description générale de la méthode de calcul .....	82
I.3.	Conception et génération de la structure virtuelle de la fibre.....	82
I.4.	Etude du confinement du champ électromagnétique dans le cœur de la fibre par simulation de la structure avec la méthode des éléments finis.....	84
<b>II.</b>	<b>Caractérisations expérimentales des fibres optiques nanocomposites .....</b>	<b>85</b>
II.1.	Fibres dans le système « SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> » - Fibre FSZ1 .....	85
II.1.1.	<i>Observation MEB de la fibre</i> .....	86
II.1.2.	<i>Analyse par diffraction des rayons X de la fibre broyée sous forme de poudre</i>	86
II.1.3.	<i>Profil d'indice</i> .....	89
II.1.4.	<i>Spectre de transmission de la fibre</i> .....	90
II.1.5.	<i>Imagerie en champ proche</i> .....	91
II.2.	Fibres dans le système « SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> : Er <sup>3+</sup> » - Fibre FSZE .....	93
II.2.1.	<i>Profil d'indice de la fibre</i> .....	94
II.2.2.	<i>Spectres de transmission</i> .....	95
II.3.	Fibres dans le système « SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> » - Fibre FSZ2 .....	96
II.3.1.	<i>Observation en Microscopie Electronique à Balayage</i> .....	96

II.3.2.	<i>Profil d'indice</i> .....	97
II.3.3.	<i>Spectres de transmission</i> .....	98
II.3.4.	<i>Etude de la dispersion chromatique</i> .....	99
II.3.4.1.	Présentation de la méthode utilisée .....	99
II.3.4.2.	Mesure de la dispersion chromatique du mode fondamental dans le cas de la fibre FSZ2.....	100
II.4.	Fibres dans le système « silice-zircone dopé ytterbium » - Fibre FSZY .....	101
II.4.1.	<i>Profil d'indice de la fibre</i> .....	102
II.4.2.	<i>Spectres de transmission</i> .....	103
II.5.	Fibres dans le système « silice-zircone dopé erbium-ytterbium » - Fibre FSZEY .	104
II.5.1.	<i>Profil de l'indice de réfraction</i> .....	104
II.5.2.	<i>Spectres de transmission</i> .....	105
<b>III.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>106</b>
<b>Chapitre IV :</b>	<b>Etude expérimentale des phénomènes de luminescence.....</b>	<b>108</b>
<b>I.</b>	<b>Etude des phénomènes de luminescence dans la fibre « silice-zircone dopée ytterbium » sous un pompage infrarouge</b> .....	<b>109</b>
I.1.	Analyse du spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde de pompe .....	109
I.2.	Analyse du spectre d'émission en fonction de la puissance de pompe à 920 nm ...	112
I.3.	Etude de la luminescence dans l'infrarouge.....	112
I.3.1.	<i>Mesure du spectre de luminescence dans l'infrarouge</i> .....	112
I.3.1.1.	Principe et montage expérimental .....	112
I.3.1.2.	Résultats-discussion .....	113
I.3.1.3.	Dynamique des phénomènes de luminescence dans le proche infrarouge	114
<b>II.</b>	<b>Etude des phénomènes de luminescence dans la fibre « silice-zircone dopée erbium » sous un pompage infrarouge</b> .....	<b>117</b>
II.1.	Analyse du spectre d'émission en fonction de la puissance de pompe .....	117
II.2.	Etude de l'émission centrée à 1535 nm.....	118
II.2.1.	<i>Mesure spectroscopique de la transition <math>^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}</math></i> .....	118
II.2.2.	<i>Dynamique de luminescence</i> .....	119
II.3.	Etude des émissions dans le domaine visible.....	121
<b>III.</b>	<b>Etude des phénomènes de luminescence dans la fibre « silice-zircone dopée erbium-ytterbium »</b> .....	<b>123</b>
III.1.	Pompage dans le proche infrarouge .....	123
III.2.	Observation expérimentale en champ proche .....	126
III.3.	Emissions en cascade sous excitation large bande.....	128
<b>IV.</b>	<b>Etude des phénomènes de luminescence des fibres nanocomposites dans le système « silice-zircone » sous l'effet d'un pompage dans l'ultraviolet</b> .....	<b>131</b>
IV.1.	Luminescence des fibres silice-zircone (FSZ2) sous un pompage UV.....	131
IV.1.1.	<i>Principe de la mesure et montage expérimental</i> .....	131
IV.1.2.	<i>Analyse des résultats</i> .....	132
IV.1.3.	<i>Origine de la luminescence</i> .....	136
IV.1.4.	<i>Création des centres luminescents</i> .....	137
IV.1.5.	<i>Mécanismes de luminescence</i> .....	138
IV.2.	Fibre silice-zircone dopée erbium .....	141
IV.2.1.	<i>Résultat expérimental</i> .....	141
IV.2.2.	<i>Analyse des résultats et interprétation</i> .....	141
IV.3.	Conclusion.....	144
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>147</b>	
<b>Perspectives</b> .....	<b>150</b>	
<b>Annexe 1</b> .....	<b>154</b>	

<b>Annexe 2</b> .....	<b>155</b>
<b>Annexe 3</b> .....	<b>156</b>



## Introduction générale

**L**e 29 décembre 1959, le physicien Richard Feynman marque l'entrée dans une nouvelle ère de la physique : il émet pour la première fois l'idée de construire des objets nanométriques atome par atome. Son allocution devant l'American Physical Society bouleversa la pensée scientifique de l'époque et est le germe d'une réelle révolution scientifique : la course à la miniaturisation.

Cette nouvelle vision de la science ouvre alors de nombreuses perspectives, dans le sens où tendre vers des dimensions de plus en plus petites, de l'ordre du nanomètre, confère aux matériaux des propriétés différentes de celles qu'ils possèdent à l'échelle macroscopique : on comprend alors à juste titre l'intérêt que représente un tel axe de recherche.

D'un autre côté, les années 60 voient aussi l'apparition des premières fibres optiques mais ce n'est qu'à partir des années 80, que ces dernières vont connaître un réel essor et que le nombre de leurs applications va s'accroître de façon considérable, notamment dans les domaines des télécommunications, de l'amplification optique et des lasers.

Ainsi, le challenge qui a été relevé au cours de ce travail de thèse est d'intégrer des nanomatériaux dans la structure de fibres optiques, afin de conférer à ces dernières des propriétés de luminescence non conventionnelles. Nous proposons donc dans ce mémoire une méthode originale pour élaborer une fibre présentant un cœur nanocomposite constitué de nanocristaux de zirconium dispersés au sein d'une matrice amorphe de silice et pouvant être dopés avec des ions terres rares, ainsi qu'une étude de ses propriétés microstructurales, de ses propriétés optiques et de ses propriétés de luminescence.

La première partie de ce manuscrit expose une synthèse bibliographique sur les nanomatériaux destinés à la photonique d'une part et sur les fibres optiques dopées terre rare d'autre part, en mettant en exergue l'intérêt que représente l'intégration de tels matériaux au sein des fibres optiques. Le procédé sol-gel est ensuite présenté comme une méthode privilégiée pour l'élaboration de tels matériaux composites et le choix du système silice-zirconium est justifié dans le cadre de cette étude.

La deuxième partie de ce mémoire est dédiée à la description de la synthèse du matériau nanocomposite silice-zirconium via la méthode sol-gel, ainsi qu'à la caractérisation de ce dernier en termes d'évolution en fonction de la température de traitement thermique et de propriétés microstructurales. En s'appuyant sur ces caractérisations et sur une étude des

propriétés rhéologiques des sols de silice-zircone, le procédé d'élaboration des fibres optiques nanocomposites silice-zircone qui a été mis en place et développé au laboratoire dans le cadre de ce projet, est présenté.

La troisième partie de ce document présente tout d'abord une première tentative de modélisation et de simulation d'une fibre optique dont le cœur est constitué d'une multitude de nanoparticules de zircone dispersées au sein d'une matrice amorphe de silice, afin d'analyser l'influence de la nanostructure sur le confinement du champ électromagnétique dans le cœur et sur les modes susceptibles de se propager en son sein. Une caractérisation expérimentale des propriétés optiques et microstructurales des diverses fibres optiques élaborées est ensuite présentée.

La quatrième et dernière partie de cette thèse se focalise plus particulièrement sur l'étude expérimentale des propriétés de luminescence des diverses fibres optiques présentées au chapitre III. L'influence de la nanostructure sur ces phénomènes est mise en évidence et l'origine des mécanismes qui en sont à l'origine est discuté.

# Chapitre I



# Chapitre I : Bibliographie et contexte : les nanomatériaux destinés à la photonique - Application aux fibres optiques

**M**oteur d'innovations et de développements, les nanomatériaux méritent dans un premier temps, qu'on explicite certaines de leurs caractéristiques et qu'on précise les intérêts qu'ils peuvent susciter pour des applications dans le domaine de la photonique et plus particulièrement des fibres optiques.

En se focalisant sur les fibres optiques dopées terres rares, un tour d'horizon en termes d'historique, de propriétés, d'applications et de couverture du domaine spectral est réalisé, afin de mieux cibler la valeur ajoutée que pourrait apporter l'application des nanomatériaux dans le domaine de l'amplification optique et des lasers.

Le procédé sol-gel est quant à lui présenté comme une méthode privilégiée pour l'élaboration de matériaux nanocomposites dans le cœur de fibres optiques: les mécanismes de gélifications, la notion de gel polymérique et la transition gel-verre sont abordés comme des points essentiels pour l'élaboration et l'intégration de ce type de matériaux au sein de fibres optiques.

Enfin, les matériaux choisis pour réaliser de telles fibres optiques nanocomposites : la silice d'une part, la zircone d'autre part et enfin le système binaire « silice-zircone », sont introduits. Le choix de l'ytterbium et de l'erbium, en tant qu'espèces luminescentes est expliqué et leurs propriétés sont exposées.

# I. Les nanomatériaux : moteur du développement et de l'innovation

## I.1. Les nanomatériaux

Le terme de « nanomatériau » recouvre un domaine de réalisation dont le pas est inférieur au micromètre. Deux approches technologiques permettent d'élaborer de tels objets : la réduction de la taille des composants (technologie *top-down*) ou la production de nano-objets qui s'auto-organisent (technologie *bottom-up*) [COS.2006] [RAE.2004].

Les progrès grandissants en physique et en chimie, associés à la mise au point de techniques permettant d'élaborer des objets dont les dimensions sont nanométriques conditionnent l'évolution des matériaux en général, ainsi que leurs applications. Le développement des techniques d'observation et de caractérisations, telles que la microscopie électronique en transmission (MET), à balayage (MEB-FEG), la microscopie à effet tunnel ou encore à force atomique (AFM) ont permis de mieux comprendre l'organisation structurale de la matière à l'échelle nanométrique, ouvrant ainsi un vaste champ d'investigations pour l'élaboration et la fonctionalisation des « nanomatériaux ».

Un nanomatériau est généralement constitué de nano-objets, dont la taille varie entre un et la centaine de nanomètres et qui présente des propriétés physiques/chimiques différentes de celles du matériau massif pris à l'échelle macroscopique. Ces nano-objets peuvent alors être des particules cristallisées ou non, des fibres ou encore des tubes, qui peuvent être utilisés en tant que tels ou être incorporés au sein d'autres matériaux. On peut alors classer ces derniers en deux catégories :

- Les matériaux nanostructurés d'une part, qui peuvent être nanostructurés en surface, auquel cas les nano-objets constituent des éléments de revêtement de surface ou nanostructuré en volume, les nano-objets étant alors des éléments des matériaux massifs dont la structure intrinsèque leur confère des propriétés physiques spécifiques.
- Les matériaux nanocomposites d'autre part, pour lesquels les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice de nature différente, afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité, en modifiant les propriétés physiques. La matrice peut alors être constituée de polymères thermoplastiques, de papier, d'acier ou de verre [DUA.2003a] [DUA.2003b] [FU.2003] [HRE.2003].

Les propriétés relatives aux nanomatériaux sont très différentes de celles présentées par ces mêmes matériaux pris à l'échelle macroscopique et sont la conséquence de deux

caractéristiques inhérentes à leur très faible taille : la quasi-absence de défauts et le fort rapport entre les dimensions de surface et le volume [COS.2001]. Dans le cadre de notre étude, on se limite aux propriétés optiques originales qui leurs sont associées et aux applications potentielles qui en découlent en optoélectronique.

## **I.2. Nanomatériaux pour l'optique**

La conception de matériaux optiques nanocomposites présentant une matrice au sein de laquelle se trouvent incorporées des nanoparticules métalliques, semi-conductrices ou diélectriques pouvant être dopées avec des ions terres-rares ou avec des ions de métaux de transition, est une voie porteuse pour la synthèse de matériaux originaux ayant trait à l'optique et notamment pour la conception de nouveaux systèmes photoniques.

Ainsi les développements en sciences des matériaux de cette dernière décennie, ont permis l'élaboration de nombreux systèmes binaires tels que  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  [GAU.2005],  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  [ABD.2004] [CHA.2003] [HE.2003],  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  [MAR.1999],  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  [BHA.2009],  $\text{SiO}_2\text{-PbS}$  [DHL.2008],  $\text{PbS-ZrO}_2$  [HUA.2000],  $\text{CdS-SiO}_2$  [ROS.2007],  $\text{Au-SiO}_2$  [JOU.1999],  $\text{Ag-SiO}_2$  [SUN.2008] ou bien encore  $\text{Cu-SiO}_2$  [CHE.2005] présentant des nanoparticules d'oxydes ou non, cristallisées ou non, dispersées au sein d'une matrice amorphe. Cette matrice amorphe est dans de nombreux cas de la silice, qui est par ailleurs le matériau de base pour un grand nombre de systèmes photoniques, en particulier dans le cas des fibres optiques.

Plusieurs procédés ont été développés pour synthétiser ce type de matériaux composites :

- d'un côté il y a des méthodes dites chimiques telles que la méthode Péchiny, le procédé sol-gel ou la méthode de coprécipitation qui après un traitement thermique post-synthèse permettent la formation de nanoparticules dispersées au sein d'une matrice vitreuse ;
- d'un autre côté il y a des méthodes dites physiques qui consistent à bombarder avec un faisceau électronique ou à irradier avec un rayonnement fortement énergétique un matériau vitreux dopé avec une espèce potentiellement sujette à se transformer en nanoparticules, dans les zones soumises à un tel traitement.

Il apparaît très clairement, au travers des nombreuses études menées sur les propriétés optiques de ce types de nanocomposites, que les nanoparticules jouent plusieurs rôles:

- elles vont permettre de limiter la formation de « clusters » des ions terres-rares ou des ions de métaux de transition, limitant donc les transferts d'énergie non-radiatifs entre ions voisins et permettant ainsi l'annihilation des phénomènes d'extinction de la luminescence [COS.1996] [GOL.1997] [YAN.1999].
- les nanoparticules présentant une basse énergie de phonons stimulent les phénomènes d'upconversion au sein des ions terres-rares ou de métaux de transition, autorisant ainsi des longueurs d'ondes d'émission non-conventionnelles [PAT.2002].
- les nanoparticules vont de plus perturber l'environnement des ions terres-rares ou des ions de métaux de transition, influençant ainsi de façon plus ou moins sensible leurs configurations électroniques et en corollaire leurs propriétés de luminescence.
- les nanoparticules peuvent aussi être optiquement actives: c'est le cas des nanoparticules semiconductrices, dont la photoluminescence s'explique par la recombinaison radiative d'une paire électron-trou. Par ailleurs, lorsque l'une au moins des dimensions de ce type d'objet devient inférieure au rayon de Bohr des excitons, il apparaît une quantification des niveaux énergétiques. L'énergie de la paire électron-trou devient alors supérieure à la longueur de la bande interdite  $E_g$  du matériau pris à l'état massif : il en découle un décalage de la longueur d'onde d'émission vers les basses longueurs d'ondes [KLI.2007] [SAR.2005].

L'application de tels matériaux en photonique s'était jusqu'à ce jour, surtout trouvé dans la réalisation de guides d'ondes planaires [GON.2008] [SOR.1993], de lasers solides accordables dans le domaine visible [REI.1989] [REI.1992] [REI.1998] [REI.2004a], de matériaux présentant une forte non-linéarité optique [REI.1996b], de marqueurs biologiques [SAR.2000] [REI.2003] [REI.2004b] [REI.2004b] [REI.2004c], de luminophores ou bien encore pour l'élaboration de revêtements fonctionnels (smart windows) de type antiréfléchissant, filtrant, photochromique, électrochromique, gazochromique photoluminescent ou encore photocatalytique [REI.1987] [REI.1994] [ZAY.1997] [ZAY.1998] [TUR.2000].

« L'intégration » étant une dynamique propre à la science des matériaux, il émerge une idée originale : insérer des nanoparticules au sein du cœur d'une fibre optique et ainsi ouvrir une voie transversale entre les disciplines de l'optique et des matériaux, au cœur de la révolution technologique actuelle. Suivre une telle voie pourrait alors ouvrir de nouvelles perspectives, en termes de sources lumineuses fibrées émettant à des longueurs d'ondes exotiques et à plus long terme envisager le développement de lasers fibrés sur des longueurs

d'ondes non conventionnelles, plus particulièrement dans les domaines du visible et de l'ultraviolet, pour lesquels l'offre actuelle reste assez limitée. De telles sources ou lasers trouveraient alors de nombreuses applications, notamment pour la biophotonique, l'élaboration de détecteur de polluants atmosphériques et la spectroscopie des semi-conducteurs à large bande interdite (GaN, SiC).

Afin de mieux cibler la valeur ajoutée que pourraient apporter de tels nanomatériaux s'ils étaient intégrés au sein de fibres optiques, notamment en termes d'amplification optique et de lasers, il paraît nécessaire de faire un tour d'horizon de ce qui se fait déjà dans le domaine des fibres optiques dopées avec des ions terres rares.

## **II. Fibres optiques dopées terres-rares**

### **II.1. Historique**

Les fibres optiques dopées avec des ions terres rares ont été très étudiées tant par les laboratoires universitaires que par les industriels. La première étude expérimentale de fibres optiques dopées avec des ions terres rares a été présentée en 1964 par C.J. Koester et E. Snitzer de l'American Optical Company [KOE.1964]. Celle-ci a été réalisée sur une fibre amplificatrice faiblement multimode dopée au néodyme et pompée transversalement par lampe flash : une émission à 1060 nm accompagnée d'un gain de 47 dB ont été observés. Le potentiel de ce travail pionnier ne peut cependant être apprécié à sa juste valeur à cette époque, étant donné l'impossibilité de réaliser des fibres optiques à faibles pertes linéiques, qui s'élevaient alors à 1000 dB/km. Il a fallu attendre 1970 pour abaisser ces pertes à 20 dB/km [KAP.1970].

En 1973, J. Stone et C.A. Burrus des laboratoires Bell ont réalisé le premier laser à fibre pompé longitudinalement avec une diode laser compacte (GaAs) [STO.1973] [STO.1974]. La fibre utilisée à cet effet était alors légèrement multimode et présentait un cœur dopé au néodyme enveloppé par une gaine en silice. Ces travaux seront là encore peu exploités par la communauté scientifique pendant la dizaine d'années qui suivit, à cause des longueurs d'ondes de travail qui ne correspondait pas aux fenêtres des télécommunications optiques (1.3  $\mu\text{m}$  et 1.55  $\mu\text{m}$ ).

Ce n'est qu'à partir du milieu des années 1980 et grâce à l'avènement des fibres monomodes à faibles pertes (0.15 dB/km à 1.55  $\mu\text{m}$ ) qui étaient à l'époque fabriquées par les technologies MCVD et OVD, que les fibres optiques dopées avec des ions terres rares ont connu un réel essor et ont fait l'objet d'une large reconnaissance de la part du monde

scientifique. Les travaux de D.N. Payne et de ses collaborateurs de l'université de Southampton font notamment référence en la matière [PAY.1985a] [PAY.1985b] : ils présentent la fabrication de la première fibre monomode dopée avec des ions terres rares permettant de réaliser un laser à fibre à très faible seuil d'inversion de population. Ce laser, constitué de 2 m de fibre dopée avec des ions néodyme, a été élaborée par une extension de la méthode MCVD et émettait à 1088 nm sous un pompage à l'aide d'une diode laser GaAlAs. En 1986 et 1987, les premiers lasers et amplificateurs à fibres dopées avec de l'erbium sont présentés par cette même équipe [PAY.1987a] [PAY.1987b].

Les fibres optiques dopées par des ions erbium ont fait l'objet de nombreuses études, notamment leur émission autour de 1550 nm, qui appartient à une fenêtre de transparence de la silice et qui est une des longueurs d'ondes des systèmes de télécommunications. Les amplificateurs fibrés dopés avec des ions erbium sont d'ailleurs largement utilisés à l'heure actuelle, dans ce domaine.

Plus largement, les fibres optiques dopées avec des ions terres rares ont engendré la naissance de nombreuses applications telles que la propagation d'impulsions solitoniques, la métrologie (capteur de température, capteur de gaz, capteur de contrainte) [ADA.1987] [KAT.1994] [FER.1992], les lasers accordables [ALC.1986], impulsionnels [KAF.1989] ou bien encore les sources superfluorescentes (amplification de l'émission spontanée) [DUL.1996] [MOR.1992].

La diversité des terres rares, associée à la multitude des transitions radiatives qu'elles peuvent offrir, permettent alors de multiplier les longueurs d'ondes de travail et les longueurs d'onde du signal de pompe.

## **II.2. Propriétés spectroscopiques des terres rares**

Les ions terres rares appartiennent à la famille des lanthanides et sont caractérisés par un remplissage progressif de la couche interne électronique 4f, après que les couches 5s, 5p et 5d aient été remplies. Ces ions présentent la propriété de pouvoir absorber un rayonnement électromagnétique et plus particulièrement l'énergie des photons incidents, grâce au niveau énergétique 4f qui peut accueillir des électrons. Les niveaux énergétiques des terres rares ainsi sollicités sont représentés par le schéma de la figure I.1 ; certains de ces niveaux, en se désexcitant, peuvent engendrer des émissions lumineuses.

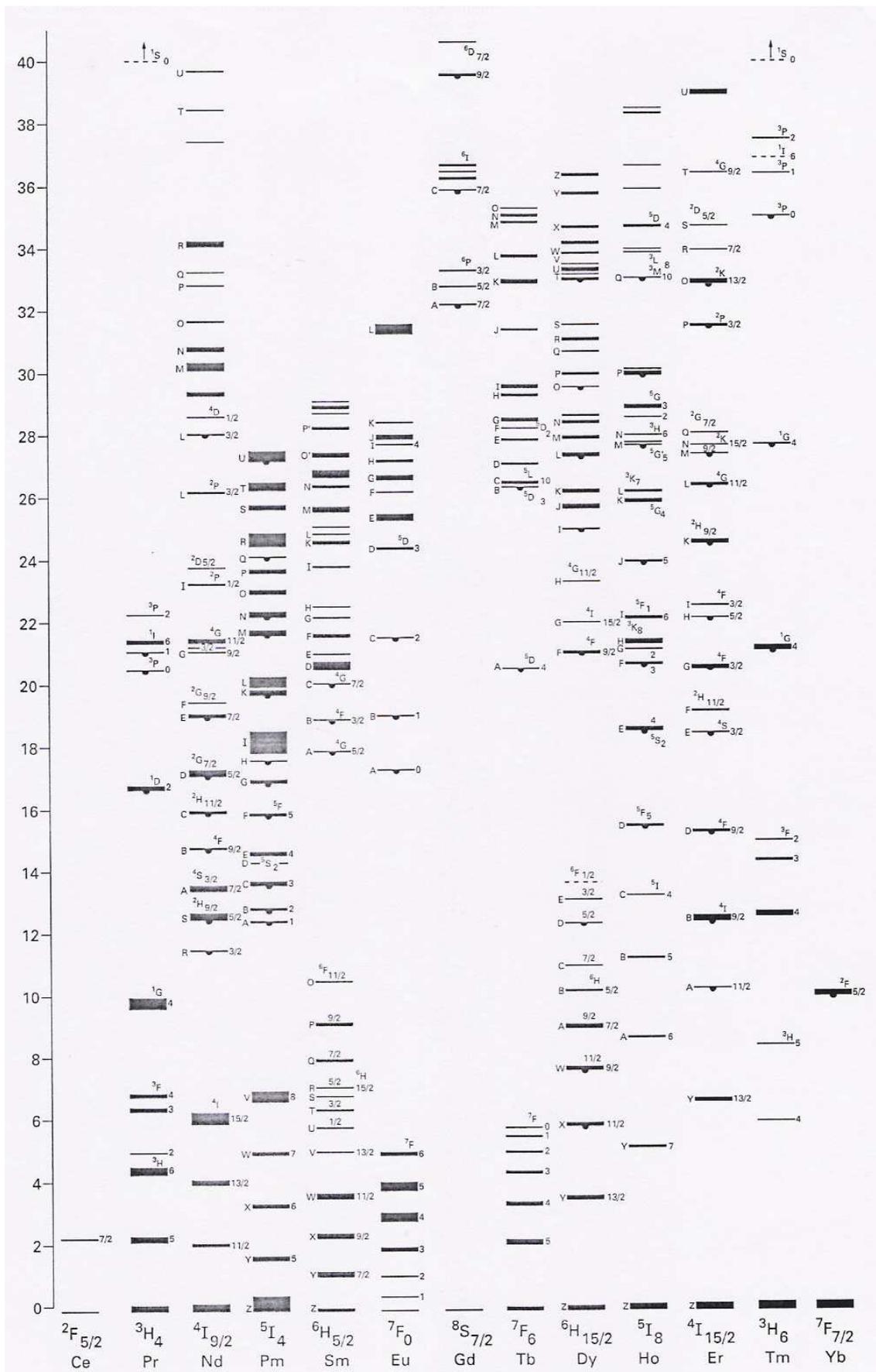


Figure I.1 : Représentation schématique des niveaux d'énergie des lanthanides

## II.3. Propriétés optiques des fibres dopées aux terres rares

### II.3.1. L'élargissement spectral des raies

L'élargissement du spectre est dû à plusieurs phénomènes intervenant dans la plupart des cas de manière simultanée et qui sont représentés sur la figure I.2.

D'un côté, on peut mettre en évidence le phénomène « d'élargissement homogène » uniquement lié à la durée de vie limitée des niveaux excités et donnant lieu à des émissions spontanées. L'émission spontanée s'apparente à la désexcitation d'un oscillateur amorti dont le taux de décroissance est la durée de vie du niveau excité  $\tau$ . Le champ électrique émis est alors de la forme :

$$E(t) = E_0 \cdot \exp(-t/\tau) \cdot \cos(2\pi\nu t), \quad [\text{Eq. I.1}]$$

où  $\nu$  est la fréquence de l'onde émise lors de la désexcitation.

La densité spectrale de fluorescence est proportionnelle au carré de la transformée de Fourier de  $E(t)$  et s'écrit :

$$|E(\nu')|^2 = \frac{E_0^2}{8\pi^2} \times \frac{1}{(\nu - \nu')^2 + \frac{1}{(2\pi\tau)^2}}, \quad [\text{Eq. I.2}]$$

la largeur à mi-hauteur de cette fonction étant définie telle que :  $\Delta\nu = \frac{1}{\pi\tau}$ .

De plus, à partir de la durée de vie  $\tau$  du niveau excité, on peut déterminer la largeur spectrale homogène de tous les paramètres affectant de manière identique les atomes considérés, tels que la vibration de la matrice, le champ environnant cohérent ou encore la température.

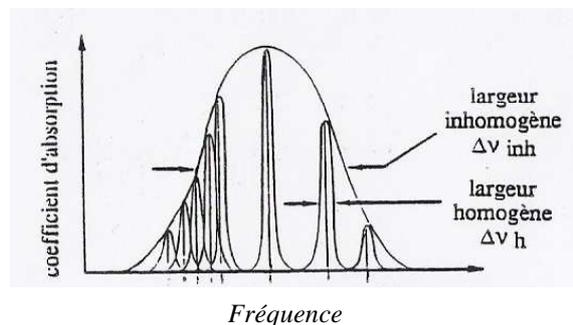


Figure I.2 : Représentation schématique des élargissements homogènes et inhomogènes d'après [MAG.1993]

D'un autre côté, on peut noter l'intervention d'un phénomène d'élargissement que l'on nomme « élargissement inhomogène ». Il est généralement dû à des défauts distribués de

façon aléatoires dans la matrice solide et ne concerne qu'un nombre limité d'ions. Pour la même transition, chaque paquet d'ions a une fréquence centrale  $\nu$  légèrement différente de celle du paquet voisin.  $\nu$  est alors une variable aléatoire et peut être caractérisée par une loi de distribution gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est appelée largeur inhomogène. Cet élargissement est la conséquence de diverses interactions électroniques entre les ions terres rares et leur environnement (cf. figure I.2).

En effet, dans un cristal faiblement dopé en terres rares, le champ cristallin s'exerce de façon quasi-homogène sur tous les ions, l'élargissement inhomogène étant alors très faible. Au contraire, dans un matériau amorphe, chaque ion dispersé dans la matrice vitreuse possède un environnement différent. Il s'ensuit un élargissement inhomogène qui s'explique par la superposition de plus en plus importante de plusieurs classes d'atomes suivant une distribution statistique gaussienne.

Dans tous les cas, le champ cristallin auquel l'ion est soumis provoque une décomposition de ses niveaux énergétiques en sous-niveaux d'énergie, en levant partiellement la dégénérescence du moment orbital  $l$  de l'ion ; ces sous-niveaux sont appelés sous-niveaux Stark et entraînent une augmentation du nombre des transitions envisageables. Ainsi, il est possible de désigner les énergies des sous-niveaux 1 d'indice  $j$  et 2 d'indice  $k$  respectivement par  $E_{1j}$  et  $E_{2k}$ . En prenant l'exemple de l'erbium, le niveau 1 qui est le niveau  $^4I_{15/2}$  est dégénéré en 8 sous-niveaux, tandis que le niveau 2 qui est le niveau  $^4I_{13/2}$  est dégénéré en 7 sous-niveaux ; on peut alors définir  $j$  et  $k$  tels que:  $1 \leq j \leq 8$  et  $1 \leq k \leq 7$ .

Les densités moyennes d'atomes se trouvant sur les niveaux  $j$  et  $k$ , respectivement  $N_{1j}$  et  $N_{2k}$ , sont données par la loi de Maxwell-Boltzmann et dépendent essentiellement de la température.

Du fait de l'existence d'une multitude de sites différents dans la matrice vitreuse, des variations de fréquences sont induites de façon inhomogène sur tous les sous-niveaux Stark.

On attribue de plus à chaque pulsation  $\omega_{jk}$ , telle que :  $\omega_{jk} = 2\pi \frac{E_{2k} - E_{1j}}{h}$ , une loi de probabilité homogène propre  $\sigma_{jk}$ , due à la durée de vie finie de ces niveaux et que l'on écrit :

$$\sigma_{jk}(\omega) = \frac{\sigma_{jk}(\text{crête})}{1 + 4 \left( \frac{\omega - \omega_{jk}}{\Delta\omega} \right)^2}, \quad [\text{Eq. I.3}]$$

avec  $\omega_{jk} = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_{jk}}$  et où  $\Delta\omega$  est la largeur homogène,  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide et  $\lambda_{jk}$  la longueur d'onde d'émission relative à la désexcitation du niveau  $E_{2,k}$  vers  $E_{1,j}$ .

Les bandes spectrales de luminescence sont donc composées de nombreuses transitions homogènes, qui se recouvrent spectralement lorsque l'ion luminescent se trouve dans un environnement amorphe. Le taux de recouvrement est de plus augmenté par une distribution inhomogène qui contribue à superposer ces différentes transitions.

Les effets d'élargissements homogènes et inhomogènes sont particulièrement importants dans une matrice vitreuse. L'inhomogénéité des matériaux vitreux permet d'un côté une certaine accordabilité des lasers mais en contrepartie, cela limite la possibilité d'atteindre de fortes densités spectrales de puissance car peu d'ions travaillent à la même longueur d'onde.

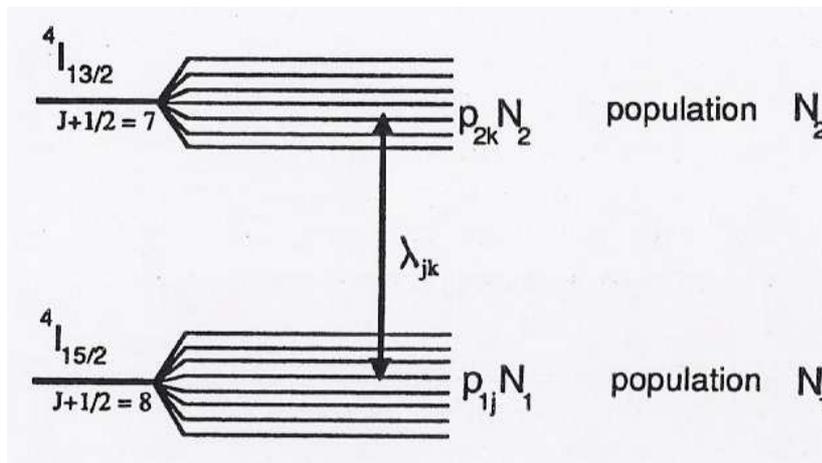


Figure I.3 : Structure hyperfine de la transition à 1550 nm de l'ion erbium ;  
 $1480 \text{ nm} \leq \lambda_{jk} \leq 1560 \text{ nm}$  [DES.1990].

### II.3.2. Sections efficaces d'absorption et sections efficaces d'émission

Dans la plupart des cas et à température ambiante, les transitions et les élargissements spectraux décrits précédemment sont présents simultanément dans un milieu actif. En revanche, la nature chimique du milieu, la structure de la fibre, la longueur d'onde et l'intensité de la pompe peuvent influencer sur leurs effets respectifs, si bien que l'on est obligé de définir des grandeurs appelées sections efficaces et qui permettent d'évaluer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux mis en jeu dans le milieu considéré. En utilisant les

notations précisées précédemment, on peut définir les sections efficaces d'absorption  $\sigma_a$  et les sections efficaces d'émission  $\sigma_e$  de pulsation  $\omega$ , tels que :

$$\sigma_a(\omega) = \sum_{k=1}^7 \sum_{j=1}^8 \sigma_{jk}(\omega) \cdot P_{1j}, \quad [\text{Eq. I.4}]$$

$$\sigma_e(\omega) = \sum_{k=1}^7 \sum_{j=1}^8 \sigma_{jk}(\omega) \cdot P_{2k}, \quad [\text{Eq. I.5}]$$

où  $P_{1j}$  et  $P_{2k}$  sont respectivement les probabilités de remplissage des niveaux  $1j$  et  $2k$  données par la loi de Maxwell-Boltzmann et où les  $\sigma_{jk}$  sont les fonctions représentant les élargissements spectraux des transitions radiatives entre les niveaux  $1j$  et  $2k$ .

Ces formules, par l'intermédiaire des probabilités de remplissage des sous-niveaux Stark, prennent en compte la longueur d'onde et l'intensité de pompe, ainsi que la température. En effet, si les sous-niveaux Stark existent du fait du champ cristallin local, leur remplissage n'est pas systématique.

A très basse température, seul le sous-niveau Stark « le plus bas » est peuplé, il s'ensuit que ce niveau est le seul à pouvoir absorber l'onde incidente. Ainsi, sans élargissement inhomogène, le spectre d'absorption serait composé de sept raies de largeur homogènes et centrée sur  $\lambda_{1k}$  ( $1 \leq k \leq 7$ ) et telles que :  $\frac{hc}{\lambda_{1k}} = E_{2k} - E_{11}$ , avec  $E_{11}$  l'énergie du premier sous niveau Stark du niveau énergétique fondamental et  $E_{2k}$  l'énergie du  $k^{\text{ième}}$  sous-niveau Stark du niveau énergétique excité.

L'élargissement inhomogène induit par la matrice vitreuse est responsable du lissage observé sur le spectre. De la même façon, les transitions radiatives s'effectuent entre le sous-niveau le moins énergétique et tous les sous-niveaux de la bande fondamentale. Plus la température augmente, plus les probabilités de présence des électrons sont élevées sur tous les sous-niveaux Stark, cela engendre une augmentation des transitions entre sous-niveaux Stark et un enrichissement des spectres d'émission et d'absorption.

Très souvent, les spectres d'émission et d'absorption des terres rares se recouvrent mais ne coïncident pas. Ce décalage s'explique par la très rapide thermalisation des niveaux par rapport à leur durée de vie. Le bas des bandes d'énergie est naturellement plus peuplé (statistique de Boltzmann), entraînant alors une absorption préférentielle aux courtes longueurs d'ondes et une émission aux longueurs d'ondes plus élevées.

L'absorption d'un rayonnement de pompe peut cependant faire intervenir des niveaux d'énergie autres que les niveaux métastables et fondamental. D'autres processus peuvent être

stimulés, c'est le cas de l'absorption par état excité qui s'avère être un mécanisme très intéressant lorsque l'on souhaite observer des émissions à des longueurs d'ondes plus courtes que la longueur d'onde de pompe, via des phénomènes d'upconversion.

### ***II.3.3. L'absorption par état excité***

Pour certaines longueurs d'ondes de pompe, il est possible que les photons incidents soient absorbés à partir du niveau métastable de ce dernier, au lieu de l'être par le fondamental. Ce sont essentiellement les niveaux métastables présentant une durée de vie de l'ordre de la ms, qui sont concernés par ce phénomène, bien qu'il soit possible dans certains cas d'observer une absorption par les niveaux à courte durée de vie, de l'ordre de la  $\mu\text{s}$  [KLI.1989].

L'absorption par état excité peut alors s'observer à partir du moment où un niveau excité présente une population non négligeable.

### ***II.3.4. Principes fondamentaux du transfert d'énergie***

Les processus physiques impliqués dans le transfert d'énergie sont essentiellement les interactions multipolaires (dipôle-dipôle électriques, dipôle-quadrupôle électrique,...), l'interaction d'échange et le transfert radiatif. Notons que les processus de transfert dont nous parlons ici ne sont pas cohérents, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de relation de phase déterministe entre les excitations des ions concernés. De plus, le mécanisme de transfert peut être résonant ou non résonant : dans le premier cas, le transfert inverse est possible, alors que dans le second cas, le transfert est assisté par phonons.

Les dispositifs expérimentaux mis en place pour permettre ce phénomène de transfert énergétique utilisent un ion donneur ou sensibilisateur qui absorbe la longueur d'onde de pompe et un ion récepteur ou activateur qui engendre la transition radiative. De nombreux couples d'ions ont été étudiés, notamment Er-Tm, Er-Ho, Er-Yb, Yb-Ho, Tm-Ho, Er-Pr, Ho-Pr, Yb-Pr,... [MON.1996] L'ion donneur est généralement en concentration beaucoup plus importante que l'ion récepteur, de manière à assurer l'existence d'un ion donneur dans le voisinage immédiat d'un ion récepteur, ceci augmentant alors l'efficacité du transfert d'énergie. L'avantage essentiel d'un tel phénomène est un découplage de l'absorption et de l'émission : il devient ainsi possible d'élargir le choix de la longueur d'onde de pompe et de modifier la section efficace d'absorption. Ce phénomène de transfert d'énergie est par ailleurs une méthode judicieuse pour stimuler des mécanismes d'upconversion.

### **II.3.5. Le phénomène d'upconversion**

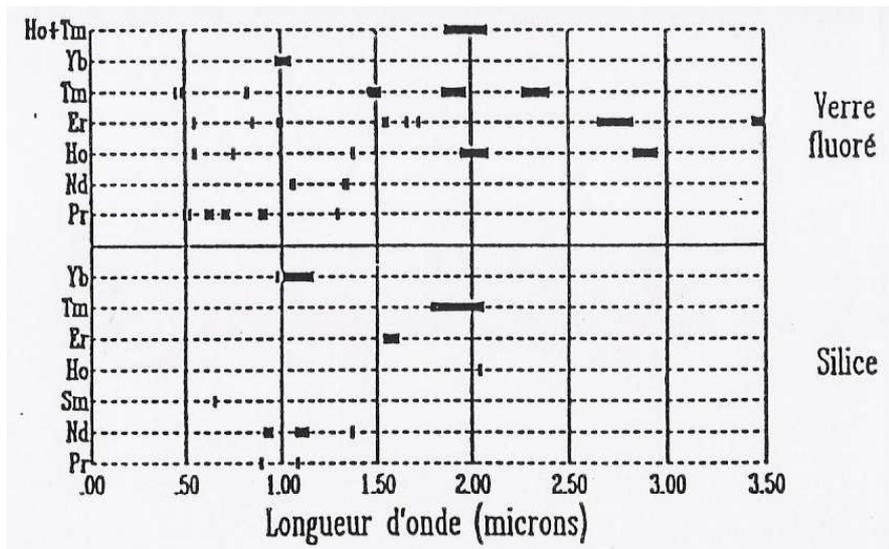
On qualifie d'upconversion le mécanisme qui permet d'émettre un photon à une longueur d'onde plus courte que la longueur d'onde de pompe. Ce phénomène est basé sur deux processus pouvant intervenir dans les fibres dopées : l'absorption par état excité (ESA) et le transfert d'énergie (ce dernier impliquant deux ions), ces deux phénomènes pouvant coexister et pouvant même être complémentaires. Les niveaux énergétiques ainsi peuplés, par ESA ou transfert d'énergie, vont en se désexcitant émettre des photons d'énergie supérieure aux photons incidents. Le codopage avec différentes terres rares, comme présenté précédemment, permet de stimuler ces phénomènes, d'autant plus que la matrice hôte présente des phonons à faible fréquence de vibration.

### **II.3.6. Généralités sur les lasers à fibres dopées terres rares**

Les transitions ayant donné lieu à une oscillation laser dans des fibres de silice sont représentées sur la figure I.4. On peut remarquer que les longueurs d'ondes d'émission obtenues dans des fibres de silice sont comprises entre 0.6 et 2.1  $\mu\text{m}$ . La fréquence de vibration des phonons de la matrice hôte des ions terres rares influe de façon importante sur la plage spectrale d'émission de ces derniers, ainsi que sur la durée de vie de leur luminescence. En effet, des fréquences de vibrations de phonons élevées entraînent des désexcitations non radiatives des niveaux fortement énergétiques par couplage de ces derniers avec les niveaux inférieurs, ce qui est un point limitant pour l'observation de phénomènes d'upconversion.

L'application du transfert d'énergie au concept d'upconversion prend un intérêt majeur et a conduit en 1971 à la première démonstration d'un phénomène laser par upconversion dans le visible. En optique, des lasers à upconversion ont été élaborés à partir d'ions erbium, néodyme, thulium ou encore praséodyme. Le premier laser fibré à upconversion a quant à lui été publié en 1990 : il s'agissait d'une fibre dopée thulium pompée par un laser Krypton émettant à 647 nm et 676 nm, à la température de l'azote liquide. La figure I.4 permet un bref tour d'horizon des lasers fibrés à upconversion, réalisés à partir de dopages aux terres rares d'une matrice de type ZBLAN, qui est un verre de fluorozirconate élaboré à partir de fluorures de zirconium, de baryum, de lanthane, d'aluminium et de sodium. Ce genre de matrice s'est avérée être une très bonne candidate pour exacerber les phénomènes d'upconversion, étant donné la faible énergie de phonons, associée à ce type de verre fluoré. L'observation d'une oscillation laser basée sur un phénomène d'upconversion reste cependant difficile à température ambiante dans une matrice vitreuse de silice, étant donné l'importante

énergie de phonon de la silice et le rendement d'émission d'autant plus faible que la température est élevée (thermalisation des sous-niveaux Stark).



*Figure 1.4 : Représentation schématique des principales transitions laser observées dans des fibres optiques dopées avec des ions terres rares [MON.1996]*

Au fil des années, des avancées scientifiques et techniques, différents procédés d'élaboration des fibres optiques dopées avec des terres rares ont vu le jour : la méthode de coulée, la technologie CVD et les méthodes qui en dérivent telles que la méthode MCVD (Modified Chemical Vapor deposition) et OVPO (Outside Vapor Phase Oxidation), associées à la méthode de trempage. Bien que ces techniques aient fait leurs preuves quant à la réalisation de fibres de grande qualité, notamment la méthode MCVD qui est à l'heure actuelle la méthode de fabrication la plus répandue pour ce type de fibre, elles ne permettent pas pour l'instant l'élaboration d'un cœur nanocomposite, tel qu'il l'a été décrit précédemment. Il apparaît alors une méthode privilégiée pour réaliser ce type de nanomatériaux et en corollaire pour élaborer le cœur d'une telle fibre optique : le procédé sol-gel.

### III. Le procédé sol-gel

#### III.1. Présentation et généralités

Dans les méthodes traditionnelles de préparation des verres et de matériaux à base d'oxydes, les matières premières sont en général sous la forme de poudres que l'on traite à hautes températures pour permettre leur frittage\* dans le cas de céramiques ou pour obtenir un bain fondu à partir duquel est mis en forme un verre. Dans notre domaine d'activité, il s'agit plus particulièrement de tubes de verres pleins ou creux, qui sont utilisés pour l'élaboration des préformes de fibres optiques. L'homogénéité de l'état liquide, qui n'implique pas de diffusion atomique à grande distance, facilite alors la formation du matériau.

A l'opposé de ces méthodes traditionnelles, le procédé sol-gel présente l'avantage de partir d'un mélange de précurseurs liquides d'une grande pureté, homogènes et stables à l'échelle moléculaire : le sol liquide se transforme ensuite en un solide par des réactions chimiques de polymérisations inorganiques à température ambiante [BRI.1990] [YOS.2000]. Le solide homogène ainsi obtenu est poreux, amorphe et se densifie à basse température grâce à son énergie de surface élevée. Cela permet ainsi l'élaboration de verres sous des formes diverses et variées (films, fibres, monolithe, poudres) sans passage par la fusion, ouvrant ainsi la possibilité de contrôler leurs propriétés microstructurales.

La richesse de la chimie moléculaire et plus particulièrement de ce procédé a permis de préparer une multitude de matériaux, soit en faisant varier les compositions chimiques, soit par simple insertion de molécules, d'agrégats ou de particules dans les xérogels\* transparents. Depuis 1970, de nombreux groupes de recherche utilisent le procédé sol-gel pour synthétiser des matériaux d'une grande pureté et qui présentent des propriétés particulières pour des applications dans les domaines de l'électronique, de la chimie, de la mécanique et plus particulièrement dans le domaine de l'optique pour l'élaboration de capteurs, supports mémoire, lasers ou autres verres présentant de fortes propriétés non linéaires.

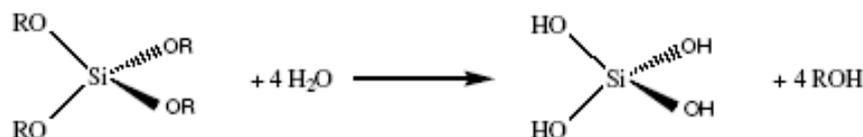
---

\* frittage : Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants ; ce processus s'accompagne généralement d'une densification mais pas nécessairement. [ENSCI.1968]

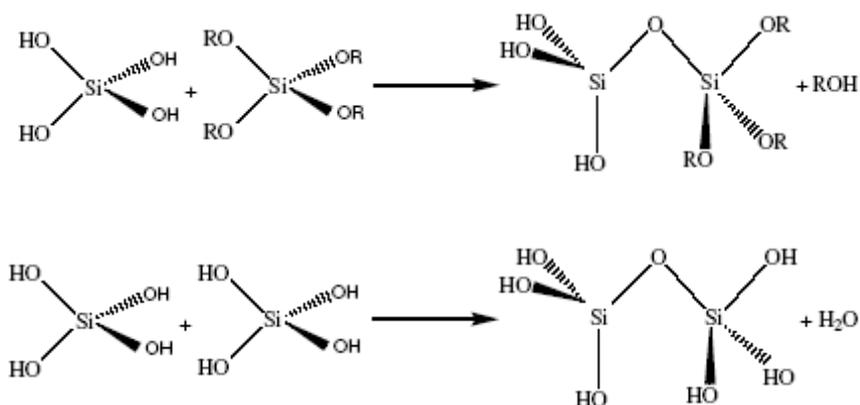
\* xérogel : matériau solide issu du séchage d'un gel humide.

### III.2. Mécanismes de gélification

La synthèse par voie sol-gel s'effectue généralement en utilisant des alcoxydes de formules  $M(OR)_m$ , où M est un atome, le plus souvent métallique et R un groupement organique alkyl de type  $C_nH_{2n+1}$  [LIV.1998]. En solution alcoolique et en présence d'eau, ces précurseurs alcoxydes subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la gélification. Nous allons décrire ces réactions dans le cas précis du tétraéthoxysilane  $Si(OC_2H_5)_4$  aussi noté  $Si(OEt)_4$ , qui constitue un système modèle pour la polymérisation inorganique [BRI.1990]. L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile, qui peut se répéter sur chacun des groupements  $-OEt$  de la molécule, conduisant à la formation de groupes silanols ( $Si-OH$ ) et au relâchement de molécules d'alcool ( $Et-OH$ ). L'équation chimique de la réaction d'hydrolyse est présentée ci-après :



La condensation est une substitution nucléophile, se traduisant soit par une expulsion d'eau par réaction entre deux groupes silanols, soit par le départ d'alcool par réaction entre un groupe silanol et un groupe alcoxy. Cette étape de condensation a pour conséquence la formation de ponts siloxanes, qui constituent l'unité de base du polymère inorganique. Les équations chimiques de ces deux réactions de condensation sont présentées ci-après :



Ces réactions d'hydrolyse et de condensation assurent la croissance d'architectures moléculaires tridimensionnelles, dont la brique de base est un tétraèdre au centre duquel se trouve un atome de silicium chargé positivement entouré de quatre atomes d'oxygène chargés

négativement à chaque sommet ; cette brique élémentaire représentée sur la figure I.5 est également constitutive de la silice massive.

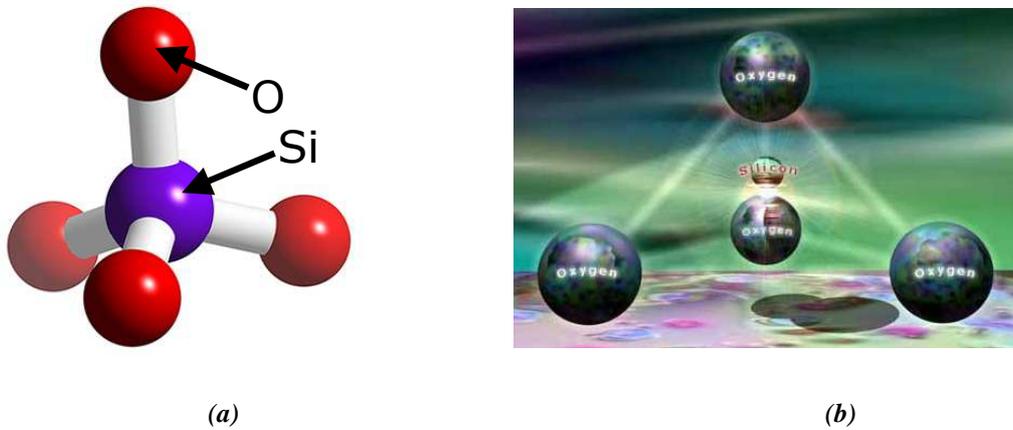


Figure I.5 : (a) Représentation dans l'espace du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ ; (b) Vue d'artiste du tétraèdre  $\text{SiO}_4$

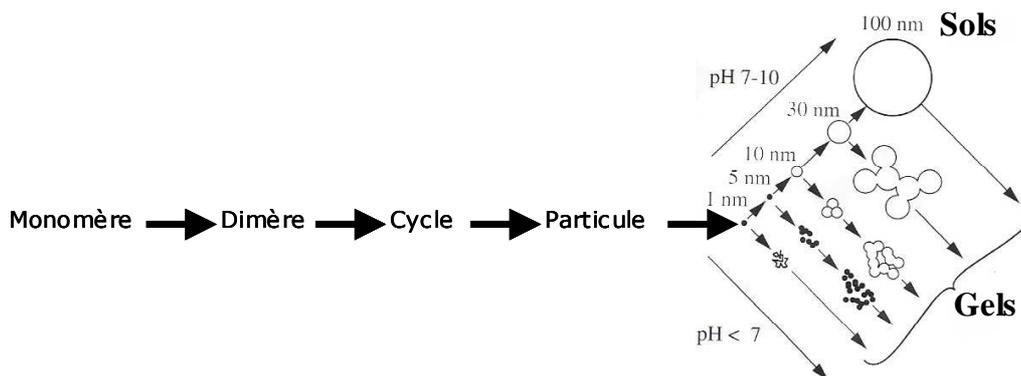
La compétition entre hydrolyse et condensation conditionne l'équilibre entre le grossissement de particules denses et leur collage ; elle détermine ainsi, à l'échelle du nanomètre, la géométrie des structures formées. Le schéma de la figure I.6 illustre cette compétition qui est contrôlable chimiquement par le pH et la salinité des solutions, lesquels modifient la vitesse de réactions et la charge superficielle des particules formées [CIH.1993].

En milieu acide ( $1 < \text{pH} < 7$ ), l'hydrolyse est rapide devant la condensation, ce qui libère l'ensemble des monomères pour la formation rapide de petites particules nanométriques (0.5-2 nm) par cyclisation de chaînes. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des amas polymériques ramifiés. Les amas occupent progressivement une fraction volumique de plus en plus importante jusqu'à une valeur proche de l'unité. La viscosité du milieu devient alors importante et le liquide finit par se figer : c'est la gélification. Macroscopiquement, cet assemblage s'achève par l'apparition d'une rigidité et d'une élasticité de type solide, provenant du gel. Solide, transparent, le gel obtenu est donc constitué d'un réseau polymérique de silice emprisonnant le solvant et éventuellement des amas encore en solution : on parle alors de gels polymériques.

En milieu neutre ou basique ( $7 < \text{pH} < 10$ ), la condensation des espèces siliciées est plus rapide que l'hydrolyse, l'amas colloïdal est alors progressivement alimenté en monomères. L'étape de formation des unités élémentaires est une agrégation monomère-amas dont la cinétique est limitée par la chimie, c'est-à-dire la réaction d'hydrolyse qui est l'étape limitante cinétiquement. Ce mécanisme conduit à la formation de particules denses de silice chargées négativement et dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Les

répulsions électrostatiques qui en résultent empêchent une nouvelle agrégation entre les particules, qui restent en suspension dans le solvant : l'ensemble « particules-solvant » constitue alors un sol. Par addition de sels ioniques ou par basculement du pH (vers un pH acide), il est possible d'écranter ces interactions coulombiennes, ce qui déstabilise le sol. L'agrégation entre particules conduit alors à la formation d'un gel colloïdal.

En milieu très basique (pH>11), une réaction des siloxanes avec des ions OH<sup>-</sup> transforme la silice en silicate soluble, dissolvant ainsi le gel.



**Figure I.6 : Schéma de principe de la polymérisation de la silice en milieu hydro-alcoolique :**

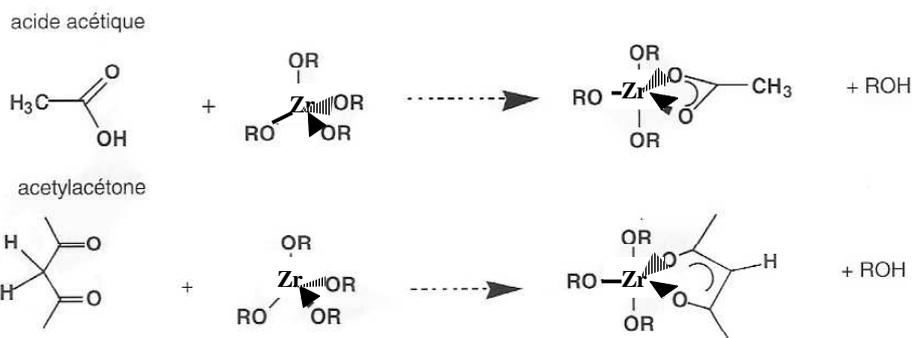
*-En milieu neutre ou basique (pH=7-10), augmentation de la taille des particules et diminution de leur nombre.*

*-En milieu acide (pH<7), agrégation des particules et formation du réseau tridimensionnel formant le gel.*

Une variante est l'hydrolyse-condensation des alcoxydes de métaux de transition tels que (Ti, Zr, Nb, Ta,...). Ces éléments forment des oxydes beaucoup plus ioniques que le silicium [ILE.1979], leur conférant ainsi une réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse et de la condensation beaucoup plus grande, pouvant être modulée assez facilement et ainsi permettre la synthèse de systèmes condensés de rhéologie contrôlée :

- par le choix de l'alcoxyde : dans le cas de  $Zr(OR)_4$ , la réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse en fonction du groupement alcoxyl R décroît dans le sens :  $R = OEt > OPr > OBu$ , où Et- est un groupement éthyl, Pr- un groupement propyl et Bu- un groupement butyl. Cela est lié à l'augmentation de l'encombrement stérique et du caractère hydrophobe du système. De la même façon, la réactivité de l'isopropoxyde est en général bien supérieure à celle du n-propoxyde, parce que le premier est un monomère où Zr est en coordinence 4 largement insaturée, alors que le second est un dimère en coordinence 5 beaucoup plus stable ;

- par le choix des agents modificateurs, c'est-à-dire des systèmes multidentates ayant tendance à augmenter la coordination du cation ; les plus employés étant des carboxylates, tels que l'acide acétique [JAC.1990] ou des  $\beta$ -dicétones, telles que l'acétylacétone [LEA.1989] [GUI.1992]. Dans le cas où le précurseur choisi est un alcoxyde de zirconium, leurs réactions sont les suivantes :



Leurs comportements sont cependant différents: les acétates sont souvent pontants et jouent ainsi un rôle dans l'oligomérisation, tendant à rester piégés dans la phase solide après condensation ; les  $\beta$ -dicétones quant à elles forment des énolates chélatants, qui sont moins fortement fixés mais qui restent cependant en terminaison de condensation, à la surface des particules colloïdales dont ils aident à contrôler la taille mais pas la densité.

- par le pH de l'eau d'hydrolyse : la réaction d'hydrolyse étant une réaction de substitution nucléophile, la nature de l'attaquant dépend du pH. Ainsi, l'hydrolyse des alcoxydes de Zr par l'eau acidulée peut, pour une concentration donnée, permettre d'obtenir des sols, des gels ou des précipités en fonction du rapport acide/métal. Cela permet ainsi de contrôler finement la taille des particules d'oxyde en agissant sur leur charge surfacique.

Dans tous les cas, la température, la concentration en alcoxyde et la nature du solvant sont des paramètres qui influencent fortement la vitesse de formation du gel et sa microstructure. On observe notamment une diminution du temps de gel lorsque la température augmente, les cinétiques d'hydrolyse et de condensation étant plus rapides. L'augmentation de la concentration en précurseur favorise pour sa part les réactions de condensation aux dépens de l'hydrolyse et globalement diminue également le temps de gel.

Enfin, l'hydrolyse-condensation des alcoxydes par des quantités stoechiométriques d'eau favorise la formation de gels monolithiques, alors que la synthèse de poudres submicroniques de xérogels est favorisée par un large excès d'eau.

### **III.3. La notion de gel polymérique**

Dans un gel polymérique, le polymère forme un réseau solide tridimensionnel s'étendant à tout le volume du liquide initial. Le polymère ne représente cependant qu'une très faible part du volume total, le liquide occupant les pores du gel. Les structures sol-gel élaborées par la voie polymérique sont difficilement descriptibles en terme de géométrie euclidienne : ces structures sont trop complexes. Ainsi, il est nécessaire de faire appel au concept de fractalité, concept introduit par B. Mandelbrodt [MAN.1982] qui est décrit plus en détail en annexe 1.

La structure fractale des chaînes polymériques permet ainsi de comprendre comment le gel final, dont le squelette solide n'occupe qu'un très faible pourcentage du volume total, a une apparence rigide et peut emprisonner autant de solvant. Le processus de croissance, qui génère des trous de plus en plus gros, engendre toute une répartition de pores allant du nanomètre à plusieurs centaines de nanomètres. La gélification se produit au moment où les amas qui occupent un volume de plus en plus grand mais aussi de plus en plus lacunaire, viennent s'interpénétrer et se lier ensemble par un mécanisme de type percolation. Une modification spectaculaire des propriétés rhéologiques est alors observée : le système qui se présentait comme un liquide, cesse de couler quand on l'agite ou même lorsqu'on renverse le récipient dans lequel il est contenu, c'est la transition sol-gel, communément appelé gélification.

### **III.4. Du gel au verre... un pas vers la fibre optique**

La transition gel-verre nécessite une étape intermédiaire de séchage très délicate, devant être parfaitement maîtrisée pour permettre la mise en forme du matériau. Il n'est en effet pas aisé d'évacuer le solvant piégé dans la porosité du gel, sans détériorer sa structure. Le solide supporte difficilement les contraintes capillaires qui sont induites lors d'un séchage sans précaution par évaporation et il s'ensuit un effondrement partiel de la structure poreuse, conduisant à ce que l'on appelle un xérogel sous forme de poudre [BRI.1990].

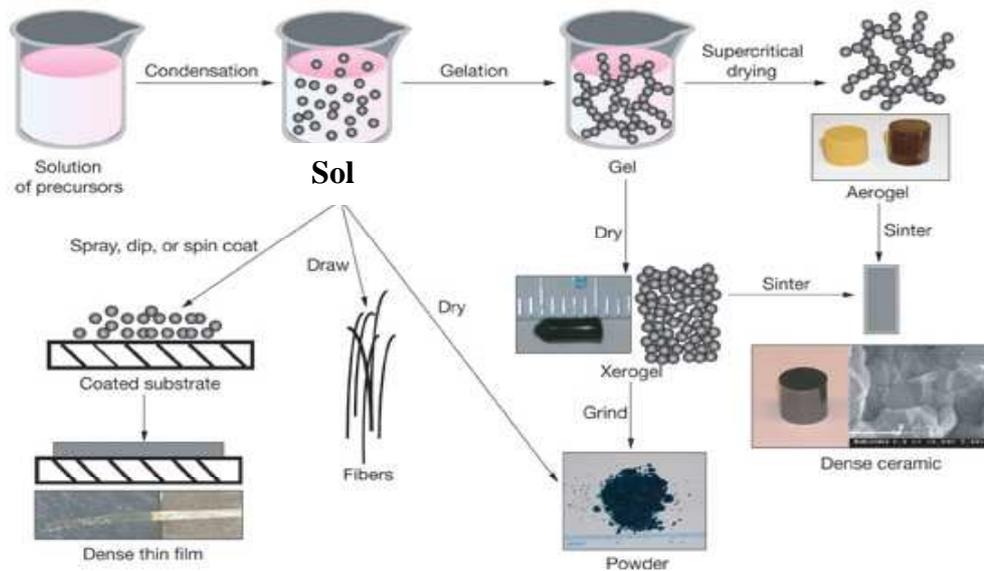
La méthode de séchage employée dépend fortement de la forme finale que l'on souhaite donner au matériau (cf figure I.7). Ainsi, il est très facile d'obtenir un xérogel sous forme de

poudre mais il en est autrement, si l'on désire élaborer des gels monolithiques, transparents et homogènes. Les travaux de Nogami sur cet aspect font état de référence et ont ouvert de nombreuses pistes sur ces méthodes de séchage:

- le séchage supercritique: cela permet d'obtenir des aérogels et de préserver la structure du gel [ZAR.1982a] [ZAR.1982b]. Ce procédé consiste à porter le liquide à une température et à une pression supérieures à celles qui définissent son point critique. La tension superficielle du liquide est alors nulle. Réalisé dans des conditions optimales, le séchage hypercritique permet d'obtenir des aérogels (composite polymère-air), dont la structure est quasiment identique à celle de la partie solide du gel humide.
- le séchage en atmosphère humide à hygrométrie contrôlée: bien que très lent, cette méthode permet de conserver le caractère monolithique des gels en contrôlant méticuleusement les paramètres température et humidité au cours du protocole de séchage [NOG.1986] [YAM.1979].
- L'ajout d'un additif de séchage (Drying Control Chemical Additive ou encore DCCA): cette possibilité peut être une alternative judicieuse pour la réalisation de gels monolithiques. L'additif chimique permet de renforcer la structure du gel et facilite l'évaporation du solvant, le protocole de séchage s'en trouvant alors simplifié [LEN.2001] [MIZ.1988] [BAL.2003].

Il est enfin possible de mettre en forme ces gels, sous la forme de couches minces déposées sur un substrat. La faible épaisseur de la couche, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, facilite l'évaporation des solvants, tout en préservant la structure du gel. Ce cas de figure permet alors de simplifier le protocole de séchage en s'affranchissant de nombreuses précautions et de diminuer la durée de celui-ci.

Le procédé sol-gel est donc particulièrement bien adapté pour la réalisation de couches minces et offre un énorme potentiel en termes d'applications diverses et variées [BRI.1990] [SAK.1982]. On peut par exemple citer les couches protectrices, les films ferroélectriques, les films électrochromes, les films photochromiques ou bien encore photocatalytiques, pouvant être déposés sur des substrats de natures différentes, tels que des verres, des métaux, des plastiques.... Un autre avantage du procédé sol-gel réside dans la possibilité d'élaborer des verres à basses températures permettant alors de mieux contrôler leur microstructure.



*Figure 1.7 : Représentation schématique du principe du procédé sol-gel, des diverses possibilités de mise en forme et de ses produits*

## IV. Les matériaux choisis pour l'élaboration d'une fibre optique nanostructurée

### IV.1. La silice en tant que matrice constitutive du cœur

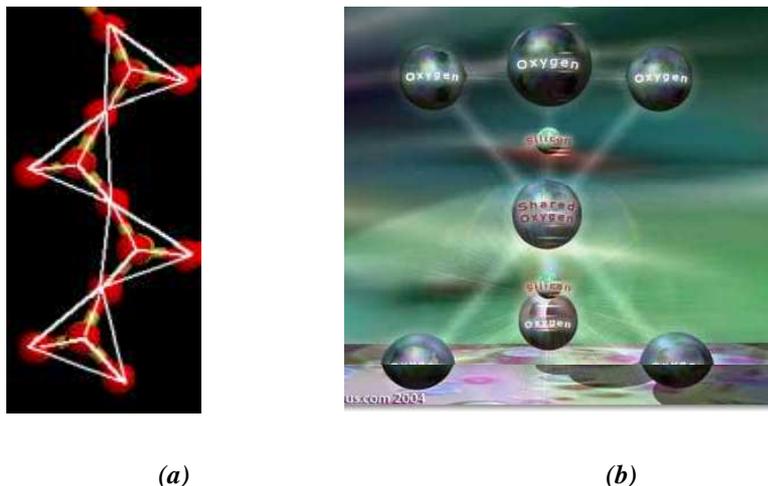
La silice est probablement l'oxyde le plus fréquent à la surface de la Terre. Cet oxyde, à la base de l'industrie céramique et verrière existe sous différentes formes : elle peut être cristallisée en présentant un large polymorphisme ou amorphe en constituant un verre. Dans cette étude, seul le caractère amorphe et vitreux de la silice nous intéresse, afin de constituer la matrice du cœur de la fibre optique. Le verre de silice pure est un excellent isolant thermique, acoustique et électrique ; il présente de plus un très faible coefficient de dilatation thermique et garde des propriétés de transparence convenables dans le domaine de l'ultraviolet jusqu'aux longueurs d'ondes proches de 200 nm.

L'expérience du laboratoire dans les techniques d'étirage de fibres optiques à base de silice, nous a conduit à choisir la silice comme matériau constituant la gaine de la fibre. D'autre part, dans un souci d'accord en termes de dilatation thermique entre le matériau constituant la matrice du cœur et la gaine, de température de ramollissement, ainsi que sur des critères de transparence allant de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge, la silice apparaît comme un choix judicieux pour composer la matrice du cœur.

De part sa température de fusion élevée et sa viscosité importante à l'état liquide, l'élaboration de compositions verrières à base de silice par les techniques classiques de fusion

est difficile et coûteuse car nécessitant des équipement lourds. La voie sol-gel permet alors en s'affranchissant de ces difficultés, d'obtenir facilement et à moindre coût des verres de silice de grande pureté. Historiquement, rappelons qu'il s'agit du premier matériau synthétisé via cette méthode, par le chimiste français J.J. Ebelmen lors de la séance de l'académie des sciences le 25 août 1845.

Les verres de silice, dont l'unité élémentaire est représentée figure I.5, sont alors constitués d'un assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliés par leurs sommets telle que l'illustre la figure I.8 et satisfaisant au mieux aux phénomènes de répulsions électrostatiques existant entre les ions silicium, en offrant la plus grande distance possible entre ces derniers. Les atomes de silicium sont reliés grâce à des ions oxygène, usuellement appelés oxygènes pontants. Cette description permet juste de rendre compte de l'ordre à courte distance au sein des verres de silice.

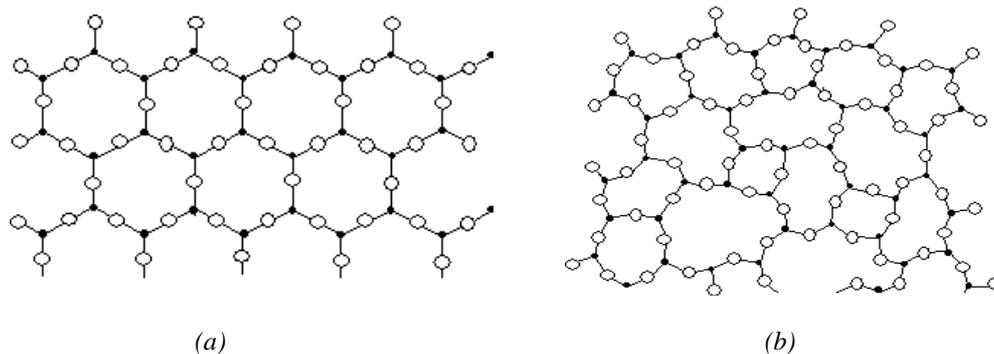


*Figure I.8 : (a) Représentation schématique d'un assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ;  
(b) Vue d'artiste d'un assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .*

A plus longue distance, on perd ce caractère ordonné et il en découle la théorie du réseau désordonné qui est issue de la constatation suivante : la différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition est très faible. Selon Zachariasen (1932), une structure assez proche de celle du cristal doit être envisagée pour le verre et la figure I.9 rend alors compte de cette différence. Les deux entités présentent la même brique structurale mais la différence réside dans le fait qu'il existe des déplacements très faibles des atomes, entraînant une variation aléatoire des distances interatomiques de l'ordre de 10%, ainsi que des angles entre les liaisons. De cette manière, il y a quatre règles à respecter par les oxydes capables de former facilement un verre selon Zachariasen:

- la coordinence du cation doit être petite,
- l'anion ne doit pas être lié à plus de deux cations,
- les polyèdres construits par les anions ne peuvent avoir en commun que leur sommet et non leur arête ou face,
- trois sommets, au moins, doivent appartenir à d'autres polyèdres.

Ces règles semblent être respectées par des oxydes du types  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MeO}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{O}_5$ , où Me est un atome métallique et  $\text{SiO}_2$  est un bon exemple d'oxyde respectant ces règles. Il y a cependant une conséquence structurale aux considérations précédentes : la forme cristalline de la silice présente des anneaux à six tétraèdres, alors que dans le cas de la silice vitreuse il existe des « erreurs » dans le regroupement des tétraèdres conduisant à des cycles à quatre, cinq, six, sept, voire huit tétraèdres. En outre, des défauts topologiques peuvent se former par enchevêtrement d'anneaux.

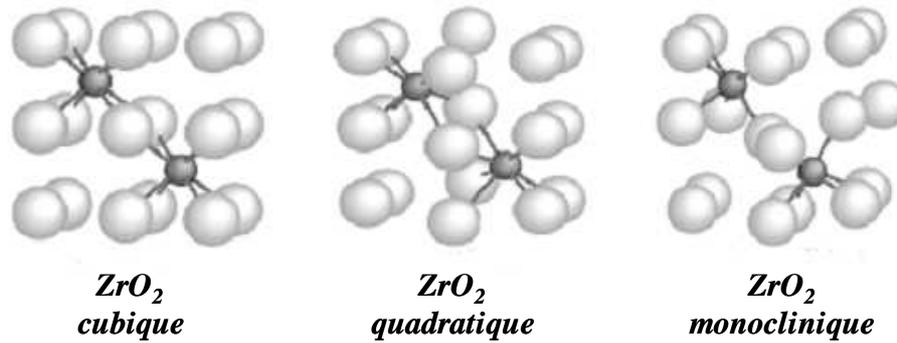


*Figure 1. 9 : (a) Représentation en 2 dimensions de la structure ordonnée d'un cristal de silice ; (b) Représentation 2 dimensions désordonnée d'un verre de silice*

## IV.2. La zircone en tant qu'agent nanostructurant du cœur

Le dioxyde de zirconium ou zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) existe dans la nature sous la forme de Baddelleyite essentiellement en Afrique du Sud mais est fréquemment synthétisé à partir de silicates de zirconium  $\text{ZrSiO}_4$  encore appelé zircon, auquel on applique des traitements thermiques hautes températures, ainsi que des traitements chimiques permettant d'éliminer la fraction siliceuse du matériau.

De façon générale, la zircone se caractérise par une bonne conductivité ionique, de très bonnes propriétés mécaniques, une très importante réfractarité, ainsi qu'une très haute température de fusion voisine de  $2880^\circ\text{C}$ . Ce matériau présente en outre un important polymorphisme à température ambiante : il peut se présenter sous la forme quadratique, monoclinique ou encore cubique, tel que l'illustre la figure I.10.



*Figure I. 10 : Représentation de l'environnement de l'ion zirconium des différentes phases de la zircone*

Ainsi, la zircone en fusion ( $T > 2880^\circ\text{C}$ ) se solidifie en phase cubique ( $\text{ZrO}_2\text{-c}$ ), qui en se refroidissant se transforme en phase tétragonale ( $\text{ZrO}_2\text{-t}$ ) de façon displacive pour une température inférieure ou égale à  $2370^\circ\text{C}$  : il y a un déplacement des atomes d'oxygène le long de l'axe cristallographique  $c$ , n'induisant que peu de contraintes au sein du matériau. La transition tétragonale-monoclinique, qui prend effet à une température en dessous de  $1170^\circ\text{C}$ , est de type martensitique et s'accompagne d'une augmentation importante du volume spécifique de la maille cristalline de l'ordre de 5%. Cette originalité a par ailleurs été exploitée il y a quelques années pour le renforcement mécanique de certains matériaux alors appelés « ceramic-steel ». Cependant, afin d'augmenter les propriétés thermomécaniques de la zircone, celle-ci doit être stabilisée en phase tétragonale par l'ajout de dopant tels que l'yttrium, le calcium ou encore le magnésium.

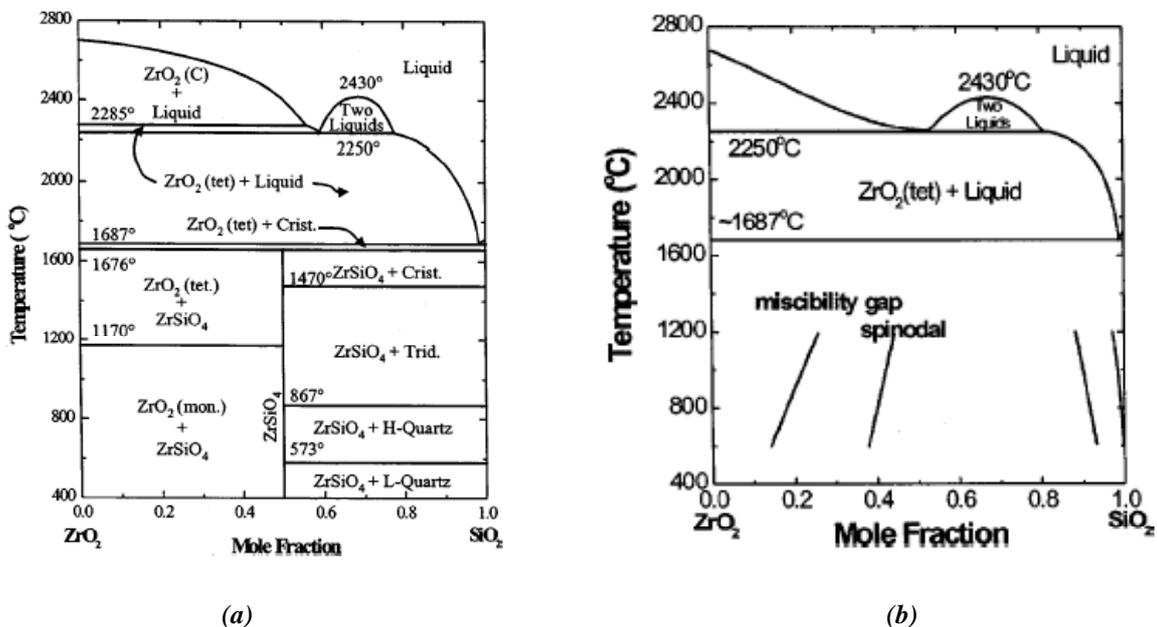
Une originalité mérite à présent d'être citée pour l'importance qu'elle tiendra dans la suite de cette étude : c'est la métastabilité de la phase tétragonale à basse température. Ce cas particulier se rencontre lors de l'élaboration de la zircone par voie sol-gel et deux courants permettent d'expliquer ce phénomène : d'un côté des considérations thermodynamiques, notamment relatées par R.C. Garvie [GAR.1964] [GAR.1978] [GAR.1986] qui expliquent qu'en dessous d'une certaine taille des cristallites ( $\sim 30$  nm) la phase tétragonale présente une énergie de surface inférieure à celle de la phase monoclinique dans les mêmes conditions ; d'un autre côté, certains [BOK.1998] [LIV.1968] pensent que la formation et la stabilisation de la phase tétragonale résultent de similitudes structurales importantes entre les précurseurs amorphes et cette phase métastable à basse température.

Le choix de ce matériau en tant qu'élément formateur du cœur de la fibre optique a été motivé d'une part, par son fort indice de réfraction, sa large bande interdite ( $E_g \# 5$  eV) susceptible d'engendrer une photoluminescence dans le domaine des courtes longueurs d'ondes, par ses propriétés intéressantes en termes de transparence et par la faible fréquence

de vibration de ses phonons. D'autre part, la zirconite présente une très haute température de fusion voisine de 2880°C, ce qui est très supérieur à la température d'étirage des préformes de silice : cette propriété apparaît comme un avantage essentiel au regard des propriétés microstructurales que l'on souhaite conférer au cœur de notre fibre optique et qui seront explicitées par la suite.

### IV.3. Le système binaire silice-zirconite

L'originalité du système « silice-zirconite » se caractérise par une lacune de miscibilité à l'état liquide au sein du diagramme de phase [BUT.1967], qui peut être étendue à l'état solide (cf figure I.11), fait confirmé par des calculs thermodynamiques [KIM.2002].



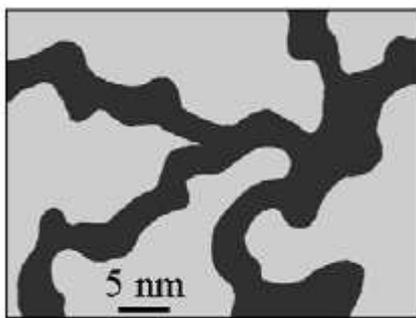
(a) Diagramme de phases SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [BUT.1967] ;

(b) Diagramme de phases SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> calculé avec une extension de la lacune de miscibilité à l'état solide [KIM.2002].

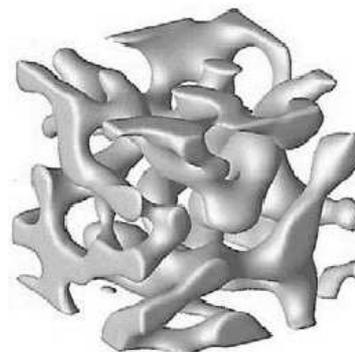
Le procédé sol-gel apparaît là encore comme une méthode de synthèse judicieuse pour élaborer un matériau composite dans ce système à basse température : en effet, la très grande réfractarité de ces deux oxydes nécessiterait des températures de travail très élevées, afin d'atteindre par la fusion le mélange liquide. De plus, la microstructure finale du matériau issu du refroidissement d'un tel liquide ne pourrait pas être contrôlée, contrairement à la voie sol-gel qui façonne la microstructure du matériau en fonction des traitements thermiques qu'on lui applique.

Les travaux de Nogami [NOG.1986a] [NOG.1986b] [NOG.1985] [NOG.1994], Del Monte [DEL.2000a] [DEL.2000b], A. Gaudon [GAU.2005a] [GAU.2005b] et A. Lecomte [LEC.1997] sur la synthèse de gels de zirconium purs et de gels mixtes à base de zirconium montrent la possibilité d'élaborer aisément des gels mixtes de silice-zirconium homogènes sous différentes formes : couches et monolithes en particulier et ce pour différents ratios silice/zirconium.

Les gels de « silice-zirconium » présentent une particularité originale : après un traitement thermique approprié, il apparaît une cristallisation de la zirconium conduisant à une distribution des nanocristaux dispersés au sein d'une matrice amorphe de silice, la température de cristallisation dépendant du ratio silice/zirconium [GAU.2005a,b].



(a)



(b)

**Figure I. 13 : (a) Représentation schématique de la séparation de phase préalable à toute cristallisation, d'après [GAU.2005] ; (b) Représentation d'une structure bicontinue tridimensionnelle, d'après [SEO.2003].**

Les mécanismes à l'origine d'une telle microstructure s'appuient sur l'apparition d'une séparation de phase à l'état solide préalable à toute cristallisation, engendrant une microstructure interconnectée et constituée par des zones respectivement riches en zirconium et en silicium, tel que le présente le schéma de la figure I.13. Un phénomène de décomposition spinodale\*, illustrée par la figure I.13, explique alors un tel comportement.

Des travaux antérieurs ont montré que suite à cette séparation de phases, il se produit alors une nucléation et une croissance de nanocristaux de zirconium dans les zones riches en zirconium. Ces nanocristaux sont dans une configuration tétragonale métastable jusqu'à des températures proches de 1400°C, c'est-à-dire bien supérieures à ce qui est observé dans le cas

---

\* Décomposition spinodale : la décomposition spinodale est la séparation d'un mélange de deux constituants ou plus en régions distinctes.

de zircon pure. Il s'ensuit un changement de phase des nanocristaux de zircon tétragonale, qui sous l'effet du ramollissement de la matrice silice et donc du relâchement des contraintes sur ceux-ci, passent sous une forme cristallographique monoclinique. Il est également important de noter qu'excepté dans le cas de traitements thermiques à très haute température au delà de 1600°C et ce pour de très longues durées, de l'ordre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'heures, la formation de zircon n'a pas lieu et la silice reste sous forme amorphe. [GAU.2005a]

Les gels mixtes de « silice-zircon » semblent alors être bien adaptés pour l'élaboration de fibres optiques présentant un cœur nanocomposite, d'autant que la température d'étirage de la fibre est bien en dessous de la température de fusion des nanocristaux de zircon. La possibilité d'introduire des espèces luminescentes telles que des ions terres rares dans la composition du cœur de la fibre, peut alors être envisagée et le choix de ces dopants être explicité.

## **IV.4. Les terres rares choisies en tant qu'espèces luminescentes**

### ***IV.4.1. L'ytterbium***

Dans un premier temps, nous avons choisi d'utiliser l'ytterbium en tant que luminophore pour co-doper les gels mixtes de silice-zircon. Plusieurs raisons ont motivé ce choix : tout d'abord la simplicité du diagramme énergétique de l'ytterbium et la densité de travaux qui ont été réalisés sur des fibres optiques dopées ytterbium, ainsi que sur des xérogels de zircon [ROS.2008] [ROS.2009].

L'ytterbium, dont la configuration électronique est  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$ , possède en effet un diagramme énergétique simple, qui est décrit sur la figure I.1. Il ne présente que deux niveaux énergétiques : le niveau  $^2F_{7/2}$  et le niveau  $^2F_{5/2}$ . Ces deux niveaux sont éclatés en sous-niveaux, comme le montre la figure I.14, étant donné la dégénérescence des orbitales atomiques et en particulier à l'effet Stark, conséquences du champ cristallin environnant. Le niveau  $^2F_{7/2}$  présente alors 4 sous-niveaux dégénérés et le niveau  $^2F_{5/2}$  quant à lui présente 3 sous-niveaux dégénérés.

La simplicité de ce diagramme et la bonne connaissance des propriétés de luminescence de l'ytterbium peut ainsi servir de première référence, afin d'observer l'influence de la nanostructure du cœur de la fibre sur l'absorption et surtout l'émission de l'ytterbium.

Par ailleurs, les phénomènes laser généralement observés dans les fibres dopées ytterbium à base de silice se trouvent dans l'intervalle [1000 nm – 1060 nm]. L'ytterbium présente cependant des possibilités de transitions radiatives en dehors de cet intervalle, notamment autour de 980 nm mais le recouvrement des sections efficaces d'absorption et d'émission fait en sorte que cette émission est rarement observée dans des fibres de silice dopées avec des ions ytterbium. Il serait alors intéressant d'observer si les nanocristaux de zirconite permettent de stimuler un tel phénomène d'émission.

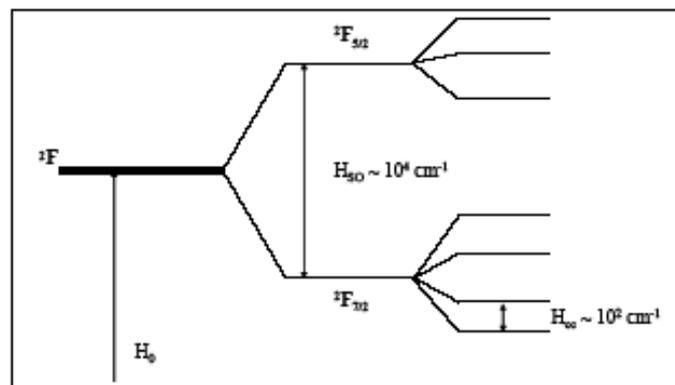


Figure I. 14 : Représentation schématique de l'éclatement des orbitales  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$  de l'ytterbium sous l'effet Stark induit par le champ cristallin environnant l'ion

#### IV.4.2. l'erbium

Dans un deuxième temps, il a été envisagé d'utiliser l'erbium, de configuration électronique [Xe]  $6s^2 4f^{12}$ , en tant qu'espèce luminescente pour doper le cœur nanocomposite de ces fibres. Le diagramme énergétique de l'erbium, représenté sur la figure I.1, est beaucoup plus riche que celui de l'ytterbium et de nombreuses transitions radiatives peuvent ainsi être envisagées, en particulier dans les domaines visible et ultraviolet via des mécanismes d'upconversion, de downconversion et de transfert d'énergie entre les nanoparticules et les ions erbium, en fonction de la longueur d'onde de pompage de la fibre. De plus, ces niveaux énergétiques sont eux aussi éclatés en sous-niveaux sous l'influence du champ cristallin environnant, ce qui augmente le nombre de transitions envisageables.

De nombreuses études portant sur des xérogels nanostructurés de zirconite ou de silice-zirconite dopés avec des ions erbium ont été relatées dans les articles de A.Patra [PAT.2004a] [PAT.2002] [PAT.2004b] [PAT.2003], E. De la Rosa-Cruz [ROS.2005] [ROS.2006] [ROS.2003a] [ROS.2009] [ROS.2005]. Ces travaux ont notamment montré que la basse énergie de phonons de la zirconite ( $470 \text{ cm}^{-1}$ ) [ROS.2006], associée à la taille nanométrique des cristaux, favorisent les mécanismes d'upconversion d'une part et des phénomènes de transfert

d'énergie entre les nanocristaux et les ions erbium d'autre part, mettant ainsi en évidence l'intérêt de tels matériaux pour l'élaboration de sources lumineuses dans le rouge, le vert, le bleu voire même dans l'ultraviolet.

Par ailleurs, d'autres travaux de ces mêmes auteurs ont montré l'intérêt d'un codopage erbium-ytterbium, afin d'exacerber les propriétés de luminescence dans les xérogels de zirconie ou de silice-zirconie, en stimulant des mécanismes de transfert d'énergie entre ions voisins.

# Chapitre II

## **Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation du matériau nanocomposite – Réalisation d'une fibre optique présentant un cœur nanocomposite**

**C**e deuxième chapitre présente d'une part la méthode de synthèse et la caractérisation du matériau nanocomposite dans le système de base silice-zircone et d'autre part la méthode d'élaboration d'une fibre optique présentant un tel cœur nanocomposite.

Ainsi, la méthode de synthèse des gels mixtes de silice-zircone non dopés d'abord, puis dopés avec des ions ytterbium et/ou erbium, est explicité et les choix concernant les précurseurs chimiques, ainsi que les conditions expérimentales sont précisés.

Dans un deuxième temps, on se focalise sur la caractérisation du matériau constituant le cœur de la fibre et sur l'étude de l'évolution du comportement rhéologique des sols de silice-zircone à l'origine des gels.

Enfin, en s'appuyant sur ces caractérisations, on définit le protocole d'élaboration des préformes et le processus d'étirage de celles-ci en fibres optiques présentant un cœur nanocomposite obtenu à partir d'un gel de silice-zircone.

# **I. Elaboration et caractérisation de gels nanostructurés dans le système « silice-zircone »**

## **I.1. Préparation des gels et des xérogels**

### **I.1.1. Généralités**

L'élaboration des gels mixtes de silice-zircone s'est inspirée de travaux antérieurs réalisés par Gaudon [GAU.2005a] [GAU.2005b], Lecomte [LEC.1997] et Nogami [NOG.1986a] [NOG.1986b] [NOG.1985] [NOG.1994]. Les précurseurs utilisés sont le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme précurseur de silice et le n-propoxyde de zirconium comme précurseur de zircone. Ces deux précurseurs ne présentent pas la même vitesse d'hydrolyse en présence d'eau : alors que la polymérisation du précurseur de silice est lente [ILE.1979], le précurseur de zircone réagit immédiatement. Les sols de silice-zircone sont réalisés en boîte à gants sous une atmosphère d'argon présentant un degré hygrométrique proche de 0%, afin de limiter toute réaction d'hydrolyse parasite due à l'humidité ambiante. De plus, il est nécessaire de diminuer la vitesse d'hydrolyse du n-propoxyde de zirconium et de l'adapter à celle du précurseur de silice, pour éviter la précipitation du n-propoxyde de zirconium dès son contact avec la première molécule d'eau et ainsi de ne pas provoquer une ségrégation à l'échelle macroscopique de la silice et de la zircone. Un agent chélatant est alors utilisé, en accord avec les travaux de Del Monte [DEL.2000a] [DEL.2000b], afin de complexer et d'empoisonner certains sites réactifs du précurseur de zirconium et ainsi d'en diminuer sa réactivité vis-à-vis de l'eau. L'agent choisi, appartenant à la famille des  $\beta$ -dicétones, est l'acétylacétone usuellement appelé ACAC. Par ailleurs, le propanol-1 est utilisé comme solvant dans toutes les compositions réalisées et l'eau utilisée pour initier la polymérisation des sols est osmosée et acidifiée, favorisant ainsi la formation de gels polymériques plutôt que colloïdaux [LIV.1998].

Le chlorure d'erbium ultra sec conditionné sous forme de poudre est choisi comme précurseur d'erbium de part sa très bonne dissolution dans le propanol-1. L'isopropoxyde d'ytterbium ultra sec sous forme de poudre a, quant à lui, été choisi comme précurseur de l'ytterbium pour la même raison. Le fait que ce précurseur soit un « isopropoxyde » favorise sa bonne dissolution dans le propanol-1 et le n-propoxyde de zirconium. Pour synthétiser des gels homogènes et transparents, il est absolument nécessaire que ces précurseurs pulvérulents soient les plus purs possible et qu'ils se dissolvent parfaitement dans le solvant et les précurseurs liquides de silice et de zircone. Les caractéristiques chimiques et la provenance de

chaque précurseur, ainsi que celles du solvant et de l'eau osmosée utilisés, sont répertoriées dans le tableau II.1.

Produit	Formule chimique	Densité	Masse molaire	Provenance
n-propoxyde de zirconium	$-(Zr(OPr)_4)-$	1.05	327.56	Fisher
Tétraethoxysilane (TEOS)	$-(Si(OEt)_4)-$	0.933	208.33	Alfa Aesar
Acetylacétone (ACAC)	$CH_3-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$	0.97	100.12	Alfa Aesar
n-propanol	$CH_2-CH_2-CH_2(OH)$	0.784	60.1	Fisher
eau	$H_2O$	1	18	-

*Tableau II.1 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des sols*

La synthèse des sols de silice-zircone sera fonction de trois paramètres :

- C, la concentration en précurseurs définie telle que :  $C=[Si]+[Zr]$ ,
- W, le ratio d'eau ajouté au mélange défini tel que :  $W=[H_2O]/([Zr]+[Si])$ ,
- R, le taux de complexation du précurseur de zircone avec l'agent chélatant, défini tel que :  $R=[acac]/[Zr]$ .

D'ores et déjà le paramètre R est fixé à 0.7 et a été déterminé en s'appuyant sur des travaux antérieurs [GAU.2005 a et b] : il est essentiel de respecter rigoureusement ce ratio en ACAC par rapport à la quantité de précurseur de zirconium car une faible variation de ce paramètre entraînerait une variation considérable du temps de gel. De plus, la composition molaire (70%  $SiO_2$ -30%  $ZrO_2$ ) a été retenue pour composer le cœur des fibres optiques étudiées dans ce travail de thèse, de façon à se situer dans la lacune de miscibilité du système binaire « silice-zircone ». Les paramètres W et C, quant à eux sont ajustés au fur et à mesure de l'avancement de cette étude, afin d'optimiser certaines caractéristiques sur les fibres optiques élaborées.

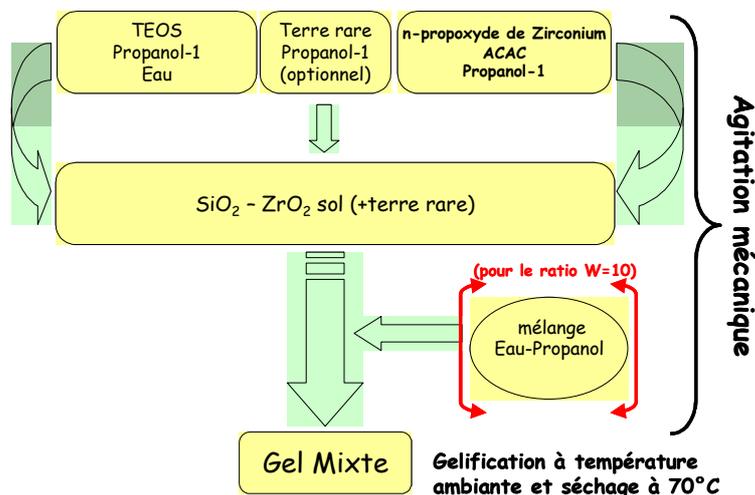
### **1.1.2. Protocole expérimental**

Le protocole expérimental d'élaboration des gels de silice-zircone est résumé schématiquement par l'organigramme de la figure II.1 et présente deux variantes dépendant du ratio d'eau W :

- dans le cas où W est non nul, deux solutions sont préparées : l'une contient le précurseur de silice préhydrolysé avec 1/8 de la quantité finale d'eau en solution dans du propanol-1, tandis que l'autre contient le précurseur de zircone mélangé avec du propanol-1 et chélaté avec de l'acétylacétone. Après une demi-heure sous agitation mécanique constante, ces deux solutions sont mélangées pour former le sol mixte.

L'ajout d'eau acidifiée (pH=1) à ce dernier, selon un ratio W, initie la polymérisation du sol et entraîne sa gélification, qui intervient en quelques heures sous une température de 60°C. Le gel ainsi préparé est polymérique, transparent, homogène et dépourvu d'impuretés ; il présente en outre une coloration jaune due au précurseur de zirconium.

- dans le cas où le paramètre W est nul, le précurseur de zircone est introduit dans le propanol-1, puis chélaté avec de l'ACAC sous agitation mécanique. Après une demi-heure d'agitation, le précurseur de silice est introduit dans la composition. La polymérisation du sol intervient alors sous l'action de l'humidité ambiante et les mécanismes mis en jeu, notamment pour la réalisation de couches minces, sont décrits ultérieurement dans ce chapitre.



**Figure II.1 : Organigramme résumant la méthode de synthèse des sols et des gels de silice-zircone**

Dans le cas où l'on procède à un dopage du sol avec de l'erbium, le chlorure d'erbium est ajouté au préalable dans le volume total de propanol-1 nécessaire à la préparation du sol ; afin de permettre la bonne dissolution et l'homogénéité de la solution, celle-ci est alors agitée mécaniquement pendant 24h en boîte à gants, le bécher contenant le mélange « propanol-1 + erbium » étant fermé hermétiquement, en vue d'éviter l'évaporation du solvant.

Dans le cas où l'on procède à un dopage du sol avec de l'ytterbium, l'isopropoxyde d'ytterbium est ajouté au mélange « propanol-1 + n-propoxyde de zirconium », celui-ci se dissolvant alors d'autant mieux dans un liquide de même nature ; de la même façon que précédemment, afin de permettre un mélange homogène, le mélange préparé est soumis à une

agitation mécanique pendant 24h en boîte à gants, le bécher contenant le mélange « propanol-1 + n-propoxyde de zirconium + isopropoxyde d'ytterbium » étant fermé hermétiquement.

Au fur et à mesure de cette étude, la composition chimique des sols a été ajustée par la modification de certains paramètres notamment la concentration C en précurseurs et le ratio d'eau W. Le tableau II.2 précise les différentes compositions chimiques réalisées, pour l'élaboration des fibres optiques qui ont été étudiées au cours de ce travail de thèse.

Fibre	abréviation	concentration en alcoxydes C(mol/L)	W	R	proportion de dopant sur la quantité totale de zircone
silice-zircone 1	FSZ1	1	10	0.7	néant
silice-zircone dopée erbium	FSZE	0.5	10	0.7	0.5% Er
silice-zircone 2	FSZ2	1	0	0.7	néant
silice-zircone dopée ytterbium	FSZY	1	0	0.7	1% Yb
silice-zircone dopée erbium-ytterbium	FSZEY	1	0	0.7	0.5% Er - 1%Yb

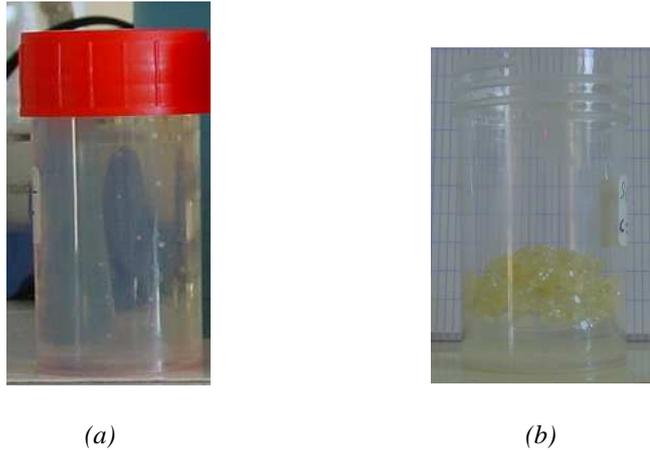
**Tableau II.2 : tableau récapitulatif des différentes fibres élaborées et de leurs caractéristiques chimiques**

Les traitements thermiques ensuite appliqués au gel et en particulier l'étape de séchage, dépendent de la forme que l'on souhaite lui donner: ainsi certaines analyses ont été réalisées sur des xérogels sous forme de poudres, pour d'autres il a été nécessaire d'utiliser des xérogels monolithiques. Enfin, on explicitera la préparation de ce matériau sous la forme de couches minces, qui est la méthode de mise en forme choisie et développée dans cette étude, pour l'élaboration des préformes des fibres optiques.

### **I.1.3. La mise en forme**

#### **I.1.3.1. Réalisation de xérogels sous forme de poudre**

Des xérogels sous forme de poudre ont été nécessaires pour les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles, ainsi que pour l'étude de la microstructure par diffraction des rayons X. L'étape de séchage dans ce cas a nécessité peu de précautions : les gels préparés sont séchés à 100°C, afin d'évacuer les solvants piégés dans leur structure. Le gel subit alors un retrait progressif et important, comme le montrent les photos de la figure II.2 : les forces capillaires liées à l'évaporation du solvant produisent une accumulation de contraintes sur la structure du gel, entraînant sa fissuration et son effondrement. Ce processus de séchage rapide produit des petits fragments de xérogels secs, qui sont alors broyés sous la forme d'une poudre avant d'être traité thermiquement à plus haute température afin de permettre la calcination des radicaux organiques et la transition gel-verre.



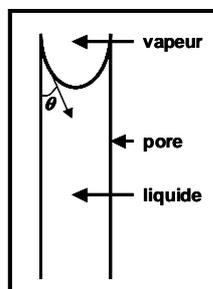
**Figure II.2 :** (a) gel humide de « silice-zircone » avant le début du processus de séchage ; (b) gel de « silice-zircone » après avoir séché quelques heures sans précaution à atmosphère ambiante.

### 1.1.3.2. Réalisation de xérogels sous forme de monolithes

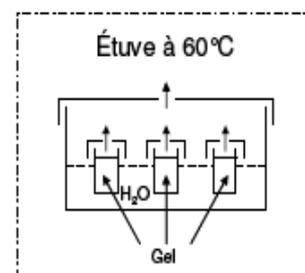
L'élaboration de xérogels monolithiques a été nécessaire pour l'observation de la microstructure par microscopie électronique en transmission, qui nécessite des échantillons massifs de plusieurs millimètres de côté et dont la préparation est explicitée ultérieurement dans ce même chapitre. Le séchage des gels humides est en effet l'étape limitante dans la délicate réalisation de xérogels monolithiques. L'apparition de forces capillaires lorsque l'interface liquide-vapeur progresse à l'intérieur des pores du gel provoque en général la destruction des monolithes sous l'effet du gradient de pression [BRI.1990] :

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}, \quad [\text{Eq II.1}]$$

$\gamma$  étant la tension superficielle du liquide,  $\theta$  l'angle de raccordement et  $r$  le rayon du pore supposé cylindrique, comme l'illustre le schéma de la figure II.3.

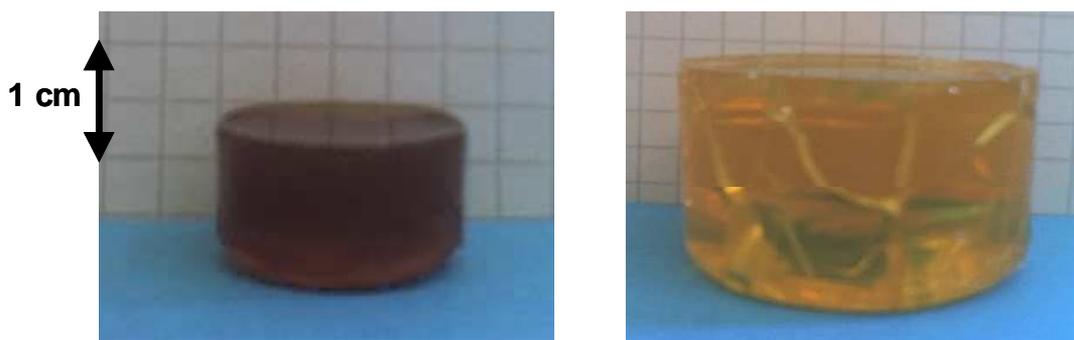


**Figure II.3 :** Représentation schématique d'un pore rempli de liquide et de l'interface liquide-vapeur



**Figure II.4 :** Représentation schématique du procédé de séchage dit « lent » en atmosphère contrôlée

L'approche que nous avons choisi de suivre pour l'élaboration de xérogels monolithiques est une méthode dite "lente" mise au point par Nogami *et al*, utilisée par A. Gaudon *et al* et illustrée par la figure II.4. Cette méthode consiste à évacuer le solvant lentement sous une atmosphère saturée d'eau, à une température constante et égale à 60°C, afin de limiter l'effet des forces capillaires dues à une évaporation trop rapide de celui-ci. Ainsi, la structure du gel est préservée et des xérogels secs, monolithiques et parfaitement transparents présentant des dimensions centimétriques sont obtenus, comme l'illustrent les photos de la figure II.5.



*Figure II.5 : Photos de xérogels monolithiques de silice-zircone obtenus après un séchage dit « lent »*

### **I.1.3.3. Réalisation de xérogels sous forme de couches minces**

La réalisation de films minces se fait à partir du dépôt sur un substrat de sols stables de silice-zircone. Le sol se transforme ensuite en gel par hydrolyse de surface et variation brutale de la concentration due à l'évaporation quasi instantanée des solvants constituant le film. La technique de dépôt qui a été développée dans le cadre de notre étude est présentée plus précisément dans la troisième partie de ce chapitre, puisqu'elle a permis l'élaboration des préformes à l'origine des fibres réalisées.

L'avantage de cette méthode réside dans la faible épaisseur des couches déposées, de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Cette faible épaisseur favorise une meilleure évaporation des solvants présents dans la structure du gel humide, tout en évitant son effondrement au-cours du séchage. Le contrôle et la connaissance de l'évolution des propriétés rhéologiques\* des sols de silice-zircone est néanmoins un paramètre important à déterminer au préalable, afin de réaliser des films homogènes et de bonne qualité d'une part et d'autre part dans un soucis de maîtrise du procédé d'élaboration.

---

\* rhéologie : la rhéologie est la science de la déformation et de l'écoulement de la matière. On définit alors généralement les propriétés rhéologiques d'un fluide à travers son type d'écoulement (newtonien, rhéofluidifiant, rhéoépaississant,...) et l'évolution de sa viscosité dynamique ou apparente [BOC.2001].

## **I.2. Evolution des propriétés rhéologiques des sols de silice-zircone au-cours de leur polymérisation**

La géométrie, la pureté et l'homogénéité du cœur de la fibre sont des paramètres essentiels à contrôler pour lui conférer de bonnes propriétés de guidage. Ce cœur étant réalisé à partir de dépôts successifs de sol sur la paroi interne d'un tube de silice, il apparaît indispensable de comprendre l'évolution des propriétés rhéologiques de ce fluide avec le temps et son comportement au moment de chaque dépôt.

Une étude de l'évolution des propriétés rhéologiques des sols de « silice-zircone » a donc été menée jusqu'à leur gélification, de manière à déterminer d'une part l'intervalle de temps au cours duquel il est préférable d'effectuer le dépôt et d'autre part de connaître la viscosité des sols au moment de chaque dépôt, de façon à contrôler le diamètre du cœur de la fibre élaborée.

### **I.2.1. Principe des mesures**

Le fluide est étudié à l'aide d'une rhéomètre rotationnel « Rheomat 180 » thermostaté à une température de 20°C, sur 3 sols de « silice-zircone » appelés S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub>, présentant respectivement une concentration en précurseurs égale à 0.5 mol/L, 0.8 mol/L et 1 mol/L. Le fluide étudié est alors placé entre deux cylindres coaxiaux, tel qu'il l'est décrit sur le schéma de la figure II.6. Le cylindre intérieur est soumis à un mouvement de rotation à une vitesse angulaire  $\omega_0$ , tandis que le cylindre extérieur est stationnaire : le fluide subit alors un mouvement laminaire de cisaillement et peut être décomposé en une multitude de couches cylindriques coaxiales, présentant une vitesse angulaire variant continûment de 0 pour la couche en contact avec le cylindre extérieur, jusqu'à  $\omega_0$  pour la couche en contact avec le cylindre mobile. En suivant le mouvement relatif de chaque couche, il y a toujours une vitesse de cisaillement:  $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$  et une contrainte de cisaillement  $\tau$  qui s'applique partout au sein du fluide. Etant donné la symétrie cylindrique du système, la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement sont constantes sur la surface d'une même couche mais dépendent de la position radiale de celle-ci,  $\dot{\gamma}$  et  $\tau$  étant alors fonction du rayon  $r$  à partir de l'axe central. L'évolution du comportement rhéologique du fluide, ainsi que celle de sa viscosité peuvent être déterminées à partir de rhéogrammes représentant la contrainte de cisaillement du fluide en fonction de son gradient de vitesse.

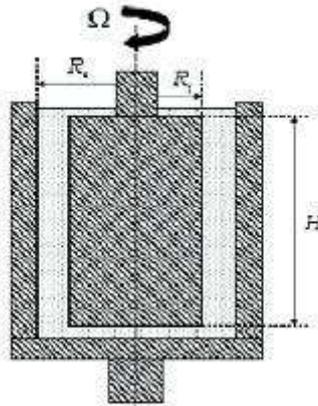


Figure II.6 : Schéma de principe du fonctionnement d'un rhéomètre rotatif

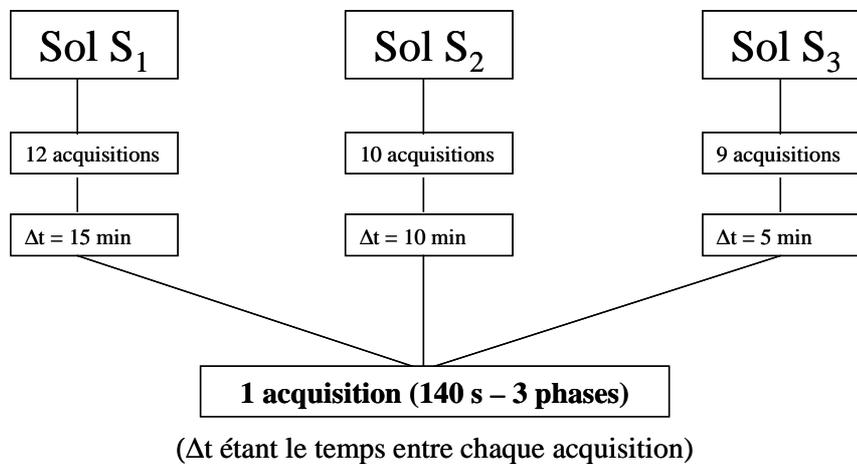


Figure II.7 : Décomposition des mesures réalisées pour l'étude des propriétés rhéologiques des sols S1, S2 et S3

Une acquisition se décompose en trois étapes :

- au cours de la première étape [0-60s], que l'on nommera par la suite **phase 1**, la vitesse angulaire du cylindre intérieur et donc la vitesse de cisaillement appliquée sur le fluide augmente pendant 60s, selon une accélération de 15 tours/min/s ;
- pendant la deuxième étape [60s-80s], que l'on nommera par la suite **phase 2**, la vitesse est gardée constante et égale à 992.9 tours/min durant 20s ;
- au-cours de la troisième étape [80s-140s], que l'on nommera **phase 3**, la vitesse de cisaillement appliquée sur le fluide diminue pendant 60s, selon une décélération de 15 tours/min/s, de façon à revenir à un état stationnaire du cylindre mobile.

La durée totale d'une acquisition est alors de 140s. Une mesure de l'évolution des propriétés rhéologiques d'un sol est composée d'un relevé d'acquisitions, effectuées à des intervalles de temps réguliers sur le même sol, jusqu'à atteindre le point de gelification de celui-ci. Ces intervalles de temps sont ensuite adaptés en fonction de la concentration des différents sols analysés, de façon à avoir un nombre suffisant d'acquisitions pour décrire de manière représentative les modifications qui s'opèrent au sein du fluide.

Avant de présenter et de discuter les résultats obtenus à l'issue de ces mesures, il est important de définir quelques notions utiles à cette étude.

### **1.2.2. Quelques lois de comportements rhéologiques**

Pour des vitesses de cisaillement faibles à modérées, auxquelles correspondent nos conditions expérimentales, les solutions « sol-gel » peuvent être décrites par deux modèles rhéologiques simples : le modèle newtonien et le modèle en loi de puissance, aussi appelé loi d'Ostwald.

La rhéologie des systèmes « sol-gel » a été très étudiée par Brinker *et al* [BRI.1990]. La plupart de ces études ont été menées d'une part sur des sols colloïdaux de silice et d'autre part pour déterminer le point de gel des sols étudiés [SAK.1987] : l'évolution du comportement rhéologique de sols polymériques de « silice-zircone » n'a quant à elle pas fait l'objet d'études développées et mérite qu'on s'y intéresse dans le cadre de la mise en place du procédé d'élaboration des fibres nanocomposites silice-zircone.

#### **1.2.2.1. Comportement newtoniens**

Ce modèle est en général applicable au fluide lorsque le degré de polymérisation n'est pas très avancé. Dans le cas des fluides présentant un comportement newtonien, la contrainte de cisaillement  $\tau$  et la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  sont reliées par la relation :

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad [\text{Eq II.2}]$$

où  $\eta$  représente la viscosité dynamique du fluide.

### **1.2.2.2. Comportement selon une loi de puissance ou loi d'Ostwald**

Ce modèle est en général applicable au fluide lorsque la polymérisation est avancée et relie ainsi la contrainte de cisaillement  $\tau$  et la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , selon la relation :

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n, \quad [\text{Eq II.3}]$$

où K représente le facteur de consistance\* du fluide et n l'écart entre le comportement réel du fluide et le comportement newtonien. Lorsque  $n=1$ , le modèle est alors réduit au modèle newtonien. Lorsque  $n < 1$ , le modèle traduit alors un comportement rhéofluidifiant, alors qu'une valeur de  $n > 1$ , traduit un comportement rhéoépaississant.

Un fluide ayant un comportement rhéofluidifiant présente une viscosité qui diminue lorsque la vitesse de cisaillement de celui-ci augmente, alors qu'un fluide ayant un comportement rhéoépaississant présente une viscosité qui augmente lorsque la vitesse de cisaillement de celui-ci augmente. Dans ces conditions, il n'est pas possible de parler de viscosité dynamique du fluide, celle-ci étant fonction du gradient de contrainte appliqué à ce dernier. On parle alors de viscosité effective donnée, par la relation :

$$\eta_{eff} = K \left| \frac{d\gamma}{dt} \right|^{n-1}. \quad [\text{Eq II.4}]$$

## **1.2.3. Résultats et discussion sur le comportement rhéologiques des sols de silice-zircone**

### **1.2.3.1. Evolution de la viscosité apparente des sols de silice-zircone**

Une acquisition permet de mesurer la viscosité apparente du fluide pour différentes valeurs du gradient de vitesse du cylindre mobile et à intervalle de temps régulier ; il est alors possible de déterminer l'évolution de son comportement rhéologique en fonction du temps et du degré d'avancement de la polymérisation.

---

\* facteur de consistance : le facteur de consistance traduit le degré de liaison, de rapprochement des molécules constituant le fluide. Cette grandeur rend essentiellement compte du caractère plus ou moins liquide et en corollaire plus ou moins solide d'un fluide présentant un régime d'écoulement non-newtonien.

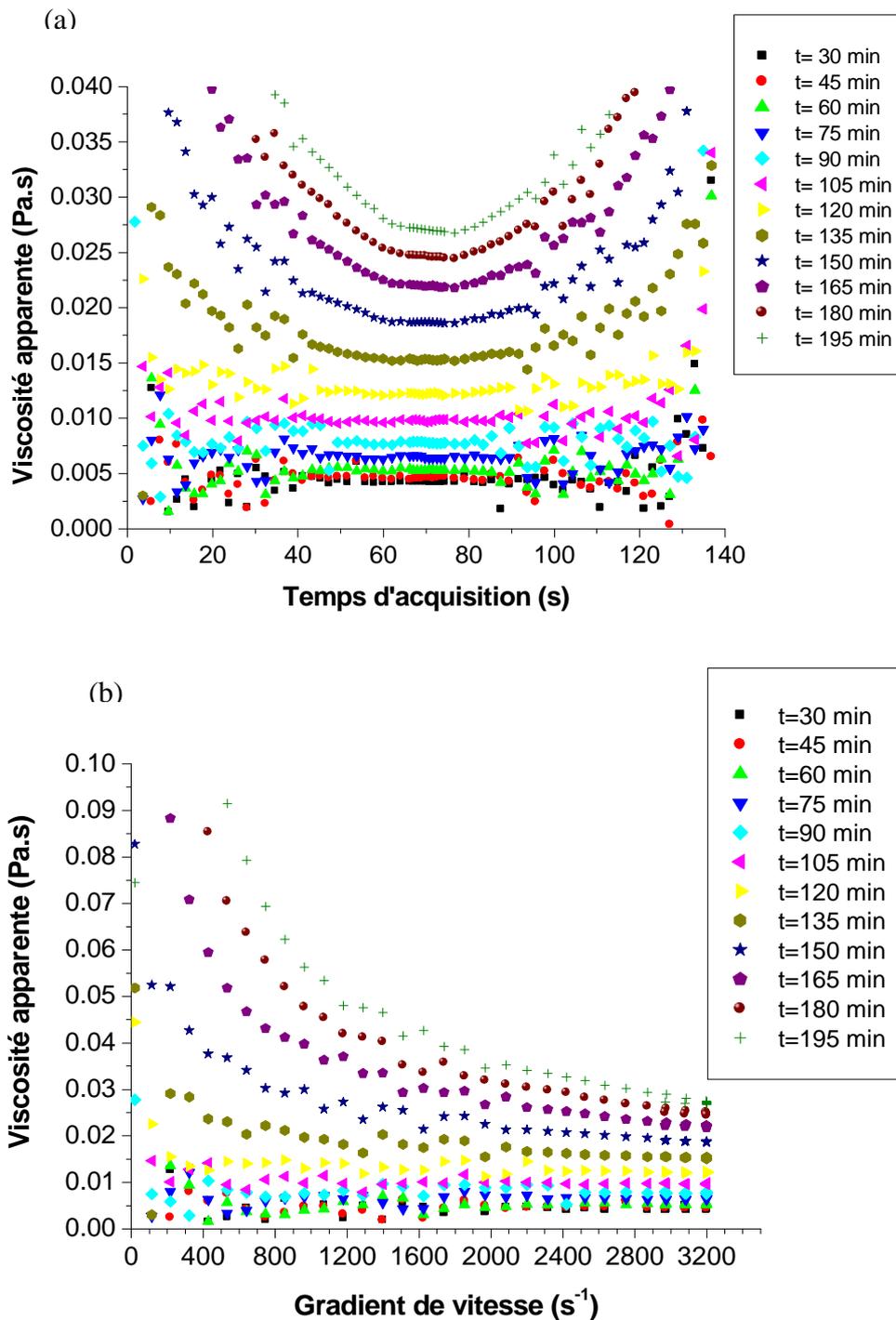


Figure II.8 : Evolution de la viscosité apparente en fonction de la durée de polymérisation donnée (a) en fonction du temps relatif à l'acquisition, (b) en fonction du gradient de vitesse du mobile

La figure II.8 représente une superposition des acquisitions, réalisées sur le sol  $S_1$  toutes les 15 minutes, à partir de  $t=30$  min jusqu'à  $t=195$  min après la préparation du sol. L'évolution de la viscosité apparente au cours de la mesure, dans les cas du sol  $S_2$  et du sol  $S_3$ ,

est similaire à celle du sol  $S_1$  : seules les vitesses de gélification de ces sols sont différentes. Les acquisitions sont alors réalisées toutes les 15 min dans le cas du sol  $S_1$ , toutes les 10 min dans le cas du sol  $S_2$  et toutes les 5 min dans le cas du sol  $S_3$ . Le choix de ces différents intervalles de temps s'explique par la gélification des sols, qui prend effet d'autant plus tôt que la concentration en précurseurs est élevée. Il n'est en effet pas envisageable de réaliser une acquisition sur le sol gelé, autrement dit sur le gel : sa structure étant devenue extrêmement fragile, la rotation du cylindre mobile provoquerait la destruction de cette dernière de façon irréversible. Il est aussi pertinent de préciser que le temps nécessaire au mobile pour atteindre sa vitesse de rotation maximale est négligeable comparé aux durées intrinsèques relatives à la polymérisation du sol.

Les graphes de la figure II.8 (a) et (b) indiquent l'évolution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse auquel le sol est soumis et de la durée de polymérisation, c'est-à-dire du temps écoulé après la préparation du sol.

Plusieurs informations peuvent être extraites de cette première mesure :

- Une augmentation notable de la viscosité apparente du fluide peut être observée, lorsque le degré d'avancement de la polymérisation augmente ;
- Une évolution de l'allure des courbes représentant la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse du mobile peut être notée : au fur et à mesure que le degré de polymérisation du sol augmente, l'influence de la vitesse de cisaillement du fluide sur la viscosité de ce dernier est d'autant plus marquée.

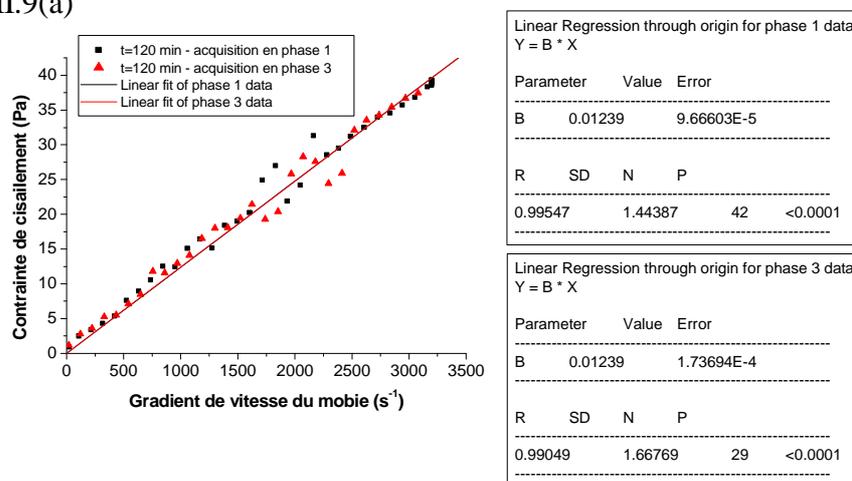
Au regard de ces résultats, une évolution du régime rhéologique du sol semble se produire. Pour confirmer cette constatation, il est nécessaire de tracer les rhéogrammes représentant la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse du mobile et de poursuivre notre étude en fonction de ces données.

### 1.2.3.2. Evolution du comportement rhéologique des sols de silice-zircone

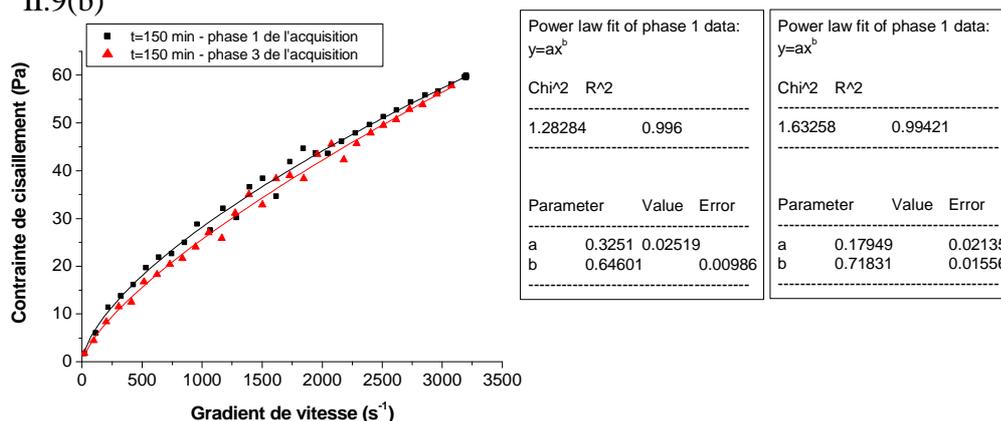
Afin de suivre précisément l'évolution du comportement rhéologique des sols, nous traçons les rhéogrammes associés à chaque acquisition, pour:  $t=30$  min,  $t=45$  min,  $t=60$  min, ...,  $t=205$  min, dans le cas du sol  $S_1$ . Chaque rhéogramme présente deux nuages de points et leur courbe de tendance : l'une représente la fonction :  $\tau=f(\dot{\gamma})$  au cours de la phase 1 de l'acquisition et l'autre représente cette même fonction au cours de la phase 3 de l'acquisition.

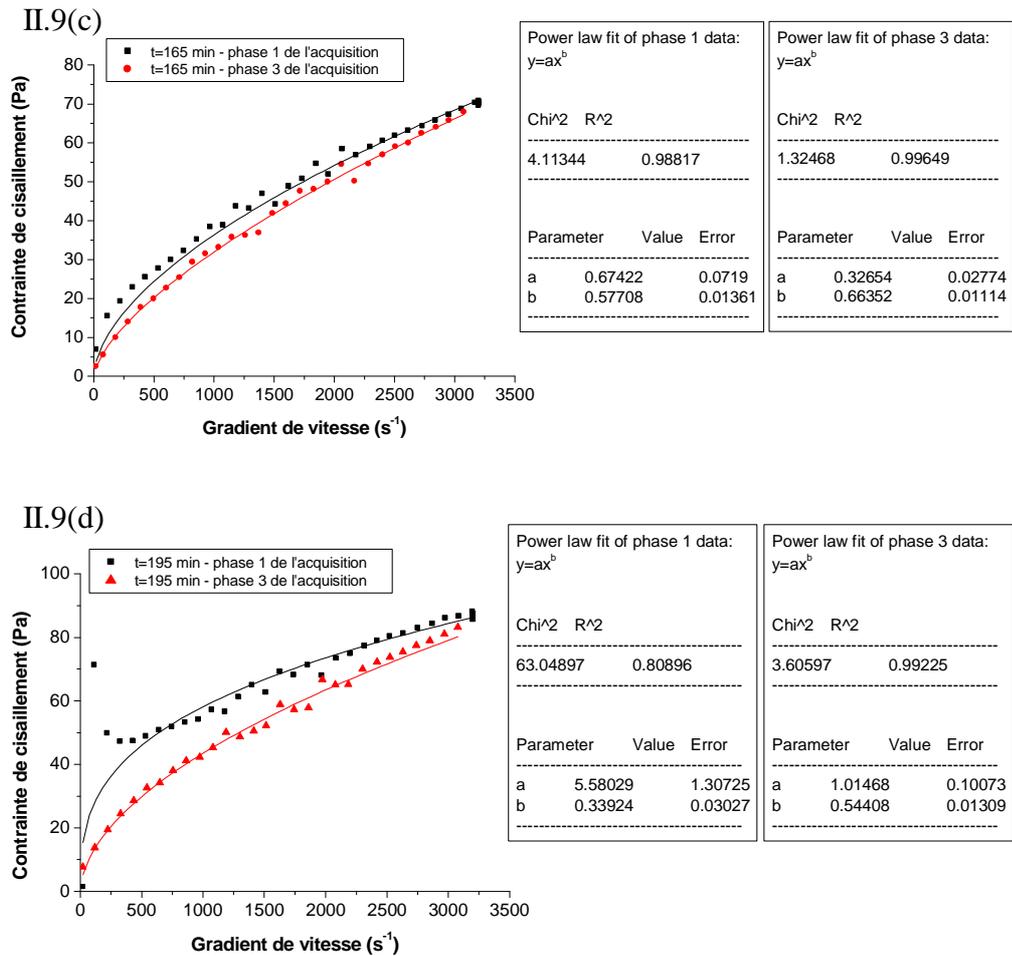
Les figures II.9 (a), (b), (c) et (d) représentent respectivement les rhéogrammes relatifs aux acquisitions réalisées aux instants  $t=120$  min,  $t=150$  min,  $t=165$  min et  $t=195$  min, afin d'illustrer l'évolution du comportement rhéologique du sol  $S_1$ .

II.9(a)



II.9(b)





**Figure II.9 : Rhéogrammes représentant la contrainte de cisaillement du sol en fonction du gradient de vitesse qui lui est associé à différents instants de la polymérisation (a)  $t = 120$  min, (b)  $t = 150$  min, (c)  $t = 165$  min et (d)  $t = 195$  min.**

En effet, il existe une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$ , tant sur la série de points acquis sur la phase 1 que sur la série de points acquis sur la phase 3, pour une durée de polymérisation allant jusqu'à 120 min (cf .figure 9(a)). Par conséquent, le fluide présente un comportement newtonien pendant une durée de 120 min après la préparation du sol.

Au delà de 120 min, on constate que la relation entre  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  s'éloigne progressivement d'un régime linéaire au fur et à mesure que le degré de polymérisation augmente (cf. figure 9(b)). Simultanément, on observe que la série de points obtenue en phase 1 de l'acquisition tend à ne plus se superposer à celle obtenue en phase 3 (cf. figure 9(c)). De par ces faits, on en déduit que pour une durée de polymérisation de 120 min, le fluide tend à devenir

rhéofluidifiant : la viscosité apparente diminue lorsque le gradient de vitesses du mobile augmente. Ce comportement s'explique par le fait qu'en présence d'un fluide polymérique, les chaînes de polymères s'alignent les unes par rapport aux autres au fur et à mesure qu'elles sont cisailées, détruisant alors les liaisons faibles qui s'étaient formées entre les différentes chaînes au cours de la polymérisation. En parallèle à cela, le cisaillement modifie la structure intrinsèque du fluide et donc son flux caractéristique, qui va progressivement dépendre des traitements antérieurs qui lui sont appliqués, tendant ainsi à lui conférer un caractère thixotrope\* qui est d'autant plus marqué, que le degré de polymérisation est élevé.

Pour une durée de polymérisation de 195 min, le rhéogramme (de la phase 1) montre qu'une contrainte seuil doit-être appliquée sur le fluide pour permettre la rotation du mobile (cf. figure II.9(d)). Pour une durée de polymérisation de 205 min, le fluide ne s'écoule plus : c'est un gel.

Ces observations nous renseignent donc sur le régime d'écoulement du fluide en fonction du temps de polymérisation. En effet, la méthode d'élaboration des préformes met en jeu l'écoulement vertical du sol au sein d'un tube creux. De façon inhérente à la méthode d'élaboration, le fluide est accéléré au cours de son écoulement sous l'effet de la gravitation et est donc soumis à une contrainte de cisaillement de la part du tube fixe. Par voie de conséquence, le gradient de vitesse appliqué au fluide au cours de son écoulement va être variable. Afin d'éviter toute dépendance de la viscosité du fluide avec ce gradient de vitesse et donc de déposer des couches homogènes sur toute la longueur de la préforme, il est préférable de se placer en régime newtonien au moment du dépôt.

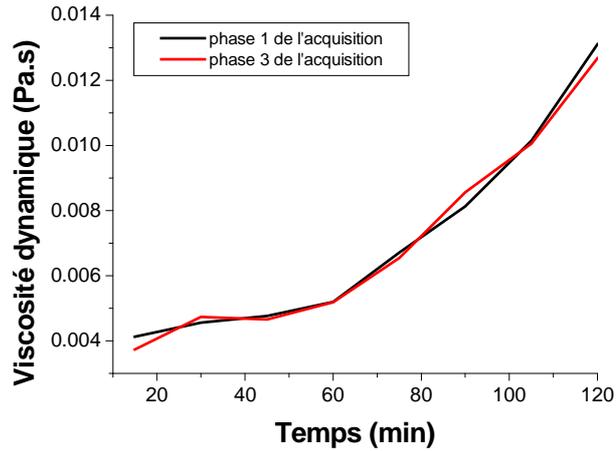
### ***1.2.3.3. Evolution de la viscosité dynamique en régime newtonien***

Il est possible d'extraire de ces rhéogrammes l'évolution de la viscosité dynamique du fluide en régime newtonien.

L'évolution de la viscosité dynamique du fluide en fonction de la durée de polymérisation est représenté en figure II.10.

---

\* thixotrope : la thixotropie est une propriété complexe que l'on retrouve dans certains types de fluides. On peut alors définir un fluide thixotrope de la façon suivante : un fluide est dit thixotrope si sous contrainte (ou gradient de vitesse) constante sa viscosité évolue au cours du temps. Le fluide ainsi déstructuré va alors présenter un régime d'écoulement qui va dépendre des traitements antérieurs qu'on lui a infligé. Un certain temps de repos est alors nécessaire à ce dernier pour qu'il puisse se restructurer.



*Figure II.10 : Evolution de la viscosité dynamique du sol de « silice-zircone » en régime newtonien à différents instants de la polymérisation*

De façon analogue aux graphes précédents, deux courbes sont données : l'une relative à la phase 1 des acquisitions, l'autre relative à la phase 3 des acquisitions. Ces deux courbes se superposent, traduisant ainsi le fait qu'en régime newtonien la contrainte de cisaillement appliquée au fluide ne le déstructure pas de façon notable. Par ailleurs, on peut noter que la viscosité dynamique évolue entre 0.004 Pa.s et 0.014 Pa.s, pour une durée de polymérisation comprise entre 30 min et 120 min.

#### **1.2.3.4. Evolution du facteur de consistance $K$ et de l'écart au régime newtonien $n$ des sols de silice-zircone**

De façon complémentaire, nous avons étendu notre étude à la détermination de l'évolution des facteurs  $n$  et  $K$  en fonction de la durée de polymérisation, respectivement représentée en figure 11 (a) et (b), cela nous permettant ainsi d'estimer la viscosité effective des sols analysés. Il est flagrant d'observer sur ces graphes que la série d'acquisitions réalisée en phase 1 ne se superpose pas avec celle réalisée en phase 3 : les courbes relatives à ces deux séries d'acquisition forment une hystérèse caractéristique d'un fluide thixotrope.

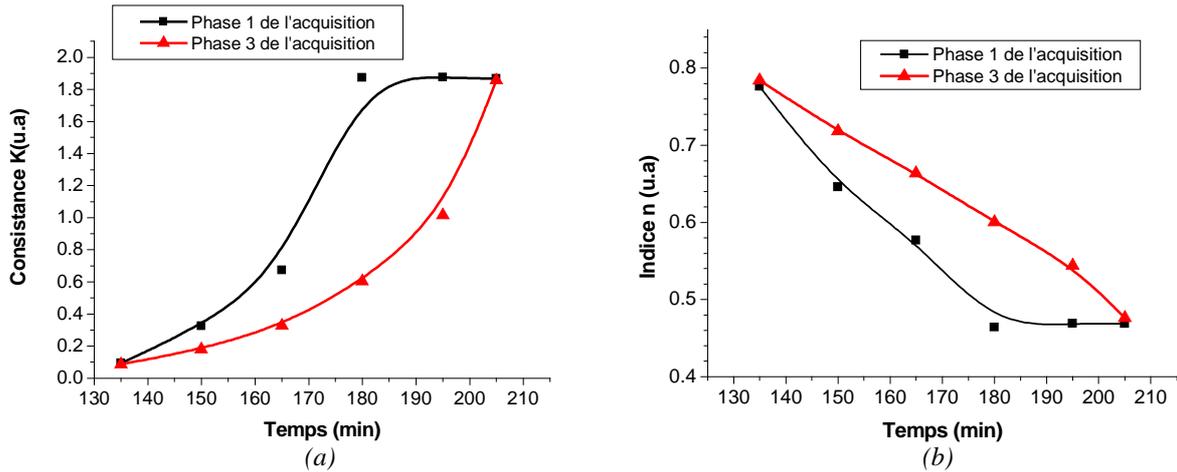


Figure II.11 : Evolution en régime rhéofluidifiant et à différents instants de la polymérisation, (a) de la consistance du sol de « silice-zircone » et (b) de l'indice n représentant l'écart par rapport au régime newtonien

A partir de ces précédentes mesures, il est possible d'évaluer l'évolution de la viscosité effective du fluide dans le régime rhéofluidifiant selon la formule :

$$\mu_{eff} = K \left| \frac{d\gamma}{dt} \right|^{n-1}, \quad [\text{Eq II.4}]$$

et de l'envelopper entre une viscosité apparente maximum pour une faible vitesse de cisaillement et une viscosité apparente minimum pour une forte vitesse de cisaillement (cf figure II.12).

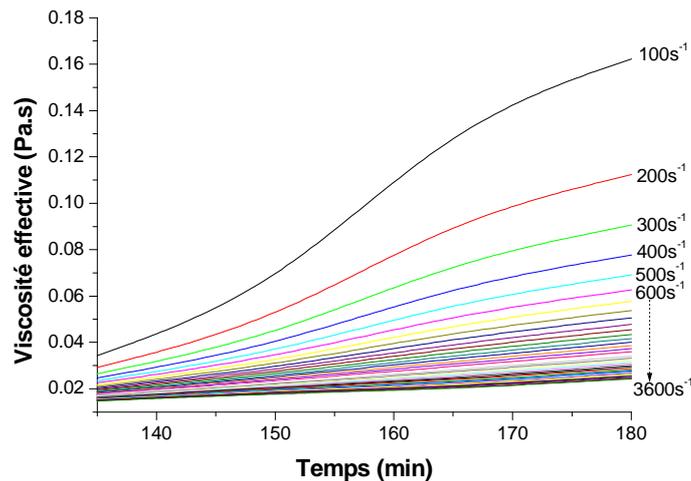


Figure II.12 : Evolution de la viscosité effective du sol de « silice-zircone » en régime rhéofluidifiant, à différents instants de la polymérisation et pour différentes valeurs du gradient de vitesse du cylindre mobile

### 1.2.3.5. Conclusion

Pour conclure sur cette étude des propriétés rhéologiques des sols desilice-zircone, il est possible de résumer par le tableau II.3, les différents intervalles de temps correspondant au régime newtonien, au régime rhéofluidifiant et au temps de gel des sols présentant une concentration en alcoxydes de 0.5 mol/L, 0.8 mol/L et 1 mol/L.

	Sols de silice-zircone		
	C=0.5 mol/L	C=0.8 mol/L	C=1 mol/L
<b>Régime Newtonien</b>	<b>0 min - 135 min</b>	<b>0 min - 50 min</b>	<b>0 min - 25 min</b>
<b>Viscosité dynamique en régime newtonien</b>	<b>0.004 - 0.014 (Pa.s)</b>	<b>0.00467 - 0.01697 (Pa.s)</b>	<b>0.00477 - 0.02043 (Pa.s)</b>
<b>Regime rhéofluidifiant</b>	<b>135 min - 205 min</b>	<b>50 min -100 min</b>	<b>25min - 50 min</b>
<b>point de gel</b>	<b>205 min</b>	<b>100 min</b>	<b>50 min</b>

*Tableau II.3 : tableau bilan récapitulant les différents intervalles de temps correspondant au régime newtonien, au régime rhéofluidifiant et au temps de gel, pour chaque sols analysés, ainsi que les viscosités qui leurs sont associées.*

Les considérations qui ont été faites au cours de cette étude du sol S<sub>1</sub>, peuvent aussi être faites pour décrire l'évolution des propriétés rhéologiques des sols S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub>, pour lesquels seuls les temps de gel et les vitesses de polymérisation changent.

Au regard de ces résultats, il est alors possible de déterminer l'intervalle de temps correspondant au régime newtonien, pendant lequel il est préférable de déposer les couches de sol sur la paroi interne de la préforme, afin de favoriser leur homogénéité sur toute la longueur de la préforme.

Par ailleurs, la connaissance de la viscosité dynamique des sols de silice-zircone au moment de chaque dépôt, nous permet un contrôle de l'épaisseur des couches déposées et ainsi une maîtrise du diamètre du cœur de la fibre qui en résulte.

## **I.3. Caractérisation des gels de silice-zircone**

### ***I.3.1. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles des gels de silice-zircone***

#### ***I.3.1.1. Principe***

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) sont nécessaires et indissociables pour étudier l'évolution d'un matériau en fonction de la température.

Ainsi, l'analyse thermogravimétrique met en évidence les domaines de températures où se produisent des pertes de masse du matériau et l'analyse thermodifférentielle quant à elle, met en évidence les échanges de chaleur qui se produisent entre le matériau et son environnement, en fonction de la température de traitement thermique.

Ces analyses sont typiquement représentées par un graphe représentant deux courbes : une courbe relatant la perte de masse (courbe ATG) et une courbe décrivant le flux thermique (courbe ATD).

Les analyses ATD et ATG des xérogels de silice-zircone sont réalisées à l'aide d'un analyseur thermique SETARAM SETSYS. La rampe de montée en température est fixée à 10°C/min de la température ambiante jusqu'à 1400°C, l'enceinte étant balayée par de l'air sec.

#### ***I.3.1.2. Résultats et discussion***

Les courbes d'analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle sont reportées sur la figure II.13. Dans un premier temps, il est possible de remarquer que la courbe thermodifférentielle met en évidence deux pics endothermiques : l'un apparaissant à une température de 140°C et l'autre à une température de 250°C. Ces deux pics correspondent de plus, à une perte de masse importante sur la courbe thermogravimétrique. Le premier pic endothermique à 140°C correspond à l'évaporation de l'eau résiduelle piégée dans la structure du gel et le second pic endothermique à 250°C correspond au départ de l'eau physiquement adsorbée sur la surface de la structure du gel. Dans un second temps, un large pic exothermique peut être observé sur la courbe thermodifférentielle entre 300°C et 600°C, correspondant là encore à une importante perte de masse sur la courbe thermogravimétrique : le phénomène responsable est la pyrolyse des résidus organiques piégés dans la structure du gel. Enfin à 980°C, on peut observer un pic exothermique significatif sur la courbe thermodifférentielle, qui ne correspond à aucune perte de masse sur la courbe

thermogravimétrie. L'origine de ce pic est alors lié à un phénomène de cristallisation, dans le système binaire silice-zircone analysé.

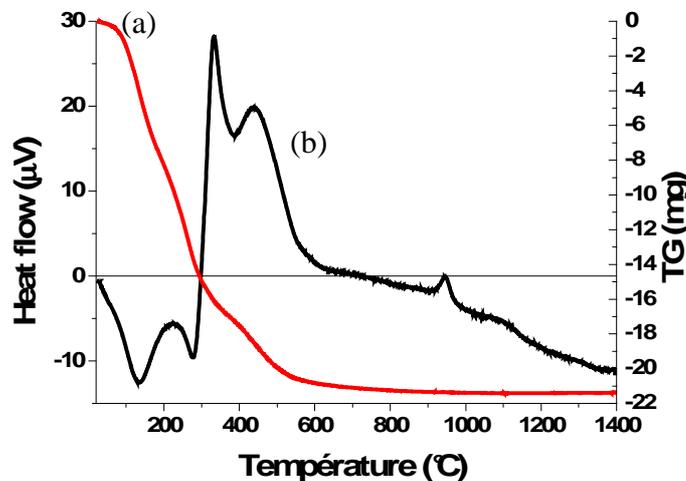


Figure II.13 : (a) Courbe de perte de masse (ATG) et (b) courbe thermodifférentielle (ATD), d'un xérogel de « silice-zircone »

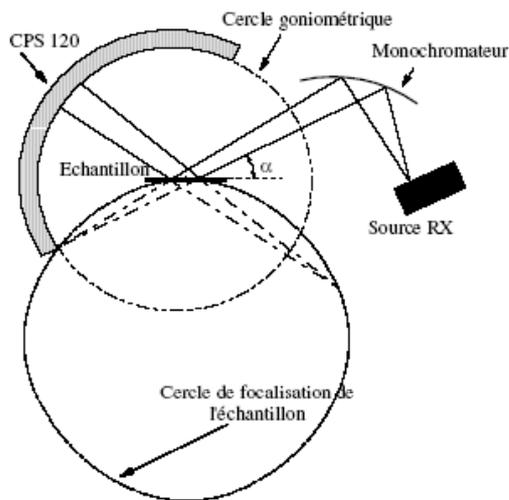
Il est alors nécessaire de réaliser une analyse microstructurale par diffraction des rayons X sur des xérogels de silice-zircone traités thermiquement à une température supérieure à 980°C, afin de confirmer la présence d'une phase cristalline, d'en déterminer sa nature et de calculer la taille des cristallites ainsi obtenus.

### **1.3.2. Analyses microstructurales par diffraction des rayons X des xérogels de silice-zircone**

#### **1.3.2.1. Principe de la mesure et description du montage expérimental**

Les analyses microstructurales ont été réalisées sur des xérogels de silice-zircone sous forme de poudre. Le montage de diffraction qui a été utilisé pour cette étude a été conçu et réalisé au sein du laboratoire SPCTS. Il est basé sur une géométrie de type Debye-Scherrer et équipé d'un détecteur courbe à localisation (Inel CPS 120, Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est positionné un échantillon plan, travaillant en réflexion sous incidence fixe comme le décrit la figure II.14.

Le diffractomètre est composé d'une source de rayons X classique à tube scellé, utilisant une anode en cuivre soumis à une tension de 37.5 kV et 28 mA, d'un monochromateur dissymétrique à lame de quartz courbe permettant d'obtenir un faisceau monochromatique convergent de longueur d'onde  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$ .



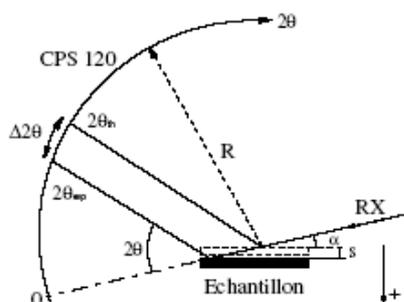
(a)



(b)

**Figure II.14 :** (a) Représentation schématique du diffractomètre en configuration Debye-Scherrer dans le cas d'un échantillon plan [GUI.2002] ; (b) Photo représentant le diffractomètre en configuration Debye-Scherrer

Le porte-échantillon de ce montage possède deux mouvements de rotation et un de translation. La première rotation permet l'ajustement de l'angle  $\alpha$  d'incidence. Dans le cas de l'étude d'échantillons sous forme de poudres, il est fixé à la valeur  $10^\circ$  ; la deuxième rotation motorisée entraîne l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à sa surface. Cela permet d'augmenter la statistique d'échantillon et de s'affranchir d'une partie des problèmes d'orientation préférentielle des cristaux. La translation permet pour sa part de positionner la surface de l'échantillon de manière à ce qu'elle intercepte le faisceau de rayons X, comme cela est illustré sur la figure II.15. Ce montage a par ailleurs été décrit et caractérisé par O. Masson [MAS.1996] [MAS.1998], qui a montré que les diagrammes de diffraction obtenus avec ce type de montage sont de très bonne qualité. Le temps de pause nécessaire pour ce type d'acquisition est de quelques dizaines de minutes à quelques heures en fonction de la qualité souhaitée des diffractogrammes.



**Figure II.15 :** Illustration du positionnement de l'échantillon en face du faisceau de rayons X incidents

### 1.3.2.2. Résultats et discussion

#### a) *Microstructure des xérogels de silice-zircone*

Des analyses par diffraction des rayons X ont d'abord été réalisées sur des xérogels de silice-zircone sous forme de poudre, traités thermiquement à 1000°C pendant 1 heure, dans la composition de base (30 mol % ZrO<sub>2</sub> - 70 mol % SiO<sub>2</sub>). Le diagramme de diffraction ainsi obtenu est représenté sur la figure II.16.

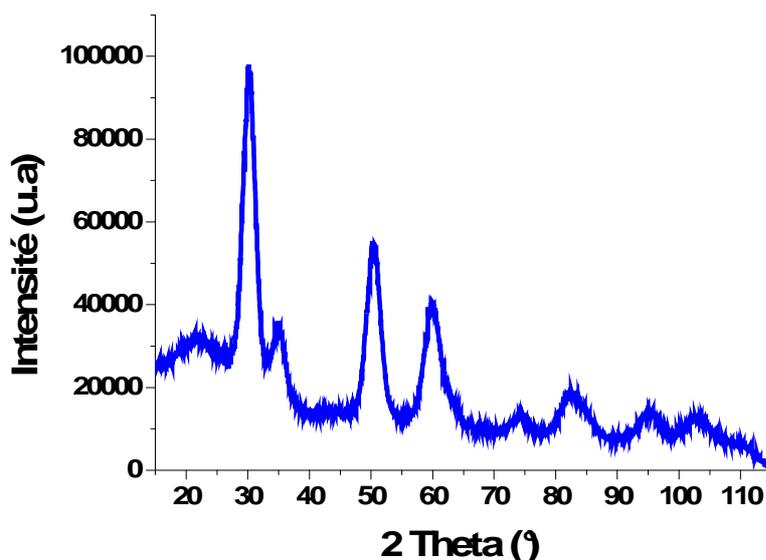


Figure II.16 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un xérogel de « silice-zircone » traité thermiquement à 1000°C pendant 1h

L'observation de pics de diffraction confirme la présence d'une phase cristalline, ce qui va dans le sens des conclusions tirées des analyses ATD/ATG, concernant un phénomène de cristallisation à 980°C. Les pics de diffraction sont de plus assez larges, ce qui est révélateur de la très faible taille des cristallites, de l'ordre de quelques nanomètres. La nature de la phase cristalline est déterminée à l'aide des données des fiches JCPDS\* : les pics de diffraction observés sont caractéristiques de la zircone tétragonale, ce qui est en accord avec des études antérieures portant sur le système « silice-zircone » obtenu par voie sol gel [GAU.2005 (a) et (b)]. De plus, ces études révèlent que pour des températures de traitements thermiques élevées allant jusqu'à 1400°C et des durées de traitements thermiques de 1h, la seule phase cristalline présente dans ce système mixte est la zircone sous forme de nanocristaux. La phase tétragonale, quant à elle, est présente exclusivement jusqu'à une

---

\* Données JCPDS : ce sont les données du *Joint Comitee of Diffraction Standards*, qui s'élèvent à 70000 fiches, correspondant à la carte d'identité cristallographique d'une phase. Ces fiches comportent pour chaque raie de diffraction caractéristiques, les valeurs des distances interréticulaires, des intensités intégrées et des indices de Miller ; de plus les paramètres de mailles et le groupe spatial sont mentionnés.

température de traitement thermique de 1200°C : il se produit ensuite la relaxation de phase tétragonale-monoclinique, pour des températures de traitement thermique plus élevées. A 1400°C, seule la phase monoclinique de la zircon est présente. Au delà de cette température de traitement thermique, ces mêmes études montrent l'apparition de zircon, c'est-à-dire du silicate de zirconium de la forme  $ZrSiO_4$ , mais en très faible quantité par rapport à la zircon monoclinique, ainsi qu'une faible quantité de cristobalite (variété cristalline de la silice). Pour la suite de notre travail, il est judicieux de préciser que les vitesses de refroidissement des matériaux auxquels on se réfère dans ces études bibliographiques sont assez lentes, de l'ordre de 10°C par minute. De plus, il est aussi intéressant de préciser que la formation de zircon est favorisée par des températures et des durées de traitements thermiques élevées. En ce qui concerne la cristobalite, sa cinétique de formation est lente et sa formation a lieu pendant la phase de refroidissement du matériau. Il est donc légitime de considérer qu'une trempe, entraînant un refroidissement de plusieurs centaines de degrés en quelques secondes ne permet pas la formation de cette variété cristalline de la silice.

Afin de décrire le plus rigoureusement possible la microstructure du cœur de la fibre optique, qui est constitué par ce matériau, des analyses par diffraction des rayons X sont réalisées sur la fibre elle-même et les résultats seront présentés au chapitre III.

#### *b) Détermination de la taille des cristaux de zircon*

On peut estimer la taille des cristaux de zircon tétragonale présents dans la matrice amorphe de silice, pour un xérogel mixte de silice-zircon traité thermiquement à 1000°C pendant 1h, en utilisant la réflexion de plus forte intensité ( $2\theta \approx 30^\circ$ ) du diagramme de diffraction présenté en figure II.16 et en appliquant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{\lambda}{\cos(\theta) \cdot \beta_f} , \quad [\text{Eq II.5}]$$

D étant la dimension de Scherrer,  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre,  $\theta$  l'angle de Bragg et  $\beta_f$  la largeur à mi-hauteur de la réflexion considérée déconvoluée par simulation du profil de raie à l'aide d'une fonction de Voigt du logiciel « Peakoc ».

On pose alors les hypothèses que les microdéformations n'ont pas d'influence sur le diamètre des cristaux et que ces derniers sont sphériques. Cette dimension de Scherrer est estimée à 3.505 nm et permet de donner un bon ordre de grandeur du diamètre des cristaux.

A partir de cette dimension de Scherrer, il est possible de déterminer un diamètre des cristaux, supposés sphériques, en calculant la distribution en taille par colonnes de mailles de

la sphère [GUI.2002]. De cette manière, on évalue le diamètre des cristaux de zircon à 4.673 nm, ce qui est légèrement supérieur à la dimension de Scherrer précédemment calculée.

La méthode précédente met en jeu une simulation pic par pic et repose sur des hypothèses fortes: on impose le profil des raies de diffraction, ce qui peut entraîner un écart relatif non négligeable par rapport à la réalité.

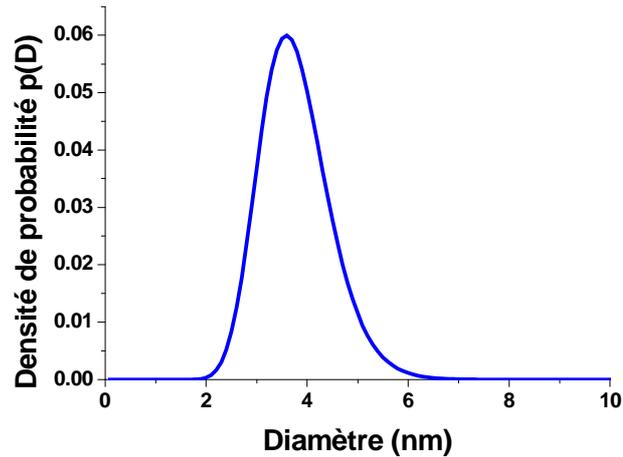
Afin de faire une estimation de la taille des cristaux plus proche de la réalité, on procède à une simulation des diagrammes de diffraction pic par pic, en s'affranchissant de faire une hypothèse sur la position des raies de diffraction et en s'appuyant sur des considérations microstructurales. Ces hypothèses portent alors sur l'effet de la taille des cristaux supposés sphériques, sur leur distribution en taille supposée suivre une loi lognormale et sur les microdéformations qui peuvent être ici négligées, étant donné la très petite taille des cristaux et la largeur conséquente de la première raie de diffraction sur laquelle on raisonne (la largeur des pics, rappelons le est fonction de la taille des cristaux qui diffractent). L'intensité diffractée peut alors être simulée par une fonction de la forme :

$$I(q) = \sum_L A_S(L) \cdot A_D(L) \cdot A_I(L) \cdot \exp(-iqL), \quad [\text{Eq II.6}]$$

où L est une largeur dans l'espace direct,  $A_S$ ,  $A_D$  et  $A_I$  étant les coefficients de Fourier décrivant respectivement les effets de la taille, des microdéformations et de l'instrument. A l'issue de cette simulation, il est possible d'extraire les paramètres  $\mu$  et  $\sigma$  représentant respectivement la moyenne du diamètre et l'écart type de cette valeur. En fonction de ces paramètres  $\mu$  et  $\sigma$ , on peut calculer la densité de probabilité  $P(D)$  en taille des cristaux de zircon distribués dans la matrice amorphe de silice, selon la formule :

$$P(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{D-\mu}{\sigma}\right)^2\right]}. \quad [\text{Eq II.7}]$$

La largeur de la courbe lognormale obtenue à partir de cette méthode traduit la répartition granulométrique et le maximum de la courbe correspond au diamètre moyen D des cristaux qui diffusent [BOU.2001].



*Figure II.17 : Densité de probabilité en taille des nanocristaux de zirconie dispersés au sein d'un xérogel mixte de « silice-zirconie » traité thermiquement à 1000°C pendant 1h.*

La densité de probabilité en fonction de la taille des cristallites est d'abord calculée pour un xérogel de silice-zirconie traité thermiquement à 1000°C pendant 1h. Il est ainsi mis en évidence que la distribution en taille des cristallites est monodisperse et que cette distribution présente un maximum de cristaux centrés sur un diamètre de 3.6 nm, tel que le montre la courbe de densité de population représentée sur la figure II.17. L'écart type relatif à cette valeur du diamètre moyen est calculé et est égale à 0.693.

Des études antérieures ont montré que la température et la durée de traitement thermique influencent la taille des nanocristaux. Cependant, il a aussi été démontré que le diamètre des nanocristaux n'excédait jamais la vingtaine de nanomètres et cela pour des durées de traitements thermiques de l'ordre de plusieurs centaines d'heures et des températures pouvant aller jusqu'à 1600°C. L'observation de ces nanocristaux au sein du matériau requiert l'utilisation de la microscopie électronique en transmission (TEM), qui est présentée dans la partie suivante.

### ***1.3.3. Observation de la nanostructure des xérogels de silice-zirconie par microscopie électronique en transmission***

#### ***1.3.3.1. Principe***

La microscopie électronique en transmission est particulièrement bien adaptée pour l'observation d'objets nanométriques. Un microscope électronique en transmission (MET), contrairement à un microscope électronique à balayage, permet d'obtenir une véritable image stigmatique de l'objet étudié.

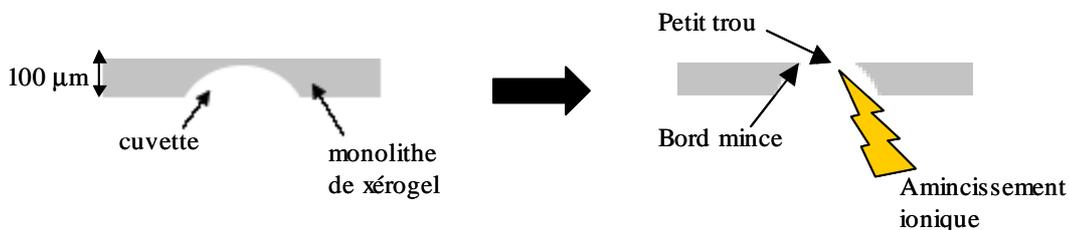
Les observations MET de cette étude ont été réalisées à l'aide d'un MET de type JEOL 2010, sous une tension d'accélération des électrons de 200 kV ; la longueur d'onde des électrons est de 0.00251 nm, l'aberration sphérique (Cs) est de 1 mm ; la valeur de la défocalisation de Scherzer est de -61.33nm et la résolution de Scherzer est de 0.23 nm.

L'épaisseur des échantillons analysés ne doit pas excéder quelques dizaines de nanomètres pour être analysés en haute résolution. Etant donné les dimensions souhaitées, la préparation des échantillons est une étape extrêmement délicate.

### ***1.3.3.2. Préparation des échantillons pour une observation MET***

Les observations doivent être réalisées en vues planes, à partir d'échantillons monolithiques de xérogels de silice-zircone. Le principe de la préparation des échantillons consiste à percer un trou à travers cet échantillon et d'en amincir les bords qui constituent alors la zone à observer. Cette préparation peut être décomposée en plusieurs étapes :

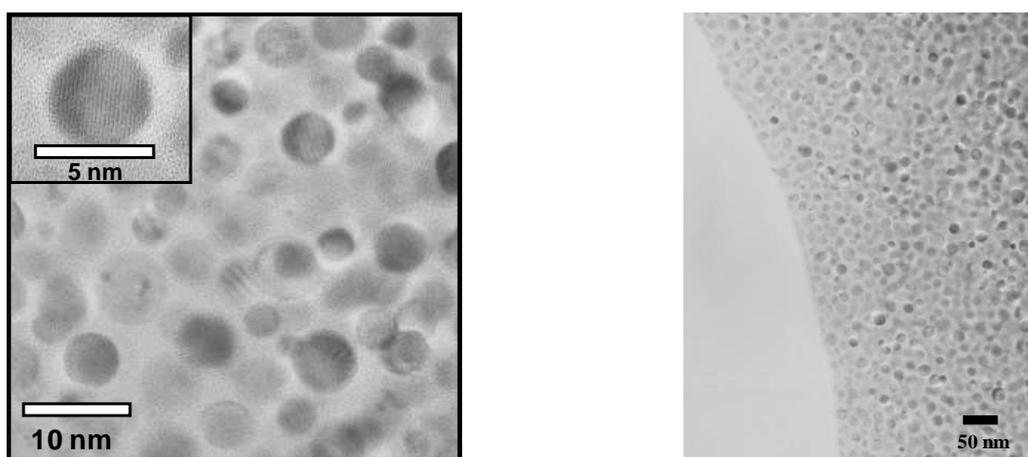
- découpe d'un échantillon carré de 2 mm de côté, à l'aide d'une scie à fil diamanté
- amincissement de l'épaisseur de l'échantillon à moins de 100  $\mu\text{m}$  par polissage mécanique.
- réalisation d'une cuvette creusée par abrasion mécanique, jusqu'à ce que le fond de la cuvette présente une épaisseur de l'ordre de 20 à 30  $\mu\text{m}$ , tel que l'illustre la figure II.18.; l'appareil utilisé étant un « Dimple grinder 656 » de la marque GATAN.
- amincissement ionique, réalisé par bombardement d'ions argon sur la zone la plus mince de la cuvette, permettant la création d'un trou au fond de la cuvette ainsi réalisée, illustré par la figure II.18. Il s'agit alors d'observer les bords minces du trou obtenu après bombardement ionique.



***Figure II.18 : Représentation schématique de la préparation des échantillons pour une analyse au MET haute résolution***

### ***1.3.3.3. Résultats de l'observation MET et discussion***

Une observation MET est alors réalisée sur un xérogel monolithique de silice-zircone qui a été traité thermiquement à 1000°C pendant 1h. Les clichés représentés sur les figures II.19 confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X et permettent d'observer les nanocristaux de zircone distribués au sein de la matrice amorphe de silice. Les nanocristaux apparaissent alors sphériques et présentent un diamètre proche de 5 nm. Les clichés MET peuvent parfois donner l'impression que les nanocristaux se collent les uns aux autres mais cela est dû à un effet de profondeur de pénétration des électrons qui permettent d'observer les nanocristaux de zircone sur différentes strates dans le matériau. Ce fait a été confirmé par des études antérieures menées par diffusion centrale des rayons X (DCRX) sur un système silice-zircone de même composition [GAU.2005a] [GAU.2005b], démontrant que les nanocristaux ne s'agglomèrent pas et qu'il existe une distance d'autocorrélation entre ces nanocristaux estimée proche de 5.6 nm.



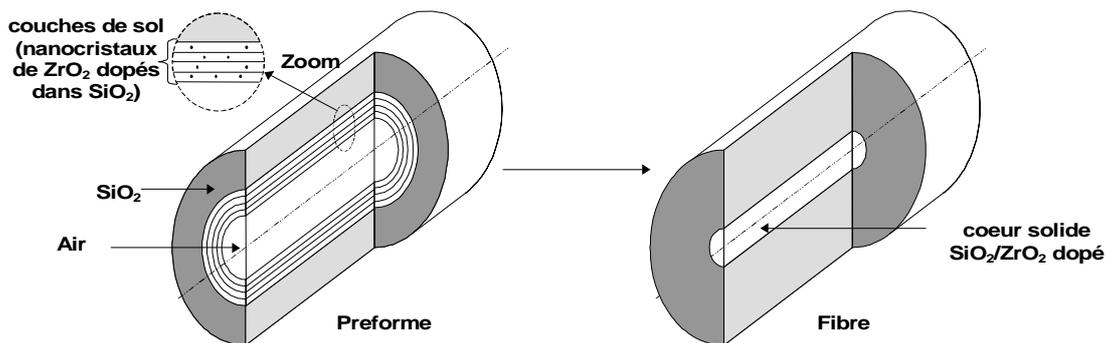
*Figure II.19 : Clichés obtenus en microscopie électronique en transmission pour deux grossissements différents d'un xérogel monolithique de « silice-zircone » traité 1h à 1000°C.*

## **II. Réalisation d'une fibre optique comportant un cœur solide nanocomposite dans le système « silice-zircone »**

### **II.1. Principe**

L'élaboration d'une fibre optique présentant les caractéristiques préalablement détaillées a nécessité la mise au point et le développement d'un procédé de fabrication original : c'est-à-dire être capable d'élaborer à l'échelle de quelques microns le cœur de cette fibre, avec un matériau que l'on sait synthétiser dans un bécher à l'échelle macroscopique.

Le procédé d'élaboration original qui a donc été retenu est dérivé de la méthode « dipcoating » et a été appelée « inverse-dipcoating ». Cette technique, qui a été mise en place et développée au sein du laboratoire, consiste à déposer des couches de sol sur la paroi interne d'un tube de silice pure. Après gélification, séchage et traitement thermique à haute température la préforme est collapsée au moment de son étirage, de manière à ce que les couches déposées sur les parois viennent former un cœur solide dans la fibre ainsi étirée. Ce principe est représenté par le schéma de la figure II.20.



*Figure II.20 : Représentation schématique du procédé d'élaboration de la préforme/de la fibre à partir de la méthode « inverse-dipcoating »*

## II.2. Elaboration de la préforme

Un tube creux de silice ST10-Saint-Gobain (caractéristiques indiquées en annexe 2), présentant un diamètre extérieur de 6 mm, un diamètre intérieur de 2 mm et une longueur de 50 cm est choisi pour élaborer la gaine de silice pure de la fibre optique.

Ce tube et plus particulièrement sa paroi interne, va alors être le substrat sur lequel les couches de sol sont déposées. Il est essentiel de réaliser des dépôts les plus homogènes possible, afin de limiter la formation de défauts, qui se retrouveraient alors dans le cœur de la fibre. Un nettoyage préliminaire de l'intérieur du tube est donc nécessaire : la paroi interne du tube est d'abord rincée successivement avec un jet d'acétone, de propanol-1 et d'eau osmosée, avant d'être plongée verticalement dans un bain à ultrasons rempli de propanol-1. Le tube est ensuite séché et soumis à un flux d'argon, afin d'évacuer le maximum d'impuretés résiduelles.

Une fois cette première étape effectuée, le tube est placé verticalement sur un support, puis rempli avec le sol présentant un régime d'écoulement newtonien. Celui-ci est ensuite

drainé à vitesse contrôlée, permettant ainsi de déposer un film mince de sol sur la paroi interne du tube.

Par soucis de clarté pour la suite de ce travail, il est préférable de préciser que le système « tube + couches déposées » est appelé préforme.

Après avoir déposé cette première couche, la préforme est séchée verticalement sur ce même support à température ambiante, afin d'initier la gélification de la couche de sol déposée. Etant donné le faible diamètre du tube de silice et la longueur de celui-ci, la gélification et le début du séchage s'amorce dans l'atmosphère du sol. Ainsi par évaporation des solvants, une augmentation locale de la concentration en alcoxydes et une réaction avec la vapeur d'eau ambiante un réseau polymérique se constituent.

Suite à cette étape de séchage à température ambiante, la préforme va subir un séchage à l'étuve à une température de 70°C, afin d'évacuer une partie de l'eau et du solvant emprisonné dans la structure du gel. Le film de silice-zircone ainsi séché est transparent, homogène et ne présente pas de fissuration.

Ce film n'étant encore qu'un gel, il est nécessaire de le soumettre à un traitement thermique à haute température, afin de permettre la calcination des résidus organiques, la transition gel-verre qui se traduit par une densification du matériau et enfin la cristallisation de la zircone sous la forme de nanocristaux. Grâce aux analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles réalisées sur des xérogels de silice-zircone, il a été montré qu'une température de traitement thermique supérieure à 600°C permettait de calciner les résidus organiques et qu'une température de traitement thermique supérieure à 980°C permet d'initier la formation de nanocristaux de zircone. On considère par ailleurs qu'au delà de 600°C, la transition gel-verre est effectuée et que le matériau est dense. En accord avec ces analyses, on effectue un traitement thermique à 1000°C de la préforme préalablement séchée à 70°C.

Entre chaque dépôt, la paroi interne de la préforme est nettoyée sous flux d'argon, afin d'évacuer les résidus carbonés issus du traitement thermique. Chaque couche est déposée en suivant rigoureusement le protocole décrit ci-avant.

Le nombre nécessaire de couches à déposer a été déterminé empiriquement, en fonction de la taille du cœur de la fibre que l'on souhaite élaborer. Ainsi, il a été choisi de déposer 8 couches de sol pour élaborer la première fibre dans le système silice-zircone ; ce nombre de dépôts a été ensuite modulé au fur et à mesure de cette étude, en fonction des modifications effectuées sur la composition chimique des sols.

### II.3. Etirage de la préforme en une fibre optique

Une fois la préforme réalisée, il s'agit à présent de l'étirer sous la forme d'une fibre, à l'aide de l'installation décrite sur la figure II.21. La préforme est alors placée dans un four à induction disposé en haut d'une tour. Après quelques minutes passées à la température de ramollissement de la silice [1600°C – 1700°C], une goutte est formée à partir de la partie de la préforme se trouvant sous la zone de chauffe du four à induction, initiant ainsi le début du fibrage en entraînant sous l'effet de son propre poids un fibre qui la rattache au reste de la préforme. L'extrémité de cette fibre est alors fixé sur un tambour dont la vitesse est asservie, afin de permettre le contrôle du diamètre de fibre. La fibre doit être revêtue d'une gaine en résine époxy-acrylate présentant un haut indice de réfraction. Cette gaine possède un double rôle : d'une part elle permet de protéger mécaniquement la fibre et d'en faciliter la manipulation et d'autre part elle permet d'évacuer les modes de gaine dans la fibre optique. La fibre est une image homothétique de la préforme, dont l'équation est la suivante :

$$v.d^2=V.D^2,$$

où  $v$  la vitesse d'enroulement de la fibre,  $d$  le diamètre de la fibre,  $V$  la vitesse de descente de la préforme dans le four à induction et  $D$  le diamètre de la préforme.

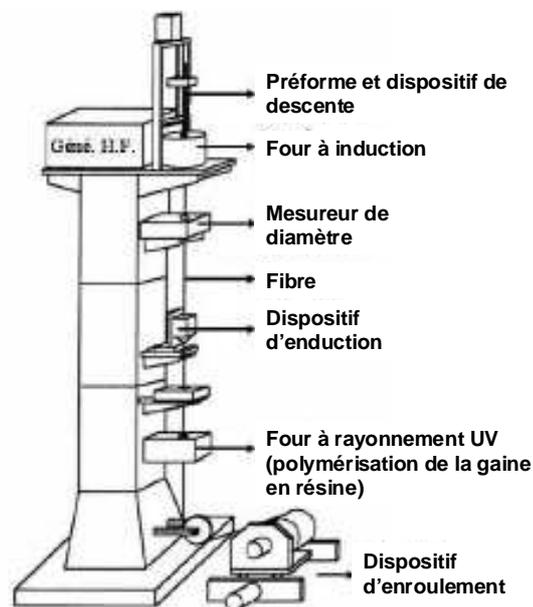


Figure II.21 : Représentation schématique d'une installation d'étirage-fibrage

### **III. Conclusion**

A l'issue de ce chapitre, nous avons défini un procédé pour l'élaboration de fibres optiques présentant un cœur solide nanocomposite constitué de nanocristaux de zirconium dispersés au sein d'une matrice amorphe de silice.

La mise au point de ce procédé repose d'une part sur une étude rhéologique des sols de silice-zirconium, nous permettant de déterminer la période, correspondant au régime d'écoulement newtonien du fluide, au cours de laquelle les films de silice-zirconium doivent être déposés sur la paroi interne de la préforme.

D'autre part, l'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle des gels de silice-zirconium nous a permis de caractériser l'évolution du matériau en fonction de sa température de traitement thermique et ainsi de mettre en évidence un phénomène de cristallisation au sein de celui-ci à une température de 980°C.

Ces analyses ATD/ATG, associées à une étude des propriétés microstructurales des xérogels de silice-zirconium traités thermiquement à 1000°C pendant 1h, confirment que le matériau considéré est dense, exempt de résidus organiques et présente des nanocristaux sphériques de zirconium, d'un diamètre de l'ordre de 3-4 nm, dispersés au sein d'une matrice amorphe de silice.

# Chapitre III



## **Chapitre III : Caractérisation et modélisation des fibres optiques nanocomposites dans le système de base « silice-zircone »**

**C**e troisième chapitre présente tout d'abord une étude théorique préliminaire modélisant une fibre optique présentant un cœur nanocomposite constitué de nanocristaux de zircone dispersés au sein d'une matrice amorphe de silice. La structure modélisée est dans un premier temps présentée, puis la méthode dont celle-ci a été générée est explicitée et enfin l'influence des nanocristaux sur le confinement du champ électromagnétique dans le cœur de la fibre est étudié.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation expérimentale des propriétés microstructurales et optiques des fibres nanocomposites élaborées dans le système silice-zircone non dopé d'une part, puis dopé avec des ions erbium et/ou ytterbium d'autre part.

## **I. Etude préliminaire : modélisation et simulation**

Nous proposons ici la modélisation et la simulation par la méthode des éléments finis d'une fibre optique présentant un cœur nanocomposite constitué de nanocristaux de zircone sphériques distribués au sein d'une matrice amorphe de silice, afin d'observer leur influence sur le confinement d'un champ électromagnétique.

Nous proposons donc en préambule de décrire l'outil de simulation et la méthode de résolution employée ; un point est ensuite fait sur la conception et la génération de la structure permettant de modéliser la fibre nanocomposite ; enfin, les résultats de la simulation sont présentés dans le cas d'une fibre présentant un cœur de composition (30 mol%  $ZrO_2$  – 70 mol%  $SiO_2$ ).

### **I.1. Description générale de l'outil de simulation : le logiciel commercial COMSOL**

Le logiciel de calcul COMSOL est basé sur la méthode des éléments finis (Finite Element Method ou FEM) [COM] et permet de calculer l'indice effectif et la répartition transverse du champ de chacun des modes électromagnétiques s'établissant dans les structures préalablement définies. Notons de plus que ce logiciel offre la possibilité de définir chaque zone de la section transverse selon les caractéristiques propre au matériau qui la constitue : permittivité, perméabilité et indice de réfraction en particuliers.

Le maillage de la structure ainsi définie est indispensable pour que la simulation de cette dernière puisse se faire. Il s'agit alors de découper le domaine d'étude en sous-espaces élémentaires auxquels sont appliquées des conditions aux limites particulières, permettant de converger vers une solution unique sur l'ensemble de la structure. On définit sur chaque sous-espace appelés « éléments du maillage », une fonction d'approximation de la solution à partir des valeurs calculées en un nombre fini de points positionnés aux nœuds du maillage [COM]. La solution finale est alors la somme de l'ensemble de ces fonctions d'approximation. Bien entendu, les résultats sont d'autant plus précis que la structure est finement maillée.

Par ailleurs, il apparaît nécessaire de trouver un compromis entre efficacité de calcul et faisabilité du calcul. En effet, l'augmentation du nombre d'éléments implique nécessairement une augmentation du temps et de la mémoire virtuelle allouée aux calculs : il est alors essentiel de limiter la finesse du maillage. Ainsi, en s'appuyant sur des études antérieures

portant sur la sensibilité des résultats de simulation en fonction de la précision du maillage [PEY.2003], il a été démontré que dans les zones à forte variation du champ électromagnétique (au sein du cœur et de sa proche périphérie), les dimensions des mailles ne doivent pas dépasser  $\frac{\lambda}{5}$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde du champ incident.

Une fois la structure définie et maillée, le logiciel procède alors au calcul des modes susceptibles de s'y établir et de leurs indices effectifs.

## I.2. Description générale de la méthode de calcul

La méthode de calcul employée a pour finalité la détermination de l'indice effectif des modes susceptibles de se propager dans le cœur de la fibre et plus particulièrement celui du mode fondamental, ainsi que le calcul de la distribution d'intensité de leur champ électromagnétique. Cette méthode numérique travaille alors avec les trois composantes du champ magnétique  $\mathbf{H}$ , pour résoudre l'équation de Helmholtz déduite des équations de Maxwell :

$$\nabla \times \epsilon_r^{-1} (\nabla \times \vec{H}) = k_0^2 \cdot n_{eff}^2 \vec{H}, \quad [\text{Eq. III.1}]$$

où :  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  désigne le module du vecteur d'onde,  $\epsilon_r$  désigne la permittivité du matériau et  $n_{eff}$  les indices effectifs des différents modes se propageant dans la fibre.

## I.3. Conception et génération de la structure virtuelle de la fibre

La structure est générée à partir d'un programme élaboré à l'aide du logiciel MATLAB. Les paramètres définissant une telle structure sont les suivants :

- diamètre extérieur de la fibre
- diamètre du cœur de la fibre
- diamètre des nanocristaux distribués dans le cœur de la fibre
- nombre de nanocristaux présents dans le cœur de la fibre, lié à la proportion de zircone constituant le cœur

La structure ainsi générée présente trois sous-espaces :

- la gaine optique de la fibre constituée de silice amorphe

- la matrice amorphe du cœur constitué de silice
- les nanocristaux de zircone sphériques distribués au sein de la matrice amorphe de silice constituant le cœur

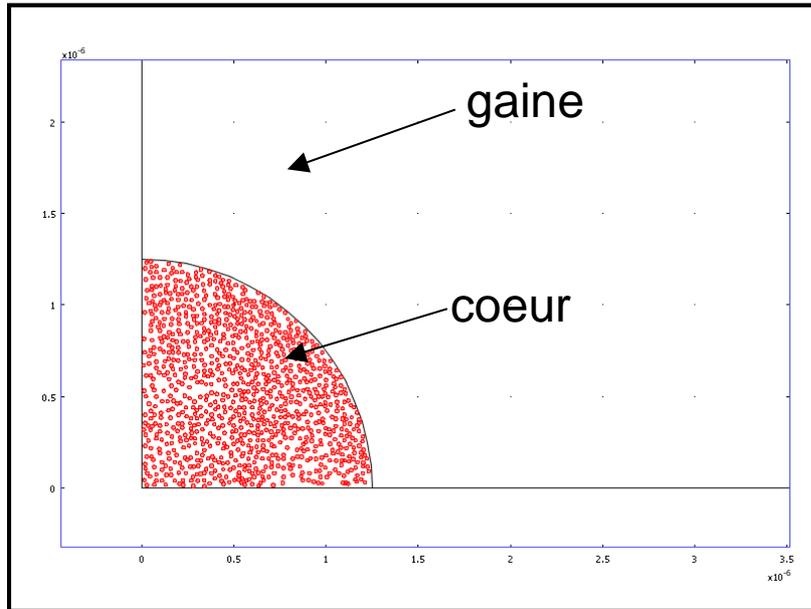
Pour des raisons de faisabilité des calculs réalisés sous COMSOL, on impose des conditions supplémentaires à la structure ainsi générée sous MATLAB, dont le détail du programme est donné en annexe 3 :

- on considère qu'il n'y a pas d'agglomération des nanocristaux,
- on considère qu'il n'y a pas de cristaux à l'interface cœur-gaine,
- on génère des quarts de structure, afin de pouvoir optimiser le maillage qui sera effectuer sous COMSOL.

Par ailleurs, afin d'optimiser notre capacité de calcul, nous avons simulé des quarts de structures de fibres. Pour cela, il a été nécessaire d'insérer des court-circuits sur la structure pour pouvoir extrapoler le résultat à la structure complète.

Ainsi on définit la frontière externe de la gaine optique de silice avec l'air par un « *conducteur électrique parfait* » ; l'interface cœur/gaine est quant à elle définie par une « *continuité* » ; il en est de même pour les frontières délimitant les nanoparticules de zircone distribuées dans le cœur de la fibre qui sont définies par une « *continuité* » ; les deux axes transverses et perpendiculaires délimitant le quart de structure sont quant à eux définis comme des « *conducteurs électriques parfaits* ».

La figure III.1 illustre alors le quart de structure généré dans le cas d'une fibre présentant un diamètre extérieur de 125  $\mu\text{m}$ , un diamètre de cœur de 2.5  $\mu\text{m}$  et 1000 nanocristaux circulaires de 10 nm de diamètre dispersés au sein du cœur de ce quart de structure. Cela correspond ainsi à une proportion de zircone dans le cœur voisine de 30% de la section transverse analysée.



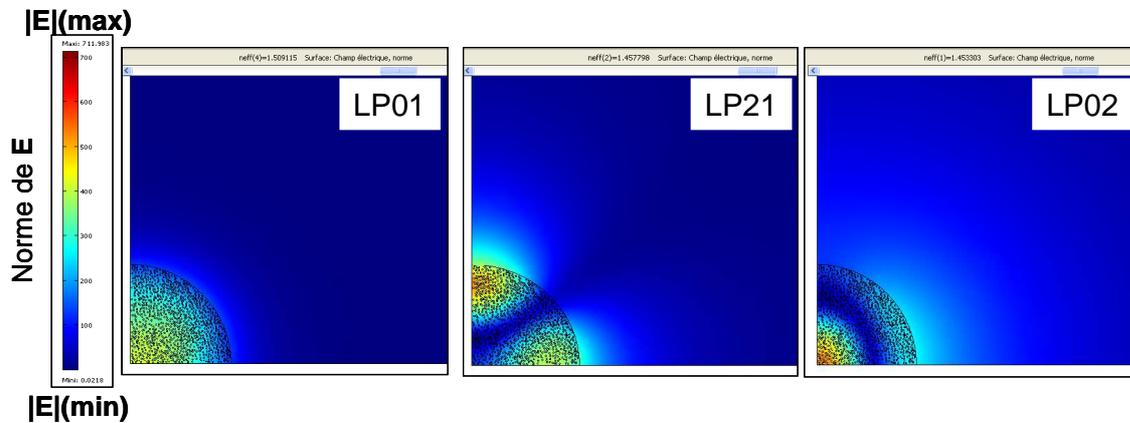
*Figure III.1 : Représentation de la structure générée sous MATLAB*

Nous avons choisi de nous focaliser ici sur une structure présentant de tels paramètres, afin d'être le plus en accord possible avec la réalité (30 mol% de zircone dans le cœur) d'une part et d'autre part pour des raisons de capacité informatique de calculs au moment de la simulation avec la méthode des éléments finis sous COMSOL.

#### **I.4. Etude du confinement du champ électromagnétique dans le cœur de la fibre par simulation de la structure avec la méthode des éléments finis**

La structure représentée en figure III.1 est à présent importé dans le logiciel COMSOL en tant qu'objet FEM. On peut alors procéder à la définition des caractéristiques du matériau relatif à chaque sous-espace et au maillage de ces derniers. Notons que pour cette première série de simulations, nous nous sommes appuyé sur les valeurs de l'indice de réfraction de la silice données par les relations de Sellmeyer et celles de l'indice de réfraction de la zircone sous la forme de matériau massif recueillies dans la bibliographie [SAH.2006].

Le résultat de la simulation est alors illustré par la figure III.2, qui présente quelques exemples de figures de champs des modes susceptibles de se propager dans la fibre à une longueur d'onde de 900 nm.



*Figure III.2 : Représentation de la figure de champ (norme de E) suivant les modes  $LP_{01}$ ,  $LP_{21}$ ,  $LP_{02}$  susceptibles de se propager dans la fibre à 900 nm*

Au regard de ces résultats, on peut constater qu'une telle nanostructure du cœur permet le confinement du champ EM en son sein et que la fibre simulée est multimode à 900 nm.

## II. Caractérisations expérimentales des fibres optiques nanocomposites

Nous proposons à présent de présenter les caractéristiques structurales et optiques des fibres optiques nanocomposites obtenues dans le système silice-zircone non dopé d'une part puis dopé avec des ions erbium et/ou ytterbium d'autre part.

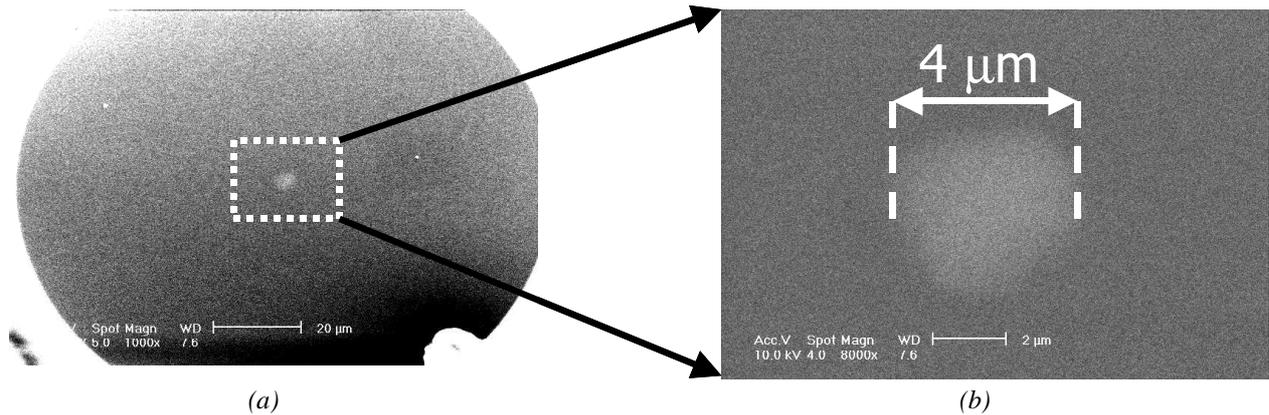
### II.1. Fibres dans le système « $SiO_2-ZrO_2$ » - Fibre FSZ1

Le sol de silice-zircone à l'origine du cœur de la fibre FSZ1 présente une concentration C en alcoxyde égale à 1 mol/L et un ratio en eau W fixé à 10. Le nombre de couches de sol de silice-zircone qu'il est nécessaire de déposer sur la paroi interne de la préforme, afin d'obtenir une fibre optique présentant un cœur solide de quelques microns de diamètre pour un diamètre extérieur de 125  $\mu m$ , a été fixé à 8 de façon empirique

### **II.1.1. Observation MEB de la fibre**

Une observation par microscopie électronique à balayage (MEB) s'avère dans un premier temps nécessaire pour mesurer plus précisément les dimensions de la fibre et de son cœur, ainsi que pour vérifier l'homogénéité à l'échelle microscopique de ce dernier.

Un microscope électronique à balayage Philips XL 20 a été utilisé pour cette observation. Les figures III.3(a) et (b) présentent deux clichés MEB de la fibre agrandie respectivement 1000 fois et 8000 fois.

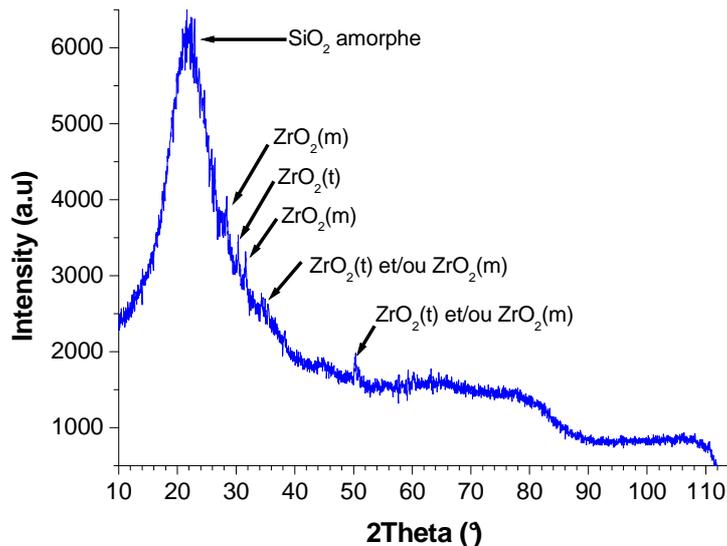


**Figure III.3 :** Clichés MEB de la fibre FSZ1 observée avec (a) un grandissement de 1000, (b) un grandissement de 8000 focalisé sur le cœur de la fibre

Ces clichés nous permettent de constater que la fibre « silice-zircone » observée présente un cœur circulaire dont le diamètre est égale à 4 µm. A un plus fort grandissement (figure III.3(b)), on peut vérifier, qu'il n'y a pas eu formation d'agrégats à l'échelle micrométrique dans le cœur nanocomposite. De plus, aucun défaut n'est observé à l'interface cœur/gaine.

### **II.1.2. Analyse par diffraction des rayons X de la fibre broyée sous forme de poudre**

Afin de mettre en évidence la conservation de la nanostructure du matériau constituant le cœur de la fibre et la présence des cristaux de zircone, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée en complément de l'observation MEB, sur un échantillon constitué de fibres broyées sous forme de poudre, dans les mêmes conditions expérimentales que celle présentée au chapitre II.



*Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur un échantillon de fibre FSZ1 broyée sous forme de poudre.*

Le diagramme de diffraction obtenu et présenté sur la figure III.4, met en évidence un fort caractère amorphe lié à la silice qui se traduit par un fort bruit de fond, ainsi que par la large et intense bande centrée sur  $2\theta = 22^\circ$ . La silice amorphe est en effet un constituant largement majoritaire dans la composition de l'échantillon analysé ; ce matériau constitue à la fois la gaine optique de la fibre à 100% et la matrice du cœur à 70%. Cependant des pics de diffraction ressortent de ce bruit de fond, mettant ainsi en évidence la présence d'une ou de plusieurs phases cristallines dans l'échantillon. En s'appuyant sur les données des fiches JCPDS, la nature de ces phases peut être identifiée : il s'agit de cristaux de zircon monoclinique d'une part et de cristaux de zircon tétragonale d'autre part. Ces pics de diffraction ressortent difficilement du bruit de fond, étant donné le fort caractère amorphe de la quantité de matière analysée : en effet, le diamètre extérieur de la fibre est de  $125 \mu\text{m}$ , le diamètre du cœur de la fibre est de  $4 \mu\text{m}$  et ce cœur est constitué de zircon à 30 mol%. La quantité de matière cristallisée est donc très faible par rapport à la quantité de matière amorphe : cela représente à peine 1% de la quantité totale de matière analysée. De telles conditions font qu'on atteint la limite de détection du diffractomètre et qu'il est difficile de faire ressortir nettement les pics de diffraction. Néanmoins il est possible de constater leur présence et d'identifier la nature des phases cristallines correspondantes, ce qui confirme la présence de zircon cristallisé dans le cœur de la fibre.

Les conditions de traitement thermique ayant une influence capitale sur les propriétés microstructurales du matériau constituant le cœur de la fibre, il est intéressant d'apporter quelques précisions sur ce point, en prenant en compte les conditions d'étirage de la préforme.

Le four haute température utilisé possède un noyau en graphite circulaire dont la zone qui présente la température maximale est d'une hauteur de l'ordre du centimètre. Il en résulte un fort gradient de température selon la direction verticale du four et une chute en température de plusieurs centaines de degrés Celsius, lorsque l'on s'éloigne de quelques centimètres de cette zone. De plus étant donné la dynamique d'étirage (vitesse d'étirage + vitesse de refroidissement de la fibre), l'extrémité de la préforme à laquelle est rattachée la fibre et en corollaire la fibre elle-même ne sont soumises qu'un très court moment à la « température de fibrage » qui est de l'ordre de 1700°C.

Ces précédentes considérations, associées au fait que le refroidissement de la fibre est équivalent à une trempe et que la température de fusion de la zirconite est de l'ordre de 2800°C, confirment le fait qu'il ne peut pas y avoir fusion des nanocristaux de zirconite d'une part et d'autre part, que le grossissement exagéré de ces derniers est limité par la courte durée pendant laquelle ils sont soumis à une température élevée (~1700°C). Il en est de même pour la réaction des nanocristaux de zirconite avec la silice constituant la matrice environnante qui ne peut se produire et par conséquent il ne se forme pas la phase cristalline zirconite  $ZrSiO_4$ . Des études antérieures, notamment celles de Gaudon et *al* [GAU.2005], montrent en effet que le système silice-zirconite pris dans des proportions identiques aux nôtres présente une distribution de nanocristaux de zirconite n'excédant pas 23 nm de diamètre pour des températures de traitements thermiques allant jusqu'à 1600°C et ce pour des durées pouvant atteindre 512 h. En outre, la formation de cristallites de  $ZrSiO_4$  au sein de ce système reste très limitée et nécessite des températures très élevées et des durées de traitement thermique de plusieurs heures. Enfin, la trempe de la fibre permet aussi d'éviter la formation de cristoballite (une variété cristalline de la silice).

En considérant les observations MEB à fort grossissement du cœur de la fibre et l'analyse par DRX des échantillons de fibres broyées, on en conclut que la nanostructure du matériau constituant le cœur de la fibre a été préservée après l'étape d'étirage à haute température : il n'y a pas eu fusion des nanocristaux de zirconite (DRX) et il n'y a pas eu grossissement exagéré de ces derniers (MEB).

Un phénomène, non négligeable vis-à-vis de son influence sur les propriétés de luminescence (traitées au chapitre IV), s'est cependant produit au cours de cette étape d'étirage : il y a eu une relaxation d'une partie des nanocristaux de zirconite tétragonale en zirconite monoclinique, tel que le montre le diagramme de la figure III.4. Ce changement de phase, typique de la zirconite peut s'expliquer ici par deux points qui sont liés :

- grossissement de nanocristaux de zirconne tétragonale sous l'effet de la température, jusqu'à une certaine taille seuil, pour laquelle ces derniers se relaxent en zirconne monoclinique, où ils se trouvent thermodynamiquement plus stables.
- diminution de la viscosité de la silice constituant la matrice amorphe du cœur, entraînant un relâchement des contraintes exercées par cette dernière sur les nanocristaux de zirconne métastables dans la configuration tétragonale ; il en résulte une relaxation de ces derniers en configuration monoclinique.

### II.1.3. Profil d'indice

Le profil de l'indice de réfraction de cette fibre est mesuré sur un échantillon présentant un diamètre extérieur de 125  $\mu\text{m}$ , à l'aide d'un analyseur EXFO NR 9200, dont la précision est de 200 nm.

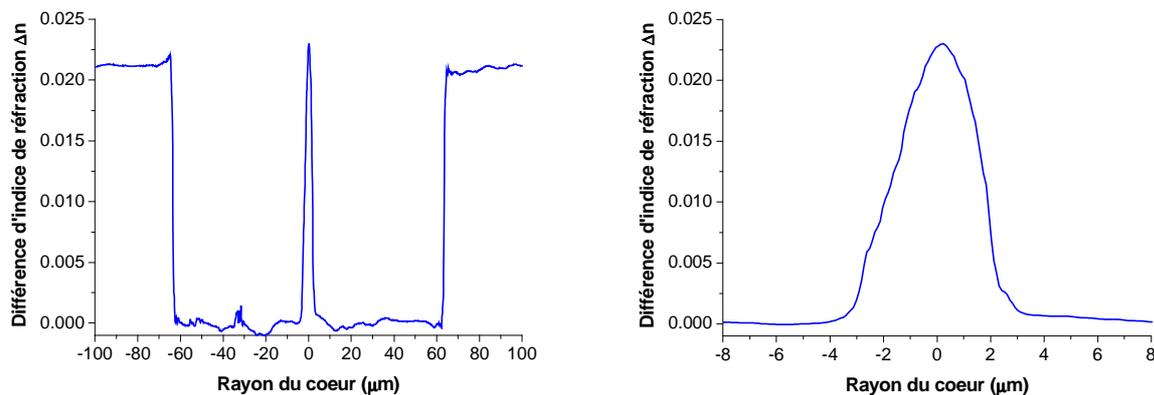


Figure III.5 : Profil d'indice de la fibre FSZ1

La fibre analysée ici possède un profil à gradient d'indice (cf. figure III.5). La valeur maximale de la différence d'indice de réfraction ( $\Delta n$ ) entre le cœur de la fibre et sa gaine de silice est mesurée, telle que :  $\Delta n = 0.021$ .

Le diamètre du cœur de la fibre, estimé à 4  $\mu\text{m}$  et mesuré à partir des observations MEB, correspond à la largeur à mi-hauteur du profil d'indice. L'allure à gradient du profil peut être expliquée par une diffusion des ions  $\text{Zr}^{4+}$  du cœur nanocomposite silice-zirconne de la fibre, vers la gaine de silice durant la phase d'étirage à haute température, au moment où la viscosité de la silice est suffisamment basse pour permettre une migration des ions  $\text{Zr}^{4+}$ . La largeur de la base du profil d'indice, estimée à 8  $\mu\text{m}$ , atteste d'ailleurs d'une perturbation de

l'indice de réfraction dans la partie de la gaine optique périphérique au coeur. On peut ainsi estimer la profondeur de pénétration des ions  $Zr^{4+}$  dans la gaine de silice à  $2 \mu m$ .

#### II.1.4. Spectre de transmission de la fibre

La mesure du spectre de transmission de la fibre FSZ1 a été réalisée à l'aide d'une source blanche, résultant de la génération d'un supercontinuum dans une fibre optique microstructurée pompée par un laser Nd-YAG qui émet des impulsions d'une durée de 600 ps à 1064 nm. Cette source présente un spectre d'émission très large [500 nm – 1700 nm] avec une densité de puissance plus importante qu'une lampe à incandescence de type halogène. Par ailleurs, l'analyseur de spectres (OSA) utilisé permet de collecter le signal sur l'intervalle [400 nm – 1700 nm]. Le montage expérimental correspondant est décrit sur la figure III.6.

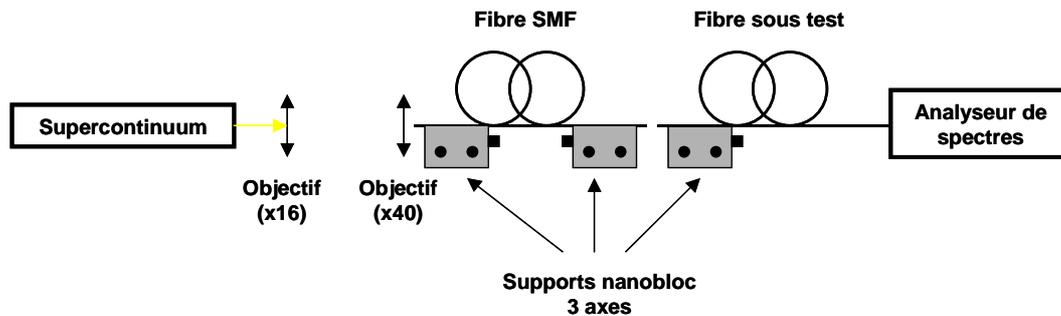


Figure III.6 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour recueillir le spectre de transmission de la fibre sous test.

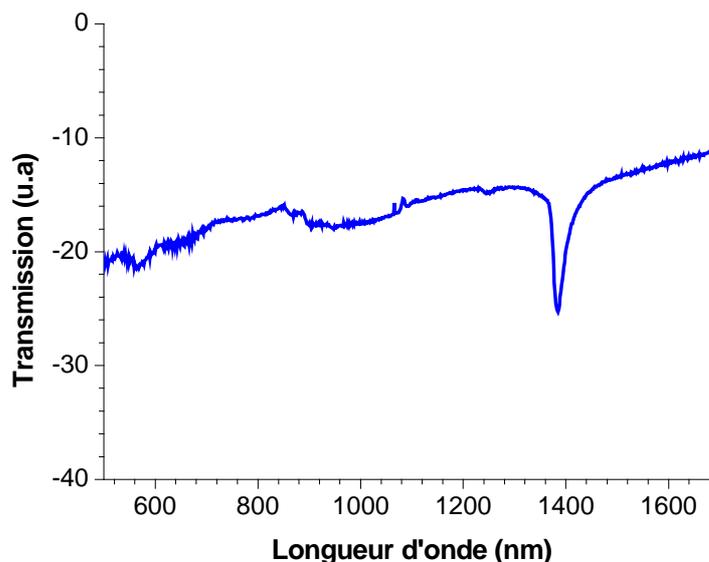


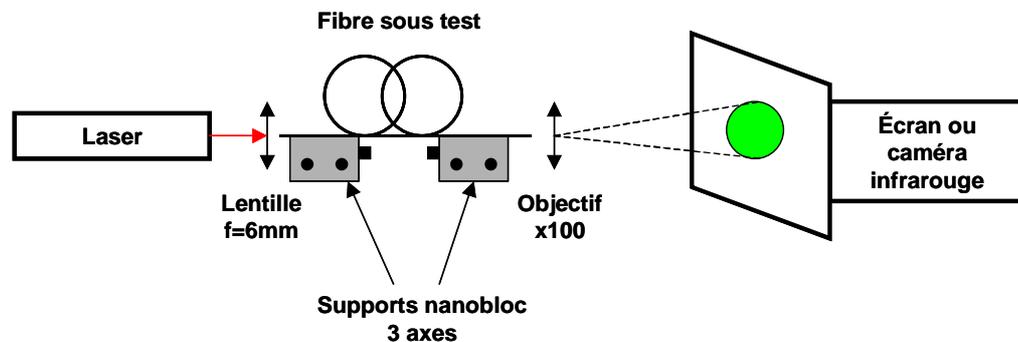
Figure III.7 : Spectre de transmission de la fibre FSZ1 obtenu à l'aide d'une source supercontinuum

On peut observer sur le spectre de transmission représenté en figure III.7, que le signal lumineux est transmis sur toute la plage spectrale [500 nm – 1700 nm] et qu'il y a une forte bande d'absorption centrée sur 1388 nm, due à l'absorption des groupes hydroxyl présents dans le cœur de la fibre. Notons par ailleurs, que le petit pic observé à 1064 nm est un résidu du laser de pompe de la fibre microstructurée à l'origine du supercontinuum et que le pic observé vers 820 nm est un artéfact du supercontinuum.

Les pertes linéaires de cette fibre ont par ailleurs été mesurées par la méthode « cut-back » à 1064 nm et s'élèvent à 0.7 dB/m, ce qui est très satisfaisant pour ce premier spécimen de fibre nanocomposite, d'autant qu'à terme les objectifs de ce type de fibres résident dans des applications laser et d'amplification optique, qui ne nécessitent pas d'importantes longueurs.

### **II.1.5. Imagerie en champ proche**

Afin d'observer l'allure du ou des modes propagés dans le cœur de la fibre, nous avons imagé en champ proche la face de sortie de la fibre, au sein de laquelle est injecté un faisceau laser à 633 nm provenant d'une source He-Ne d'une part, puis provenant d'une diode laser à 980 nm d'autre part.



*Figure III.8 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour observer la figure d'intensité en champ proche des modes guidés dans la fibre sous test.*

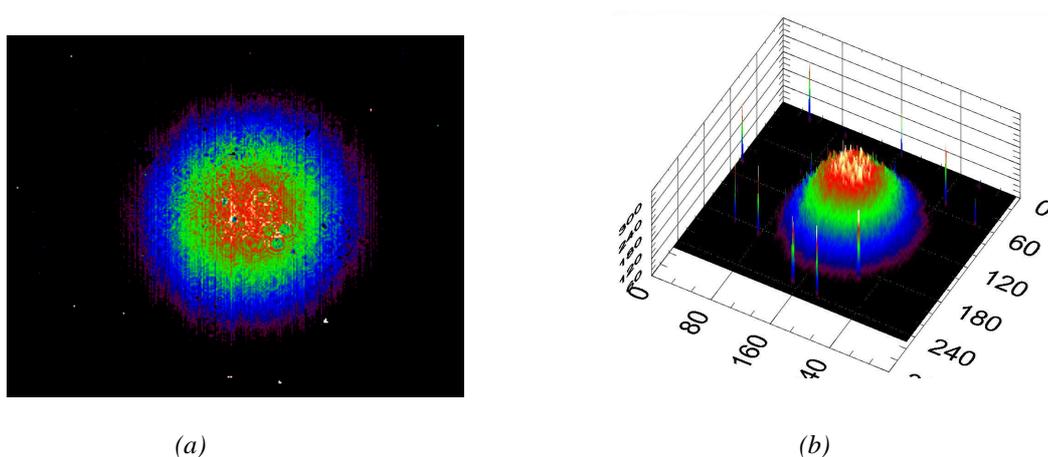
La figure III.9 montre qu'à 633 nm la fibre est multimode : en fonction des conditions d'injection du faisceau laser dans la fibre, les modes  $LP_{01}$  et  $LP_{11}$  sont observés.



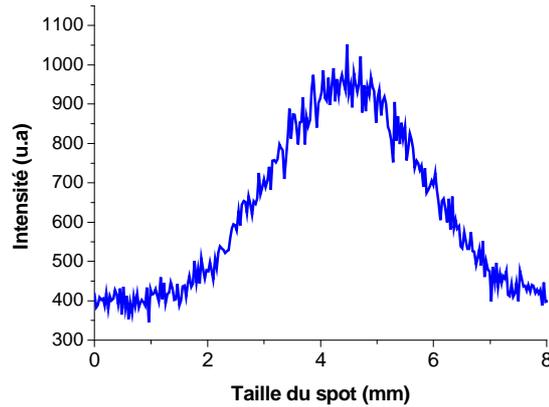
**Figure III.9 : Observation de la figure d'intensité en champ proche à 633 nm  
(a) du mode  $LP_{01}$ , (b) du mode  $LP_{11}$ .**

Les figures III.10(a) et (b) montrent quant à elles l'observation en champ proche et à l'aide d'une caméra infrarouge, respectivement en deux et en trois dimensions, du mode fondamental qui est le seul mode guidé dans le cœur de la fibre à 980 nm.

Par ailleurs, le profil transversal de l'intensité du spot observé précédemment est donné en figure III.11 et confirme que le mode guidé possède un profil gaussien. Il est possible d'extraire de ce profil, la valeur du rayon de champ de mode  $w_0$  qui est alors estimé à 2.1  $\mu\text{m}$ .



**Figure III.10 : Observation de la figure d'intensité en champ proche à 980 nm à l'aide d'une caméra infrarouge du mode  $LP_{01}$  (a) en 2 dimensions (b) en 3 dimensions.**



*Figure III.11 : Observation du profil transverse du mode  $LP_{01}$  de la figure d'intensité en champ proche à 980 nm à l'aide d'une caméra infrarouge*

Au regard de ces résultats, il est possible d'encadrer la longueur d'onde de coupure de cette fibre, qui se situe entre 633 nm et 980 nm. De plus, une évaluation de celle-ci peut être faite à partir de la formule [JEU.1983]:

$$\lambda_c = \frac{2\pi a \cdot (ON)}{3.8}, \quad [\text{Eq III.2}]$$

où  $a$  est le rayon de la fibre,  $(ON)$  son ouverture numérique expérimentale mesurée à 0.21 et 3.8 une constante propre aux fibres à gradient de ce type.

De cette manière, la longueur d'onde de coupure est estimée au voisinage de 700 nm.

## **II.2. Fibres dans le système « $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{: Er}^{3+}$ » - Fibre FSZE**

L'introduction du précurseur d'erbium dans le sol de « silice-zircone » suit le protocole de synthèse des sols détaillé au chapitre II et la composition du système de base « silice-zircone » est toujours fixée à (30 mol%  $\text{ZrO}_2$  - 70 mol%  $\text{SiO}_2$ ). La quantité en ions erbium est quant à elle fixée à 0.5 mol% sur la quantité de zircone et ne modifie pas la nanostructure du matériau binaire silice-zircone.

La concentration  $C$  en précurseurs d'alcoxydes a été abaissée à 0.5 mol/L, tandis que le ratio d'eau  $W$  reste quant à lui fixé à 10, afin d'améliorer la qualité des films de sols déposés sur la paroi interne de la préforme. En effet, une diminution de  $C$  va ralentir la vitesse de polymérisation du sol, abaissant ainsi sa viscosité au moment du dépôt et par voie de conséquence l'épaisseur du film déposé : l'homogénéité du film s'en trouve alors favorisée. Le nombre de dépôts a pour sa part été augmenté, afin de contrebalancer l'effet de la diminution de  $C$  sur le diamètre du cœur et de conserver des caractéristiques géométriques similaires à celles de la fibre FSZ1.

Une observation de la fibre au MEB a permis de vérifier que le cœur de la fibre est circulaire, homogène à l'échelle microscopique et qu'il n'y a ni agrégats, ni défaut. Le diamètre du cœur semble ne pas avoir varié : il est estimé à 3  $\mu\text{m}$ , pour une fibre de diamètre extérieur 125  $\mu\text{m}$ .

### II.2.1. Profil d'indice de la fibre

Le profil de l'indice de réfraction de cette fibre est ici mesuré sur un échantillon présentant un diamètre extérieur de 300  $\mu\text{m}$ , afin de limiter l'incertitude sur la mesure de la différence d'indice de réfraction  $\Delta n$ , la précision de l'appareil étant de 200 nm.

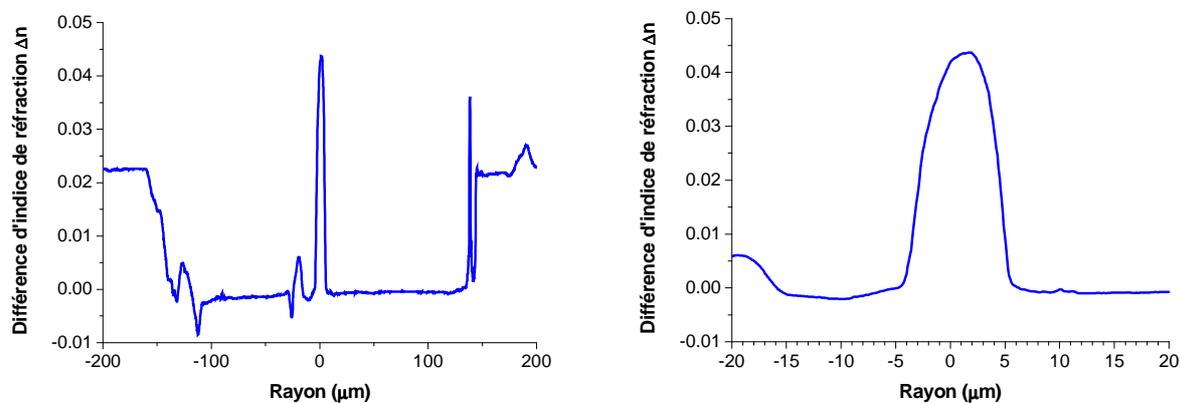


Figure III.13 : Profil d'indice de la fibre FSZE

Le profil d'indice en 2 dimensions de cette fibre est représenté sur la figure III.13. On observe là encore que le profil d'indice est à gradient. La largeur à mi-hauteur de ce profil est égale à 7  $\mu\text{m}$ , le diamètre extérieur de la fibre analysée étant de 300  $\mu\text{m}$  : par homothétie, ces mesures confirment celles relevées dans le cas de la fibre FSZ1. Par ailleurs, la différence d'indice de réfraction  $\Delta n$  maximum est mesuré à 0.043, ce qui est deux fois supérieur à la valeur maximale du  $\Delta n$  dans le cas de la fibre FSZ1.

Les ions erbium ne relevant que faiblement la valeur de  $\Delta n$  (de l'ordre de  $10^{-4}$ ), l'augmentation considérable de celle-ci pourrait peut-être s'expliquer par le fait que la zone analysée soit plus riche en zircon que celle prise en compte dans le cas de la fibre FSZ1. C'est une hypothèse légitime, d'autant que la zone analysée en champ proche réfracté est assez localisée (#5 mm).

### II.2.2. Spectres de transmission

Le spectre de transmission de la fibre FSZE (cf. figure III.14) a été réalisé à l'aide d'une source supercontinuum, selon le montage expérimental décrit par la figure III.6.

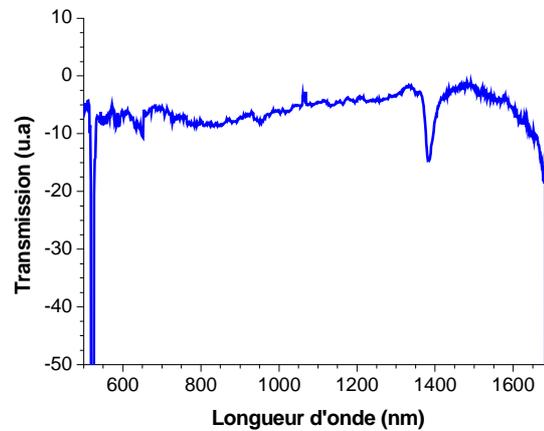


Figure III.14 : Spectre de transmission de la fibre FSZE obtenu à l'aide d'une source supercontinuum

Il est d'ores et déjà possible de constater que le signal lumineux est guidé sur toute la plage spectrale [500 nm – 1700 nm]. Plusieurs bandes d'absorption peuvent cependant être clairement mises en évidence :

- à 1388 nm, dûe à la forte absorption des groupes hydroxyl, s'expliquant par le ratio d'eau W fixé à 10 dans la composition chimique du sol à l'origine du cœur nanocomposite de cette fibre ;
- à 524 nm dûe à la forte absorption du niveau énergétique  $^2H_{11/2}$  des ions erbium ;

Par ailleurs, de façon beaucoup moins marquée et en s'appuyant sur la connaissance des bandes d'absorption théoriques des ions erbium, il est légitime de suggérer que le pic d'absorption à 654 nm soit lié à l'absorption du niveau  $^4F_{9/2}$ , tandis que la légère bande d'absorption observée entre 950 nm et 980 nm est liée à l'absorption du niveau  $^4I_{11/2}$ .

La seule différence entre la fibre FSZE et FSZ1 réside alors dans l'absorption des différents niveaux énergétiques au sein de la configuration électronique des ions erbium, l'absorption liée aux groupes hydroxyl étant d'importance équivalente (W=10, dans les deux cas).

### II.3. Fibres dans le système « SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> » - Fibre FSZ2

La composition chimique du sol de silice-zircone à l'origine du cœur nanocomposite de la fibre FSZ2 est identique à celle du sol synthétisé pour l'élaboration de la fibre FSZ1, à l'exception du ratio d'eau W qui a été réduit à 0 dans le cas de la fibre FSZ2, afin de réduire la forte absorption à 1388 nm engendrée par les groupes -OH d'une part et d'optimiser la qualité des films déposés d'autre part. En effet, de cette façon l'hydrolyse du film déposé sur la paroi interne de la préforme est limitée et intervient uniquement sous l'action de l'humidité de l'atmosphère ambiante mesurée à 60%. Cela engendre la gélification du film de façon quasi instantanée par hydrolyse de surface, étant donné sa faible épaisseur (de l'ordre de 10 à 20 nm en cru et avant évaporation des solvants).

La concentration du sol en alcoxydes est quant à elle fixée à 1 mol/L, afin d'observer uniquement l'influence de la variation de W. Par ailleurs, 8 dépôts de sol ont été effectués sur la paroi interne de la préforme, de façon à avoir un diamètre du cœur de la fibre de l'ordre de 3-4 μm pour un diamètre extérieur de 125 μm.

#### II.3.1. Observation en Microscopie Electronique à Balayage

Les figures III.15 (a) et (b) présentent respectivement un cliché MEB de la fibre grandie 1000 fois, puis un cliché de son cœur grandie 6600 fois.

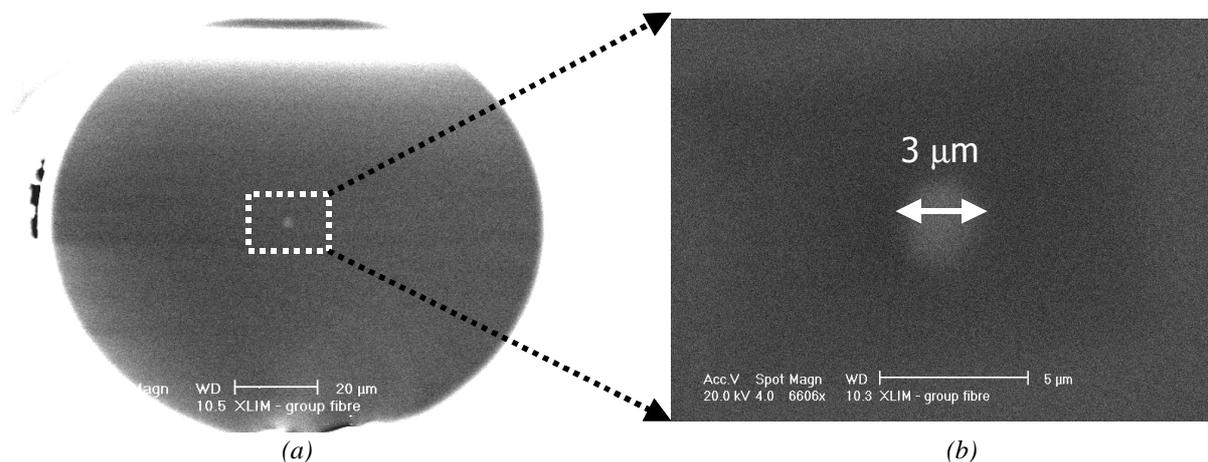


Figure III.15 : Clichés MEB de la fibre FSZ2 (a) grandie 1000 fois, (b) grandie 6600 fois et focalisé sur le cœur de la fibre

Ces clichés MEB montrent que le cœur de la fibre FSZ2 est circulaire et qu'il présente un diamètre de 3 μm. Le grandissement réalisé sur le cœur confirme là encore, que la

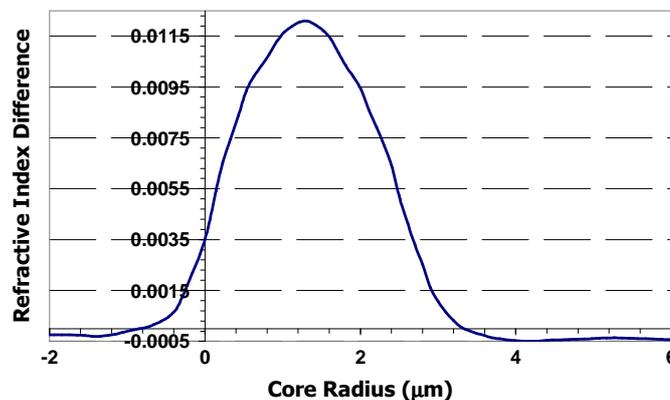
formation d'agrégats à l'échelle microscopique a été évité et qu'aucun défaut n'est observé à l'interface cœur/gaine.

Le diamètre du cœur de la fibre FSZ2 est légèrement plus faible que celui de la fibre FSZ1, à cause de la modification de la composition chimique du sol. En effet, la diminution de la proportion d'eau va influencer sur la vitesse de polymérisation et en corollaire sur l'évolution de sa viscosité. Ainsi dans le cas présent, l'hydrolyse et donc la gélification intervient presque instantanément après le dépôt du film sur la paroi interne de la préforme et il en résulte une viscosité du sol au moment du dépôt bien plus faible que dans le cas de la fibre FSZ1. Par voie de conséquence, l'épaisseur des films déposés est plus faible et pour un même nombre de dépôts, le diamètre du cœur est plus petit pour un diamètre extérieur de la fibre restant fixé à 125  $\mu\text{m}$ .

### **II.3.2. Profil d'indice**

Le profil de l'indice de réfraction de cette fibre est mesuré sur un échantillon présentant un diamètre extérieur de 125  $\mu\text{m}$ .

La fibre FSZ2 présente elle aussi un profil à gradient d'indice et la valeur maximale de la différence d'indice de réfraction est :  $\Delta n = 0.012$  (cf. figure III.16). La largeur à mi-hauteur de ce profil est de 3  $\mu\text{m}$ , ce qui confirme l'estimation faite à partir de l'observation MEB.



*Figure III.16 : Profil d'indice du coeur de la fibre FSZ2*

La différence d'indice de réfraction de cette fibre est presque deux fois inférieure à celle mesurée dans le cas de la fibre FSZ1 ( $\Delta n = 0.021$ ). Cet écart peut à priori être corrélé à la quantité d'eau utilisée dans la composition chimique du gel à l'origine du cœur de la fibre et il est ainsi possible de constater que la valeur de  $\Delta n$  est d'autant plus élevée que la valeur du ratio d'eau W est important.

### II.3.3. Spectres de transmission

La transmission de la fibre nanocomposite FSZ2 a ici été réalisée de deux façons, l'acquisition des mesures se faisant sur l'intervalle [400 nm – 1700 nm]:

- d'une part à l'aide d'une source blanche à incandescence de type halogène;
- d'autre part à l'aide d'une source supercontinuum.

Ces deux méthodes sont complémentaires : la première permet en effet d'avoir une émission plus étendue dans le proche infrarouge, tandis que la deuxième permet une émission plus étendue dans le domaine des courtes longueurs d'ondes.

Les figures III.17 (a) et (b) montrent les spectres de transmission réalisés respectivement avec la lampe à incandescence et avec la source supercontinuum. On observe de façon analogue à la fibre FSZ1, que la lumière est transmise sur toute la plage spectrale [500nm-1700 nm]. Il est par ailleurs important de noter que la bande d'absorption liée aux groupes OH et centrée sur 1388 nm, a été considérablement réduite par comparaison avec celle relevée dans le cas de la fibre FSZ1. D'autre part, le pic centré sur 1064 nm qui est observé sur le spectre de la figure III.17 (b) est un résidu du laser pompant la fibre à l'origine du supercontinuum.

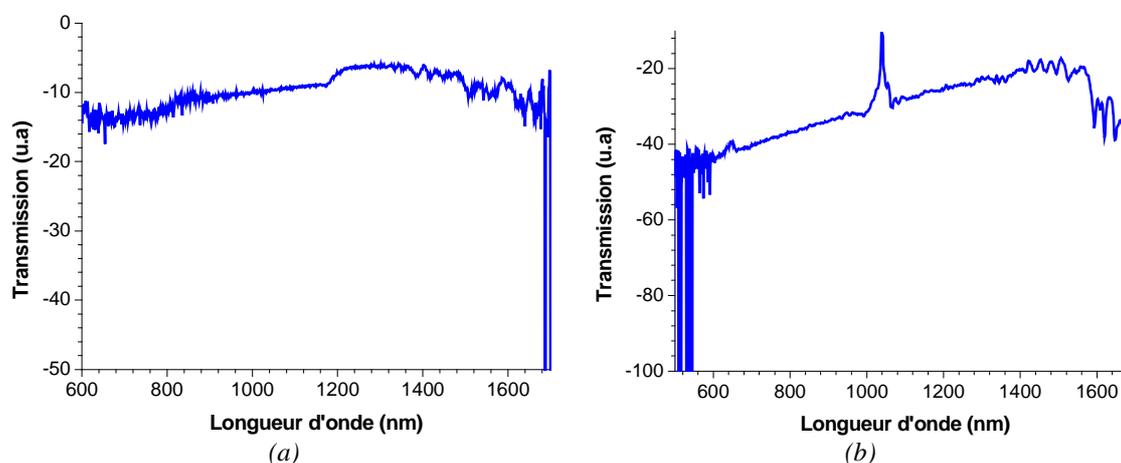


Figure III.17 : Spectre de transmission de la fibre FSZ2 obtenus à l'aide d'une source (a) à incandescence, (b) supercontinuum

La modification de la composition chimique a donc permis de réduire considérablement la bande d'absorption liée aux groupes OH, tout en conservant de bonnes propriétés de guidage du cœur de la fibre, avec des pertes de l'ordre du dB par mètre.

### II.3.4. Etude de la dispersion chromatique

#### II.3.4.1. Présentation de la méthode utilisée

La détermination du régime dispersif du mode fondamental propagé dans la fibre en fonction de la longueur d'onde, est une information intéressante à connaître pour la suite de cette étude. Pour répondre à cette interrogation, il a été nécessaire de mesurer en fonction de la longueur d'onde, la dispersion chromatique de la fibre, définie telle que :

$$D(\lambda) = -\frac{\lambda}{c} \left( \frac{\partial^2 n}{\partial \lambda^2} \right),$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'onde incidente en (nm),  $c$  est la célérité de la lumière en (km/ps) et  $n$  l'indice de réfraction du milieu considéré.

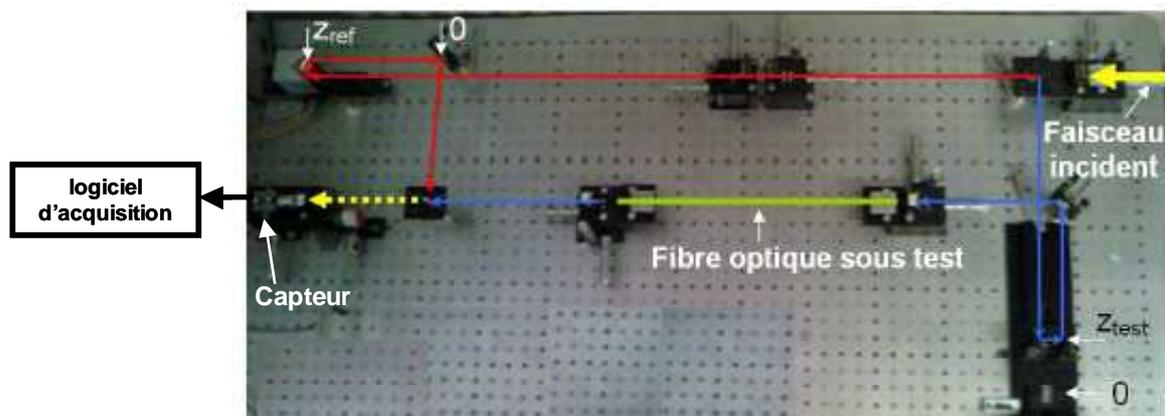


Figure III.18 : Photographie et descriptif du banc expérimental utilisé pour la mesure de la dispersion chromatique

Une méthode expérimentale reposant sur la mesure, sur une large bande spectrale, du temps de groupe relatif (TGR) d'un ou plusieurs modes guidés dans la fibre a été utilisée à cet effet. La mesure du TGR sur un large spectre est réalisée à l'aide d'un montage interférométrique à faible cohérence fondé sur un interféromètre de type Mach-Zehnder, illustré par la photographie du banc expérimental donné en figure III.18.

La source utilisée est issue de la génération d'un supercontinuum dans une fibre optique microstructurée pompée par un laser Nd :YAG qui émet des impulsions d'une durée de 600 ps à 1064 nm. Cette source présente un spectre d'émission très large (500 nm - 2000 nm) avec une densité de puissance plus importante qu'une lampe à incandescence. La bande spectrale injectée dans l'interféromètre est sélectionnée à l'aide de filtres interférentiels (bande passante : +/- 5 nm). La fibre à caractériser est longue de 27.4 cm et est insérée dans l'un des bras de l'interféromètre. Les faisceaux propagés dans les deux bras interfèrent,

lorsque le retard induit par l'insertion de la fibre optique est compensé dans le second bras de l'interféromètre, grâce au déplacement d'une ligne à retard motorisée ayant une résolution de 100 nm sur une course de 25 mm. La variation du chemin optique de ce second bras est donc fonction de la longueur d'onde centrale  $\lambda$  du faisceau injecté dans l'interféromètre. Cette évolution correspond au temps de groupe relatif (TGR) du mode guidé sur le spectre étudié. La dispersion chromatique  $D(\lambda)$  du mode est alors obtenue par la dérivation de cette courbe, selon la formule :

$$D(\lambda) = \frac{\partial TGR(\lambda)}{\partial \lambda}$$

### II.3.4.2. Mesure de la dispersion chromatique du mode fondamental dans le cas de la fibre FSZ

Les mesures sont réalisées sur la plage spectrale [900 nm – 1750 nm], par pas de 50 nm sur l'intervalle [900 nm – 1650 nm], puis par pas de 10 nm sur l'intervalle [1650 nm – 1750 nm]. La courbe représentant l'évolution du retard de groupe en fonction de la longueur d'onde du signal incident est illustrée en figure III.19, pendant que la courbe représentant l'évolution de la dispersion chromatique qui en dérive est représentée en figure III.20.

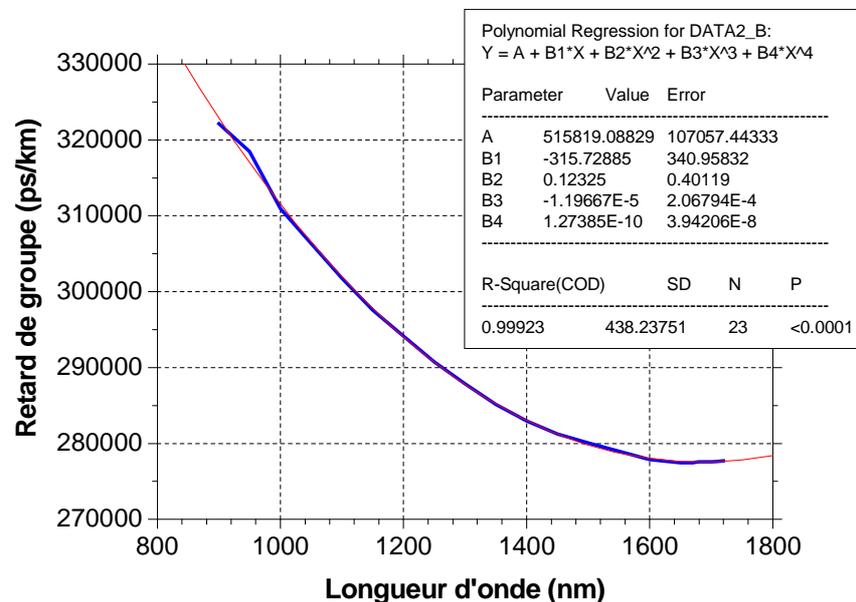


Figure III.19 : Evolution expérimentale du retard de groupe en fonction de la longueur d'onde dans la fibre FSZ

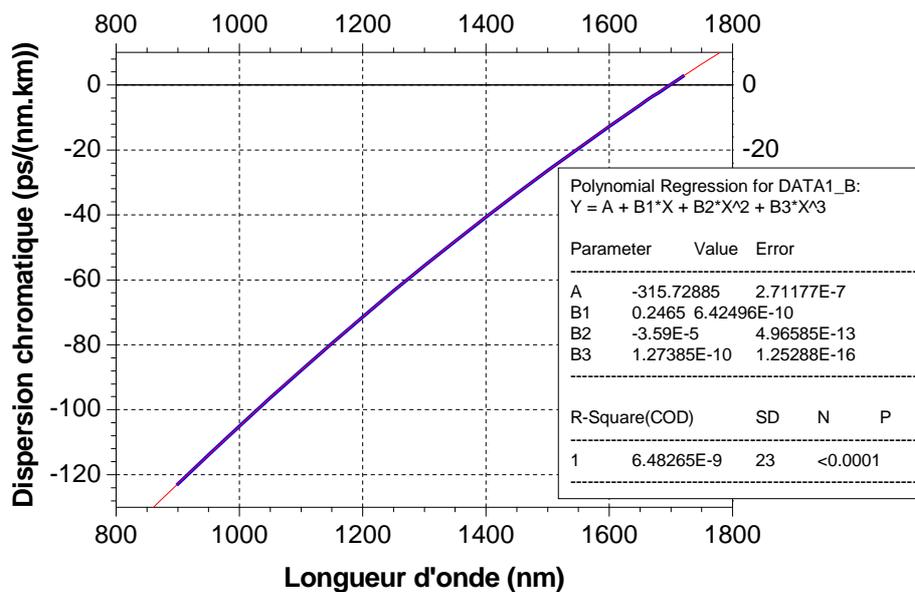


Figure III.20 : Evolution expérimentale de la dispersion chromatique en fonction de la longueur d'onde

Au regard de ces résultats, il est possible d'extraire le zéro de dispersion de la fibre qui se situe à 1700 nm.

#### II.4. Fibres dans le système « silice-zircone dopé ytterbium » - Fibre FSZY

Nous procédons à présent au dopage du système de base nanocomposite « silice-zircone », constituant le cœur des fibres, en introduisant des ions ytterbium dans la composition du sol précurseur.

L'introduction du précurseur d'ytterbium dans le sol de « silice-zircone » a été détaillée au chapitre II et la concentration en ytterbium est fixée à 1% molaire sur la proportion de zircone. La concentration C en précurseurs d'alcoxydes est conservée égale à 1 mol/L et le ratio d'eau W est quant à lui conservé égale à 0. De la même façon que pour les fibres FSZ1 et FSZ2, 8 dépôts ont été réalisés sur la paroi interne de la préforme.

Une observation de la fibre au MEB a permis d'observer la structure géométrique de la fibre, ainsi que de vérifier l'homogénéité de son cœur. Ces observations sont analogues à celle réalisées sur les fibres FSZ1, FSZ2 et FSZE : le cœur est homogène à l'échelle microscopique, il n'y a ni agrégat, ni défaut, ni zone de contrainte à l'interface cœur/gaine ; le cœur est circulaire et son diamètre est estimé à 3  $\mu\text{m}$ , pour une fibre de diamètre extérieur 125  $\mu\text{m}$ .

### II.4.1. Profil d'indice de la fibre

Le profil d'indice de cette fibre est mesuré sur un échantillon présentant un diamètre extérieur de 125  $\mu\text{m}$ .

Le profil d'indice en 2 dimensions de cette fibre est représenté sur la figure III.21(a), tandis que son profil d'indice en 3 dimensions est donné figure III.21(b). De façon analogue aux fibres précédemment caractérisées, le profil de la fibre FSZY1 est à gradient d'indice et son cœur est circulaire. Le diamètre du cœur de la fibre est alors estimé à 3  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, la valeur maximale de la différence d'indice de réfraction est mesurée, telle que :  $\Delta n = 0.021$ , ce qui est deux fois supérieur à la valeur de  $\Delta n$  mesurée dans le cas de la fibre FSZ2 réalisée dans les même conditions.

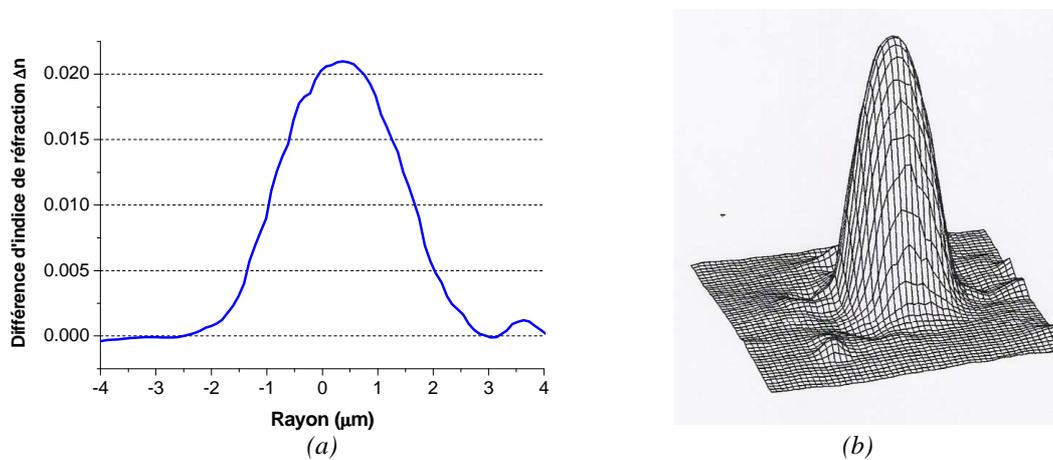


Figure III.21 : Profil d'indice de la fibre FSZY (a) en 2 dimensions (b) en 3 dimensions

Les ions ytterbium étant supposés relever la valeur de  $\Delta n$  de quelques  $10^{-3}$ , on constate que l'intervention de l'ytterbium seul ne peut expliquer ce sursaut de l'indice de réfraction du cœur par comparaison avec la valeur mesurée dans le cas de la fibre FSZ2 : il subsiste là encore une interrogation quant à l'explication de cette valeur de  $\Delta n$ . Différentes hypothèses peuvent être mises en avant, telles que l'influence de la zircone ou le paramètre technologique à travers la température d'étirage. Le ratio  $W$  étant identique entre les deux fibres FSZ2 et FSZY, ce paramètre est donc hors de cause quant à son influence sur la valeur de l'indice de réfraction du cœur, réfutant ainsi l'hypothèse suggérée auparavant pour expliquer la différence du  $\Delta n$  entre les fibre FSZ1 et FSZE.

#### II.4.2. Spectres de transmission

L'étude des propriétés de guidage de la fibre FSZY sur le domaine spectral [500 nm – 1700 nm] est réalisée en utilisant deux types de sources blanches de la même façon que dans le cas de la fibre FSZE.

Les spectres de transmission correspondants sont alors donnés respectivement en figure III.22 (a) et (b).

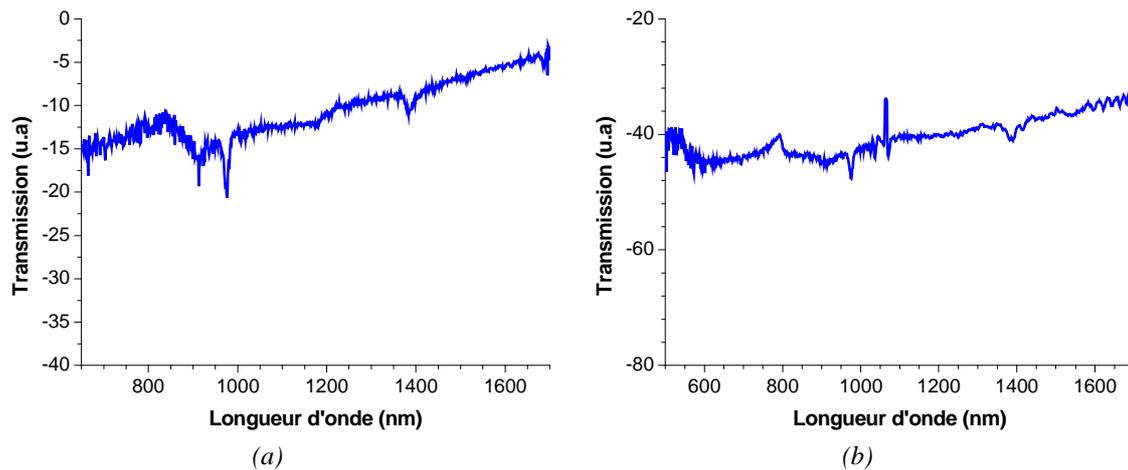


Figure III.22 : Spectre de transmission de la fibre FSZY obtenus à l'aide d'une source (a) à incandescence, (b) supercontinuum

Au regard de ces spectres de transmission, on constate que la lumière est transmise sur toute la plage spectrale [500 nm – 1700 nm]. On note une légère bande d'absorption centrée sur 1388 nm, liée aux groupes hydroxyl présents dans la matrice nanostructurée constituant le coeur. Cette bande d'absorption est ici plus marquée que dans le cas de la fibre FSZ2, malgré le fait que le ratio d'eau  $W$  ait été maintenu à 0 dans la composition du sol précurseur. Cela s'explique par un degré hygrométrique de l'atmosphère ambiante du laboratoire supérieure à celle au moment où la fibre « silice-zircone » ( $W=0$ ) a été élaborée.

De plus, deux autres bandes d'absorption, respectivement centrées sur 917 nm et 980 nm, peuvent être observées : elles correspondent à l'absorption de sous niveaux dégénérés du niveau énergétique  $^2F_{5/2}$  de l'ytterbium.

Par ailleurs, notons que le pic observé à 1064 nm est un résidu du laser de pompe de la fibre microstructurée à l'origine du supercontinuum, tandis que le large pic observé vers 820 nm est propre au supercontinuum utilisé.

## II.5. Fibres dans le système « silice-zircone dopé erbium-ytterbium » - Fibre FSZEY

Dans ce dernier cas de figure, nous avons codopé le cœur nanocomposite « silice-zircone » de la fibre avec des ions erbium et ytterbium, en suivant le protocole de synthèse décrit au chapitre II. La composition du système de base « silice-zircone » est toujours fixée à (30 mol%  $ZrO_2$  - 70 mol%  $SiO_2$ ), tandis que la concentration en ytterbium a quant à elle été fixée à 1% molaire sur la proportion de zircone et la concentration en erbium à 0.5% molaire sur la proportion de zircone. Le choix de ces proportions respectives en erbium et en ytterbium vise à augmenter la probabilité de présence d'un maximum d'ions ytterbium au voisinage d'un ion erbium, de manière à permettre une meilleure excitation de ces derniers.

La concentration  $C$  en précurseurs alcoxydes est conservée égale à 1 mol/L, de même que le ratio d'eau  $W$  est conservé égale à 0. De plus, le nombre de dépôts sur la paroi interne de la préforme à l'origine de la fibre est lui aussi conservé égale à 0.

Une observation de la fibre au MEB nous conduit aux mêmes constatations que celle qui ont été faites sur les fibres précédemment caractérisées : le cœur de la fibre est circulaire et homogène, ces observations n'ont permis de révéler aucun défaut. Le profil de l'indice de réfraction du cœur est toujours à gradient, tandis que le diamètre du cœur est estimé à 3  $\mu m$  pour une fibre de diamètre extérieur 125  $\mu m$ .

### II.5.1. Profil de l'indice de réfraction

La mesure du champ proche réfracté de la fibre FSZEY est ici effectué sur un échantillon de fibre de 125  $\mu m$  de diamètre extérieur et le profil d'indice correspondant est représenté sur la figure III.23.

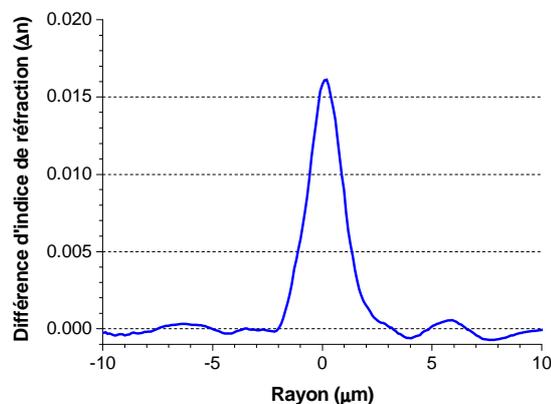


Figure III.23 : Profil d'indice du cœur de la fibre FSZEY

Ce profil présente là encore un gradient d'indice et est en accord avec le diamètre du cœur mesuré dans le cas des fibres FSZ2 et FSZY. Par ailleurs, la différence d'indice de réfraction  $\Delta n$  maximum est mesurée à 0.016.

### II.5.2. Spectres de transmission

La transmission spectrale de la fibre « silice-zircone dopée erbium-ytterbium » a été étudiée d'une part en utilisant une lampe à incandescence et d'autre part en utilisant un supercontinuum, de la même façon que pour les fibres FSZ2 et FSZY.

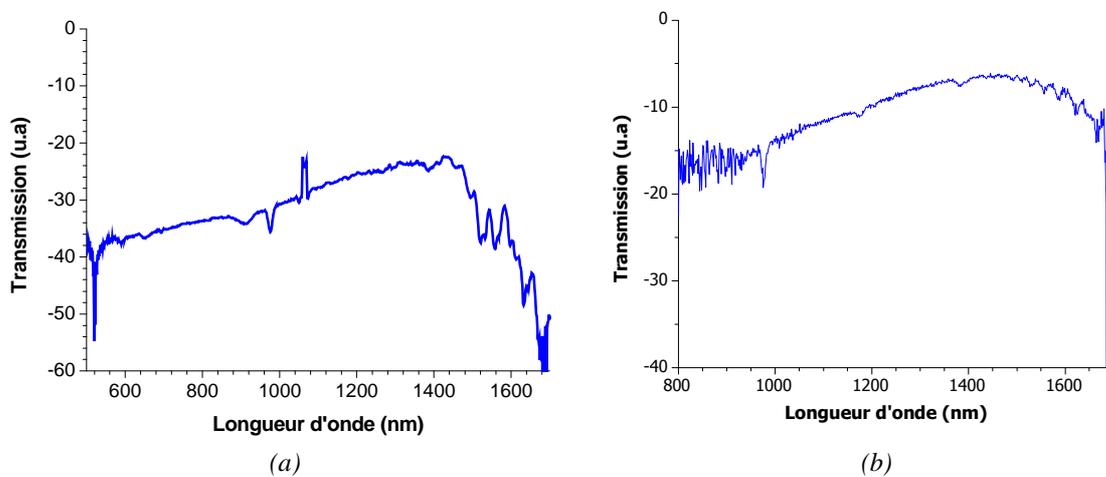


Figure III.24 : Spectre de transmission de la fibre FSZEY obtenus à l'aide d'une source (a) supercontinuum, (b) à incandescence

Longueur d'onde d'absorption	Nature de l'ion terre rare concerné	Niveaux énergétiques mis en jeu
524 nm	Erbium	$^2H_{11/2}$
654 nm	Erbium	$^4F_{9/2}$
917 nm	Ytterbium	$^2F_{5/2}$
978 nm	Erbium et Ytterbium	$^4I_{11/2}(Er^{3+})$ et $^2F_{5/2}(Yb^{3+})$

Tableau III.1: Tableau récapitulatif des différentes bandes d'absorption observées dans le cas de la fibre FSZEY illuminée avec une source blanche

Les spectres de transmission ainsi mesurés et indiqués en figure III.24 présentent plusieurs bandes d'absorption:

- une très faible bande d'absorption relative aux groupes hydroxyl, du fait du ratio W nulle dans la composition chimique à l'origine du cœur.

- des bandes d'absorption relatives aux ions erbium et ytterbium peuvent de plus être observées.

Le tableau III.1 permet alors de résumer les différentes bandes d'absorption en fonction des niveaux énergétiques des ions concernés.

### **III. Conclusion**

Finally, it has been demonstrated through a preliminary theoretical study that the nanocrystalline zirconia core of the fiber increases the refractive index of the fiber core, allowing the EM field to be confined in the core.

An X-ray diffraction study has shown the presence of tetragonal and monoclinic zirconia crystals in the core of the fiber. This conclusion, associated with the TEM observations of the cores of the different fibers, confirms our idea that it is indeed nanocrystalline, the core of the fiber being homogeneous at the micrometric and the hundred nanometer scale.

Moreover, it has been demonstrated experimentally that the nanocomposite fibers allow the transmission of light over the spectral range [400 nm – 1700 nm]. Absorption bands of erbium and/or ytterbium ions have been observed on this wide spectral range and appear as privileged wavelengths for stimulating luminescence phenomena.

# Chapitre IV

## Chapitre IV : Etude expérimentale des phénomènes de luminescence

Ce dernier chapitre est consacré à une étude expérimentale des propriétés de luminescence des fibres optiques nanostructurées par voie sol-gel dans le système silice-zircone dopé avec des ions erbium et/ou ytterbium d'une part, puis non dopé d'autre part et dont les caractéristiques ont été présentées au chapitre III.

Nous présentons tout d'abord les propriétés de luminescence d'une fibre silice-zircone dopée ytterbium (FSZY) ; l'influence de la nanostructure du cœur est mise en avant dans l'explication de certains phénomènes d'émissions non conventionnels

Puis une étude analogue d'une fibre silice-zircone dopée erbium (FSZE) est présentée et une attention particulière est accordée aux phénomènes d'émission dans le domaine visible.

De la même manière, une fibre silice-zircone dopée erbium-ytterbium (FSZEY) est étudiée et un phénomène d'émission en cascade est mis en évidence sous une irradiation large bande ; les mécanismes à l'origine de ce phénomène sont explicités.

Enfin, nous exposons les propriétés de luminescence originales des fibres nanocomposites dans le système silice-zircone (FSZ2) d'une part et silice-zircone dopé erbium (FSZE) d'autre part, sous un pompage ultraviolet. Le rôle actif des nanocristaux de zircone dans ces phénomènes et les mécanismes qui en sont à l'origine sont discutés et décrits.

# I. Etude des phénomènes de luminescence dans la fibre « silice-zircone dopée ytterbium » sous un pompage infrarouge

## I.1. Analyse du spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde de pompe

Afin d'observer l'influence de la nanostructure du cœur de la fibre sur les propriétés de luminescence de la fibre FSZY, un pompage continu dans l'infrarouge a été préconisé à l'aide d'un laser accordable « titane-saphir », dont le montage expérimental est donné en figure IV.1.

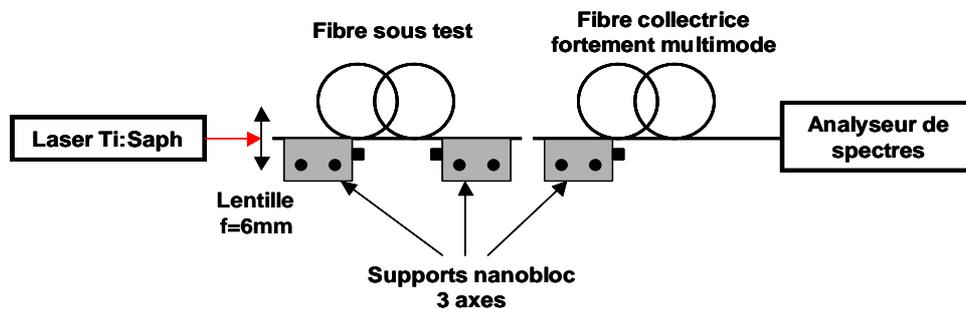


Figure IV.1 : Représentation schématique du montage expérimental décrivant la façon dont les fibres sont pompées

Dans un premier temps, la fibre FSZY est pompée pour des puissances constantes à 920 nm et 980 nm d'une part, étant donné l'absorption de l'ytterbium à ces longueurs d'ondes, puis à 847 nm et 900 nm d'autre part, afin d'observer l'évolution des spectres d'émission en fonction de la longueur d'onde de pompe. Les spectres d'émissions correspondants sont alors donnés en figure IV.2.

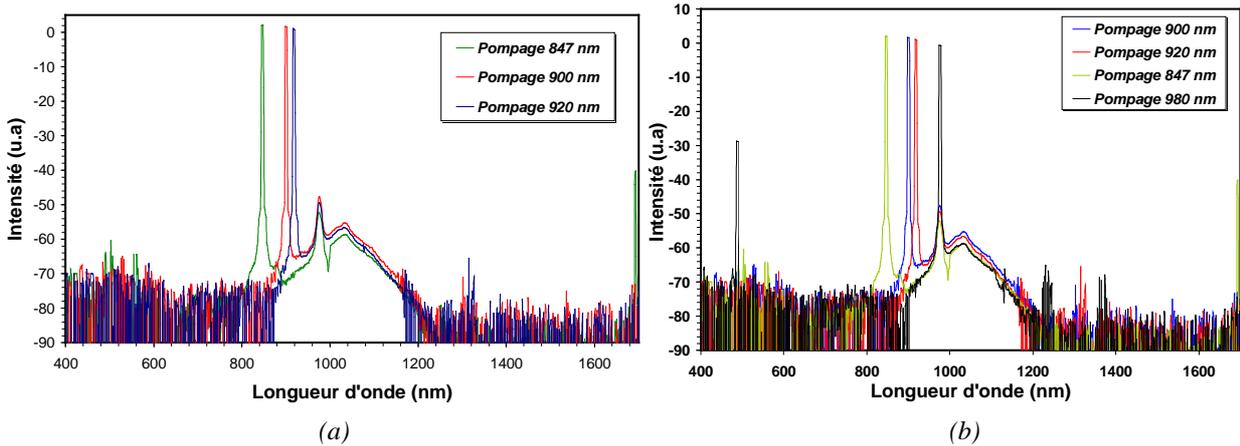


Figure IV.2 : Spectres d'émission de la fibre FSZY pour des puissances de pompe équivalentes pompée à (a) 847 nm, 900 nm et 920 nm (b) 847 nm, 900 nm, 920 nm et 980 nm

Le pompage de la fibre FSZY à 980 nm, dont le spectre correspondant est présenté sur la figure IV.2(b), engendre la bande d'émission bien connue de l'ytterbium relative à la transition  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (cf. figure IV.3) et dont le maximum est localisé sur 1030 nm. Cependant dans le cas des pompages à 847 nm, 900 nm et 920 nm, un pic d'émission centré sur 976 nm apparaît et semble être optimal pour une longueur d'onde de pompe fixée à 920 nm. Ce pic est par ailleurs plus intense que l'ASE de l'ytterbium centré sur 1030 nm. L'émission à 976 nm de fibres optiques dopées ytterbium est en effet peu conventionnelle, étant donnée l'annihilation de ce pic par le recouvrement des sections efficaces d'absorption et d'émission, au profit de l'émission à 1030 nm.

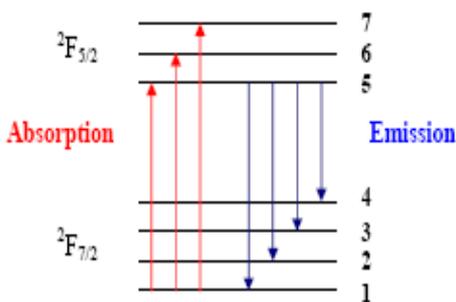


Figure IV.3 : Niveaux Stark de l'ion ytterbium

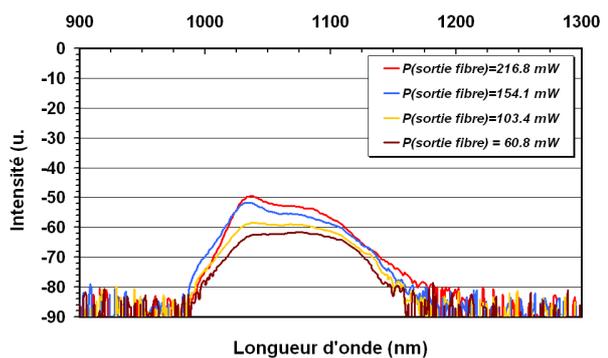


Figure IV.4 : Spectre d'émission d'une fibre « standard » dopée ytterbium pompée à 920 nm et pompée à différentes puissances.

A titre de comparaison, une fibre standard dopée ytterbium, de longueur identique à la fibre FSZY (30 cm) et présentant un cœur de silice amorphe d'un diamètre équivalent a été pompée à 920 nm pour des puissances équivalentes. Les spectres résultants, donnés en figure IV.4, montrent que seule la large bande d'émission dont le maximum est localisé à 1030 nm est observable, néanmoins l'énergie de pompe semble être dans ce cas mieux absorbée par les ions  $\text{Yb}^{3+}$  que dans le cas de la fibre FSZY.

Ces observations semblent alors indiquer que la nanostructure du cœur de la fibre engendre un décalage du recouvrement des sections efficaces d'absorption et d'émission et modifie les probabilités de transitions électroniques entre les sous-niveaux Stark des niveaux  $^2\text{F}_{5/2}$  et  $^2\text{F}_{7/2}$  de l'ytterbium. Ce pic à 976 nm semble alors être une amorce privilégiée pour stimuler un effet laser à cette longueur d'onde.

Par ailleurs des études récentes, réalisées par V.Pureur *et al* [PUR.2008] sur des fibres microstructurées air-silice et J.Boullet *et al* [BOU.2008] sur des fibres microstructurées de type « rod-type » présentent l'intérêt de fibres laser travaillant à 980 nm et montrent la nécessité de concevoir une gaine microstructurée air-silice particulière créant une bande interdite photonique qui interdit l'émission à 1030 nm, de façon à forcer celle à 980 nm. Cela soutient ainsi l'intérêt et le potentiel du phénomène observé dans le cas de la fibre FSZY, pour laquelle l'émission à 980 nm de l'ytterbium est robuste.

## I.2. Analyse du spectre d'émission en fonction de la puissance de pompe à 920 nm

L'émission à 976 nm de la fibre FSZY étant maximale pour un pompage à 920 nm, la fibre est alors pompée à cette longueur d'onde, pour des puissances croissantes. Les spectres correspondants sont donnés en figure IV.5.

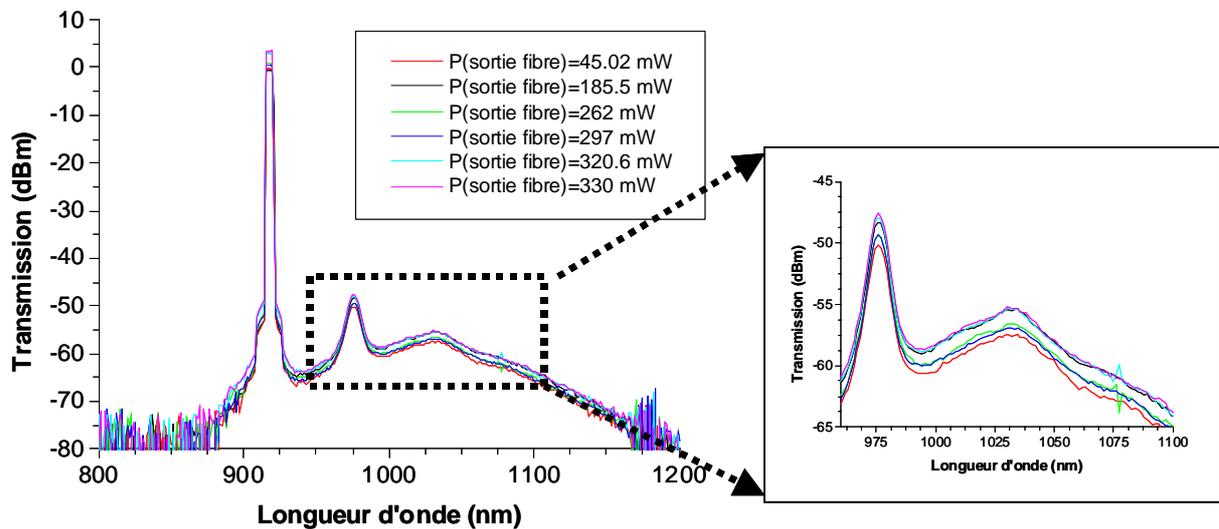


Figure IV.5 : Spectres d'émission de la fibre FSZY sur l'intervalle [800 nm – 1200 nm] pour des puissances de pompes croissantes

Une évolution des pics d'émissions centrés sur 980 nm et 1030 nm peut être observée en fonction de la puissance de pompe de la fibre (cf. figure IV.5). Il n'a pas été possible pour le moment de mettre en évidence un phénomène laser sur ces longueurs d'onde et en particulier sur 980 nm, étant donnée la longueur de l'échantillon. Cependant l'optimisation du procédé d'élaboration et en corollaire l'augmentation de la longueur des fibres, nous permettra d'une part d'étudier plus précisément l'absorption de ce pic en fonction de la longueur de l'échantillon et d'autre part d'optimiser cette longueur de manière à favoriser une meilleure inversion de population et ainsi stimuler un effet laser probable sur 976 nm.

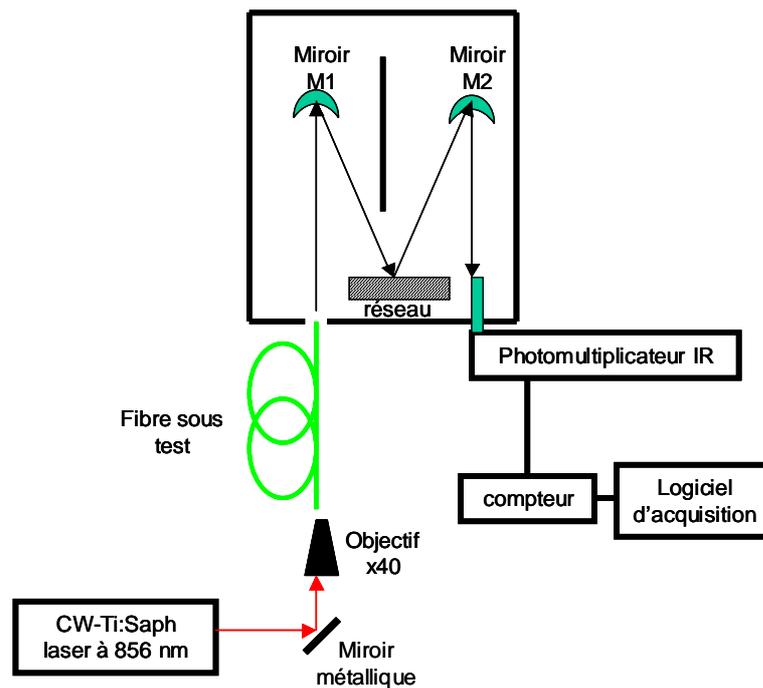
## I.3. Etude de la luminescence dans l'infrarouge

### I.3.1. Mesure du spectre de luminescence dans l'infrarouge

#### I.3.1.1. Principe et montage expérimental

La mesure de la luminescence dans le proche infrarouge de la fibre FSZY a été réalisée selon le montage expérimental décrit en figure IV.6, à l'aide d'un laser « Titane : Saphir » continu, dont la longueur d'onde de travail a été fixée à 856 nm pour des raisons de

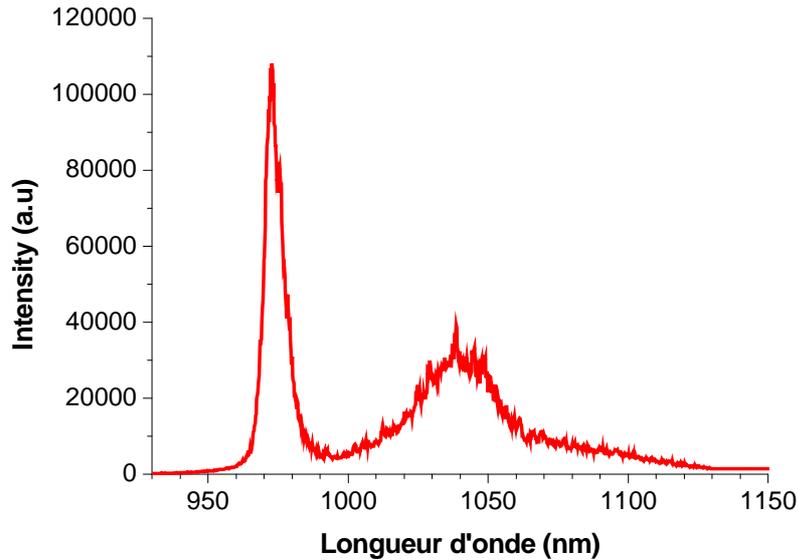
disponibilité. Le faisceau laser incident est alors injecté dans le cœur de la fibre à l'aide d'un objectif de microscope (x40). Le signal est mesuré en transmission, la face de sortie de la fibre étant alors positionnée devant la fente de sortie du spectromètre. Le champ lointain en sortie de la fibre subit une série de réflexions sur un premier miroir, puis sur un réseau de diffraction qui permet une sélection en longueur d'onde et enfin sur un second miroir, avant d'être collecté par un photomultiplicateur infrarouge. Le signal est alors acquis et traité informatiquement.



*Figure IV.6 : Représentation schématique du montage expérimental permettant la mesure de la luminescence dans le domaine spectral [900 nm – 1600 nm]*

### **1.3.1.2. Résultats-discussion**

La mesure de la luminescence dans le proche infrarouge de la fibre FSZY est donnée en figure IV.7. Deux bandes d'émission respectivement centrée sur 980 nm et 1035 nm peuvent être observées. Une étude complémentaire est en cours avec le Laboratoire de Physique des Matériaux Condensés de Nice, afin de déterminer expérimentalement les sections efficaces d'émission et d'absorption de cette fibre.



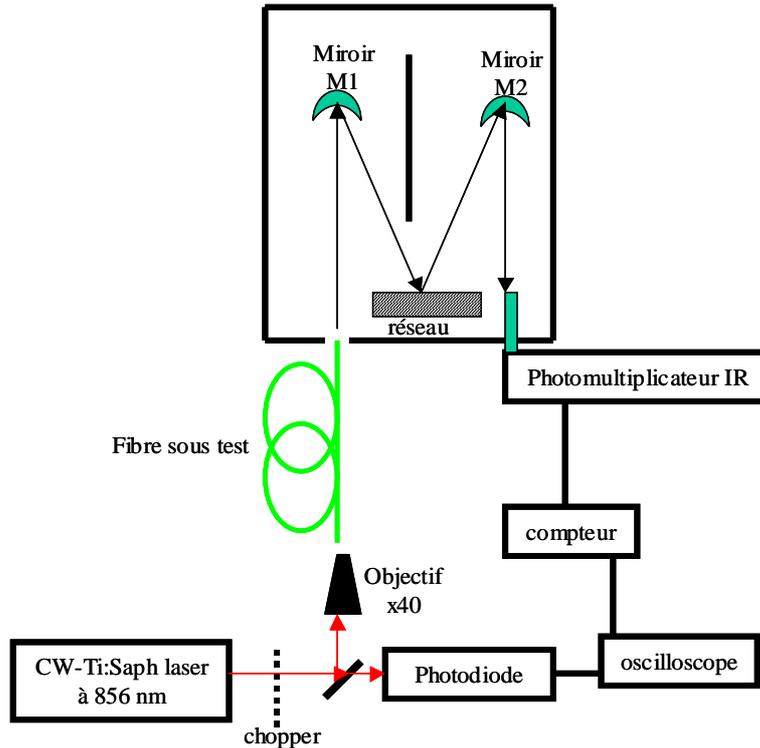
*Figure IV.7 : Spectre d'émission de la fibre FSZY sur le domaine spectral [940 nm-1150 nm]*

### ***1.3.1.3. Dynamique des phénomènes de luminescence dans le proche infrarouge***

Afin de compléter les mesures spectroscopiques, on procède à des mesures de durée de vie sur le niveau métastable  $^2F_{5/2}$  d'une part à 1035 nm et d'autre part à 980 nm, à partir de l'émission de la fibre pompée dans les conditions expérimentales précédemment décrites. La réalisation de ces mesures a nécessité quelques modifications sur le montage expérimental, qui est alors décrit en figure IV.8.

Un chopper (20 Hz) est placé en sortie du laser afin de moduler mécaniquement la fréquence du signal de pompe ; le miroir métallique présent dans le montage de la figure IV.6 est ici remplacé par une lame séparatrice ; le signal de pompe se répartit alors de la façon suivante :

- 10% du signal est collecté par une photodiode connectée à un oscilloscope ;
- 90% du signal restant est injecté dans la fibre grâce à un objectif IR (x 40) ; le signal en sortie de fibre subit la même série de réflexions que celle décrite précédemment avant d'être collecté par un photomultiplicateur relié à un compteur, lui-même connecté à un oscilloscope.



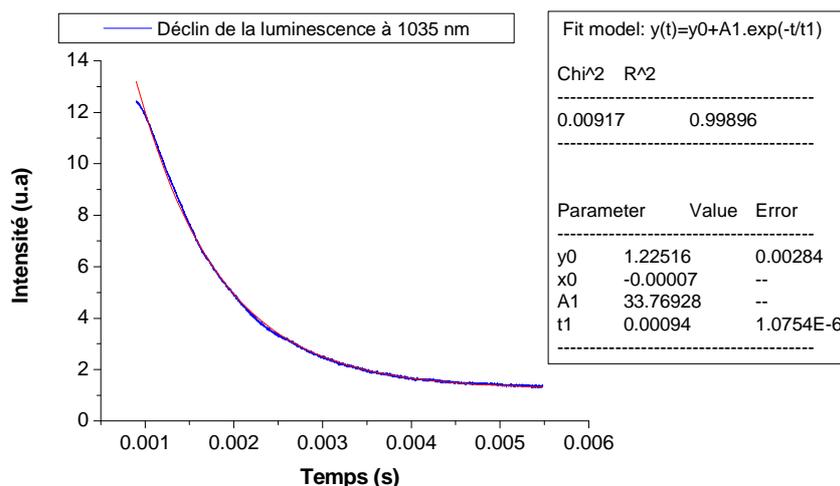
*Figure IV.8 : Représentation schématique du montage expérimental permettant la mesure du déclin de la luminescence*

Une fois la longueur d'onde sélectionnée, le signal provenant de la photodiode permet de déterminer la durée pendant laquelle la fibre est excitée, alors que le signal provenant du photomultiplicateur rend compte de l'évolution de la luminescence de la fibre à la longueur d'onde considérée. L'acquisition simultanée de ces deux signaux, permet alors la mesure du temps de vie de la luminescence à une longueur d'onde fixée.

Le déclin de la luminescence à 1035 nm est donc représenté sur la figure IV.9 ; cette courbe de déclin peut être modélisée en utilisant une fonction exponentielle décroissante d'ordre 1, de la forme :

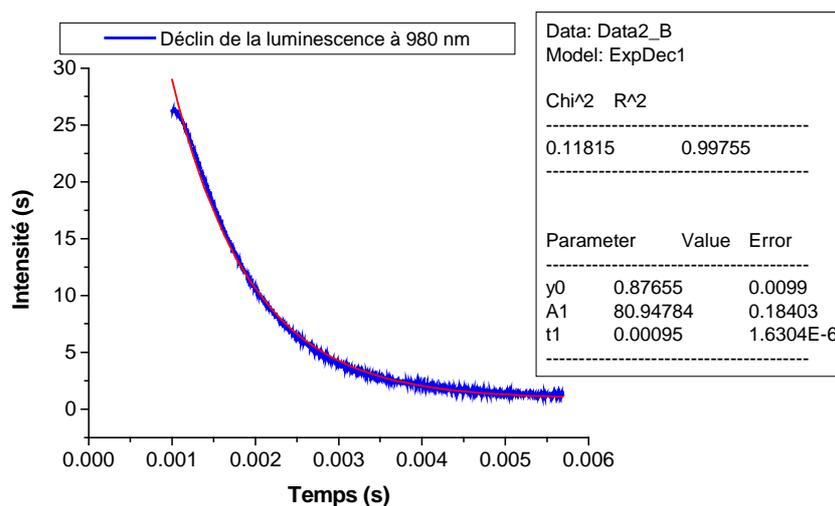
$$y(t)=y_0+A_1.\exp(-t/\tau), \quad [\text{Eq.IV.1}]$$

où  $\tau$  est le temps de vie,  $y_0$  et  $A_1$  étant des constantes.



**Figure IV.9 : Représentation de la courbe expérimentale du déclin à 1035 nm et courbe de modélisation suivant une fonction exponentielle décroissante d'ordre 1 ;**

**Durée de vie = 0.94 ms.**



**Figure IV.10 : Représentation de la courbe expérimentale du déclin à 980 nm et courbe de modélisation suivant une fonction exponentielle décroissante d'ordre 1 ;**

**Durée de vie = 0.95 ms**

La modélisation des données expérimentales avec la fonction décrite par l'équation [Eq.IV.1] donne une très bonne estimation ( $R^2=0.99896$ ) de la valeur de  $\tau$  estimée à  $9,4.10^{-4}$  s à 1035 nm.

Le déclin de la luminescence à 980 nm est quant à lui représenté sur la figure IV.10 et est modélisée de la même façon que précédemment ; la modélisation permet là encore une très bonne approximation ( $R^2=0.99755$ ) du temps de vie  $\tau$  alors estimé à  $9,5.10^{-4}$ s.

On en déduit donc que les durées de vie de la luminescence à 980 nm et à 1035 nm sont quasiment identiques et en accord avec les valeurs fournies par la bibliographie [MAG.1993] [ROS.2008]. La nanostructure ne semble donc pas influencer de manière significative sur la durée de vie du niveau métastable  $^2F_{5/2}$  de l'ytterbium.

## **II. Etude des phénomènes de luminescence dans la fibre « silice-zircone dopée erbium » sous un pompage infrarouge**

Nous allons à présent nous intéresser aux propriétés de luminescence de la fibre « silice-zircone dopée erbium » (FSZE) pompée en continu à 800 nm avec un laser « Titane-Saphir ». La fibre testée présente une longueur de 50 cm et les mêmes caractéristiques que celle décrite au chapitre III.

### **II.1. Analyse du spectre d'émission en fonction de la puissance de pompe**

On procède d'abord à l'acquisition des spectres d'émission de la fibre pour différentes puissances de pompe et sur un large domaine spectral [400 nm – 1700 nm], à l'aide d'un analyseur de spectre (OSA) et selon le montage expérimental décrit en figure IV.1.

Les spectres d'émission correspondants, donnés en figure IV.13, évoluent en fonction de la puissance de pompe de la fibre et permettent d'observer le développement de plusieurs bandes de luminescence. Ainsi une large bande d'émission relative à la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  dans la configuration électronique de l'erbium s'étale sur l'intervalle [1433 nm – 1664 nm] et présente un maximum localisé à 1535 nm ; Par ailleurs, il est aussi possible de constater le développement d'une autre bande de luminescence centrée sur 546 nm et associée à la transition radiative  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Notons par ailleurs que les pics localisés à 950 nm, 700 nm et 470 nm sont des artefacts de l'OSA.

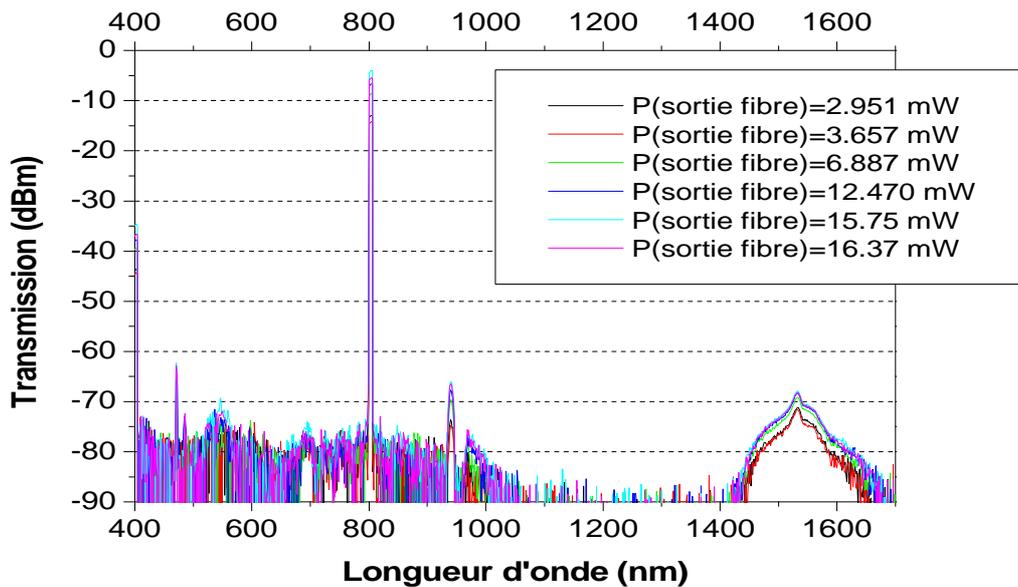


Figure IV.13 : Spectre d'émission de la fibre FSZE pompée à 800 nm pour des puissances de pompe croissantes sur le domaine spectral [400 nm – 1700 nm]

## II.2. Etude de l'émission centrée à 1535 nm

Afin d'analyser l'influence de la nanostructure du cœur de la fibre sur la luminescence de l'erbium, nous nous sommes d'abord focalisés sur la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , en réalisant d'une part son spectre d'émission de façon co-propagative sur le domaine spectral [1480 nm – 1600 nm] et en étudiant d'autre part sa dynamique, selon les montages respectivement décrits en figure IV.6 et IV.8.

### II.2.1. Mesure spectroscopique de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

Le spectre d'émission de la fibre FSZE, donné en figure IV.14, présente un maximum localisé à 1535 nm qui est suivi d'un épaulement nettement moins intense dont l'optimum est localisé à 1546 nm. A titre de comparaison, on considère le spectre d'émission d'une fibre germano-silicate dopée erbium et co-dopée aluminium (FGSEA) dont le cœur est amorphe [TOR.2008], les conditions expérimentales de mesure étant analogues.

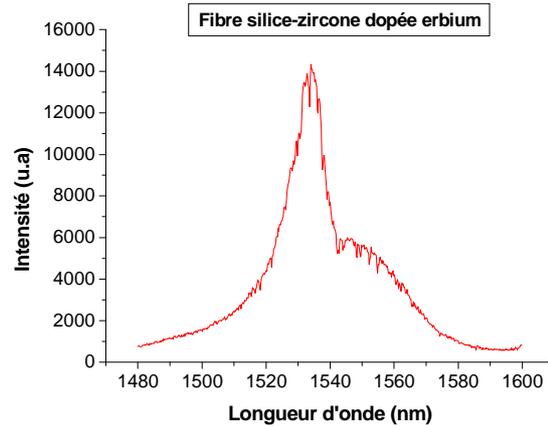


Figure IV.14 : Spectre d'émission expérimental focalisés sur la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dans le cas de la fibre FSZE

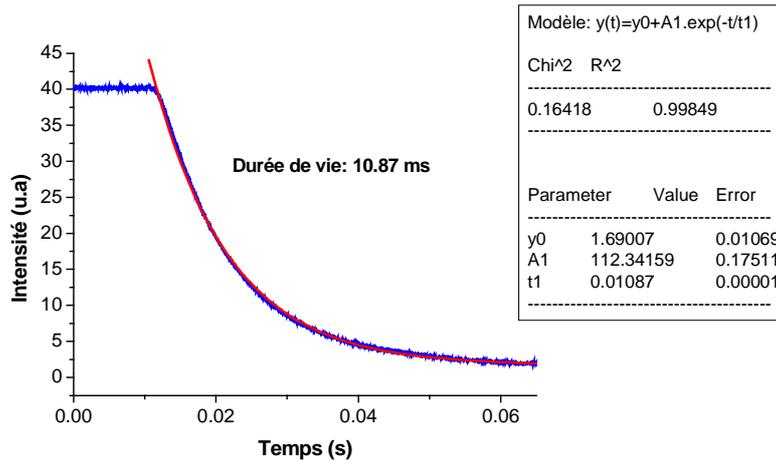
On observe alors que l'allure des deux spectres est assez semblable, cependant il est possible de noter quelques dissimilitudes :

- d'une part, la largeur de la bande d'émission de la fibre FSZE [1480 nm – 1590 nm] est légèrement moins large que celle de la fibre FGSEA [1450 nm – 1625 nm] ;
- d'autre part, le spectre d'émission de la fibre FGSEA présente lui aussi un maximum centré sur 1535 nm, ainsi qu'un optimum secondaire localisé à 1546 nm ; cependant, il est possible de noter une légère variation de l'écart entre ces deux optima dans le cas d'une fibre FSZE.

La nanostructure du cœur a donc une légère influence sur le spectre d'émission, en modifiant les probabilités de transition entre les sous-niveaux Stark.

### II.2.2. Dynamique de luminescence

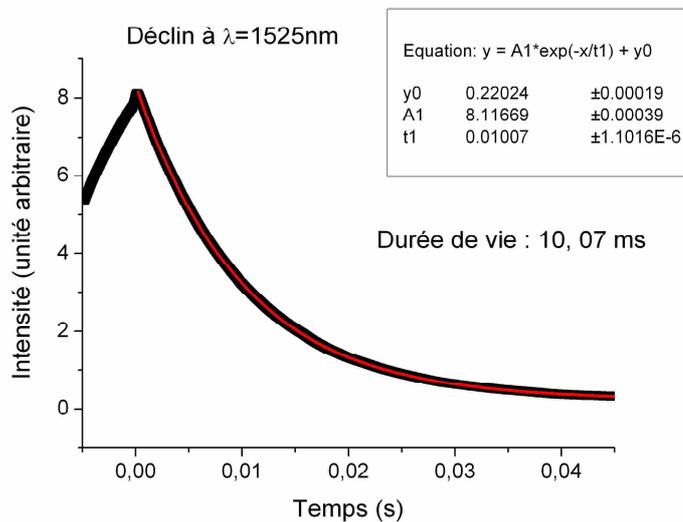
De façon analogue à l'étude de la luminescence résolue temporellement réalisée dans le cas de la fibre FSZY, on réalise cette mesure à 1535 nm dans le cas de la fibre FSZE. En effet, la large bande énergétique entre les niveaux  ${}^4I_{13/2}$  et  ${}^4I_{15/2}$  inhibe l'influence des mécanismes de relaxation non-radiatifs, nous permettant ainsi d'analyser seulement l'effet de la nanostructure de la matrice hôte sur la dynamique de luminescence des ions erbium. Le résultat expérimental (courbe bleue), accompagné de sa courbe de modélisation (courbe rouge) basée sur l'équation [Eq.IV.1], sont donnés en figure IV.15.



**Figure IV.15 : Représentation de la courbe expérimentale du déclin à 1535 nm de la fibre FSZE et courbe de modélisation suivant une fonction exponentielle décroissante d'ordre 1 ;**

**Durée de vie = 10.87 ms.**

La durée de vie du niveau métastable  ${}^4I_{13/2}$  (à 1535 nm) a donc été calculée à 10.87 ms ( $R^2=0.99847$ ). Cette valeur est légèrement supérieure à celle calculée dans le cas de la luminescence à 1525 nm de la fibre FGSEA (cf. figure IV.17) mais du même ordre de grandeur.



**Figure IV.17 : Représentation de la courbe expérimentale du déclin à 1525 nm et courbe de modélisation suivant une fonction exponentielle décroissante d'ordre 1, dans le cas de la fibre FGSEA ;**

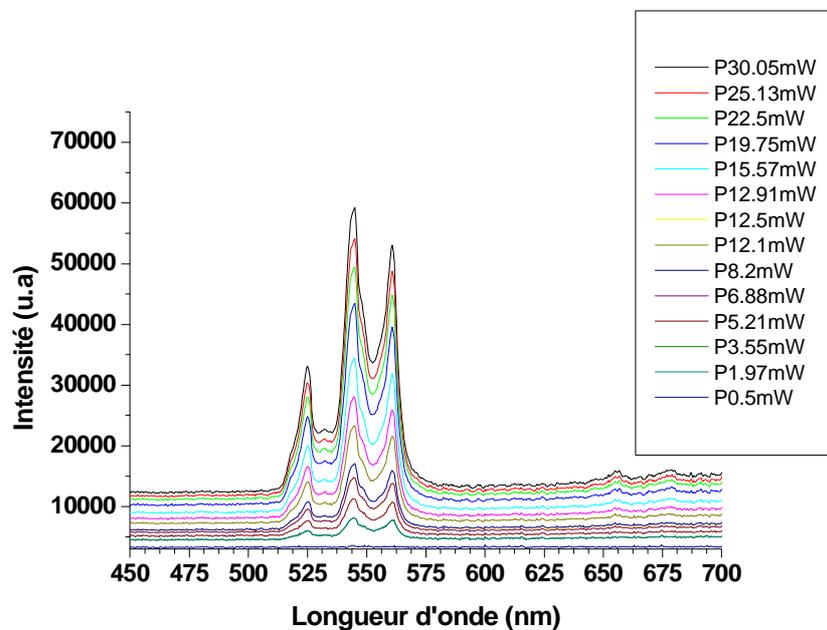
**Durée de vie = 10.07 ms.**

On en déduit que la nanostructure du cœur a une influence négligeable sur la durée de vie du niveau énergétique métastable  ${}^4I_{13/2}$  relatif à la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . En effet, cette

valeur ne diffère apparemment pas de celle mesurée dans le cas de la fibre FGSEA, étant donné l'incertitude expérimentale.

### II.3. Etude des émissions dans le domaine visible

Les spectres d'émission de la fibre FSZE pompée à 800 nm et représentés en figure IV.13 montrent le développement d'une bande de luminescence entre 517 nm et 570 nm, qui est relative à la transition  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  dans la configuration électronique de l'erbium. Afin d'étudier plus précisément ce phénomène de luminescence et son évolution en fonction de la puissance de pompe, on réalise à présent les mesures à l'aide d'un analyseur de spectre UV-VIS de type sur le domaine spectral [200 nm – 1100nm].



*Figure IV.18 : Spectres d'émission de la fibre FSZE dans le domaine visible pour des puissances de pompe croissantes mesurées en sortie de fibre*

Les spectres d'émissions correspondants sont donnés en figure IV.18 : il apparaît clairement une large bande de luminescence entre 513 nm et 570 nm, qui est d'autant plus intense que la puissance de pompe augmente. Ces bandes d'émission se structurent en révélant des pics d'autant plus marqués et intenses, que la puissance de pompe est élevée. Ces derniers se localisent à 525 nm, 545 nm et 560 nm, d'intensités respectives  $I(525)$ ,  $I(545)$  et  $I(560)$ , telles que :  $I(545) > I(560) > I(525)$ . Ces pics correspondent à la désexcitation radiative des sous-niveaux Stark du niveau énergétique  $^4S_{3/2}$ .

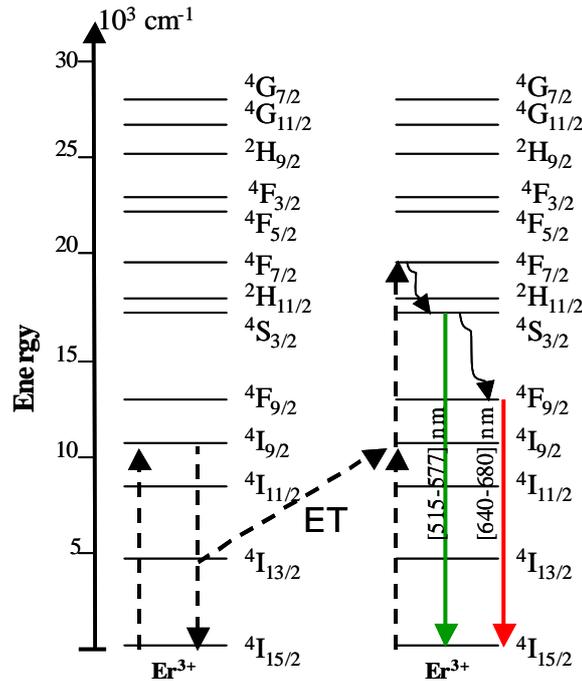


Figure IV.19 : Représentation schématique du diagramme énergétique de l'erbium et des mécanismes à l'origine du phénomène d'upconversion

Cette bande d'émission dans le domaine visible est engendrée par un phénomène d'upconversion qui prend place au sein de la configuration électronique des ions erbium et qui semble être stimulé par la faible énergie de photons des nanocristaux de zircone. Les mécanismes à l'origine de ces phénomènes sont les suivants (cf. figure IV.19) :

- absorption de photons à 800 nm par le niveau  ${}^4I_{9/2}$  ;
- réabsorption d'un deuxième photon du niveau  ${}^4I_{9/2}$ , promouvant ainsi des électrons sur le niveau  ${}^4F_{7/2}$  des ions erbium, soit à partir d'un deuxième photon de pompe, soit par transfert d'énergie provenant de la désexcitation d'un ion erbium voisin ;
- Désexcitation non-radiative du niveau  ${}^4F_{7/2}$  vers les niveau  ${}^4S_{3/2}$  et  ${}^2H_{11/2}$  ;
- Désexcitation radiative :  ${}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , à l'origine de la bande d'émission [517 nm - 570 nm] ; désexcitation non radiative :  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ , suivie par la désexcitation radiative :  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  à l'origine de la bande d'émission [640 nm – 680 nm] ;

Par ailleurs, la structuration des bandes témoigne de l'influence des nanocristaux de zircone et plus particulièrement du caractère cristallin de l'environnement des ions erbium. Des études antérieures portant sur la photoluminescence des xérogels de zircone et de silice-zircone dopés erbium [PAT.2004] [PAT.2002] [MAT.2002] [VIC.2002] [SAV.2001], confirment que le profil spectral de la luminescence des ions erbium dans le cas de la fibre

FSZE est caractéristique des transitions électroniques 4f-4f des ions erbium dans un environnement constitué de nanocristaux de zircon.

En plus de la bande d'émission [513 nm – 570 nm], les spectres de la figure IV.18 révèlent l'apparition et le développement d'une bande d'émission de faible intensité entre 640 nm et 680 nm. Cette dernière correspond à la transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dans la configuration énergétique des ions erbium et s'explique par la désexcitation non-radiative du niveau  ${}^4S_{3/2}$  vers le niveau  ${}^4F_{9/2}$ , lui-même se désexcitant ensuite radiativement jusqu'au niveau  ${}^4I_{15/2}$  (cf. figure IV.19). Cette bande d'émission « rouge » reste cependant négligeable en face des autres émissions traitées précédemment et nécessite une forte puissance de pompe pour être mis en évidence.

Finalement, on peut déduire de ces observations que les nanocristaux de zircon ont une influence sur les propriétés de photoluminescence des ions erbium : d'une part en intervenant sur la structure de la bande d'émission [1480 nm – 1590 nm] et d'autre part en faisant nettement ressortir les élargissements inhomogènes associés aux sous-niveaux Stark du niveau  ${}^4S_{3/2}$  de la bande d'émission [517 nm – 570 nm].

### **III. Etude des phénomènes de luminescence dans la fibre « silice-zircon dopée erbium-ytterbium »**

#### **III.1. Pompage dans le proche infrarouge**

Dans cette partie, les propriétés de luminescence de la fibre « silice-zircon dopée erbium-ytterbium » (FSZEY) ont été étudiées sous un pompage continu dans le proche infrarouge avec un laser « Titane-Saphir ».

On procède dans un premier temps à l'acquisition des spectres d'émission de la fibre pompée à des puissances équivalentes, aux longueurs d'ondes : 800 nm, 886 nm et 920 nm ; 800 nm correspondant à une bande d'absorption de l'erbium, 920 nm correspondant à une bande d'absorption de l'ytterbium et 886 nm ayant été choisie comme longueur d'onde de pompe intermédiaire.

L'analyse est réalisée sur un large domaine spectral [500 nm – 1700 nm], à l'aide d'un analyseur de spectres et selon le montage expérimental décrit sur la figure III.1.

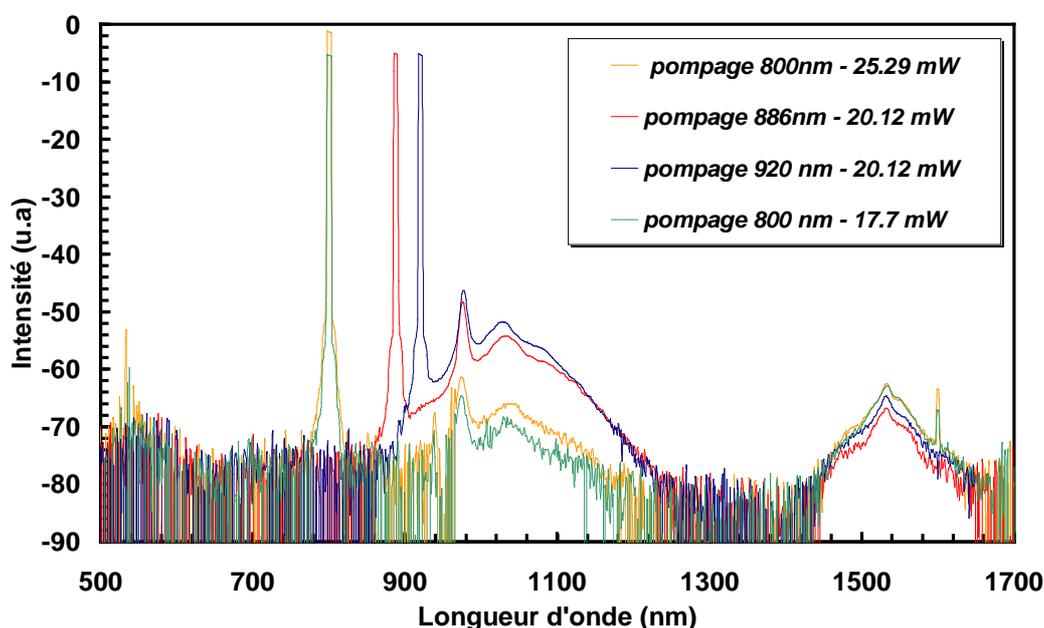


Figure IV.20 : Spectres d'émission sur l'intervalle [500 nm – 1700 nm] de la fibre FSZEY pompée à 800 nm, 886 nm et 920 nm pour des puissances de pompe équivalentes

Les spectres, donnés en figure IV.20, laissent apparaître plusieurs bandes de luminescence qui évoluent en fonction de la longueur d'onde de pompe :

- une bande d'émission centrée sur 1535 nm relative à la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , dans la configuration électronique des ions erbium ;
- une bande d'émission relative à la transition  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ , dans la configuration électronique des ions ytterbium et qui présente un maximum atypique localisé à 980 nm et un optimum secondaire centré sur 1035 nm, de façon analogue à la fibre FSZY.
- un pic d'émission centrée sur 546 nm, correspondant à la transition  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , dans la configuration électronique des ions erbium, qui est optimum pour un pompage à 800 nm, de façon analogue à la fibre FSZE.

De façon générale, on peut remarquer que la bande d'émission centrée sur 1535 nm évolue en fonction de la longueur d'onde de pompe de façon beaucoup moins marquée que la bande d'émission relative aux ions ytterbium.

Il est d'ores et déjà possible de souligner que cette émission est maximale pour une longueur d'onde de pompe égale à 800 nm ; en effet dans ce cas de figure l'erbium est doublement pompé :

- d'une part par l'excitation incidente qui correspond à une de ses bandes d'absorption,
- d'autre part, à partir de l'émission des ions ytterbium à 980 nm, qui se superpose avec une bande d'absorption de l'erbium, améliorant ainsi légèrement l'efficacité du pompage. Cependant, les photons à 980 nm émis par l'ytterbium semblent être assez faiblement absorbés par les ions erbium.

Il est néanmoins surprenant de constater que malgré l'absorption de l'erbium à 980 nm, le pic d'émission de l'ytterbium à cette même longueur d'onde est toujours observable et s'avère être toujours plus intense que celui centré sur 1035 nm.

Ces résultats soutiennent alors non seulement une modification du recouvrement des sections efficaces d'absorption et d'émission des ions ytterbium mais ils suggèrent aussi une modification du recouvrement des sections efficaces d'absorption et d'émission des ions erbium, du fait de la présence des nanocristaux de zircone.

Dans un deuxième temps, nous avons choisi de pomper la fibre d'une part à 800 nm et d'autre part à 920 nm pour des puissances de pompe croissantes, afin d'observer l'évolution de sa luminescence dans le proche infrarouge : les spectres correspondants sont donnés respectivement en figure IV.21 et IV.22.

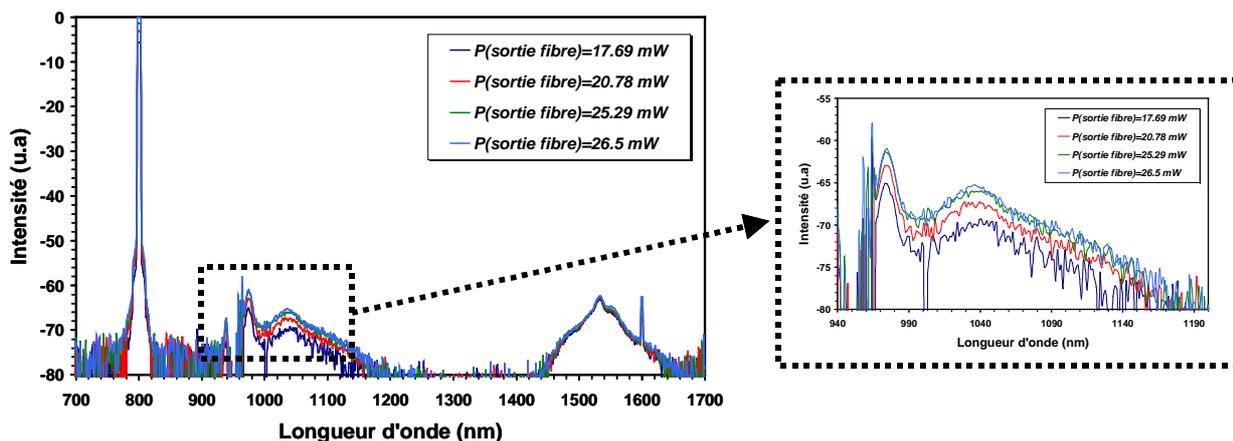


Figure IV.21 : Spectres d'émission de la fibre FSZEY pompée à 800 nm pour des puissances de pompe croissantes

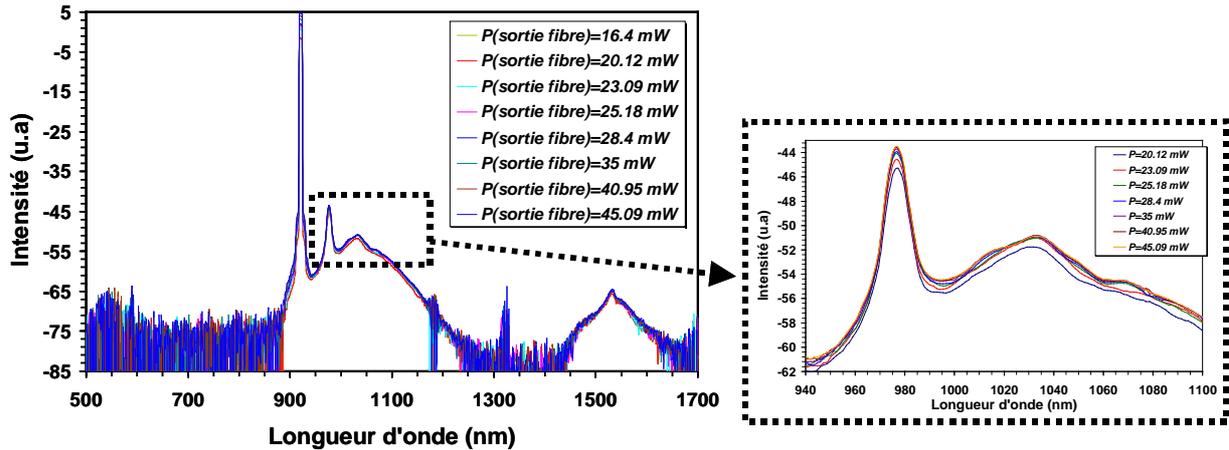


Figure IV.22 : Spectres d'émission de la fibre FSZEY pompée à 920 nm pour des puissances de pompe croissantes

L'intensité des pics d'émission croît avec la puissance de pompe et cette évolution est d'autant plus marquée dans le cas d'un pompage à 800 nm.

### III.2. Observation expérimentale en champ proche

Nous avons observé expérimentalement la distribution transverse d'intensité du champ se propageant dans le cœur de la fibre pompée à 920 nm. Le faisceau lumineux à 920 nm provenant d'un laser « Titane : Saphir » est focalisé dans le cœur de la fibre à l'aide d'une lentille de focale 6 mm ; la face de sortie de la fibre est quant à elle collimatée sur le détecteur d'une caméra infrarouge, au moyen d'un objectif de microscope de grandissement 100, tel que l'illustre la représentation schématique de la figure IV.23. Une observation est réalisée d'une part sans filtre positionné devant l'objectif, d'autre part avec un filtre passe bande à  $950 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  placé devant l'objectif.

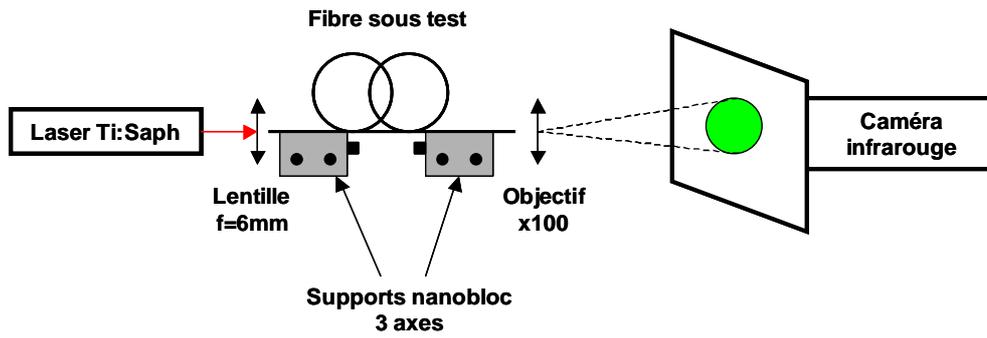


Figure IV.23 : Représentation schématique du montage d'imagerie en champ proche

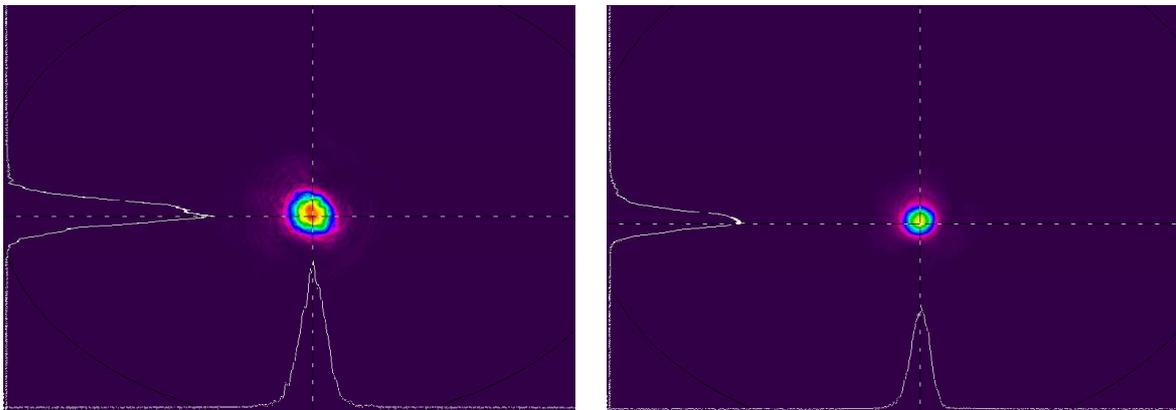


Figure IV. 24 : Observation expérimentale de la figure d'intensité du champ proche en sortie de fibre (a) sans filtre positionné en sortie de fibre, (b) avec un filtre passe bande à  $950 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$

La figure IV.24 permet alors d'observer que dans les deux cas le mode sur lequel se propage le signal optique est ici le mode  $LP_{01}$  et que la distribution d'énergie du mode est bien gaussienne selon les deux directions perpendiculaires au plan de la fibre.

### III.3. Emissions en cascade sous excitation large bande

La fibre silice-zircone dopée erbium-ytterbium est ici excitée avec un supercontinuum issu du pompage d'une fibre microstructurée air/silice avec un laser Nd :YAG. Le faisceau est monomode ( $LP_{11}$  dans le visible) et l'impulsion est subnanoseconde. L'injection de ce faisceau dans le cœur de la fibre FSZEY se fait en mode « couplage ». L'analyse de son spectre de transmission avec un analyseur de spectre (OSA) (cf. figure III.24) a révélé certes les bandes d'absorption relatives aux ions erbium, aux ions ytterbium, ainsi qu'aux groupes hydroxyl mais a aussi permis de faire apparaître un phénomène original : deux pics d'émission centrés autour de 580 nm et 640 nm.

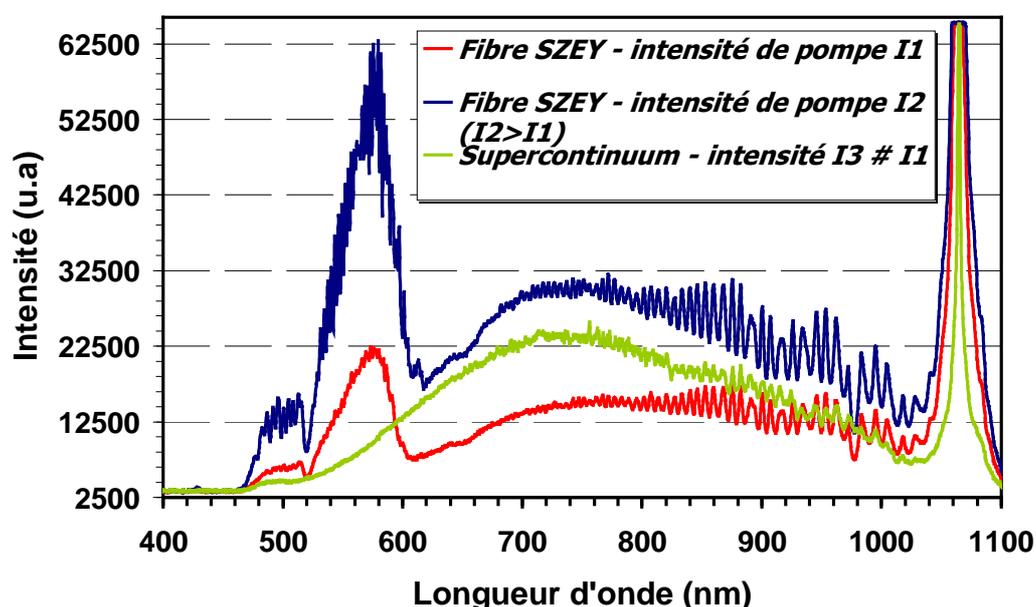


Figure IV.25 : Spectres d'émission de la fibre FSZEY pompée avec un supercontinuum obtenus à l'aide d'un analyseur de spectre UV-VIS sur le domaine [200 nm – 1100 nm]

Un analyseur de spectre UV-VIS a donc été utilisé pour étudier plus précisément les phénomènes qui semblent se produire dans ce domaine spectral. Le spectre d'émission correspondant à cette expérimentation est représenté en figure IV.25 et confirme l'observation faite en premier lieu avec l'OSA : une cascade d'émissions prend place dans la fibre ainsi excitée. Ce phénomène s'explique par la faible énergie de phonons du cœur de la fibre d'une part, ainsi que par l'inversion de population des niveaux énergétiques des ions erbium sous une excitation supercontinuum d'autre part.

Avant tout, notons que l'intense pic d'émission centré sur 1064 nm est un résidu du laser de pompe (Nd-YAG à 1064 nm) de la fibre microstructurée air-silice à l'origine de la

génération du supercontinuum ; un artéfact de mesure est aussi relevé sur le spectre correspondant à une intensité I2 à 614 nm.

Le large et intense pic d'émission centré sur 579 nm est expliqué par l'intervention de deux transitions radiatives :  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  et  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ . Le mécanisme suggéré pour expliquer ces transitions est un phénomène d'upconversion dans les ions erbium, stimulé par les ions ytterbium tel qu'il l'a été décrit dans différentes études réalisées sur des poudres de xérogels de silice-zircone dopés erbium-ytterbium [ROS.2003] [PAT.2002] [PAT.2003].

Les étapes successives de ce mécanisme se résument de la façon suivante :

- (1) Absorption de photons à 980 nm et à 800 nm permettant respectivement les transitions  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  et  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , dans les ions  $Er^{3+}$  et  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  dans les ions  $Yb^{3+}$  ;
- (2) Population du niveau  ${}^4F_{7/2}$  des ions  $Er^{3+}$  selon 3 manières différentes, tel qu'il l'est décrit sur le schéma de la figure IV.25(a) :
  - (a) un transfert d'énergie (ET) provenant de la désexcitation de l'état excité coopératif de deux ions  $Yb^{3+}$  ;
  - (b) un mécanisme d'absorption à deux photons du niveau  ${}^4I_{11/2}$  dans les ions  $Er^{3+}$  ;
  - (c) un transfert d'énergie (ET) provenant de la désexcitation d'un ion  $Er^{3+}$  voisin.
- (3) Une fois que le niveau  ${}^4F_{7/2}$  est peuplé, un mécanisme de relaxation multiphonons permet de peupler le niveau  ${}^4S_{3/2}$  ; il s'ensuit plusieurs phénomènes qui prennent place simultanément :
  - (a) une partie des électrons du niveau  ${}^4S_{3/2}$  se désexcitent radiativement jusqu'au niveau  ${}^4I_{15/2}$  ;
  - (b) une autre partie des électrons du niveau  ${}^4S_{3/2}$  sont excités de façon à venir peupler le niveau  ${}^4G_{7/2}$ , grâce à la contribution d'un transfert d'énergie provenant de la désexcitation de l'état excité coopératif de deux ions  $Yb^{3+}$  ;
  - (c) un phénomène de relaxation croisée (CR) dans les ions  $Er^{3+}$  qui tend à peupler le niveau  ${}^4I_{13/2}$  et qui est suivi par la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$  engendrée par le transfert d'énergie provenant de la désexcitation de l'état excité coopératif de deux ions  $Yb^{3+}$ , tel qu'il l'est décrit sur le schéma de la figure IV.25(b).
- (4) Les électrons du niveau  ${}^4G_{7/2}$  ainsi peuplé se désexcitent ensuite non-radiativement vers le niveau  ${}^2H_{9/2}$ , puis radiativement vers le niveau  ${}^4I_{13/2}$ .

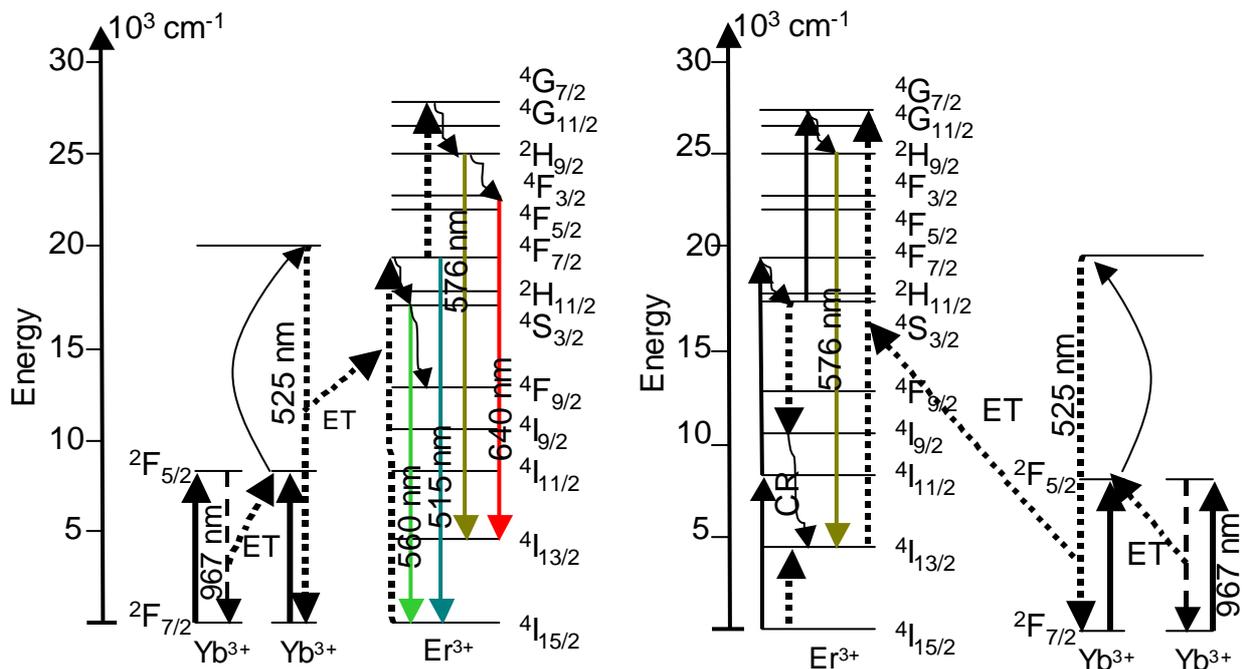


Figure IV.25 : Représentation schématique des diagrammes énergétiques des ions erbium et ytterbium accompagnée de la description des différents mécanismes à l'origine de la luminescence

Par ailleurs, un petit pic d'émission peut être relevé à 515 nm et corrélé à la transition  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  qui semble être radiative dans ce et qui a déjà été observé lors d'études portant sur la luminescence de verres massifs de type « soda-lime »\* [SHA.2007]. L'épaule qui est observé autour de 640 nm s'explique par la transition radiative  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , où le niveau  ${}^4F_{3/2}$  a été peuplé par une relaxation multiphonons à partir du niveau  ${}^4G_{7/2}$ .

D'un autre côté, une bande d'absorption centrée sur 524 nm est remarquable sur les spectres de la figure IV.24 et est en accord avec le spectre de transmission représenté sur la figure III.24. Cette absorption correspond à celle du niveau  ${}^2H_{11/2}$  des ions  $Er^{3+}$  qui a été directement peuplé par downconversion à partir de l'énergie du supercontinuum. Ce niveau énergétique se désexcite alors non-radiativement jusqu'au niveau  ${}^4S_{3/2}$  et ensuite radiativement jusqu'au niveau  ${}^4I_{15/2}$ . de cette manière cela contribue au large pic d'émission centré sur 579 nm.

\* Un verre de type « soda-lime » est préparé à partir de la fusion de carbonate de sodium (Soda), de carbonate de calcium (limestone), de dolomite, de silice d'oxyde d'aluminium en tant que matière première, associées à de faibles quantités d'agents affinant tels que le sulfate de sodium ou le chlorure de sodium, dans un four verrier à 1675°C [JON.1989]

Au regard de ces résultats il est possible de mettre en avant des propriétés de luminescence originales de la fibre FSZEY pompée par une source supercontinuum. Des mécanismes coopératifs entre downconversion, upconversion et transferts d'énergie prennent place dans le milieu actif de la fibre et conduisent à une cascade d'émissions exotique à 515 nm et 640 nm, ainsi qu'à une large bande d'émission entre 530 nm et 590 nm qui est due à la contribution de diverses transitions radiatives des ions erbium dans la fibre nanostructurée FSZEY.

#### **IV. Etude des phénomènes de luminescence des fibres nanocomposites dans le système « silice-zircone » sous l'effet d'un pompage dans l'ultraviolet**

Les fibres nanocomposites silice-zircone non dopées d'une part, puis dopées avec de l'erbium d'autre part sont ici pompées en continu dans l'ultraviolet, afin d'étudier en premier lieu la réponse optique des nanocristaux de zircone et dans un deuxième temps l'interaction entre les nanocristaux et les ions terres rares.

##### **IV.1. Luminescence des fibres silice-zircone (FSZ2) sous un pompage UV**

###### ***IV.1.1. Principe de la mesure et montage expérimental***

Dans cette expérience, un laser argon doublé émettant un faisceau à 244 nm est utilisé. Le faisceau laser est injecté dans le cœur d'une fibre silice-zircone (FSZ2) à l'aide d'un objectif UV (x40), pompant ainsi la fibre de façon longitudinale. L'expérience a été réalisée suivant le montage décrit sur la figure IV.26 et le signal est acquis de façon co-propagative. Par ailleurs, l'acquisition des spectres d'émission des fibres est réalisée avec un spectromètre UV-VIS sur le domaine spectral [200 nm – 1000 nm].

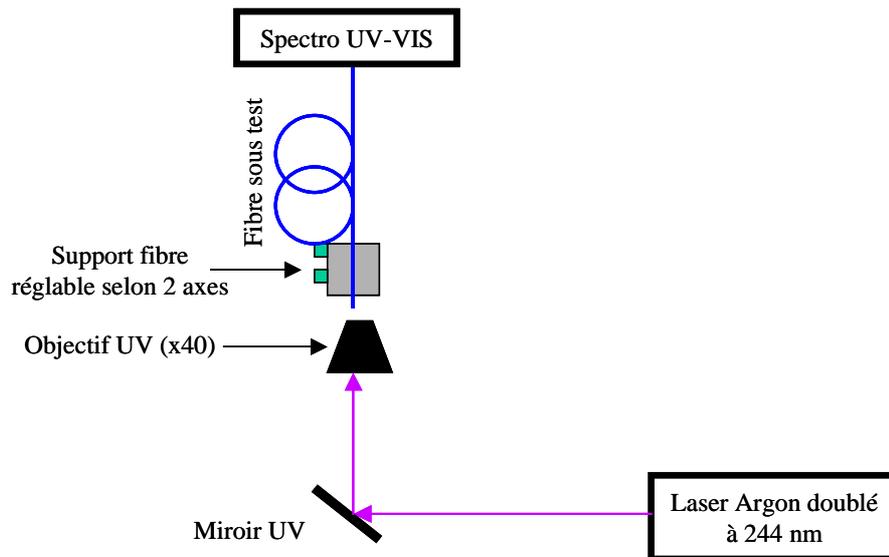


Figure IV.26 : Montage expérimental décrivant le pompage UV des fibres FSZ2 et FSZE

#### IV.1.2. Analyse des résultats

La figure IV.27 donne les spectres d'émission de la fibre FSZ2 pour différentes puissances de pompe. Ils montrent l'évolution d'une large bande d'émission, sur le domaine [350 nm – 800 nm], fortement dissymétrique et d'autant plus intense que la puissance de pompe est élevée. Son maximum est localisé sur 470 nm quel que soit la puissance de pompe et des décrochements à 378 nm, 396 nm, 504 nm, 523 nm, 566 nm, 590 nm et 650 nm peuvent être constatés sur chaque spectre obtenu, ces longueurs d'ondes demeurant elles aussi constantes lorsque la puissance de pompe augmente.

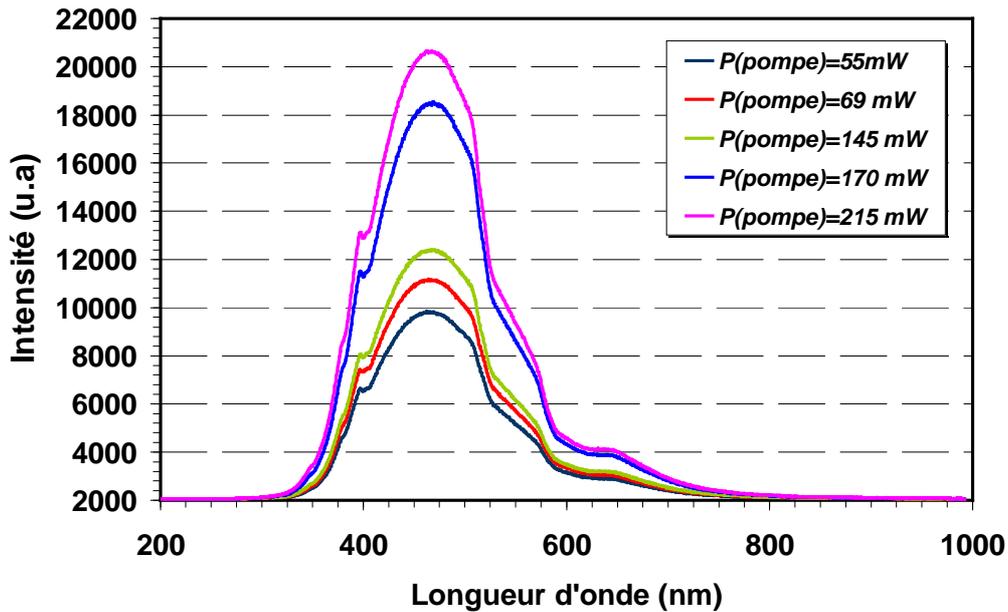


Figure IV.27 : Spectres d'émission de la FSZ pompée à 244 nm pour des puissances de pompe croissantes

Afin de comprendre l'origine et les mécanismes des phénomènes qui se produisent au sein de la fibre FSZ2 ainsi pompée, il est possible de s'appuyer sur des études antérieures portant d'une part sur les propriétés de photoluminescence de poudre nanocristallines de  $ZrO_2$  synthétisées par voie sol-gel et d'autre part sur les propriétés de photoluminescence de la silice sous irradiation UV.

Les travaux effectués par Cuikun Lin *et al* [CUI.2007], sur les propriétés de photoluminescence de poudres nanocristallines de  $ZrO_2$  tétragonale synthétisées par la voie sol-gel mettent en évidence une large bande d'émission dissymétrique s'étalant de 350 nm jusqu'à 600 nm, dont le maximum est localisé sur 425 nm pour une plage spectrale d'excitation assez large comprise entre 200 nm et 400 nm (cf. figure IV.28).

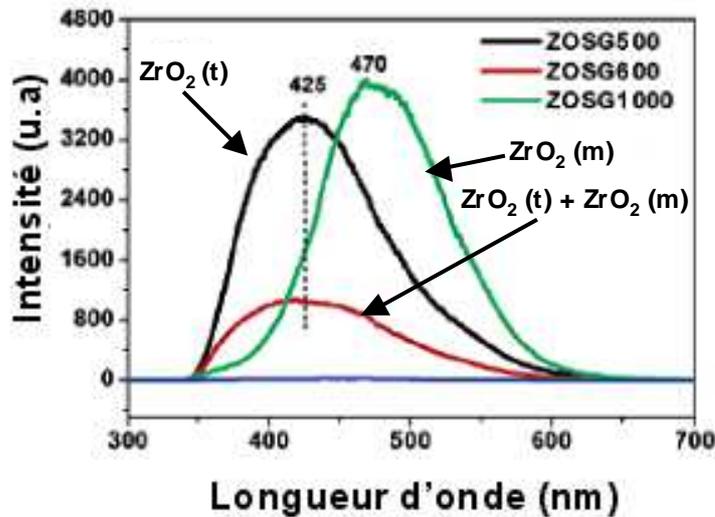


Figure IV.28 : Spectres d'émission de poudres nanocristallines de zircon excité à 320 nm de variété (a) tétraгонаle pour le spectre intitulé ZOSG500, (b) monoclinique pour le spectre intitulé ZOSG1000, (c) tétraгонаle et monoclinique pour le spectre intitulé ZOSG600

Cette étude a permis de suivre l'évolution de la bande d'émission en fonction du traitement thermique des poudres de ZrO<sub>2</sub> et en corollaire, en fonction de la phase cristallographique en présence. De cette manière, cette équipe a démontré que la relaxation progressive de la zirconie initialement en phase tétraгонаle vers la phase monoclinique, s'accompagne d'un « dédoublement » de ce pic apparaissant à travers un pic secondaire centré sur 475 nm lorsque les deux phases (tétraгонаle + monoclinique) sont en présence et d'une diminution en intensité de cette large bande d'émission. Pour des températures de traitements thermiques plus élevées, telle que seule la phase monoclinique existe, les spectres d'émission associés présentent une bande d'émission « bleu-vert » centrée sur 475 nm, plus symétrique, plus intense et moins large que celle relative aux nanocristaux de zirconie tétraгонаle dont le maximum est localisé sur 425 nm.

Les études de E. De la Rosa *et al* [ROS.2005] sur le comportement radiatif de poudre de zirconie nanocristalline (tétraгонаle + monoclinique) sous une irradiation UV à 320 nm montrent elles aussi, une large bande d'émission dont le maximum est centré sur 480 nm et dont l'allure est très similaire à celle des spectres présentés en figure IV.27.

D'autres part, des travaux de recherche ont démontré que la silice présente elle aussi des propriétés de photoluminescence sous une excitation dans l'ultraviolet [SIL.1978]

[NEU.1991] [SKU.1992], notamment aux alentours de 650 nm, 290 nm et 390 nm [GRI.1991].

Il semble alors à la vue de ces résultats que la bande d'émission [350 nm- 800 nm] de la fibre FSZ2 pompée à 244 nm soit le résultat de la contribution de plusieurs phénomènes respectivement liées aux nanocristaux de zirconne d'une part et à la silice constitutive de la matrice du cœur d'autre part :

- la bande d'émission de la fibre FSZ2 présente un maximum localisé sur 470 nm, ce qui est proche de la bande d'émission centrée sur 475 nm décrite Cuikun Lin *et al* et attribuée à la luminescence de nanocristaux de zirconne monoclinique ;
- la bande d'émission de la fibre FSZ2 présente de plus une allure fortement dissymétrique très semblable à celle décrite par ces mêmes auteurs et dont le maximum est localisé à 425 nm dans le cas de la luminescence des poudres nanocristallines de zirconne tétragonale ;
- la contribution de la silice dans cette large bande d'émission [320 nm – 800 nm], se traduit par un épaulement à 396 nm, qui est observé sur les spectres d'émission représentés en figure IV.27.
- Par ailleurs, il est aussi possible d'attribuer le décrochement observée à 650 nm sur les spectres de la figure IV.27 à la luminescence de la silice [GRI.1991].

On peut alors émettre les hypothèses suivantes :

- la contribution de la bande d'émission relative aux nanocristaux de zirconne tétragonale, du fait de sa bande d'émission plus large que celle relative aux nanocristaux de zirconne monoclinique, engendre le caractère dissymétrique de la bande d'émission observée dans le cas de la fibre FSZ2 pompée à 244 nm (cf. figure IV.27) et l'élargissement de celle-ci vers le domaine du proche infrarouge.
- l'intensité de la bande d'émission relative aux nanocristaux de zirconne tétragonale étant moindre que celle relative aux nanocristaux de zirconne monoclinique, peut expliquer le fait qu'aucun pic localisé à 425 nm ne ressorte de la large bande d'émission [320 nm – 800 nm] et que celle-ci présente un maximum d'intensité localisé sur 460 nm ;
- la bande d'émission relative à la luminescence de la silice à 396 nm se traduit par un décrochement sur les spectres de la figure IV.27, suggérant ainsi que la luminescence

engendrée par les nanocristaux de zircon est prédominante sur celle occasionnée par la silice constituant le cœur de la fibre.

Rappelons de plus ici que l'analyse par diffraction des rayons X effectuée sur la fibre broyée (cf. Chap III) a démontré la présence de nanocristaux de zircon monoclinique et tétragonale au sein du cœur de celle-ci et qu'il apparaît légitime de constater la réponse relative à chacune de ces phases.

#### **IV.1.3. Origine de la luminescence**

En ce qui concerne les phénomènes de luminescence liés aux nanocristaux de zircon, l'explication ne se trouve pas dans le seul fait, que les nanocristaux de zircon soient sous la forme tétragonale ou monoclinique mais dans un fait sous-jacent qui peut effectivement être liée à la variété cristallographique de la zircon.

C'est ainsi que Cuikun Lin *et al* [CUI.2007] ont démontré, grâce à des mesures de dynamique de luminescence, que la bande d'émission dont le maximum est localisé sur 425 nm et la bande d'émission dont le maximum est localisé sur 475 nm n'ont pas la même origine. En effet, la première présente une durée de vie de luminescence de l'ordre de la nanoseconde, alors que la seconde présente une durée de vie de luminescence de l'ordre de la microseconde.

Ces auteurs ont démontré le rôle important que jouaient les inclusions de carbone dans le mécanisme à l'origine la large bande d'émission dont le maximum est localisé sur 415 nm. Par analogie avec une étude concernant la luminescence de TiO<sub>2</sub> [YOL.1990] [HAY.2003], il semble que ces inclusions de carbone présentes dans le réseau cristallin engendrent des variations de la bande interdite du matériau semi-conducteur, en créant des niveaux énergétiques au sein de cette bande interdite. Ces derniers peuvent alors être peuplés par des électrons provenant de la bande de valence sous une excitation à une longueur d'onde suffisamment énergétique.

Concernant, le pic d'émission dont le maximum est localisé sur 475 nm, Cuikun Lin *et al* [CUI.2007] l'attribuent à la présence de lacunes d'oxygène dans le réseau, dans leur cas de zircon monoclinique ; hypothèse qu'ils ont démontré de plusieurs manières et qui est aussi en accord avec les études menées par Lee-Jene Lai *et al* [LAI.2005]. En effet, l'augmentation de la température de traitement thermique permet d'une part la calcination des composés organiques résiduels et d'autre part la relaxation tétragonale-monoclinique de la zircon qui

induit la création de nombreuses lacunes d'oxygène. Nous qualifierons parfois dans la suite de cette étude par « centres luminescents » les lacunes d'oxygène et les inclusions carbonées.

Par ailleurs, la luminescence de la silice qui contribue au phénomène d'émission observé dans le cas de la fibre FSZ2 pompée à 244 nm, trouve son origine dans deux types de défauts : les centres de type NBOHC (Non-Binding Oxygen Hole Center) et les centres de types Si-ODC (Silicium-Oxygen Deficient Center).

En effet, les centres NBOHC se traduisent par un électron non apparié sur un atome d'oxygène ne possédant qu'une seule liaison avec un atome de silicium, l'électron non apparié se trouvant alors sur une orbitale de type 2p [GRI.1991 [SKU.1998]. Ces centres présentent une bande de luminescence autour de 650 nm et sont représentés tel que :  $\equiv\text{Si-O}\bullet$ .

Les centres Si-ODC quant à eux, sont des lacunes d'oxygène porté par un atome de silicium. On distingue deux types de Si-ODC :

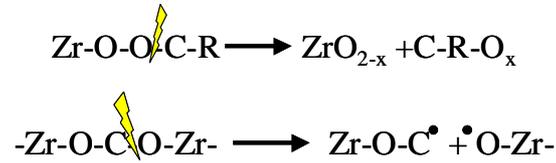
- les Si-ODC(I), qui se traduisent par une liaison covalente entre deux atomes de silicium, chacun lié à trois atomes d'oxygène et notés :  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ . Ces défauts présentent une bande d'absorption vers 163 nm et ne sont par conséquent pas mis en cause dans le phénomène de luminescence observé dans le cas de la fibre FSZ2 pompée à 244 nm.
- les Si-ODC(II) par contre, présentent une bande d'absorption vers 248 nm et deux bandes de luminescence localisées vers 290 nm et 390 nm. Ces centres, constitués d'un atome de silicium lié à seulement deux atomes d'oxygène et noté :  $=\text{Si}\bullet\bullet$ , jouent quant à eux un rôle dans la luminescence de la fibre FSZ2 pompée à 244 nm.

#### **IV.1.4. Création des centres luminescents**

Au cours du traitement thermique, la plupart des espèces organiques s'échappent du système, en se décomposant en eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Cependant, une faible quantité d'entre elles peuvent se décomposer et former des inclusions carbonées qui viennent en substitution des atomes de zirconium du réseau (cf figure IV.29), tenant alors le rôle d'espèces luminescentes.

Ces espèces organiques sont rattachées au réseau de la zircone via différents types de liaisons, telles que :  $\text{Zr-O-C-C-R}$ ,  $\text{Zr-O-C-O-Zr}$ , ... La manière dont vont se casser les liaisons dépend fortement de l'énergie de ces dernières ; dans notre cas les énergies de trois types de liaisons interviennent:  $E(\text{Zr-O}) \sim 823\text{kJ/mol}$ ,  $E(\text{C-O}) \sim 358\text{ kJ/mol}$ ,  $E(\text{C-C}) \sim 368\text{ kJ/mol}$ . Ainsi, dans le mécanisme proposé par Cuikun Lin *et al*, en accord avec d'autres

études thermodynamiques sur ce type de liaisons [], le clivage initial semble intervenir sur les liaisons C-O, qui sont ici les moins énergétiques. Par voie de conséquence, cela modifie l'environnement chimique intermoléculaire et entraîne un départ d'oxygène du réseau, selon les équations chimiques :



où x est la quantité de lacunes d'oxygène créées dans l'étape de traitement thermique.

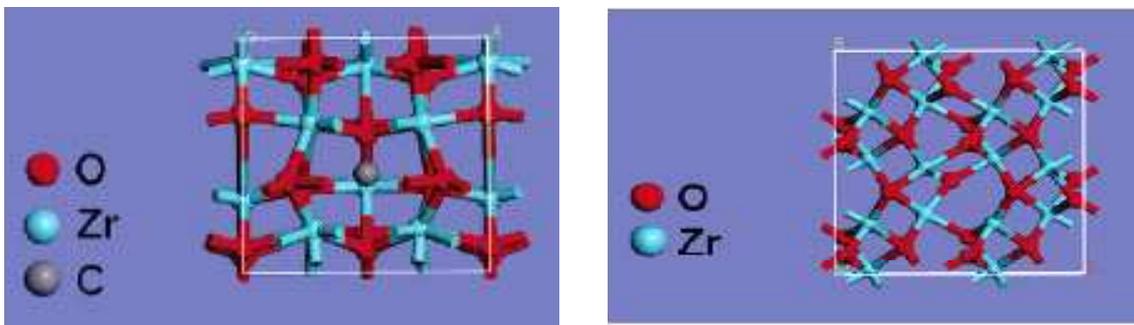


Figure IV.29 : Représentation schématique du réseau cristallin de ZrO<sub>2</sub> présentant (a) un atome de carbone interstitiel, (b) une lacune d'oxygène

Des mécanismes similaires peuvent par ailleurs expliquer la formation des centres luminescents NBOHC et Si-ODC, au sein de la silice constituant la matrice amorphe du cœur de la fibre [GRI.1991] [MUN.1991] [MUN.1990].

#### IV.1.5. Mécanismes de luminescence

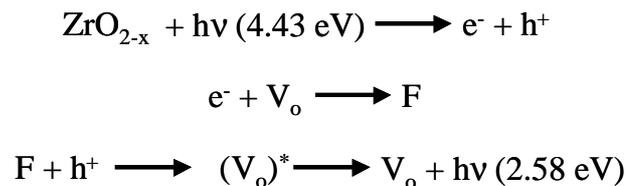
Les liaisons ainsi fragmentées présentent un électron localisé sur l'orbital 2p du carbone non-pontant et un électron sur l'orbital 2p de l'oxygène non-pontant. Sous l'effet de l'excitation incidente à 244 nm, il se produit un fort couplage électron-photon qui conduit à la photoluminescence de l'échantillon lors de la désexcitation de ces électrons.

Ainsi, la bande d'émission associée aux défauts d'oxygène dans les nanocristaux de zirconium peut s'expliquer de la façon suivante :

- sous l'effet de l'excitation incidente, il se produit une délocalisation de l'électron présent sur l'orbital 2p des oxygènes non-pontants sur un niveau énergétique

- supérieur : soit sur la bande de conduction de la zircone, soit sur un niveau énergétique inclus dans sa bande interdite ;
- création d'une paire électron-trou ( $e^-h^+$ ) ;
  - l'électron délocalisé (soit sur la bande de conduction, soit sur un niveau énergétique inclus dans la bande de conduction) se désexcite de façon non radiative jusqu'à un niveau d'énergie moindre où il est alors « capturé » très rapidement par une lacune d'oxygène ( $V_o$ ) ;
  - il s'ensuit la création d'un centre luminescent (F) ;
  - recombinaison du trou ( $h^+$ ) avec le centre F, créant ainsi un état excité du centre émetteur ( $(V_o)^*$ ),
  - désexcitation de  $(V_o)^*$  vers le niveau énergétique fondamental en émettant un quantum d'énergie sous la forme d'un photon.

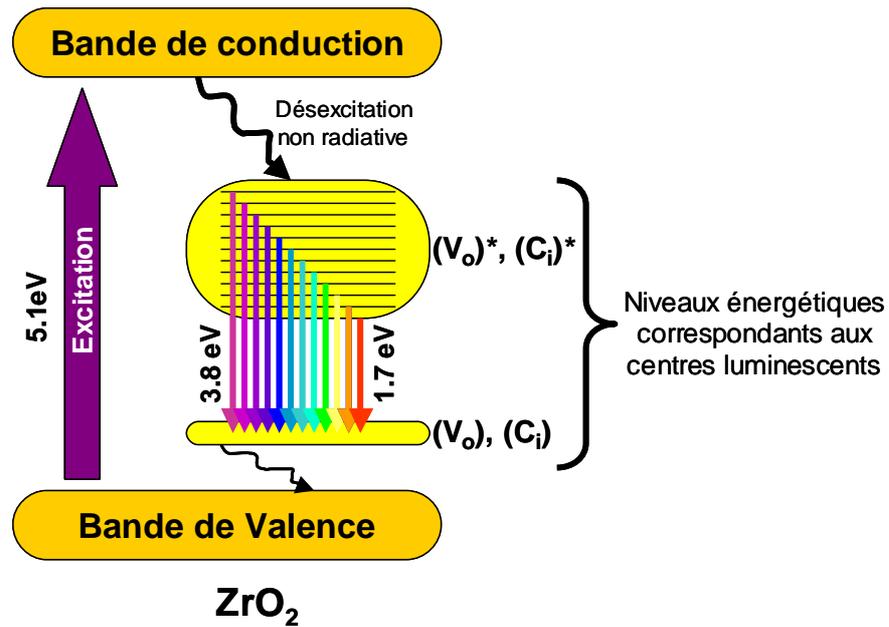
Ce mécanisme peut alors se résumer par les équations suivantes :



Par ailleurs, le fait que la bande d'émission soit large indique l'existence d'une zone énergétique est assez large au sein de la bande interdite de la zircone, correspondant aux états  $(V_o)^*$  à partir desquels les électrons se désexcitent.

Un processus analogue permet d'expliquer la contribution des inclusions de carbone ( $C_i$ ) sur la luminescence des nanocristaux de zircone, ainsi que la luminescence des centres NBOHC et Si-ODC.

Le processus d'émission relatif à la réponse des nanocristaux de zircone présents au sein du cœur de la fibre, sous une excitation incidente à 244 nm (5.1 eV), est schématisé par le diagramme énergétique de bande de ces derniers modifié par la présence de niveaux énergétiques associés aux centres luminescents (défauts d'oxygène + inclusions de carbone) (cf. figure IV.30).



*.Figure IV.30 : Représentation schématique du diagramme de bande de  $ZrO_2$  accompagnée d'une description des mécanismes à l'origine de la large bande d'émission [320 nm – 750 nm] sous une excitation UV à 244 nm*

Enfin, nous avons démontré ici que sous l'effet d'un pompage à 244 nm, les défauts associés aux nanocristaux de zircone présents dans le cœur de la fibre d'une part et les défauts associés à la silice constituant la matrice amorphe du cœur de la fibre d'autre part, engendrent une émission large bande de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge [320 nm – 800 nm], grâce à la contribution de plusieurs mécanismes. Par ailleurs, en plus du potentiel de ce phénomène d'émission pour le développement de sources travaillant sur un tel domaine spectral, il peut aussi être envisagé d'utiliser cette propriété des nanocristaux de zircone pour sensibiliser et stimuler les niveaux fortement énergétiques de certains ions terre rares, tels que l'erbium, afin de permettre des émissions à des courtes longueurs d'ondes.

## IV.2. Fibre silice-zircone dopée erbium

### IV.2.1. Résultat expérimental

La fibre FSZE est pompée longitudinalement à 244 nm selon la figure IV.26 et son spectre de d'émission est collecté à l'aide du même analyseur de spectres UV-Vis que dans le cas de la fibre FSZ2. La figure IV.31 représente les spectres d'émission de la fibre FSZE pour différentes puissances de pompe.

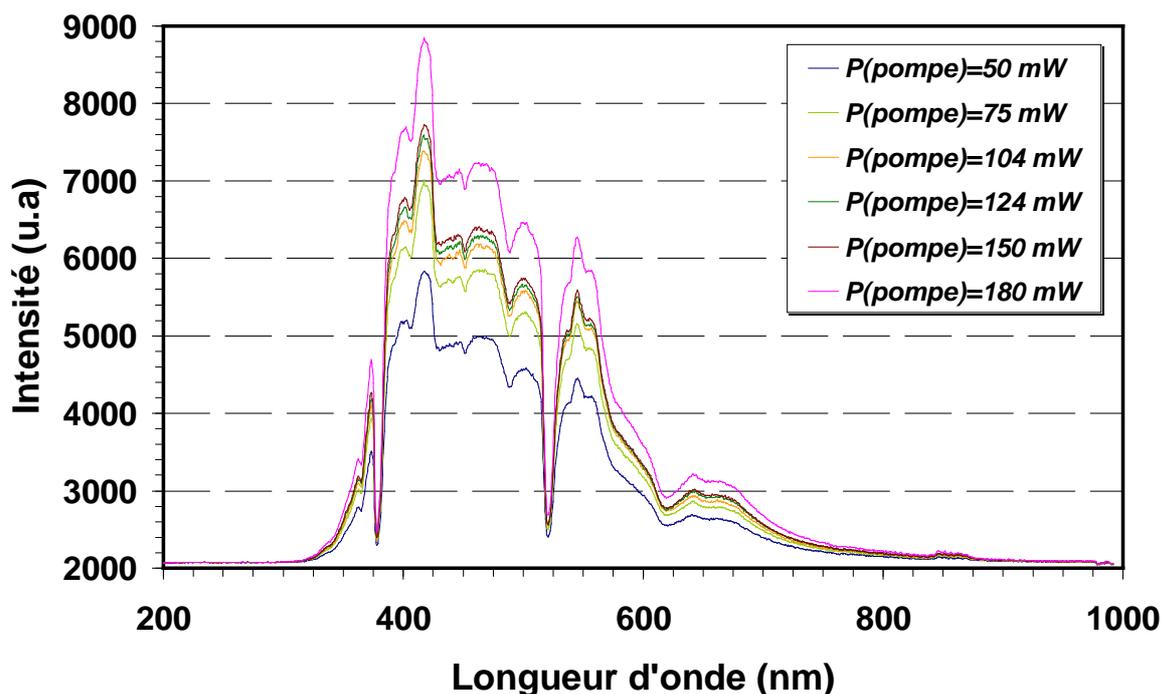


Figure IV.31 : Spectres d'émission de la fibre FSZE pompée à 244 nm pour des puissances de pompe croissantes

### IV.2.2. Analyse des résultats et interprétation

Les spectres d'émission donnés en figure IV.31 permettent d'ores et déjà de reconnaître la large bande de luminescence relative à l'émission conjointe des inclusions de carbone et des lacunes d'oxygène engendrées par les nanocristaux de zircone d'une part, ainsi que la contribution des défauts d'oxygène liés à la silice constituant la matrice amorphe du cœur de la fibre d'autre part. Cependant cette large bande d'émission présente de nombreuses différences par rapport aux spectres d'émission de la fibre FSZ2 pompée à 244 nm.

En effet, la large bande de luminescence se superpose avec plusieurs bandes d'absorption et d'émission de l'erbium. Par voie de conséquence, les ions erbium présents

dans le cœur nanocomposite de la fibre apportent leur signature, comme il est possible de l'observer sur les spectres donnés en figure IV.31.

Ainsi, on peut identifier les niveaux énergétiques mis en jeu pour chacune de ces bandes d'absorption et d'émission relatives aux ions erbium, en notant d'abord qu'elles ont lieu sur l'intense fond continu large bande associé de façon prédominante aux nanocristaux de zircon :

**\*Bandes d'absorption :**

- à 375 nm, légère bande d'absorption associée aux niveaux  $^4G_{9/2} + ^2K_{15/2}$  ;
- à 378 nm, très forte absorption associée au niveau  $^4G_{11/2}$  ;
- à 407 nm, absorption du niveau  $^2H_{9/2}$  ;
- à 452 nm, nette absorption des niveaux  $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$  ;
- à 490 nm, forte absorption du niveau  $^4F_{7/2}$  ;
- à 520 nm, très forte absorption du niveau  $^2H_{11/2}$  ;
- à 656 nm, une légère absorption associée au niveau  $^4F_{9/2}$  peut être distinguer sur la crête de la bande d'émission ;
- à 982 nm, observation d'une légère bande d'absorption associée au niveau  $^4I_{11/2}$

**\*Bandes d'émission :**

- à 365 nm, léger pic d'émission qui ressort de la pente montante de la bande d'émission associée à la transition :  $^2G_{9/2} + ^2K_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ;
- à 420 nm, observation de l'émission maximale associée à la transition :  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ;
- à 465 nm, bande d'émission assez large associée à la transition :  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ;
- à 502 nm, bande d'émission nettement marquée associée à la transition :  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ;
- à 539 nm, léger épaulement associé à la transition :  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ;
- à 546 nm, large et intense bande d'émission associée à la transition :  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ;
- vers 600 nm, large épaulement associé à la transition :  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  ;
- à 644 nm, émission associée à la transition :  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  ;
- à 670 nm, émission associée à la transition :  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  .

Notons par ailleurs, qu'il est possible de discerner un pic localisé à 392 nm mais qui est intégré dans la large bande d'émission observée, ainsi qu'une bande d'émission centrée

sur 650 nm lié aux défauts d'oxygène et qui fait front commun avec les deux transitions radiatives :  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  et  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , de l'erbium.

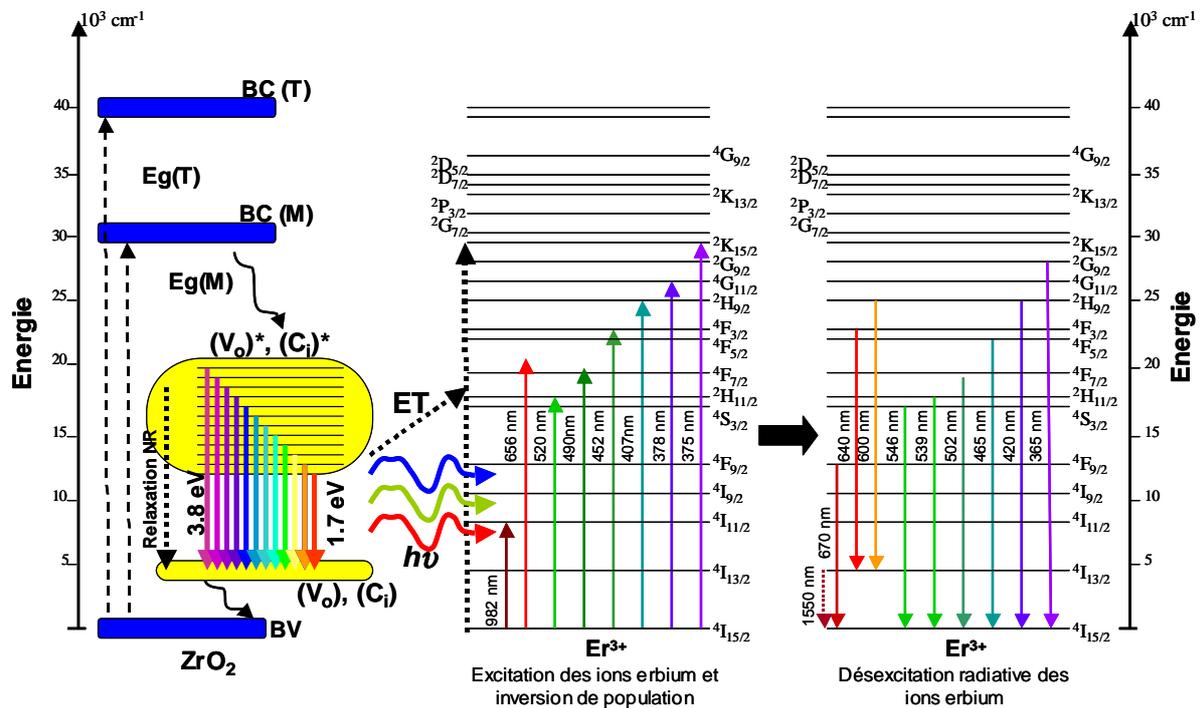


Figure IV.32 : Représentation schématique des mécanismes à l'origine de la large bande d'émission [320 nm – 750 nm] et de des émissions en cascade des niveaux fortement énergétiques de l'erbium sous une excitation UV à 244 nm

Au regard de ces observations, il est légitime de suggérer la possibilité qu'il se produise un transfert d'énergie des nanocristaux de zirconium vers les ions erbium. Ainsi, une fois que l'énergie de pompe a été absorbée par les nanocristaux de zirconium, plusieurs cas de figures peuvent être envisagés :

- une partie des électrons excités se désexcitent radiativement, en produisant cette large bande d'émission [320 nm – 800 nm] dont le maximum est localisé sur 470 nm et qui a été décrit au chapitre IV.4.1.2;
- une partie des électrons excités se désexcitent non-radiativement, en transférant leur énergie aux ions erbium
- une partie des photons émis par la désexcitation des électrons, sont absorbés par les ions erbium, d'où les diverses bandes d'émission observées.

La représentation schématique donnée en figure IV.32 permet alors de résumer ces 3 cas de figures.

Il s'ensuit la population de nombreux niveaux énergétiques des ions erbium, qui en se désexcitant engendrent des émissions en cascade de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge sur un fond continu large bande UV-VIS [320 nm – 800 nm] provenant de l'émission des nanocristaux de zircon.

### **IV.3. Conclusion**

Cette étude expérimentale a mis en évidence l'influence des nanocristaux de zircon dans des phénomènes d'émission non-conventionnels, au sein des fibres optiques nanostructurées dans le système de base silice-zircon.

Il a d'abord été démontré dans le cas de la fibre FSZY, que les nanocristaux de zircon dispersés au sein du cœur des fibres stimulent et privilégient une émission des ions ytterbium à 980 nm, en particulier sous un pompage à 920 nm.

Il a ensuite été mis en évidence dans le cas de la fibre FSZE, une forte bande d'émission dans le domaine visible [517 nm – 570 nm], qui met en exergue de par sa structure la caractéristique cristalline de l'environnement des ions erbium à l'origine de cette émission.

Un phénomène original d'émission en cascade a de plus été observé et expliqué dans le cas de la fibre FSZEY excitée avec une source large bande supercontinuum.

Une émission continue large bande allant de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge [320 nm – 800 nm] a de plus été démontrée dans le cas de la fibre FSZ2 pompée à 244 nm. Le rôle actif des défauts liés aux nanocristaux de zircon a été souligné dans les mécanismes à l'origine de ce phénomène.

Finalement, il a été démontré dans le cas de la fibre FSZE pompée à 244 nm, qu'il se produisait une émission en cascade des niveaux fortement énergétiques des ions erbium de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge, sur un fond continu large bande [320 nm – 800 nm]. Les nanocristaux de zircon apparaissent alors comme des sensibilisateurs essentiels à un tel phénomène.

# **Conclusion et perspectives**



## Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis l'élaboration de fibres optiques présentant un cœur solide nanocomposite constitué de nanocristaux de zircone dispersés au sein d'une matrice amorphe de silice, dopés avec des ions erbium et ou ytterbium. Le procédé sol-gel a été choisi comme une méthode privilégiée pour élaborer le matériau composant le cœur de la fibre. Des propriétés de luminescence originales ont par ailleurs été mises en évidence au sein de ces fibres et corrélées à la nanostructure du cœur de la fibre.

La première étape de ce projet a consisté à mettre en place un procédé pour élaborer une fibre optique qui présente un tel cœur nanocomposite.

En s'appuyant d'une part sur une étude rhéologique des sols de silice-zircone et d'autre part sur des analyses thermogravimétriques, thermodifférentielles et microstructurales des xérogels de silice-zircone, nous avons réussi à mettre au point un protocole expérimental permettant la réalisation d'une telle fibre optique.

Ainsi, nous avons déterminé la période, correspondant au régime d'écoulement newtonien des sols de silice-zircone, pendant laquelle le dépôt de sol sur la paroi interne de la préforme doit être effectué, afin d'en assurer la bonne qualité et l'homogénéité sur toute la longueur de la préforme.

Les analyses ATD/ATG ont permis d'étudier l'évolution des xérogels de silice-zircone en fonction de leur température de traitement thermique et ainsi de définir la température de recuit des dépôts réalisés sur la paroi interne de la préforme, en vue de calciner totalement les résidus organiques et d'initier la cristallisation de la zircone.

Une étude microstructurale des xérogels de silice-zircone traités thermiquement dans les mêmes conditions que les films de gel déposés sur la paroi interne de la préforme, a été menée en associant diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission. Il en résulte qu'après un tel traitement thermique, le matériau est dense et présente des nanocristaux sphériques de zircone tétragonale distribués au sein d'une matrice amorphe de silice. Ces nanocristaux présentent de plus un diamètre compris entre 3 et 4 nm.

A la suite de la mise en place du procédé d'élaboration, cinq types de fibres optiques présentant un cœur solide nanostructuré par voie sol-gel dans le système silice-zircone, ont été réalisées et caractérisées.

L'avancement de l'étude nous a permis de stabiliser progressivement le procédé, en ajustant certains paramètres de la composition chimique des gels à l'origine du cœur de la fibre.

Le diamètre des fibres ainsi élaborées ayant été fixé à 125  $\mu\text{m}$ , les observations de ces dernières par microscopie électronique à balayage nous permettent de constater que le cœur silice-zircone de ces fibres est circulaire et de diamètre 3-4  $\mu\text{m}$ . D'autre part, ce cœur est homogène à l'échelle micrométrique/submicrométrique et aucun agrégat n'est observé à un grossissement permettant d'examiner le matériau à l'échelle de la centaine de nanomètre.

Une analyse complémentaire de la fibre FSZ1 par diffraction des rayons X a mis en évidence la présence de cristallites de zircone tétragonale et monoclinique. En associant ces analyses DRX et les observations MEB, il est légitime de conclure que ces nanocristaux de zircone sont effectivement bien présents dans le cœur de la fibre et que la nanostructure du matériau constituant ce cœur a été préservée après l'étape d'étirage à haute température. De plus, un grossissement exagéré de ces cristaux semble de plus avoir été évité, étant donné la dynamique d'étirage.

Sur le point de vue optique, les fibres élaborées présentent un profil à gradient d'indice et un  $\Delta n$  compris entre 0.01 et 0.043, selon la composition chimique du cœur de la fibre considérée. Ces fibres permettent de plus le guidage de l'onde lumineuse au sein du cœur nanocomposite sur des longueurs métriques. Leurs pertes sont de l'ordre de 0.7 dB/m à 1064 nm, ce qui est une valeur acceptable, étant donné le caractère novateur de ce type de fibres et les applications que l'on vise (amplificateur optique, laser). L'analyse de la transmission de ces fibres indique que le signal est transmis sur une large bande spectrale [500 nm – 1700 nm] et que seule des bandes d'absorption relatives aux ions erbium et/ou ytterbium sont remarquables, lorsque l'on considère une fibre silice-zircone dopée avec ces éléments chimiques. Il est de plus intéressant de noter que l'absorption des groupes hydroxyl à 1388 nm a été fortement limitée, malgré le caractère hydro-alcoolique des sols à l'origine du cœur de ces fibres.

L'étude expérimentale des propriétés de luminescence des fibres nanocomposites silice-zircone précédemment citées a permis de mettre en évidence l'influence des nanocristaux de zircone dans certains phénomènes d'émission, qui prennent place au sein de la fibre sous diverses longueurs d'ondes d'excitation.

Il a ainsi été possible de démontrer en premier lieu que les nanocristaux de zircon modifient le recouvrement des sections efficaces d'absorption et d'émission des ions ytterbium dans le cas de la fibre FSZY. Ce fait semble alors stimuler une émission originale des ions ytterbium à 980 nm sous un pompage à 917 nm, de façon prédominante sur son émission traditionnelle à 1030 nm.

Dans un deuxième temps, la forte bande d'absorption [517 nm – 570 nm] engendrée par un phénomène d'upconversion qui prend place au sein de la fibre FSZE pompée à 800 nm et sa forte structuration traduit le caractère cristallin de l'environnement des ions erbium. En effet, les pics d'émission relatifs aux désexcitations radiatives des différents sous-niveaux Stark sont nettement marqués, au contraire de la réponse des ions erbium dispersés dans une matrice amorphe de silice qui présente un spectre beaucoup plus « lisse », étant donnés les phénomènes d'élargissements inhomogènes.

Un phénomène original d'émission en cascade a par ailleurs été observé dans le cas de la fibre FSZEY pompée à l'aide d'une source supercontinuum. Des mécanismes d'upconversion, de downconversion, de relaxation croisée et de transfert d'énergie entre ions voisins sont alors soulignés pour expliquer les transitions radiatives constatées.

Enfin, une émission large bande allant de l'UV jusqu'au proche IR [320 nm – 800 nm] a été mise en évidence dans le cas de la fibre FSZ2 pompée à 244 nm. Le rôle des nanocristaux et plus particulièrement de certains types de défauts intrinsèques au matériau, ainsi qu'à la phase dans laquelle il se trouve, ont été démontrés. Les divers mécanismes qui en sont à l'origine ont été explicités.

Nous terminons par le cas de la fibre FSZE pompée à 244 nm et pour laquelle il se produit un phénomène d'émission en cascade des niveaux fortement énergétiques des ions erbium de l'UV jusqu'au proche IR, sur un fond large bande [320 nm – 800 nm]. Les nanocristaux de zircon apparaissent ici comme des sensibilisateurs essentiels à un tel phénomène, via des mécanismes de transfert d'énergie des nanocristaux vers les ions erbium et de réabsorption par ces ions erbium de certains photons émis lors de la désexcitation de niveaux énergétiques correspondant à des défauts présents dans la bande interdite de la zircon.

# Perspectives

Les perspectives que l'on peut envisager au regard de ces résultats sont :

- la stimulation d'un effet laser à 980 nm dans le cas de la fibre FSZY pompée à 920 nm, afin de concevoir une source laser fibrée travaillant à cette longueur d'onde ;
- la stimulation d'un effet laser sur l'un des pics de la bande d'émission [517 nm – 570 nm], dans le cas de la fibre FSZE ;
- le développement de source bleue-UV à partir des fibres FSZ2 et FSZE pompée à 244 nm.

Ces perspectives nécessitent néanmoins une optimisation du procédé d'élaboration, afin de réaliser des fibres permettant un guidage du signal lumineux sur des longueurs plus que métriques, notamment pour favoriser une meilleure inversion de population, une meilleure absorption du signal de pompe et éventuellement des effets non linéaires.

Par ailleurs, il est d'ores et déjà possible d'envisager la conception d'une gaine optique microstructurée air/silice, afin d'optimiser certaines caractéristiques, notamment la dispersion chromatique qui est un paramètre important à maîtriser tant sur le point de vue laser, que sur le plan des effets non linéaires.

A cet effet, il sera nécessaire de mieux contrôler la valeur de  $\Delta n$ , de mieux comprendre l'influence de la nanostructure sur cette valeur et de rendre possible la mesure expérimentale de celle-ci sur une large bande spectrale, en vue de modéliser plus précisément ce type de fibres.

Enfin, il est évident qu'à partir du moment où l'on a démontré la faisabilité de fibres optiques présentant un cœur nanocomposite constitué de nanoparticules/nanocristaux dispersés au sein d'une matrice amorphe de silice, il s'ouvre un large éventail de possibilités :

- quant à la nature des ions dopants : terres rares, métaux de transitions ( $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , ...) offrant une sensibilité au champ cristallin bien plus importante que celle des ions terres rares ;
- quant à la nature des nanoparticules : ZnO, TiO<sub>2</sub>, PbSe, PbS, CdSe ;
- quant à la nature de la matrice amorphe.

Cette thèse apporte donc une première brique à ce nouvel axe de recherche que représente les fibres optiques nanocomposites et leur développement permettra probablement dans un

futur plus ou moins proche, la création de nouvelles sources laser travaillant à des longueurs d'ondes non conventionnelles.

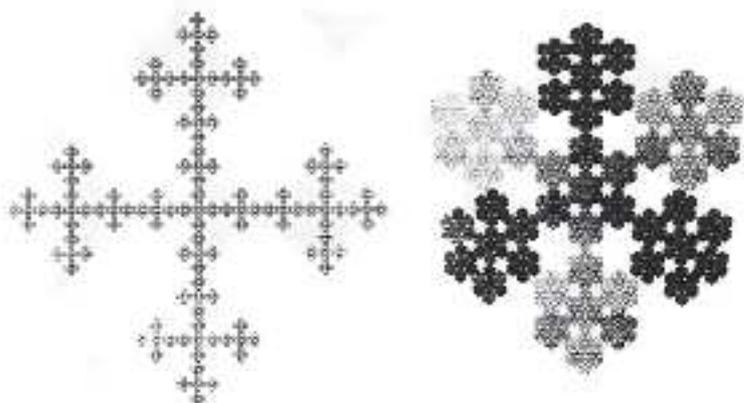
# **Annexes**



# Annexe 1

## Quelques précisions sur la notion de structure fractale

La figure A.1.1 illustre la structure d'un objet fractal. D'un point de vue qualitatif, un tel objet possède des aspérités à toutes les échelles de longueur. Qu'on le regarde à l'œil nu ou au microscope, il ne présente jamais de contours lisses. La théorie des fractales introduit un nombre, la dimension fractale, en général non entier, qui permet de quantifier l'aspect plus ou moins tortueux de l'objet. Cet objet mathématique possède une propriété remarquable : l'autosimilarité, c'est-à-dire l'invariance par dilatation d'échelle. Si l'on agrandit une portion de l'objet, la portion agrandie est identique à l'objet de départ. Une autre propriété est la suivante : si l'on compte la masse contenue dans une sphère de rayon  $R$ , centrée sur un point de l'objet, alors cette masse varie comme  $R^D$  :  $M(R) \propto R^D$ , où  $D$  est la dimension fractale en volume, qui est comprise entre 1 et 3. Cette dimension fractale renseigne ainsi sur la répartition moyenne de la masse d'un objet dans l'espace mais ne donne aucune information sur ses différentes interconnexions. Ainsi certaines fractales peuvent avoir la même dimension, tout en présentant une distribution de matière différente. Dans le cas de gels polymériques, le comportement fractal ne pourra être pris en compte que pour des dimensions grandes relativement à la taille des particules élémentaire mais petite devant le polymère lui même.



*Figure A.1.1 : Représentation schématique d'agrégat fractal régulier (a) construit en 2 dimensions, (b) construit en 3 dimensions et montré selon sa diagonale principale*

## Annexe 2

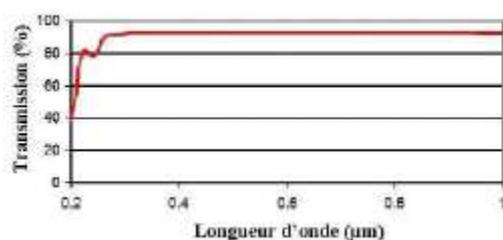
### Caractéristiques des tubes de quartz utilisés pour l'élaboration des préformes

#### Tubes de type ST10 – Saint-Gobain-Quartz

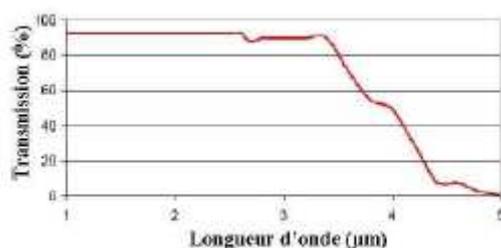
Les capillaires et les tubes fabriqués au sein de l'entreprise Saint-Gobain-Quartz ont une tolérance en terme de longueur largeur de +/- 10 %. Ces pièces sont composées de silice naturelle. Le descriptif détaillé de la composition chimique du verre obtenu est recensé dans le tableau (A2-1). La figure A2-1 montre les spectres de transmission de la silice dans une épaisseur de 3,5 mm dans le domaine spectral ultraviolet et visible (figure A2-1a) et infrarouge (figure A2-1b).

Trace elements in ppm										OH
Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Na	ppm
18	<0.1	0.6	<0.03	<0.03	0.5	0.6	0.7	0.05	0.0	30

Tableau AII-1



(a)



(b)

Figure A2-1 : spectres de transmission de la silice constituant les tubes de type ST10  
(a) sur l'intervalle [200 nm – 1000 nm] et (b) sur l'intervalle [1000 nm – 5000 nm]

## Annexe 3

### Programme Matlab utilisé pour la modélisation des fibres optiques nanocomposites silice-zircone

```
% Geometry
r=5e-9; %rayon des cristaux
R=1.5e-6; %rayon du coeur
G=62.5e-6; %rayon du cladding

%nombre de cristaux
j=1000;

%Cercle extérieur
g1=circ2(0,0,G,0);
g2=rect2(G,2*G,'base','corner','pos',[-G,-G]);
g3=geomcomp({g1,g2},'ns',{'g1','g2'],'sf','g1-g2','edge','none'); %demie-lune
g4=rect2(G,G,'base','corner','pos',[0,-G]);
g5=geomcomp({g3,g4},'ns',{'g3','g4'],'sf','g3-g4','edge','none'); %quart de structure

g6=circ2(0,0,R,0);
g7=rect2(R,2*R,'base','corner','pos',[-R,-R]);
g8=geomcomp({g6,g7},'ns',{'g6','g7'],'sf','g6-g7','edge','none'); %demie-lune
g9=rect2(R,R,'base','corner','pos',[0,-R]);
g10=geomcomp({g8,g9},'ns',{'g8','g9'],'sf','g8-g9','edge','none'); %quart de structure

%génération aléatoire des centres des cercles dans la section
for i=1:j;
    x(i)= 2*R*rand(1,1)-R;
    y(i)= 2*R*rand(1,1)-R;

    while -r<y(i)<r | -r<x(i)<r | ((x(i))^2 + (y(i))^2) > (R-r)^2 | abs(x(i))<r | abs(y(i))<r;
        x(i)= 2*R*rand(1,1)-R;
        y(i)= 2*R*rand(1,1)-R;
    end;
end;

for i=1:j;

    g(i)=circ2(x(i),y(i),r,0);
```





# **Références bibliographiques**



## Références bibliographiques

### Chapitre I

- [ABD.2004] M.Abdullah, S.Shibamoto, K.Okuyama  
*Synthesis of ZnO-SiO<sub>2</sub> nanocomposites emitting specific luminescence colors*  
Optical Materials, 26, 95 (2004)
- [ADA.1987] G.Adamovsky, N.D.Piltch  
*Fiber optic thermometer using temperature dependent absorption, broadband detection and time domain referencing*  
Applied Optics, 25, 23, 4439 (1986)
- [ALC.1986] I.P.Alcook, A.I.Ferguson, D.C.Hanna, A.C.Tropper  
*Tunable continuous-wave neodymium doped monomode fiber laser operating at 0.900-0.945 and 1.070-1.135  $\mu\text{m}$*   
Optic Letters, 11, 11, 709 (1986)
- [BAL.2003] A.Balamurugan, S.Kannan, S.Rajeswari  
*Synthesis of hydroxyapatite on silica gel surface using glycerine as a drying control chemical additive*  
Materials Letters 57, 1244-1250 (2003)
- [BHA.2009] Bahkta, Armellini, Beclin, Bouazaoui, Capoen, Chiappini, Chiasera, Turell  
*SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> glass ceramic planar waveguide activated by rare-earth ions*  
SPIE, The International Society for optical engineering, 7212, 721207 (2009)
- [BOK.1998] X.Bokhimi, A.Morales, O.Novaro, M.Portilla, T.Lopez  
*Tetragonal nanophase stabilization in non-doped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts*  
Journal of Solid State Chemistry, 135, 28 (1998)
- [BRI.1990] J.Brincker, G.W. Scherrer  
*Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*  
Academic press (1990)
- [BUT.1967] W.C.Butterman, W.R.Foster  
*Structure of gel derived and quenched glasses in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system*  
American Mineralogist, 52-884 (1967)
- [CHA.2003] S.Chakrabarti, G.das, D.Ganguli, S. Chaudhuri  
*Tailoring of room temperature excitonic luminescence in sol-gel zinc oxide silica nanocomposites films*  
Thin Solids Films, 441, 228 (2003)
- [CHE.2005] Chen, Xu, Xie, Xiao  
*Preparation and characterization of Cu-SiO<sub>2</sub> nanocomposites aerogels*  
Journal of Materials Engineering, 8, 43 (2005)

- [CIH.1993] J.Cihlar  
*Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates: effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS)*  
Colloids and Surfaces, 70, 239 (1993)
- [COS.1996] V.C. Costa, M.J.Lochhead, K.L.Bray  
*Fluorescence line narrowing study of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped sol-gel silica: effect of modifying cations on the clustering of  $\text{Eu}^{3+}$*   
Chemical Materials 8, 783-790(1996)
- [COS.2001] P.Costa  
*Nanomatériaux: propriétés et applications*  
Techniques de l'ingénieur, 3011, 12 (2001)
- [COS.2006] P.Costa  
*Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies*  
Techniques de l'ingénieur, 110, 10 (2006)
- [DEL.2000a] F.Del Monte, W.Larsen, J.D.MacKenzie  
*Chemical interactions promoting the  $\text{ZrO}_2$  tetragonal stabilization in  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  binary oxides*  
Journal of the American Ceramic Society, 83, 1506 (2000)
- [DEL.2000b] F.Del Monte, W.Larsen, J.D.MacKenzie  
*Stabilization of tetragonal  $\text{ZrO}_2$  in  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  binary oxides*  
Journal of the American Ceramic Society, 83, 628 (2000)
- [DES.1990] E.Desurvire, J.R.Simpson  
*Evaluation of  $^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{I}_{13/2}$  Stark level energies in erbium doped aluminosilicate glass fibers*  
Optics Letters, 15, 10, 547 (1990)
- [DHL.2008] Dhlamini, Erblans, Kroon, Ntwaraborwa, Ngaruiya, Botha, Swart  
*Photoluminescence properties of  $\text{SiO}_2$  surface passivated Pb nanoparticles*  
South African Journal of Science 104, 9-10, 398 (2008)
- [DUA.2003a] X.Duan, D.Yuan, Z.Sun, H.Sun, D.Xu, M.Ly  
*Sol-gel preparation of  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites*  
Journal of Physics Condensed Materials, 15, 2867 (2003)
- [DUA.2003b] X.Duan, D.Yuan, Z.Sun, H.Sun, D.Xu, M.Ly  
*Synthesis and characterization of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites by sol-gel method*  
Journal of Crystal Growth, 252, 4 (2003)
- [DUL.1996] I.N.Dulling, W.K.Burns, L.Goldbers  
*High power superfluorescence fiber source*  
Optic Letters, 15, 1, 33 (1990)
- [ENSCI .1968] Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle  
Conférence prononcée à l'institut français de la céramique à l'ENSCI – Sèvres (1968)

- [FU.2003] Z.Fu, B. Yang, L.Li, W.Dong, C.Jia  
*An intense ultraviolet photoluminescence in sol-gel ZnO-SiO<sub>2</sub> nanocomposites*  
Journal of Physics Condensed Materials, 15, 2867 (2003)
- [FER.1992] P.Ferdinand  
*Capteurs à fibres optiques et réseaux associés*  
Lavoisier Techniques et documentation (1992)
- [GAR.1964] R.C.Garvie  
*The occurrence of metastable zirconia as crystallite size effect*  
Journal of physical chemistry, 69 (1964)
- [GAR.1978] R.C.Garvie  
*Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals*  
Journal of Physical Chemistry, 82, 218 (1978)
- [GAR.1986] R.C.Garvie  
*Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature zirconia microcrystals*  
Journal of Materials Science, 21, 1253 (1986)
- [GAU.2005a] A.Gaudon  
*Matériaux composites nanostructurés par séparation de phase dans le système silice-zircone*  
Thèse de doctorat, université de Limoges (2005)
- [GAU.2005b] A.Gaudon  
*From amorphous phase separations to nanostructured materials in sol-gel derived ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>/SiO<sub>2</sub> and ZnO/SiO<sub>2</sub> composites*  
Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 2152 (2006)
- [GOL.1997] E. T. Goldburt, B. Kulkarni, R. N. Bhargava, J. Taylor,  
Journal of Luminescence 72-74, 190-192 (1997)
- [GON.2008] R.R.Goncalvez, J.J.Guimaraes, J.L.Ferrari, L.J.Q.Maia,S.J.L.Ribeiro  
*Active planar waveguides based on sol-gel Er<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for photonic applications: Morphological, structural and optical properties*  
Journal of Non-crystalline Solids 354, 4846-4851 (2008)
- [GUI.1992] R.Guinebrière, A.Dauger, A.Lecomte, H.Vesteghem  
*Tetragonal zirconia powders from the zirconium n-propoxide acetylacetone-water-isopropanol system*  
Journal of non-Crystalline Solids, 147-148, 542 (1992)
- [HE.2003] H.He, Y.Wang, Y.Zou  
*Photoluminescence property of ZnO-SiO<sub>2</sub> composites synthesized by sol-gel method*  
Journal of Physics D, 36, 2972 (2003)
- [HRE.2003] D.Hreniak, E.Zych, L.Kepinski, W.Strek  
*Structural and spectroscopic studies of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Eu<sup>3+</sup> nanocrystallites embedded in SiO<sub>2</sub> sol-gel ceramics*  
Journal of Canadian Ceramic Society, 64, 111 (2003)

- [HUA.2000] Huang W, Shi J  
*Properties of zirconia films, dispersed with PbS nanoparticles*  
Journal of Materials Research, 15, 11, 2343 (2000)
- [ILE.1979] R.Iler  
*The chemistry of silica*  
New-York John Wiley & Sons.Inc (1979)
- [JAC.1990] T.Jacon  
*Poudres ultrafines de zircone : synthèse par voie chimique en solution*  
Thèse de doctorat, Université de Limoges (1990)
- [JOU.1999] Jouil-Selvan.S, Nogami.M, Nakamura.A, Hamanaka.Y  
*Facile sol-gel method for the encapsulation of gold nanoclusters in silica-gels and their optical properties*  
Journal of Non-Crystalline Solids, 255, 2, 254 (1999)
- [KAF.1989] J.D.Kafka, T.Baer, D.W.Hall  
*Mode locked erbium doped fiber laser with soliton pulse shaping*  
Optics Letters, 14, 22, 1269 (1989)
- [KAP.1970] F.P.Kapron, D.B.Keck, R.D.Maurer  
*Radiation losses in glass optical waveguides*  
Applied Physics Letters, 17, 10, 737 (1970)
- [KAT.1994] N.Katcharov, P.Facq, V.Bosso, T.Pichery  
*Réseau de capteurs d'hydrocarbures interrogés par réflectométrie temporelle*  
OPTO 1994, 319 (1994)
- [KIM.2002] K.Kim, P.C.Mc.Intyre  
*Spinodal decomposition in amorphous metal-silicate thin films : phase diagram analysis and interface effect on kinetics*  
Journal of applied Physics, 92-5094 (2002)
- [KLI.1989] M.L.Kliever, R.C. Powell  
*Excited state absorption of pump radiation as a loss mechanisms in solid state lasers*  
IEEE Journal of Quantum Electronics, 25, 8, 1850 (1989)
- [KLI.2007] V. Klimov, S.A.Ivanov, J.Nanda, M.Achemann, I.Bezel, J.A.McGuire  
*Single exciton optical gain in semiconductor nanocrystals*  
Nature, 447, 441 (2007)
- [KOE.1964] C.J.Koester, E.Snitzer  
*Amplification in a fiber laser*  
Applied optics, 3, 10, 1192 (1964)

- [LEA.1989] A.Leaustic, F.Babonneau, J.Livage  
*Structural investigation of the hydrolysis condensation process of titanium alkoxydes Ti(OR)<sub>4</sub> modified by acetylacetone; from modified precursor to the colloids*  
 Chemical Materials 1, 248 (1989)
- [LEC.1997] Lecomte.A  
*Early stage of crystallization in gel derived ZrO<sub>2</sub> precursors*  
 Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8, 1-3, 419 (1997)
- [LEN.2001] R.F.S. Lenza, W.L. Vasconcelos  
*Preparation of silica by sol-gel methods using formamide*  
 Materials Research, Vol 4, n°3, 1439-1515, Sao-Carlos July 2001
- [LIV.1968] J.Livage, K.Doï, C.Mazieres  
*Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide*  
 Journal of the American Ceramic Society, 51, 349 (1968)
- [LIV.1998] J.Livage, C.Sanchez, F.Babonneau  
*Chemistry of advanced materials : an overview.*  
 L.V.Interrand & M.J.Hampden-Smith 389 (1998)
- [MAG.1993] S.Magne  
*Etat de l'art des lasers à fibre – Etude d'un laser à fibre dopé ytterbium et spectroscopie laser de fibres dopées*  
 Thèse de doctorat n°277 – université de Saint-Etienne (1993)
- [MAN.1982] B.Mandelbrodt  
*The fractal geometry of nature*  
 San-Francisco Freeman (1982)
- [MAR.1999] A.Martucci, J.Fick, J.Schell, G.Battaglin, M.Gugliemi  
 Journal of Applied Physics, 86, 79 (1999)
- [MIZ.1988] T.Mizuno, H. Nagata, S. Manabe  
*Attempt to avoid crack during drying of silica gels*  
 Journal of Non-Crystalline Solids 100, 236 (1988)
- [MON.1996] M.Monerie  
 Fibres optiques dopées et applications  
 C.Fabre et J.P.Pocholle, EDP Sciences (1996)
- [MOR.1992] P.R.Morkel, K.P.Jedrzejewsky, E.R.Taylor, D.N.Payne  
*High gain superfluorescent neodymium doped single mode fiber source*  
 IEEE Photonics Technology Letters, 4, 7, 706 (1992)
- [NOG.1985] M.Nogami  
*Glass preparation of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system by the sol-gel process from metal alkoxydes*  
 Journal of Non-Crystalline Solids, 69, 415 (1985)

- [NOG.1986] M.Nogami, M.Tomozawa  
*ZrO<sub>2</sub> transformation-toughened glass ceramics prepared by the sol-gel process from metal alkoxydes*  
 Journal of the American Ceramic Society, 69, 99 (1986)
- [NOG.1994] M.Nogami  
*Sol-gel preparation of SiO<sub>2</sub> glasses containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or ZrO<sub>2</sub>*  
 Journal of the American Ceramic Society, 83, 1506 (2000)
- [PAT.2002] A.patra, C.S.Friend, R.Kapoor, N.Prasad  
*Upconversion in Er<sup>3+</sup>-ZrO<sub>2</sub> nanocrystals*  
 Journal of Physical Chemistry B, 106-1909 (2002)
- [PAT.2003] A.Patra, C.S.Friend, R.Kapoor, P.N.Prasad  
*Effect of crystal nature on upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>:ZrO<sub>2</sub> nanocrystals*  
 Applied Physics Letters, 83, 2 (2003)
- [PAT.2004a] A.Patra  
*Effect of crystal structure and concentration on luminescence in Er<sup>3+</sup>:ZrO<sub>2</sub> nanocrystals*  
 Chemical Physics Letters, 387, 35 (2004)
- [PAT.2004b] G.S.Macieli, A.Patra  
*Influence of nanoenvironment on luminescence lifetime of Er<sup>3+</sup> activated ZrO<sub>2</sub> nanocrystals*  
 Optical Society of America B, 21, 3 (2004)
- [PAY.1985a] S.B.Poole, D.N.Payne, M.E.Fermann  
*Fabrication of low loss optical fibres containing rare earth ions*  
 Electronics Letters, 21, 17, 737 (1985)
- [PAY.1985b] R.J.Mears, L.Reekie, S.B.Pooles, D.N.Payne  
*Neodymium doped silica single mode fibre lasers*  
 Electronic Letters, 21, 17, 738 (1985)
- [PAY.1986] R.J.Mears, L.Reekie, S.B.Pooles, D.N.Payne  
*Low threshold tunable cw- and Q-switched fibre laser operating at 1.55 μm*  
 Electronics Letters, 22, 3, 159 (1986)
- [PAY.1987a] R.J.Mears, L.Reekie, S.B.Pooles, I.M.Jauncey, D.N.Payne  
*Low noise erbium doped fiber amplifier operating at 1.54 μm*  
 Electronics Letters, 23, 19, 1026 (1987)
- [PAY.1987b] J.E.Townsend, S.B.Poole, D.N. Payne  
*Solution doping technique for fabrication of rare earth doped optical fibers*  
 Electronic letters, 23, 7, 329 (1987)
- [RAE.2004]  
*Nanoscience and Nanotechnologies: opportunities and uncertainties*  
 The Royal Society and The royal academy of engineering (2004)

- [REI.1987] R.Reisfeld  
Inorganic chemistry Acta 140, 345 (1987)
- [REI.1989] R.Reisfeld, D.Brusilovsky, M.Eyal, E.Miron, Z.Burstein, J.Ivri  
Chemical Physic Letters, 160, 43 (1989)
- [REI.1992] R.Reisfeld, C.K.Jorgensen  
*Optical properties of Colorants or luminescent species in sol-gel glasses*  
Springer Verlag Berlin Heidelberg, Structure and Bonding, 77, 207 (1992)
- [REI.1994] R;Reisfeld, D.Shamrakov, C.K.Jorgensen  
Solar Energy Materials – Solar Cells, 33, 417 (1994)
- [REI.1996a] R.Reisfeld  
*Laser based in sol-gel technology*  
Springer Verlag Berlin Heidelberg, Structure and Bonding, 85 , 215 (1996)
- [REI.1996b] R.Reisfeld  
*New Materials for non linear optics*  
Springer Verlag Berlin Heidelberg, Structure and Bonding, 85 , 99 (1996)
- [REI.2003] R.Reisfeld  
*Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in glasses*  
Optical spectra and chemical bondings  
Springer Verlag Berlin Heidelberg, Structure and Bonding, 106 , 209 (2003)
- [REI.2004a] R.Reisfeld, A.Weiss, T.Saraidarov, E.Yariv, A.A.Ishchenko  
Polymer Advanced Technology, 15, 291 (2004)
- [REI.2004b] R.Reisfeld, J.Legendziewicz, M.Puchalska, T.Saraidarov  
Optical Material, 26, 191 (2004)
- [REI.2004c] R.Reisfeld, E.Zigansky, M.Gaft  
European Molecular Physics, 102, 1319 (2004)
- [ROS.2003] E.De la Rosa, L.A.Diaz-Torres, P.Salas, R.A.Rodriguez-Rojas  
*Luminescence and Visible upconversion in nanocrystalline  $Er^{3+}:ZrO_2$*   
Applied Physics Letters, 83, 24 (2003)
- [ROS.2005] P.Salas, C.Angeles-Chavez, J.A.Montoya, E.De la Rosa, L.A.Diaz-Torres  
*Synthesis, characterization and luminescence properties of  $ZrO_2 :Yb^{3+}-Er^{3+}$  nanophosphor*  
Optical Materials, 27, 1295 (2005)
- [ROS.2006] T.Lopez-Luke, E.Dela Rosa, D.Solis, P.Salas, C.Angeles-Chavez, A.Montoya  
*Effect of the CTAB concentration on the upconversion emission of  $ZrO_2 :Er^{3+}$  nanocrystals*  
Optical Materials, 29, 31 (2006)
- [ROS.2007] Roskamp, Schaper, Wendorf, Schlecht  
*Colloidal CdS-SiO<sub>2</sub> nanocomposite particles from changed colloids of CdS and Silica*  
European Journal of inorganic Chemistry, 17, 2496 (2007)

- [ROS.2008] E.De la Rosa, D.Solis, L.A.Diaz-Torres, P.Salas, C.Angeles-Chavez  
*Blue-green upconversion emission in  $ZrO_2 : Yb^{3+}$  nanocrystals*  
Journal of Applied Physics, 104, 103508 (2008)
- [ROS.2009] D.Solis, T.Lopez-Luke, E.De la Rosa, P.Salas, C.Angeles-Chavez  
*Surfactant effect on the upconversion emission and decay time of  $ZrO_2 : Yb:Er$  nanocrystals*  
Journal of Luminescence, 129, 449 (2009)
- [SAK.1982] S.Sakka  
*Gel method for making glass*  
Treatise of materials science and technology , Ed. M.Tomazawa et RH Doremus (1982)
- [SAR.2000] T.Saraidarov, R.Reisfeld, M.Pietraszkiewicz  
Chemical Physic Letters, 330, 515 (2000)
- [SAR.2005] E.H.Sargent  
*Infrared quantum dots*  
Advanced Materials, 17, 5 (2005)
- [SEO.2003] D.J.Seol, S.Y.Hu, Y.L.Li, J.Shen, K.K.Oh, L.Q.Chen  
*Computer simulation of spinodal decomposition in constrained films*  
Acta Materiala, 51-5173 (2003)
- [SOR.1993] Y.Sorek, R.Reisfeld, I.Finkelstein, S.Rushin  
Applied Physics Letters, 63, 3256 (1993)
- [STO.1973] J.Stone, C.A.Burrus  
*Neodymium dopes silica lasers in end pumped fiber geometry*  
Applied Physics Letters, 23, 7, 388 (1973)
- [STO.1974] J.Stone, C.A.Burrus  
*Neodymium doped fiber lasers: room temperature cw operation with an injection laser pump*  
Applied Optics, 13, 6, 1256 (1974)
- [SUN.2008] Sun, Wei, Li, Xu  
*Ag-SiO<sub>2</sub> composite thin films: preparation by UV irradiation deoxidation and optical properties*  
Journal of Non Crystalline Solids, 255, 2, 254 (2008)
- [TUR.2000] I.Turyan, U.Opara-Krasovec, B.Orel, T.Saraidarov, R.Reisfeld  
Advanced Materials, 12, 330 (2000)
- [YAM.1979] M.Yamane, S.Aso, S.Okano, T.Sakaino  
*Low temperature synthesis of a monolayer silica-glass by pyrolysis of a silica gel*  
Journal of Materials Science, 14, 607 (1979)
- [YAN.1999] H.S.Yang, K.S.Hong, S.P.Feofilov, B.M. Tissue, R.S. Meltzer, W.M.Dennis,  
Journal of Luminescence 83- 84,139-145 (1999)

[YOS.2000] M.Yoshimura, J.Livage  
*Soft processing for advanced inorganic materials*  
Material Research Society Bulletin 25, 12 (2000)

[ZAY.1997] M.Zayat, D.Einot, R.Reisfeld  
Journal of Sol-Gel Science Technology, 10, 203 (1997)

[ZAY.1998] M.Zayat, R.Reisfeld, H.Minti, A.Zastrow  
Solar Energy Materials – Solar Cells, 54, 109 (1998)

[ZAR.1982a] J.Zarzycky  
Les verres et l'état vitreux  
Masson (1982)

[ZAR.1982b] J.Zarzycky, M.Prassas, J.Phalippou  
*Synthesis of glasses from gels : the problem of monolithic gels*  
Journal of Materials Science, 17, 3371 (1982)

## Chapitre II

[BOC.2001] P.Boch  
*Propriétés et applications des céramiques*  
Hermes Science Europe Ltd (2001)

[BOU.2001] A.Boule  
*Diffraction des Rayons X sur couches d'oxydes épitaxiés. Elaboration et analyse microstructurale*  
Thèse de doctorat – université de Limoges (2001)

[BRI.1990] J.Brincker, G.W. Scherrer  
*Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*  
Academic press (1990)

[DEL.2000a] F.Del Monte, W.Larsen, J.D.MacKenzie  
*Chemical interactions promoting the ZrO<sub>2</sub> tetragonal stabilization in ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary oxides*  
Journal of the American Ceramic Society, 83, 1506 (2000)

[DEL.2000b] F.Del Monte, W.Larsen, J.D.MacKenzie  
*Stabilization of tetragonal ZrO<sub>2</sub> in ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary oxides*  
Journal of the American Ceramic Society, 83, 628 (2000)

[GAU.2005a] A.Gaudon  
*Matériaux composites nanostructurés par séparation de phase dans le système silice-zircone*  
Thèse de doctorat, université de Limoges (2005)

[GAU.2005b] A.Gaudon  
*From amorphous phase separations to nanostructured materials in sol-gel derived ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>/SiO<sub>2</sub> and ZnO/SiO<sub>2</sub> composites*  
Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 2152 (2006)

- [GUI.2002] R.Guinebretière  
*Diffraction des Rayons X sur échantillons polycristallins*  
Hermès Science, Edition Lavoisier (2002)
- [ILE.1979] R.Iler  
The chemistry of silica  
New-York John Wiley & Sons.Inc (1979)
- [LEC.1997] Lecomte.A  
*Early stage of crystallization in gel derived ZrO<sub>2</sub> precursors*  
Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8, 1-3, 419 (1997)
- [LIV.1998] J.Livage, C.Sanchez, F.Babonneau  
*Chemistry of advanced materials : an overview.*  
L.V.Interrand & M.J.Hampden-Smith 389 (1998)
- [NOG.1985] M.Nogami  
*Glass preparation of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system by the sol-gel process from metal alkoxydes*  
Journal of Non-Crystalline Solids, 69, 415 (1985)
- [NOG.1986] M.Nogami, M.Tomozawa  
*ZrO<sub>2</sub> transformation-toughened glass ceramics prepared by the sol-gel process from metal alkoxydes*  
Journal of the American Ceramic Society, 69, 99 (1986)
- [NOG.1994] M.Nogami  
*Sol-gel preparation of SiO<sub>2</sub> glasses containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or ZrO<sub>2</sub>*  
Journal of the American Ceramic Society, 83, 1506 (2000)
- [MAS.1996] O.Masson, R.Guinebretière, A.Dauger  
*Reflection assymetric powder diffraction with flat plate sample using a curved position sensitive detector*  
Journal of Applied Crystallography, 29, 540 (1996)
- [MAS.1998] O.Masson  
*Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres. Utilisation d'un montage en reflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation*  
Thèse de doctorat – université de Limoges (1998)
- [SAK.1987] M.Sacks  
Journal of Non-Crystalline Solids 92, 383 (1987)

## Chapitre III

[COM] Guide d'utilisation logiciel COMSOL Multiphysics et website : [www.comsol.com](http://www.comsol.com)

[GAU.2005a] A.Gaudon  
*Matériaux composites nanostructurés par séparation de phase dans le système silice-zircone*  
Thèse de doctorat, université de Limoges (2005)

[JEU.1983] L.B.Jeunhomme  
Single mode fiber optics : principles and applications  
Optical engineering Vol n°4 – Ed Marcel Dekker.Inc (1983)

[SAH.2006] N.K.Sahoo, S.Thakur, R.B.Tokas  
*Superior refractive index tailoring properties in composite ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin film systems achieved through reactive electron beam codeposition process*  
Applied Surface Science (2006)

## Chapitre IV

[BOU.2008] Johan Boulet  
*High power ytterbium doped rod-type three level photonic crystal fiber laser*  
Optics Express, 16, 22 (2008)

[CUI.2007] Cuikun Lin, Cuimiao Zhang, Jun Lin  
*Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO powders prepared via the Pechini sol-gel process*  
Journal of Physical Chemistry C, 8, 111, 3300 (2007)

[GRI.1991] Griscom D.L.  
*Optical Properties and Structure of Defects in Silica Glass*  
Journal of the Ceramic Society of Japan, 99, 923-942 (1991)

[HAY.2003] Hayaka, Hiramitsu, Nogami  
Applied Physics Letters, 82, 2976 (2003)

[JON.1989] B.H.W.S Jong  
*Glass*  
Ullmans encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition VCH. Weinheim Germany 1989

[LAI.2005] Lee-Jene Lai, Hsiao-Chi Lu, Hong-Kai Chen, Bing-Ming Cheng  
*Photoluminescence of zirconia films with VUV excitation*  
Journal of Electron Spectroscopy, 144-147, 865-868 (2005)

[MAG.1993] S.Magne  
*Etat de l'art des lasers à fibre – Etude d'un laser à fibre dopé ytterbium et spectroscopie laser de fibres dopées*  
Thèse de doctorat n°277 – université de Saint-Etienne (1993)

[MAT.2002] D.Matsuura  
*Red, green, blue upconversion luminescence of trivalent rare earth ions doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals*

- [MUN.1990] Munekuni S., Yamanaka H., Shimogaichi Y., Nagasawa K., Hama Y  
*Various types of nonbridging oxygen hole center in high purity silica glass*  
Journal of Applied Physics, 68, 1212-1217 (1990)
- [MUN.1991] Munekuni S., Dohguchi N., Nishikawa H., Ohki Y., Nagasawa K., Hama Y.  
*Si-O-Si strained bonds and paramagnetic defect centers induced by mechanical fracturing in amorphous SiO<sub>2</sub>*  
Journal of Applied Physics, 70, 5054-5062 (1991)
- [NEU.1991] Neustruev V.B.  
*Point defects in pure and germanium doped silica glass and radiation resistance of optical fibres*  
Soviet Lightwave Communications, 1, 177-195 (1991)
- [PAT.2002] A.patra, C.S.Friend, R.Kapoor, N.Prasad  
*Upconversion in Er<sup>3+</sup>-ZrO<sub>2</sub> nanocrystals*  
Journal of Physical Chemistry B, 106-1909 (2002)
- [PAT.2003] A.Patra, C.S.Friend, R.Kapoor, P.N.Prasad  
*Effect of crystal nature on upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>:ZrO<sub>2</sub> nanocrystals*  
Applied Physics Letters, 83, 2 (2003)
- [PAT.2004b] G.S.Maciel, A.Patra  
*Influence of nanoenvironment on luminescence lifetime of Er<sup>3+</sup> activated ZrO<sub>2</sub> nanocrystals*  
Optical Society of America B, 21, 3 (2004)
- [PUR.2008] V.Pureur, L.Bigot, G.Bowmans, Y.Quiquempois, M.Douay, Y.Jaouen  
*Ytterbium doped solid core photonic bandgap fiber for laser operation around 980 nm*  
Applied Physics Letters, 92, 061113 (2008)
- [ROS.2003] E.De la Rosa, L.A.Diaz-Torres, P.Salas, R.A.Rodriguez-Rojas  
*Luminescence and Visible upconversion in nanocrystalline Er<sup>3+</sup>:ZrO<sub>2</sub>*  
Applied Physics Letters, 83, 24 (2003)
- [ROS.2005] P.Salas, C.Angeles-Chavez, J.A.Montoya, E.De la Rosa, L.A.Diaz-Torres  
*Synthesis, characterization and luminescence properties of ZrO<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> nanophosphor*  
Optical Materials, 27, 1295 (2005)
- [SAV.2001] B.Savoini, J.E.Munoz, R.Gonzales, G.K.Cuz, C.Bonardi, R.A.Cavahlo  
*Luminescence and structure of Er<sup>3+</sup> doped zirconia films deposited by electron beam evaporation*  
Journal of Alloys and Compounds, 323-324, 748-752 (2001)
- [SHA.2007] Y.K. Sharma, S.S.L. Surana, R.K. Singh, R.P. Dubedi  
Optical Materials 29, 598-604 (2007)
- [SIL.1978] Silin A.R., Skuja L.N., Shendrik V.  
*Intrinsic radiation defects in vitreous silica. Nonbridging oxygen*  
Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry, 4, 352-356 (1978)

[SKU.1992] Skuja L.

*Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge, and Sn atoms in glassy SiO<sub>2</sub>: A luminescence study*

Journal of Non-Crystalline Solids, 149, 77-95 (1992)

[SKU.1998] Skuja L.

*Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*

Journal of Non-Crystalline Solids, 239, 16-48 (1998)

[TOR.2008] B.Tortech

*Effets des radiations sur les fibres optiques dopées erbium : influence de la composition*

Thèse de doctorat – université de Saint-Etienne (2008)

[VIC.2001] F.S. de Vicente, A.C.De Castro, M.F.Souza, M.S.Li

Thin Solid films, 418, 222-227 (2002)

[YOL.1990] Yoldas.B.E

Journal of Material Research, 5, 1157 (1990)

