

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE n° 521 – Sciences et Ingénierie pour l'Information, Mathématiques

Faculté des Sciences et Techniques

Institut de recherche Xlim – département PHOTONIQUE

Année : 2013

Thèse N° 78-2013

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Sciences et Ingénierie pour l'Information, Mathématiques

Présentée et soutenue par

Geoffroy GRANGER

Le 18 décembre 2013

**Etude et développement de fibres optiques par voie sol-gel
composées de nanocristaux à base d'oxydes (ZrO_2 , SnO_2).
Application aux sources lasers.**

Thèse dirigée par Christine RESTOIN et Jean-Marc BLONDY

JURY :

Rapporteurs :	Aziz BOUKENTER	Professeur, Laboratoire Hubert Curien, Saint-Etienne
	Mohamed BOUZAOU	Professeur, Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Lille
Examineurs :	Youcef OUERDANE	Professeur, Laboratoire Hubert Curien, Saint-Etienne
	André LECOMTE	Ingénieur de recherche CNRS, Laboratoire SPCTS, Limoges
	Dominique CROS Christine RESTOIN	Professeur, Laboratoire Xlim, Limoges Professeur, Laboratoire Xlim, Limoges
Invité :	Jean-Marc BLONDY	Ingénieur de recherche CNRS (HDR), Laboratoire Xlim, Limoges

A mon père

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été menés au sein du département Photonique du laboratoire Xlim. Je tiens à remercier le directeur de cet institut de recherche Dominique Cros pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et Alain Barthelemy pour son accueil au sein du département.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Aziz Boukenter, Professeur au Laboratoire Hubert Curien et à Mohamed Bouazaoui, Professeur au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèses.

J'exprime également de très vifs remerciements à Dominique Cros, Professeur au Laboratoire Xlim, de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier Youcef Ouerdane, Professeur au Laboratoire Hubert Curien pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux en acceptant d'examiner ce mémoire.

Enfin, je souhaite exprimer mes sincères remerciements à Jean-Marc Blondy, Ingénieur de recherche CNRS et Christine Restoin, Professeur au Laboratoire Xlim, pour avoir accepté la responsabilité de ma thèse. Leur confiance, leur rigueur et leur sens de l'humour ont donné une saveur particulière à ces trois années et m'ont permis d'acquérir l'autonomie nécessaire pour mener à bien un projet de recherche. Au même titre, je remercie André Lecomte du Laboratoire SPCTS pour sa franchise, son esprit scientifique et sa rapidité quand j'ai eu besoin de lui.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Philippe Roy et Raphaël Jamier pour leur soutien et les conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de cette thèse. Leurs connaissances scientifiques et leurs qualités humaines m'ont permis d'avancer. Merci à eux d'avoir supporté mes entrées théâtrales quasi-quotidiennes durant ces trois années et à la brosse du tableau de m'avoir évité un matin de novembre...

Au même titre, j'exprime toute ma reconnaissance à Sébastien Rougier pour sa disponibilité, ça patience et son calme lors des fibrages. Je dirais bien « ça n'a pas toujours été simple », mais se rappelle-t-on une seule fois où cela l'a été... Un grand Merci à nos secrétaires, Nathalie, Véronique, Sophie et Mathieu. Merci à Armand pour ses tirades sur ces films et séries de génie, ainsi que pour son aide durant les déménagements. Merci aussi à POM pour sa bonne humeur et son aide à l'atelier.

Je tiens aussi à remercier Sébastien Février pour les conseils et la collection de publi sorties de derrière les fagots. J'espère qu'un jour on rendra la physique sexy.

Je terminerai par un immense Merci à tous les p'tits loups et demi-molles, collègues et amis avec qui j'ai partagé ce petit bout de chemin, les soirées d'anthologie, les bières, le cuir et la moustache ;) . Bon courage à vous tous et n'oubliez jamais que la chance fait partie du jeu, mais que Dieu ne joue pas aux dés.

Introduction générale

1. Contexte général et étude bibliographique

1.1 Propagation linéaire dans les fibres optiques

1.1.1 Fibres à saut et à gradient d'indice, guidage par réflexion totale interne (RTI).....	6
1.1.2 Guidage dans les fibres microstructurées	8
1.1.3 Pertes dans les matériaux appliqués à l'optique	11

1.2. Procédés d'élaboration des fibres optiques

1.2.1 Méthode de dépôt en phase vapeur.....	13
1.2.2 La méthode « powder in tube ».....	15
1.2.3 La méthode « inverse dip coating »	15

1.3 Présentation du procédé sol-gel dédié à la réalisation de fibres optiques

1.3.1 Généralités.....	16
1.3.2 Réactions chimiques et cinétiques.....	17
1.3.3 Paramètres influençant les vitesses de réaction	18
1.3.4 Formation des réseaux (silice, zircon et oxyde d'étain).....	18

1.4 Propriétés optiques des ions TR (Yb^{3+} et Er^{3+}) en fonction de l'environnement

1.4.1 Mise en évidence des phénomènes d'absorption.....	21
1.4.2 Principe de l'amplification dans les systèmes à 3 et 4 niveaux.....	26
1.4.3 Propriétés optiques de l'ytterbium.....	27
1.4.4 Propriétés optiques de l'erbium	28
1.4.5 Modification des propriétés optiques des ions de TR.....	29

1.5 Propriétés optiques des matériaux à base de ZrO_2 et SnO_2 purs et associés à SiO_2

1.5.1 Propriétés de ZrO_2 et son association avec SiO_2	33
1.5.2 Propriétés de SnO_2 et son association avec SiO_2	37

Conclusion	40
-------------------------	-----------

2. Outils de validation : Techniques de caractérisations et modélisations numériques

2.1 Techniques de caractérisations

2.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	52
---	----

2.1.2 Microscopie par analyse des rayons X (EDX).....	53
2.1.3 Diffraction des rayons X (DRX).....	54
2.1.4 Microscopie électronique en transmission (MET).....	55
2.1.5 Analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique (ATD / ATG).....	56
2.1.6 Analyse rhéologique.....	57
2.2 Modélisations numériques : transport de l'onde lumineuse et son interaction avec la matière	
2.2.1 Présentations des logiciels Matlab et Comsol Multiphysics.....	59
2.2.1 Modélisation du guidage de l'onde lumineuse dans les fibres optiques via le logiciel COMSOL.....	61
2.2.3 Comportement modal des fibres à cœur nanostructuré.....	64
2.2.4 Equations couplées pour la modélisation d'effet laser IR par down-conversion dans un milieu dopé par des ions TR.....	67
2.3 Modélisations numériques : l'étape de fibrage et ses conséquences	
2.3.1 Modélisation de la répartition thermique dans le four de la tour de fibrage.....	73
2.3.2 Modélisation de la formation du cône de coulée, évolution de la nanostructure de la couche au cœur de la fibre optique.....	75
Conclusion.....	75
3. Résultats obtenus à partir des fibres optiques issues du système binaire SiO₂-ZrO₂	
3.1 Synthèse et caractérisation du système SiO₂-ZrO₂, du sol à la fibre optique	
3.1.1 Préparation des sols et gels de silice-zircone purs et dopés.....	84
3.1.2 Préparation des poudres et caractérisations structurales.....	86
3.1.3 Le procédé « inverse dip-coating » dédié à la fabrication de fibres optiques par voie sol-gel.....	87
3.1.4 Caractérisation microstructurale d'une fibre optique à cœur nanostructurée dans le système (1-x).SiO ₂ -x.ZrO ₂ (x=10% mol).....	89
3.2 Caractérisations des fibres passives dans le système SiO₂-ZrO₂	
3.2.1 Fibres de composition (1-x).SiO ₂ -x.ZrO ₂ (x=10%).....	92
3.2.2 Fibres de composition (1-x).SiO ₂ -x.ZrO ₂ (x=20% mol).....	97
3.2.3 Fibres de composition (1-x).SiO ₂ -x.ZrO ₂ (x=30% mol).....	98

3.3	Caractérisations optique des fibres actives dopées TR : Yb³⁺ et Er³⁺	
3.3.1	Validation du procédé de mesure spectroscopique et du programme de simulation laser	100
3.3.2	Fibres de composition (1-x).SiO ₂ -x.ZrO ₂ dopées Yb ³⁺ , caractérisations spectroscopiques	106
3.3.3	Caractérisation en régime laser des fibres silice-zircone dopées Yb ³⁺	121
3.3.4	Fibres de composition (1-x).SiO ₂ -x.ZrO ₂ dopées Er ³⁺	121
	Conclusion	127
4.	Etudes des poudres et fibres optiques dans le système binaire SiO₂-SnO₂	
4.1	Synthèse et caractérisation des sols et des poudres	
4.1.1	Préparation des sols et gels de silice-oxyde d'étain pur et dopés	130
4.1.2	Etude microstructurale des poudres (1-x).SiO ₂ -x.SnO ₂	131
4.1.3	Etude rhéologique des sols de (1-x).SiO ₂ -x.SnO ₂	138
4.2	Caractérisations des fibres dans le système SiO₂-SnO₂ passif	
4.2.1	Fibres de composition (1-x).SiO ₂ -x.SnO ₂ réalisées par la méthode « inverse dip-coating »	140
4.2.2	Fibres de composition (1-x).SiO ₂ -x.SnO ₂ réalisées par la méthode « powder in tube »	143
4.3	Caractérisations des fibres actives dopées Yb³⁺	
4.3.1	Analyse spectroscopique	146
4.3.2	Caractérisation en régime laser	149
4.4	Caractérisations des poudres et fibres dans le système SiO₂-SnO₂ sous excitation UV : résultats préliminaires	
4.4.1	Caractérisation de la poudre « Sn10C » sous excitation sélective dans la gamme UV	151
4.4.2	Caractérisations des fibres « Sn90 » et « Sn40B » sous pompage UV	153
	Conclusion	156
	Conclusion générale	159
	Annexe	161
	Liste des contributions scientifiques	167

Introduction

Figure i.1 : Illustration non exhaustive des bandes d'émission de plusieurs types de laser..... 1

Figure i.2 : Illustration de la gamme spectrale accessible en fonction des dopants dans deux matrices différentes (verre fluoré et verre de silice) pour les fibres lasers à cœur solide [Mone_1996]. 2

Chapitre I

Figure 1.1 : (a) Représentation schématique de la réflexion totale ($n_1 > n_2$). (b) Illustration du guidage RTI au sein d'une fibre à saut d'indice et (c) ses caractéristiques opto-géométriques. (d) Evolution du profil d'indice dans le cas à gradient d'indice. 7

Figure 1.2 : (a) Illustration du réseau BIP 1D, (b) d'une fibre 1D de type Bragg à cœur plein [Jami_2007] et (c) à cœur creux [Teme_2002]. 9

Figure 1.3 : (a) Schéma du guidage de l'onde lumineuse dans les fibres de Bragg. (b) Spectre de transmission typique d'une fibre BIP [Bouw_2007]. 9

Figure 1.4 : (a) Illustration du réseau 2D, (b) en configuration RTI modifié (air ou plot bas indice) et (c) en configuration BIP (plot haut indice) [Bouw_2005]. 10

Figure 1.5 : (a) Illustration des pertes théoriques liées à la diffusion Rayleigh à une longueur d'onde fixe de 1550 nm pour une concentration de 10^{19} nanoparticules / cm^3 en fonction de leur diamètre et de leur indice de réfraction [Chou_2007]. (b) Spectre d'atténuation dans les fibres « standard télécom » [Agra_2002]. 13

Figure 1.6 : (a) Illustration du procédé MCVD et (b) de l'étape de dopage par TR puis du rétreint [Agra_2002, Digo_2001]. 14

Figure 1.7 : Représentation schématique du principe du procédé sol-gel et des diverses possibilités de mise en forme [Bras_2009]. 16

Figure 1.8 : Illustration des réactions (a) d'hydrolyse, (b) de condensation du précurseur de silice [Bras_2009], (c) et de complexation du précurseur de zircone [Sakk_2000]. 18

Figure 1.9 : (a) Illustration de la brique élémentaire du tétraèdre de silice et (b) agencement du réseau amorphe de silice [Bras_2009]. 20

Figure 1.10 : Illustration la transition sol / gel [Chou_2008]. 20

Figure 1.11 : Diagramme en énergie des différents lanthanides dans une matrice de LaCl_3 [Diek_1963]. L'épaisseur des traits reflète l'écart total dû au champ cristallin dans le LaCl_3 . Les demi-cercles indiquent les niveaux émettant une fluorescence dans LaCl_3 22

Figure 1.12 : (a) Illustration de l'insertion des ions Yb^{3+} au sein d'une matrice amorphe de silice et (b) des ions Er^{3+} dans une matrice de silice dopée Al^{3+} [Beck_1999]. 23

Figure 1.13 : Représentation de l'éclatement des niveaux d'énergie par effet Stark et l'élargissement spectral subi par les niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans une matrice de silice [Magn_1993].	24
Figure 1.14 : Représentation des phénomènes (a) d'absorption, (b) d'émission spontanée, (c) d'émission stimulée et (d) d'UPC.	25
Figure 1.15 : (a) Illustration d'un système 3 niveaux et (b) 4 niveaux.	26
Figure 1.16 : Transitions mises en jeu pour un pompage à 915 nm et 980 nm dans le cas de l'ytterbium.	27
Figure 1.17 : Niveaux d'énergie mis en jeu pour un pompage à 800, 980 et 1480 nm dans le cas de l'erbium.	28
Figure 1.18 : (a) Illustration de la modification des sections efficaces de l'erbium dans deux matrices amorphes différentes. (b) Comparaison des sections efficaces obtenues pour un milieu amorphe et cristallisé pour l'ion Yb^{3+} [Gaum_2002, Deva_2009].	29
Figure 1.19 : Illustration de l'insertion des ions TR dans la maille de ZrO_2 [Hypp_2008] et formation d'une lacune d'oxygène par compensation de charge.	30
Figure 1.20 : (a) Spectre d'émission d'une poudre de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$ en fonction de la concentration en ions TR [Lim_2006]. (b) Spectre de PL d'un échantillon $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$ ($/\text{Yb}^{3+}$) à plus forte teneur en zircone [Cunh_2012].	31
Figure 1.21 : Spectre d'absorption et de PL d'un cristal de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ [Voro_2004].	32
Figure 1.22 : Spectres (a) d'absorption et (b) de PL d'un échantillon de $\text{SnO}_2\text{-Er}^{3+}$ [Bouz_2008].	32
Figure 1.23 : Représentation des différentes phases de ZrO_2 , de gauche à droite : cubique, quadratique, et monoclinique.	33
Figure 1.24 : Evolution de l'indice de réfraction de couches de ZrO_2 pur en fonction du procédé utilisé.	34
Figure 1.25 : (a) Evolution de l'indice de réfraction de couche de ZrO_2 pure en fonction de la température de recuit, de la concentration en yttrium [Wood_1990] et de la longueur d'onde [Bren_2001] de couches minces réalisée par sol-gel. (b) Evolution de l'indice de réfraction à une longueur d'onde fixe de 600 nm en fonction de la température de couche de zircone pure [Diaz_2004].	35
Figure 1.26 : (a) Diagramme de phases $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [Butt_1967] et (b) diagramme de phases $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ calculé avec une extension de la lacune de miscibilité à l'état solide [Kim_2002]. (c) Illustration de la décomposition spinodale [Gaud_2005].	35

Figure 1.27 : Evolution de l'indice de couches de SiO ₂ -ZrO ₂ en fonction de la concentration en zirconium mesuré par différents auteurs [Gonç_2008a, Gonç_2008b, Cunh_2012].	37
Figure 1.28 : (a) Evolution de l'indice de couches de SiO ₂ -SnO ₂ en fonction de la longueur d'onde [Jiang_2012], (b) de la température [Tran_2010, Bhak_2008] et (c) de la concentration en SnO ₂ [Tran_2010, Jian_2012, Chio_2003a, Chio_2003b].	38
Chapitre II	
Figure 2.1 : Image MEB (a) d'une tête de fourmi, (b) d'un circuit microélectronique, (c) d'une fibre PCF et (d) d'une fibre à saut d'indice réalisées au sein du laboratoire.	53
Figure 2.2 : (a) Images MEB et cartographies EDX de la silice (b) et du phosphore (c) dans une fibre optique à saut d'indice à base de SiO ₂ GeO ₂ P ₂ O ₅ réalisée au sein du laboratoire.	53
Figure 2.3 : (a) Schéma du diffractomètre et (b) illustration du positionnement de l'échantillon vis-à-vis de la source de rayons X (RX) et (c) principe de diffraction des rayons X.	54
Figure 2.4 : (a) Schéma de principe du microscope MET [Hamd_2009]. (b) Illustration de la méthode de préparation des échantillons pour la microscopie MET classique, et (c) illustration de la préparation pour l'observation des particules dans le cœur de la fibre optique.	56
Figure 2.5 : Graphe ATD / ATG [Bras_2009].	57
Figure 2.6 : (a) Schéma du rhéomètre rotatif et (b) illustration du gradient de vitesse au sein du liquide idéal. (c) Illustration du comportement du fluide dans le rhéomètre.	58
Figure 2.7 : Illustration de la démarche de calcul type pour une fibre optique : (a) fibre à modéliser (b) définition de la géométrie, implémentation des caractéristiques propres à chaque sous domaine et conditions limites. (c) Maillage des sous domaines et (d) visualisation des solutions sous trois différentes formes.	60
Figure 2.8 : (a) Positionnement correct des éléments : arrêtes et sommets communs. (b) Positionnement incorrect : non continuité de la solution.	60
Figure 2.9 : Schéma de l'utilisation des conditions de continuité lors de la modélisation par quart de structure de la répartition de champ dans une fibre optique à structure complexe.	62
Figure 2.10 : Illustration du comportement modal dans une fibre à saut pour une structure complète et un quart de structure.	63
Figure 2.11 : Illustration d'un cas de figure simulé dans cette étude : (a) cœur de 2 μm de diamètre avec 200 cristallites de 5 nm avec, en encart, le maillage des particules et le zoom sur le cœur. (b) Idem, mais pour un cœur de 2 μm de diamètre avec 964 cristallites.	64

Figure 2.12 : Récapitulatif du comportement modal des fibres à cœur nanostructuré pour différents cas de figure : (a) cœur de 2 μm de diamètre, (b) cœur de 3 μm de diamètre pour un contraste d'indice fixe.	65
Figure 2.13 : Comparaison de la répartition d'intensité simulée obtenus sur (a) une fibre nanostructurée (2 μm de diamètre de cœur, 970 particules de 5 nm) et (b) sa fibre à saut équivalente avec la répartition de champ dans le cœur en différentes longueurs d'ondes.	67
Figure 2.14 : Erreur relative entre les indices effectifs calculés de fibres nanostructurées et leur équivalence avec un indice de cœur moyenné pour les deux cas de figure.	67
Figure 2.15 : Illustration de la segmentation de la structure pour la modélisation spectroscopique et laser des fibres optiques dopées par des ions de TR pour une forme de cœur, de répartition de champ et de dopage quelconque.	70
Figure 2.16 : Illustration de la cavité de type Fabry-Perrot appliquée aux fibres dopée ytterbium.....	70
Figure 2.17 : Schéma de processus de simulation de l'absorption de la pompe et de la génération d'effet laser dédié aux fibres dopées par des ions TR.	71
Figure 2.18 : (a) Schéma de la tour de fibrage utilisée dans cette étude et (b) de son four.	73
Figure 2.19 : Schéma du four modélisé avec la préforme de silice, puis illustration du profil de température dans le four de la tour de fibrage pour de gauche à droite, un temps de chauffe croissant allant jusqu'au régime stationnaire.	74
Figure 2.20 : (a) Routine de calcul et (b) illustration du profil de température au sein de la préforme de silice en régime stationnaire.	75
Figure 2.21 : Illustration de la formation du cône de coulé : (a) au début de la formation de la goutte, (b) après la chute de la goutte, (c) une fois la préforme collapsée.	76
Figure 2.22 : Illustration de la migration des particules dans le substrat de silice pour l'action des forces thermomécanique dans la zone de coulée.....	76
Figure 2.23 : Illustration de la migration d'atome par effet thermique.....	77
Figure 2.24 : (a) Illustration de la diffusion dans le cadre d'un amas d'atome (nanoparticule) par effet thermique. (c) Illustration de la diffusion de particule par effet thermomécanique.....	77
Chapitre III	
Figure 3.1 : Protocole de synthèse des sols de silice-zircone pur et dopé par ions TR destiné à la réalisation de fibres optiques et de xérogels sous forme de poudre.	85

Figure 3.2 : Diffractogrammes DRX normalisés obtenus à partir des poudres basées sur les compositions 10 %, 20 % et 30 % mol en ZrO_2 traitées durant 1 h à 1000 °C ainsi que les courbes JCPDS extrapolées (en gris).....	86
Figure 3.3 : Illustration du procédé de fabrication des préformes par la méthode « inverse dip-coating ».....	87
Figure 3.4 : (a) Illustration du processus de formation d'un film mince par dip-coating. (b) Image polarimétrique d'une préforme réalisée par la méthode inverse dip-coating, à mi-hauteur (zone homogène) et en bas (extrémité inhomogène) de la préforme. (c) Tableau récapitulatif de la durée du traitement thermique subit par les couches.....	88
Figure 3.5 : Observation des nanoparticules de ZrO_2 dans le cœur de la fibre pour différents grandissements.....	90
Figure 3.6 : (a) Cliché MET 10% ZrO_2 dans SiO_2 [Gaud_2005]. (b) Observation des nanoparticules de ZrO_2 dans le cœur de la fibre « Zr10 » (ligne du haut) et les images post traitées (ligne du bas) dans la zone centrale du cœur et (c) vers l'interface cœur / gaine.....	91
Figure 3.7 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr10 » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire en ZrO_2 calculé. (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.....	92
Figure 3.8 : (a) Indice de la silice et de la zircone pure implémenté dans le calcul de l'indice de réfraction du binaire SiO_2-ZrO_2 . (b) Comparaison entre valeurs expérimentales [Cunh_2012] et théoriques via les modèles GLAD et L-L de l'indice de réfraction de couches dans le système binaire SiO_2-ZrO_2	93
Figure 3.9 : Evolution théorique de l'indice de réfraction du cœur de la fibre Zr10 comparé à l'évolution théorique [Cunh_2012].....	94
Figure 3.10 : Courbes de dispersion chromatique expérimentale et simulées du mode fondamental pour un échantillon de fibre « Zr10 ».....	95
Figure 3.11 : Schéma du montage pour la mesure du spectre de transmission des fibres optiques réalisées dans le cadre de cette étude.....	95
Figure 3.12 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de la fibre « Zr10 » avec les images des modes observés expérimentalement et simulés LP01 et LP11. (b) Atténuation linéique de la fibre « Zr10 ».....	96

Figure 3.13 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr20 » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO_2 . (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.	97
Figure 3.14 : Valeur de la concentration en ZrO_2 et évolution théorique de l'indice de réfraction du cœur de la fibre « Zr20 » comparé à l'évolution théorique [Cunh_2012].	97
Figure 3.15 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de la fibre « Zr20 » avec les images des modes observés expérimentalement et simulés LP01 et LP11. (b) Atténuation linéique de la fibre « Zr20 ».	98
Figure 3.16 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr30 » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO_2 . (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.	98
Figure 3.17 : Valeur de la concentration en ZrO_2 et évolution théorique de l'indice de réfraction du cœur de la fibre Zr30 comparé à l'évolution théorique [Cunh_2012].	99
Figure 3.18 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de la fibre « Zr30 » avec les images des modes observés expérimentalement et simulés LP01 et LP11. (b) Atténuation linéique de la fibre « Zr30 ».	99
Figure 3.19 : (a) Indice de réfraction du cœur de la fibre étalon sur les deux axes du plan de clive. (b) Indices de réfraction des matériaux purs composant la fibre SiAlYb et son indice extrapolé sur la bande 400-1750 nm par le modèle GLAD en bleu.	101
Figure 3.20 : (a) Illustration des longueurs d'ondes de coupure des 4 premiers modes de la fibre étalon SiAlYb par le calcul de dn (3.1). (b) Evolution du facteur de recouvrement du mode fondamental dans cette fibre.	101
Figure 3.21 : Illustration de la méthode de mesure de l'absorption liée aux ions de TR dans les fibres fabriquées dans cette thèse ainsi que dans la fibre étalon.	102
Figure 3.22 : (a) Simulation du spectre de transmission de la fibre étalon en fonction de la longueur d'onde et de la position longitudinale. (b, c, d) Comparaison entre l'expérimentation et la simulation des spectres de transmission de la fibre étalon à trois positions de CB.	103
Figure 3.23: (a) Comparaison entre les valeurs d'absorption expérimentale, simulée et théorique. (b) Modélisation de l'absorption par une somme de gaussienne pour le calcul de la durée de vie.	104
Figure 3.24: Schéma de la cavité laser utilisée dans l'étude des fibres dopées Yb^{3+}	105
Figure 3.25: Evolution et convergence de la longueur d'onde d'émission dans le cas d'une cavité FP avec 25,7 cm de fibre SiAlYb.	105

Figure 3.26: Comparaison entre les spectres d'émission et de puissances émises, expérimentales et simulées pour deux longueurs de fibre SiAlYb, 25,7 cm et 2,2 m.....	106
Figure 3.27 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr20YbA » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO ₂ . (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.	107
Figure 3.28 : Cliché et spectre EDAX du cœur (a) et (b) de la gaine de la fibre optique « Zr20YbA ».....	108
Figure 3.29 : Illustration du facteur de perte calculé à partir du profil de concentration en ZrO ₂ et rappel du profil d'indice mesuré.	109
Figure 3.30 : (a) Comparaison entre les spectres de fluorescence obtenus sur la préforme puis la fibre « Zr20YbA ». (b) Modélisation du spectre de fluorescence de la préforme et (c) de la fibre optique.	110
Figure 3.31 : (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus pour différentes longueurs de fibre « Zr20YbA » et (b) les spectres simulés. (c) Comparaison entre les spectres d'absorption expérimentaux et théorique.....	111
Figure 3.32 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr20YbB » 1D. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO ₂ . (c) Profil d'indice 2D mesuré.....	111
Figure 3.33 : (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus pour différentes longueurs de fibre « Zr20YbB » et (b) les spectres simulés. (c) Comparaison entre les spectres d'absorption expérimental et théorique.....	112
Figure 3.34 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr20YbC » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO ₂ . (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.	112
Figure 3.35: (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus pour différentes longueurs de fibre « Zr20YbC » et (b) les spectres simulés. (c) Comparaison entre les spectres d'absorption expérimental et théorique.....	112
Figure 3.36 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr30Yb » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO ₂ . (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.	113
Figure 3.37 : (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus pour différentes longueurs de fibre « Zr30Yb » et (b) les spectres simulés. (c) Comparaison entre les spectres d'absorption expérimental et théorique.....	114

Figure 3.38 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr100Yb » 1D. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO ₂ . (c) Profil d'indice 2D mesuré.....	114
Figure 3.39 : (a) Image MEB du cœur de la fibre « Zr100Yb » avec en encart la zone d'analyse EDX. (b) Spectre EDX obtenu sur le cœur de la fibre « Zr100Yb ».....	115
Figure 3.40 : (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus avec une source SC pour la fibre « Zr100Yb ». (b) Spectres d'absorption expérimental et l'allure du mode en sortie de la fibre dans IR.....	115
Figure 3.41 : Comparaison entre les longueurs d'ondes d'émission pour (a) une concentration en ions Yb ³⁺ conservée au début / après convergence et (b) ayant subi une chute d'un facteur 24 pour la fibre « Zr20YbA ».....	117
Figure 3.42 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr20YbA » (2 m) pour différentes puissances de pompe ainsi que l'image du faisceau à la puissance maximale en sortie de la cavité. (b) Rampe d'efficacité obtenue en configuration 4% - 100%.....	118
Figure 3.43 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr20YbB » (70,9 cm et 2 m) et l'image du faisceau en sortie de la cavité en encart. (b) Rampe d'efficacité obtenue pour l'émission à 976 nm en configuration 4% - 100%. (c) Rampes pour 3,16 m de « Zr20YbB » en configuration 4 - 4% et 4% - 100%.	118
Figure 3.44 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr20YbC » (35,2 cm et 1,2 m). (b) Rampe d'efficacité obtenue pour l'émission à 976 nm en configuration 4%-100%. (c) Rampes pour 1,2 m de « Zr20YbC » en configuration 4 - 4% et 4% - 100%.	119
Figure 3.45 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr30Yb » (1,4 m et 5 m). (b) Rampe d'efficacité obtenue pour l'émission à 976 nm en configuration 4%-100%. (c) Rampes pour 5 m de « Zr30Yb » en configuration 4 - 4% et 4% - 100%.	119
Figure 3.46 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr100Yb » (48.7 cm) pour différentes puissances de pompe. (b) Rampe d'efficacité obtenue en configuration 4% - 100% avec en encart, le spot laser en sortie de la cavité.	120
Figure 3.47 : Images en réflexion réalisées avec un microscope optique des fibres (a) « Zr20ErA » et (b) « Zr20ErB ».....	122
Figure 3.48 : (a) Spectre de transmission expérimental obtenu pour la fibre « Zr20ErA » avec l'allure du faisceau en sortie de fibre autour de 700 et 1300 nm en encart. (b) Spectre d'absorption calculé avec l'identification des transitions mise en jeu.....	122

Figure 3.49: (a) Spectre de transmission expérimental obtenu pour la fibre « Zr20ErB » avec l'allure du faisceau en sortie de fibre autour de 700 et 1300 nm en encart. (b) Spectre d'absorption calculé avec l'identification des transitions mise en jeu.....	123
Figure 3.50: Spectre d'émission de la fibre « Zr20ErA » (2,5 m) pompée à 800 nm pour des puissances de pompe croissantes jusqu'à l'émission laser autour de 1532 nm.	124
Figure 3.51: Spectre d'émission de la fibre « Zr20ErA » pompée à 800 nm à une puissance de consigne maximale de 800 mW en fonction de la longueur de la fibre avec en encart, la photographie du spot en champ proche en sortie de la fibre.	125
Figure 3.52: Spectre d'émission de la fibre « Zr20ErB » pompée à 980 nm en fonction de la puissance injectée pour une longueur de fibre de 1,2 m.	126
Chapitre IV	
Figure 4.1: Protocole de synthèse des sols de silice-oxyde d'étain purs et dopés par des ions TR destinés à la réalisation de fibres optiques et de poudres.....	131
Figure 4.2: Courbe ATD / ATG de deux xérogels SiO ₂ -SnO ₂ (« Sn10A » et « Sn10B »).	132
Figure 4.3: Diffractogramme obtenu à partir de la poudre (a) « Sn10a » et (b) « Sn10C ».	133
Figure 4.4: Cliché MET des nanobâtonnets dans la matrice amorphe de silice (a) « Sn10A » et (b) « Sn10B », avec en encart les zooms sur le réseau cristallin des nanobâtonnets. (c) Image MET des nanoparticules dans « Sn10C ».	133
Figure 4.5: (a)Analyse chimique ponctuelle de la zone amorphe sans bâtonnets avec en encart un zoom. (b) Analyse sur un nanobâtonnet dans la poudre « Sn10A ». (c) Analyse sur une particule pour la poudre « Sn10C ». (d) Cartographie de la silice et de l'étain dans le grain.	134
Figure 4.6: Diffractogramme DRX de la poudre issue de (a) « Sn20A » et (b) « Sn20B ».	135
Figure 4.7: (a) Analyse chimique de la poudre « Sn20A » sur une particule. (c) Cartographie du silicium et de l'étain sur une zone d'observation réduite.	136
Figure 4.8: Diffractogramme DRX de la poudre issue de (a) « Sn30 », (b) « Sn40 », (c) « Sn50 » et « Sn90 ».	137
Figure 4.9: Cliché MET a trois grossissements des particules de SnO ₂ dans « Sn40 » (a) x 200 000, (b) x 400 000 et (c) x 500 000.	138
Figure 4.10: Graphe des viscosités apparentes et de la contrainte en fonction du gradient de vitesse appliqué au cylindre mobile, (a) pour le sol de silice pure, (b) « Sn30 » et (c) « Sn50 ». Le rapport en acide A est fixé à 0,5.	139

Figure 4.11 : (a)Récapitulatifs des profils d'indice des fibres optiques réalisées par la méthode inverse dip-coating, « Sn20 », « Sn40A », « Sn50 » et « Sn90 », (b) répartition de l'indice de réfraction. (c) Concentration d'étain dans le cœur des fibres « Sn50 » et « Sn90 » calculée.	141
Figure 4.12 : Récapitulatifs des spectres de transmissions obtenus sur les fibres Sn20, Sn30A, Sn50 et Sn90 réalisées par la méthode inverse dip-coating.....	142
Figure 4.13 : Diffractogramme DRX de la couche issue de « Sn40 » à un traitement thermique de (a) 1000 °C et (b) 10 minutes à 1700°C.	142
Figure 4.14 : Profils d'indice mesurés (a) sur « Sn30B » à deux instants consécutifs du fibrage et (b) sur « Sn40B ». Concentration en SnO ₂ calculée pour (c) « Sn30B » et (d) « Sn40B ».	144
Figure 4.15 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de fibre « Sn30B » avec les images des modes simulés à 500 nm (LP01, LP11, LP21, LP02) et 1000 nm (LP01, LP11). (b) Atténuation linéique de la fibre « Sn30B ».	145
Figure 4.16 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de fibre « Sn40B » avec les images des modes simulés à 500 nm (LP01, LP11, LP21, LP02) et 1000 nm (LP01, LP11). (b) Atténuation linéique de la fibre « Sn40B ».	145
Figure 4.17 : Profils d'indice mesurés (a) sur « Sn40BYb » à deux instants du fibrage avec en encart l'image MEB de la fibre à T2. (b) Concentration en SnO ₂ calculée. (c) Cartographie 2D de la différence d'indice de réfraction dans le cœur de la fibre à T1.....	146
Figure 4.18 : Analyse chimique du cœur d'un échantillon de fibre « Sn40BYb » avec en encart, la cartographie de la silice et de l'étain dans le cœur.	147
Figure 4.19 : Absorption normalisées obtenue sur les poudres (a) « SiYb » et (b) « Sn40BYb ».	147
Figure 4.20 : (a) Spectre de transmission obtenu sur un échantillon de « Sn40BYb ». (b) Absorption liée à l'ytterbium mesurée par CB.	148
Figure 4.21 : (a) Spectres de fluorescences obtenus sur les poudres « SiYb » et « Sn40BYb » pour deux longueurs d'onde d'excitation. (b) Fluorescence obtenue à partir d'un échantillon de fibre « Sn40BYb » pompée à 916 nm.	149
Figure 4.22 : Spectre laser enregistré pour trois longueurs de fibres différentes.....	150
Figure 4.23 : Spectre laser enregistré pour 20,5 cm de fibre « Sn40BYb ».	150
Figure 4.24 : Illustration des principaux défauts de la silice actifs dans la gamme UV / VIS.....	152
Figure 4.25 : (a) Spectre d'excitation pour une émission à 410 nm pour la poudre « Sn10C ». (b) Spectre expérimental de PL de la poudre « Sn10C » excité à 260 nm.	152

Figure 4.26 : Déconvolution des spectres expérimentaux de PL (a) de la poudre « Sn10C » et (b) du porte échantillon. (c) Spectre de PL de la poudre « Sn10C » sans l'influence du porte échantillon...	152
Figure 4.27 : (a) Spectre d'absorption de la poudre « Sn40B ». (b) Spectre optique du laser de pompe UV.....	153
Figure 4.28: Schéma du montage utilisé dans le cadre du pompage UV à 355 nm des fibres « Sn90 » et « Sn40B ».....	154
Figure 4.29: (a) Spectres acquis pour trois longueurs de fibre « Sn90 » sous pompage UV à 355 nm. (b) Spectres acquis pour trois longueurs de fibre « Sn40B » sous pompage UV à 355 nm. (c) Comparaison des bandes d'émission des fibres « Sn90 » et « Sn40B » sous pompage UV avec en encart l'allure des spots (« speckle ») en sortie de la fibre « Sn40B ».....	154
Figure 4.30: Comparaison entre la PL normalisée obtenue sur la poudre « Sn10C », « Sn90 » et « Sn40B ».....	155
Annexe	
Figure A.1 : Schéma du montage pour la mesure de la dispersion chromatique par interférence à faible cohérence.....	164
Figure A.2 : (a) Mesure interférométrique sur un échantillon de fibre « Zr10 » et (b) retard de groupe expérimental et sa modélisation.	164
Figure A.3 : (a) Illustration du profil d'indice de la fibre « Zr10 » et (b) le profil calculé de concentration en zircone dans le cœur de la fibre.	165
Figure A.4 : Courbe d'indice effectif et de dispersion chromatique simulé pour la fibre « Zr10 » ainsi que l'image du mode à différentes longueurs d'onde.....	166
Figure A.5 : Illustration du profil d'indice de la fibre « Zr10 » en noir et son profil équivalent à saut en rouge.....	167
Figure A.6 : Graphique de la variation des indices effectifs et de réfraction calculés.	167

Chapitre II

Tableau 2.1 : Récapitulatif des contextes d'utilisation des techniques de caractérisations.....	59
--	----

Chapitre III

Tableau 3.1 : Récapitulatif des produits utilisés dans cette étude.....	85
--	----

Tableau 3.2 : Récapitulatif des fibres passives fabriquées et caractérisées dans cette étude.....	92
--	----

Tableau 3.3 : Récapitulatif des mesures effectuées sur les fibres passives dans le système binaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	100
---	-----

Tableau 3.4 : Récapitulatif des concentrations en zircon et ytterbium des différentes fibres réalisées dans cette étude.....	107
---	-----

Tableau 3.5 : Comparaison entre les valeurs de concentration théoriques et expérimentales sur la fibre « Zr_{20}YbA ».....	108
---	-----

Tableau 3.6 : Récapitulatif des concentrations en zircon et ytterbium des différentes fibres réalisées dans cette étude au début et à la fin de la fabrication.....	116
--	-----

Tableau 3.7 : Récapitulatif des concentrations en zircon et erbium des différentes fibres réalisées dans cette étude.....	121
--	-----

Chapitre IV

Tableau 4.1 : Récapitulatif des compositions caractérisées dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ durant cette étude et des techniques utilisées.....	132
---	-----

Tableau 4.2 : Récapitulatif des compositions caractérisées dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ durant cette étude.....	137
---	-----

Tableau 4.3 : Récapitulatif des viscosités des sols destinés à la fabrication des fibres passives en régime newtonien.....	140
---	-----

Tableau 4.4 : Récapitulatif des fibres fabriquées (inverse dip-coating et powder in tube) et caractérisées dans cette étude dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ pur et dopée TR (ytterbium).....	140
---	-----

ACAC	ACéthylACétatone
ASE	Emission par état excité
ATD	Analyse ThermoDifférentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BIP	Bande Interdite Photonique
C_Er	Cholure d'Erbium
CB	Cut-Back
CCE	Court Circuit Electrique
CCM	Court Circuit Magnetique
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
ESA	Absorption par état excité
HNO ₃	Acide nitrique
IR	Infra Rouge
LIDAR	Ligth Dectection and Ranging
MCVD	Modified Chemical Vapor Deposition
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
NBOHC	Non Brindging Oxygen Hole
NR	Non Radiative
ON	Ouverture Numérique
OVD	Outside Vapor Deposition
P_Sn	Isopropoxyde d'étain
P_Yb	Isopropoxyde d'Ytterbium
P_Zr	n-propoxyde de Zirconium
PCVD	Plasma Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PL	PhotoLuminescence
PVD	Plasma Vapor Deposition
R	Ratio d'agent chelatant
RTI	Réflexion Totale Interne
SB	Source Blanche
SC	Super Continumm

Liste des abréviations

SiO₂	Oxyde de silicium
SnO₂	Oxyde d'étain
TEOS	TétraEthylOrthoSilicate
TR	Terre Rare
TS	Laser Titane Saphir
UPC	Up-Conversion
UV	Ultra Violet
V	Fréquence spatiale normalisée
VAD	Vapor Axial Deposition
VIS	Visible
W	Ratio d'eau
ZrO₂	Oxyde de zirconium
λ	Longueur d'onde

Si dès 1917, A. Einstein introduisait le concept d'émission stimulée, ce n'est qu'avec l'invention du laser en 1960 par Theodore Maiman [Main_1960] que ce phénomène a été largement exploité et qu'a pu se développer une grande partie de la photonique telle que nous la connaissons aujourd'hui. Ces sources lumineuses aux caractéristiques exceptionnelles (de cohérence spatiale et spectrale du faisceau émis), vont devenir extrêmement attractives dans une multitude de domaines. Qu'ils soient à solides (massif [Main_1960], disque [Baer_2010], fibre dopées par des ions terre rare (TR) [Koes_1964], cristaux [Sangla_2008], semi-conducteur [Arno_1963]), à liquide (colorant [Boll_1987]), ou encore à gaz [Java_1961], ces lasers permettent de générer des rayonnements sur diverses bandes spectrales (fig. I.1). Leur régime de fonctionnement (continu ou impulsif) et leur puissance pouvant atteindre plusieurs centaines de Watt en continu et même le tera Watt (en impulsif) permettent la découpe d'objets aussi sensibles que la cornée jusqu'à des plaques métalliques. Ils trouvent aussi leurs applications dans la fusion ou la microstructuration de verre, la soudure, le micro usinage, le LIDAR (light detection and ranging), *etc...*

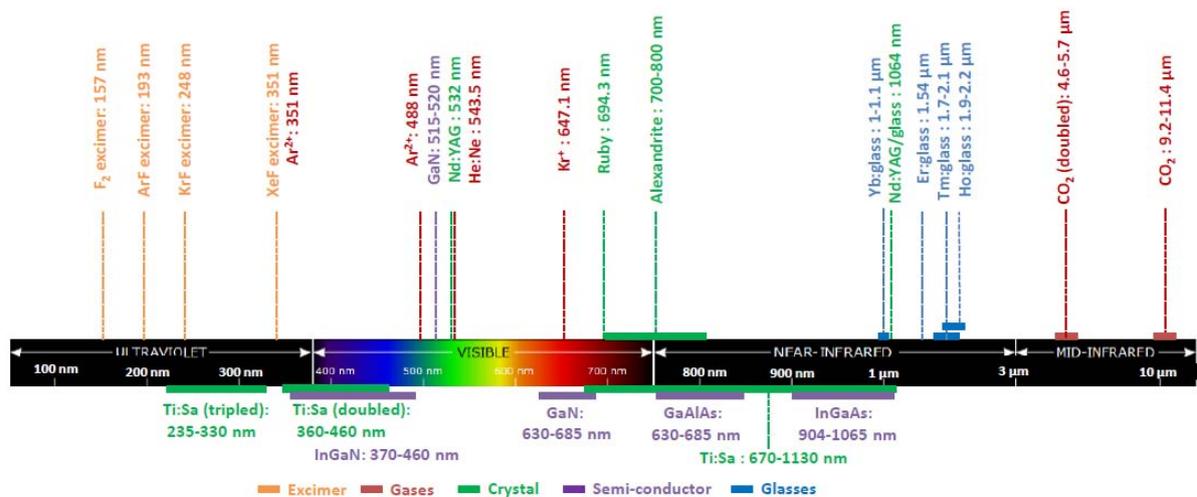


FIGURE I.1 : Illustration non exhaustive des bandes d'émission de plusieurs types de laser.

Leurs gammes d'émission restent cependant discrètes et une grande partie du spectre optique n'a pu encore être explorée. L'accès à ces longueurs d'onde doit se faire par des procédés non linéaires tels que le mélange paramétrique ou la génération de raies Stokes / anti-Stokes par effet Raman [Agra_2001, Bena_2002, Bena_2005]. La silice, matière première des fibres optiques standards, est bien connue depuis l'avènement des télécommunications par fibre optique, mais la génération d'effets lasers via cette matrice seule a aujourd'hui atteint une limite spectrale. De nouveaux hôtes sont alors requis afin d'atteindre de nouvelles bandes d'émission (fig. I.2 [Mone_1996]). Cependant, l'utilisation

d'un nouveau matériau induit de nombreuses contraintes (modification de la température de fusion, contraintes thermiques et mécaniques durant l'étirage de la fibre, pertes optiques, *etc.* (verres de chalcogénure par exemple)). Une solution est alors de pouvoir conserver l'expertise acquise dans le domaine de la fabrication de fibres optiques en silice tout en incluant une « sous-matrice » qui conférera à l'ensemble de nouvelles propriétés : optiques, par un décalage des longueurs d'onde d'émission des TR ou par exemple, une résistance au photo-noircissement récemment développée [Yoo_2010], l'exacerbation d'effets non linéaires ou encore la détection de radiation [Hamz_2012].

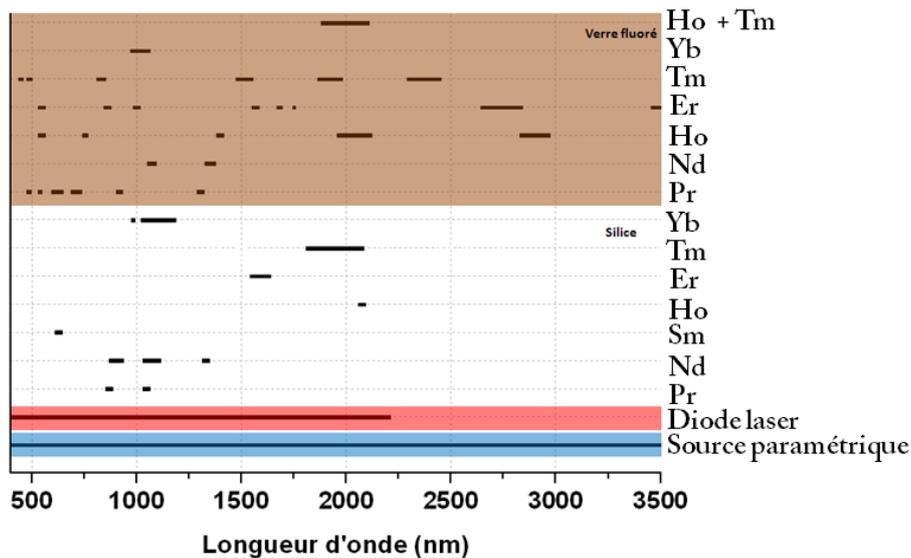


FIGURE i.2 : Illustration de la gamme spectrale accessible en fonction des dopants dans deux matrices différentes (verre fluoré et verre de silice) pour les fibres lasers à cœur solide [Mone_1996].

Dans cette étude, nous nous sommes attachés à étudier une nouvelle génération de fibres optiques dites « hybrides » alliant les propriétés thermomécaniques connues de la silice et les propriétés spectrales des ions TR (Yb^{3+} et Er^{3+}) en présence de cristaux de zircon (ZrO₂) ou d'oxyde d'étain (SnO₂). Les résultats obtenus dans le domaine infrarouge (IR) montreront la maîtrise de la synthèse des matériaux par voie sol-gel et du procédé de fabrication, de la synthèse des sols jusqu'à l'étirage des fibres optiques. Les études préliminaires dans la gamme UV et visible (VIS), grâce notamment aux propriétés de luminescence intrinsèques de ces nanoparticules (pures et dopées), constitueront une base pour la réalisation de sources lasers fibrées dans ces bandes spectrales originales.

Le premier chapitre de ce manuscrit introduit les principes de base du guidage de l'onde lumineuse sur fibre optique, ainsi qu'un bref panorama des technologies actuelles de fabrication dont celles utilisées dans cette thèse (« inverse dip-coating » et « powder in tube »). Nous y développerons

aussi les bases de l'amplification optique et les propriétés des ions ytterbium et erbium dans différentes matrices hôtes. Enfin, nous présenterons l'étude bibliographique des propriétés optiques des matériaux synthétisés dans cette thèse basés sur les deux systèmes binaires étudiés $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ purs et dopés par des ions ytterbium ou erbium.

Le second chapitre sera dédié à la description des méthodes d'analyse microstructurale utilisées durant cette thèse. Sera ensuite développée la méthode de modélisation du guidage de l'onde lumineuse dans les fibres optiques à travers les logiciels commerciaux Comsol Multiphysics et Matlab. Les simulations préliminaires du contenu modal d'une fibre à cœur nanostructuré seront discutées. Nous aborderons ensuite la résolution des équations couplées permettant la simulation des différentes absorptions et effets lasers rencontrés dans les fibres optiques actives. Une étude préliminaire par simulation du four de la tour de fibrage, puis du fibrage conduira à une tentative de modélisation du comportement des nanoparticules durant cette étape.

La troisième partie de ce mémoire sera dédiée aux résultats portant sur les poudres et fibres réalisées dans le système $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Une étude structurale comparative des poudres et des fibres sera d'abord menée. Nous verrons entre autre que l'étape de fibrage conduit à la modification de la nanostructuration entre la préforme et la fibre optique. Les résultats optiques (atténuation linéique, absorption des TR et effet laser) pour diverses concentrations en zircone et en dopant seront ensuite comparés aux simulations et discutés. Les très bonnes efficacités des lasers réalisés dans l'IR démontreront la qualité des matériaux synthétisés. Nous nous orienterons alors vers le domaine VIS. L'exacerbation de la luminescence verte lors du dopage erbium montrera la pertinence de cette matrice hôte pour la réalisation de source basse longueur d'onde par up-conversion (UPC).

De même, le chapitre quatre sera d'abord focalisé sur l'étude microstructurale de poudres issues du système binaire $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, puis sur les résultats optiques obtenus avec les fibres optiques élaborées en fonction de la concentration en étain. Nous confronterons les deux procédés de fabrication utilisés (« inverse dip-coating » et « powder in tube »). Nous verrons là encore que malgré une modification de la nanostructure des préformes aux fibres optiques, celles-ci démontrent de larges bandes de transmission et de faibles pertes optiques. A la suite de quoi, nous verrons la réalisation de la première fibre laser dopée ytterbium dans ce système. L'influence de SnO_2 sera discutée. L'étude préliminaire sur la luminescence UV de ce système, comparativement sur poudre et sur fibre, montrera l'intérêt de l'oxyde étain pour la fabrication de source dans cette gamme spectrale.

A

- [Agra_2001] Nonlinear Fiber Optics, G. P. Agrawal, Academic Press, (2001).
[Arno_1963] Cylindrical GaAs laser diode, K. M. Arnold *et al.*, J. Appl. Phys., 34 (1963) 3136.

B

- [Baer_2010] Femtosecond thin-disk laser with 141 W of average power, C. R. E. Baer *et al.*, Optics Letters, 35 (2010) 2302-2304.
[Bena_2002] Stimulated Raman scattering in hydrogen-filled hollow core photonic crystal fiber, F. Benabid *et al.*, Science, 298 (2002) 399-402.
[Bena_2005] Compact, stable and efficient all fibre gas cells using hollow-core photonic crystal fibres, F. Benabid *et al.*, Nature, 434 (2005) 488-491.
[Boll_1987] High-power pulsed dye laser with Fourier-limited bandwidth, G. Bollen *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B, 4 (1987) 329-336.

H

- [Hamz_2012] Sol-gel derived ionic copper-doped microstructured optical fiber: a potential selective ultraviolet radiation dosimeter, H. El Hamzaoui *et al.*, Opt. Soc. Am., 20 (2012) 29751-29760.

J

- [Java_1961] Population inversion and optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture, A. Javan *et al.*, Phys. Rev. Lett., 6 (1961) 106.

K

- [Koes_1964] Amplification in a fiber laser, C. J. Koester *et al.*, Appl. Opt., 3 (1964) 1182-1186.

M

- [Main_1960] Stimulated optical radiation in ruby, T. H. Maiman, Nature, 187 (1960) 493-494.
[Mone_1996] Fibres optiques dopées et applications, M. Monerie, C. Fabre et J. P. Pocholle, EDP Science (1996).

S

- [Sangla_2008] First demonstration of laser emission from an Yb:YAG single crystal fiber grown by the micro-pulling down technique, D. Sangla *et al.*, CLEO US, 2008.

Y

- [Yoo_2010] Ytterbium-doped Y₂O₃ nanoparticle silica optical fibers for high power fiber lasers with suppressed photodarkening, S. Yoo *et al.*, Opt. Com., 283 (2010) 3426-3427.

Sommaire

1.1	Propagation linéaire dans les fibres optiques	
1.1.1	Fibres à saut et à gradient d'indice, guidage par réflexion totale interne (RTI).....	6
1.1.2	Guidage dans les fibres microstructurées.....	8
1.1.3	Pertes dans les matériaux appliqués à l'optique.....	11
1.2	Procédés d'élaboration des fibres optiques	
1.2.1	Méthodes de dépôt en phase vapeur.....	13
1.2.2	La méthode « Powder in tube ».....	15
1.2.3	La méthode « Inverse dip coating ».....	15
1.3	Présentation du procédé sol-gel dédié à la réalisation de fibres optiques	
1.3.1	Généralités.....	16
1.3.2	Réactions chimiques et cinétiques.....	17
1.3.3	Paramètres influençant la vitesse de réaction.....	18
1.3.4	Formation des réseaux (silice, zircon et oxyde d'étain).....	19
1.4	Propriétés optiques des ions TR (Yb³⁺ et Er³⁺) en fonction de l'environnement	
1.4.1	Mise en évidence des phénomènes d'absorption, d'émission dans les TR.....	21
1.4.2	Principe de l'amplification dans les systèmes à 3 et 4 niveaux.....	26
1.4.3	Propriétés optiques de l'ytterbium.....	27
1.4.4	Propriétés optiques de l'erbium.....	28
1.4.5	Influence de l'environnement sur les propriétés optiques des ions TR.....	29
1.5	Etat de l'art des propriétés des matériaux à base de ZrO₂, SnO₂ et des binaires SiO₂-ZrO₂ et SiO₂-SnO₂	
1.5.1	Propriétés de ZrO ₂ et son association avec SiO ₂	33
1.5.2	Propriétés de SnO ₂ et son association avec SiO ₂	37
	Conclusion.....	40

Ce premier chapitre introduit le contexte de l'étude sur les fibres nanostructurées. Tout d'abord, seront présentés les principes de guidages de l'onde lumineuse dans les structures fibrées actuelles. Ensuite, les principales techniques de fabrication de ces fibres optiques seront explicitées. Un état de l'art des propriétés optiques des ions TR et du principe d'amplification optique sera développé. Différentes réalisations et résultats importants concernant les systèmes $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ purs et dopés (Yb^{3+} ou Er^{3+}) seront présentés afin de situer la cadre de cette thèse.

1.1 Propagation linéaire dans les fibres optiques

L'évolution des techniques et des besoins a conduit, ces dernières années, à la réalisation de fibres optiques aux structures diverses, allant de la simple configuration cœur / gaine pour une fibre à saut d'indice jusqu'aux fibres dites cristallines. La structure qui cependant est l'objet du plus grand nombre de travaux à l'heure actuelle est la famille des fibres dites microstructurées. Les paragraphes suivants présentent les principes de guidage dans chacune d'entre elles.

1.1.1 Fibres à saut et à gradient d'indice, guidage par réflexion totale interne (RTI)

Selon le principe de réflexion totale, découvert par W. Snell puis R. Descartes et illustré par la figure 1.1.a, un rayon lumineux incident avec un angle θ_i sur une interface entre deux diélectriques d'indice de réfraction différent (n_1 et n_2 , avec $n_1 > n_2$) est totalement réfléchi $\theta_r = \theta_i$, si $\theta_i > \theta_{\text{lim}}$ (θ_{lim} étant l'angle limite). Ainsi, lorsque deux interfaces sont disposées en regard l'une de l'autre, l'onde lumineuse sera guidée par une succession de réflexions totales. Ce phénomène est à l'origine des guides optiques diélectriques et s'applique parfaitement aux fibres optiques dites à saut d'indice (fig. 1.1.b). Plus fin qu'un cheveu, et long parfois de plusieurs kilomètres, ce guide est composé d'au moins deux matériaux vitreux, appelés cœur, d'indice supérieur (n_1) (grâce à un dopage, souvent germanium (Ge), fluor (F) ou aluminium (Al)) et gaine, d'indice inférieur (n_2) (fig. 1.1.c). Une gaine polymère, d'indice de réfraction plus élevé que celui de la gaine pour une fibre classique, assure la protection mécanique de l'ensemble et l'élimination des rayonnements non guidés par le cœur.

Dans le cas des fibres dites à gradient d'indice, le cœur ne présente pas un indice homogène mais est une fonction radiale (fig 1.1.d) qui s'écrit alors :

$$n(r) = n_{\text{max}} \cdot \sqrt{1 - 2 \cdot \frac{n_{\text{max}} - n_2}{n_{\text{max}}} \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^\alpha} \quad (1.1)$$

pour $0 < r < r_c$ et α est un coefficient proche de 2 dans le cas d'une évolution gaussienne de l'indice de réfraction.

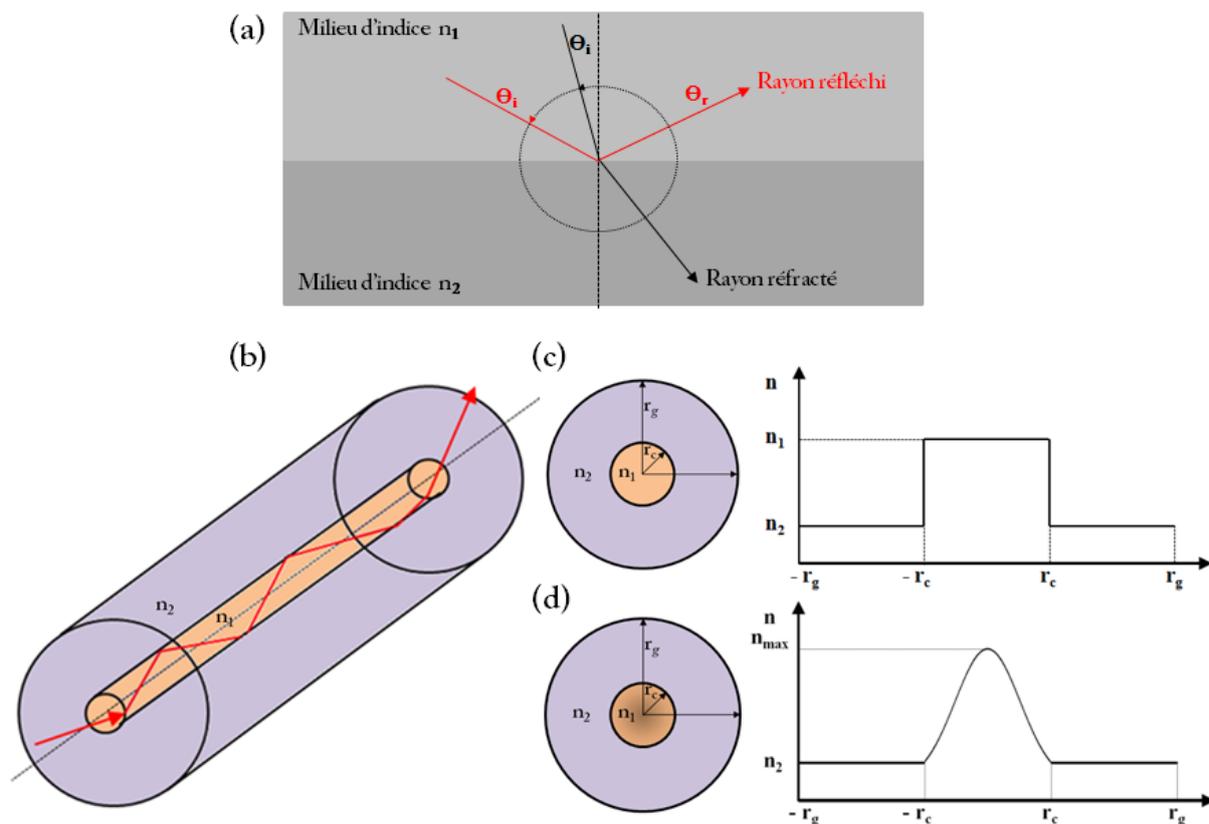


FIGURE 1.1 : (a) Représentation schématique de la réflexion totale ($n_1 > n_2$). (b) Illustration du guidage RTI au sein d'une fibre à saut d'indice et (c) ses caractéristiques opto-géométriques. (d) Evolution du profil d'indice dans le cas à gradient d'indice.

Dans ces types de fibres optiques, les conditions à l'interface cœur / gaine, ainsi que la symétrie de révolution autour du guide, imposent une distribution de champ électromagnétique dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie du guide. Cette distribution est caractérisée par un ensemble de modes électromagnétiques appelés modes dégénérés de propagation et leur nombre dépend de la fréquence spatiale normalisée V définie par l'équation 1.2:

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a ON \quad (1.2)$$

avec

$$ON = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (1.3)$$

où λ est la longueur d'onde, a le rayon du cœur et ON l'ouverture numérique à la longueur d'onde considérée (1.3). Si la valeur de V est inférieure à 2,405, le guide sera dit monomode et ne supportera que le mode fondamental LP_{01} , qui est la combinaison linéaire des deux polarisations du mode électromagnétique HE_{11} .

Le besoin en puissance et la nécessité de réduire les effets non linéaires, obligent à concevoir des cœurs de plus en plus larges. Afin de conserver le régime monomode le plus longtemps possible, on est alors amené à diminuer la différence d'indice entre le cœur et la gaine. On peut noter alors que la trop forte diminution de ON induira une très forte sensibilité aux courbures, et donc des pertes d'autant plus importantes sur les modes d'ordre hauts dans une fibre multi-mode [Marc_1976, Saka_1978, Saka_1979]. Comme le montre l'équation 1.4, l'indice d'un matériau est fonction de la contrainte qui lui est appliquée [Heib_1975, Marc_1982]. Dans le cas présent, il s'agit d'une contrainte mécanique de torsion, mais elle peut être aussi thermique, acoustique, *etc...* Ainsi, les modes d'ordres élevés d'indices effectifs plus faibles, sont davantage sensibles à la courbure (1.5). [Heal_2006]. Une partie du champ se trouvera alors délocalisé dans la gaine.

$$n_{eq}(r, \theta) = n(r, \theta) \cdot \left[1 + (1 - \xi) \cdot \frac{r}{R} \cdot \cos(\theta) \right] \quad (1.4)$$

$$r_{crit} = \frac{n_{eff}^2 - n_g^2}{2 n_g^2} R \quad (1.5)$$

où r est le rayon de la fibre, R le rayon de courbure de la fibre, c est la vitesse de la lumière dans le vide, n_g l'indice de la gaine et ξ le coefficient d'électrostriction du matériau.

1.1.2 Guidage dans les fibres microstructurées

Les fibres optiques microstructurées sont caractérisées par la variation d'indice selon les axes du repère [Oxyz]. Le principe de guidage est alors différent suivant l'agencement de la structure.

Les fibres dites de Bragg (structure à cristal photonique 1D ou à bande interdite photonique BIP 1D), inspirées des travaux des frères Bragg (prix Nobel de physique en 1915) [Brag_1967], sont constituées d'une succession de couches de matériaux d'indices de réfraction différents (fig. 1.2). Cette variation périodique agit alors comme un miroir aux longueurs d'onde anti-résonnantes avec cet empilement qui se trouvent piégées dans le cœur de la fibre (fig. 1.3.a). On parle de « fibre à bande interdite photonique » car le guidage vient du rejet de l'onde par le milieu extérieur.

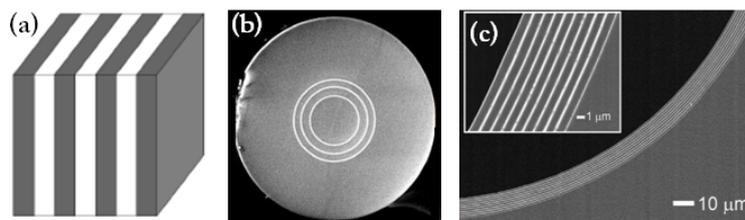


FIGURE 1.2 : (a) Illustration du réseau BIP 1D. (b) Image MEB d'une fibre 1D de type Bragg à cœur plein [Jami_2007] et (c) à cœur creux [Teme_2002].

Le spectre de transmission de ces fibres se présente alors sous forme d'une succession de bandes discrètes (fig. 1.3.b), dont la largeur est modulée par le contraste d'indice entre les couches, et leur épaisseur. Le guidage peut alors se faire par exemple dans un cœur creux (fig. 1.2.c) [Yeh_1978] utile notamment pour le transport de l'onde dans des gammes spectrales présentant de fortes pertes pour le milieu solide (UV ou IR lointain), mais aussi dans un cœur plein (fig. 1.2.b), potentiellement dopé par des ions TR. Bien que le plus souvent fabriqué par MCVD [Fevr_2008], ce type de fibre a aussi été réalisé par la voie sol-gel [Rest_2007].

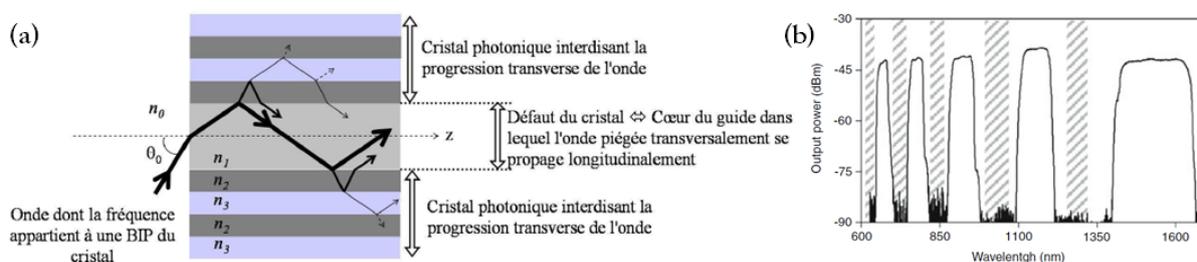


FIGURE 1.3 : (a) Schéma du guidage de l'onde lumineuse dans les fibres de Bragg. (b) Spectre de transmission typique d'une fibre BIP [Bouw_2007].

D'autres types de structure existent, comme les fibres dites microstructurées air-silice (FMAS) considérées comme une structure 2D. Elles se composent d'un réseau périodique à deux dimensions (fig. 1.4.a) de trous d'air distribués parallèlement à l'axe de propagation dans une matrice de silice. Le motif élémentaire est une maille triangulaire ou hexagonale. Le guidage est alors fonction du diamètre des trous d'air d et de la distance (« pitch ») entre deux centres de trou d'air Λ . La présence d'un défaut dans le réseau, comme l'absence d'un trou d'air au centre de la fibre, permet le confinement de l'onde lumineuse le long de la propagation. Le guidage se fait par réflexion interne modifiée car l'indice de réfraction moyen de la gaine est abaissé par la présence des ces inclusions ; ici de l'air (fig. 1.4.b) mais qui peut aussi être de la silice dopée phosphore. T. Birks *et al.* [Birk_1997] ont mis en évidence

l'originalité de ce type de structure par son caractère infiniment monomode. En effet, la condition d'unimodalité n'est plus liée au rapport de la dimension du cœur avec la longueur d'onde, mais au rapport de la dimension des trous avec le pitch (< 0.45) [Kuhl_2002, Mort_2003]. A cœur solide, elles peuvent être dopées par des ions TR [Limp_2006, Mort_2003]. Des études récentes ont montré que la condition de périodicité n'est pas nécessaire pour obtenir le guidage dans le cœur, mais aucune étude à notre connaissance ne fait état de l'unimodalité de ces fibres à gaine microstructurée hétérogène voir même aléatoire.

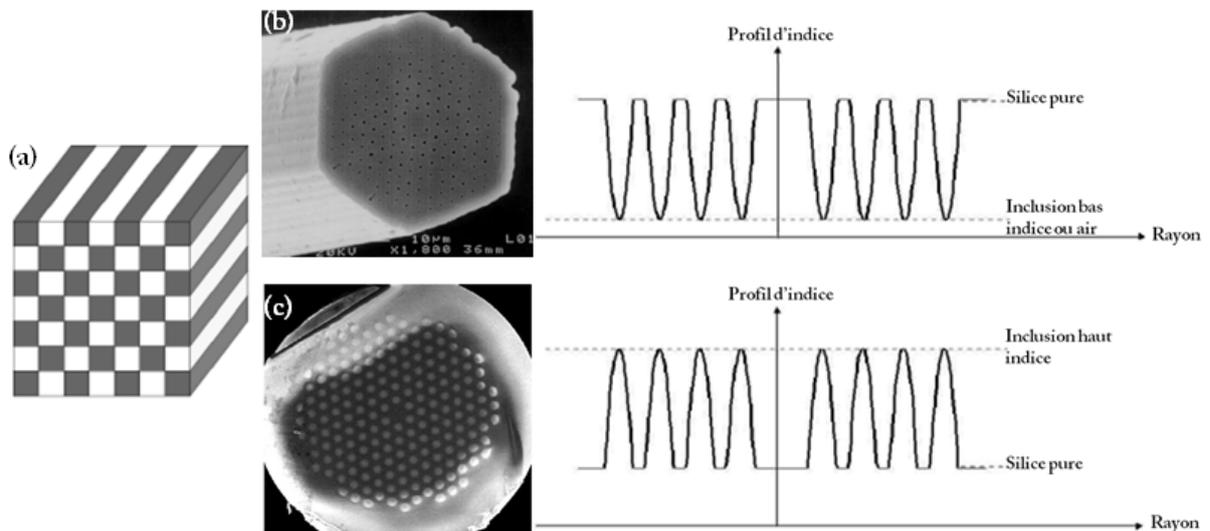


FIGURE 1.4 : (a) Illustration du réseau 2D, (b) en configuration RTI modifié (air ou plot bas indice) et (c) en configuration BIP (plot haut indice) [Bouw_2005].

En remplaçant ces inclusions bas indice par des plots haut indice (fig. 1.4.c), la structure se comportera comme une BIP qualifiée de 2D (du fait de la répartition des inclusions dans la gaine). Comme dans le cas de la structure BIP Bragg 1D, le spectre de transmission présentera des bandes d'atténuation très fortes traduisant la résonance de l'onde avec la gaine (fig. 1.3.b).

Une seconde famille de FMAS dite à cœur creux existe. Le défaut du cristal photonique constituant le cœur est alors un trou d'air. Un arrangement adéquat du cristal fait de la gaine optique un miroir métallique parfait à certaines longueurs d'onde. La propagation est interdite dans la direction radiale et le guidage se fait comme pour les fibres de Bragg à cœur creux, dans l'air. Les plots de haut indice agissent en tant que résonateurs et conduisent aux propriétés de résonance de bande interdite. Comme pour la structure tout solide précédente, on parle de guide à BIP 2D. Les fibres présentent

alors un cœur d'indice bas par rapport à la gaine et exhibent là aussi, des bandes de transmission discrètes.

1.1.3 Pertes dans les matériaux appliqués à l'optique

Les pertes sont le facteur limitant dans la plupart des applications des fibres optiques, que ce soit pour le transport d'informations ou la génération d'effet laser. Elles sont fonction de la structure et de la composition de la fibre. Comme on l'a vu précédemment, certaines structures permettent le guidage de l'onde lumineuse par condition de résonance. Ainsi, la fibre devient un milieu à pertes quasi infinies en dehors des bandes de transmission. Outre le côté structural et les pertes venant de l'irrégularité radiale du cœur de la fibre ou des pertes par courbure, les pertes viennent essentiellement du matériau qui constitue le cœur de la fibre optique. Le paragraphe qui suit les explicite.

1.1.3.a Les défauts d'ordre « chimique »

Ils mettent en jeu les liaisons moléculaires au sein de la matrice constituant le cœur de la fibre optique. Il s'agit notamment des radicaux Si-OH qui absorbent le rayonnement lumineux autour de 2700 nm et de ses harmoniques : 1390, 1250 et 950 nm [Humb_1996]. Dans le domaine visible, on retrouve les centres colorés, tels que les « No Bridging Oxygen Hole Center » (NBOHC), défauts d'oxygène sur l'atome de silice qui présente une bande d'absorption autour de 630 nm. Ils peuvent être amenés par plusieurs raisons :

- D'une part, lors de la conception de la préforme à cause d'impureté (qui tendent à disparaître avec les étapes de recuit sous flux gazeux).
- D'autre part durant l'étape de fibrage qui crée des zones de contrainte dans la fibre, et ré-agence la matrice amorphe constituant le cœur de la fibre [Mune_1991].

Bien que les procédés de fabrication actuels permettent de diminuer ces types de défaut à l'ordre du ppm, ils sont encore responsables de la chute d'efficacité notamment dans les systèmes lasers. Plus récemment, certaines équipes se sont penchées sur l'étude de la génération des défauts sous irradiation par des rayonnements énergétiques ou de forte puissance dans le domaine IR, en vue d'éprouver les systèmes dans des conditions extrêmes (environnement spatiale, lasers de très forte puissance continue ou impulsionnelle). Il apparaît que ce type de rayonnement est à l'origine de pertes (extinction, perte de rendement, *etc...*) dans les systèmes optiques [Tort_2008].

1.1.3.b Les défauts d'ordre « physique », la diffusion Rayleigh

La silice, aussi pure soit elle, présente une atténuation dans le domaine visible due à la diffusion Rayleigh. Ce phénomène qualifié d'élastique (car il s'opère sans variation d'énergie de l'onde) est dû à l'interaction entre le champ électromagnétique et les atomes constituant le milieu notamment avec les inhomogénéités de la matrice (modification très ponctuelle de l'indice de réfraction, présence d'impureté résiduelles ou de dopants) [Agra_2002]. L'onde optique lorsqu'elle frappe un défaut, est diffusée de manière isotrope. Les pertes résultent alors du fait qu'une part des photons quitte l'angle d'acceptance de la fibre (0,12 dB/km dans la silice pure à 1,57 μm [Naga_2002]).

Ce phénomène est tout à fait adapté pour calculer les pertes générées par la présence d'inclusions dont la taille reste inférieure à $\lambda / 10$. Comme le montre l'équation 1.6 [Chou_2007], il est très sensible à la longueur d'onde (dépendance en λ^{-4}), à la dimension des clusters et à la désadaptation de l'indice de réfraction entre les différentes phases peuplant la matrice. Il fait intervenir la section efficace de diffusion Rayleigh C_{diff} , où n_p est l'indice de la particule, n_m l'indice de la matrice hôte, d le diamètre de la particule, λ la longueur d'onde, α représente les pertes induites par cette diffusion (1.7), N est la concentration en inclusion et L , la longueur d'interaction. Dans le cas où la particule est absorbante, il convient de prendre en compte la section efficace d'absorption de la particule. On introduit alors la notion de section efficace d'extinction de la particule C_{ext} (1.8).

$$C_{diff} = \frac{(2\pi)^5}{48} \cdot \frac{d^6}{\lambda^4} \cdot n_m^4 \cdot \left(\frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2n_m^2} \right)^2 \quad (1.6)$$

$$\alpha = \frac{10}{\ln(10)} \cdot C_{diff} \cdot N \cdot L \quad (1.7)$$

$$C_{ext} = C_{diff} + C_{abs} \quad (1.8)$$

Les pertes sont considérables dès lors que l'on dépasse un couple taille des inclusions / indice de réfraction [Chou_2007] (fig. 1.5.a.). On constate donc qu'il est nécessaire de synthétiser des particules de très faible dimension (< 10 nm) pour limiter les pertes optiques.

La figure 1.5.b synthétise les causes de pertes dans les fibres optiques du visible au proche IR.

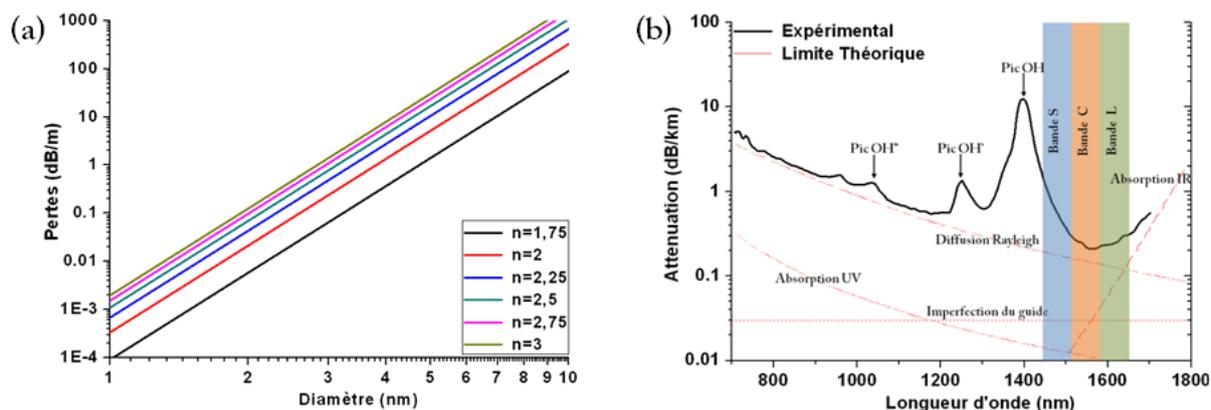


FIGURE 1.5 : (a) Illustration des pertes théoriques liées à la diffusion Rayleigh à une longueur d'onde fixe de 1550 nm pour une concentration de 10^{19} nanoparticules / cm^3 en fonction de leur diamètre et de leur indice de réfraction [Chou_2007]. (b) Spectre d'atténuation dans les fibres « standard télécom » [Agra_2002].

1.2. Procédés d'élaboration des fibres optiques

La conception de fibres optiques, bien que maîtrisée depuis l'avènement des technologies de communications optiques, reste toujours un sujet d'étude. Ainsi, chaque technique présente ses propres limites lorsqu'il s'agit d'augmenter la complexité de la structure de la fibre.

1.2.1 Méthode de dépôt en phase vapeur

Les techniques de type CVD (« Chemical Vapor Deposition ») sont depuis plusieurs décennies dédiées à la réalisation de nombreux types de fibres optiques. Des niveaux de pertes très faibles sont aujourd'hui atteints grâce à la grande pureté des matériaux utilisés et à l'efficacité des traitements thermiques appliqués. Les procédés de fabrication peuvent être classés en deux groupes, les méthodes internes et externes.

Le principe de la MCVD (« Modified Chemical Vapor Deposition », qualifiée d'interne) est illustré par la figure 1.6 [Agra_2002, Digo_2001]. Elle consiste en un dépôt d'une couche de silice poreuse, puis à son dopage qui peut se faire soit en phase vapeur soit en phase liquide (dopage en solution et diffusion ionique notamment pour les TR, trop volatiles dans une couche poreuse de silice). Les précurseurs sont la plupart du temps des halogénures (SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3 , SiF_4 , BCl_3 ,...), qui sont introduits dans le tube de silice en rotation par un gaz vecteur et oxydés à haute température (1600 K) (fig. 1.6.a). On dépose tout d'abord des couches de silice pure (ou dopée F ou B) qui deviendront la gaine optique, puis des couches dopées qui constitueront le cœur de la fibre optique.

Suit une étape de vitrification par une flamme externe à pression et température contrôlées, puis un rétreint afin de fermer totalement le tube sur lui-même (fig. 1.6.b).

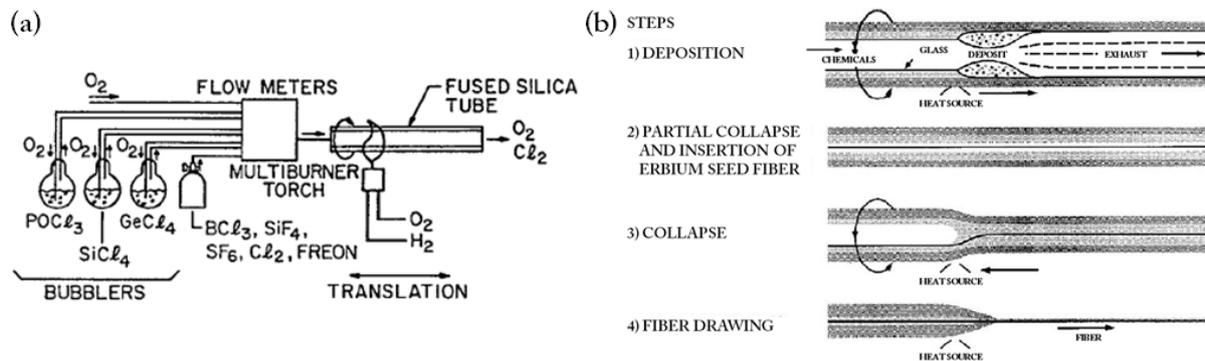


FIGURE 1.6 : (a) Illustration du procédé MCVD et (b) de l'étape de dopage par TR puis du rétreint [Agra_2002, Digo_2001]

Dans le procédé dit PCVD (« Plasma Chemical Vapor Deposition ») le chalumeau est remplacé par un plasma interne induit par un réacteur micro-onde. Il permet d'atteindre de fort rendement, mais son coût est élevé.

Parmi les méthodes externes, on peut citer la VAD (« Vapor Axial Deposition »). Le dépôt de suie de silice s'effectue sur un mandrin de graphite ou d'alumine en rotation par à un procédé d'hydrolyse sous flamme ou plasma. Le rétreint est réalisé en même temps que la vitrification du matériau après l'élimination du mandrin par perçage.

L'inconvénient de ces techniques est qu'elles ne permettent pas d'obtenir directement des fibres à gros cœur et il faut alors avoir recours à des étapes d'attaque chimique ou de rectification de tube afin de réduire le ratio entre l'épaisseur du tube extérieur et celle du cœur de la préforme.

Quelques auteurs ont fait le choix de la MCVD couplée à la méthode de dopage en solution pour la fabrication de fibres avec des nanoparticules de zircone [Ahma_2012, Kir_2011]. Les concentrations mises en jeu ici restent cependant faibles (< 3% mol) et de nombreux codopants sont utilisés (GeO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 et P_2O_5) afin d'obtenir le guidage RTI.

G. Brambilla *et al.* [Bram_2000a, Bram_2000b] comme Paleari *et al.* [Pale_2000], ont quant à eux, réalisé des fibres contenant de l'étain afin d'y inscrire des réseaux de Bragg à partir de précurseur de type SnCl_4 gazeux par MCVD ou VAD [Aned_2001]. Ils évoquent notamment une forte évaporation de celui-ci (température de fusion de SnO_2 d'environ 1630°C [Weas_2000]). L'ajout de codopants à la solution permet de minimiser ce problème d'évaporation [Bram_2000b, Dong_1995,

[Imam_1998](#)]. L. Dong *et al.* [[Dong_1995](#)] démontrent une modification de la photo-inscription entre des fibres dopées GeO_2 , B_2O_3 et SnO_2 , mais sans faire mention des concentrations. Notons ici que l'incorporation de l'étain peut aussi se faire par la méthode de dopage en solution [[Town_1987](#)].

1.2.2 La méthode « powder in tube »

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir des fibres à très gros cœur et qu'elle est tout à fait adaptée à la fabrication de fibres dites « rod type » en vue d'applications laser de très forte puissance [[Leic_2011](#)]. Les étapes de traitement thermique sont aussi variées qu'il y a d'auteurs, mais le principe de base reste le même : le frittage et la vitrification d'un mélange de poudre introduit dans un tube support, souvent en silice. La préforme peut alors être directement fibrée, mais il est préférable d'appliquer un traitement thermique (banc MCVD par exemple) afin d'obtenir une vitrification de l'ensemble. Cette étape, pouvant être réalisée sous flux, présente l'avantage de purifier le matériau (déshydratation sous gaz chloré par exemple).

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la difficulté de fabriquer des fibres à partir de matériaux dont les propriétés thermiques sont différentes de celles du tube support. Cependant, S. Leparmentier a démontré durant sa thèse au sein du laboratoire la possibilité de fabriquer des fibres « multi-verres » [[Lepa_2010](#)]. Les pertes optiques obtenues sont acceptables (< 1 dB/m). Cette méthode sera reprise par la suite pour la réalisation des fibres optiques dans le système SiO_2 - SnO_2 .

1.2.3 La méthode « inverse dip-coating »

La méthode de fabrication dite « inverse dip-coating » est directement inspirée de la méthode classique de dépôt utilisée dans la réalisation de guide d'onde planaire. Elle fut développée par G. Brasse [[Bras_2009](#)] pendant sa thèse de doctorat et est particulièrement bien adaptée à la réalisation de fibres de compositions originales. Le procédé consiste en une succession de dépôts de couches minces dans un tube de silice puis de traitements thermiques. Partant directement de la synthèse chimique par voie « sol-gel » qui sera développée par la suite, ces couches sont de très grande pureté ce qui permet d'obtenir de faibles pertes optiques (0,5 dB/m) [[Bras_2011](#)]. L'étape de fibrage permet de refermer le cœur sur lui-même lui conférant ainsi sa géométrie circulaire.

Quel que soit le procédé utilisé, l'étape finale reste le fibrage. Son principe et une tentative de modélisation seront explicités dans le chapitre suivant.

1.3 Présentation du procédé sol-gel dédié à la réalisation de fibres optiques

Les fibres optiques réalisées dans cette étude l'ont été soit par la méthode « inverse dip-coating », soit par la méthode « powder in tube ». Cette partie présente la genèse du matériau qui constituera le cœur de ces fibres, les réactions chimiques mises en jeu lors du processus sol-gel et les mécanismes de gélification.

1.3.1 Généralités

Le procédé sol-gel est basé sur la conversion d'un liquide (le sol) en une phase solide (le gel) par une série de réactions chimiques de type hydrolyse et condensation des précurseurs moléculaires en solution d'une extrême pureté. De nombreux groupes de recherche utilisent ce procédé pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans divers domaines tels que : la chimie, la mécanique, l'électronique ou encore l'optique, et ce sous différentes formes : poudre, couche, massif, fibre (fig. 1.7).

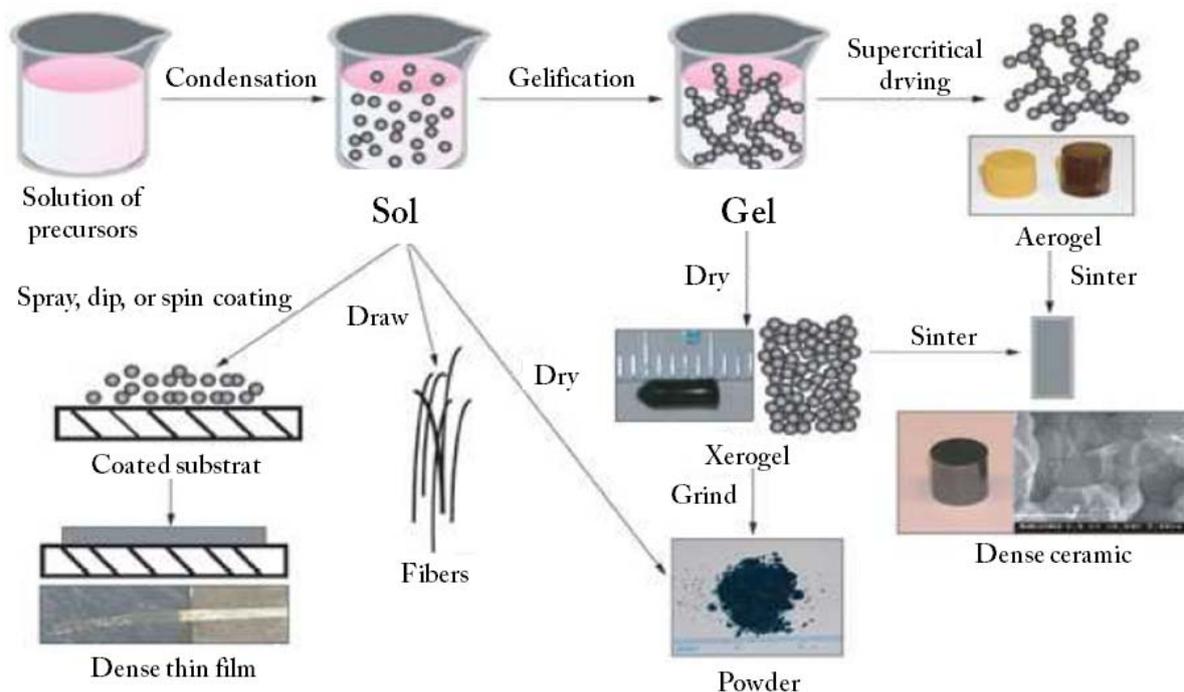


FIGURE 1.7 : Représentation schématique du principe du procédé sol-gel et des diverses possibilités de mise en forme [Bras_2009].

Il s'agit par exemple : de capteurs [Gadd_2013], de catalyseurs [Ross_2000], de filtres [Hinc_2005], de traitements de surface (vitrage, miroirs) [Hong_1999], de matériaux microstructurés

[Alme_2003, Coll_1996], de guides d'onde planaires [Cunh_2012, Hua_2005], de cellules solaires [Pett_1985] et depuis peu, de fibres optiques [Bras_2009].

Cette méthode de synthèse s'est considérablement développée au cours de ces dernières années grâce à sa facilité de mise en œuvre. Elle est d'ailleurs qualifiée de « chimie douce » car l'apport d'énergie amené au système pour le passage à l'état solide est bien moindre comparé à celui utilisé dans les procédés céramiques classiques, qui nécessitent une étape de fusion (> 1200 °C). De plus, l'élaboration de composants par dépôt de couches minces peut être réalisée aux conditions ambiantes. Nul besoin alors de respecter des conditions de vide poussé, comparé aux techniques classiques telles que la « plasma vapor deposition » (PVD) ou la « plasma enhanced chemical vapor deposition » (PECVD). Il permet la réalisation de systèmes « multi-échelles », comme par exemple des matrices incluant des particules de faible dimension (de l'ordre du micron jusqu'à quelques nanomètres). Cette insertion de dopants spécifiques (Y_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , *etc.*) vise à acquérir de nouvelles propriétés mécaniques ou optiques. De plus, contrairement au dopage par trempage, ce procédé permet d'ajouter les dopants actifs (ytterbium, erbium, *etc.*) directement en solution pendant la préparation du sol, permettant une très bonne dispersion des espèces chimiques, tout en contrôlant leur concentration.

1.3.2 Réactions chimiques et cinétiques

La synthèse se fait la plupart du temps à partir d'alcoxydes (de silicium, de zirconium, d'étain, *etc.*), de formule $M(OR)_m$, où M est un atome métallique et R un groupement organique alkyl C_nH_{2n+1} [Liva_1998], dilués dans des solvants (isopropanol, éthanol), en présence de catalyseurs chimiques (acides tels que HNO_3 , HCl) ou thermique, et parfois d'agents chélatant (acétylacétone (ACAC) par exemple). En solution alcoolique et en présence d'eau, ces précurseurs subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la gélification.

Dans cette étude, la synthèse passe par l'utilisation du tetraethylorthosilicate $Si(OEt)_4$ (TEOS) et du n-propoxyde de zirconium $Zr(OPr)_4$ (P_Zr) et de l'isopropoxyde d'étain (P_Sn) en accord avec des travaux de A. Gaudon [Gaud_2005], G. Brasse [Bras_2009] et T. Tran [Tran_2011]. La figure 1.8 illustre les réactions d'hydrolyse (fig. 1.8.a), de condensation du TEOS (fig. 1.8.b) et de la complexation de P_Zr par l'ACAC (fig. 1.8.c).

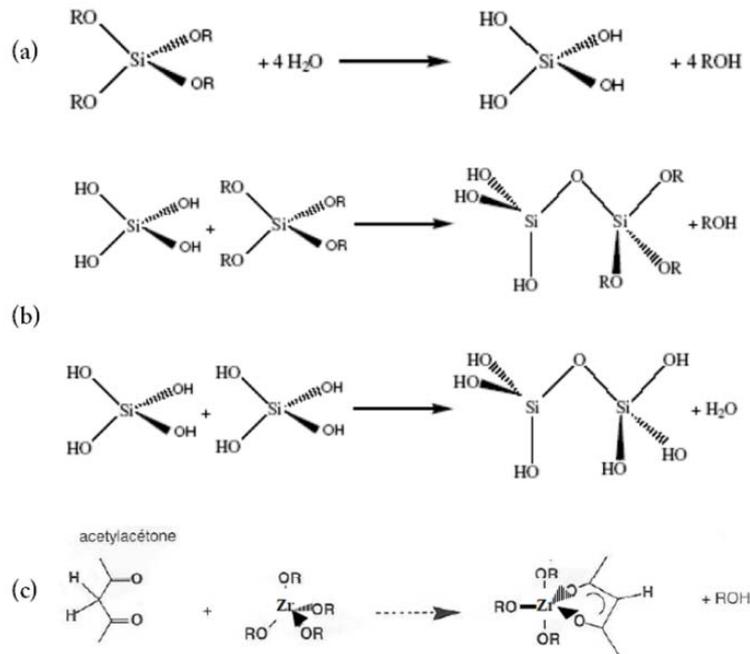


FIGURE 1.8 : Illustration des réactions (a) d'hydrolyse, (b) de condensation du précurseur de silice [Bras_2009], (c) et de complexation du précurseur de zircone [Sakk_2000].

1.3.3 Paramètres influençant les vitesses de réaction

Quels que soient les systèmes synthétisés, la structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Ces vitesses de réactions dépendent de plusieurs paramètres dont il faut tenir compte dans le procédé de fabrication :

- **La température** : c'est un paramètre crucial dans toute réaction chimique. Elle intervient lors de la préparation du sol, du vieillissement des gels et du dépôt de couches. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- **Le type et la concentration en précurseur** : ce choix se fait en fonction de la réactivité du précurseur et du produit final que l'on veut réaliser. Lors de la condensation, plus la concentration sera faible, plus les liaisons polymériques seront longues à se former et plus la transition sol-gel sera repoussée.
- **Le solvant** : il doit être commun aux précurseurs et aux additifs (eau, catalyseur, agent chélatant). Il est préférable d'utiliser un alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde, afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier la cinétique de réaction. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (séchage), de toxicité (isopropanol vs toluène), *etc...*
- **Le catalyseur** : l'étape d'hydrolyse peut parfois être très lente avec de l'eau pure, aussi ajoute-t-on un catalyseur (chimique) acide ou basique.

La catalyse acide (via le cation H_3O^+ issu de l'ajout d'un acide type HNO_3 , HCl), facilite la substitution des OR. Un pH acide accélère donc l'hydrolyse. Un fort taux d'hydrolyse favorise la formation du réseau et conduit après gélification, à une structure dense appelée « gel polymérique ».

La catalyse basique (via l'anion OH^-) facilite la formation des liaisons M-O-M par condensation (M : métal). Un taux de condensation élevé augmente la nucléation et conduit à la formation d'un « gel colloïdal ».

1.3.3 Formation des réseaux (silice, zircon et oxyde d'étain)

1.3.3.a Le réseau de silice

L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile qui peut se répéter sur chaque groupement $-\text{OEt}$ de la molécule conduisant à la formation de groupes silanols Si-OH et au relâchement de molécules d'alcool Et-OH .

La condensation se traduit elle, soit par une expulsion de H_2O entre deux groupements silanols, soit par un départ d'alcool par réaction entre un groupe silanol et un groupe alcoxy. Cette réaction a pour conséquence la formation de ponts de siloxanes, qui constitue l'unité de base du polymère inorganique qui va ensuite donner le réseau amorphe de silice.

Le réseau, bien qu'il puisse être cristallisé, seul nous intéresse le caractère amorphe et vitreux de la silice afin de constituer la matrice du cœur de la fibre optique. Le verre de silice est constitué d'un assemblage de tétraèdres de SiO_2 (fig. 1.9.a) reliés par leurs sommets (fig. 1.9.b). Les atomes de silicium sont reliés grâce à des oxygènes dits « pontant ». A longue distance, le caractère ordonné de la structure disparaît. Zachariasen propose quatre règles qui permettent de prévoir l'agencement des briques élémentaires :

- 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 leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.
- Trois sommets au moins doivent appartenir à d'autres polyèdres.

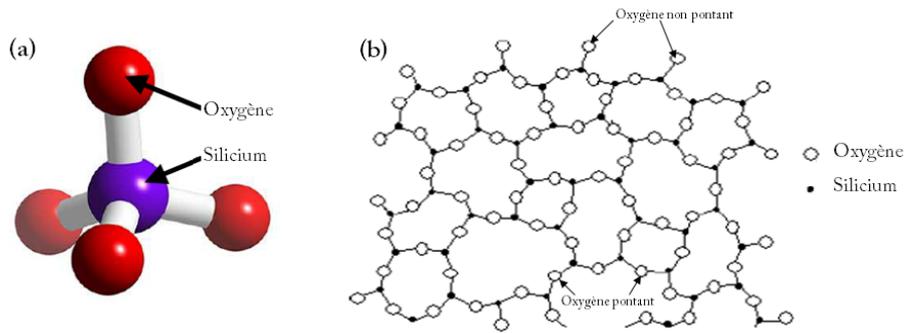


FIGURE 1.9 : (a) Illustration de la brique élémentaire du tétraèdre de silice et (b) agencement du réseau amorphe de silice [Bras_2009].

1.3.3.b Formation du réseau de zircon et paramètres cruciaux

La réactivité du P_Zr vis-à-vis de l'eau oblige à le protéger par l'action d'un agent chélatant, l'ACAC afin d'éviter toute précipitation. Sa manipulation est d'ailleurs impossible hors atmosphère sèche. On définit alors le taux de complexation R comme le rapport $R = [\text{ACAC}] / [\text{Zr}]$ et le taux d'hydrolyse W, défini par le rapport $[\text{H}_2\text{O}] / ([\text{Zr}] + [\text{Si}])$. Ce dernier influence la cinétique de réaction, spécialement dans la formation des ponts silanols.

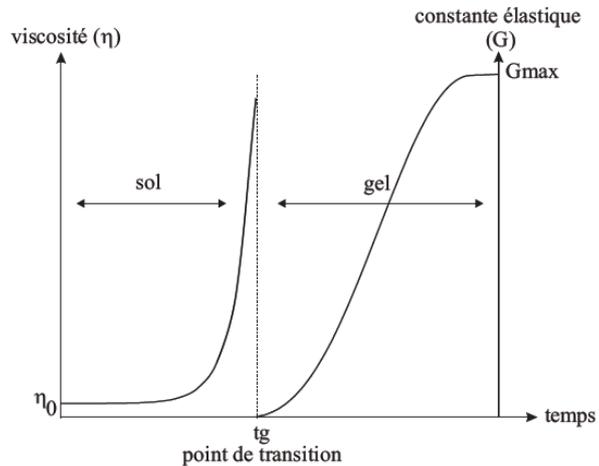


FIGURE 1.10 : Illustration la transition sol / gel [Chou_2008].

Les réactions de polycondensation conduisent à la formation du réseau $-\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}-$. La multiplication de ces réactions entraîne la naissance d'un amas polymérique qui grandit au fur et à mesure, jusqu'à atteindre une dimension « infinie » : c'est le point de transition de la phase « sol » à la phase « gel » illustré par l'asymptote verticale sur la figure 1.10 [Chou_2008]. Dans le cas de dépôt en

couches minces, les réactions responsables de cette transition sont très rapides du fait de l'évaporation du solvant qui conduit à une augmentation locale de la concentration en réactifs.

1.3.3.c Formation du réseau de SnO₂

L'oxyde d'étain suit une dynamique d'insertion différente de celle de la zircone. Pour une concentration inférieure à 1 % molaire dans la silice, il s'insère dans le réseau amorphe en substitution de Si [Cane_2001]. Au-delà, et à des températures entre 200 °C et 500 °C [Anth_2011, Hamd_2009], il cristallise sous forme de particules. Wu *et al.* ont montré que l'alkoxide d'étain ne participe pas à la création du réseau polymérique [Anth_2011, Wu_2009]. La formation des nanoparticules de SnO₂ est complexe et semble être pondérée par les précurseurs, les catalyseurs acides utilisés et le traitement thermique.

1.4 Propriétés optiques des ions TR (Yb³⁺ et Er³⁺) en fonction de leur environnement

Les TR sont les éléments actifs du processus d'émission stimulée qui est à l'origine de la génération de l'effet laser. La partie qui va suivre, introduit les notions générales théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes physiques mis en jeu lors du fonctionnement des lasers dopés par des ions TR, ainsi que les propriétés optiques de ces ions dans des matrices dites conventionnelles. Nous verrons ensuite comment la présence d'inclusion de type ZrO₂ et SnO₂ tend à modifier les propriétés classiques de ces ions TR.

1.4.1 Mise en évidence des phénomènes d'absorption, d'émission dans les TR

Les TR sont les 15 éléments métalliques dont les numéros atomiques sont compris entre 57 (La) et 71 (Lu). Là où les couches électroniques des autres atomes se remplissent progressivement des couches internes vers les couches externes, les couches électroniques 5p et 5d des ions de terres rares se remplissent avant la couche 4f. Ils possèdent une configuration électronique de la forme $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 6s^2$ ([Xe] $6s^2 4f^n$). Seuls trois TR (le cérium, le gadolinium et le lutécium) ont en plus un électron dans la sous-couche 5d. Bien qu'ils puissent être sous forme divalente ou tétravalente, les ions TR se rencontrent principalement à l'état trivalent.

Cette particularité entraîne des propriétés optiques singulières liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche 4f protégée de l'extérieur par les deux couches pleines 5s et 5p. Les interactions des N électrons de la couche 4f entre eux, avec le noyau et les électrons des couches

complètes, permettent l'existence de plusieurs niveaux d'énergie pour l'ion libre. Les niveaux des différents lanthanides sont donnés sur la figure 1.11. Ils ont été déterminés pour une matrice de LaCl_3 .

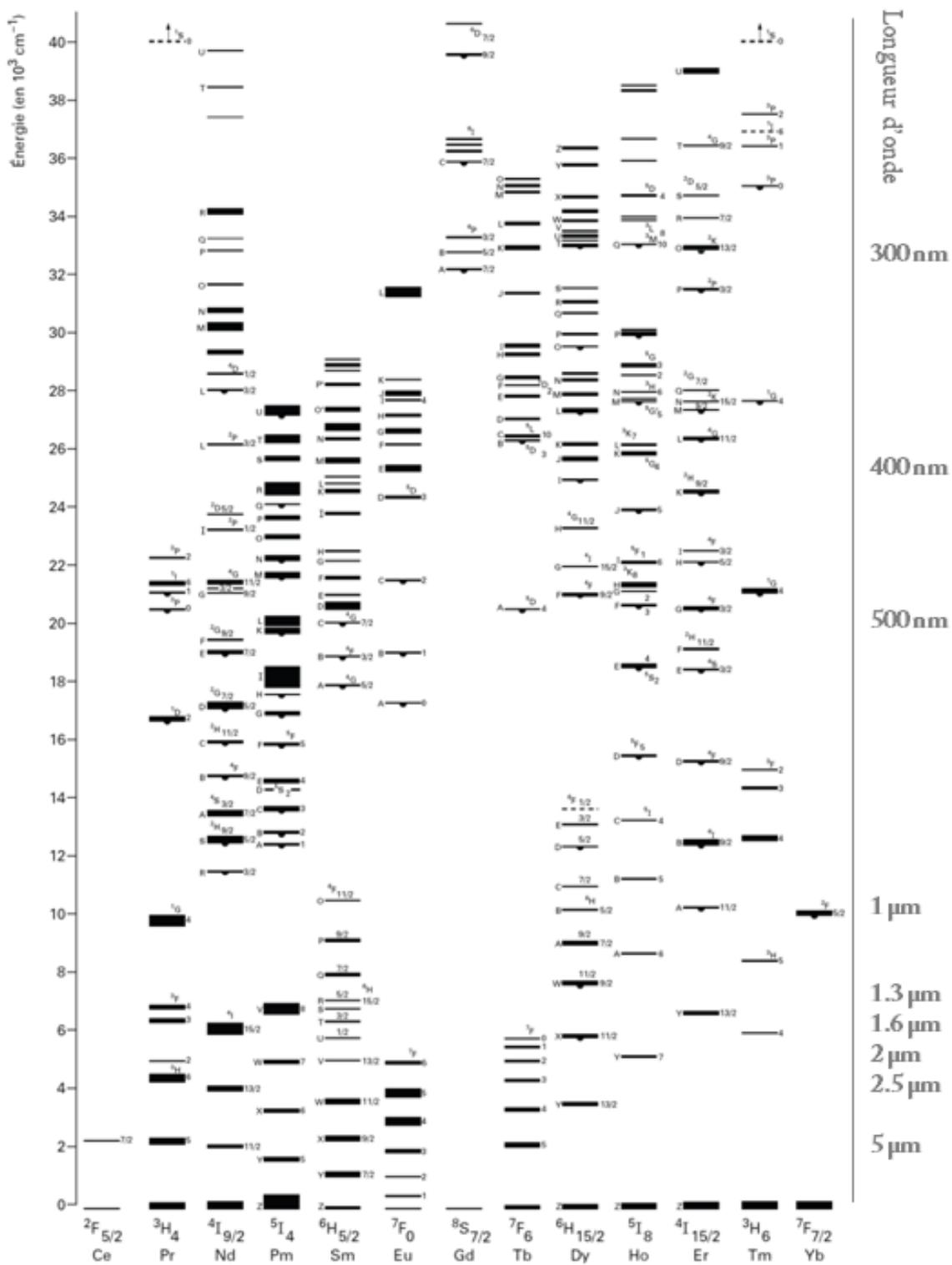


FIGURE 1.11 : Diagramme en énergie des différents lanthanides dans une matrice de LaCl_3 [Dieck_1963].

L'épaisseur des traits reflète l'écart total dû au champ cristallin dans le LaCl_3 . Les demi-cercles indiquent les niveaux émettant une fluorescence dans LaCl_3 .

Dans cette étude, nous nous sommes orientés vers l'ytterbium et l'erbium. Ces deux dopants sont bien connus et ont chacun un domaine d'application dédié au domaine de la génération de forte puissance [Tune_2011] et de l'amplification multi-spectrale dans les bandes télécom [Desu_1991].

La matrice vitreuse usuellement utilisée est la silice. Pour des raisons de solubilité à l'état solide, des codopants (Al, P) peuvent être insérés dans la matrice de silice. Ils permettent alors de réduire les phénomènes de clustering des TR qui diminuent l'efficacité des systèmes (lasers, amplificateurs), en facilitant la formation de nouveaux sites d'accueil. Ils peuvent de plus jouer un rôle de dopant indiciel ou de fondant afin d'atteindre des températures de fusion plus basse (F, Br).

La structure du verre est inhomogène ce qui induit un environnement légèrement différent dans les premières sphères de coordination de chacun des ions (fig. 1.12). Le matériau vu de manière macroscopique présentera des bandes d'absorptions et d'émissions élargies et non discrètes comme dans le cas de l'ion isolé à cause de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. La perturbation provoquée par le milieu fait apparaître des niveaux présentant de faibles écarts d'énergie par rapport à ceux de l'ion libre, c'est l'effet Stark (fig. 1.13).

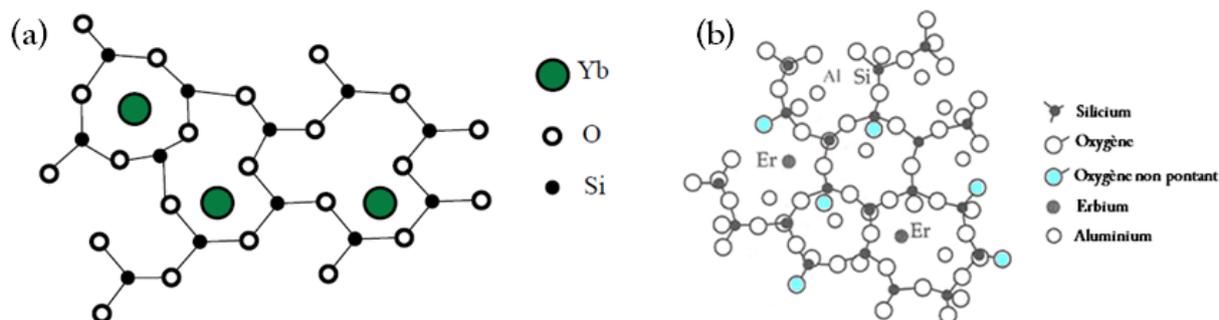


FIGURE 1.12 : (a) Illustration de l'insertion des ions Yb^{3+} au sein d'une matrice amorphe de silice et (b) des ions Er^{3+} dans une matrice de silice dopée Al^{3+} [Beck_1999].

La durée de vie limitée des différents niveaux donne lieu à de l'émission spontanée, phénomène pouvant être comparé à la désexcitation d'un oscillateur amorti dont le taux de décroissance serait analogue à la durée de vie du niveau excité τ . La décroissance temporelle de l'amplitude du champ électrique émis se traduit alors dans le domaine de Fourier par un élargissement spectral. Cet effet affecte de façon identique tous les ions ; on parle alors d'élargissement homogène.

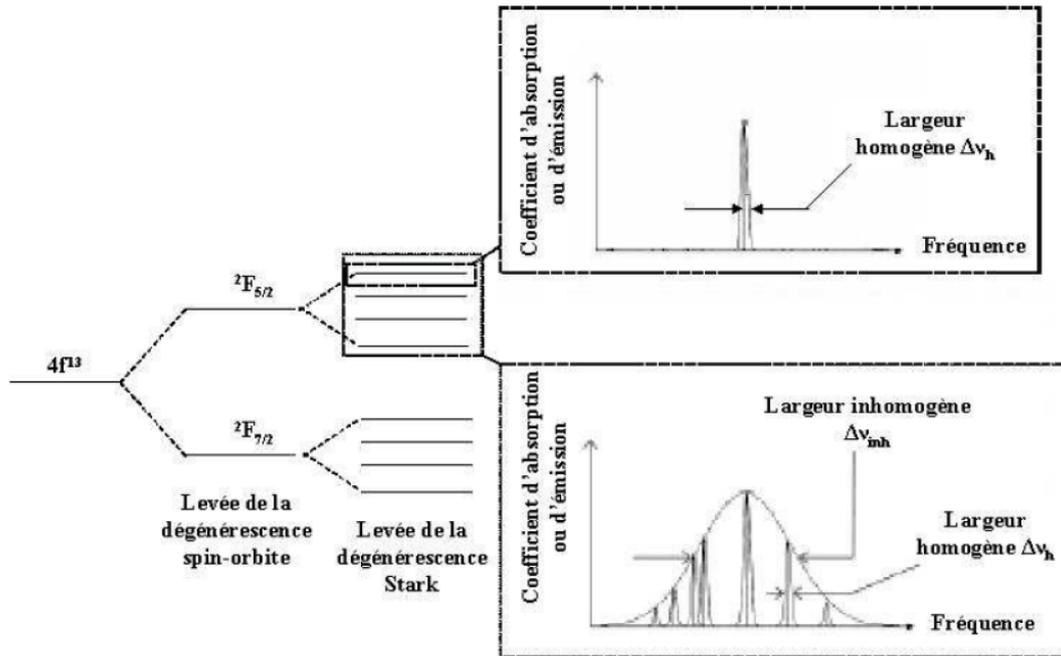


FIGURE 1.13 : Représentation de l'éclatement des niveaux d'énergie par effet Stark et l'élargissement spectral subi par les niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans une matrice de silice [Magn_1993].

Cependant, puisque chaque ion possède un environnement propre (site d'accueil, ligands, paramètres cristallographiques), l'éclatement des niveaux Stark s'opérera différemment pour chacun d'entre eux, c'est l'élargissement inhomogène (fig. 1.13). L'inhomogénéité de la matrice hôte permet l'accordabilité des lasers, mais en contrepartie, l'obtention de fortes densités spectrales de puissance (répartition de la puissance sur les fréquences) est difficile car peu d'ions travaillent à la même longueur d'onde.

Lorsqu'un ion TR est excité par une onde lumineuse, un électron d'une de ses couches externes peut absorber un photon. L'atome initialement à son état d'énergie stable, passe à un état d'énergie supérieur dit niveau excité (fig. 1.14.a). Ce processus est d'autant plus efficace que l'énergie du photon incident $h\nu$ est proche de l'écart entre les deux niveaux mis en jeu. Cet état haut n'est pas stable et afin de retrouver son état fondamental, l'atome va restituer l'énergie au bout d'une durée appelée « temps de vie (τ) de l'état excité » sous la forme d'un photon de manière spontanée (fig. 1.14.b), dans toutes les directions de l'espace et de polarisation aléatoire. On parle d'émission spontanée.

La présence d'un rayonnement incident peut forcer l'atome à l'état excité à émettre un photon « jumeau » au photon incident à condition d'avoir une énergie résonnante avec la transition radiative. Il s'agit de l'émission stimulée. Le photon ainsi créé possède la même fréquence et la même direction de propagation que le photon incident (fig. 1.14.c). Ce processus est à la base du fonctionnement des

oscillateurs et amplificateurs optiques. Le signal sera alors amplifié à condition que la probabilité d'émission soit supérieure à celle d'absorption.

Un dernier cas de figure plus délétère dans le cadre d'applications lasers peut se produire. L'ion initialement à l'état excité peut à son tour absorber un autre photon incident et passer ainsi à un niveau d'énergie encore supérieur. En revenant à l'état stable, on obtiendra une émission à une longueur d'onde inférieure à celle d'excitation (fig. 1.14.d). On parle alors d'« up-conversion » (UPC) contrairement aux phénomènes précédents qualifiés de « down-conversion ». Ce phénomène peut aussi être généré par transfert d'énergie entre deux ions. Il arrive cependant que cette absorption par état excité soit mise à profit pour l'émission à de plus haute longueur d'onde, comme pour l'erbium pompé à 647,6 nm dans une matrice de ZBLAN pour émettre à 850 nm ou 2,7 μm [Alla_1989].

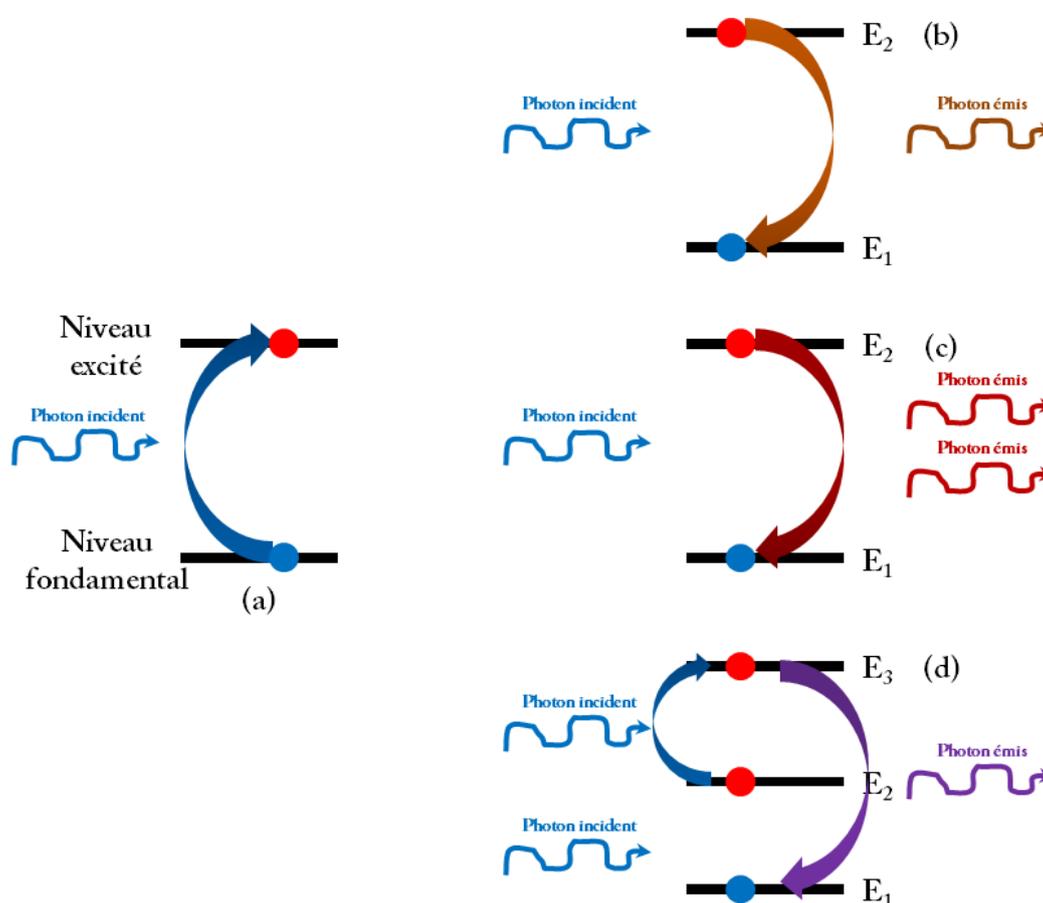


FIGURE 1.14 : Représentation des phénomènes (a) d'absorption, (b) d'émission spontanée, (c) d'émission stimulée et (d) d'UPC.

Notons que l'interaction entre l'onde lumineuse et le milieu peut être aussi non radiative (NR), c'est-à-dire qu'elle ne s'accompagne plus d'un photon, mais d'un phonon qui traduit un phénomène vibratoire de la matière faisant intervenir des niveaux entre E_1 et E_2 .

L'inversion de population qui est le phénomène obligatoire à la génération d'effet laser (c'est-à-dire qu'il y a plus d'ions à l'état excité), est impossible à obtenir dans un système à deux niveaux (fig. 1.14.c), les probabilités d'absorption et d'émission étant au mieux égales. Les amplificateurs et lasers fibrés fonctionnent en exploitant ces combinaisons radiatives et NR entre plusieurs niveaux d'énergie (3 ou 4 suivant le dopant et la longueur d'onde de pompage), leur permettant ainsi d'émettre à des longueurs d'ondes différentes de celles absorbées.

1.4.2 Principe de l'amplification dans les systèmes à 3 et 4 niveaux :

La figure 1.15.a illustre les processus d'émission pour des systèmes dit 3 niveaux. Dans ce type de système, les ions possèdent trois niveaux d'énergie croissante, E_1 qui est le niveau stable, c'est-à-dire celui où se trouve la majorité des ions en l'absence de rayonnement de pompe (le niveau haut est peuplé par effet thermique). Le niveau E_2 est un niveau très instable (durée de vie très courte), contrairement au niveau métastable E_3 (durée de vie plus élevée). Lorsque l'atome est excité par un photon de pompe à la longueur d'onde λ_p correspondant à une énergie $\Delta E_{12}=E_2-E_1$, il y a absorption. L'atome retombe alors quasi instantanément sur le niveau E_3 , plus stable par une transition NR. Il s'en suit une transition radiative au bout d'un temps τ , donnant lieu à l'émission d'un photon signal de longueur d'onde λ_s d'énergie $\Delta E_{31}=E_3-E_1$, soit de manière spontanée (fig. 1.14.b), soit de manière stimulée (fig. 1.14.c). Pour obtenir une amplification et à fortiori un effet laser, la statistique d'émission doit rester supérieure à la statistique d'absorption. L'inversion de population est obtenue ici lorsqu'il y aura plus de 50% des atomes à l'état excité.

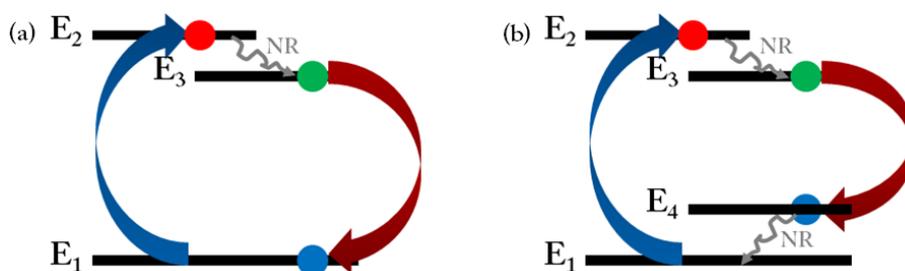


FIGURE 1.15 : (a) Illustration d'un système à 3 niveaux et (b) à 4 niveaux.

Les systèmes à quatre niveaux (fig. 1.15.b) possèdent deux niveaux instables E_2 et E_4 . Les transitions $\Delta E_{23}=E_3-E_2$ et $\Delta E_{41}=E_4-E_1$ sont alors NR. La durée de vie de ces niveaux est très courte comparée à celle du niveau E_3 . La transition $\Delta E_{34}=E_3-E_4$, radiative, s'accompagne de l'émission du photon signal. L'avantage de ce système est que le signal n'est pas réabsorbé, ainsi la puissance de seuil sera plus faible. C'est notamment le cas avec les ions Pr^{3+} ou Nd^{3+} pompés à 800 nm pour une émission autour de 1,3 μm .

Le cas d'un laser à l'ytterbium est intermédiaire entre les deux systèmes précédents : on parle de laser quasi 3 niveaux. La principale différence entre les 3, 4 et quasi trois niveaux repose sur la prise en compte de l'éclatement des sous-niveaux d'énergie.

1.4.3 Propriétés optiques de l'ytterbium

L'ytterbium, dont la configuration électronique est la plus simple ($[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$) ne présente que deux niveaux ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ éclatés respectivement en 4 et 3 sous-niveaux. Cette configuration favorise la génération d'effets lasers dans la bande 1000-1200 nm [Shira_2010], pour une large gamme de longueurs d'onde de pompe 850-980 nm (onde d'excitation).

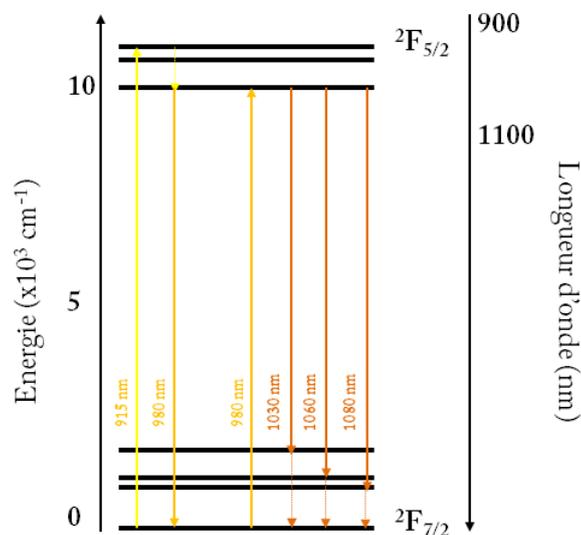


FIGURE 1.16 : Transitions mises en jeu pour un pompage à 915 nm et 980 nm dans le cas de l'ytterbium.

Sous certaines conditions (structure de la fibre, taux de dopage [Liu_2013] ou d'agencement de la cavité), il devient possible d'obtenir un effet laser dans la gamme 975-980 nm [Boul_2009] par pompage à 915-920 nm (fig. 1.16). La structure énergétique simple de l'ytterbium permet d'éviter de nombreux phénomènes parasites tels que l'UPC, le « quenching » ou des absorptions par états excités

(ESA) et son faible défaut quantique ($< 10\%$: défini par le rapport de la longueur d'onde de pompe avec la longueur d'onde signal) limite l'échauffement de la matrice hôte.

1.4.4 Propriétés optiques de l'erbium

L'erbium ($[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$) possède un diagramme plus riche en transitions, et certaines d'entre elles, radiatives, sont accessibles soit par un processus direct (down-conversion) soit indirect (UPC, transfert d'énergie (TE)). L'erbium fut l'un des premiers ions étudiés pour ses performances dans le domaine des télécoms (EDFA, *etc...*) car il opère dans les fenêtres de transparence de la silice (fig. 1.5.b). L'éclatement des niveaux en sous-niveaux Stark conduit à une augmentation des transitions, notamment sur les niveaux $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}$ qui donnent 56 transitions possibles [Desu_1994]. La figure 1.17 reprend les transitions exploitées couramment pour les fibres dopées erbium.

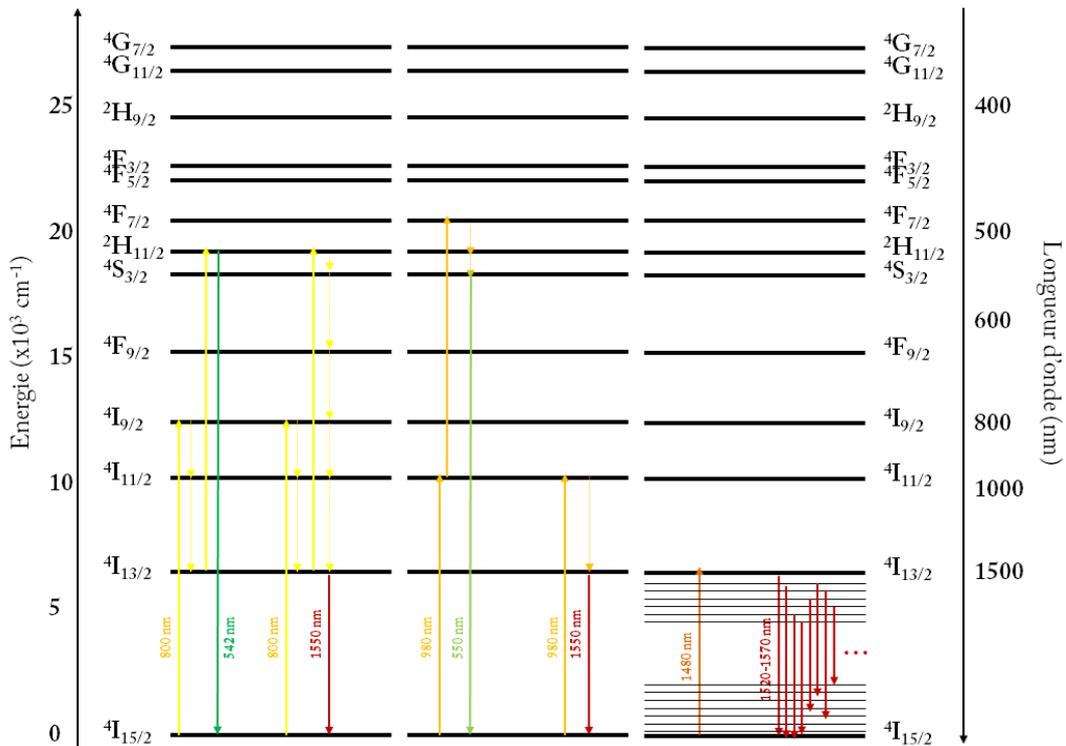


FIGURE 1.17 : Niveaux d'énergie mis en jeu pour un pompage à 800, 980 et 1480 nm dans le cas de l'erbium.

Dans certains cas, d'autres ions TR peuvent lui être associés afin d'augmenter son efficacité. Par exemple, lors de son codopage avec l'ytterbium, il se produit un phénomène de TE de l'ytterbium vers l'erbium, celui-ci profitant de la plus grande section efficace (statistique de capture ou d'émission d'un photon) d'absorption de l'ion Yb^{3+} . On parle alors d'ions donneurs ou sensibilisateurs (Yb^{3+}) qui absorbent le rayonnement de pompe et d'ions récepteurs (Er^{3+}) qui génèrent le signal. La concentration

en ions donneurs doit cependant être suffisante pour assurer une distance donneur-accepteur faible et un transfert efficace. On peut de plus noter que malgré son omniprésence dans le domaine des « télécoms », l'erbium est à l'origine des premiers lasers à UPC [Alla_1992, Whit_1999].

1.4.5 Influence de l'environnement sur les propriétés optiques des ions TR

1.4.5.a Dans des matrices « classiques »

La configuration électronique des ions TR diminue leur sensibilité au champ cristallin environnant, cependant certains paramètres, telles que la durée de vie ou les sections efficaces (d'absorption et d'émission) peuvent être modifiées. La présence d'un grand nombre de radicaux –OH va participer à diminuer la durée de vie, de même que la formation de paires d'ions TR. Le changement de matrice hôte peut aussi affecter fortement cette durée de vie. Par exemple pour l'erbium, elle évolue de 4 à 14 ms lors du passage d'une matrice tellurite à une matrice silicate [Beck_1999]. Les ligands environnants vont conduire à une modification de la largeur des bandes d'émission. C'est notamment le cas entre les dopages Ge, Al/Ge et Al/P (fig. 1.18.a) qui modifient des sections efficaces de Er^{3+} et donc les profils de gain.

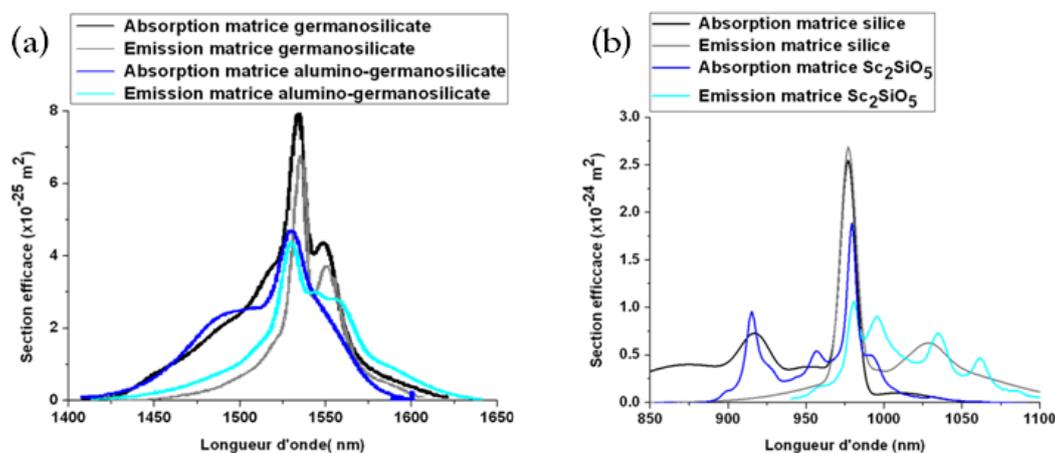


FIGURE 1.18 : (a) Illustration de la modification des sections efficaces de l'erbium dans deux matrices amorphes différentes. (b) Comparaison des sections efficaces obtenues pour un milieu amorphe et cristallisé pour l'ion Yb^{3+} [Gaum_2002, Deva_2009].

On peut alors atteindre des largeurs de bande d'émission de 8 à 64 nm pour la transition IR de l'erbium en passant de la silice pure à un verre de ZBLAN. Dans le cas extrême d'une structure cristalline, la différenciation des sites d'accueil des ions TR est plus faible et on obtient une discrétisation des pics d'absorption et d'émission comparativement à une matrice vitreuse (fig. 1.18.b).

Ainsi dans le cadre de cette étude, la présence de cristallites de zircon et d'oxyde d'étain vont induire une modification des paramètres de temps de vie et de section efficaces des ions Yb^{3+} et Er^{3+} et, bien que le principe de l'amplification reste inchangé, le caractère hybride de nos fibres devrait modifier l'allure des bandes d'émission.

1.4.5.b Insertion et propriétés optiques des TR dans le système binaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Depuis quelques années, quelques équipes de recherche se sont intéressées à l'incorporation d'ions TR au sein des matrices « hybride vitrocéramiques » $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ce qui nous donne la visibilité nécessaire à l'interprétation des résultats qui vont suivre. Il apparaît en effet que la faible énergie de phonon et la taille des particules incorporées au sein de la matrice, favorisent les phénomènes indirects (UPC et TE) et donc l'accès à de courtes longueurs d'ondes (vert, bleu, UV) [Luke_1]. En effet, ces phonons permettent entre autre de coupler les niveaux d'énergie (de manière NR) des ions TR de mêmes ou de différentes espèces (TE $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ dans une matrice phospho-silicate par exemple).

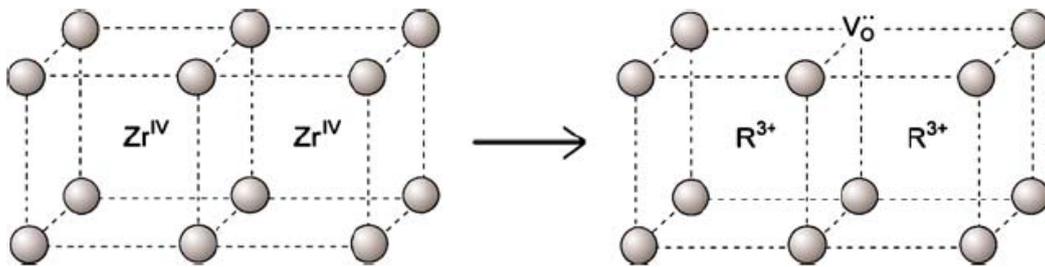


FIGURE 1.19 : Illustration de l'insertion des ions TR dans la maille de ZrO_2 [Hypp_2008] et formation d'une lacune d'oxygène par compensation de charge.

Ce type de matrice autorise une grande quantité de dopants tels que des particules semi-conductrices [Ehrh_2006b] des ions TR : Yb^{3+} [Cunh_2012], Er^{3+} [Gonça_2008a], Eu^{3+} [Gaud_2006] ou Sm^{3+} [Lang_2008]. La forte solubilité de ces derniers dans la zircon, permet d'obtenir un fort taux de dopage sans formation de clusters [Lim_2006], sans pour autant ajouter de pertes de fond en dehors de leurs bandes d'absorption [Ehrh_2006a]. Les TR vont alors se fixer dans la particule ou à sa périphérie [Rosa_2008, Lope_2007] en substitution de Zr^{4+} [Hypp_2008] mais la compensation de charge nécessaire conduira à la formation d'une lacune d'oxygène (fig. 1.19). Malgré tout, une partie des ions TR reste probablement dans la silice. Il semble aussi pouvoir se former des ions Yb^{2+} et Zr^{3+} lors de l'interaction entre Zr^{4+} et Yb^{3+} . Cet ion, moins stable se rencontre dans certains cristaux avant

recuit en atmosphère neutre ou réductrice, qui favorise une réduction partielle de l'ion Yb^{3+} . Les recherches sur cet ion sont peu nombreuses. Bien qu'il semble participer au photo-noircissement [Rydb_2013], il ne participe pas à la luminescence dans le domaine IR. Il présente toutefois une bande d'absorption à 620 nm et des propriétés de luminescence dans le domaine visible sous pompage UV [Xia_2012].

La présence de la zircone dans l'environnement des ions TR va conduire à la modification de l'allure des spectres d'émission (fig. 1.20). Lim *et al.* ont mesuré une durée de vie de l'ordre de 11,7 ms et une largeur de bande supérieure à 100 nm (fig. 1.20.a) pour une concentration maximale en zircone de 3% molaire, ce qui est légèrement supérieure à celle enregistrée dans les matrices conventionnelles (# 10 ms). En augmentant la concentration en zircone à 25% molaire, Cunha *et al.* montrent un affinement du spectre de photoluminescence (PL) ainsi que l'efficacité du transfert d'énergie entre l'erbium et l'ytterbium (fig. 1.20.b) [Cunh_2012].

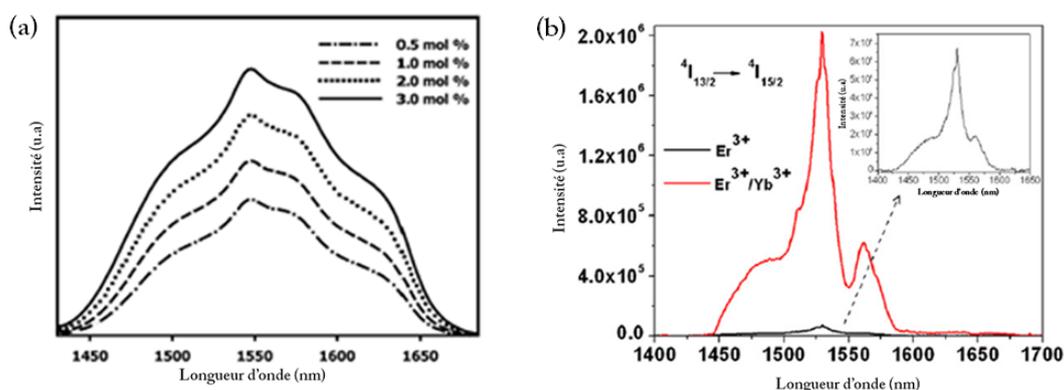


FIGURE 1.20 : (a) Spectre d'émission d'une poudre de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$ en fonction de la concentration en ions TR [Lim_2006]. (b) Spectre de PL d'un échantillon $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$ (/ Yb^{3+}) à plus forte teneur en zircone [Cunh_2012].

Dans le cas où la matrice hôte n'est plus composée que de zircone, on constate une forte diminution du temps de vie de la transition IR de l'erbium (<6 ms) [Diaz_2011]. De même, le spectre de luminescence dans le cas d'un dopage par Yb^{3+} se voit fortement modifié (fig. 2.21). Les bandes d'absorption et d'émission s'affinent par rapport à une matrice conventionnelle [Voro_2004].

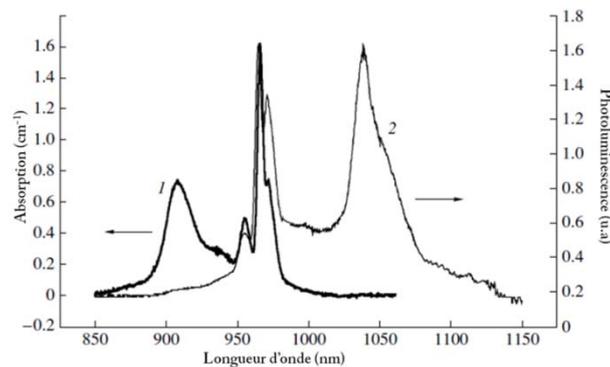


FIGURE 1.21 : Spectre d'absorption et de PL d'un cristal de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ [Voro_2004].

1.4.5.c Insertion et propriétés optiques des TR ajoutées au système binaire $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

La présence de SnO_2 dans des échantillons dopés va induire une modification des bandes d'absorption, de PL et de la durée de vie des ions TR. Pour Chiodini *et al.* [Chio_2002], l'association de l'erbium avec une faible quantité d'étain modifie légèrement le spectre de luminescence pour une durée de vie comprise entre 9,3 et 12 ms quand la concentration en TR augmente. Peu d'études sont disponibles dans le domaine IR. Bouzidi *et al.* [Bouz_2008] ont montré, comme pour ZrO_2 , une forte diminution de la durée de vie de la transition IR de l'erbium (5,8 ms) lorsqu'il est inséré dans une matrice SnO_2 pure. Les spectres d'absorption et de photoluminescence présentent alors des raies discrètes (fig. 1.22.a, fig. 1.22.b). Il apparaît ici aussi, que la terre rare va se substituer à Sn^{4+} au sein de la particule, bien que la solubilité des ions Er^{3+} soit plus faible que dans le cas de ZrO_2 [Mora_2006].

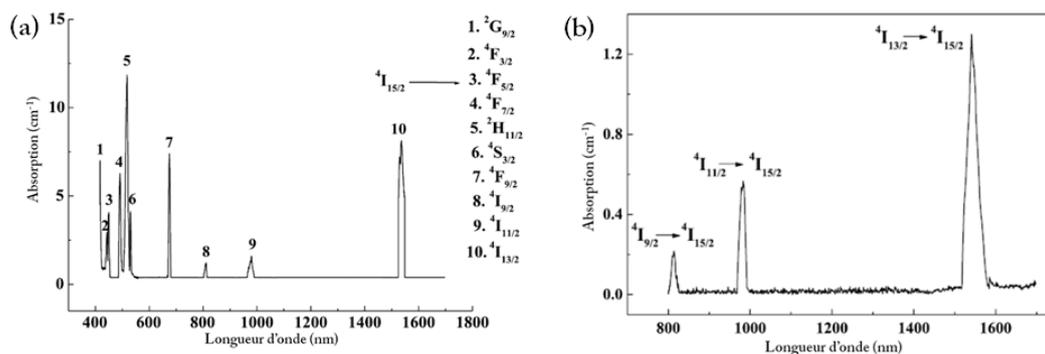


FIGURE 1.22 : Spectres (a) d'absorption et (b) de PL d'un échantillon de $\text{SnO}_2\text{-Er}^{3+}$ [Bouz_2008].

Pour conclure sur les propriétés optiques des ions TR, on peut noter l'importance de la matrice hôte qui va conférer leurs paramètres (durée de vie, sections efficaces, allure de la fluorescence) aux ions TR. L'influence de la nanostructuration des échantillons apparaît à partir d'un certain taux de

crystallites dans la matrice hybride nanostructurée et est exacerbée lorsque la matrice est faite de zircon ou d'oxyde d'étain pur.

1.5 Propriétés optiques des matériaux à base de ZrO_2 et SnO_2 purs et associés à SiO_2

Dans cette étude, la matrice hôte choisie est la silice. Cet oxyde très répandu sur la planète se retrouve sous différentes formes, cristallisés ou non. C'est son caractère amorphe qui en a fait un matériau clé pour la réalisation des fibres optiques. Les deux parties qui vont suivre exposent les propriétés, notamment optiques des matériaux qui vont lui être associés (ZrO_2 et SnO_2).

1.5.1 Propriétés de ZrO_2 et son association avec SiO_2

Le dioxyde de zirconium ZrO_2 , synthétisé à partir du zircon $ZrSiO_4$ possède une température de fusion ($> 2350\text{ °C}$) bien supérieure à celle de la silice et à la température de fibrage ($\approx 2000\text{ °C}$). On peut le retrouver sous 3 principales formes cristallographiques (polymorphisme), illustrées par la figure 1.23. De façon générale, la zirconse caractérise par une bonne conductivité ionique, de très bonnes propriétés mécaniques et une importante réfractarité [Diaz_2004]. Lorsqu'elle est associée à une matrice amorphe telle que la silice, il devient possible sous certaines conditions de taille ($< 30\text{ nm}$), de conserver la phase tétragonale à basse température [Garv_1986, Bokh_1998, Delm_2000].

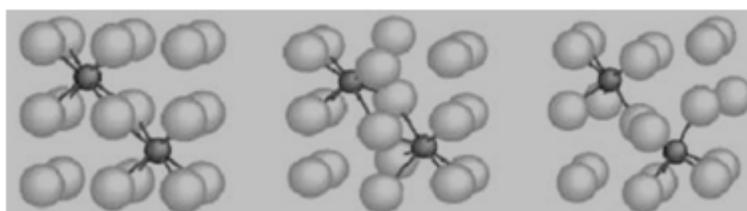


FIGURE 1.23 : Représentation des différentes phases de ZrO_2 , de gauche à droite : cubique, quadratique, et monoclinique.

Cet oxyde a été choisi pour ces propriétés optiques telles que son fort indice de réfraction (2 - 2,2 à 632 nm) qui va permettre le guidage RTI dans le cœur des fibres optiques, sa faible énergie de phonon qui va limiter les phénomènes NR lors du dopage par ions TR, ainsi que pour ses propriétés mécaniques (coefficient de dilatation thermique 10^{-5} °C^{-1}) [Diaz_2010].

Ce matériau peut être synthétisé sous plusieurs formes (couche, massif, poudre) et par différentes approches (« physique » ou « chimique »). Cependant l'approche « physique » est plutôt destinée à la synthèse de ZrO_2 pur. Elle peut se faire par « glancing angle deposition » [Wang_2007,

Fu_2006], par « magnetron sputtering » [Yuso_2011, Goed_2000], par « electron beam physical vapour deposition » [Och_2007], ou encore par ablation laser [Gott_1999]. La figure 1.24 montre la variation de l'indice de réfraction suivant la technique utilisée. Les paramètres clés sont alors la pression lors du dépôt, l'angle d'attaque et la température.

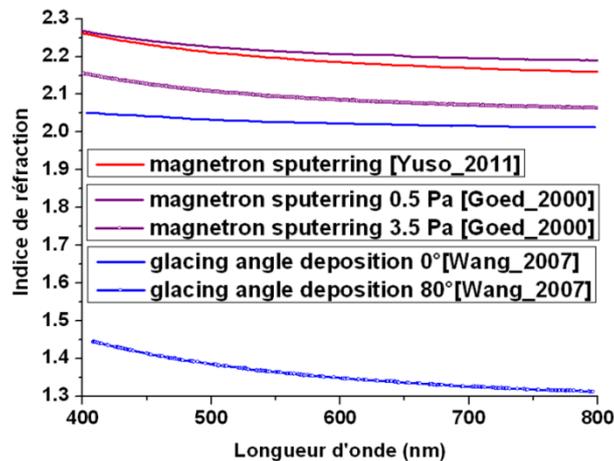


FIGURE 1.24 : Evolution de l'indice de réfraction de couches de ZrO_2 pur en fonction du procédé utilisé.

Il est de plus possible d'obtenir des films mixtes SiO_2 - ZrO_2 dopés erbium par exemple, comme l'ont montré C. Rozo *et al.* [Rozo_2009]. Ces procédés physiques, bien qu'ils permettent une certaine accordabilité de l'indice de réfraction, sont incompatibles avec la fabrication de préformes car les échantillons obtenus sont généralement plans et de faibles dimensions.

L'autre méthode de synthèse par voie « chimique » est plus répandue. Il est cependant difficile de synthétiser une couche monocristalline de zircon pure. La plupart du temps, elle se trouve associée à l'yttrium afin de la stabiliser. L'indice de réfraction va donc varier en fonction du taux en Y_2O_3 [Wood_1990]. Le paramètre essentiel devient alors la température et le temps de recuit. De toutes ces études, il ressort une valeur limite de l'indice de réfraction de ZrO_2 , à mettre en relation avec une augmentation de la densité (fig. 1.25.a), comme le montrent Joy *et al.* et Brenier *et al.* [Joy_2011, Bren_2001]. Diaz *et al.* [Diaz_2004] ont montré une densification maximale à 1100 °C et une évolution par palier de l'indice de réfraction en fonction de la température pour une longueur d'onde fixe de $\lambda = 600$ nm (fig. 1.25.b).

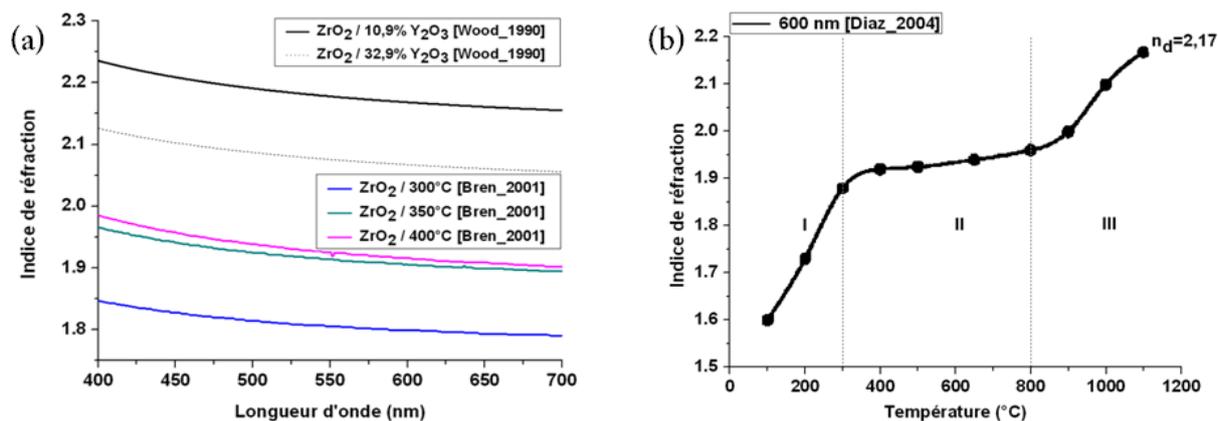


FIGURE 1.25 : (a) Evolution de l'indice de réfraction de couche de ZrO₂ pure en fonction de la température de recuit, de la concentration en yttrium [Wood_1990] et de la longueur d'onde [Bren_2001] de couches minces réalisée par sol-gel. (b) Evolution de l'indice de réfraction à une longueur d'onde fixe de 600 nm en fonction de la température de couche de zircon pure [Diaz_2004].

Le principe de base du guidage RTI est fondé sur une différence d'indice suffisante entre la gaine et le cœur de la fibre optique. De nombreux auteurs font état de l'indice de réfraction des couches de silice-zircon en fonction de la concentration et du traitement thermique appliqués. Ce système est rendu possible par la présence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide, conservée à l'état solide entre la silice et la zircon (fig. 1.26.a, fig. 1.26.b).

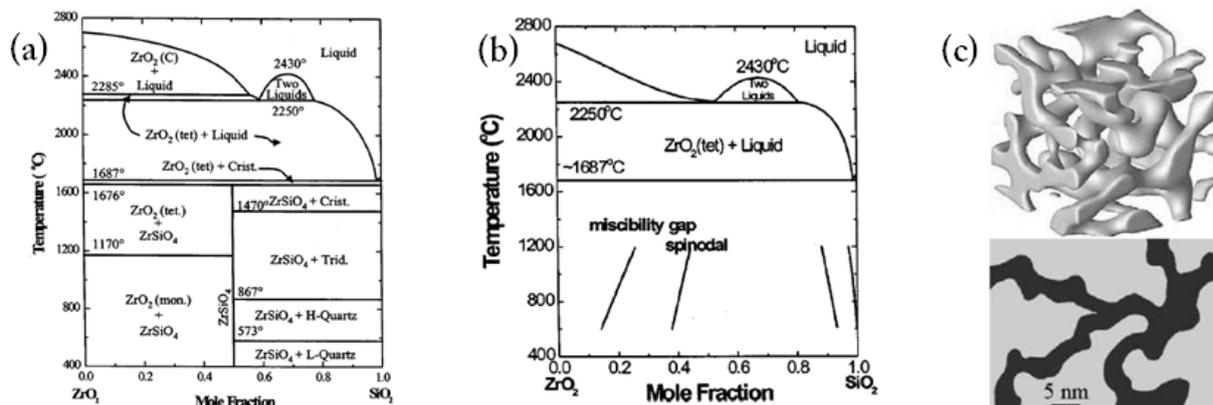


FIGURE 1.26 : (a) Diagramme de phases SiO₂-ZrO₂ [Butt_1967] et (b) diagramme de phases SiO₂-ZrO₂ calculé avec une extension de la lacune de miscibilité à l'état solide [Kim_2002]. (c) Illustration de la décomposition spinodale [Gaud_2005].

On a alors une séparation du mélange en deux phases distinctes, l'une riche en silice et l'autre en zircon ; on parle de décomposition spinodale (fig. 1.26.c). Sous l'effet de la température, un processus de nucléation et de croissance des cristaux de ZrO₂ se produit jusqu'à obtenir des inclusions de zircon

cristalline dans une matrice amorphe de silice. La dimension de ces cristallites est alors nanométrique et est conservée malgré des temps de recuit très long (> 100 h), sans formation de zircon [Gaud_2005]. La réalisation d'un matériau vitreux dans ce système est très difficile du fait de la forte réfractarité des oxydes et nécessite un traitement à très haute température et de longue durée, rendant complexe la génération et le contrôle de la nanostructuration (cas du frittage de poudre par exemple). La voie sol-gel apparaît comme la plus adéquate, car elle rend possible le contrôle de la microstructure à basse température. Les travaux de ces dernières décennies sur la synthèse de gels de zircone purs ou de gels mixtes silice-zircone, montrent la possibilité d'élaborer facilement des poudres, couches et monolithes homogènes pour différentes concentrations en zircone [Noga_1985, Noga_1986, Gaud_2005].

Hua *et al.* [Hua_2005] ont fait une étude sur l'indice de réfraction en fonction de la concentration en zircone, mais se cantonnent à de faibles températures de recuit (< 150 °C). Luna-Moreno *et al.* [Luna_2002] ont étudié son évolution en fonction de la température de recuit. Ils ont de plus quantifié une augmentation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en zircone de $0,0052 \text{ mol}^{-1}$. La température maximale de recuit est alors de 550 °C, ce qui induit une porosité résiduelle. Ehrhart *et al.* [Ehr_2006a, Ehr_2006b] font état de pertes évoluant avec la température allant de $0,42 \text{ dB/cm}$ à $0,29 \text{ dB/cm}$ lorsque la température augmente de 300 à 400 °C pour des films minces de ZrO_2 pure et nous renseignent sur l'indice qui évolue de $1,90$ à $1,96$ à 633 nm . La figure 1.27 liste les caractéristiques de films réalisés dans des conditions les plus proches de celles de cette étude, dépôt de couches de sols synthétisées par voie sol-gel et recuit à une température de 1000 °C. Contrairement aux auteurs précédents, C. D. S. Cunha *et al.* [Cunh_2012, Gonç_2008] ont fait une étude en fonction du temps de recuit à des températures plus élevées (> 900 °C). On s'aperçoit alors que l'indice de réfraction tend vers une valeur limite avec un temps de traitement suffisant, en même temps que la couche s'amincit, traduisant sa densification.

A l'heure actuelle, les pertes les plus faibles pour une technologie planaire sont de l'ordre de $0,3 \text{ dB/cm}$ dans le cas d'un système biphasé $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Ces pertes restent cependant bien trop élevées pour permettre le développement de fibres optiques.

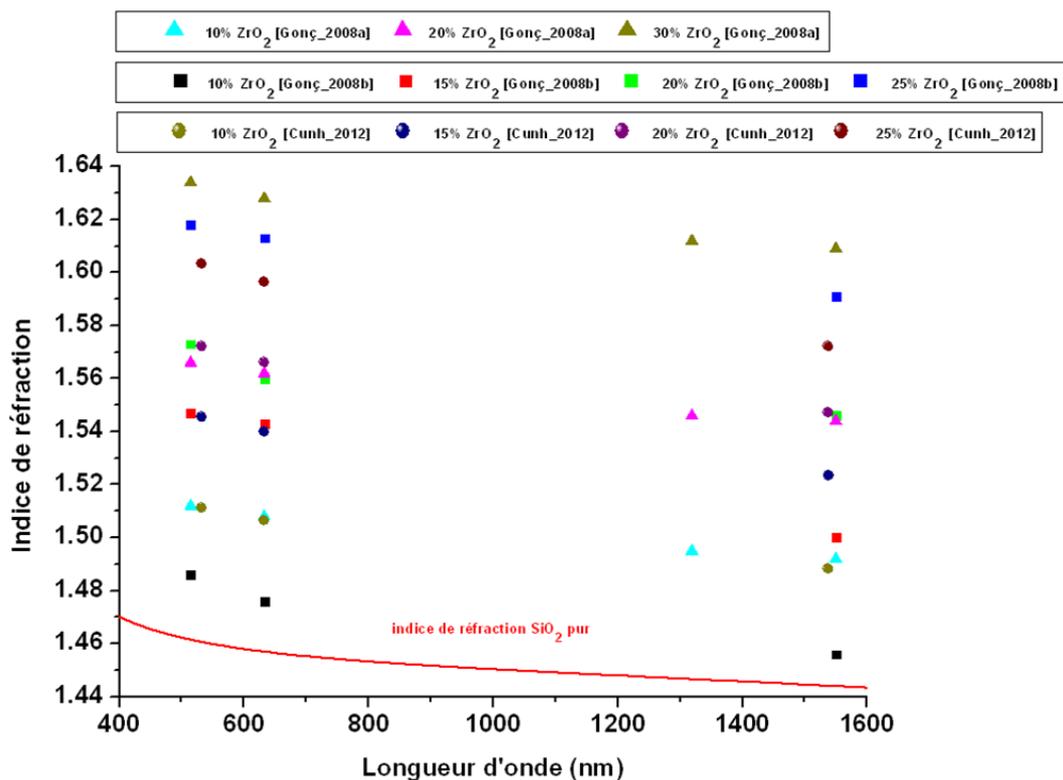


FIGURE 1.27 : Evolution de l'indice de couches de SiO₂-ZrO₂ en fonction de la concentration en zircone mesuré par différents auteurs [Gonç_2008a, Gonç_2008b, Cunh_2012].

Ces premières études démontrent que même avec une concentration en zircone de l'ordre de 10 %, il est possible d'avoir une différence d'indice suffisante pour obtenir le guidage par RTI. Cependant, certaines conditions concernant la dimension des particules synthétisées devront être respectées afin de ne pas entraver la propagation de l'onde lumineuse au sein du cœur de la fibre optique (fig. 1.5.a).

1.5.2 Propriétés de SnO₂ et son association avec SiO₂

Les matériaux dans le système SiO₂-SnO₂ peuvent être synthétisés par différentes méthodes. De nombreux auteurs font référence à l'oxyde d'étain pur, qui peut être réalisé par voie sol-gel [Hamd_2009], CVD spray pyrolyse [Dien_1999], sputtering [Chen_2002], déposition en phase vapeur [Man_1996], méthode hydrothermal [Zuo_1994], ou encore par oxydation thermique [Sber_1990]. Ils obtiennent alors différentes microstructures, nanorubans [Sun_2004], nanoparticules [Yu_2011], nanofils [Supo_2011], nanotours [Fang_2009], nanosphères [Chen_2009], ou d'autres formes plus originales encore [Tao_2010]. La plupart du temps, ce type de synthèse a pour but la réalisation de capteurs [Koro_2001, Jian_2009], de catalyseurs [Wang_2013], etc...

Le système silice-oxyde d'étain possède un potentiel dans le domaine optique (indice de réfraction élevé, dopage, luminescence UV, photo-inscription, *etc.*). La connaissance des propriétés optiques du matériau, notamment son indice de réfraction, est essentielle afin d'appréhender les futures expérimentations. S. Belgacem [Belg_1990] a dès les années 90 apporté des éléments de réponse. Il apparaît une fois encore que l'indice de réfraction est fonction de la concentration en SnO_2 mais aussi, de la température et du temps de recuit, comme le montre T. Van Tran dans sa thèse de doctorat [Tran_2010, Tran_2011], en accord avec les travaux de Kravets [Krav_2010] et de Chiodini *et al.* [Chiod_2003a, Chiod_2003b].

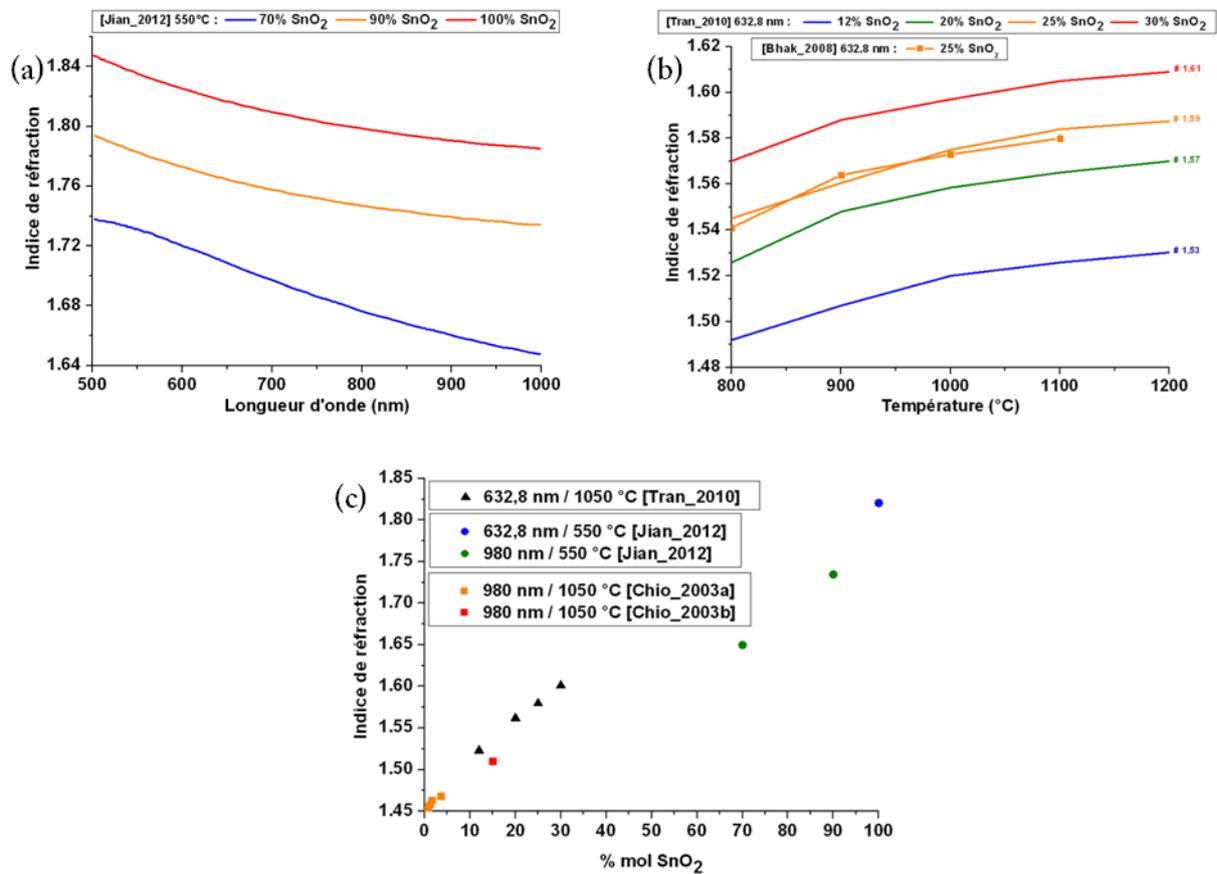


FIGURE 1.28 : (a) Evolution de l'indice de couches de SiO_2-SnO_2 en fonction de la longueur d'onde [Jiang_2012], (b) de la température [Tran_2010, Bhak_2008] et (c) de la concentration en SnO_2 [Tran_2010, Jian_2012, Chio_2003a, Chio_2003b].

Les pertes sont proches de 0,8 dB/cm [Bhak_2008, Bhak_2009, Bern_2010] à 632,8 nm pour une concentration de 25 % mol de SnO_2 . Les particules sont alors de petites tailles (# 4 nm) malgré les traitements thermiques appliqués supérieurs à 1000 °C [Thran_2010]. Comme pour SiO_2-ZrO_2 , les auteurs montrent une augmentation de l'indice de réfraction lorsque la température de traitement

thermique augmente (conjointement durée et température). La figure 1.28 liste une partie des propriétés optiques de matériaux dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ réalisés essentiellement par voie sol-gel en fonction de leur concentration. Ces données nous serviront par la suite comme base de comparaison pour nos résultats expérimentaux.

Ce premier chapitre a montré les propriétés des matériaux synthétisés dans cette étude. Le fort indice de réfraction de ZrO_2 et de SnO_2 va permettre d'atteindre les conditions optiques d'un guidage RTI. L'insertion d'ions TR telles que l'ytterbium et l'erbium devrait permettre la génération d'effet laser dans le domaine IR, ainsi qu'une amélioration des phénomènes coopératifs donnant lieu à de la luminescence dans le domaine VIS. Le choix des compositions, basées sur la synthèse sol-gel sera discuté plus avant. Cependant, on peut d'ores et déjà noter que la concentration en cristallites devra être modulée en fonction de leur dimension (qui devra être inférieure à 10 nm) afin de ne pas dépasser un seuil de perte critique, pour d'une part la transmission de l'onde lumineuse sur de longues distances et d'autre part, la génération d'effets lasers efficaces.

A

- [Agra_2002] Fiber-Optic communications Systems, Third Edition, G. P. Agrawal.
- [Ahma_2012] Fabrication and application of zirconia-erbium doped fibers, H. Ahmad *et al.*, Opt. Mat. Exp., 2 (2012) 1690.
- [Alla_1989] Erbium-doped fluorozirconate single-mode fibre lasing at 2.71 μm , J. Y. Allain *et al.*, Electro. Lett., 25 (1989) 28-29.
- [Alla_1992] Tunable green upconversion erbium fibre laser, J. Y. Allain *et al.*, Electro. Lett., 28 (1992) 111-112.
- [Alme_2003] Photonic band gap structures by sol-gel processing, R. M. Almeida *et al.*, Sol. State & Mat. Sci., 7 (2003) 151.
- [Aned_2001] Vacuum ultraviolet absorption spectrum of refractive Sn-doped silica fiber preforms, A. Anedda *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 280 (2001) 287.
- [Anth_2011] Rapport de stage, C. Antherieu (2011).
- [Arno_1963] Cylindrical GaAs laser diode, K. M. Arnold *et al.*, J. Appl. Phys., 34 (1963) 3136.

B

- [Beck_1999] Erbium-doped fiber amplifier, Fundamentals and Technology, P. C. Becker *et al.* (1999).
- [Belg_1990] Propriétés optiques des couches minces de SnO_2 et CuInS_2 airless spray, S. Belgacem *et al.*, Revue Phys. Appl., 25 (1990) 1245.
- [Bern_2010] Rare earth activated glass ceramic waveguides, S. Berneschi *et al.*, Opt. Mat., 32 (2010) 1644.
- [Birks_1997] Endlessly single-mode photonic crystal fiber, T. A. Birks *et al.*, Opt. Lett., 22 (1997) 961.
- [Bhak_2008] Enhancement fluorescence from Eu^{3+} in low-loss silica glass-ceramic waveguides with high SnO_2 content, S. N. B. Bhaktha *et al.*, Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 211904.
- [Bhak_2009] Controlled growth of SnO_2 nanocrystals in Eu^{3+} doped SiO_2 - SnO_2 planar waveguides : a spectroscopic investigation, B. N. Shivakiran Bhaktha *et al.*, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 21555.
- [Bokh_1998] Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts, X. Bokhimi *et al.*, J. Solid. State Chem., 135 (1998) 28-35.
- [Boul_2009] Single mode fiber laser emitting 94 W at 977 nm, J. Bouillet *et al.*, Adv. Solid-State Phot., (2009).
- [Bouw_2005] Fabrication and characterization of an all-solid 2D photonic bandgap fiber with low-loss region (< 20 dB/km) around 1550 nm, G. Bouwmans *et al.*, Opt. Exp., 13 (2005) 8452-8459.
- [Bouw_2007] Progress in solid core photonic bandgap fibers, G. Bouwmans *et al.*, Opt. Quant. Electron., 39 (2007) 949-961.

- [Bouz_2008] Er³⁺-doped sol-gel SnO₂ for optical laser and amplifier applications, C. Bouzidi *et al.*, Appl. Phys. B, 90 (2008) 465-469.
- [Brag_1967] The diffraction of X-rays by crystals, W. L. Bragg, Nobel Lecture (6 septembre 1922), Physics 1901-1921, Elsevier Publishing Compagny, Amsterdam, 1967.
- [Bram_2000a] Photorefractive index gratings in SnO₂:SiO₂ optical fibers, G. Brambilla *et al.*, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 807.
- [Bram_2000b] Bragg gratings in ternary SiO₂:SnO₂:Na₂O optical glass fibers, G. Brambilla *et al.*, Opt. Lett., 25 (2000) 1153.
- [Bras_2009] Fibres optiques nanostructurées par voie sol-gel dans le système silice zircone dopée terre rare : Elaboration, caractérisation microstructurale et étude des propriétés de luminescence, G. Brasse, Thèse (2009).
- [Bras_2011] Luminescence properties of ytterbium and erbium doped silica-zirconia nanostructured optical fiber under near infrared excitation, G. Brasse *et al.*, J. Lum., 131 (2011) 2427.
- [Bren_2001] Densification and aging of ZrO₂ films prepared by sol gel, R. Brenier *et al.*, Thin Solid Films, 392 (2001) 142.
- [Butt_1967] Structure of gel derived and quenched glasses in the Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ system, W. C. Butterman *et al.*, Am. Min., 52 (1967) 884.

C

- [Cane_2001] Substitutional tin-doped silica glasses: an infrared study of the sol-gel transition, C. Canevali *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 293 (2001) 32-38.
- [Chen_2002] Gas sensitivity of reactively sputtered SnO₂ films, J. S. Chen. *et al.*, J. Ceram. Soc. Japan, 1100 (2002) 18.
- [Chen_2009] A novel hydrothermal route to synthesis solid SnO₂ nanospheres and their luminescence property, H. T. Chen *et al.*, Appl. Phys. A, 97 (2009) 581.
- [Chiod_2002] Photosensitive erbium doped tin-silicate glass, N. Chiodini *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 311 (2002) 217-222.
- [Chiod_2003a] Photorefractivity in nanostructured tin-silicate glass ceramics: a radiation-induced nanocluster size effect, N. Chiodini *et al.*, Phys. Rev. Lett., 90 (2003) 055507.
- [Chiod_2003b] Photorefractivity in SiO₂-SnO₂ glass ceramics by visible light, N. Chiodini *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 322 (2003) 266.
- [Chou_2007] Nanoparticules de silicium et ions erbium pour l'amplification optique, A. Al Choueiry, Thèse (2007).
- [Chou_2008] Etude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés, F. Choueikani, Thèse (2008).

[Coll_1996] Low temperature deposition of patterned TiO₂ thin films using photopatterned self-assembled monolayers, R. J. Collins *et al.*, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 860.

[Cunh_2012] NIR luminescent Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-ZrO₂ nanostructured planar and channel waveguides: optical and structural properties, C. D. S. Cunha *et al.*, Mat. Chem. Phys., 136 (2012) 120.

D

[Del_2000] Chemical interaction promoting the ZrO₂ tetragonal stabilization in ZrO₂-SiO₂ binary oxides, F. Del Monte *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000) 1506.

[Desu_1990] Evaluation of ⁴I^{15/2} and ⁴I^{13/2} Stark level energies in erbium-doped aluminosilicate glass fibers, A. Desurvire *et al.*, Opt. Lett., 15 (1990) 547-549.

[Desu_1991] Erbium-doped fiber amplifier for new generations of optical communications systems, E. Desurvire, Opt. and Phot. News, 2 (1991) 6.

[Desu_1994] Erbium-doped fiber amplifiers – Principles and applications, E. Desurvire, Wiley-Interscience (1994).

[Deva_2009] Etude de fibres actives combinant large cœur et fort niveau de dopage pour l'émission unimodale, M. Devautour, Thèse (2009).

[Diaz_2004] Densification and porosity evaluation of ZrO₂-3mol. % Y₂O₃ sol-gel thin films, A. Diaz *et al.*, Thin Solid Films, 458 (2004) 92-97.

[Diaz_2010] Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrO₂ 3%mol Y₂O₃ sol-gel films, A. Diaz *et al.*, Ceram. Inter., 36 (2010) 2281.

[Diaz_2011] Visible upconversion emission and non-radiative direct Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer processes in nanocrystalline ZrO₂:Yb³⁺, Er³⁺, L. A. Diaz-Torres *et al.*, Opt. Lasers. Eng., 49 (2011) 703-708.

[Dien_1999] Comparaison of optical and electronical characteristics of SnO₂ based thin films deposited by pyrosol from different tin precursor, E. Dien *et al.*, J. Europ. Ceram. Soc., 19 (1999) 787.

[Digo_2001] Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, M. Dignonnet, 2001.

[Dong_1995] Enhancement photosensitivity in tin-codoped germanosilicate optical fibers, L. Dong *et al.*, IEEE Phot. Tech. Lett., 7 (1995) 1048.

E

[Ehrh_2006a] Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO₂ thin films, G. Ehrhart *et al.*, Thin Solid Films, 496 (2006) 227.

[Ehrh_2006b] Elaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices de CdS ou de ZnS et les ions Eu³⁺, G. Ehrhart, Thèse (2006).

F

[Fang_2009] Fabrication and photoluminescence property of SnO₂ microtowers with interstitial tin ions, M. Fang *et al.*, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 9676.

[Fevr_2008] High-power photonic-bandgap fiber laser, S. Février *et al.*, Opt. Lett., 33 (2008) 989.

[Fu_2006] ZrO₂ films with variable refractive index by glancing angle deposition, X. Fu *et al.*, Chin. Opt. Lett., 4 (2006) 247.

G

[Gadd_2013] A novel way for the synthesis of tin oxide sol-gel derived thin films: application to O₃ detection at ambient temperature, A. Gaddari *et al.*, Sensor and Actuators B, 176 (2013) 811.

[Garv_1986] Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals, R. C. Garvie *et al.*, J. Mat. Sci., 21 (1986) 1253-1257.

[Gaud_2005] Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice-zircone, A. Gaudon, Thèse (2005).

[Gaud_2006] From amorphous phase separations to nanostructured materials in sol-gel derived ZrO₂:Eu³⁺ / SiO₂ and ZnO/SiO₂ composites, A. Gaudon *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 352 (2006) 2152-2158.

[Gaum_2002] Relation structures-propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion, R. Gaume, Thèse (2002).

[Goed_2000] Influence of process parameters on the structure and the properties of ZrO₂ coatings deposited by reactive pulsed magnetron sputtering (PMS), K. Goedicke *et al.*, 377 (2000) 37.

[Gonç_2008a] Erbium-activated silica-zirconia planar waveguides prepared by sol-gel route, R. R. Gonçalves *et al.*, Thin Solid Films, 516 (2008) 3094.

[Gonç_2008b] Active planar waveguides based on sol-gel Er³⁺ doped SiO₂-ZrO₂ for photonic applications: morphological, structural and optical properties, R. R. Goncalves *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 4846.

[Gott_1999] Pulsed laser deposition of alumina and zirconia thin films on polymers and glass as optical and protective coatings, J. Gottmann *et al.*, Surf. Coat. Tech., 116 (1999) 1189.

H

[Hamd_2009] Microstructural study of SnO₂ thin layers deposited on sapphire by sol gel dip coating, W. Hamd *et al.*, Thin Solid Films, 518 (2009) 1.

[Heal_2006] Minimizing bend loss by removing material inside the caustic in bent single-mode fibers, N. Healy *et al.*, Appl. Opt., 18 (2006) 4219.

[Heib_1975] Analysis of curved optical waveguides by conformal transformation, M. Heiblum *et al.*, IEEE J. Quant. Elect., 2 (1975) 75.

[Hinc_2005] Optical filters from SiO₂ and TiO₂ multi-layers using sol-gel spin coating method, D. S. Hinczewski *et al.*, Solar Cells, 87 (2005) 181.

[Hong_1999] Endurable water-repellent glass for automobiles, B. S. Hong *et al.*, Thin Solid Films, 351 (1999) 274.

[Hua_2005] Preparation and characterization of ZrO₂-SiO₂ binary films for planar optical waveguides, B. Hua *et al.*, J. Non-Cryst Solids, 351 (2005) 41.

[Humb_1996] Analysis of OH absorption bands in synthetic silica, O. Humbach, J. Non-Cryst. Solids, 203 (1996) 19.

[Hypp_2008] Defect structure and up-conversion luminescence properties of ZrO₂:Yb³⁺, Er³⁺ nanomaterials, I. Hyppänen *et al.*, J. Fluoresce, (2008) 1029-1034.

I

[Imam_1998] High reliability tin-codoped germanosilicate fibre Bragg gratings fabricated by direct writing method, K. Imamura *et al.*, IEEE Electron. Lett., 34 (1998) 1773.

J

[Jami_2007] Propriétés linéaires des fibres optiques à cristal photonique à cœur solide, R. Jamier, Thèse (2007).

[Java_1961] Population inversion and optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture, A. Javan *et al.*, Phys. Rev. Lett., 6 (1961) 106.

[Jian_2009] SnO₂ based hierarchical nanomicrostructures: facile synthesis and their applications in gas sensors and lithium-ion batteries, L-Y. Jiang *et al.*, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 14213.

[Jian_2012] Calculation for the optical parameters of the Sn-doped SiO₂ thin films by fitting the entire transmitted spectrum, D. Jiang *et al.*, Optik, (2012).

[Joy_2011] Effect of annealing temperature on the structural and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO₂ thin films prepared by sol-gel route, K. Joy *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, 72 (2011) 673.

K

[Kim_2002] Spinodal decomposition in amorphous metal-silicate thin films: phase diagram analysis and interface effects on kinetics, H. Kim *et al.*, J. Appl. Phys., 92 (2002) 5094.

[Kir_2011] Fabrication and characterisation of new Yb doped zirconia-germano-alumino silicate phase-separated nano-particles based fibers, A.V. Kir'yanov *et al.*, Opt. Exp., 19 (2011) 14823.

[Koes_1967] Amplification in a fiber laser, C. J. Koester *et al.*, Appl. Opt., 3 (1964) 1182.

[Koro_2001] Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application, G. Korotcenkov *et al.*, Sensor and Actuators B, 77 (2001) 244.

[Krav_2010] Spectroellipsometric and photoluminescence studies of SnO_x nanostructures doped with Sm ions, V. G. Kravets, J. All. Comp., 509 (2010) 888.

[Kuhl_2002] Modal cutoff in microstructured optical fibers, B. T. Kuhlmeij *et al.*, *Opt. Lett.*, 27 (2002) 1684.

L

[Lang_2008] Luminescence properties of Sm^{3+} - doped polycrystalline ZrO_2 , S. Lange *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 4380-4382.

[Lepa_2010] Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre / silice ou verre /air / silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres, S. Leparmentier, Thèse (2010).

[Leic_2001] Highly efficient Yb-doped silica fibers prepared by powder sinter technology, M. Leich *et al.*, *Opt. Lett.*, 36 (2011) 1557.

[Lim_2006] PLuminescence properties of Er^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ prepared using Er-Zr double alkoxide, M. A. Lim *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 1285-1287.

[Limp_2006] Extended single-mode photonic crystal fiber lasers, J. Limpert *et al.*, *Opt. Exp.*, 14 (2006) 2715.

[Liva_1998] Chemistry of advanced materials: an overview, J. Livage *et al.*, L. V. Interrand & M. J. Hampden-Smith (1998) 389.

[Liu_2013] Study on the output properties of fiber lasers operating near 980 nm, Y. Liu *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B*, 30 (2013) 266-274.

[Lope_2007] Enhancing the up-conversion emission of $\text{ZrO}_2\text{:Er}^{3+}$ nanocrystals prepared by a micelle process, T. Lopez-Luke *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, 111 (2007) 17110-17117.

[Luna_2002] Refractive index measurement of pure and Er^{3+} doped $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ sol-gel film by using the Brewster angle technique, D. Luna-Moreno *et al.*, *Opt. Mat.*, 19 (2002) 275.

M

[Magn_1993] Etat de l'art des lasers à fibre, étude d'un laser à fibre dopée ytterbium et spectroscopie laser de fibres dopées, Thèse (1993).

[Man_1996] Grain size and hillock growth of vacuum evaporated SnO_2 thin films, W. K. Man *et al.*, *J. Vacuum Sci. Techno.*, 3 (1996) 1593.

[Marc_1976] Curvature loss formula for optical fibers, D. Marcuse, *J. Opt. Soc. Am.*, 66 (1976) 216.

[Marc_1982] Influence of the curvature on the losses of doubly clad fibers, D. Marcuse, *Appl. Opt.*, 23 (1982) 4208.

[Mora_2006] Analysis of Er^{3+} incorporation in SnO_2 by optical investigation, E. A. Morais *et al.*, *Braz. J. Phys.*, 36 (2006) 270.

[Mora_2008] Photoluminescence of Eu^{3+} ions in SnO_2 obtained by sol-gel, E. A. Morais *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 345.

[Mort_2003] Modal cutoff and the V parameter in photonic crystal fibers, N. Mortensen *et al.*, *Opt. Lett.*, 28 (2003) 1879.

[Mune_1991] Si-O-Si strained bond and paramagnetic defect centers induced by mechanical fracturing in amorphous SiO₂, S. Munekuni, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 5054.

N

[Naga_2002] Ultra-low-loss (0.1484 dB/km) pure silica core fibre and extension of transmission distance, K. Nagayama *et al.*, *Electron. Lett.*, 38 (2002) 1168-1169.

[Noga_1985] Glass preparation of the ZrO₂ SiO₂ system by the sol-gel process from metal alkoxides, M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids*, 69 (1985) 415-423.

[Noga_1986] ZrO₂ transformation toughened glass ceramics prepared by the sol-gel process from metal alkoxides, M. Nogami *et al.*, 69 (1986) 99.

[Noga_2003] Laser-induced SnO₂ crystallisation and fluorescence properties in Eu³⁺ doped SnO₂ SiO₂ glasses, M. Nogami *et al.*, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 104204.

O

[Ocha_2007] Optical and structural study of EB-PVD ZrO₂ thin films, I. M. Ochando *et al.*, *Vacuum*, 81 (2007) 1484.

P

[Pale_2006] Photorefractivity and luminescence properties in Sn-doped SiO₂ glasses, A. Paleari *et al.*

[Pale_2006] SnO₂ nanoparticles in silica: nanosized tools for femtosecond-laser machining of refractive index patterns, A. Paleari *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 131912.

[Pett_1985] Sol-gel double layer antireflection coatings for silicon solar cells, R. B. Pettit *et al.*, *Solar Cells*, 15 (1985) 267.

R

[Rach_1997] SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process, T. M. Racheva *et al.*, *Thin Solid Films*, 292 (1997) 299.

[Raza_2010] Preparation and characterization of SiO₂ ZrO₂: Er³⁺/Yb³⁺ planar waveguides for optical amplifier, N. I. Razaki *et al.*, *IEEE* (2010).

[Rest_2007] Advanced in original fibres fabrications using innovative techniques, C. Restoin *et al.*, *Opt. Quant. Electron.*, 39 (2007) 1033.

[Ribe_2004] Study of synthesis variables in the nanocrystal growth behavior of tin oxide processes by controlled hydrolysis, C. Ribeiro *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 15612.

[Rosa_2008] Blue-green upconversion emission in ZrO₂:Yb³⁺ nanocrystals, E. de la Rosa *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 103508.

[Rossi_2000] Mise en forme des matériaux catalytiques par voie sol-gel, S. Rossignol *et al.*

[Rozo_2009] Luminescence of Er-doped silicon oxide-zirconia thin films, C. Rozo *et al.*, *J. Lum.*, 129 (2009) 696.

[Rydb_2013] Experimental evidence for the formation of divalent ytterbium in the photodarkening process of Yb-doped fiber lasers, S. Rydberg *et al.*, *Opt. Soc. Am.*, 21 (2013) 6681-6688.

S

[Sakk_2000] Handbook of sol-gel science and technology, Processing Characterisation and Applications Vol II, S. Sakka.

[Saka_1978] Bending loss of propagation modes in arbitrary-index profile optical fibers, J.-I. Sakai *et al.*, *Appl. Opt.*, 17 (1978) 1499.

[Saka_1979] Simplified bending loss formula for single mode optical fibers, J.-I. Sakai, *Appl. Opt.*, 18 (1979) 951.

[Sang_2008] First demonstration of laser emission from an Yb :YAG single crystal fiber grown by the micro-pulling down technique, D. Sangla *et al.*, *CLEO*, 2008

[Sber_1990] A new technique for growing large surface area SnO₂ thin film (RGTO technique), G. Sberveglieri *et al.*, *Semicond. Sci. Techno.*, 5 (1990) 1231.

[Shup_2008] Highly sensitive SnO₂ thin film with low operating temperature prepared by sol-gel technique, G. Shuping *et al.*, *Sensor and Actuator B*, 134 (2008) 57.

[Sun_2004] Synthesis of SnO₂ nanostructures by carbothermal reduction of SnO₂ powder, S. H. Sun *et al.*, *J. Phys. D*, 37 (2004) 409.

[Supo_2011] Effect of synthesis condition on morphology and yield of hydrothermally grown SnO₂ nanorod cluster, S. Supothina *et al.*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 31 (2011) 2453.

T

[Tao_2010] Ball milled SnO₂: a modified vapor source for growing nanostructures, T. Tao *et al.*, *J. Alloys Comp.*, 504 (2010) 315.

[Teme_2002] Wavelength-scalable hollow optical fibres with large photonic bandgaps for CO₂ laser transmission, B. Temelkuran *et al.*, *Nature*, 420 (2002) 650.

[Tort_2008] Effet des radiations sur les fibres optiques dopées erbium : influence de la composition, B. Tortech, 2008.

[Town_1987] Solution-doping technique for fabrication of rare earth doped optical fibers, J. E. Townsend *et al.*, *Electron. Lett.* 23 (1987) 329.

[Tran_2010] Investigations of the effects of the growth of SnO₂ nanoparticles on the structural properties of glass-ceramic planar waveguides using Raman and FTIR spectroscopies, T. Van Tran *et al.*, *J. Mol. Struct.*, 976 (2010) 314.

[Tran_2011] Vitrocéramiques nanostructurées SiO₂-SnO₂ sous forme de monolithes et de guides d'ondes planaires élaborés par voie sol-gel : caractérisation structurale et activation par des ions de terres rares, T. T. Van Tran, Thèse (2011).

[Tune_2011] Prospects and challenges in high power fiber laser technology, A. Tunnermann *et al.*, SOF (2011).

U

[Voro_2004] Spectroscopy of Yb³⁺ in cubic ZrO₂ crystals, Y. K. Voron'ko *et al.*, Inorg. Mat., 40 (2004) 585-592.

W

[Wang_2007] Preparation and characterization of nanostructured ZrO₂ thin films by glancing angle deposition, S. Wang *et al.*, Thin Solid. Films, 515 (2007) 3352.

[Wang_2013] Electrospinning derived hollow SnO₂ microtubes with highly photocatalytic property, X. Wang *et al.*, Catalysis Com., 31 (2013) 37.

[Weas_2000] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition, CRC Press, Eds R. C. Weast, M. J. Astle and W. H. Beyer.

[Wood_1990] Refractive index of Y₂O₃ stabilized cubic zirconia: variation with composition and wavelength, D. L. Wood *et al.*, Appl. Opt., 29 (1990) 2485.

[Whit_1991] Upconversion pumped green lasing in erbium doped fluorozirconate fibre, T. J. Whithley *et al.*, Electro. Lett., 27 (1991) 1785-1786.

[Wu_2009] Synthesis of tin oxide nanosized crystals embedded in silica matrix through sol-gel process using alkoxide precursors, Y. C. Wu *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 355 (2009) 951-959.

X

[Xia_2012] Luminescence of Yb²⁺, Yb³⁺ co-doped silica glass for white light source, C. Xia *et al.*, Opt. Mat., 34 (2012) 769-771.

Y

[Yeh_1978] Theory of Bragg fiber, P. Yeh *et al.*, J. Opt. Soc. Am., 68 (1978) 1196.

[Yu_2001] Distribution-related luminescence of Eu³⁺ sensitized by SnO₂ nano-crystals embedding in oxide glass matrix, Y. Yu *et al.*, J. Solid State Chem., 184 (2011) 236.

[Yuso_2011] Determination of the thickness and optical constants of ZrO₂ by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometric method, R. Yusoh *et al.*, Proc. Eng., 8 (2011) 223.

Z

[Zuo_1994] Study of Raman spectrum of nanometer SnO₂, J. Zuo *et al.*, J. Appl. Phys., 15 (1994) 1835.

Sommaire

2.1	Techniques de caractérisations	
2.1.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
2.1.2	Microscopie par analyse des rayons X (EDX).....	53
2.1.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	54
2.1.4	Microscopie électronique en transmission (MET).....	55
2.1.5	Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATD / ATG).....	56
2.1.6	Analyse rhéologique.....	57
2.2	Modélisations numériques : transport de l'onde lumineuse et son interaction avec la matière	
2.2.1	Présentations des logiciels Matlab et COMSOL Multiphysics.....	59
2.2.2	Modélisation du guidage de l'onde lumineuse dans les fibres optiques via le logiciel COMSOL.....	61
2.2.3	Comportement modal des fibres à cœur nanostructuré.....	64
2.2.4	Equations couplées pour la modélisation d'effet laser par down-conversion dans un milieu dopé par des ions de TR.....	67
2.3	Modélisations numériques : l'étape de fibrage et ses conséquences	
2.3.1	Modélisation de la répartition thermique dans le four de la tour de fibrage.....	73
2.3.2	Modélisation de la formation du cône de coulée, évolution de la nanostructure de la couche au cœur de la fibre optique.....	75
	Conclusion.....	79

Durant cette thèse, de nombreuses techniques de caractérisations ont été utilisées pour rendre compte des propriétés des matériaux synthétisés notamment sur le plan microstructural. La première partie de ce chapitre sera dédiée à la présentation de leurs principes de base:

- La microscopie électronique à balayage (MEB) utilisé pour le dimensionnement des fibres optiques.
- La microscopie par analyse des rayons X (EDX) qui permet l'analyse et la cartographie des espèces chimiques dans l'échantillon.
- La diffraction des rayons X (DRX) qui donne une information sur l'agencement atomique du matériau (amorphe, cristallin ou hybride).
- La microscopie électronique en transmission (MET) qui permet l'observation à l'échelle nanométrique.
- L'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATD / ATG) qui permet d'étudier l'évolution du matériau en fonction de la température
- La technique d'analyse rhéologique qui renseigne sur les propriétés rhéo-fluidiques d'un fluide.

Ensuite, dans une seconde partie, nous aborderons les démarches de modélisation menées durant cette thèse. Dans un premier temps, nous développerons rapidement les logiciels commerciaux utilisés (COMSOL Multiphysics et Matlab). La théorie du guidage dans les fibres optiques sera développée et les calculs préliminaires sur les fibres nanostructurées en fonction des différents paramètres seront explicités. L'explication des simulations des phénomènes d'absorption liés aux ions TR, puis de la génération d'effet laser dans ces fibres optiques sera donnée. Les outils de résolution tels que les équations couplées ainsi que la méthode de Runge Kutta d'ordre 4 seront développés. Dans un second temps, nous verrons une tentative préliminaire de simulations du four de la tour de fibrage, puis du fibrage qui conduira à une discussion sur le comportement des nanoparticules durant cette étape.

2.1 Techniques de caractérisations

2.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électron appelé sonde ou rayonnement primaire est envoyé sur la cible. Son interaction avec le matériau génère notamment des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires de basse énergie [Perr_2000]. L'analyse de ces derniers va permettre de dresser la topographie de l'échantillon. Cet outil est utilisé dans de nombreux

domaines tels que la biologie, la microélectronique, *etc.* (fig. 2.1). Il permet de plus de discriminer l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents. Cette propriété en fait un outil privilégié lors de la caractérisation de fibres optiques : détermination de la taille des ponts et des trous dans une structure de type PCF par exemple. Dans notre cas, le MEB sera utilisé pour le dimensionnement du cœur des fibres à saut ou à gradient d'indice (fig. 2.1.d), mais contrairement à l'observation des ponts de silice (fig. 2.1.c), le contraste est moins net et cette dimension restera à l'appréciation de l'opérateur (fig. 2.1.d).

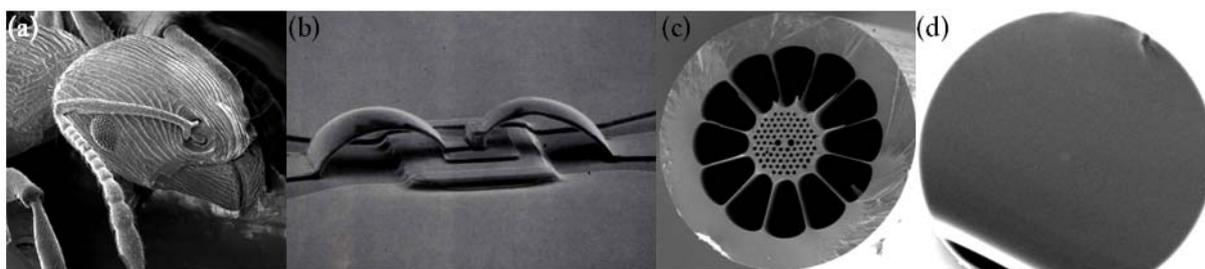


FIGURE 2.1 : Image MEB (a) d'une tête de fourmi, (b) d'un circuit microélectronique, (c) d'une fibre PCF et (d) d'une fibre à saut d'indice réalisées au sein du laboratoire.

2.1.2 Microscopie par analyse des rayons X (EDX)

Ce système couplé à un MEB permet l'analyse des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes irradiés par le faisceau sonde. Ce rayonnement est la signature des espèces chimiques en présence. Il est alors possible de cartographier ces éléments comme le montre la figure 2.2. Cet outil est très utile lors de la caractérisation de fibres optiques actives pour déterminer des concentrations en ions dopants, ou des fibres passives afin de suivre l'évolution radiale des dopants indicels.

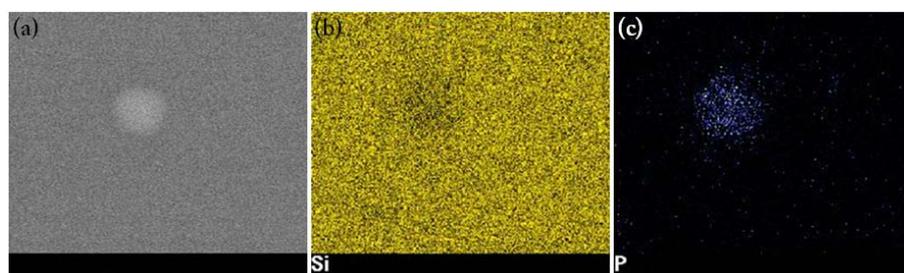


FIGURE 2.2 : (a) Images MEB du cœur d'une fibre. (b) Cartographies EDX de la silice et (c) du phosphore dans une fibre optique à saut d'indice à base de $\text{SiO}_2 \text{ GeO}_2 \text{ P}_2\text{O}_5$ réalisée au sein du laboratoire.

Dans le cadre de cette étude, nous nous en servons notamment pour le suivi de l'étain présent dans les poudres puis le cœur des fibres optiques. Il permettra de plus de quantifier l'ytterbium dans le cas

des fibres actives dans le système silice-zircone. Le seuil de détection et le pourcentage d'erreur restent cependant supérieurs (< 10% molaire sur le calcul des oxydes) à d'autres outils de mesure par spectroscopie de masse tel que l'ICP (« Inductively Coupled Plasma ») par exemple.

2.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Cet outil est probablement le plus utilisé lors de la caractérisation microstructurale d'un matériau. Cette méthode non destructive donne des informations de l'arrangement intime de la matière, amorphe ou cristallisée. Le cas échéant, l'analyse des raies de diffraction (largeur) permet le calcul de la dimension des cristallites par la méthode de Debye-Scherrer (2.1) et la distinction des phases en présence (position). L'échantillon peut alors être sous forme d'un massif, d'une couche, ou de poudre (ce sont ces deux dernières configurations que nous avons adoptées dans cette étude).

$$D = \frac{\lambda}{\cos(\theta) \cdot \beta_f} \quad (2.1)$$

D est la dimension de Scherrer, λ , la longueur d'onde de radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre, θ , l'angle de Bragg et la largeur à mi-hauteur de la raie considérée déconvoluée par simulation d'une fonction de type Voigt via le logiciel « Peakoc ».

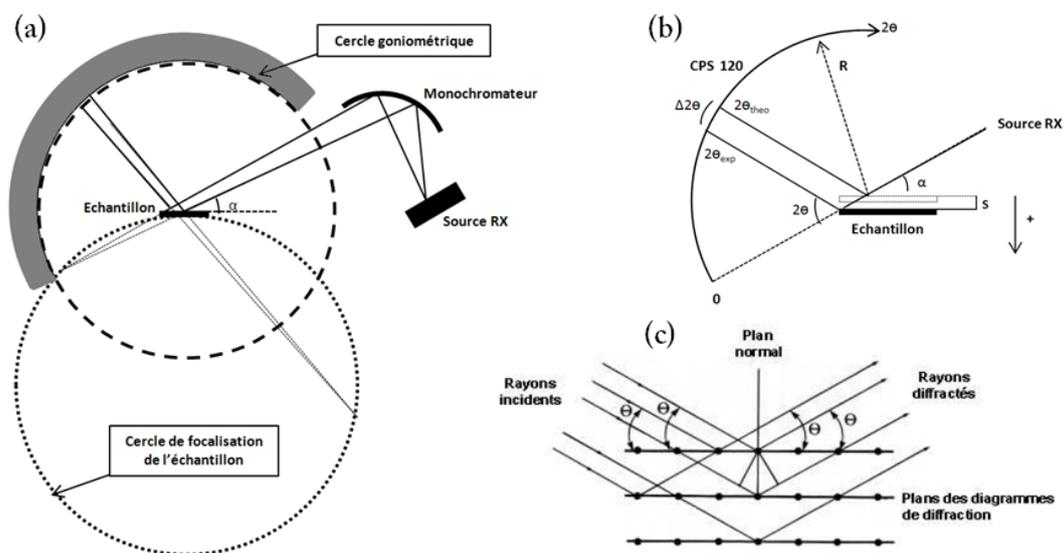


FIGURE 2.3 : (a) Schéma du diffractomètre et (b) illustration du positionnement de l'échantillon vis-à-vis de la source de rayons X (RX) et (c) principe de diffraction des rayons X.

Le montage utilisé ici a été développé au sein du laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) de Limoges. Il est basé sur une géométrie de type

Debye-Scherrer et équipé d'un détecteur courbe à localisation (120° Inel CPS 120, Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est positionné l'échantillon. Les mesures sont faites en réflexion sous incidence fixe (fig. 2.3) [Evain_1993, Mass_1996, Mass_1998]. Le diffractomètre se compose d'une source de rayons X classique à tube scellé utilisant une anode en cuivre, d'un monochromateur dissymétrique à lame de quartz courbe permettant d'obtenir un faisceau monochromatique convergent de longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$. Le porte échantillon possède deux degrés de liberté : un en rotation et l'autre en translation. Les rayons X frappent l'échantillon avec un angle d'incidence θ variant tout au long de la mesure. Le détecteur mesure alors l'intensité obtenue dans la direction 2θ . Les vecteurs d'onde de l'onde incidente et de l'onde diffusée par les atomes sont ainsi symétriques par rapport à la normale à l'échantillon. Dans la direction d'observation, les ondes peuvent interférer soit de manière destructive, auquel cas, on ne détecte aucun signal, soit de manière constructive, donnant ainsi un pic d'intensité, satisfaisant la condition de Bragg (2.2) [Brag_1967], où n est l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde RX et Λ la distance entre les atomes appartenant à deux plans (plans réticulaires).

$$2 \Lambda \sin(\theta) = n \lambda \quad (2.2)$$

Cet outil a permis l'observation indirecte de cristallite de zircon dans les fibres que G. Brasse avait réalisées durant son doctorat [Bras_2009]. Nous nous en servons ici essentiellement sur poudre afin de déterminer la taille et la phase des cristallites de ZrO_2 et SnO_2 . Il permettra lui aussi le suivi de l'étain durant l'étape de fibrage à très haute température.

2.1.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil complémentaire de la DRX. Elle est adaptée à l'observation et à la caractérisation d'échantillons très minces (fig 2.4.a) (quelques centaines de nanomètres). Pour travailler en haute résolution, les échantillons ne doivent pas excéder quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, ce qui rend la préparation des échantillons très complexe. Dans la pratique, une suspension de poudre est réalisée dans l'eau par agitation ultrasonique [Bern_1990]. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille porte-objet en cuivre revêtue d'un film de carbone à trous. Après évaporation de l'eau, l'observation et la caractérisation de cette poudre est directement réalisable. Ce type de préparation a été adopté dans cette étude lors de la caractérisation des xérogels sous forme de poudre.

Une seconde méthode plus complexe consiste à créer un trou dans l'échantillon et d'en amincir les bords (fig. 2.4.b). Le premier amincissement jusqu'à environ 100 μm peut se faire par polissage mécanique. Ensuite une cuvette est creusée par abrasion jusqu'à obtenir une épaisseur de fond de l'ordre de 30 μm . Enfin, un bombardement d'ions argon est appliqué jusqu'à l'obtention d'un trou. L'observation se fait alors en périphérie du trou, là où l'épaisseur est la plus mince. Cette technique est utilisée principalement pour la caractérisation de xérogels sous forme de couches ou massifs. Elle a été adaptée afin de caractériser le cœur des fibres optiques réalisées dans cette étude. L'étape d'amincissement mécanique a été remplacée par une attaque acide, qui permet l'affinement en pointe du bout de la fibre optique comme le montre la figure 2.4.c. L'amincissement final est obtenu par une attaque ionique sur le bord de la pointe qui constituera alors la zone d'observation.

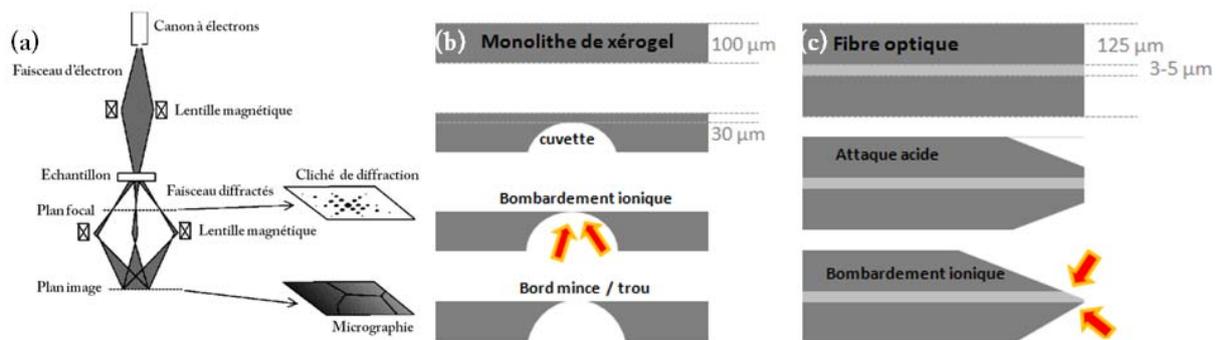


FIGURE 2.4 : (a) Schéma de principe du microscope MET [Hamd_2009]. (b) Illustration de la méthode de préparation des échantillons pour la microscopie MET classique, et (c) illustration de la préparation pour l'observation des particules dans le cœur de la fibre optique.

Cet appareil d'imagerie a rendu possible l'observation directe des nanoparticules de ZrO_2 et SnO_2 dans la matrice amorphe de silice, confirmant leurs dimensions évaluées par DRX. Il nous a de plus permis la première observation des cristallites de zircon dans le cœur de fibres optiques dans le système SiO_2 - ZrO_2 et mené à l'hypothèse démontrée par la suite de la modification de la nanostructure durant l'étape de fibrage.

2.1.5 Analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique (ATD / ATG)

Dans le cadre de l'étude de xérogels, l'analyse ATG permet de déterminer les températures auxquelles se produisent des pertes de masse (évaporation, calcination de composé, *etc.*). L'analyse ATD, quant à elle, donne des informations sur les échanges de chaleur entre le matériau et son environnement en fonction du traitement thermique, réactions exo ou endothermique traduisant par

exemple une cristallisation ou une calcination. L'exemple illustré par la figure 2.5 montre les éléments clefs d'un graphe ATD / ATG [Bras_2009] pour le système silice-zircone (30% mol de ZrO_2 dans SiO_2). On y voit la perte de masse (courbe rouge) et les différents pics exothermes qui traduisent la calcination des composés carbonés ($< 600\text{ °C}$) et la cristallisation de la zircone autour de 950 °C .

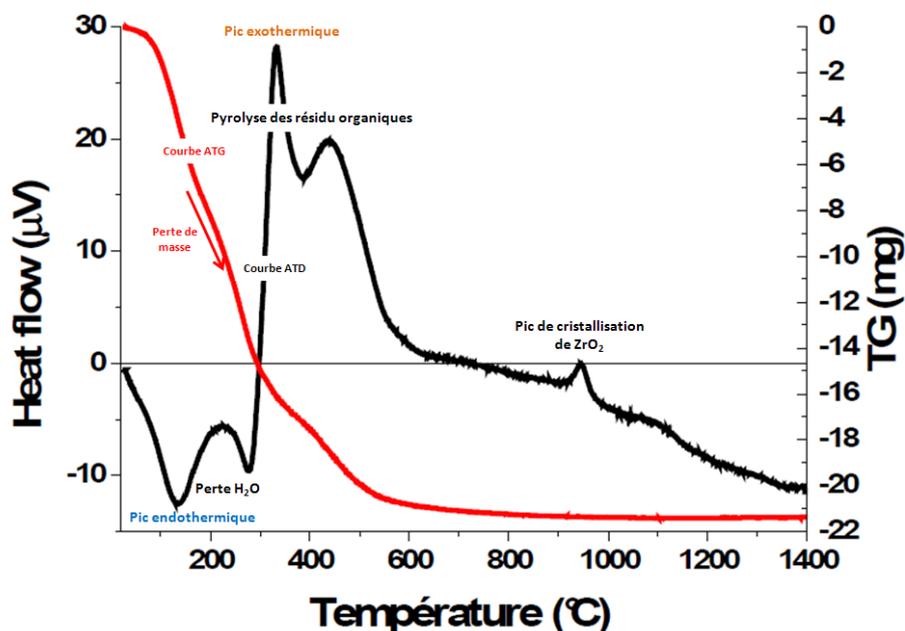


FIGURE 2.5 : Graphe ATD / ATG d'un système silice-zircone (30% mol ZrO_2) [Bras_2009].

Dans le cas du système SiO_2-SnO_2 , cette expérimentation sera très utile pour déterminer le point de cristallisation de l'oxyde d'étain, suivi par l'analyse DRX et MET des poudres et d'orienter les étapes de traitement thermique nécessaire à la purification des matériaux synthétisés.

2.1.6 Analyse rhéologique

Dans cette étude, une partie des fibres optiques ont été réalisées par la méthode « inverse dip-coating ». Il est alors essentiel de connaître le comportement du fluide déposé au cours du temps en fonction des paramètres : vitesse d'écoulement, contrainte de cisaillement, viscosité.

Plusieurs type de rhéomètres existent : tube viscométrique, à chute de bille, rotatif à plateau-plateau, cône-plateau ou encore cylindre-cylindre. C'est ce dernier que nous avons utilisé dans notre étude. De type rotationnel et thermostaté jusqu'à 40 °C , il permet de caractériser des fluides peu visqueux. Le sol est alors placé entre deux cylindres coaxiaux, l'un en mouvement (C_1), l'autre immobile (C_2) comme le montre la figure 2.6. L'acquisition se décompose en trois étapes. Dans un premier temps, la vitesse du cylindre mobile et donc la vitesse de cisaillement appliquée au fluide, va

croître selon une accélération donnée. Dans la seconde phase, la vitesse atteinte sera maintenue pendant un temps t_2 . Enfin, dans un troisième temps, la vitesse du cylindre mobile diminue pour revenir à son état initial.

Le fluide mis en rotation peut être vu comme un empilement successif de très fines couches. Chacune d'entre elles subit une contrainte de cisaillement de la vitesse $v_0=0$ pour la couche en contact avec C_2 , jusqu'à $v_1=v(C_1)$ pour la couche en contact avec C_1 (fig. 2.6) et « glisse » les unes sur les autres sans échange de matière. Il est alors possible d'extraire les propriétés rhéologiques du fluide étudié (contrainte de cisaillement τ , viscosité η) en fonction du temps.

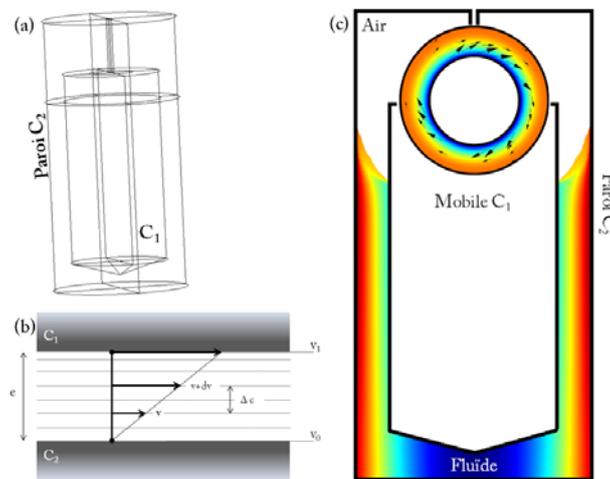


FIGURE 2.6 : (a) Schéma du rhéomètre rotatif et (b) illustration du gradient de vitesse au sein du liquide idéal.

(c) Illustration du comportement du fluide dans le rhéomètre.

Plusieurs modèles existent pour modéliser le comportement rhéo-fluidique des sols : les fluides rhéo-fluidifiants ou pseudo plastiques, rhéo-épaississants (modèles d'Ostwald), les fluides à contrainte critique ou plastiques idéaux (modèle de Bingham) ou non idéaux (modèle de Casson ou Herschel-Bulkey). Dans notre cas, nous nous limiterons au cas idéal des fluides dits Newtoniens. Dans ce cas, la viscosité est indépendante de la contrainte appliquée et il existe une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement (2.3).

$$\gamma = \frac{dv}{de} \quad \tau = \eta \cdot \gamma \quad (2.3)$$

où v est la vitesse du cylindre mobile, e l'épaisseur de fluide, τ la contrainte de cisaillement et η la viscosité dynamique. Ce régime est celui souhaité car il garantit l'homogénéité de la couche déposée et devra être conservé tout au long du procédé de fabrication afin d'assurer la reproductibilité des dépôts.

Ce type d'outil déjà utilisé pour l'évaluation de la viscosité, de la contrainte de cisaillement ou encore du point de gel de sols de silice [Brin_1990, Sack_1987] ou dernièrement de silice-zircone [Bras_2010] nous servira dans l'étude des sols de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$.

En conclusion le tableau T.2.1 récapitule les techniques de caractérisation utilisées pendant les différentes étapes de réalisation des fibres optiques. Le nombre de « + » traduit l'impact de la mesure sur les raisonnements qui en découlent.

Etapas	Caractérisation	Techniques de caractérisation					
		MEB	EDX	DRX	MET	ATD / ATG	RHEOLOGIE
Dépôt	Sol	-	-	-	-	-	++
Traitement thermique	Couche	-	-	++	-	-	-
	Poudre	-	++	++	++	+	-
Fibrage	Fibre	++	+++	-	+++	-	-

TABLEAU 2.1 : Récapitulatif des contextes d'utilisation des techniques de caractérisations.

2.2 Modélisations numériques : transport de l'onde lumineuse et son interaction avec la matière

2.2.1 Présentations des logiciels Matlab et Comsol Multiphysics

COMSOL Multiphysics et Matlab sont deux outils permettant l'implémentation de divers paramètres pour la modélisation de nombreux phénomènes physiques ou chimiques [Coms_doc, Matl_doc].

Le premier est basé sur la méthode de résolution des éléments finis. Il s'agit tout d'abord de définir la géométrie du système à étudier et de la mailler (découpage du domaine en sous domaines, *cf. doc.*). Il faut ensuite indiquer la physique du phénomène à étudier, les conditions aux limites et les propriétés de chacun des matériaux utilisés dans ces sous-domaines. La figure 2.7.a illustre la démarche de modélisation typique pour une fibre optique. Le logiciel peut alors calculer les solutions qui seront visualisées en post-traitement (fig. 2.7.b). L'interpolation entre les nœuds du maillage est réalisée grâce à des fonctions polynomiales continues au travers d'un élément du maillage et respecte des conditions de continuité des grandeurs recherchées aux frontières entre les éléments. Ces derniers sont des segments 1D, des triangles 2D ou des tétraèdres 3D. La figure 2.8 illustre la configuration géométrique des éléments dans un domaine d'étude 2D. Elle démontre la nécessité de vérifier l'agencement du maillage afin de s'assurer de la continuité et de la convergence de la solution.

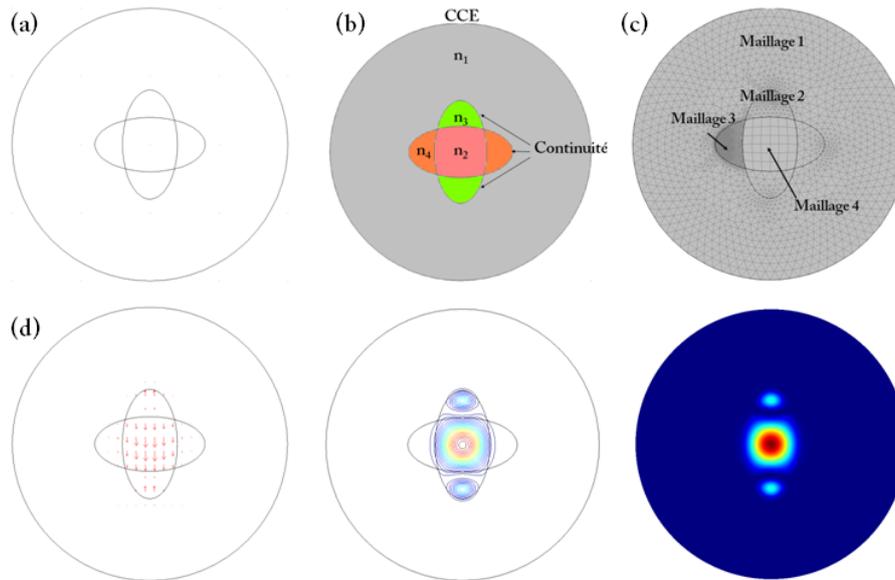


FIGURE 2.7 : Illustration de la démarche de calcul type pour une fibre optique : (a) fibre à modéliser (b) définition de la géométrie, implémentation des caractéristiques propres à chaque sous domaine et conditions limites. (c) Maillage des sous domaines et (d) visualisation des solutions sous trois différentes formes.

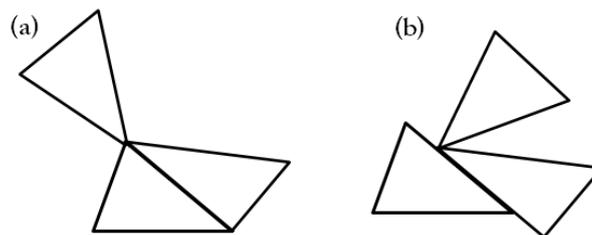


FIGURE 2.8 : (a) Positionnement correct des éléments : arrêtes et sommets communs. (b) Positionnement incorrect : non continuité de la solution.

Couplé au logiciel Matlab, il est possible de modéliser le comportement du champ électromagnétique dans les fibres optiques en fonction de tous les paramètres existants (dimension et forme du cœur, de la gaine, des plots (PCF), de la répartition des indices de réfraction, des pertes, de la longueur d'onde, *etc...*). Ces deux logiciels ont aussi permis le développement d'un code pour la simulation des effets lasers pour les fibres dopées par des ions TR. La modélisation passe par deux étapes majeures qui vont être développées à présent : la répartition de champ dans la fibre optique, puis son interaction avec le cœur dopé par la résolution des équations couplées régissant l'évolution de la population des ions actifs.

2.2.2 Modélisation du guidage de l'onde lumineuse dans les fibres optiques via le logiciel COMSOL

Durant cette étude, seules des fibres à saut d'indice ont été fabriquées. Cette partie explicite le formalisme de résolution de l'équation de propagation de l'onde (2.4) dans une telle structure.

$$\frac{\partial^2 E_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial E_1}{\partial r} + \left(k_0^2 \cdot n(r)^2 - \beta^2 - \frac{v^2}{r^2} \right) \cdot E_1 = 0 \quad (2.4)$$

$$\beta_t^2 = k_0^2 \cdot n(r)^2 - \beta^2 \quad (2.5)$$

avec la β_t , la composante transverse du vecteur d'onde (2.5), qui satisfait aux conditions $\beta_t > 0$ dans le cœur et $\beta_t < 0$ dans la gaine. E_1 représente le champ, k_0 est le vecteur d'onde, $n(\mathbf{r})$ est la répartition radiale de l'indice de réfraction et r , le rayon.

Les solutions mathématiques de l'équation de propagation dans de telles conditions correspondent alors aux fonctions de Bessel $J_\nu(x)$ dans le cœur et de Bessel modifié $K_\nu(x)$ dans la gaine (2.6)

$$\left(\frac{J'_\nu(u)}{u \cdot J_\nu(u)} + \frac{K'_\nu(w)}{w \cdot K_\nu(w)} \right) \cdot \left(\frac{k_0^2 \cdot n_1^2 \cdot J'_\nu}{u \cdot J_\nu(u)} + \frac{k_0^2 \cdot n_2^2 \cdot K'_\nu(w)}{w \cdot K_\nu(w)} \right) = \beta^2 \cdot v^2 \cdot \left(\frac{1}{u^2} + \frac{1}{w^2} \right)^2 \quad (2.6)$$

$$u^2 = a^2 \cdot (k_0^2 \cdot n_1^2 - \beta^2) \quad (2.7)$$

$$w^2 = a^2 \cdot (\beta^2 - k_0^2 \cdot n_2^2) \quad (2.8)$$

$$V^2 = u^2 + w^2 = a^2 \cdot k_0^2 (n_1^2 - n_2^2) \quad (2.9)$$

où a est le rayon du cœur, n_1 l'indice du cœur, n_2 l'indice de la gaine et ν l'ordre de la fonction considérée.

La résolution de telles équations pour un système idéal (symétrique et homogène) est simple, mais leurs implémentations pour des systèmes complexes deviennent très vite compliquées. Le logiciel COMSOL via sa composante RF permet de calculer la répartition de champ dans une structure telle que les fibres optiques (fibres à saut, à gradient, PCF, *etc.*). La simulation passe par la résolution de l'équation de Helmutz (2.10).

$$\nabla \epsilon_r^{-1} \cdot \nabla \vec{H} - k_0^2 \cdot n_{\text{eff}}^2 \cdot \vec{H} = \vec{0} \quad (2.10)$$

où ϵ_r représente la permittivité du matériau et n_{eff} l'indice effectif du mode. La modélisation de fibres à saut, même avec un cœur non homogène ne nécessite pas une puissance de calcul excessive, cependant la mise en place de routine en longueur d'onde ou en paramètre géométrique (microstructuration de la gaine, nanostructuration du cœur de la fibre optique ou encore implémentation d'une « Perfect Match Layer » (PML) pour le calcul de pertes) requiert davantage de mémoire. Afin de simplifier le calcul et de réduire le temps d'exécution, il est possible de réduire la géométrie suivant les axes de symétrie de la structure. Les conditions aux limites doivent alors satisfaire certaines exigences afin de rendre compte de la totalité du comportement du champ.

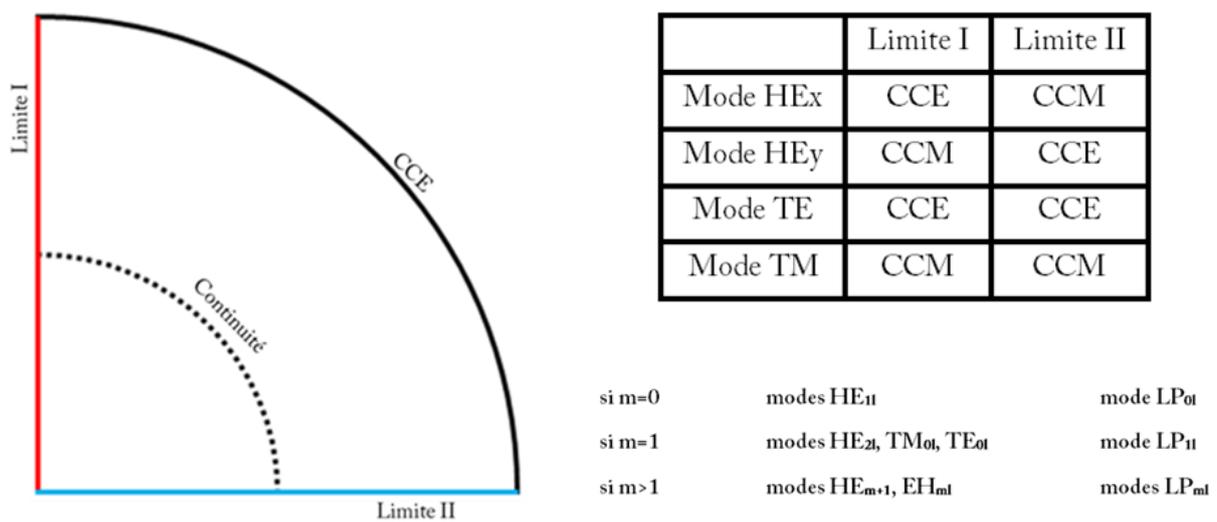


FIGURE 2.9. : Schéma de l'utilisation des conditions de continuité lors de la modélisation par quart de structure de la répartition de champ dans une fibre optique à structure complexe.

Le tableau sur la figure 2.9 les explicite. Puisque le calcul s'effectue sur le champ \vec{E} , la condition de limite externe est fixée en court circuit électrique (CCE, CCM signifiant court circuit magnétique) et une condition de continuité est appliquée entre le cœur et la gaine. Le maillage est un élément essentiel puisqu'il pondérera la précision du résultat, mais aussi le temps de calcul. Un minimum de $\frac{\lambda}{5}$ (λ : longueur d'onde de calcul) devra cependant être maintenu dans les zones de forte variation de champ (cœur) et de $\frac{\lambda}{2}$ ailleurs (gaine). Les modes LP _{m} solutions sont alors la combinaison linéaire des différents modes dégénérés (TE, TM, HE et EH) susceptibles d'exister dans la structure comme le montre la figure 2.10. Elle reprend la répartition de l'intensité de chacun des modes dégénérés pour une fibre optique à saut d'indice multi-mode dans le visible, dans son ensemble et pour une

modélisation en quart de structure. Ces modes sont dits linéairement polarisés et ont une répartition d'intensité en forme de rosace à 1 couronnes et 2.m pétales.

Mode LP	Image mode dégénéré structure complète	Image mode dégénéré $\frac{1}{4}$ structure	Image mode LP
LP01 HE11x HE11y			
LP11 TE01 TM01 HE21x HE21y			
LP21 EH11x EH11y HE31x HE31y			
LP02 H12x H12y			

FIGURE 2.10 : Illustration du comportement modal dans une fibre à saut pour une structure complète et un quart de structure.

De telles modélisations vont permettre de calculer des caractéristiques essentielles de la fibre optique :

- La longueur d'onde de coupure des différents modes,
- Les pertes de confinement ou intrinsèques au matériau via un indice de réfraction complexe,
- La bande de transmission,
- Le facteur de recouvrement avec la ou les zone(s) dopée(s),
- La dispersion chromatique de chacun des modes.

2.2.3 Comportement modal des fibres à cœur nanostructuré

Dans cette partie nous allons développer les résultats préliminaires des calculs menés sur des fibres nanostructurées. La méthode de simulation est la même que pour les fibres à saut présentées dans la partie précédente. La principale différence vient du fait que le cœur n'est plus homogène, mais contient des nanoparticules (fig. 2.11). Pour des raisons de faisabilité, le calcul a été mené sur un quart de structure et avec le super calculateur CALI (Calcul en Limousin) disponible au sein de l'université [cali_doc]. Plusieurs répartitions ont été modélisées pour correspondre à tous les cas possibles.

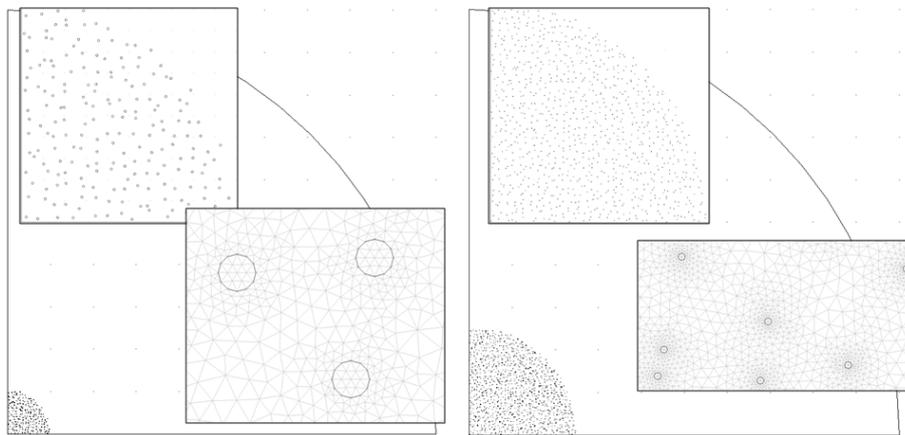


FIGURE 2.11 : Illustration d'un cas de figure simulé dans cette étude : (a) cœur de 2 µm de diamètre avec 200 cristallites de 5 nm avec, en encart, le maillage des particules et le zoom sur le cœur. (b) Idem, mais pour un cœur de 2 µm de diamètre avec 964 cristallites.

Afin de diminuer au maximum le temps de calcul en vue de l'implémentation en longueur d'onde, une première étude sur l'épaisseur de la gaine de silice a été menée. Il est apparu qu'une épaisseur de gaine de 10 µm conduit à une différence de 10^{-6} sur l'indice effectif calculé sur le mode fondamental comparé à une épaisseur de 30 µm. Nous avons donc choisi cette configuration. La dimension du cœur, le nombre et la taille des particules, le contraste d'indice et la longueur d'onde ont alors pu être incrémentés. On considère ici que la gaine et les particules sont constituées de matériau pur. L'indice de réfraction de la silice est donné par la relation de Sellmeier (2.11) :

$$n_{SiO_2} = \left[1 + \frac{A \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - B^2} + \frac{C \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - D^2} + \frac{E \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - F^2} \right]^{1/2}$$

Avec : $A=0,696133$, $B=6,84043 \cdot 10^{-8}$, $C=0,4079426$, $D=1.162414 \cdot 10^{-7}$, $E=0.8974794$, $F=9,896161 \cdot 10^{-6}$ et λ , la longueur d'onde.

L'indice de réfraction des particules consiste en un offset variable vis-à-vis de la gaine pour voir l'influence de la désadaptation de l'indice de réfraction sur le comportement modale de nos fibres. La figure 2.11 illustre la géométrie et le maillage pour deux répartitions de nanoparticules dans le cœur de la fibre. Le comportement modal de ces structures est repris par la figure 2.12. Dans les tableaux, la colonne de gauche contient la longueur d'onde de calcul (nm) et la ligne du haut, le nombre de cristallite dans le cœur de la fibre.

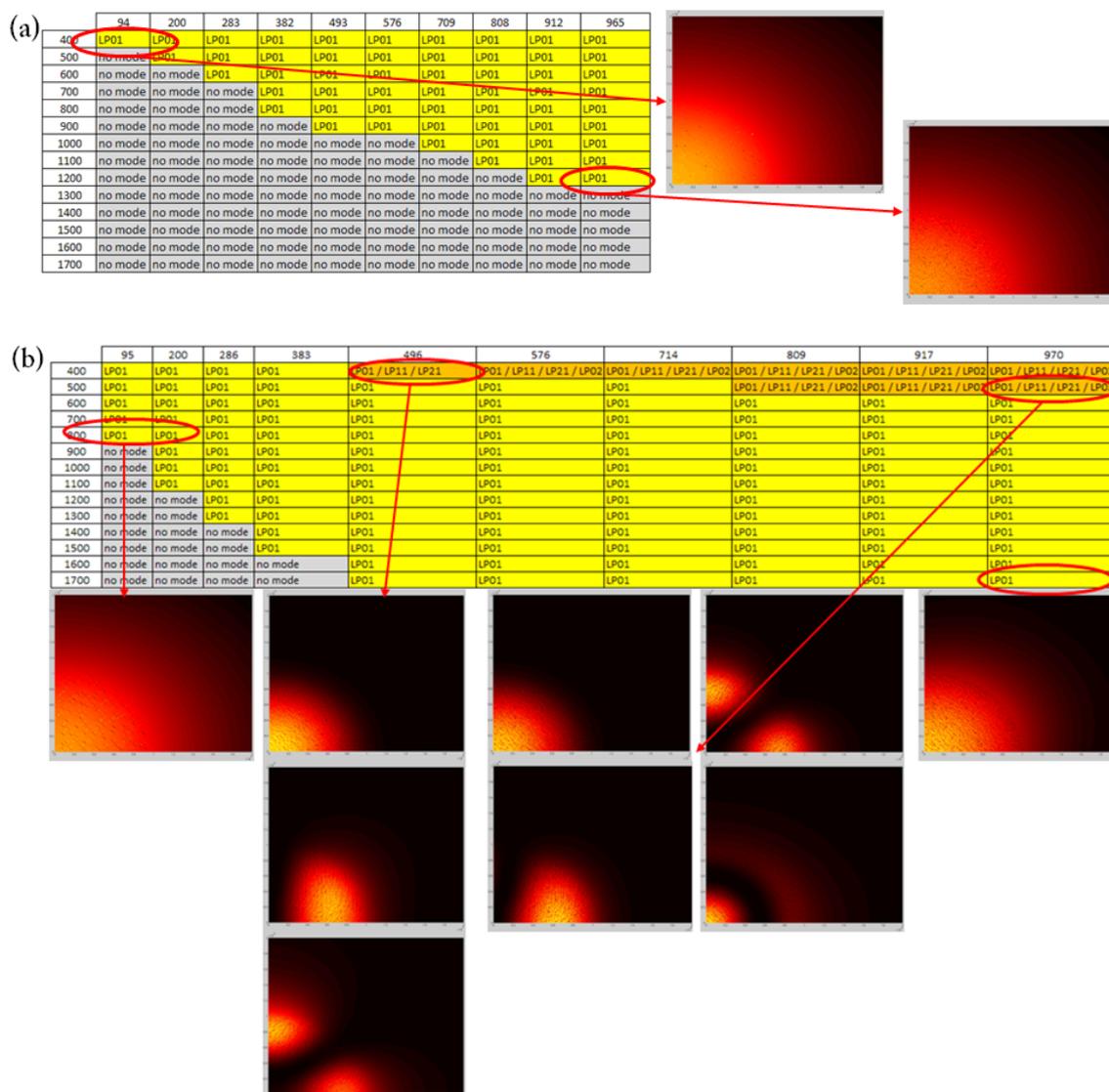


FIGURE 2.12 : Récapitulatif du comportement modal des fibres à cœur nanostructuré pour différents cas de figure : (a) cœur de 2 μm de diamètre, (b) cœur de 3 μm de diamètre pour un contraste d'indice fixe.

On voit alors que malgré un faible nombre de cristallite, il est possible de guider le mode fondamental aux courtes longueurs d'ondes. Le nombre de modes susceptibles de se propager augmente avec le

nombre de cristallites pour une taille de cœur donnée (fig. 2.12a, fig. 2.12b) et de même lorsque le contraste d'indice augmente à géométrie fixe. Les images montrent la répartition d'intensité des modes qui sont guidés dans le cœur des fibres simulées. Nous avons par ailleurs remarqué qu'une oscillation des longueurs d'ondes de coupures des modes pouvait se produire pour un contraste d'indice et un nombre de cristallite fixe. L'augmentation de la taille du cœur conduit à un battement de la coupure du mode fondamental lorsque la taille du cœur contrebalance la diminution de l'indice moyen du cœur.

La capacité à augmenter le nombre de mode guidé vient surtout de la dimension des cristallites, mais le calcul reste malgré tout très long. Il est alors possible de calculer l'indice moyen du cœur via des modèles tels que Lorentz-Lorentz (L-L) ou Gladstone (GLAD).

Modèle de Gladstone (GLAD)

Le modèle de Gladstone : fait appel à la connaissance de la densité ρ_i et de l'indice n_i , de chacun des constituants. Il passe par l'évaluation de la densité du matériau complexe ρ via le pourcentage massique x_i . Il est couramment utilisé dans le cas de verres.

$$\rho = \frac{1}{\sum_i^i \frac{x_i}{\rho_i}} \quad n(\lambda) = 1 + \rho \cdot \sum_1^i \frac{n(i,\lambda)-1}{\rho_i} \cdot x_i$$

Model de Lorenz-Lorentz (L-L)

Le modèle classique de Lorenz-Lorentz [Cunha_1] donne accès à l'indice n d'un matériau comportant des particules. Il prend en compte n_m et n_{np} , l'indice de la matrice hôte et des inclusions. f est fonction de la concentration volumique.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f_m \cdot \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} + f_{np} \cdot \frac{n_{np}^2 - 1}{n_{np}^2 + 2}$$

L'indice de réfraction homogène ainsi calculé est implémenté dans le cœur de la fibre à la place des particules (fig. 2.13.a, fig. 2.13.b). On constate alors un bon accord entre les indices effectifs calculés via la nanostructure et ceux calculés avec l'indice moyenné dans chacun des cas (fig. 2.14). On en déduit la bonne approximation du modèle L-L utilisé ici. Ainsi, lors des simulations en vue de comparer les résultats expérimentaux et simulés, on pourra prendre la valeur de l'indice moyenné, ce qui permettra de réduire fortement le temps de calcul.

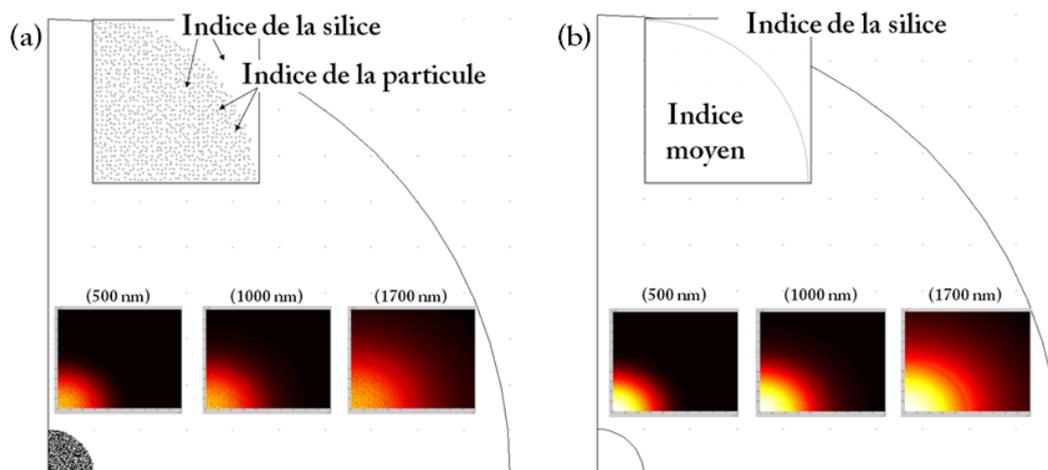


FIGURE 2.13 : Comparaison de la répartition d'intensité simulée obtenus sur (a) une fibre nanostructurée (2 μm de diamètre de cœur, 970 particules de 5 nm) et (b) sa fibre à saut équivalente avec la répartition de champ dans le cœur en différentes longueurs d'ondes.

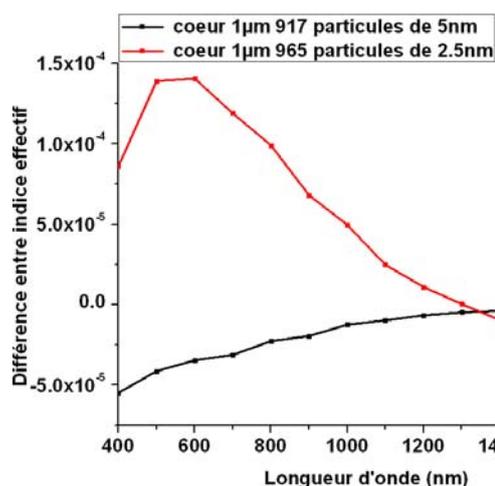


FIGURE 2.14 : Erreur relative entre les indices effectifs calculés de fibres nanostructurées et leur équivalence avec un indice de cœur moyenné pour les deux cas de figure.

2.2.4 Equations couplées pour la modélisation d'effet laser IR par down-conversion dans un milieu dopé par des ions TR

Dans le chapitre précédent, nous avons vu les propriétés optiques des ions TR (ytterbium et erbium) et la représentation en niveaux d'énergie de chacun d'entre eux. C'est le peuplement de ces niveaux qui va conduire à la génération de l'effet laser. Cette partie est dédiée à la méthode de résolution des équations couplées qui régissent ces phénomènes. Ces simulations seront utilisées par la

suite afin d'expliquer le comportement en régime spectroscopique et en régime laser des fibres réalisées.

Evolution de la population :

$$\frac{dN_2}{dt} = (R_{13} + W_{12}) \cdot N_1 - \left(R_{21} + W_{21} + \frac{1}{\tau}\right) \cdot N_2 \quad (2.11)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \left(R_{21} + W_{21} + \frac{1}{\tau}\right) \cdot N_2 - (R_{13} + W_{12}) \cdot N_1 \quad (2.12)$$

$$\Gamma(x, y) = \frac{\iint_s E^2(x, y) \cdot ds}{\iint_s E^2 \cdot ds} \quad (2.13)$$

$$R_{13}(x, y) = \sigma_a(\lambda_p) \cdot \Gamma_p(x, y) \cdot \frac{(P_p^+ + P_p^-) \cdot \lambda_p}{h \cdot c \cdot ds} \quad (2.14)$$

$$R_{21}(x, y) = \sigma_e(\lambda_p) \cdot \Gamma_p(x, y) \cdot \frac{(P_p^+ + P_p^-) \cdot \lambda_p}{h \cdot c \cdot ds} \quad (2.15)$$

$$W_{12}(x, y) = \int_\lambda \sigma_a(\lambda) \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot \frac{(P_{ASE}^+(\lambda) + P_{ASE}^-(\lambda)) \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot ds} \cdot \partial\lambda \quad (2.16)$$

$$W_{21}(x, y) = \int_\lambda \sigma_e(\lambda) \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot \frac{(P_{ASE}^+(\lambda) + P_{ASE}^-(\lambda)) \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot ds} \cdot \partial\lambda \quad (2.17)$$

Evolution de la puissance de pompe :

$$\frac{dP_p^+(t, z)}{dz} = \iint_{A_d} ([\sigma_e(\lambda_p) \cdot N_2(x, y, z) - \sigma_a(\lambda_p) \cdot N_1(x, y, z)] \cdot \Gamma_p(x, y) \cdot \partial x \cdot \partial y - \alpha) \cdot P_p(t, z) \quad (2.18)$$

$$\frac{dP_p^-(t, z)}{dz} = -\frac{dP_p^+(t, z)}{dz} \quad (2.19)$$

Evolution du signal :

$$\begin{aligned} \frac{dP_{ASE}^+(t, z, \lambda)}{dz} &= \iint_{A_d} \frac{2 \cdot h \cdot c \cdot \sigma_e(\lambda) \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot N_2(x, y, z)}{\lambda} \cdot \partial x \cdot \partial y \\ &+ \iint_{A_d} ([\sigma_e(\lambda) \cdot N_2(x, y, z) - \sigma_a(\lambda) \cdot N_1(x, y, z)] \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot \partial x \cdot \partial y - \alpha) \cdot P_{ASE}^+(t, z) \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_{ASE}^-(t, z, \lambda)}{dz} &= -\iint_{A_d} \frac{2 \cdot h \cdot c \cdot \sigma_e(\lambda) \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot N_2(x, y, z)}{\lambda} \cdot \partial x \cdot \partial y \\ &- \iint_{A_d} ([\sigma_e(\lambda) \cdot N_2(x, y, z) - \sigma_a(\lambda) \cdot N_1(x, y, z)] \cdot \Gamma_{ASE}(x, y, \lambda) \cdot \partial x \cdot \partial y - \alpha) \cdot P_{ASE}^-(t, z) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Paramètres :

- λ_p : longueur d'onde de pompe,
- λ_s : longueur d'onde d'émission signal,
- N_0 : concentration initiale en dopant,
- N_1 : nombre d'atomes à l'état fondamental,
- N_2 : nombre d'atomes à l'état excité,
- R_{13} : taux de transition de l'état stable à l'état excité par absorption à λ_p ,
- R_{21} : taux de transition de l'état excité à l'état fondamental par émission stimulée à λ_p ,
- W_{12} : taux de transition de l'état fondamental à l'état excité absorption à λ_s ,
- W_{21} : taux de transition de l'état excité à l'état fondamental par émission stimulée à λ_s ,
- τ : durée de vie de l'état excité,
- A : taux de transition de l'état excité à l'état stable par émission spontanée (τ^{-1}),
- Γ : taux de recouvrement entre le mode et la zone dopée,
- $P_p^{+/-}$: puissance de pompe co-propagative et contra-propagative,
- $P_{ase}^{+/-}$: puissance d'ASE co-propagative et contra-propagative.

Il est alors possible de coupler ces équations avec la répartition de champ calculé sous COMSOL afin d'obtenir l'évolution de la population et de la puissance laser supportée par chacun des modes (démonstré par M. Devautour durant son doctorat [Deva_2009]). Il est de plus possible d'implémenter un profil de dopage complexe pour permettre une modélisation d'autant plus fidèle à la réalité. Afin de prendre en compte tous ces paramètres, la zone de calcul est divisée en surfaces élémentaires $dx*dy$ comme le montre la figure 2.15 et l'axe longitudinal est lui-même discrétisé en élément dz . Les contributions des modes, de la puissance de pompe, de la population et de la puissance laser sont alors obtenues par la résolution des équations précédentes dans chacun des sous-domaines. Les puissances par éléments de surface sont ensuite sommées pour modéliser le comportement de l'intégralité de la structure.

Les architectures d'oscillateurs laser sont diverses et variées : cavité en anneaux (CA), cavité de type Fabry-Perrot (FP), *etc...* Elles sont aussi fonction du type de dopants utilisés. Aussi dans cette étude, la cavité FP a été mise en place pour les fibres dopées Yb^{3+} . Une étude est actuellement en cours pour les fibres dopées Er^{3+} et leur modélisation en cavité CA.

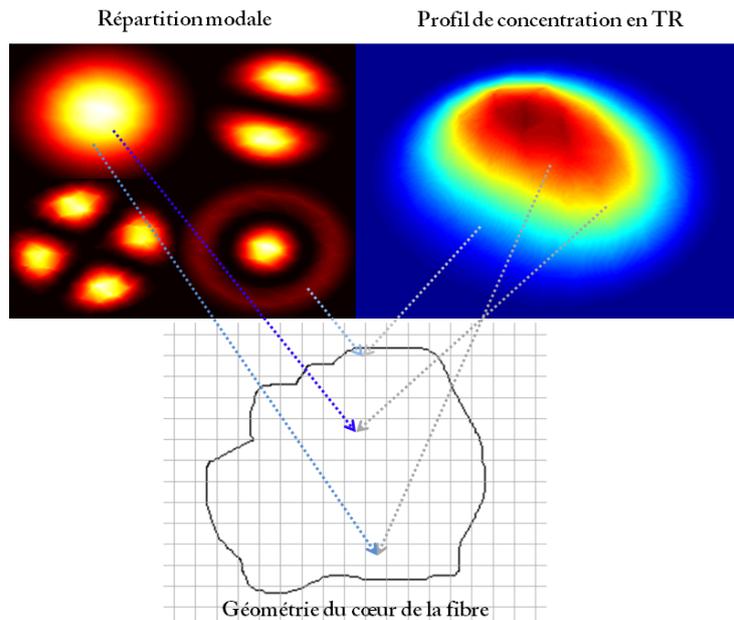


FIGURE 2.15 : Illustration de la segmentation de la structure pour la modélisation spectroscopique et laser des fibres optiques dopées par des ions de TR pour une forme de cœur, de répartition de champ et de dopage quelconque.

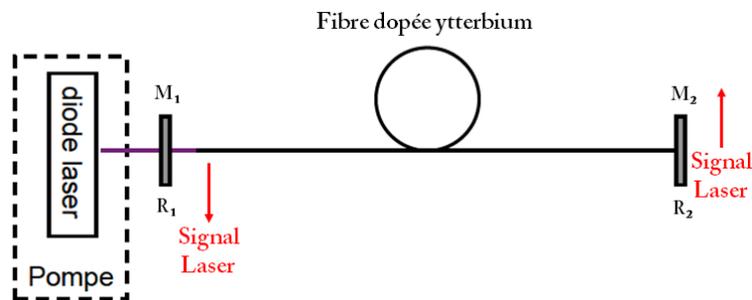


FIGURE 2.16 : Illustration de la cavité de type Fabry-Perrot appliquée aux fibres dopées ytterbium.

La cavité FP est formée de deux miroirs M_1 et M_2 de coefficients de réflexion R_1 et R_2 (fig. 2.16). Le miroir d'entrée est un dichroïque et le miroir de fond de cavité (MFC) peut soit être dichroïque ou à 100% de réflexion. Le signal peut alors être extrait d'un côté ou de l'autre de la cavité. Le milieu est excité par un signal de pompe délivré par un laser Ti : Saph (TS). Le milieu génère alors par émission spontanée, une onde lumineuse dans la bande d'émission qui va être amplifiée par émission stimulée (on parle alors d'émission spontanée amplifiée ASE). Lorsque le gain du milieu dépassera les pertes, la cavité va émettre un signal laser issu de l'ASE.

La démarche de simulation est illustrée par la figure 2.17. La première étape de la simulation initialise les valeurs d'ASE co et contra-propagatives en résolvant par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4, les systèmes d'équations précédents en fonction des paramètres opto-géométriques de la fibre ainsi que de la concentration en TR. Il s'en suit une boucle de convergence qui permet d'identifier la zone d'émission la plus probable sur toute la bande spectrale discrétisée en $\Delta\lambda$ afin d'en extraire le spectre. La troisième étape reboucle sur la longueur d'onde laser afin de constater la convergence de la solution. Une fois la puissance stable, la dernière étape permet d'extraire la courbe d'efficacité en itérant sur la puissance de pompe à la longueur d'onde laser.

Au final, on obtient une discrétisations radiale, longitudinale, spectrale et en puissance, ce qui permet d'avoir tous les éléments de comparaison vis-à-vis des mesures expérimentales.

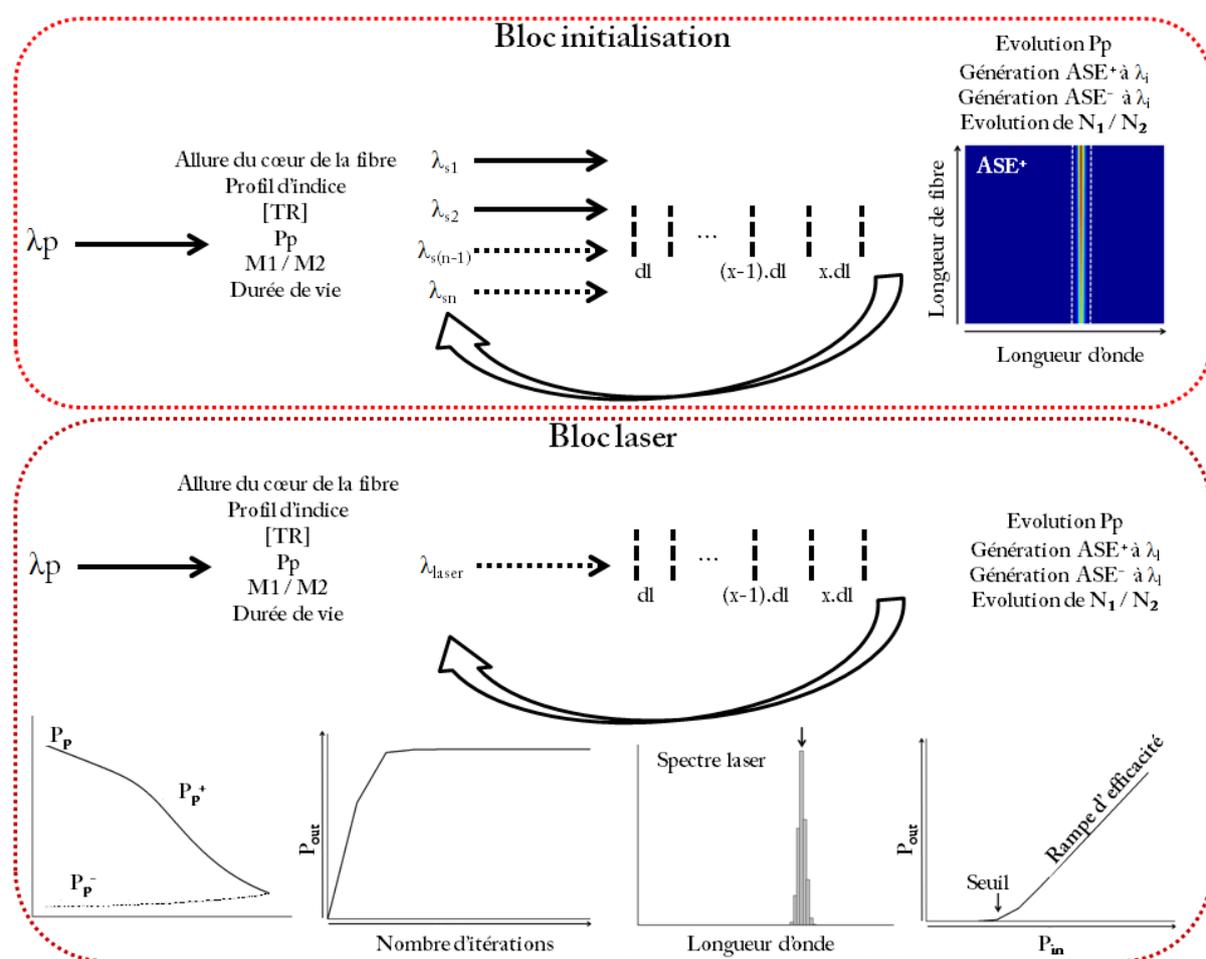


FIGURE 2.17: Schéma de processus de simulation de l'absorption de la pompe et de la génération d'effet laser dédié aux fibres dopées par des ions TR.

Algorithme de modélisation du Runge Kutta d'ordre 4

Bien que pour certains cas, il soit possible de résoudre analytiquement ces équations, la prise en compte de tous les paramètres (puissance, dopage, mode, *etc.*) nécessite une résolution numérique. Des outils de résolution d'équations différentielles, la méthode de Runge Kutta d'ordre 4 reste la plus répandue du fait de sa facilité de mise en œuvre et de sa précision. Elle permet la résolution d'équations du type (2.22) :

$$\frac{\partial y(z)}{\partial z} = f(y(z), z) \quad (2.22)$$

Son algorithme est le suivant :

$$k_1 = f(z, y(z)) \quad (2.23)$$

$$k_2 = f\left(z + \frac{\Delta z}{2}, y(z) + \frac{\Delta z}{2} \cdot k_1\right) \quad (2.24)$$

$$k_3 = f\left(z + \frac{\Delta z}{2}, y(z) + \frac{\Delta z}{2} \cdot k_2\right) \quad (2.25)$$

$$k_4 = f\left(z + \frac{\Delta z}{2}, y(z) + \Delta z \cdot k_3\right) \quad (2.26)$$

$$y(z + \Delta z) = y(z) + \frac{\Delta z}{6} (k_1 + 2 \cdot k_2 + 2 \cdot k_3 + k_4) \quad (2.27)$$

où :

- k_1 représente la pente au début de l'intervalle,
- k_2 est la pente au milieu de l'intervalle qui utilise k_1 pour calculer la valeur de y au point $z + \Delta z/2$,
- k_3 est de nouveau la pente au milieu de l'intervalle utilisant k_2 ,
- k_4 est la pente en fin d'intervalle via k_3 .

2.3 Modélisations numériques : l'étape de fibrage et ses conséquences

L'étape de fibrage est une partie essentielle du procédé de fabrication. La tour de fibrage utilisée au sein du Laboratoire Xlim est décrite par la figure 2.18.a. Quelle que soit la méthode de fabrication de la préforme, celle-ci est placée dans un four et est portée à très haute température. Sous l'effet de la chaleur, la viscosité va très vite décroître [Dore_2002, Saka_1991] et la partie inférieure de la préforme va s'effondrer sous son propre poids, formant ainsi un cône de coulée. Le fil de verre qui se forme est ensuite attaché au système enrouleur. La maîtrise des paramètres de vitesse (enroulement et descente de la préforme) et de température permet de moduler les dimensions de la fibre ainsi obtenue.

Celui-ci est ensuite enduit d'un polymère, qui sera solidifié par irradiation UV dans le four de polymérisation, afin de lui fournir la résistance mécanique nécessaire à sa manipulation.

Dans cette étude, trois configurations ont été adoptés :

- Couches de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dans un tube de silice,
- Couches de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ dans un tube de silice,
- Poudres de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ dans un tube de silice.

Dans cette partie, nous allons décrire la tentative de modélisation préliminaire des deux domaines majeurs : le four, et le cône de coulée.

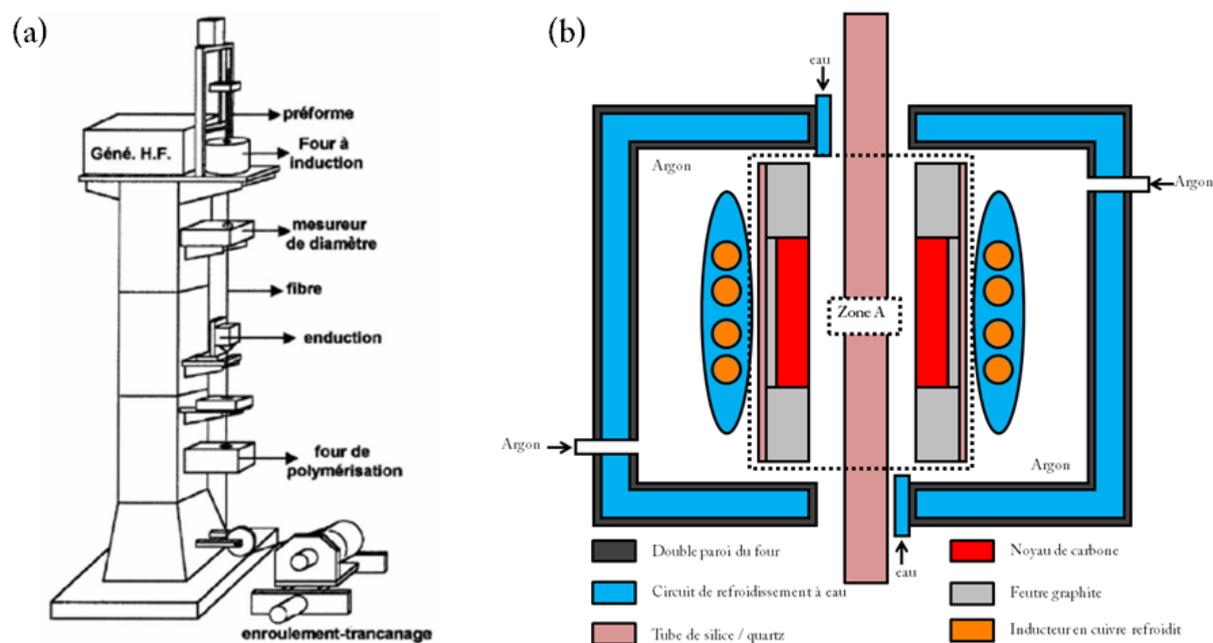


FIGURE 2.18 : (a) Schéma de la tour de fibrage utilisée dans cette étude et (b) de son four.

2.3.1 Modélisation de la répartition thermique dans le four de la tour de fibrage

Cette simulation a été réalisée via le logiciel COMSOL Multiphysics dans la composant « General Heat Transfert » et est basée sur les travaux de thèse de S. Leparmentier [Lepa_2010]. Couplé à Matlab, nous obtenons des implémentations en géométrie, en temporel et en température. Dans le cadre de cette étude, nous avons simulé la modification de la taille et de la forme du noyau de carbone, mais seul le cas comparable à l'expérimentation est présenté ici (noyau de 7 cm de hauteur). Le four est de type inductif. Un solénoïde extérieur va générer un champ magnétique variable dû au courant alternatif qui passe dans les spires induisant un courant électrique dans le noyau de carbone. Ce courant va alors produire de la chaleur par effet Joule. De la totalité du four schématisé par la

figure 2.18.b, nous avons simulé uniquement la répartition de chaleur au sein du tube de quartz (Zone A). Le système de refroidissement à l'eau et l'argon, qui servent à refroidir le bâti et à empêcher l'oxydation des éléments carbonés du four pour des raisons de sécurité, ne sont pas pris en compte. On peut noter que d'autres types de four existent tel que le four résistif, où l'échauffement se produit par le passage d'un courant électrique au sein d'une résistance emprisonnée dans le noyau. Pour une puissance de générateur donnée, on observe alors une phase transitoire (environ 3 min), de la température ambiante jusqu'à la température de travail approchant 2000°C (fig. 2.19).

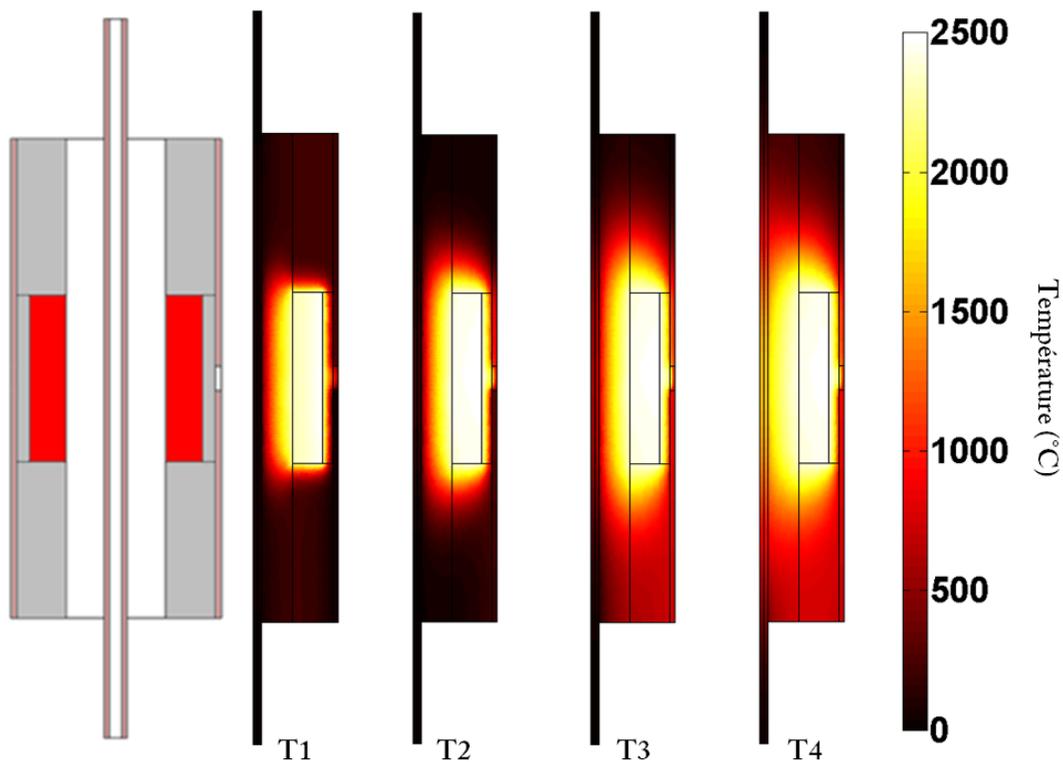


FIGURE 2.19 : Schéma du four modélisé avec la préforme de silice, puis illustration du profil de température dans le four de la tour de fibrage pour de gauche à droite, un temps de chauffe croissant allant jusqu'au régime stationnaire.

Il apparaît alors une légère dissymétrie dans la répartition de température. Elle est due à la présence d'un trou dans le tube de quartz sur lequel est focalisé le pyromètre laser. Expérimentalement, cette inhomogénéité a été constatée sur les préformes à base de poudre. En effet, celle-ci fondent préférentiellement du côté opposé au pyromètre conduisant à une inhomogénéité du cœur lorsque le tirage se fait à très haute température. De plus, on constate un fort gradient thermique de la zone de chauffé vers l'extérieur du four (fig. 2.20.b) ce qui assure une trempe thermique de la fibre. Bien que dans certains cas ce phénomène soit délétère (fragilité ou destruction de la fibre sous de trop forte

contrainte), il permettra dans notre cas, de figer la nanostructure dans le cœur de la fibre optique. La figure 2.20.a schématise la routine de calcul.

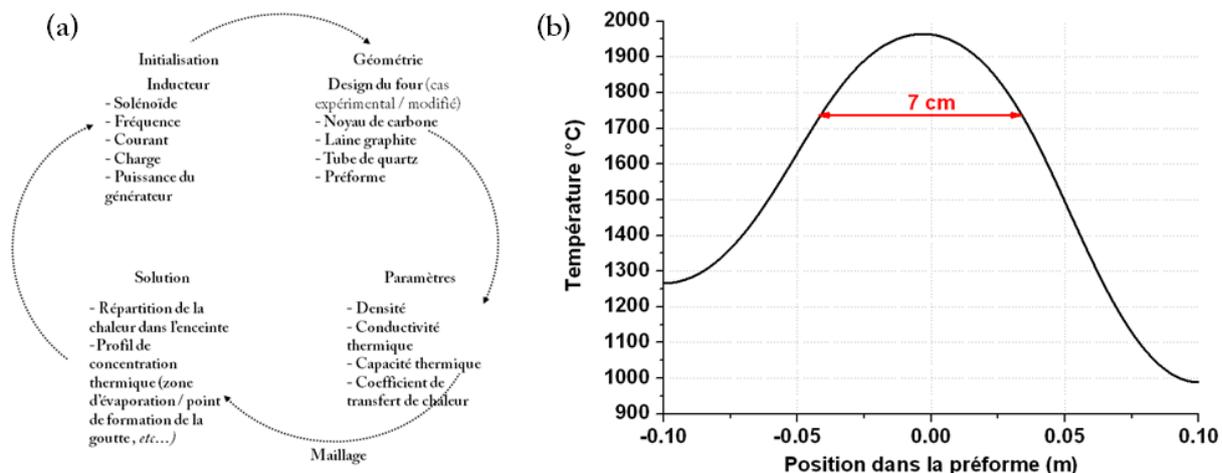


FIGURE 2.20 : (a) Routine de calcul et (b) illustration du profil de température au sein de la préforme de silice en régime stationnaire.

2.3.2 Modélisation de la formation du cône de coulée, évolution de la nanostructure de la couche au cœur de la fibre optique

Cette partie constitue une tentative de modélisation du fibrage d'une préforme étant creuse avec des couches internes nanostructurées. Une des limitations ici est le rapport d'échelle entre la taille des particules et les dimensions de la préforme. Nous avons donc réduit au fur et à mesure la fenêtre de calcul pour se rapprocher au plus près des conditions réelles. La figure 2.21 illustre la formation du cône de coulée. La température prise en compte est celle obtenue une fois le régime stationnaire du four atteint (fig. 2.20.b). On voit alors qu'au fil des itérations, le cône de coulée va se former. La modélisation directe d'un tel phénomène est compliquée, aussi plusieurs phases doivent être prises en compte :

- L'amincissement initial résultant du poids de tube de silice situé en dessous de la zone de chauffe maximale (au milieu du four) (fig. 2.19 / fig. 2.21.a),
- L'arrachement de la matière au fur et à mesure que la goutte tombe (fig. 2.21.b),
- La diminution de la section de la préforme et donc l'augmentation de la force de traction,
- Enfin, la force de tirage liée à l'enroulement et la vitesse de descente de la préforme (fig. 2.21.c).

Une étude sur la valeur exacte des paramètres, en fonction de l'épaisseur du tube de silice et des propriétés thermomécaniques de la couche interne est à l'heure actuelle en cours.

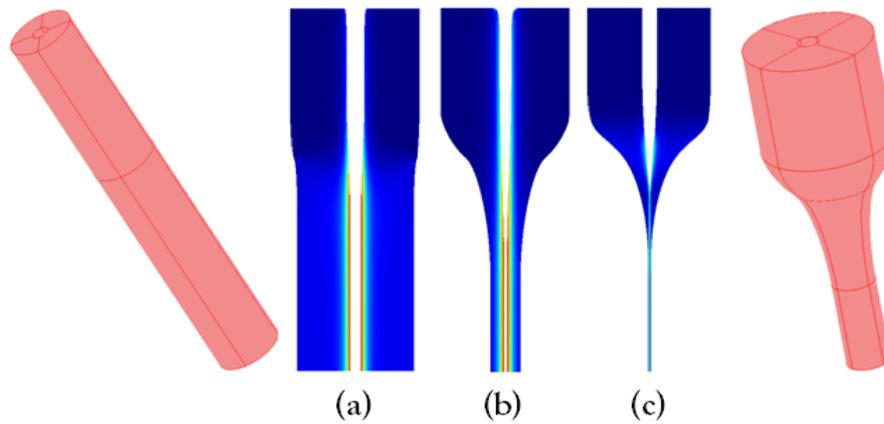


FIGURE 2.21 : Illustration de la formation du cône de coulée : (a) au début de la formation de la goutte, (b) après la chute de la goutte, (c) une fois la préforme collapsée.

Une fois l'allure du cône de coulée obtenu, la zone d'étude est réduite. La réduction jusqu'à l'échelle nanométrique est cependant complexe et nécessite une puissance de calcul très importante. Une étude est en cours pour rendre viable la routine de calcul. A l'heure actuelle, nous avons réussi à modéliser le déplacement de particules submillimétriques ayant les propriétés de la zircone dans une matrice de silice. Les particules de ZrO_2 sont jugées indéformables durant le fibrage du fait de leur très haute température de fusion, malgré la réduction de cette température pour les échelles nanométriques [Waut_2004] La figure 2.22 illustre leurs comportements.

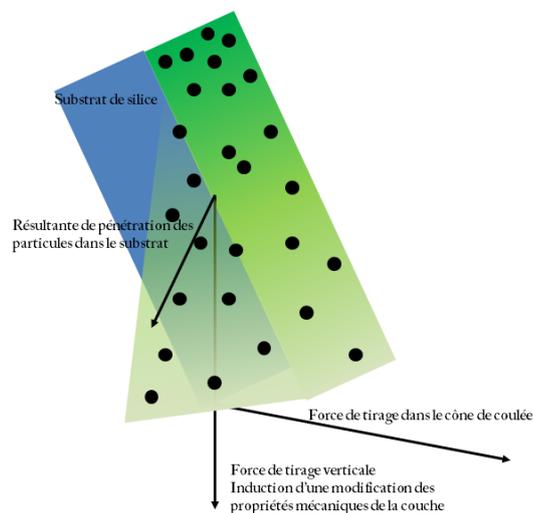


FIGURE 2.22 : Illustration de la migration des particules dans le substrat de silice pour l'action des forces thermomécaniques dans la zone de coulée.

Dans la modélisation, nous n'avons pas pris en compte les phénomènes de diffusion liés à la thermique (loi de Fick) illustré par la figure 2.23, où les atomes peuvent alors s'insérer dans plusieurs positions du

réseau (site lacunaire, interstitiel ou en substitution). Notons que ce type de diffusion est plus rapide dans le cas d'un verre que dans un cristal par sa nature amorphe. Les particules peuvent d'être vues comme un amas d'atome. A cette échelle, le phénomène de migration par effet thermique est plus lent. En effet, chaque « strate » de la particule devrait se déplacer de site en site (2.24.a). L'hypothèse ici est que la migration s'opère à cause des contraintes mécaniques (2.24.b) à cause de la différence de viscosités entre le tube de silice et de la couche de silice-zircone dans la zone du cône de coulée.

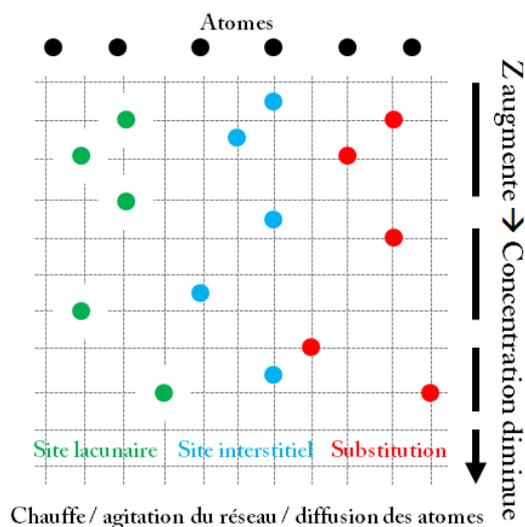


FIGURE 2.23 : Illustration de la migration d'atome par effet thermique.

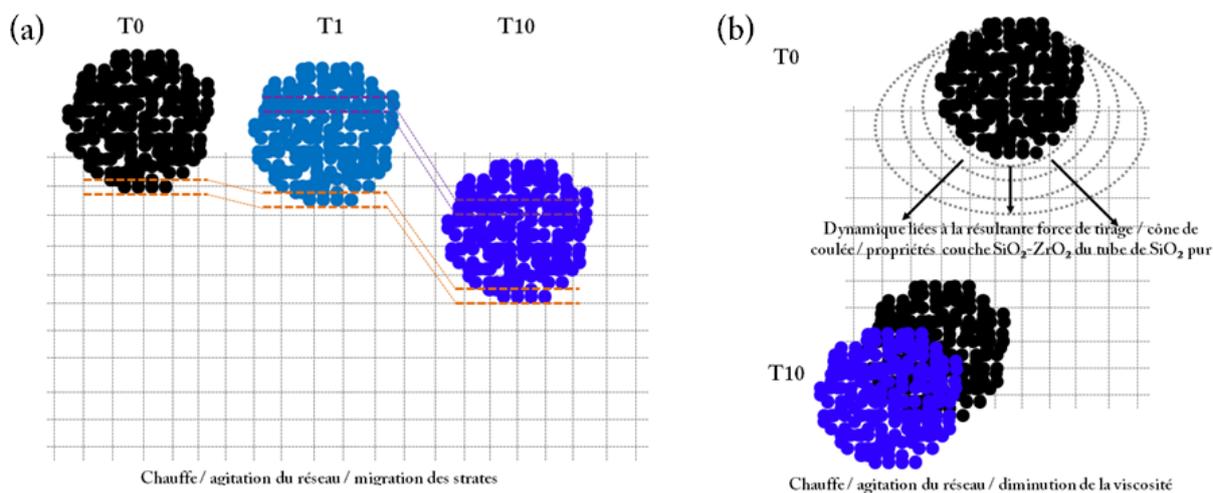


FIGURE 2.24 : (a) Illustration de la diffusion dans le cadre d'un amas d'atome (nanoparticule) par effet thermique. (c) Illustration de la diffusion de particule par effet thermomécanique.

Cette modification de la répartition des particules dans leur environnement peut conduire à la modification des propriétés du matériau comme par exemple l'indice de réfraction de l'ensemble. Bien

que cette hypothèse ne puisse encore être totalement modélisée, nous verrons dans le chapitre suivant l'observation expérimental de ce phénomène.

Nous avons vu dans ce chapitre les différents éléments de validation qui vont être utilisés tout au long de cette étude. Leur mise en place systématique va permettre de caractériser chacun des matériaux et des fibres réalisés. Les simulations des phénomènes rencontrés de la fabrication des fibres jusqu'à la réalisation de la cavité laser vont être confrontés aux observations expérimentales. Ces comparaisons permettront de valider d'une part les modèles proposés, et d'autre part, d'argumenter l'hypothèse du réagencement de la nanostructure de la couche au cœur de la fibre optique durant l'étape finale de fibrage.

B

[Bern_1990] Apports de la microscopie électronique en transmission à la caractérisation de poudres de céramiques ultrafines : application au cas de la zircone, Thèse E. Bernstein, 1990.

[Brag_1967] The diffraction of X-rays by crystals, W. L. Bragg, Nobel Lecture (6 septembre 1922), Physics 1901-1921, Elsevier Publishing Compagny, Amsterdam, 1967.

[Bras_2009] Fibres optiques nanostructurée par voie sol-gel dans le système silice zircone dopée terre rare : Elaboration, caractérisations microstructurale et étude des propriétés de luminescence, G. Brasse, Thèse, 2009.

[Bras_2010] Rheology study of silica-zirconia sols for elaboration of silica-zirconia nanostructured optical fibers by inverse dip coating, G. Brasse et al., J. Phys. Chem. C.

[Brin_1990] Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, J. Brincker *et al.* Academic press (1990).

C

[cali_doc] <http://www.unilim.fr/sci/wiki/cali/accueil>.

[Coms_doc] <http://www.comsol.com>.

D

[Deva_2009] Etude de fibres actives combinant large cœur et fort niveau de dopage pour l'émission unimodale, M. Devautour, Thèse (2009).

[Dore_2002] Viscosity of silica, R. H. Doremus, J. Appl. Phys., 92 (2002) 7619.

E

[Evain_1993] Potential of the Inel X-ray position sensitive detector: a general study of the Debye-Scherrer setting, M. Evain *et al.*, J. Appl. Cryst., 26 (1993) 563.

H

[Hamd_2009] Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, W. Hamd, Thèse, 2009.

L

[Lepa_2010] Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre / silice ou verre /air / silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres, S. Leparmentier, Thèse (2010).

M

[Mass_1996] Reflection asymmetric powder diffraction with flat-plate sample using a curved position-sensitive detector, O. Masson *et al.*, J. Appl. Crystal., 29 (1996) 540.

[Mass_1998] Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres. Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation, Thèse O. Masson (1998).

[Matl_doc] <http://www.mathworks.fr>

P

[Perr_2000] Cours sur la microscopie électronique à balayage et microanalyse, M. Perrin, université de Rennes 1.

S

[Sack_1987] Rheological properties of silica sol-gel materials, M. D. Sacks *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 92 (1987) 383-396.

[Saka_1999] Viscosity of silica core optical fiber, S. Sakaguchi *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 244 (1999) 232-237.

T

[Waut_2004] Les nanoparticules inorganiques, M. Wautelet, Technique ingénieur.

 Résultats obtenus à partir des fibres optiques issues du système binaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Sommaire

3.1	Synthèse et caractérisation du système $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, du sol à la fibre optique	
3.1.1	Préparation des sols et gels de silice-zircone purs et dopés.....	84
3.1.2	Préparation des poudres et caractérisations microstructurales.....	86
3.1.3	Le procédé « inverse dip-coating » dédié à la fabrication de fibres optiques par voie sol-gel.....	87
3.1.3	Caractérisation microstructurale d'une fibre à cœur nanostructuré dans le système (1-x). $\text{SiO}_2\text{-x.ZrO}_2$ (x=10% mol).....	89
3.2	Caractérisations optiques des fibres passives dans le système $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	
3.2.1	Fibre de composition (1-x). $\text{SiO}_2\text{-x.ZrO}_2$ (x=10% mol).....	92
3.3.2	Fibre de composition (1-x). $\text{SiO}_2\text{-x.ZrO}_2$ (x=20% mol).....	97
3.3.3	Fibre de composition (1-x). $\text{SiO}_2\text{-x.ZrO}_2$ (x=30% mol).....	98
3.3	Caractérisation des fibres actives dopées TR : Yb^{3+} et Er^{3+}	
3.3.1	Validation du procédé de mesure spectroscopique et du programme de simulation laser.....	100
3.3.2	Fibres de composition (1-x). $\text{SiO}_2\text{-x.ZrO}_2$ dopées Yb^{3+} , caractérisation en régime spectroscopique.....	106
3.3.3	Caractérisation en régime laser des fibres silice-zircone dopées Yb^{3+}	116
3.3.4	Fibres de composition (1-x). $\text{SiO}_2\text{-x.ZrO}_2$ dopées Er^{3+}	121
	Conclusion.....	127

Ce troisième chapitre présente la méthode de synthèse du matériau nanocomposite dans le système binaire silice-zircone, pur et dopé par des ions TR (ytterbium et erbium). Ses caractéristiques microstructurales vont être présentées. Nous développerons ensuite la méthode de fabrication des fibres optiques par la méthode dite « inverse dip-coating », de l'étape de dépôt des couches, jusqu'à la phase d'étirage. Par la suite, nous présenterons les caractéristiques (microstructurales et optiques) des fibres passives. Enfin, dans une troisième partie, nous verrons les propriétés de ces fibres lorsqu'elles sont dopées par des ions TR (en régime spectroscopique puis en régime laser). Ces résultats seront confrontés aux simulations numériques explicitées dans le chapitre précédent.

3.1 Synthèse et caractérisation du système $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, du sol à la fibre optique

3.1.1 Préparation des sols et gels de silice-zircone (purs et dopés)

Dans cette étude, nous avons choisi le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme précurseur de silice et le n-propoxyde de zirconium (P_Zr) comme précurseur de la zircone. L'élaboration des gels mixtes silice-zircone requiert certaines précautions, aussi, les sols de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sont synthétisés en boîte à gants présentant un degré d'hygrométrie proche de 0 %, sous atmosphère d'argon. Le solvant choisi est le propanol-1 quelle que soit la composition. L'isopropoxyde d'ytterbium (P_Yb) et le chlorure d'erbium (C_Er) ultra-sec sous forme de poudre ont été choisis respectivement comme précurseurs de l'ytterbium et de l'erbium (bonne solubilité commune dans le propanol-1). Les caractéristiques chimiques et la provenance de chacun des précurseurs utilisés dans cette étude sont répertoriées dans le tableau [T.3.1](#).

L'étude a été menée pour différentes compositions de sols (10, 20, 30 puis 100% molaire en zircone). Le rapport R reste fixe à 0,7 en accord avec l'étude menée par G. Brasse [[Bras_2009](#)] et le paramètre W a été fixé à 0 pour la réalisation des sols destinés à la fabrication des fibres. Ainsi, seule l'eau présente dans l'air ambiant participera au processus de gélification (40 % d'humidité mesurée). Dans le cas de la réalisation de xérogels sous forme de poudre, W est fixé à 10 afin d'accélérer le processus de gélification.

Produit	Formule chimique	Densité	Masse molaire (g/mol)	Provenance
Propanol-1	-CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ (OH)-	0,784	60,1	Fisher
Eau	H ₂ O	1	18	-
TEOS	-Si(OEt) ₄ -	0,933	208,33	Alfa Asear
P_Zr	-Zr(OPr) ₄ -	1,05	327,56	Fisher
P_Sn	-Sn(OPr) ₄ -	-	355,058	Alfa Asear
ACAC	-CH ₃ -C(O)-CH ₂ -C(O)-CH ₃ -	0,97	100,12	Alfa Asear
HNO ₃	-HNO ₃ -	-	63,01	Alfa Asear
P_Yb	-(Yb(OPr) ₃)-	-	350,31	Alfa Asear
C_Er	-ErCl ₃ -	-	273,62	Alfa Asear

TABLEAU 3.1 : Récapitulatif des produits utilisés dans cette étude.

Le protocole expérimental de l'élaboration des sols et gels de silice-zircone est schématisé sur la figure 3.1 de la synthèse chimique jusqu'aux traitements thermiques. Le précurseur P_Zr est ajouté au solvant alcoolique puis est complexé par l'ACAC suivant le ratio R. Le sol est agité pendant 1 h, puis le TEOS est ajouté afin d'obtenir le sol mixte SiO₂-ZrO₂. Dans le cas du dopage par TR, le(s) précurseur(s) est(sont) ajouté(s) juste après l'étape de complexation. La solution est alors maintenue à forte agitation pendant 24h, le bécher étant fermé hermétiquement afin d'éviter l'évaporation du solvant. Une fois que celui-ci est redevenu parfaitement transparent, le TEOS est ajouté pour obtenir le sol mixte SiO₂-ZrO₂ dopé. Le sol ainsi préparé est transparent, homogène et présente une coloration jaune due au précurseur de zirconium. Afin d'accélérer le processus de polymérisation dans le but d'obtenir les xérogels sous forme de poudre, une faible quantité d'eau fixée par le rapport W est ajoutée au sol. Le sol mixte peut alors être utilisé pour la réalisation de couches, de massifs ou de poudres.

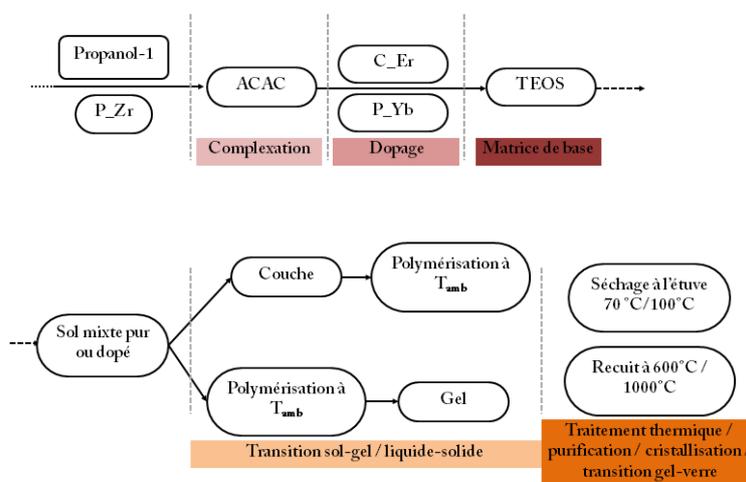


FIGURE 3.1 : Protocole de synthèse des sols de silice-zircone pur et dopé par ions TR destiné à la réalisation de fibres optiques et de xérogels sous forme de poudre.

3.1.2 Préparation des poudres et caractérisations structurales

L'élaboration de poudres à partir des sols synthétisés ne nécessite pas de précaution particulière. Suite à la polymérisation, le gel est traité thermiquement (100°C) ce qui conduit à un retrait volumique souvent accompagné de fissurations liées à l'évaporation du solvant. Il est ensuite broyé sous forme de poudre et est traité à plus haute température dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'élaboration des couches déposées dans la préforme, afin de permettre : la calcination des radicaux organiques ($> 600^\circ\text{C}$), la cristallisation de ZrO_2 ($> 900^\circ\text{C}$) et la transition gel-verre (fig. 3.1). Les poudres ainsi obtenues sont similaires au matériau qui va constituer le cœur de la fibre optique offrant ainsi un premier élément d'analyse. Ces compositions sont sur la base des taux en ZrO_2 égaux à 10, 20, 30 % mol. La poudre 100% mol ZrO_2 est en cours de caractérisation. Après traitement, les poudres sont caractérisées en DRX. Les diagrammes ainsi obtenus sont représentés sur la figure 3.2.

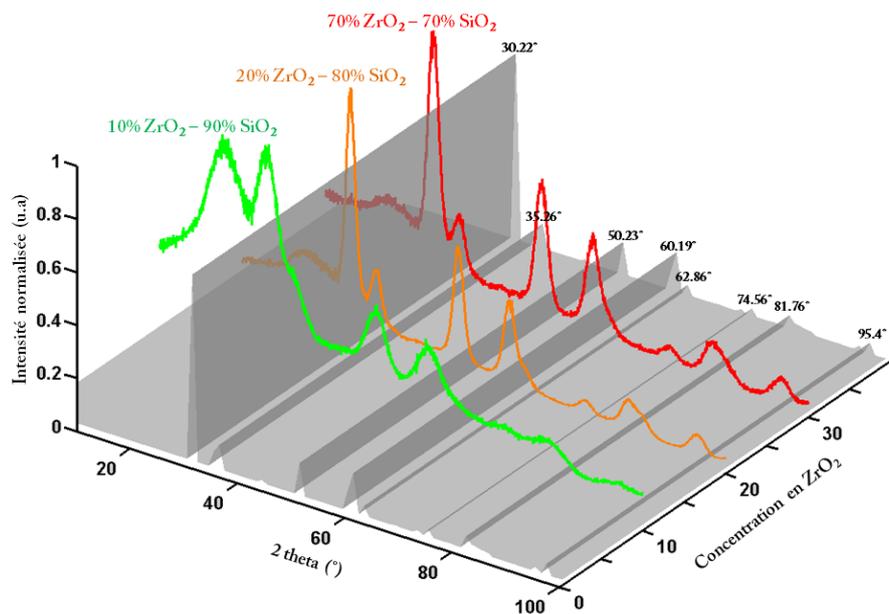


FIGURE 3.2 : Diffractogrammes DRX normalisés obtenus à partir des poudres basées sur les compositions 10 %, 20 % et 30 % mol en ZrO_2 traitées durant 1 h à 1000°C ainsi que les courbes JCPDS extrapolées (en gris).

Les pics de diffraction observés ici sont caractéristiques de la phase cristalline tétragonale de la zirconite en accord avec les données JCPDS (en gris sur la figure 3.2). On remarque que les pics s'affinent lorsque la concentration en ZrO_2 passe de 10 % à 30 %, ce qui témoigne de l'augmentation de la taille des cristallites. Ces observations sont en accord avec les travaux de Gaudon *et al.* [Gaud_2005] pour des concentrations et traitements thermiques identiques. La taille des nanoparticules a pu être déterminée en appliquant la formule de Debye-Scherrer au pic de plus forte

intensité autour de 30° (cf. [chapitre II](#)). En partant de l'hypothèse que les nanoparticules sont sphériques nous obtenons une dimension de Scherrer comprise entre 3 et 6 nm lorsque la concentration en zircone augmente de 10 à 30 %. Cette évaluation comporte certaines incertitudes telles que la position et la forme du profil des raies de diffraction, les déformations et les défauts ainsi que la distribution en taille des particules. Le taux d'erreur reste malgré tout inférieur à 5%.

3.1.3 Le procédé « inverse dip-coating » dédié à la fabrication de fibres optiques par voie sol-gel

La fabrication de fibre par le procédé « inverse dip-coating » consiste en une succession de dépôts de sol dans un tube de silice et de traitements thermiques comme l'illustre la figure 3.3. Il se transforme alors en gel par l'hydrolyse de surface. L'épaisseur de ce film est très fine et contrôlée (vitesse de reflux et viscosité du sol), ce qui favorise l'évaporation du solvant sans subir ni fissuration ou effondrement comme dans le cas de xérogels poudre lors de la calcination. Se succèdent alors les étapes de séchage à 70°C , d'évaporation des organiques (600°C) puis de cristallisation (1000°C dans le cas du système $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$).

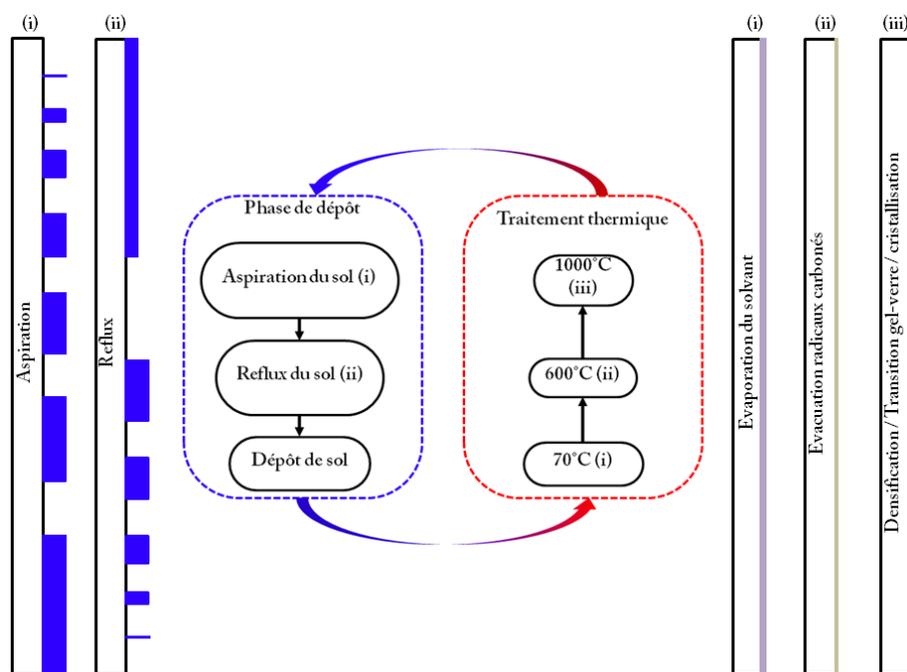


FIGURE 3.3 : Illustration du procédé de fabrication des préformes par la méthode « inverse dip-coating ».

G. Brasse a mis en évidence durant son doctorat, un changement de comportement rhéologique des sols de silice-zircone dans le temps en fonction de la concentration en précurseur dans

le sol, pour un W égal à 10 [Bras_2009]. Pour assurer la reproductibilité du procédé et garantir la qualité des couches lors de chaque dépôt (pouvant être échelonné sur deux jours), on peut diminuer voir éviter l'ajout de catalyseur. Dans notre étude, l'eau acide n'est pas utilisée lors de la synthèse des sols destinés à la réalisation des fibres optiques, aussi les sols de silice-zircone restent stables pendant plus d'un mois et conservent un régime Newtonien pendant un temps supérieur à celui de fabrication des préformes. Les réactions de polymérisation étant encore très faibles au sein du bécher, le régime rhéo-fluidifiant n'est donc pas atteint [Bras_2009]. La figure 3.4.a montre le processus de formation d'un film mince dans un procédé dip-coating. Dans cette étude, la hauteur des tubes de silice (équivalent au substrat) est de 30 cm. Le diamètre interne du tube doit donc être suffisant pour offrir une surface d'échange assez grande avec l'air pour obtenir une polymérisation rapide et ainsi conserver une épaisseur de couche homogène. La dimension du tube de silice doit cependant conserver un ratio air / silice précis. En effet, aucune étape de rétreint pré-fibrage n'est réalisée ici, et le fibrage s'opère directement sur une préforme creuse. L'épaisseur de silice extérieure doit être suffisante pour pouvoir refermer la préforme tout en conservant un diamètre de cœur acceptable.

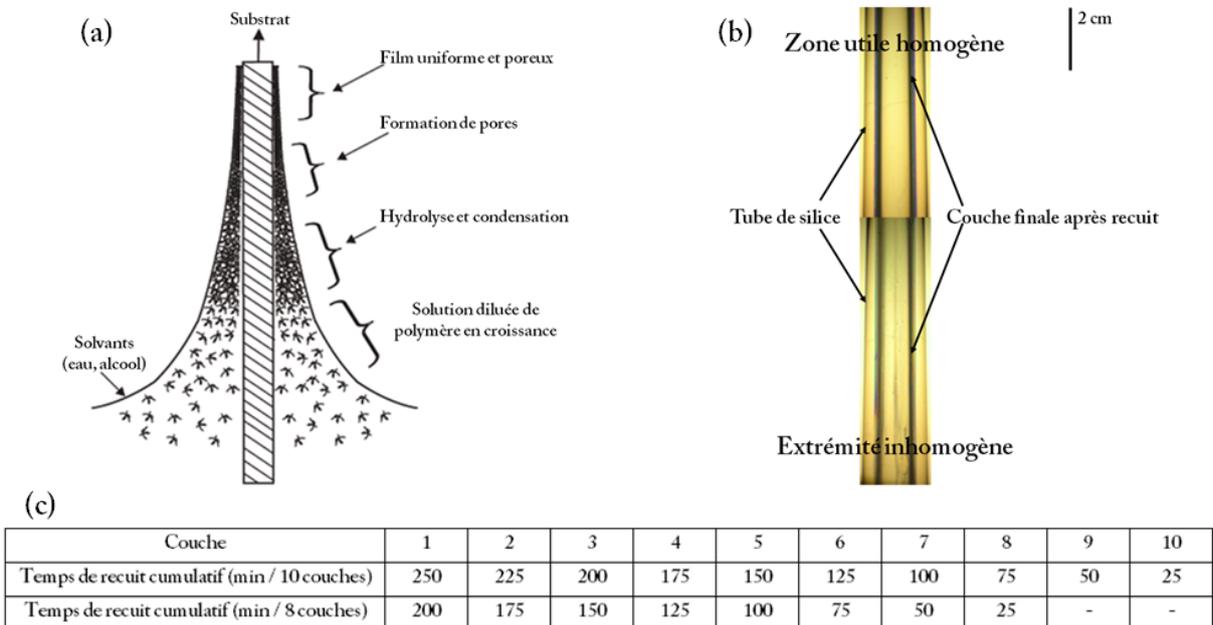


FIGURE 3.4 : (a) Illustration du processus de formation d'un film mince par dip-coating. (b) Image polarimétrique d'une préforme réalisée par la méthode inverse dip-coating, à mi-hauteur (zone homogène) et en bas (extrémité inhomogène) de la préforme. (c) Tableau récapitulatif de la durée du traitement thermique subi par les couches.

Il est alors difficile de prévoir exactement l'épaisseur des couches déposées à chaque altitude dans le tube. Expérimentalement, nous avons constaté que la partie utile de la préforme est comprise entre 7 et 22 cm, là où la couche est la plus homogène comme le montre l'image polarimétrique (fig. 3.4.b) de la préforme.

Il est apparu que la présence des inclusions de zirconne dans la couche amorphe de silice provoque certaines contraintes lors du fibrage comparé à des matériaux purement amorphes (Si/Ge ou Si/Al classiquement). L'épaisseur totale des couches déposées après traitements thermiques est une donnée essentielle pour prédire la dimension du cœur de la fibre optique. Cunha *et al.* [Cunh_2012] font état de couches d'épaisseur comprise entre 0,9 et 1 μm avec un maximum de 35 dépôts pour des taux de zirconne allant de 10 à 25 % mol. Restoin *et al.* [Rest_2007] ont obtenu des couches d'épaisseur comprise entre 40 et 50 nm dans le cas de la zirconne pure pour une concentration comprise entre 0,25 et 1 mol/L. On peut alors estimer l'épaisseur d'une couche de l'ordre de 30 à 50 nm, ce qui dans le cadre de cette étude nous donnerait une épaisseur de couche de silice-zirconne totale entre 300-400 nm.

3.1.4 Caractérisation microstructurale d'une fibre optique à cœur nanostructurée dans le système $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{ZrO}_2$ ($x=10\%$ mol)

G. Brasse [Bras_2009] a démontré la conservation de la phase cristalline de la zirconne (tétragonale et monoclinique) au sein des fibres optiques qu'il a réalisées (30% mol ZrO_2), par une étude DRX sur une poudre d'une fibre broyée. Cependant, la taille des cristallites n'a pu être déterminée à cause du bruit sur le diffractogramme induit par la trop forte proportion en silice. Une partie essentielle a alors été l'observation et la quantification de la nanostructure au sein du cœur de nos fibres optiques, afin d'avoir un lien avec l'étude menée sur les poudres (fig. 3.2). Cette manipulation a été rendue possible grâce à l'expertise de Bernard Soulestin, ingénieur au sein du laboratoire du SPCTS de Limoges. L'expérience a été menée sur des échantillons de fibres $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{ZrO}_2$ ($x=10\%$ mol : « Zr10 ») par MET.

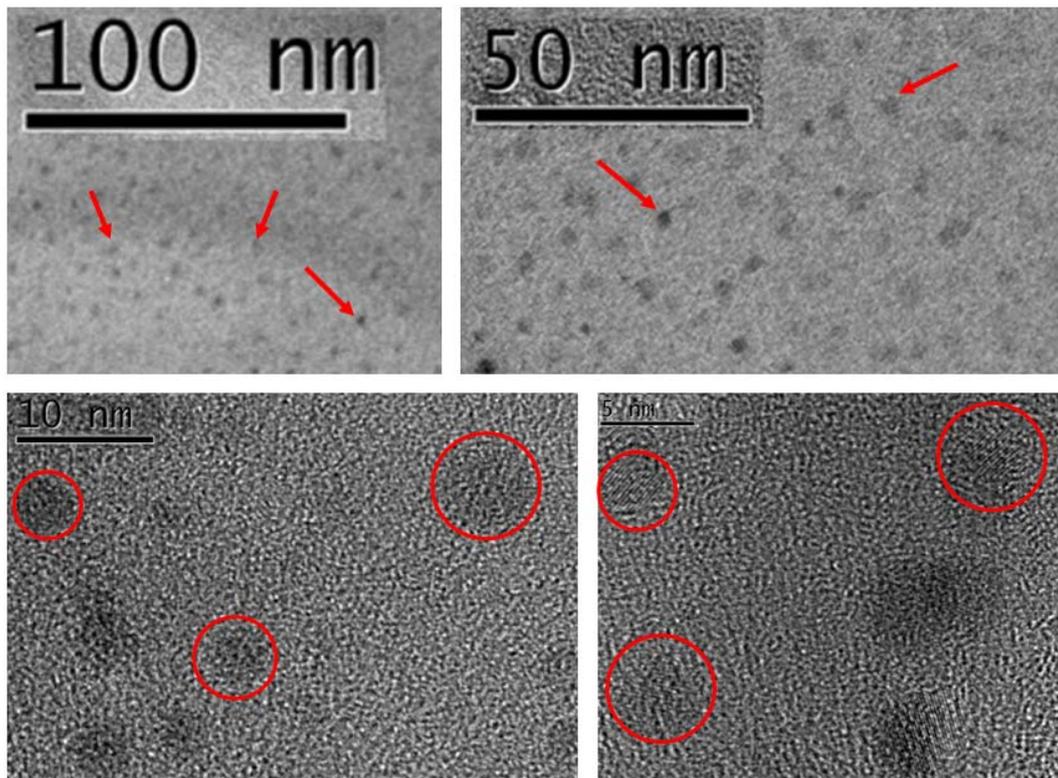


FIGURE 3.5 : Observation des nanoparticules de ZrO_2 dans le cœur de la fibre pour différents grossissements.

Les images présentées sur la figure 3.5 montrent les nanoparticules de ZrO_2 dans la matrice de SiO_2 constituant le cœur de la fibre optique pour des grossissements différents. Il est alors possible d'observer les plans cristallins de la particule. Ces observations ont permis de constater une différence avec les clichés réalisés sur une couche de silice-zircone pour une concentration identique à la notre obtenu par A. Gaudon durant sa thèse de doctorat [Gaud_2005]. Mises à la même échelle, ces images montrent que les particules adoptent une répartition surfacique différente.

Un programme de post-traitement d'image développé pour cette étude a permis de compter le nombre de particules présentes sur les images acquises. Il apparaît alors que celles-ci sont plus petites et moins nombreuses dans le cœur de la fibre. On voit également que leur diamètre augmente lorsque l'on s'écarte du centre de la fibre (fig. 3.6.b, fig. 3.6.c) et que leur nombre diminue. Une hypothèse est que les premières couches déposées dans la préforme subissent un traitement thermique plus long (fig. 3.4.c) et qu'ainsi les particules peuvent grossir davantage. La réduction du nombre de cristallites vient corroborer l'hypothèse précédente du réagencement de la nanostructure de la couche au cœur de la fibre optique durant le fibrage.

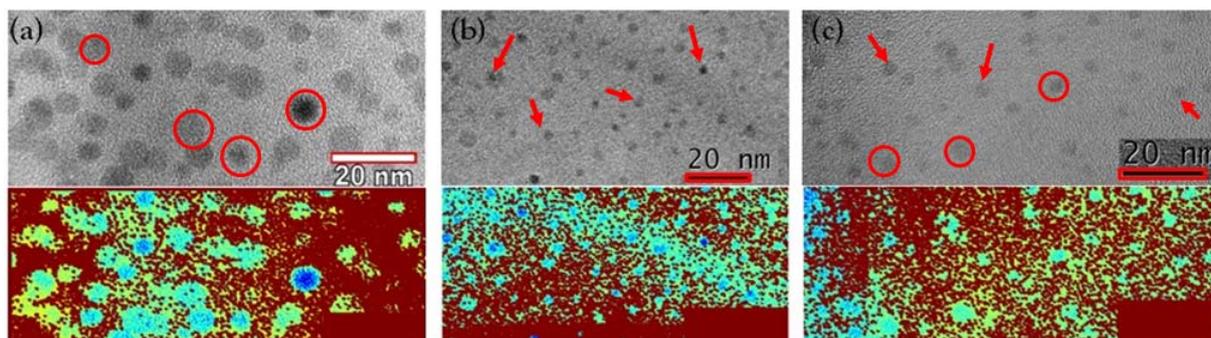


FIGURE 3.6 : (a) Cliché MET 10% ZrO_2 dans SiO_2 [Gaud_2005]. (b) Observation des nanoparticules de ZrO_2 dans le cœur de la fibre « Zr10 » (ligne du haut) et les images post traitées (ligne du bas) dans la zone centrale du cœur et (c) vers l'interface cœur / gaine.

On peut noter (fig. 3.6.b, fig. 3.6.c) que le diamètre des particules est en accord avec celui extrapolé à partir des diffractogrammes DRX et est compris entre 3,5 et 4,5 nm. Ainsi, malgré la très haute température au sein du four de la tour de fibrage (cf. chapitre II), et en accord avec Gaudon *et al.* [Gaud_2005], il n'y a pas de croissance exagérée des nanoparticules. On peut noter que le contraste gris (fig. 3.5) vient d'un effet de profondeur et que les particules ne se sont pas agglomérées. Des études antérieures [Gaud_2005] ont démontré une distance d'auto-corrélation de l'ordre de 5 à 6 nm pour une composition à base de $(1-x).SiO_2-x.ZrO_2$, $x=30\%$ mol. On constate que des distances ne sont pas conservées dans le cœur de la fibre Zr10.

Durant cette étude, plusieurs fibres avec des taux de zircone différents ont été fabriquées afin d'observer l'influence de cette concentration sur la fabrication des fibres d'une part, et sur les propriétés optiques d'autre part. L'étude précédente a démontré la stabilité du diamètre des particules entre la poudre et le cœur de la fibre optique. La préparation des échantillons et l'observation MET restent malgré tout très compliquées et ne seront donc pas systématiques. Nous nous baserons donc sur les études microstructurales des poudres de silice-zircone. Les parties qui vont suivre reprennent les résultats expérimentaux obtenus sur chacune des compositions, fibres passives puis fibres actives dopées par TR (Yb^{3+} , Er^{3+}).

3.2 Caractérisations optiques des fibres passives dans le système $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Le tableau T.3.2 reprend la dénomination des fibres passives fabriquées et caractérisées dans cette étude.

Appellation	$[\text{ZrO}_2]$ molaire initiale (%)	$[\text{SiO}_2]$ molaire initiale (%)
Zr10	10	90
Zr20	20	80
Zr30	30	70

TABLEAU 3.2 : Récapitulatif des fibres passives fabriquées et caractérisées dans cette étude.

3.2.1 Fibres de composition $(1-x)\text{SiO}_2\text{-x.ZrO}_2$ ($x=10\%$)

La mesure de profil d'indice s'effectue via un appareil commercial sur les axes O_x et O_y du plan de la face clivée de la fibre à une longueur d'onde de 688 nm (fig. 3.7.a). Celui-ci est de forme gaussienne pour un cœur circulaire (image MEB encart fig. 3.7.a).

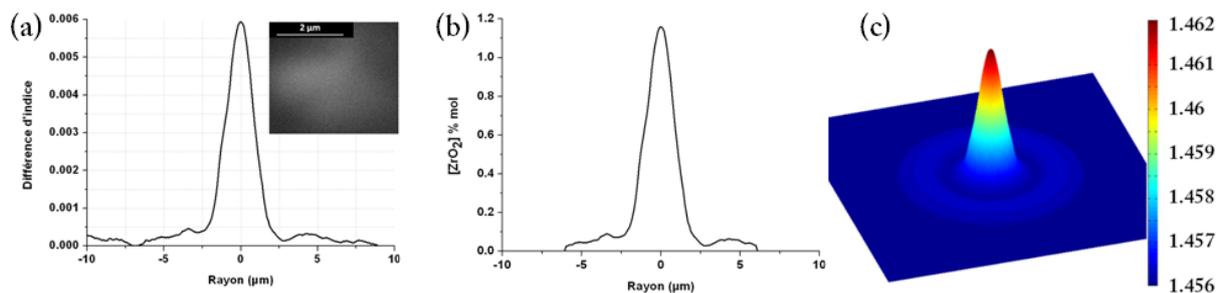


FIGURE 3.7 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr10 » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique.

(b) Profil de concentration molaire en ZrO_2 calculé. (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.

L'image 3.7.c représente l'extrapolation en 2D de l'indice de réfraction dans le cœur qui sera exploité par la suite pour la simulation des propriétés modales et spectrales de la fibre « Zr10 ». Ce profil est en accord avec l'observation effectuée par MET qui montre une densité de particules plus faible lorsque l'on s'éloigne du centre du cœur de la fibre. Néanmoins, on constate que la différence d'indice mesurée est bien inférieure à celle avancée dans la bibliographie (fig. 3.8). En effet, à cette concentration, l'indice de réfraction du cœur de la fibre devrait être supérieur à 1,5 [Cunh_2012].

Plusieurs modèles permettent de calculer l'évolution de l'indice de réfraction d'un matériau en fonction de ses constituants. C'est le cas des modèles GLAD et L-L évoqués dans le chapitre II, illustrés sur la figure 3.8 [Cunh_2012]. Ces deux modèles donnent une bonne approximation de

l'indice de réfraction d'un matériau à base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ à une longueur d'onde de 633 nm. L'opération inverse permet alors de calculer les concentrations de chaque constituant dans le cœur de la fibre optique grâce à la mesure de l'indice de réfraction.

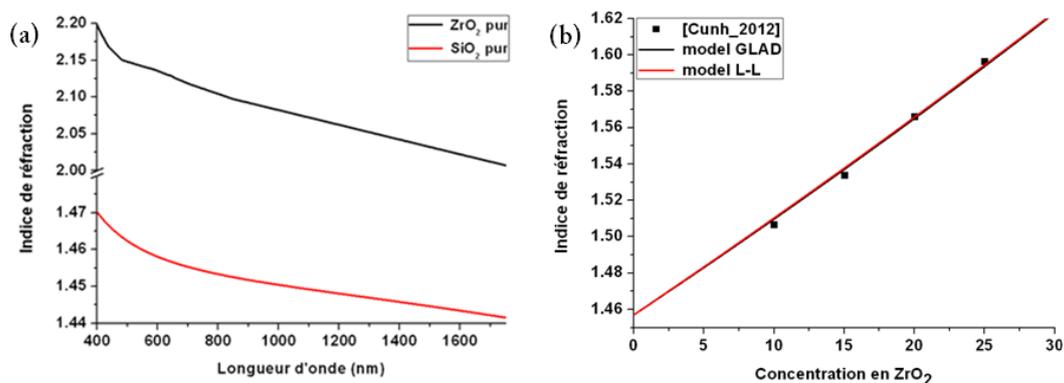


FIGURE 3.8 : (a) Indice de la silice et de la zircone pure implémenté dans le calcul de l'indice de réfraction du binaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. (b) Comparaison entre valeurs expérimentales [Cunh_2012] et théoriques via les modèles GLAD et L-L de l'indice de réfraction de couches dans le système binaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Validation des modèles GLAD et L-L : généralisation quelle que soit la concentration en ZrO_2 sur une large bande spectrale

La mesure de profil d'indice s'opère à une longueur d'onde différente des travaux de Cunha *et al.* [Cunh_2012], aussi afin de pouvoir confronter nos résultats à ceux existant, il est nécessaire de se placer dans des cas comparables. L'indice de réfraction de chacun des constituants est reporté sur la figure 3.8.a pour une large gamme spectrale (400 à 1700 nm). Nous pouvons alors obtenir l'indice de réfraction du binaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ en fonction de la concentration et de la longueur d'onde souhaitée ou la concentration en zircone par la mesure de profil d'indice à λ donnée.

On obtient alors une concentration nominale en ZrO_2 de 1,2 % mol dans le cœur de la fibre « Zr10 ». Celle-ci est inférieure à celle de départ dans le sol. Rappelons que la zircone possède une température de fusion bien supérieure à celle de fibrage et qu'ainsi aucune évaporation n'est possible. La concentration étant connue, il est possible de calculer l'évolution de l'indice de réfraction sur toute la gamme spectrale. La figure 3.9 montre l'évolution théorique de l'indice sur la plage 400-1750 nm pour une composition de 10% mol ZrO_2 [Cunh_2012] et dans le cas de la fibre « Zr10 ».

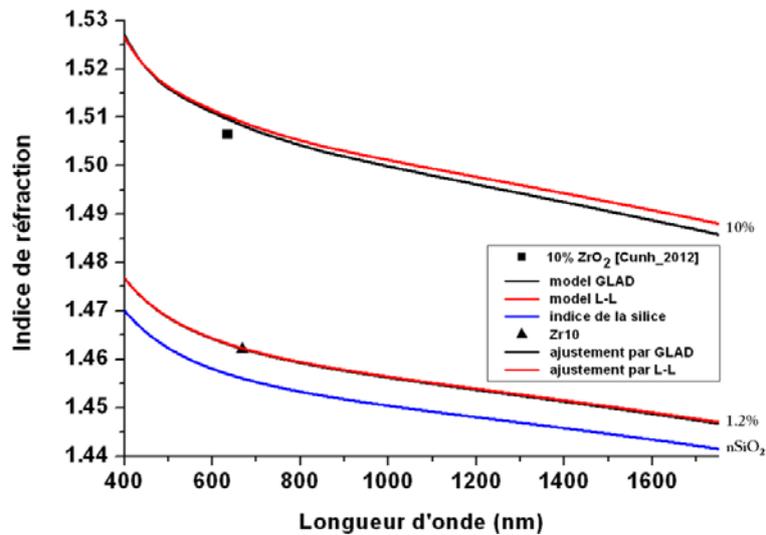


FIGURE 3.9 : Evolution théorique de l'indice de réfraction du cœur de la fibre Zr10 comparé à l'évolution théorique [Cunh_2012].

Cette évolution a été démontrée expérimentalement. Pour ce faire, nous avons mesuré la dispersion chromatique de la fibre « Zr10 » (Annexe) et l'avons comparé à celle simulée à partir du profil d'indice 2D (extrapolé de 400 à 1750 nm par les modèles GLAD et L-L figure 3.9). On constate alors une bonne approximation de l'allure et des valeurs de dispersion chromatique (fig. 3.10). La similitude des pentes permet de conclure à la validité du calcul de l'indice du milieu $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sur une large bande spectrale pour une concentration fixe. Le léger offset est probablement dû à une faible différence sur la densité et les indices des matériaux purs entre la théorie et la réalité physique lors du calcul de l'indice de réfraction. Nous avons en effet considéré que l'indice de la particule est identique au massif. En réalité, l'inclusion de nanoparticules de ZrO_2 dans la silice va générer des défauts à l'interface entre la particule et dans le réseau de silice, participant communément à diminuer la densité et l'indice du matériau à l'échelle macroscopique. Le calcul de l'indice du binaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sur une large gamme de longueurs d'onde par les modèles GLAD et L-L peut être validé et sera appliqué par la suite aux autres compositions (ainsi que dans le chapitre suivant pour le binaire $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$).

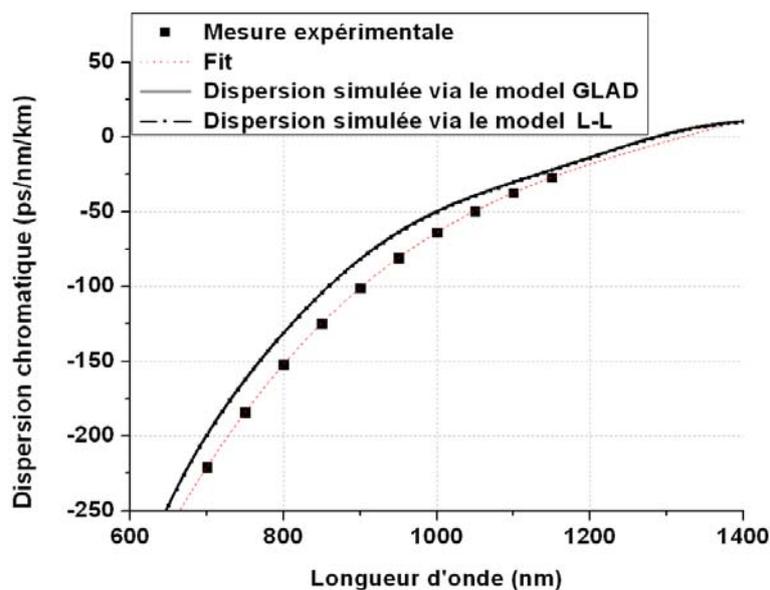


FIGURE 3.10 : Courbes de dispersion chromatique expérimentale et simulées du mode fondamental pour un échantillon de fibre « Zr10 ».

Il est intéressant de constater ici l'écart entre l'indice du cœur de la fibre et celui proposé par Cunha *et al.* [Cunha_2012] pour une même concentration initiale. Il peut être mis au crédit d'une modification de la répartition des particules pendant le fibrage. Cette théorie sera argumentée au fil de ce chapitre. En effet, la forte différence entre l'indice du cœur de la fibre et celui annoncé par la bibliographie a été constatée quelle que soit la composition synthétisée.

Caractérisations linéaires

Cette fibre, a été caractérisée en transmission (fig. 3.12.a) via le montage illustré à la figure 3.11.

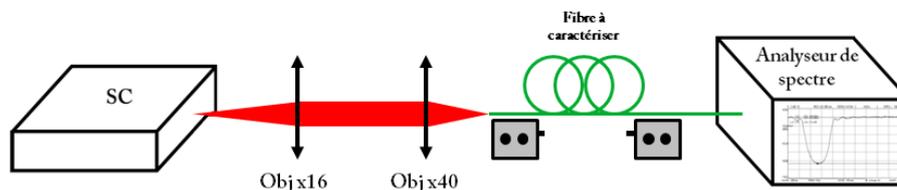


FIGURE 3.11 : Schéma du montage pour la mesure du spectre de transmission des fibres optiques réalisées dans le cadre de cette étude.

Il se compose d'une source super continuum (SC) générée par une fibre microstructurée pompée par une source impulsionnel Nd-YAG (600 ps à 1064 nm), d'un analyseur de spectre [400-1750 nm] et

d'un montage télescopique composé de deux objectifs (x 16 et x 40). L'évaluation de l'atténuation linéique (fig. 3.12.b) a été faite par la méthode classique du cut-back (CB) pour une longueur de fibre de 9,8 m. Le spectre de la source SC a été décalé vers le haut pour une meilleure lisibilité (fig. 3.12.a).

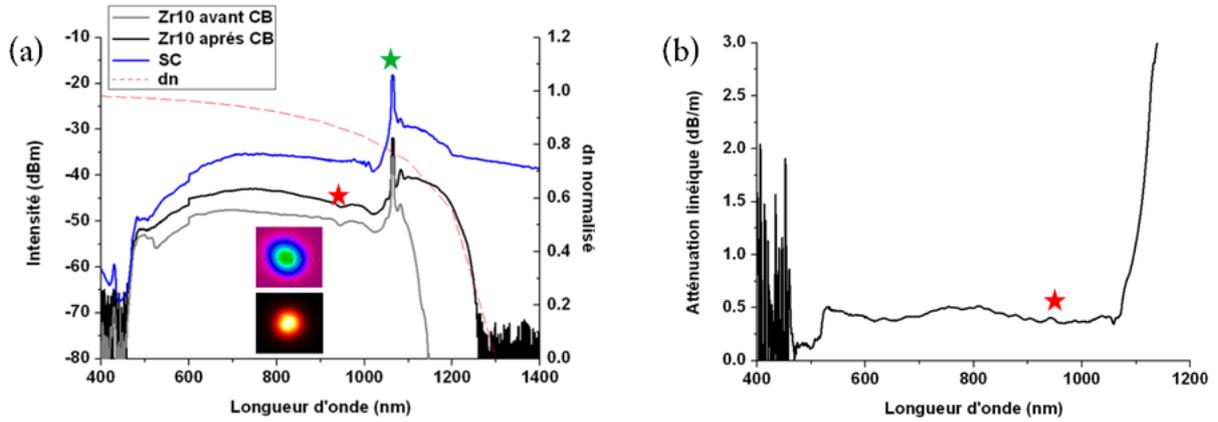


FIGURE 3.12 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de la fibre « Zr10 » avec les images des modes observés expérimentalement et simulés LP01 et LP11. (b) Atténuation linéique de la fibre « Zr10 ».

On constate que les caractéristiques opto-géométriques de la fibre ne permettent pas de guider au delà de 1100 nm. L'indice effectif du mode est alors trop proche de celui de la gaine (couramment admis au double de la longueur d'onde de coupure). Ce phénomène est illustré par la courbe rouge de la figure (3.12.a) qui représente l'inverse de la variation de l'indice effectif (dn) du mode simulé (n_{eff}) (cf. chapitre II) vis-à-vis de l'indice de la gaine (n_g) selon la relation (3.1).

$$dn = \frac{1}{n_{\text{eff}(\text{mode})} - n_g} \quad (3.1)$$

La bande de transmission est alors trop faible pour évaluer le pic -OH. Cependant, la mesure d'atténuation montre de faibles pertes : 0,5 dB/m entre 500 et 1000 nm, l'augmentation importante des pertes au-delà de 1100 nm étant liée au phénomène de mode à fuite. On peut remarquer de plus un léger pic d'absorption autour de 950 nm (étoile rouge) qui est dû au mode couplé de vibration du tétraèdre SiO₄ et dont l'origine peut être liée aux contraintes accumulées durant le fibrage. Ce niveau de pertes est de plus bien inférieur à celui attendu dans le cas de la diffusion Rayleigh (30 dB/m à 600 nm). Notons que le pic à 1064 nm vient du résidu de la source impulsionnelle servant au pompage de la fibre non linéaire (étoile verte).

3.2.2 Fibres de composition $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{ZrO}_2$ ($x=20\%$ mol)

Comme le montre la figure 3.13, la différence d'indice augmente par rapport à « Zr10 », mais reste encore très inférieure à la valeur théorique. La géométrie du cœur demeure circulaire et le profil d'indice est de forme gaussienne en accord avec l'image MEB (fig. 3.13.a).

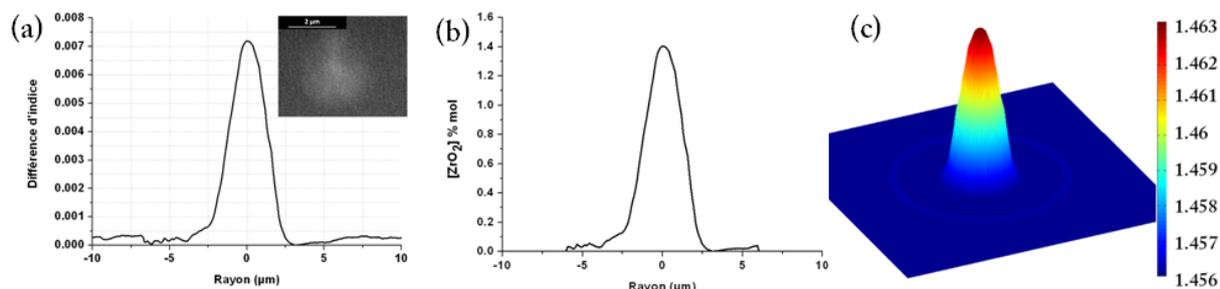


FIGURE 3.13 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr20 » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique.

(b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO_2 . (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.

Comme précédemment, les modèles de GLAD et L-L permettent de remonter à la concentration en ZrO_2 dans le cœur de la fibre (fig. 3.13.b). La dimension des cristallites utilisée pour le calcul est en accord avec l'analyse par DRX (fig. 3.3) qui donne un diamètre de nanocristaux de l'ordre de 4-5 nm. La modélisation permet de remonter à une concentration nominale de 1,5 % mol en ZrO_2 (fig. 3.14). Ce profil et ces valeurs d'indice permettent de calculer les modes guidés dans la structure illustrée sur la figure (fig. 3.15).

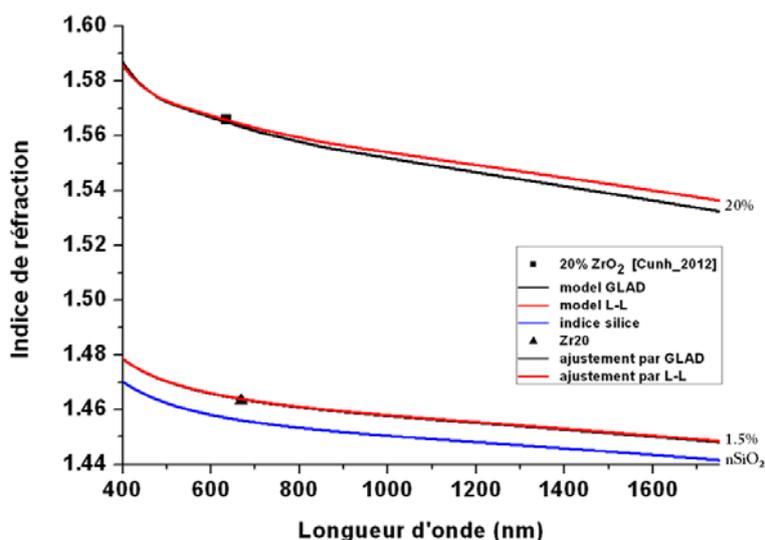


FIGURE 3.14 : Valeur de la concentration en ZrO_2 et évolution théorique de l'indice de réfraction du cœur de la fibre « Zr20 » comparé à l'évolution théorique [Cunh_2012].

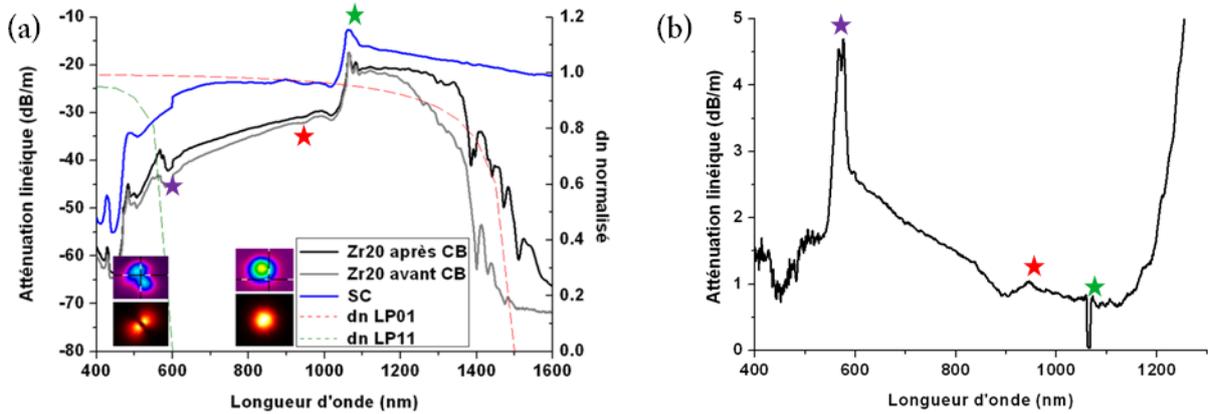


FIGURE 3.15 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de la fibre « Zr20 » avec les images des modes observés expérimentalement et simulés LP01 et LP11. (b) Atténuation linéique de la fibre « Zr20 ».

La figure 3.15.b montre des pertes de la fibre « Zr20 ». La longueur de fibre pour la mesure de l'atténuation linéique est alors de 1,2 m. Elles sont de l'ordre de 1 dB/m sur la bande 500-1200 nm. On peut remarquer également un léger pic autour de 950 nm lié aux vibrations du réseau de silice. Le pic présent autour de 580 nm est dû au battement modal entre le LP01 et LP11 en accord avec la simulation et suit le décalage de la longueur d'onde de coupure avec la courbure (étoile mauve fig. 3.15.a).

3.2.3 Fibres de composition $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ ($x=30\%$ mol)

Le diamètre du cœur de la fibre reste équivalent à ceux obtenus pour les compositions précédentes (fig. 3.16.a). L'indice de réfraction du cœur augmente et atteint $1,2 \cdot 10^{-2}$. Néanmoins, cette valeur reste inférieure à la valeur théorique attendue autour de 1,61 (fig. 3.17). Malgré tout, ces valeurs d'indices de réfraction sont très satisfaisantes pour le développement de fibres optiques.

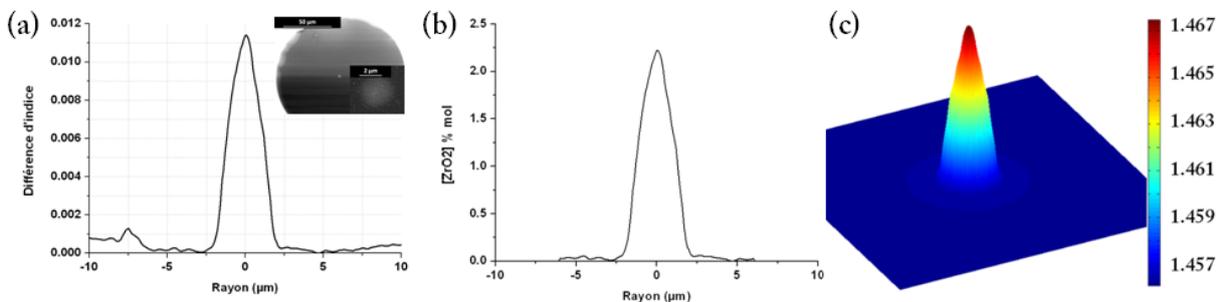


FIGURE 3.16 (a) Profil d'indice de la fibre « Zr30 » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO_2 . (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.

Le décalage de la cassure autour de 550 nm et plus haut entre 700 et 800 nm, traduit par des bandes dans le graphe de l'atténuation (fig. 3.18.b), est dû à un battement entre les modes LP01, LP11 puis LP21, en accord avec les simulations (étoiles mauves). La largeur spectrale de ces atténuations est due au glissement de la coupure du mode avec les contraintes appliquées sur la fibre (courbure) et à la faible résolution de l'analyseur de spectre optique. On peut noter que le pic autour de 950 nm n'est pas visible, vraisemblablement à cause des petites oscillations sur le spectre.

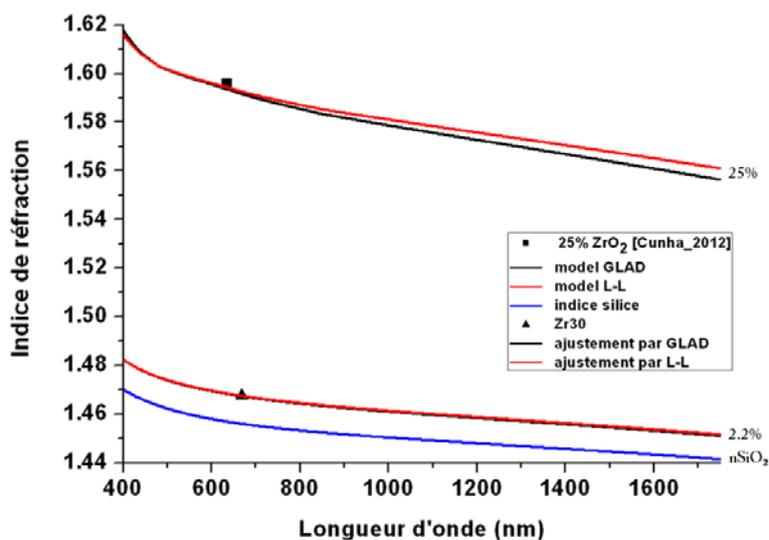


FIGURE 3.17 : Valeur de la concentration en ZrO_2 et évolution théorique de l'indice de réfraction du cœur de la fibre « Zr30 » comparé à l'évolution théorique [Cunh_2012].

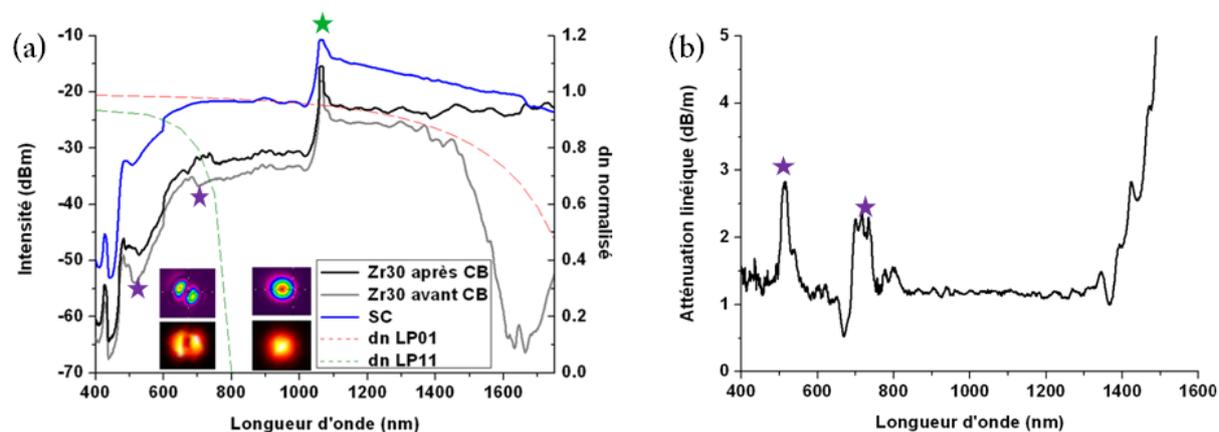


FIGURE 3.18 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de la fibre « Zr30 » avec les images des modes observés expérimentalement et simulés LP01 et LP11. (b) Atténuation linéique de la fibre « Zr30 ».

Conclusion préliminaire sur les fibres non dopées

Le tableau T.3.3 reprend les caractéristiques de chacune des fibres passives présentées précédemment.

Dénomination	[ZrO ₂] mol initiale	rc (µm)	max RIP	longueur d'onde de coupure (nm)	[ZrO ₂] mol finale calculé	facteur de perte au max
Zr10	10	3	0.006	500	1.2	8.3
Zr20	20	3	0.0072	600	1.5	13.3
Zr30	30	3	0.011	750-800	2.2	13.6

TABLEAU 3.3 : Récapitulatif des mesures effectuées sur les fibres passives dans le système binaire SiO₂-ZrO₂.

Nous venons de montrer dans cette première partie, que l'indice de réfraction du cœur des fibres augmente lorsque la concentration en zircone passe de 10 à 30% mol et que leurs paramètres opto-géométriques (diamètre du cœur stable de l'ordre de 3 µm) permettent la transmission du signal lumineux sur une large bande spectrale avec de faibles pertes (< 1 dB/m).

Il apparait cependant que ces valeurs d'indices sont inférieures à celles attendues. L'épaisseur totale estimée des couches déposées dans la préforme est de l'ordre de 400 nm et décroît lorsque le taux de zircone augmente. Le volume de matière ainsi disponible n'est pas suffisant pour obtenir des cœurs de cette dimension. Il semble que la couche sur la paroi interne du tube de silice suit la dynamique du cône de coulée : dans un premier temps s'étire, s'affine et ensuite, lorsque la contrainte devient trop importante, les particules migrent de la couche vers la gaine de silice et ainsi aplatissent le profil d'indice.

3.3 Caractérisations optiques des fibres actives dopées par des ions TR : Yb³⁺ et Er³⁺

Cette partie présente les résultats expérimentaux obtenus sur les fibres dopées par des ions TR réalisées dans cette étude pour la génération d'effet laser dans le système SiO₂-ZrO₂. L'utilisation de ces TR en tant que marqueur optique des cristallites de zircone, va, par les mesures d'absorption et d'émission, corroborer l'hypothèse du réagencement de la nanostructure de la couche au cœur de la fibre optique.

3.3.1 Validation du procédé de mesure spectroscopique et du programme de simulation laser

Afin de démontrer la pertinence des méthodes de caractérisation et de simulation, nous avons tout d'abord testé un échantillon de fibre étalon (dénomination SiAlYb) dont les concentrations et les paramètres opto-géométriques sont connus. Son taux de dopage est de 1 000 ppm.mol en ytterbium et

le dopage indiciel est obtenu par 1,5 % mol en Al_2O_3 . Le cœur de forme hexagonal (# 6 μm par axe) possède une différence d'indice avec la gaine de $4,2 \cdot 10^{-3}$ (fig. 3.19), ce qui confère à la fibre un caractère multimode.

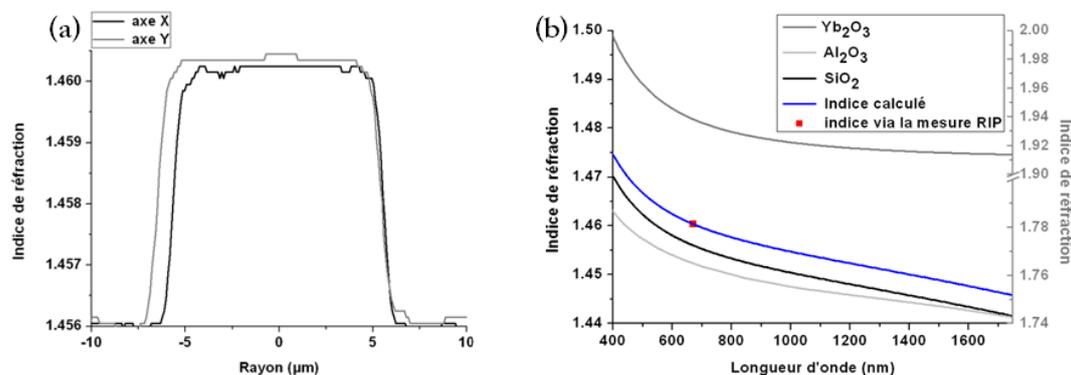


FIGURE 3.19 : (a) Indice de réfraction du cœur de la fibre étalon sur les deux axes du plan de clive. (b) Indices de réfraction des matériaux purs composant la fibre SiAlYb et son indice extrapolé sur la bande 400-1750 nm par le modèle GLAD en bleu.

La figure 3.20.a illustre les différentes longueurs d'ondes de coupure des modes guidés sur la plage 800-1750 nm. Cependant, en accord avec les observations expérimentales, seul le mode fondamental a été pris en compte dans la modélisation, le nombre de modes guidés étant suffisamment faible pour le sélectionner en pompage cœur. La caractérisation de cette fibre a permis de plus, de confirmer la bonne approximation du calcul de l'indice de réfraction du cœur par le modèle GLAD.

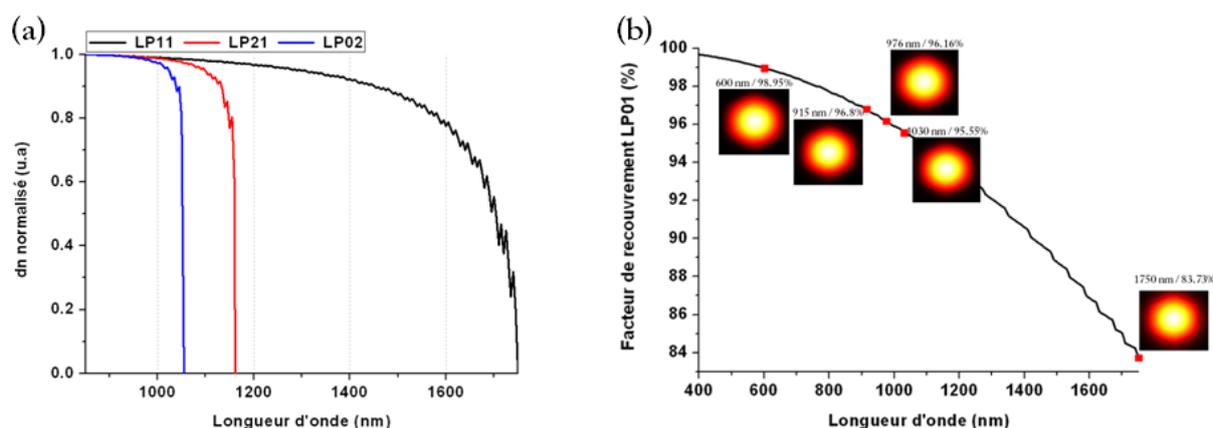


FIGURE 3.20 : (a) Illustration des longueurs d'ondes de coupure des 4 premiers modes de la fibre étalon SiAlYb par le calcul de dn (3.1). (b) Évolution du facteur de recouvrement du mode fondamental dans cette fibre.

Cet indice a ensuite été extrapolé sur toute la bande spectrale de mesure (fig. 3.19.b), ce qui a permis d'obtenir le recouvrement théorique du mode fondamental LP01 (fig. 3.20.b) qui sera implémenté

dans la modélisation de l'effet laser. Ce paramètre est essentiel pour évaluer avec précision l'interaction entre le faisceau de pompe et le milieu à gain.

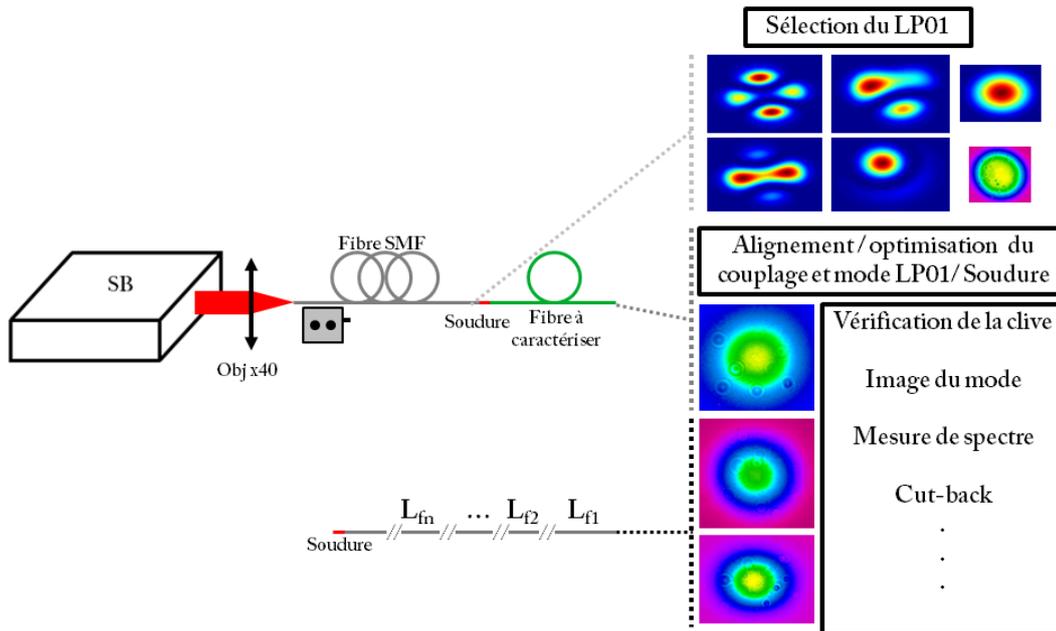


FIGURE 3.21: Illustration de la méthode de mesure de l'absorption liée aux ions de TR dans les fibres fabriquées dans cette thèse ainsi que dans la fibre étalon.

La caractérisation linéaire a été réalisée à l'aide de deux sources : le SC présenté précédemment pour faciliter les mesures de pertes de fond et une source blanche continue (SB) afin de caractériser les absorptions liées à la présence des ions TR. La mesure de l'absorption avec la source SC n'est pas rigoureuse. En effet, la puissance délivrée génère suffisamment d'ASE à 976 nm (cas de l'ytterbium) pour fausser la mesure. L'explication du montage dédié à la mesure spectroscopique de l'absorption est illustrée par la figure 3.21. La première étape consiste à s'assurer de l'injection sur le mode fondamental de la fibre SMF. Une mauvaise clive pouvant entraîner un fort pourcentage d'erreur, la sortie du mode est imagée avant chaque acquisition de spectre. S'en suit une succession de CB le long de la fibre afin d'en extraire une valeur moyennée. Notons que la variation de l'allure du mode en fonction de la position vient simplement d'un ajustement des densités optiques utilisées lors de la prise d'image.

La figure 3.22 compare les spectres de transmissions calculés avec les spectres mesurés. L'observation de l'atténuation en dehors des bandes d'absorption permet de donner une bonne approximation des pertes intrinsèques du matériau et de fuite de champ aux longueurs d'ondes d'absorption des TR. Elles doivent alors être prises en compte lors de la simulation de la génération

laser, car elles influencent fortement le seuil laser et le rendement de la cavité. Dans le cas de la fibre étalon, elles restent très faibles (< 70 dB/km). Les sections efficaces classiques de l'ion ytterbium sont de l'ordre de $0,7 \cdot 10^{-24}$ et $2,5 \cdot 10^{-24}$ m² à 915 et respectivement 976 nm, ce qui conduit à une absorption théorique respectivement de 70 et 239 dB/m (pour une concentration en TR de l'ordre de $2,29 \cdot 10^{25}$ at./m³). Les pertes par soudure sont estimées constantes sur la gamme de longueur d'ondes de simulation et sont fixées à 2 dB/m. On voit alors la bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées du spectre de transmission (fig. 3.22). La figure 3.23 compare la mesure d'absorption par la méthode expérimentale du CB et les absorptions simulées et théoriques. On s'aperçoit là encore que les résultats expérimentaux sont très proches de la théorie. On peut considérer que la méthode de caractérisation des fibres dopées par TR est valide, tout comme le programme de simulation d'absorption.

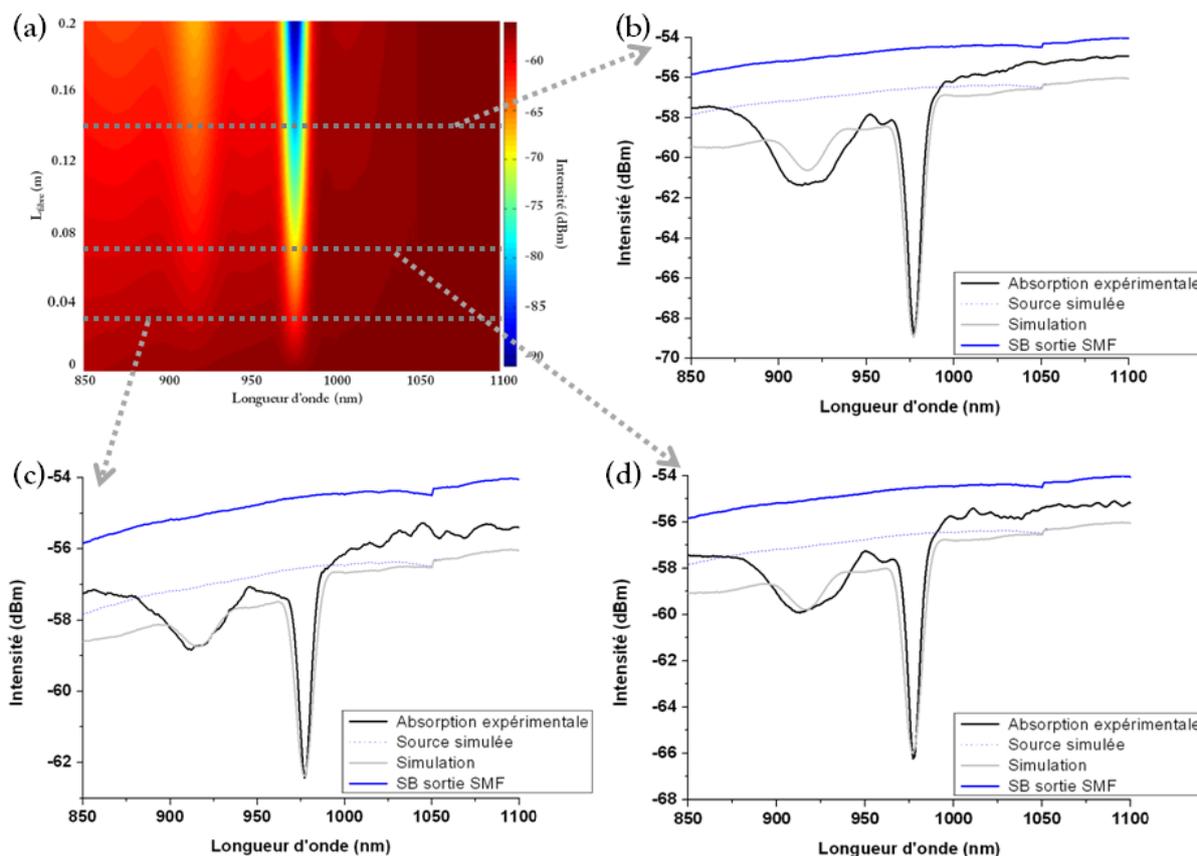


FIGURE 3.22: (a) Simulation du spectre de transmission de la fibre étalon en fonction de la longueur d'onde et de la position longitudinale. (b, c, d) Comparaison entre l'expérimentation et la simulation des spectres de transmission de la fibre étalon à trois positions de CB.

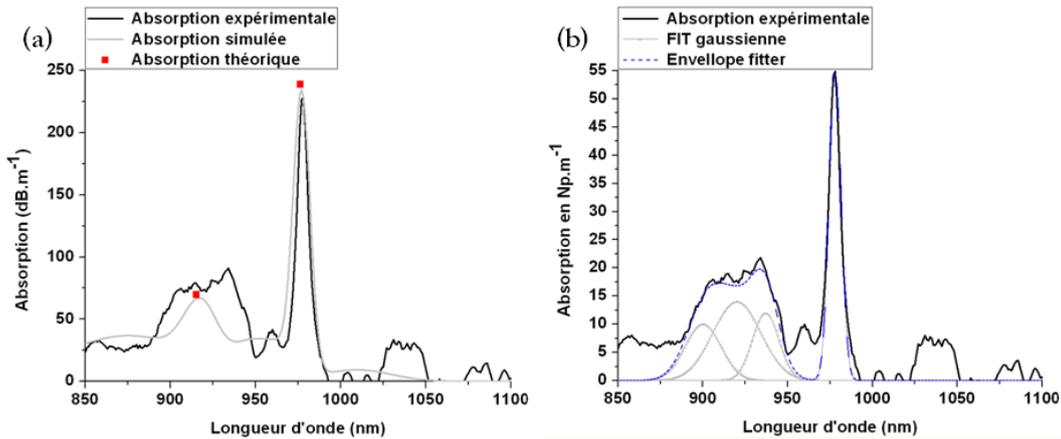


FIGURE 3.23: (a) Comparaison entre les valeurs d'absorption expérimentale, simulée et théorique. (b)

Modélisation de l'absorption par une somme de gaussiennes pour le calcul de la durée de vie.

A partir de la mesure d'absorption, il est possible de remonter à la durée de vie de la transition sollicitée (3.2). La difficulté ici est de soustraire les oscillations du spectre qui faussent le calcul intégral. L'absorption est alors modélisée par une somme de fonction Gaussienne. Cette donnée de durée de vie est essentielle lors de la simulation de l'effet laser.

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma \cdot \frac{8 \cdot \pi \cdot c \cdot n^2}{\lambda_p^4} \cdot \frac{(2J+1)}{(2J'+1)} \cdot \frac{1}{N} \cdot \int \alpha(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3.2)$$

On obtient alors une durée de vie de l'ordre de 700 μ s, ce qui est légèrement inférieure à la valeur classique de 800 μ s. Ceci peut s'expliquer par la mauvaise résolution spectrale fournie par le spectromètre qui induit une erreur d'environ 10 %.

Afin d'avoir un élément de comparaison complet, cette fibre a ensuite été testée en régime laser. L'architecture de la cavité est décrite par la figure 3.24 et sera utilisée pour les cavités à fibres dopées ytterbium. Elle se compose d'un miroir dichroïque M₁ à 915 nm et d'un miroir de fond de cavité métallique M₂. La puissance est alors collectée en retour via le miroir M₁. La source de pompe est un laser accordable Titane : Saphir (TS) continue émettant à 915 nm.

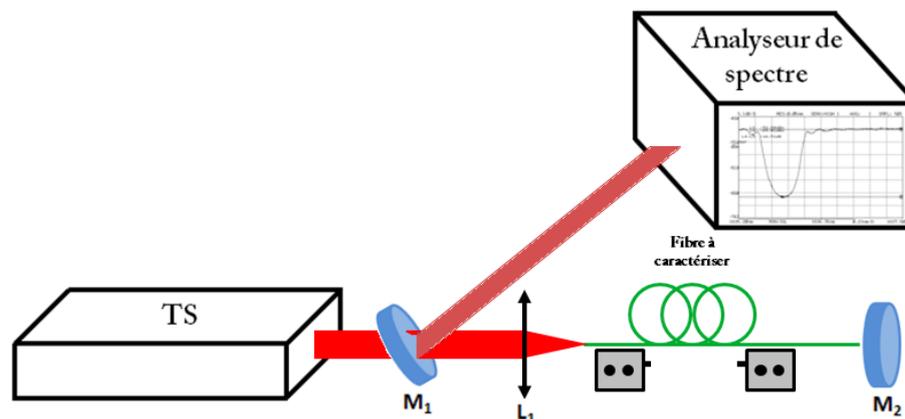


FIGURE 3.24: Schéma de la cavité laser utilisée dans l'étude des fibres dopées Yb^{3+} .

La mesure est effectuée pour différentes longueurs de fibre. Chaque paramètre est implémenté dans le programme de simulation (dopage homogène sur tout le cœur de la fibre SiAlYb) et les résultats sont comparés à l'expérimentation. On constate alors qu'au fil des itérations (i), la longueur d'onde d'émission se décale vers les hautes longueurs d'ondes jusqu'à converger (ici modélisation de 25,7 cm de fibre SiAlYb fig. 3.25). La rampe d'efficacité a été calculée (cf. chapitre II). La figure 3.26 reprend les résultats expérimentaux obtenus pour plusieurs longueurs de fibres SiAlYb et ceux obtenus par simulations numériques (spectre en sortie de la fibre et rampe d'efficacité).

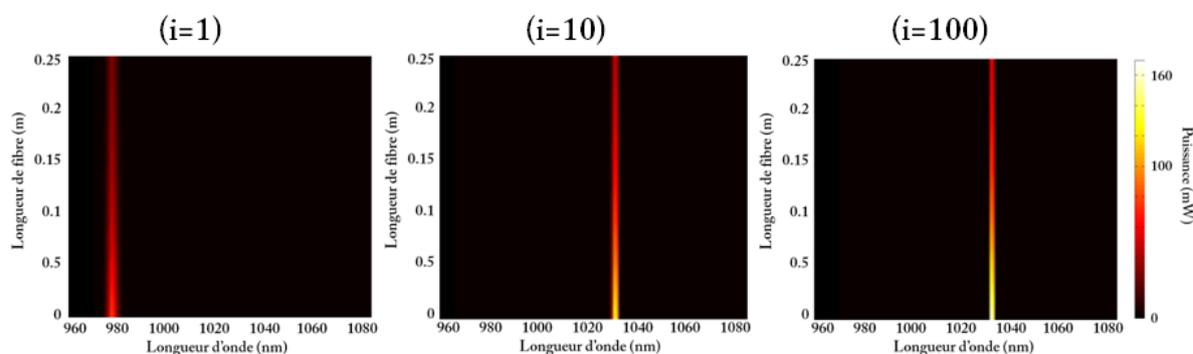


FIGURE 3.25: Evolution et convergence de la longueur d'onde d'émission dans le cas d'une cavité FP avec 25,7 cm de fibre SiAlYb.

Les bandes spectrales d'émission expérimentales et simulées se rejoignent lorsque la longueur de la cavité change (fig. 3.26). Les rampes d'efficacité laser sont elles aussi proches.

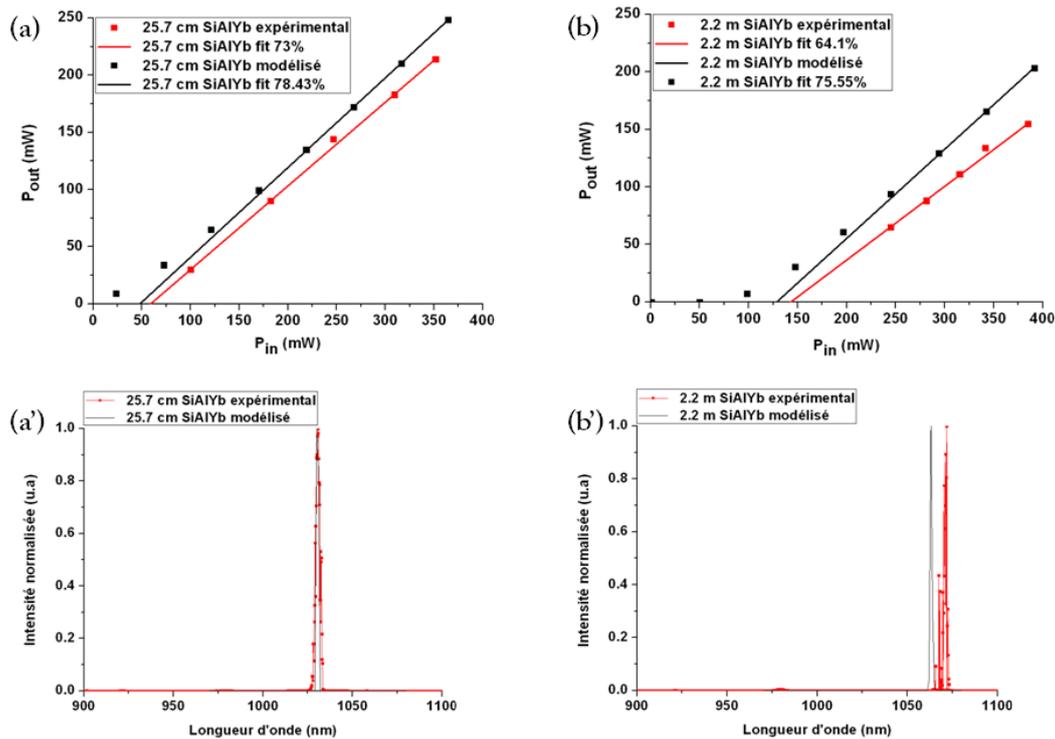


FIGURE 3.26: Comparaison entre les spectres d'émission et de puissances émises, expérimentales et simulées pour deux longueurs de fibre SiAlYb, 25,7 cm et 2,2 m.

On peut noter qu'aucune émission laser à 976 nm n'a été observée avec la fibre étalon quelle que soit la dimension de la cavité. La bonne concordance entre les résultats expérimentaux et la simulation démontre la pertinence et la validité du code développé dans cette étude.

3.3.2 Fibres de composition $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{ZrO}_2$ dopées Yb³⁺, caractérisations spectroscopiques

Cette partie présente les résultats expérimentaux comparés à la simulation des fibres dans le système de base $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ pour plusieurs taux en zircone (de 20, 30 et 100 % mol) et en ions TR Yb³⁺ (2 000 à 10 000 ppm.mol). Ces ions TR, en plus de permettre la génération efficace d'effet laser, ont été utilisés en tant que marqueurs optiques des cristallites de zircone. Notons que pour chaque composition, R et W sont respectivement fixés à 0,7 et 0. Le tableau 3.4 reprend la nature de chaque fibre et leur appellation utilisée par la suite.

Appellation	[ZrO ₂] molaire initial (%)	[SiO ₂] molaire initial (%)	[Yb ³⁺] molaire initial (ppm)
Zr20YbA	20	80	2 000
Zr20YbB	20	80	4 000
Zr20YbC	20	80	10 000
Zr30Yb	30	70	3 000
Zr100Yb	100	0	10 000

TABLEAU 3.4 : Récapitulatif des concentrations en zircon et ytterbium des différentes fibres réalisées dans cette étude.

Fibre du type « Zr20Yb »

La prise en compte rigoureuse du facteur de recouvrement entre le mode et la zone dopée est essentielle lors de la comparaison des valeurs expérimentales et simulées. Bien que la présence de la TR ne modifie la différence d'indice qu'à hauteur de 10^{-4} , la mesure de profil d'indice est systématique car il influencera l'allure du mode et donc le facteur de recouvrement entre l'onde (de pompe et de signal) et la zone dopée.

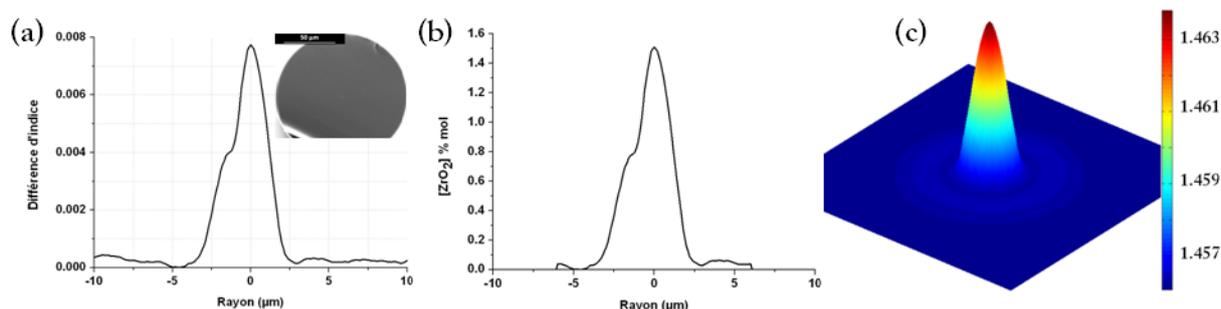


FIGURE 3.27 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr20YbA » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO₂. (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.

La valeur maximale du profil d'indice obtenu est en accord avec celle mesurée sur la fibre passive ; la géométrie du cœur reste également circulaire (fig. 3.27). La présence du dopant n'altère en rien les qualités opto-géométrique des fibres.

Une analyse EDX du cœur de la fibre optique a été réalisée (fig. 3.28.a). On remarque très clairement les pics issus du signal de Zr, Si, O et Yb. Les pourcentages massiques des espèces individuelles sont alors transposables par calcul, à la concentration massique de chacun des constituants du cœur de la fibre optique, SiO₂, ZrO₂ et Yb₂O₃. Une analyse dans la gaine de la fibre confirme la seule présence de la silice (le carbone est lié à l'étape de métallisation). La valeur négative en Zr et Yb

vient d'un calcul rétroactif du logiciel et n'a donc aucune réalité physique. On ne constate en effet aucun pic de signal lié à ces espèces sur la figure (3.28.b). Après traitement nous obtenons une diminution d'un facteur 25 sur la concentration en ytterbium. Le tableau T.3.6 qui suit reprend les valeurs théoriques et celles obtenues.

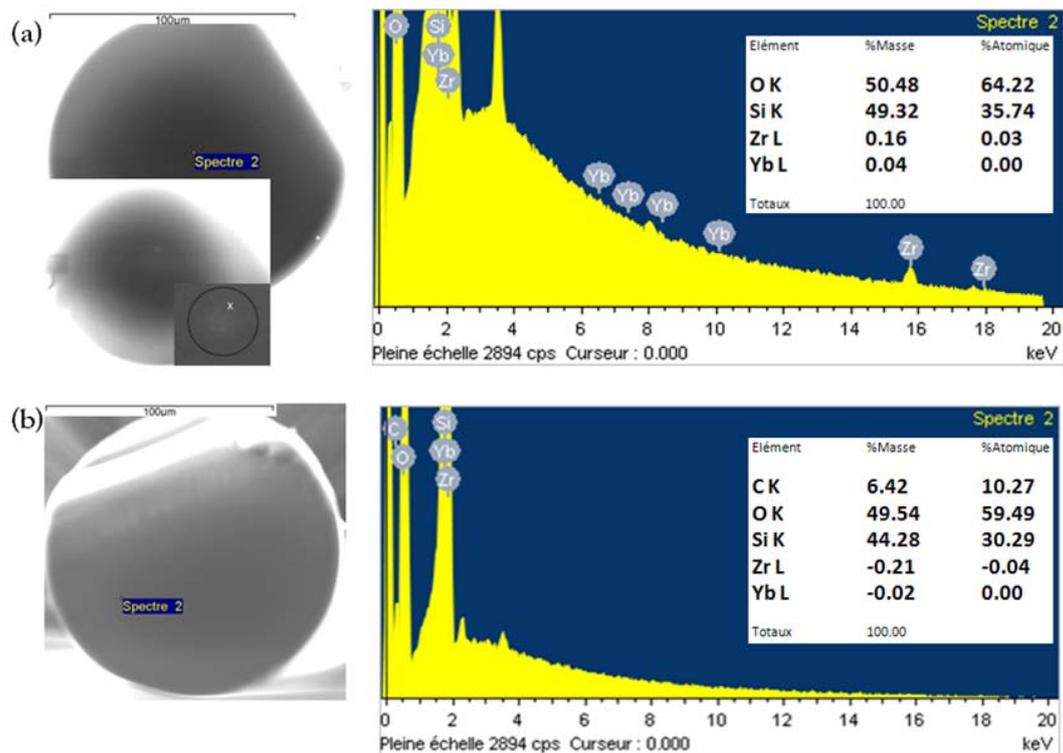


FIGURE 3.28 : Cliché et spectre EDAX du cœur (a) et (b) de la gaine de la fibre optique « Zr20YbA ».

	ZrO ₂	SiO ₂	Yb ₂ O ₃	% Yb ₂ O ₃ at.m ⁻³
% molaire	20	80	1% sur ZrO ₂	
% massique	33,53	65,4	1,07	4,78.10 ²⁵
% massique EDAX theo	Zr: 24,82 / O: 8,7	Si: 30,57 / O: 34,83	Yb: 0,94 / O: 0,13	O: 43,67
% massique EDAX exp	Zr: 0,16	Si: 49,32	Yb: 0,04	O: 50,48
% massique molécule déduit	0,2	99,753	0,043	
facteur de perte	155	-	25	1,92.10 ²⁴

TABLEAU 3.5: Comparaison entre les valeurs de concentration théoriques et expérimentales sur la fibre « Zr20YbA ».

L'analyse EDX montre clairement une modification des concentrations de chacun des constituants du cœur de la fibre optique dans la zone d'observation. Cependant nous nous situons dans les limites de détection de l'appareil et l'analyse n'est pas exactement au centre du cœur. Malgré tout, on remarque une forte différence avec la valeur maximale de la concentration en ZrO₂ (le profil de

concentration n'étant pas à saut, mais à gradient). La zircone dans cette zone d'interface est alors faiblement présente (fig. 3.29).

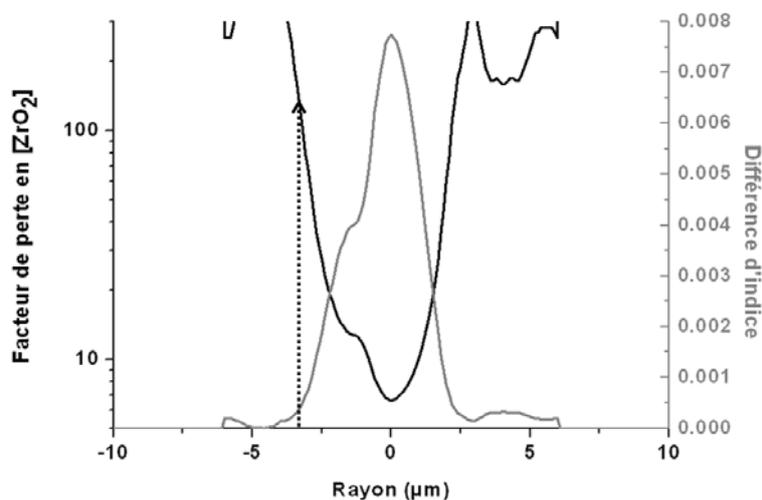


FIGURE 3.29 : Illustration du facteur de perte calculé à partir du profil de concentration en ZrO_2 et rappel du profil d'indice mesuré.

La différence entre le pourcentage en ZrO_2 et en ions TR laisse penser que les ions Yb^{3+} ne sont pas uniquement sur les particules de ZrO_2 .

Des mesures en spectroscopie ont été réalisées sur la préforme et la fibre afin de corroborer cette hypothèse par Anka Schwuchow du laboratoire IPHT de Jena. Nous avons alors constaté des signatures spectrales et temporelles différentes (fig. 3.30). Dans le cas de la préforme, la durée de vie de la transition IR de l'ytterbium est presque 2 fois inférieure à celle sur fibre (490 μs). De plus, comme on peut le voir sur le spectre de la figure 3.30.b, les raies de fluorescence sont plus fines (excitation à 880 nm grâce à un laser TS), ce qui signifie que l'environnement de la TR possède plus de sites identiques (cf. élargissement inhomogène chapitre I). Ceci montre que dans la préforme, les ions Yb^{3+} sont positionnés en périphérie ou dans la particule de ZrO_2 . Au contraire, le spectre et la durée de vie obtenus sur la fibre est en adéquation avec l'état de l'art sur les matériaux amorphes dopés ytterbium : 750 μs contre 800 μs couramment admis. La large bande autour de 1030 nm semble être structurée, ce qui laisse penser qu'une partie des ions TR sont dans des sites cristallins, comme le montre le spectre simulé sur la figure 3.30.c. Une hypothèse est que, sous l'action de la très forte température au sein du four de la tour de fibrage, l'ytterbium migre de la particule cristalline vers la matrice amorphe de silice.

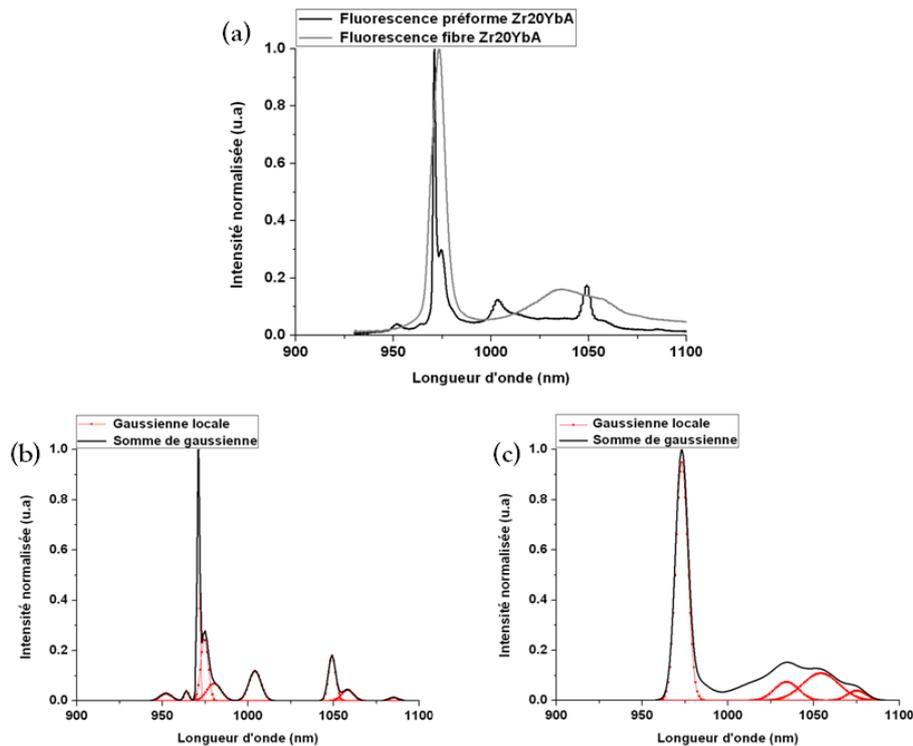


FIGURE 3.30 : (a) Comparaison entre les spectres de fluorescence obtenus sur la préforme puis la fibre « Zr20YbA ». (b) Modélisation du spectre de fluorescence de la préforme et (c) de la fibre optique.

Afin d'avoir un support de comparaison complet, les fibres de type « Zr20Yb » ont successivement été testées en régime spectroscopique avec la SB, puis en régime laser pompé à 915 nm par un laser TS et avec un taux d'ytterbium croissant. Ces expérimentations ont été comparées aux simulations. Les spectres de transmission présentés sont acquis pour différentes longueurs de fibres et sont centrés sur la fenêtre d'utilisation de l'ytterbium (850-1100 nm). Pour la simulation, nous avons pris les sections efficaces classiques de l'ion ytterbium (environnement faiblement cristallin), ce qui va conduire à une faible erreur sur le calcul de la concentration en TR (celle-ci étant considérée homogène sur l'ensemble du cœur et déduite des calculs).

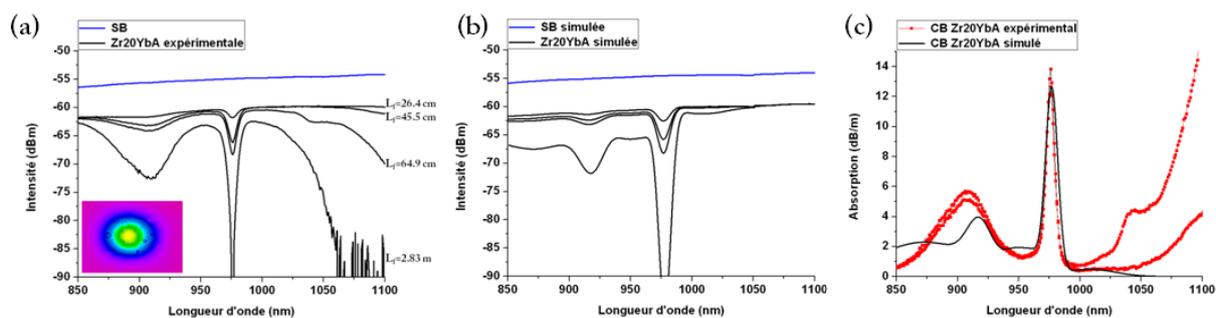


FIGURE 3.31 : (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus pour différentes longueurs de fibres « Zr20YbA » et (b) les spectres simulés. (c) Comparaison entre les spectres d'absorption expérimentaux et théorique.

Les résultats montrent que la concentration initiale en ytterbium n'est pas respectée. La différence vers 1050 et 1100 nm entre la simulation et l'expérimentation vient du fait que nous n'avons pas pris en compte les pertes par courbure dans la simulation. Le tableau T.3.5 reprend les concentrations calculées en zircon et en ytterbium dans chacune des fibres. La mise en évidence de la variation de la concentration en dopant nous a amené à augmenter le taux d'ytterbium de 2000 (« Zr20YbA ») à 4000 (« Zr20YbB ») puis 10 000 (« Zr20YbC ») ppm.mol dans le sol de départ afin de voir l'influence de la concentration en TR sur l'absorption. Les figures 3.32 et 3.34 reprennent comme précédemment les caractéristiques des fibres « Zr20YbB » et « Zr20YbC », leur profil d'indice et de concentration en ZrO_2 calculée. On constate que le taux de zircon est légèrement supérieur à celui du cœur de la fibre « Zr20YbA » ce qui montre une petite variation longitudinale de la concentration en ZrO_2 . Les profils 2D mesurés ne présentent pas d'inhomogénéités

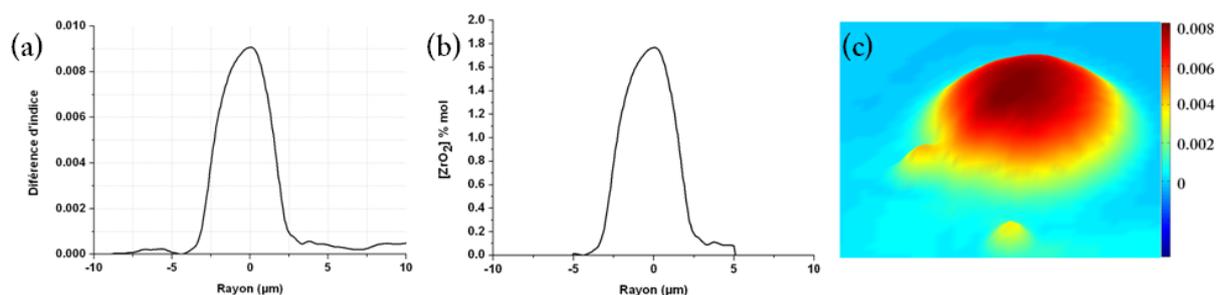


FIGURE 3.32 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr20YbB » 1D. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO_2 . (c) Profil d'indice 2D mesuré.

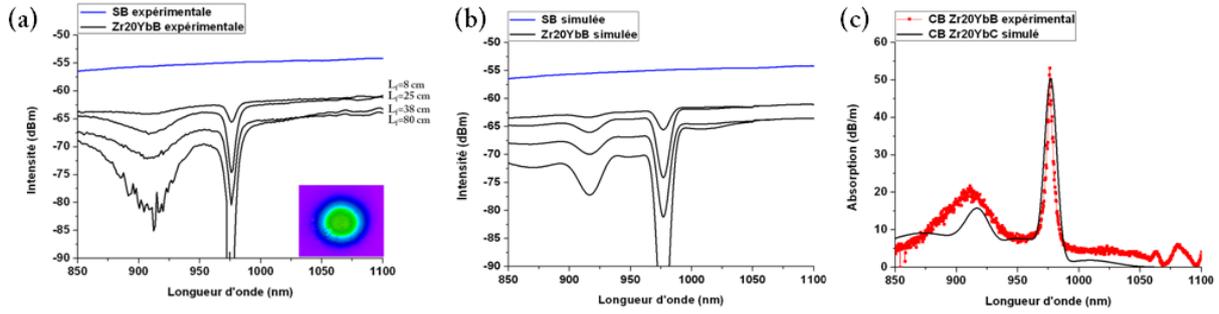


FIGURE 3.33 : (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus pour différentes longueurs de fibre « Zr20YbB » et (b) les spectres simulés. (c) Comparaison entre les spectres d'absorption expérimental et théorique.

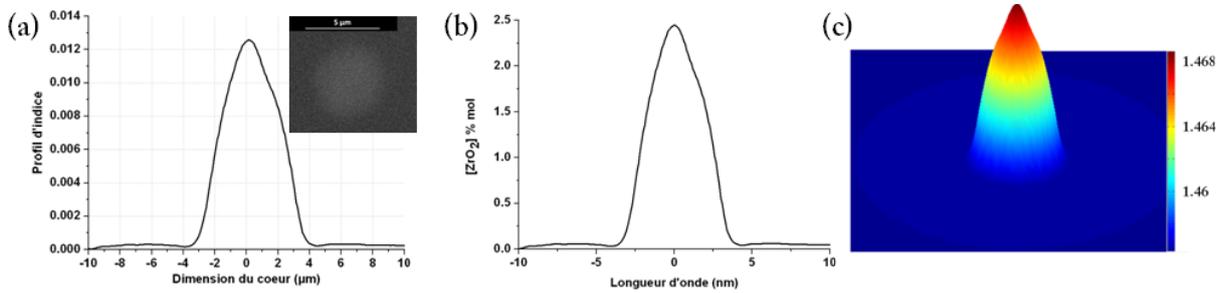


FIGURE 3.34 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr20YbC » 1D avec en encart l'image MEB du coeur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO₂. (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.

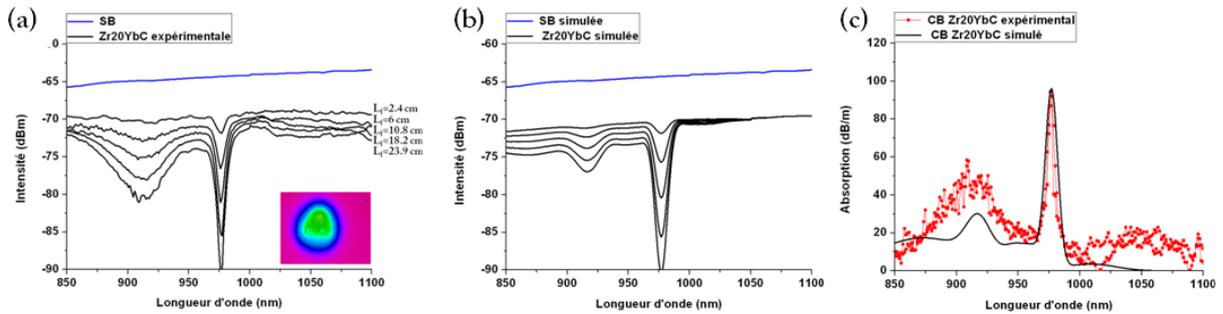


FIGURE 3.35: (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus pour différentes longueurs de fibre « Zr20YbC » et (b) les spectres simulés. (c) Comparaison entre les spectres d'absorption expérimental et théorique.

L'observation des spectres d'absorptions montre des absorptions respectives d'environ 20 et 45 dB/m à 915 nm et d'environ 55 et 100 dB/m à 976 nm pour les fibres « Zr20YbB » et « Zr20YbC ». Elles sont inférieures à celles attendues (facteur > 15). L'ytterbium possède une température d'évaporation d'environ 2355 °C supérieure à la température de fibrage et ne peut donc pas s'évaporer. Il se produit donc une réorganisation volumique des ions TR durant le fibrage (conservation de la matière, mais

avec une réorganisation spatiale dans un volume plus grand). On remarque que quelle que soit la concentration en ytterbium, chacune des fibres présente les deux bandes caractéristiques d'absorption de l'ytterbium des sous-niveaux dégénérés du niveau $^2F_{5/2}$, autour de 915 et 976 nm (fig. 3.33 et 3.35). Nos fibres étant monomodes, l'influence sur la puissance (d'absorption et d'émission) sera faible, ce qui ne permet pas de conclure sur la répartition de l'ytterbium, et justifie l'utilisation d'une concentration constante pour la modélisation.

Afin de voir l'influence de zircone sur les spectres d'absorption, nous avons développé le même type d'études sur des fibres réalisées à partir des deux compositions suivantes : 30 % mol en zircone dans le sol (« Zr30Yb ») puis 100 % mol (« Zr100Yb »).

Fibre du type « Zr30Yb »

La fibre Zr30Yb a été testée en régime spectroscopique. Le maximum du profil d'indice comme la concentration nominale en ZrO_2 calculée dans le cœur de la fibre (2,8 % mol) sont supérieurs aux fibres précédentes, mais restent malgré tout toujours inférieures aux valeurs théoriques (fig. 3.36). Le cœur est circulaire et présente une différence maximale de $1,4 \cdot 10^{-2}$ avec la gaine.

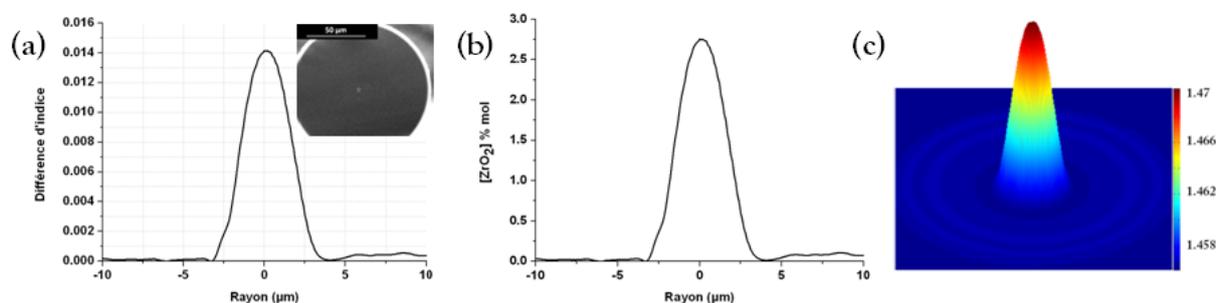


FIGURE 3.36 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr30Yb » 1D avec en encart l'image MEB du cœur de la fibre optique. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO_2 . (c) Extrapolation 2D de l'indice de réfraction.

La mesure d'absorption est là aussi menée sur pour plusieurs longueurs de fibres (fig. 3.37). Elle est alors estimée à 18 et 45 dB/m respectivement à 915 et 976 nm. Là encore ces valeurs sont inférieures d'un facteur d'environ 15 à celles théoriques (T.3.5).

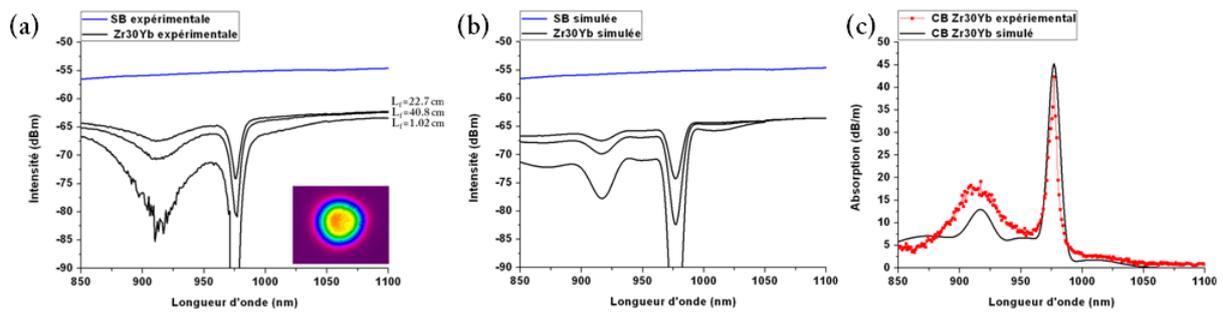


FIGURE 3.37 : (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus pour différentes longueurs de fibre « Zr30Yb » et (b) les spectres simulés. (c) Comparaison entre les spectres d'absorption expérimental et théorique.

Fibre du type « Zr100Yb »

Afin de corroborer l'hypothèse de la modification de la structure de la couche à la fibre optique, nous avons décidé de réaliser une fibre à partir d'un sol de zircone pure. La réalisation d'une telle fibre est très compliquée. La couche interne de la préforme impose de forte contrainte thermomécaniques durant le fibrage. La longueur de fibre viable est d'ailleurs faible (< 1 m), ce qui indique une cassure périodique du guidage de la lumière à cause du trop grand nombre de défauts longitudinaux. La variation de l'indice par rapport à la théorie montre bien ici le « mélange locale » de la zircone avec la silice et que le phénomène de diffusion par effet thermique est insuffisant. On constate alors que la concentration finale calculée est de l'ordre de 2,2 % mol au maximum (fig. 3.38). La mesure du profil d'indice en 2D montre de plus que le cœur n'est pas parfaitement circulaire ce qui traduit des contraintes radiales dans la zone de rétreint pendant le fibrage.

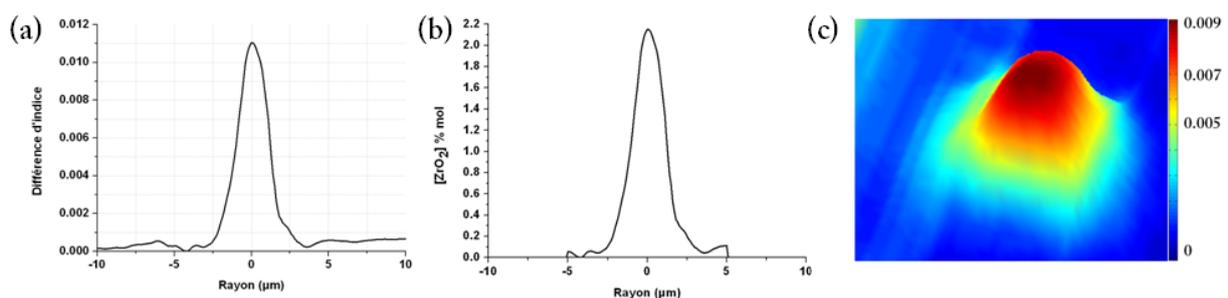


FIGURE 3.38 : (a) Profil d'indice de la fibre « Zr100Yb » 1D. (b) Profil de concentration molaire calculé en ZrO₂. (c) Profil d'indice 2D mesuré.

Afin de s'assurer de la valeur du taux de zircone, nous avons réalisé une étude EDX du cœur de la fibre. L'appareil mesure la quantité de chaque composé dans la zone d'observation (rectangle rouge fig. 3.39.a) par l'analyse du spectre représenté sur la figure 3.39.b. On obtient alors respectivement,

2,3 % mol en ZrO_2 et 97,7 % mol en SiO_2 avec une erreur relative maximale de 8 % ce qui concorde avec les concentrations calculées par le profil d'indice.

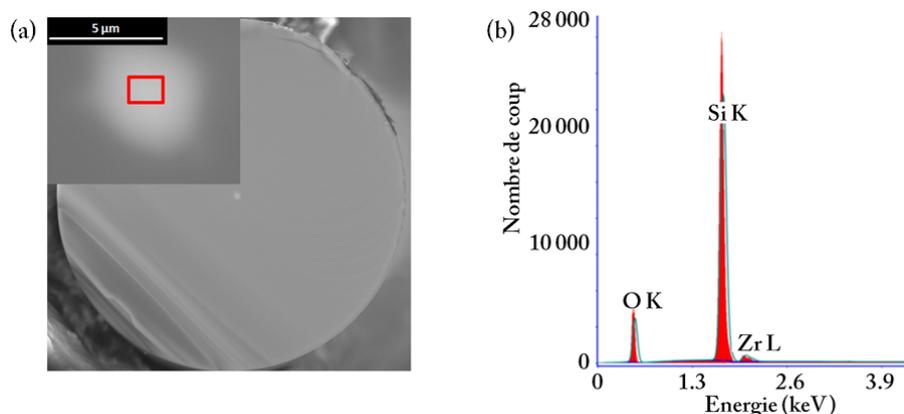


FIGURE 3.39 : (a) Image MEB du cœur de la fibre « Zr100Yb » avec en encart la zone d'analyse EDX.

(b) Spectre EDX obtenu sur le cœur de la fibre « Zr100Yb ».

Pour des raisons de disponibilité, les spectres de transmission et la mesure d'absorption ont été menés via la source SC (fig. 3.40). Une étude en luminescence et en temps de vie est en cours sur les poudres issues de chacun des sols synthétisés afin d'être comparées aux spectres mesurés sur les fibres. Un affinement des raies de photoluminescence et une structuration des bandes d'absorptions peu observés sur les fibres sont attendus.

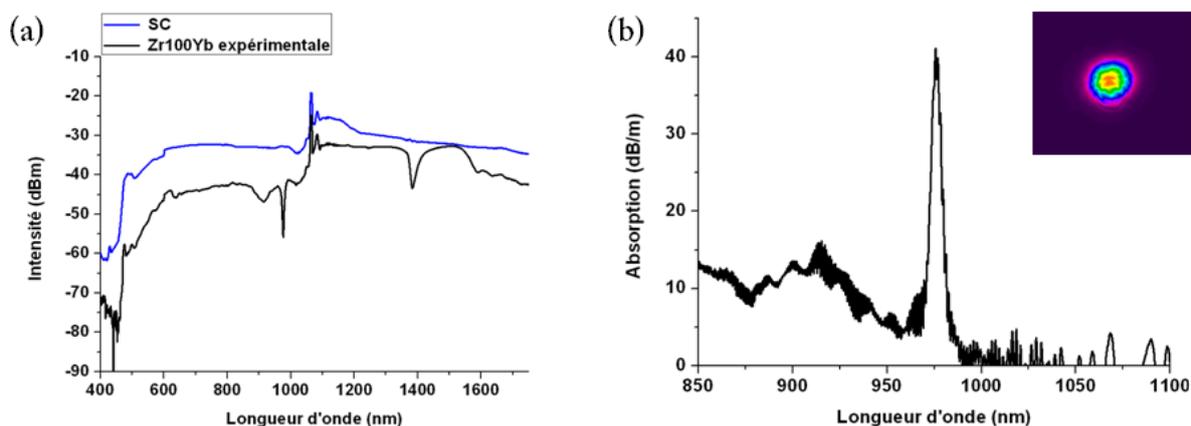


FIGURE 3.40 : (a) Spectres de transmission expérimentaux obtenus avec une source SC pour la fibre « Zr100Yb ».

(b) Spectres d'absorption expérimental et l'allure du mode en sortie de la fibre dans IR.

L'allure de l'absorption est proche de celle de la fibre « Zr20YbB » et montre une forte variation de la concentration en ions TR par rapport à la quantité introduite initialement (facteur > 50).

Le tableau T.3.5 reprend les conclusions sur cette étude spectroscopique des fibres dans le système silice-zircone dopées ytterbium. On peut noter ici que les pertes pour ces fibres sont en accord avec les fibres passives, soit de l'ordre de 0,5 dB/m sur la bande VIS / IR.

Dénomination	[ZrO ₂] initiale	Différence d'indice max	[ZrO ₂] finale calculée max	[Yb ³⁺] initiale ppm mol	[Yb ³⁺]at/m ³	Facteur de recouvrement 915/976 nm (%)	Absorption théorique 915/976 nm (dB/m)	Absorption mesurée 915/976 nm (dB/m)	Chute [ZrO ₂]max	Chute Yb ³⁺ moyen 915/976 nm	Facteur de corrélation 915/976 nm
Zr20YbA	20	0.008	1.55	2000	4.86E+25	70/60	103/316	6/13	12.9	17.2/24.3	1.3/1.9
Zr20YbB	20	0.009	1.8	4000	9.67E+25	95/93	279/975	20/55	11.1	14/17.7	1.26/1.6
Zr20YbC	20	0.012	2.5	10000	2.37E+26	96/95	691/2442	45/100	8	15.4/24.4	1.9/3
Zr30Yb	30	0.014	2.8	3000	7.48E+25	96/95	216/755	18/45	10.7	12/16.8	1.1/1.6
Zr100Yb	100	0.011	2.2	10000	2.80E+26	90/92	765/2295	15/40	45.5	51/70	1.1/1.5

TABLEAU 3.6 : Récapitulatif des concentrations en zircone et ytterbium des différentes fibres réalisées dans cette étude au début et à la fin de la fabrication.

Il semble y avoir une corrélation entre le taux de zircone et d'ytterbium, sauf dans le cas de la fibre « Zr20YbC » et de la fibre « Zr100Yb ». Le très fort dopage initial en ytterbium peut conduire à la génération d'ions bivalents Yb²⁺ (par réaction avec la zircone qui passe en configuration trivalente Zr³⁺). Ces ions ne participent pas à l'absorption IR. Nous avons vu que la répartition radiale des composés ZrO₂ et Yb₂O₃ peut évoluer, mais il est probable que la répartition longitudinale change elle aussi, aussi l'échantillon testé a pu être pris dans une section localement faible en ytterbium. La forte modification des concentrations en zircone et en ytterbium fait apparaître une modification de la structure, de la couche à la fibre optique. Une étude est en cours afin de mieux comprendre ce phénomène.

3.3.3 Caractérisation en régime laser des fibres silice-zircone dopées Yb³⁺

L'objectif ici est de mettre en évidence les propriétés d'émission stimulée des fibres dans le système SiO₂-ZrO₂ dopé Yb³⁺. Nous ne reprenons ici que les résultats majeurs qui ont découlé de l'expérimentation. Le laser de pompe ici est un TS bridé à 915 nm. On constate alors que quelle soit la concentration, il est possible d'obtenir une émission laser, soit à 976 nm, soit à 1032 nm en fonction essentiellement de la longueur de la cavité. Comme il est couramment admis, la longueur d'onde d'émission basse est obtenue pour des cavités de plus en plus courtes en fonction de la concentration en ytterbium. Les simulations sont alors menées en fonction de la concentration calculée à partir des spectres d'absorption. P_{in} et P_{out} signifient respectivement puissances injectée et extraite (signal).

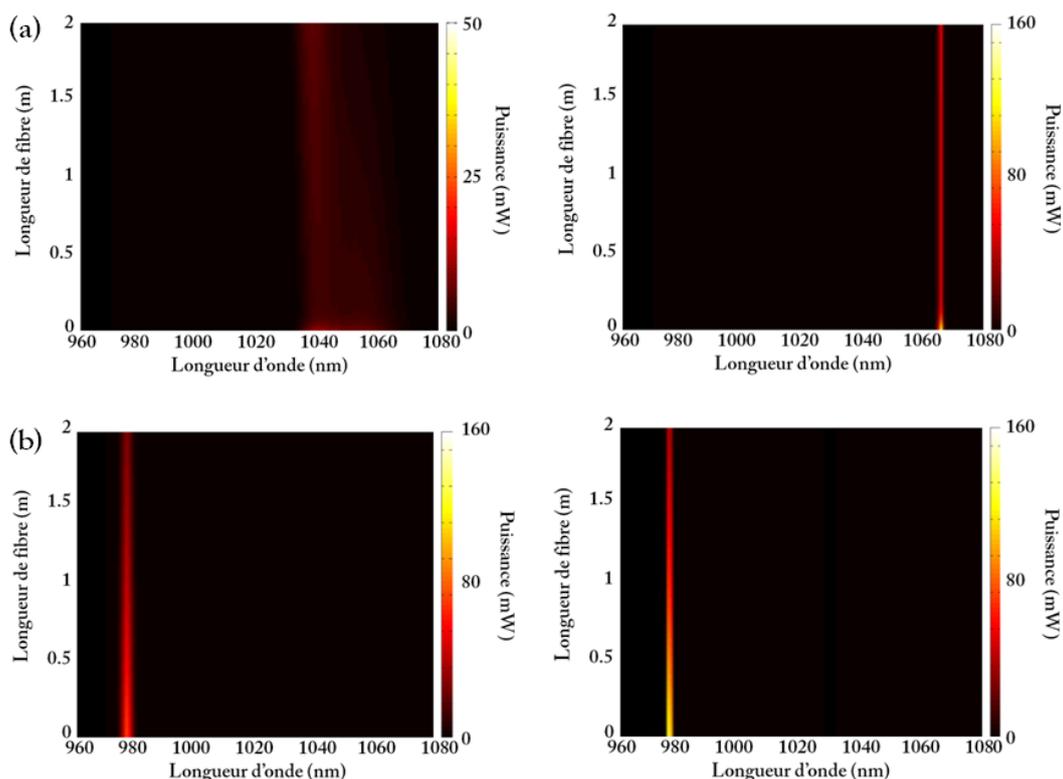


FIGURE 3.41 : Comparaison entre les longueurs d'ondes d'émission pour (a) une concentration en ions Yb^{3+} conservée au début / après convergence et (b) ayant subi une chute d'un facteur 24 pour la fibre « Zr20YbA ».

Avant toute chose, nous comparons le premier cas de la fibre « Zr20YbA » avec une fibre aux paramètres optio-géométriques identiques et une concentration en ions Yb^{3+} de 2 000 ppm.mol (identique à celle dans le sol de départ de « Zr20YbA »). La figure 3.41 illustre les longueurs d'ondes d'émissions dans ce cas de figure, pour deux longueurs de fibres (3.41.a : 70 cm et 3.41.b, 2 m). On constate très clairement que les longueurs d'ondes d'émission (qui se décalent logiquement vers le haut) font partie de la seconde tranche d'émission de l'ytterbium (>1020 nm) comparée aux résultats expérimentaux (2 m de « Zr20YbA » fig. 3.42) où une émission laser est obtenue à 976 nm. Expérimentalement, on remarque que lorsque la puissance augmente, la largeur du pic d'émission augmente. Le rendement d'injection est de 60 %. Une émission laser à 1030 nm a été obtenue pour 12 m de fibre « Zr20YbA », cependant nous ne reporterons pas ici le spectre et la rampe car cet effet est peu efficace. En effet, cette fibre possède des pertes par courbures qui cumulées sur une telle longueur rendent impossible la mesure de la puissance en sortie.

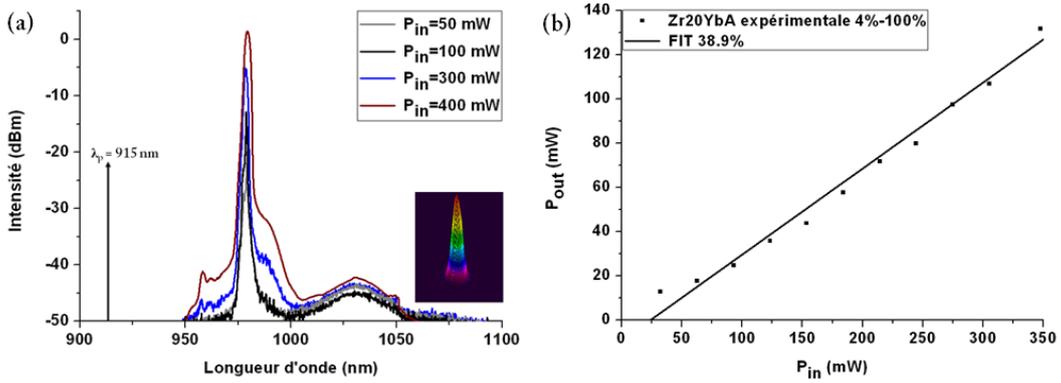


FIGURE 3.42 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr20YbA » (2 m) pour différentes puissances de pompe ainsi que l'image du faisceau à la puissance maximale en sortie de la cavité. (b) Rampe d'efficacité obtenue en configuration 4% - 100%

Bien que la concentration en ytterbium augmente, l'émission à 976 nm très efficace (de 22 à 60 %) persiste comme le montre les figures 3.43 à 3.46 pour des tronçons de fibre « Zr20YbB », « Zr20YbC », « Zr30Yb », et « Zr100Yb ». Les longueurs de fibres doivent cependant être modulée en fonction de la concentration en ytterbium (plus elle augmente, plus la cavité sera courte).

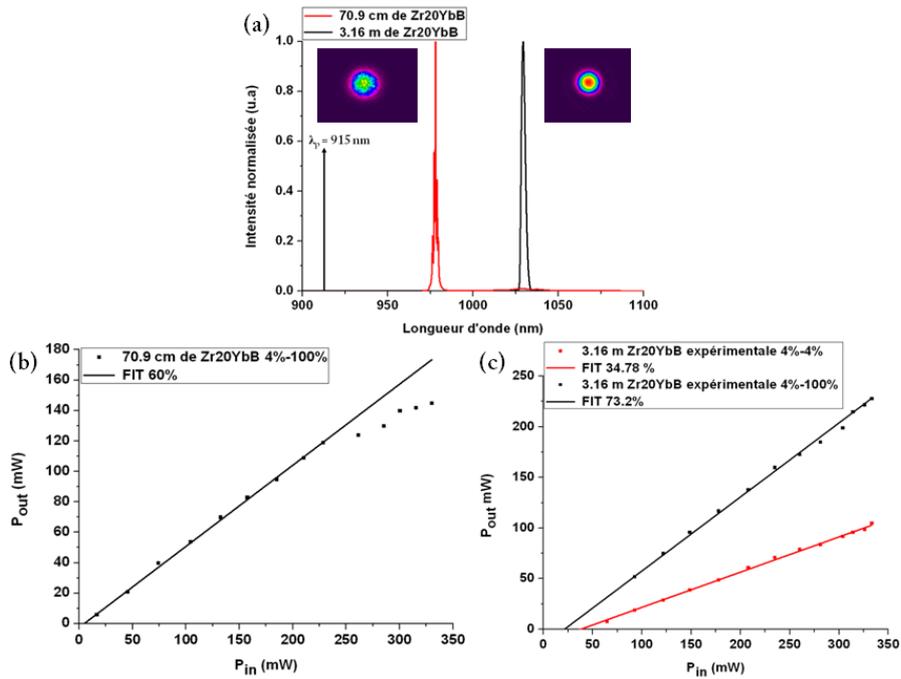


FIGURE 3.43 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr20YbB » (70,9 cm et 2 m) et l'image du faisceau en sortie de la cavité en encart. (b) Rampe d'efficacité obtenue pour l'émission à 976 nm en configuration 4% - 100%. (c) Rampes pour 3,16 m de « Zr20YbB » en configuration 4 - 4% et 4% - 100%.

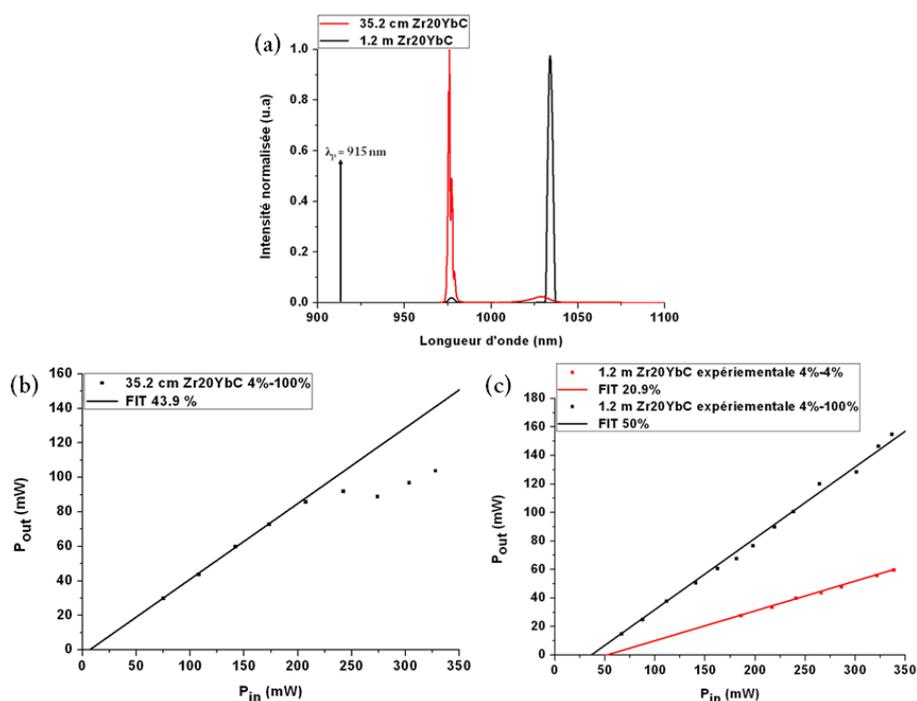


FIGURE 3.44 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr20YbC » (35,2 cm et 1,2 m). (b) Rampe d'efficacité obtenue pour l'émission à 976 nm en configuration 4%-100%. (c) Rampes pour 1,2 m de « Zr20YbC » en configuration 4 - 4% et 4% - 100%.

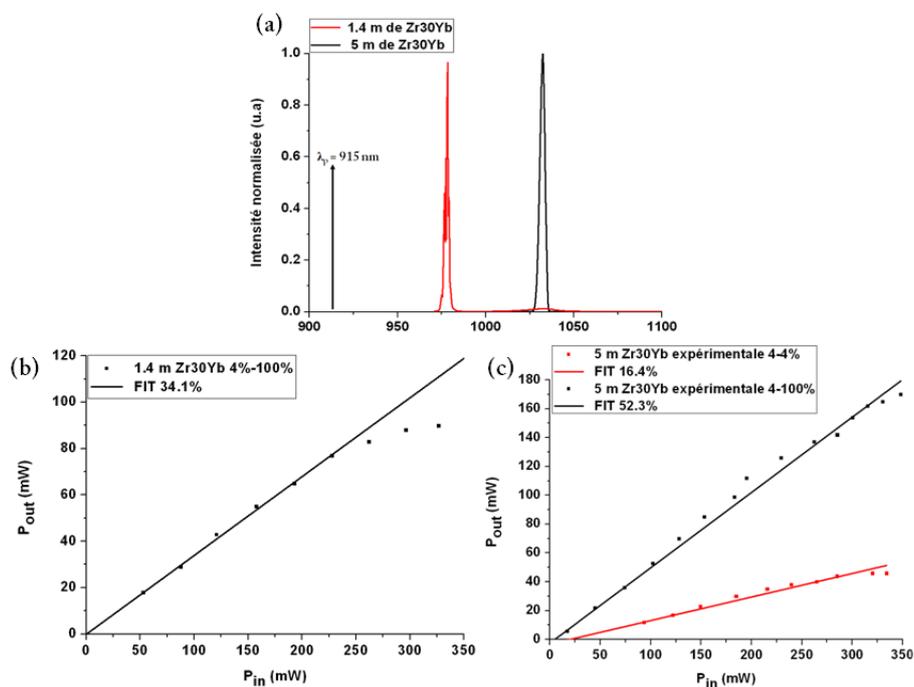


FIGURE 3.45 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr30Yb » (1,4 m et 5 m). (b) Rampe d'efficacité obtenue pour l'émission à 976 nm en configuration 4%-100%. (c) Rampes pour 5 m de « Zr30Yb » en configuration 4 - 4% et 4% - 100%.

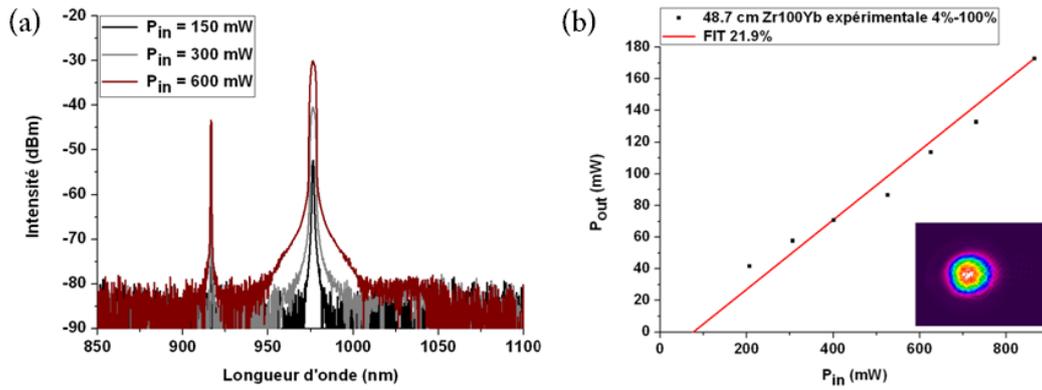


FIGURE 3.46 : (a) Spectre d'émission de la fibre « Zr100Yb » (48.7 cm) pour différentes puissances de pompe. (b) Rampe d'efficacité obtenue en configuration 4% - 100% avec en encart, le spot laser en sortie de la cavité.

Bien que la longueur de la cavité, la faible dimension de cœur et le faible taux de dopage final permettent en théorie ce type d'émission, la présence des cristallites de zircone et donc d'un environnement cristallin autour de l'ion Yb³⁺, modifie ses sections efficaces. Il est probable que la somme de ces facteurs facilite cette émission. Pour des longueurs de fibres supérieures au mètre, nous obtenons une émission autour de 1030 nm très efficace (> 50%) ce qui montre la qualité des fibres réalisées. Notons que quelle que soit la composition, le faisceau laser est monomode.

Conclusion préliminaire sur les fibres dopées ytterbium

En conclusion, nous venons de démontrer la possibilité de fabriquer des fibres au cœur nanostructuré dans le système silice-zircone dopé ytterbium. Bien que les concentrations initiales en ytterbium et en zircone ne soient visiblement pas conservées entre l'étape de dépôt et l'étirage de la fibre, il est malgré tout possible d'obtenir les émissions lasers recherchées avec une très bonne efficacité. L'émission obtenue autour de 976 nm peut être mise au crédit de la faible concentration en ions Yb³⁺. Cependant, comme nous l'avons vu sur la fibre « Zr20YbA », le spectre de fluorescence conserve une légère structuration ce qui indique que les cristallites jouent un rôle dans les propriétés optiques de l'ytterbium. Une diminution de la largeur des raies s'accompagne généralement d'une augmentation des sections efficaces à cette longueur d'onde. Une étude en spectroscopie mieux résolue devrait permettre de connaître l'impact précis de la zircone sur le processus laser.

3.3.4 Fibres de composition $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{ZrO}_2$ dopées Er^{3+}

Un autre axe de cette étude a été la fabrication et la démonstration de la génération d'effet laser dans la matrice silice-zircone dopée par des ions Er^{3+} . Cette TR est bien connue pour ces applications dans la gamme IR télécom. Son association avec des cristaux de zircone semble cependant favoriser le phénomène d'up-conversion et permettre d'atteindre des longueurs d'ondes d'émission dans le visible [Silv_2001, Lope_2007]. Comme précédemment, nous avons caractérisé ces fibres en régime linéaire, puis en régime laser et nous allons voir qu'il est possible d'obtenir non seulement une forte émission verte (545 nm) sous pompage à 800 nm mais aussi une émission laser autour de 1532 nm.

3.3.4.a Caractérisation en régime linéaire

Les bandes d'absorption de l'erbium étant plus nombreuses que celles de l'ytterbium, nous avons choisi d'utiliser une source SC afin d'obtenir les informations sur la plus large bande de transmission possible (400-1750 nm). Les fibres ont été réalisées pour une concentration initiale fixe en zircone de 20% mol. En effet, les ions Er^{3+} possèdent classiquement des sections efficaces 10 fois inférieures à celle de l'ytterbium ; aussi, la longueur de la cavité lors de la génération d'effet laser devra être plus longue. L'expérience acquise sur les compositions précédentes a démontré la très bonne reproductibilité du procédé de fabrication. Cependant, nous avons remarqué la multiplication des défauts longitudinaux dans la fibre lorsque la concentration en ZrO_2 augmente. La bande d'utilisation classique de l'erbium se situe autour de 1550 nm, c'est pourquoi nous avons choisi cette composition initiale afin d'obtenir le couple longueur de fibre viable / longueur d'onde de coupure. Les ions Er^{3+} , comme les ions Yb^{3+} , ont la propriété de se fixer sur les particules de ZrO_2 . La démonstration de la diminution de la concentration en Yb^{3+} dans la partie précédente nous a fait prendre la décision d'expérimenter deux concentrations initiales en ions Er^{3+} relativement hautes : 4 000 puis 12 000 ppm.mol. Le tableau T.3.7 reprend les caractéristiques et l'appellation de ces deux fibres. Comme dans le cas des fibres silice-zircone dopées ytterbium, les rapports R et W sont respectivement fixés à 0,7 et 0.

Appellation	$[\text{ZrO}_2]$ molaire initiale (%)	$[\text{SiO}_2]$ molaire initiale (%)	$[\text{Er}^{3+}]$ molaire initiale (ppm)
Zr20ErA	20	80	4000
Zr20ErB	20	80	12000

TABEAU 3.7 : Récapitulatif des concentrations en zircone et erbium des différentes fibres réalisées dans cette étude.

Les images en microscopie optique en réflexion montrent très clairement la géométrie circulaire du cœur de la fibre (3.47.a pour « Zr20ErA » et 3.47.b pour « Zr20ErB »).

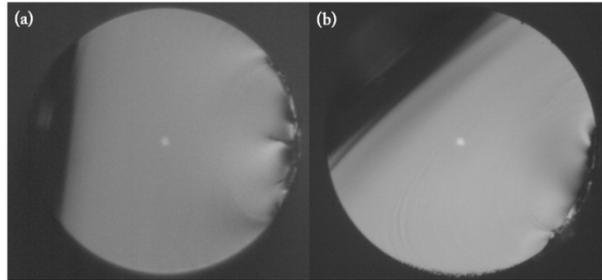


FIGURE 3.47 : Images en réflexion réalisées avec un microscope optique des fibres (a) « Zr20ErA » et (b) « Zr20ErB ».

La mesure des spectres de transmission de la fibre « Zr20ErA » a mis en évidence les bandes d'absorption classiques de l'ion Er³⁺ (fig. 3.48.a). On constate là encore leur forte diminution par rapport à la théorie, bien que l'on reconnaisse facilement les transitions mises en jeu dans ce processus (fig. 3.48.b). En effet, pour ce taux de dopage initial, l'absorption liée à une section efficace couramment admise égale à $5,8 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$ (autour de 1530 nm) est d'environ 224 dB/m soit 40 fois plus importante que celle mesurée. Ce rapport est cependant supérieur à celui observé dans les fibres dopées Yb³⁺. La mesure via une source de type SC peut conduire à la génération d'un faible signal dans la gamme IR participant à diminuer l'absorption.

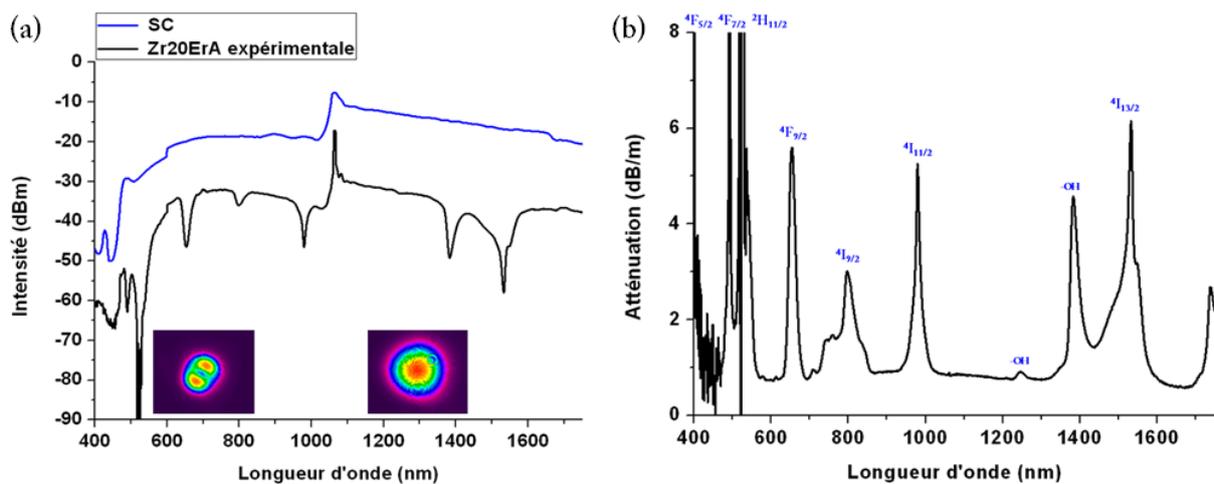


FIGURE 3.48 : (a) Spectre de transmission expérimental obtenu pour la fibre « Zr20ErA » avec l'allure du faisceau en sortie de fibre autour de 700 et 1300 nm en encart. (b) Spectre d'absorption calculé avec l'identification des transitions mise en jeu.

On peut par ailleurs noter que les pertes de fond sont là aussi inférieures à 1 dB/m, ce qui démontre la bonne qualité des fibres réalisées. Nous retrouvons cette modification de la concentration en ions Er^{3+} (environ un facteur 39) sur la fibre « Zr20ErB » dont le dopage initial ($2,87 \cdot 10^{26} \text{ at/m}^3$) conduit à une absorption théorique de 772 dB/m (fig. 3.49.b).

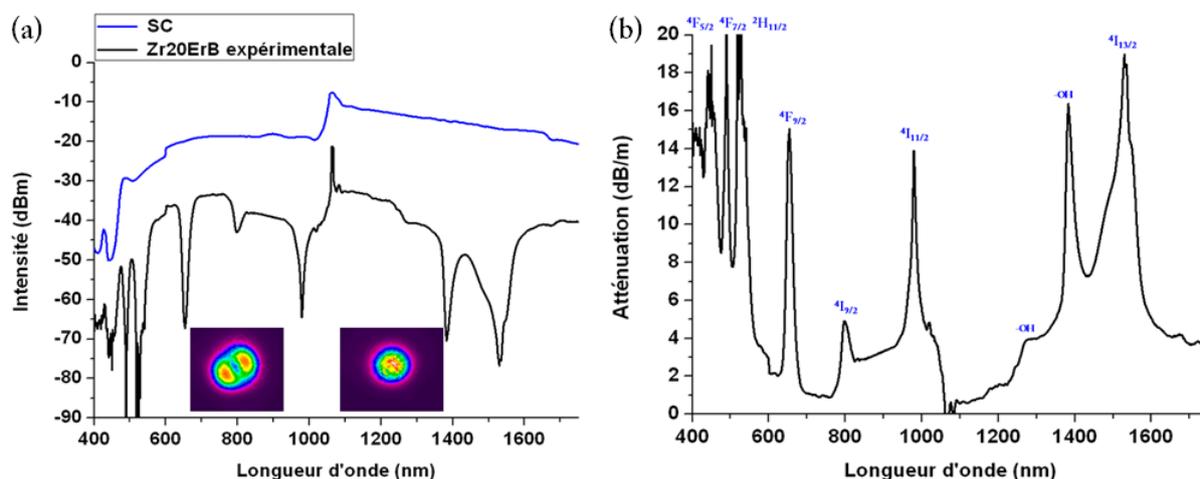


FIGURE 3.49: (a) Spectre de transmission expérimental obtenu pour la fibre « Zr20ErB » avec l'allure du faisceau en sortie de fibre autour de 700 et 1300 nm en encart. (b) Spectre d'absorption calculé avec l'identification des transitions mise en jeu.

On constate que le pic OH est 3 fois plus important dans le cas de la fibre Zr20ErB, bien que le rapport W soit identique lors de la préparation des sols ($W=0$). Cette différence peut être expliquée par le fait que nous n'ayons pas fibré la préforme directement après sa conception. Celle-ci a alors pu se charger en H_2O . Les pertes de fond restent tout à fait acceptables (de l'ordre de 1 dB/m). On peut remarquer cependant que l'absorption sur chacune des transitions n'augmente pas de manière proportionnelle lorsque la concentration en ions Er^{3+} augmente. En effet, celle liée à la transition $4\text{I}_{9/2}$ autour de 800 nm n'est multipliée que par un facteur d'environ 2. Une hypothèse est qu'à cette longueur d'onde, on se situe à proximité de la longueur d'onde de coupure du mode fondamental. Une partie de l'énergie peut être répartie sur le mode LP11 qui va moins interagir avec la zone dopée, ce qui va décaler l'absorption totale vers le haut.

3.3.4.b Caractérisation en régime laser

Ces deux fibres ont ensuite été testées en régime laser. Les systèmes dopés erbium peuvent être pompés à plusieurs longueurs d'onde afin de favoriser l'émission par down-conversion classique dans la gamme télécom (800, 980, 1420 nm) ou par up-conversion dans le visible (800 nm) grâce à

l'absorption par état excité. Dans cette étude, nous n'avons pu avoir en même temps les sources TS (800 nm) et diode fibrée (980 nm), et les deux fibres n'ont pu être testées dans la globalité. Cependant nous avons réussi à mettre en évidence plusieurs phénomènes. La cavité sera de type FP pour la caractérisation de la fibre « Zr20ErA » et « Zr20ErB ».

« Zr20ErA »

La longueur d'onde de pompe est ici de 800 nm disponible avec le laser TS. Nous obtenons alors une émission laser dans la gamme télécom autour de 1532 nm (fig. 3.50). Cette émission est cependant peu efficace et les puissances émises restent en dessous du seuil de détection de l'appareil de mesure, ce qui explique que nous n'ayons pu mesurer de rampe d'efficacité. De plus, le seuil d'apparition laser est haut ($P_{\text{consigne}} = 400 \text{ mW}$). Il est admis que cette longueur d'onde de pompe n'est pas optimale pour la génération de laser IR. Ce faible rendement est dû à la présence de trop nombreux groupements -OH qui agissent comme des pièges entre les niveaux d'énergie de l'erbium et sont à l'origine de la diminution du temps de vie. De plus, la luminescence verte est très visible ici. Ce phénomène coopératif participe lui aussi à la chute de l'efficacité des systèmes lasers. Une étude à une longueur d'onde de pompe supérieure devrait permettre de s'en soustraire.

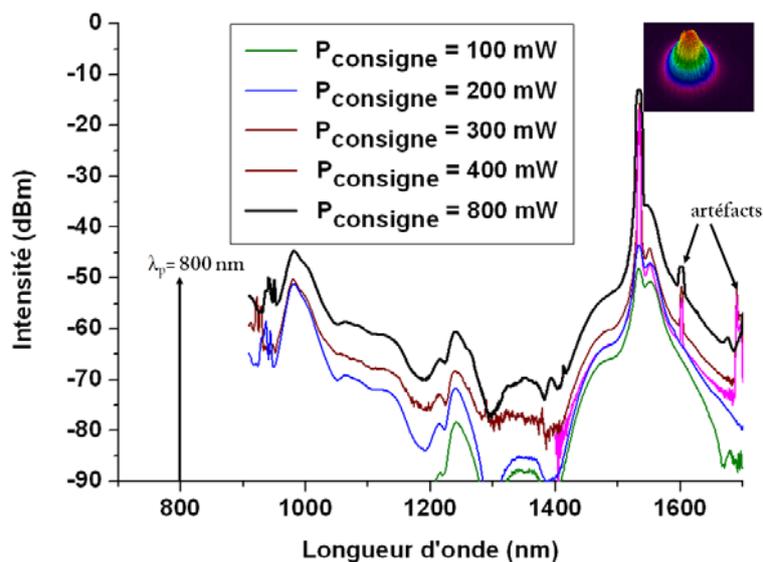


FIGURE 3.50 : Spectre d'émission de la fibre « Zr20ErA » (2,5 m) pompée à 800 nm pour des puissances de pompe croissantes jusqu'à l'émission laser autour de 1532 nm.

La luminescence liée au phénomène coopératif d'UPC a elle aussi été étudiée. La longueur de la fibre a alors été réduite progressivement et nous avons mis en évidence une longueur optimale

autour de 30 cm. La figure 3.51 montre l'influence de la longueur de la cavité sur la luminescence verte (puissance de pompe maximale disponible de 800 mW). On constate que lorsque la longueur diminue, la puissance émise augmente, ce qui montre que cette émission est fortement réabsorbée au cours de la propagation. De plus, ce phénomène est incohérent, ce qui signifie entre autre que les photons émis ont une direction aléatoire et qu'une partie quitte l'angle d'acceptante de la fibre. Contrairement aux travaux de G. Brasse durant son doctorat, nous n'observons pas de structuration de cette bande d'émission liée aux transitions $^4S_{3/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, vraisemblablement à cause de la faible résolution de notre analyseur. Cette émission est due à l'absorption de deux photons à 800 nm puis la désexcitation vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ (cf. chapitre I). Il est alors difficile d'obtenir une inversion de population sur ce phénomène car la durée de vie des niveaux mis en jeu reste faible comparée à la transition IR. Nous n'avons pu l'observer probablement à cause de la puissance de pompe insuffisante.

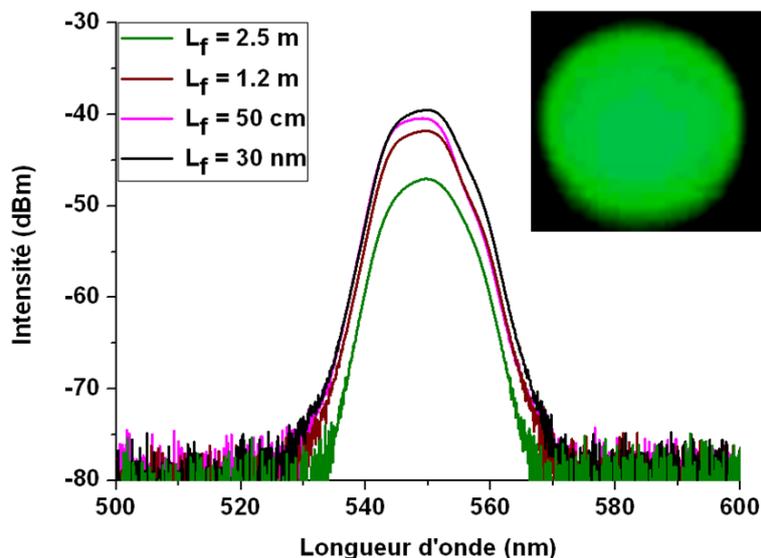


FIGURE 3.51 : Spectre d'émission de la fibre « Zr20ErA » pompée à 800 nm à une puissance de consigne maximale de 800 mW en fonction de la longueur de la fibre avec en encart, la photographie du spot en champ proche en sortie de la fibre.

De la même manière, nous avons caractérisé la fibre « Zr20ErB ». Les spectres IR obtenus en fonction de la puissance injectée sont regroupés sur la figure 3.52 pour 1,2 m de fibre. Cette fibre a été pompée à une longueur d'onde de 976 nm. On constate alors que la luminescence verte n'est plus présente sur les spectres. Visuellement, la fibre prend une teinte dans un vert plus foncé que « Zr20ErA » pompée à 800 nm. Bien que le pic laser soit plus fort (fig. 3.52) que dans le cas précédent, nous n'avons pu calculer de rampe d'efficacité. On peut cependant noter que le seuil

d'apparition de l'effet laser est plus bas dans ce cas de figure, le phénomène d'UPC étant moins efficace, davantage de photons sont disponibles pour l'émission IR (malgré un peu fort pic OH).

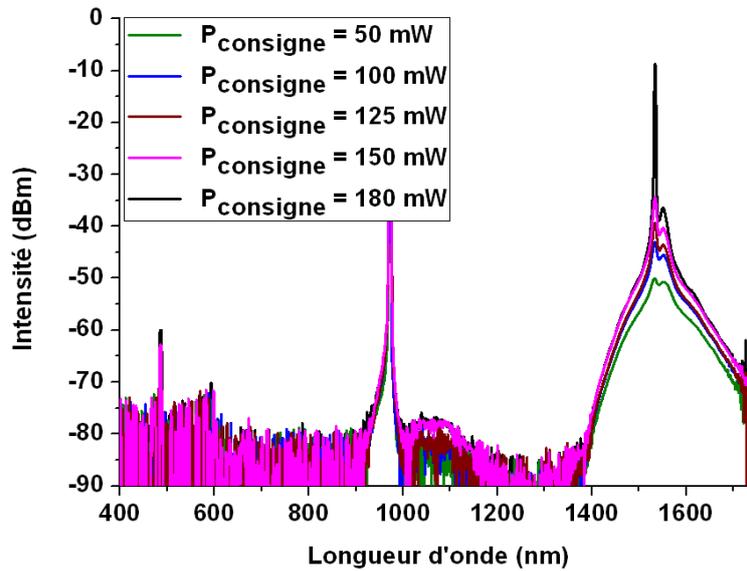


FIGURE 3.52 : Spectre d'émission de la fibre « Zr20ErB » pompée à 980 nm en fonction de la puissance injectée pour une longueur de fibre de 1,2 m.

Conclusion préliminaire sur les fibres dopées erbium

Cette étude expérimentale des propriétés optiques des ions Er³⁺ insérés dans une matrice SiO₂-ZrO₂ a permis de mettre en évidence, tout comme pour le système précédent, la chute de concentration initiale en dopant. Malgré tout, la présence des cristallites de zircone participe à l'amélioration de la génération du signal d'UPC. L'obtention de raies lasers IR montre la pertinence d'une telle matrice pour cette TR. Cependant la faible efficacité de cette transition montre l'importance d'avoir un faible pic -OH. Une campagne de simulation est à l'heure actuelle en train d'être menée pour comprendre la raison de la faible efficacité laser dans nos systèmes.

La signature DRX dans les poudres et l'observation des nanocristaux de ZrO_2 directement dans le cœur de la fibre a permis de démontrer leur conservation tout au long des étapes de fabrication, des couches déposées jusqu'à la fibre optique. Cependant, durant l'étape décisive de fibrage, nous avons démontré un réarrangement de la structure. Ce phénomène conduit à une diminution de l'indice de réfraction par rapport aux valeurs communément mesurées sur couches. Il apparaît que les ions TR, qui ont été utilisés comme marqueurs optiques des cristallites de zircon, adopte une répartition volumique de concentration inférieure à celle de départ. Il semble donc, que sous les contraintes visco-mécaniques dans la zone dite du cône de coulée, les nanoparticules de zircon migrent à l'interface couche / tube de silice. Ce phénomène de diffusion bien connu à l'échelle atomique n'est plus seulement de nature thermique, mais aussi mécanique.

Par ailleurs, nous avons démontré l'obtention d'émissions lasers autour de 976 et 1030 nm avec une très bonne efficacité (> 50 et 70 % respectivement). Bien que la seconde soit classiquement observée dans les fibres dopées par des ions Yb^{3+} , celle à 976 nm reste plus difficile à obtenir. La présence d'un environnement cristallin autour de l'ion TR apporté par la zircon, ainsi que les paramètres opto-géométriques de la fibre permettent alors l'observation de cette raie. Les faibles pertes optiques (< 1dB/m) et les bons rendements obtenus quelle que soit la concentration initiale en ZrO_2 ou en Yb^{3+} , démontrent la maîtrise du procédé de fabrication et la pertinence du système silice-zircon comme matrice d'accueil et constituant du cœur des fibres optiques.

Le dopage de cette matrice par des ions Er^{3+} montre la possibilité d'obtenir une émission laser dans la gamme télécom autour de 1530-1550 nm. L'efficacité de conversion reste cependant faible. Ceci peut être lié à la présence d'un fort pic d'absorption autour de 1390 nm témoignant de la présence de groupements $-OH$ qui vont constituer des pièges dans le gap de la TR et ainsi participer à l'émission non-radiative synonyme de perte d'efficacité. L'optimisation des traitements thermiques et un décalage de la longueur d'onde de pompe (1480 nm) permettra l'amélioration des performances. L'obtention d'un fort rayonnement visible sous pompage à 800 nm montre l'intérêt d'un tel système pour la génération d'effet laser par UPC mais celui-ci n'a pu encore être obtenu à cause d'une puissance de pompe trop faible.

Ce travail constitue une base sur la fabrication de fibres nanostructurées dans le système silice-zircon et un point de départ en vue d'application laser IR et VIS, notamment par l'exacerbation du phénomène d'UPC dans les fibres dopées Er^{3+} et de l'émission à 976 nm avec Yb^{3+} .

B

[[Bras_2009](#)] Fibres optiques nanostructurée par voie sol-gel dans le système silice zirconie dopée terre rare : Elaboration, caractérisations microstructurale et étude des propriétés de luminescence, G. Brasse, Thèse (2009).

C

[[Cunha_2012](#)] NIR luminescent $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ nanostructured planar and channel waveguides: optical and structural properties, C. D. S. Cunha *et al.*, *Mat. Chem. Phys.*, 136 (2012) 120.

G

[[Gaud_2005](#)] Matériaux composites nanostructures par séparation de phases dans le système silice-zirconie, A. Gaudon, Thèse (2005).

L

[[Lope_2007](#)] Enhancing the up-conversion emission of $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals prepared by a micelle process, T. Lopez-Luke *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, 111 (2007) 17110-17117.

S

[[Silv_2001](#)] The effect of particles morphology and crystallite size on the upconversion luminescence properties of erbium and ytterbium co-doped yttrium oxide phosphors, J. Silver *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, 105 (2001) 948-953.

Sommaire

4.1	Synthèse et caractérisation des sols et des poudres	
4.1.1	Préparation des sols et gels de silice-oxyde d'étain purs et dopés.....	130
4.1.2	Etude microstructurale des poudres $(1-x).\text{SiO}_2-x.\text{SnO}_2$	131
4.1.3	Etude rhéologique des sols de $(1-x).\text{SiO}_2-x.\text{SnO}_2$	138
4.2	Caractérisation des fibres $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ passives	
4.2.1	Fibres de composition $(1-x).\text{SiO}_2-x.\text{SnO}_2$ réalisées par la méthode « inverse dip-coating ».....	140
4.2.2	Fibres de composition $(1-x).\text{SiO}_2-x.\text{SnO}_2$ réalisées par la méthode « powder in tube ».....	143
4.3	Caractérisations des fibres actives dopées Yb^{3+}	
4.3.1	Analyse spectroscopique.....	146
4.3.2	Caractérisation en régime laser.....	149
4.4	Caractérisations des poudres et fibres dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ sous excitation UV : résultats préliminaires	
4.4.1	Caractérisation de la poudre « Sn10C » sous excitation sélective dans la gamme UV.....	151
4.4.2	Caractérisations des fibres « Sn90 » et « Sn40B » sous pompage UV.....	153
	Conclusion.....	156

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale des poudres et fibres optiques issues du système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ (pur et dopé). La première partie va être consacrée à l'étude structurale des poudres non dopées grâce aux techniques développées dans le chapitre II (ATD / ATG, DRX, EDX MET). Nous verrons que la méthode de synthèse développée ici, et les traitements thermiques appliqués conduisent à la cristallisation d'une partie de l'étain dans la matrice amorphe de silice sous forme de particules nanométriques. L'étude du comportement rhéologique des sols de silice-oxyde d'étain sera décrite dans une seconde partie. Les premières réalisations par les procédés « inverse dip-coating » et « powder in tube » de fibres optiques passives dans le système binaire $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ seront présentées. Dans une troisième partie, nous développerons les premiers résultats obtenus sur une fibre dopée ytterbium. Les propriétés spectrales (transmission, absorption et effet laser IR) de cette fibre seront comparées à celles obtenues sur les poudres de même nature. Enfin, nous verrons les résultats préliminaires dans la gamme UV obtenus à partir des poudres et des fibres dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$.

4.1 Synthèse et caractérisation des sols et des fibres optiques

4.1.1 Préparation des sols et gels de silice-oxyde d'étain purs et dopés

La synthèse des sols $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ a été effectuée à l'air et à température ambiante. Le dispositif de synthèse et de dépôt est installé en salle blanche afin d'assurer le minimum de perturbations liées notamment à la présence de poussières. W. Hamd [Hamd_2009] a, durant son doctorat, synthétisé des îlots d'oxyde d'étain par méthode sol-gel grâce à l'utilisation entre autre d'un isopropoxyde d'étain. Cependant, conditionné sous forme de poudre, ce dernier nécessite non seulement l'emploi d'un solvant mixte isopropanol / toluène pour obtenir une dissolution homogène mais aussi d'ACAC pour le stabiliser. Wu *et al.*, ont montré la possibilité de synthétiser des sols de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ grâce à un isopropoxyde d'étain en milieu d'acide (HNO_3 ou HCl). La méthode de synthèse développée dans cette étude est basée sur ces travaux. L'acide nitrique a été choisi comme catalyseur car il permet la synthèse de particules de très faibles dimensions (< 10 nm) [Wu_2009]. L'isopropanol, le TEOS et l'isopropoxyde d'ytterbium sont utilisés respectivement comme solvant, précurseur de la matrice hôte de silice et de la TR (T.4.1). L'ACAC est alors abandonné et contrairement au système précédent, W est fixé à 10. Le catalyseur acide (HNO_3) sera alors introduit par l'intermédiaire de l'eau. Le taux d'acide [A] est alors calculé par le rapport $[A] = [\text{H}^+] / ([\text{Si}] + [\text{Sn}])$ pour deux valeurs tests de 0,5 et

2,5. On peut noter qu'en l'absence de catalyseur (eau acide), les sols restent stables plusieurs mois. La figure 4.1 illustre le procédé de synthèse des sols purs et dopés dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$.

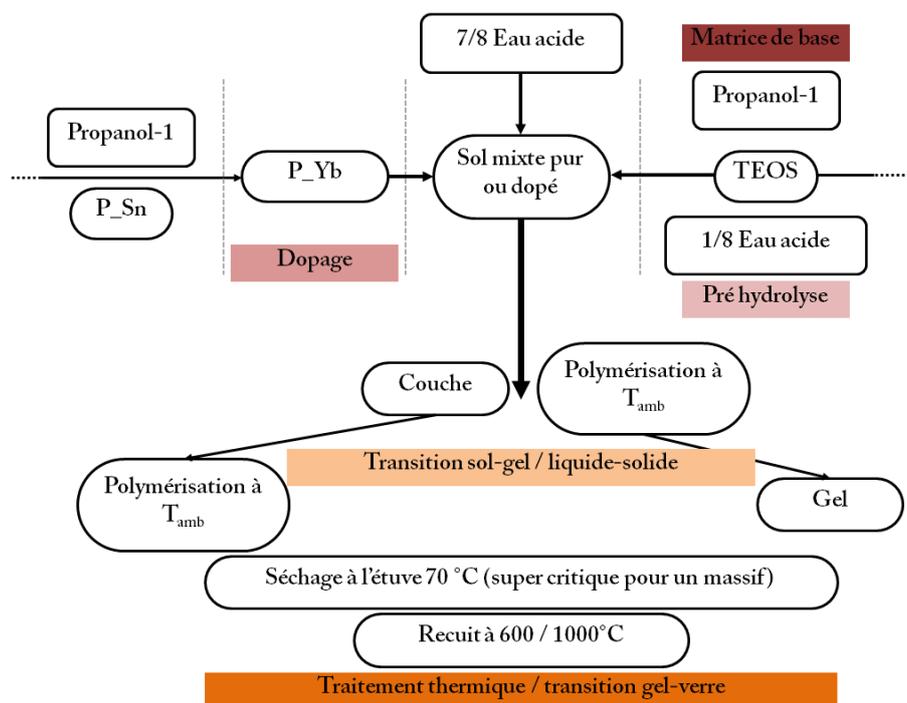


FIGURE 4.1 : Protocole de synthèse des sols de silice-oxyde d'étain purs et dopés par des ions TR destinés à la réalisation de fibres optiques et de poudres.

Dans un premier temps, le précurseur d'étain (P_{Sn}) est ajouté au solvant alcoolique. D'autre part, le TEOS est préhydrolysé durant 2h par 1/8 de la quantité d'eau acide (calculée pour les rapports W et $[A]$) dans l'isopropanol. Dans le cas du dopage en TR, le précurseur d'ytterbium (P_{Yb}) est ajouté au sol d'étain et maintenu à l'agitation jusqu'à ce que ce dernier soit totalement transparent. Les deux sols sont ensuite mélangés et la quantité d'eau acide restante est ajoutée après une heure d'agitation. Le sol mixte obtenu est transparent, homogène avec une légère coloration orange foncée due au précurseur d'étain. Le procédé de fabrication et les remarques faites sur les dépôts sont identiques à celles du chapitre précédent (paragraphe 3.1.2).

4.1.2 Etude microstructurale des poudres $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{SnO}_2$

Le tableau T.4.1 reprend les concentrations et les dénominations de chacune des compositions des poudres réalisées durant cette étude. Le premier objectif est la synthèse de nanoparticules d'étain dans la matrice amorphe de silice.

Appellation	[Sn] % mol	[Si] % mol	[A]	DRX	MET	ATD / ATG	EDAX	Rhéologie
Sn10A	10	90	0.5	X	X	X	X	-
Sn10B	10	90	2.5	X	X	X	-	-
Sn10C	10	90	> 2.5	X	X	-	X	-
Sn20A	20	80	0.5	X	X	-	X	-
Sn20B	20	80	2.5	X	-	-	-	-
Sn30	30	70	0.5	X	-	-	-	X
Sn40	40	60	0.5	X	X	-	-	-
Sn50	50	50	0.5	X	-	-	-	X
Sn90	90	10	0.5	X	-	-	-	-

TABLEAU 4.1 : Récapitulatif des compositions caractérisées dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ durant cette étude et des techniques utilisées.

Afin d'étudier le comportement en température des xérogels pris sous forme de poudre, nous avons mené des analyses ATD / ATG, et ainsi pu mettre en évidence la température de cristallisation [Anth_2011]. Nous nous sommes fixés sur les compositions « Sn10A » et « Sn10B ». On constate alors sur la figure 4.2, un pic exothermique accompagné d'une légère perte de masse autour de 450 °C. Celui-ci est d'ailleurs d'avantage marqué pour un taux d'acide de 2,5. Il s'agit du pic de transition de l'étain [Shup_2008]. On voit de plus un fort pic endothermique autour de 140 °C accompagné d'une forte perte de masse. Il correspond au départ de l'eau résiduelle piégée dans la structure du gel. La large bande exothermique (300-600 °C) associée à la perte de masse témoigne de la pyrolyse des résidus organiques piégés dans la structure du gel.

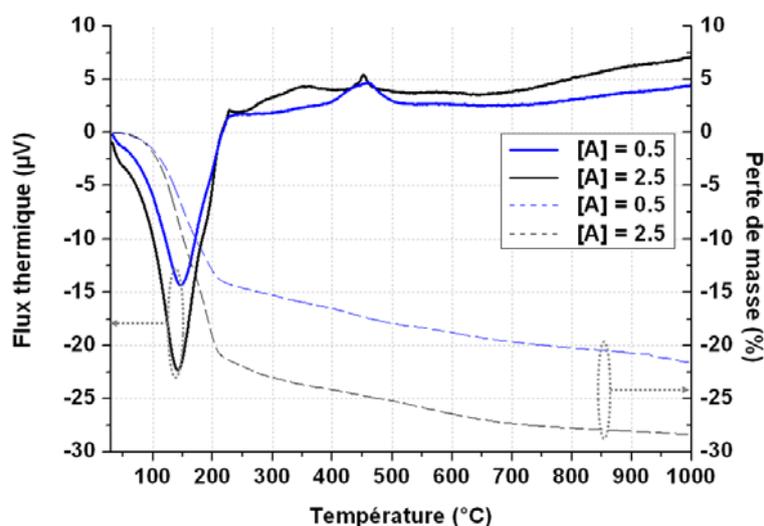


FIGURE 4.2 : Courbe ATD / ATG de deux xérogels $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ (« Sn10A » et « Sn10B »).

La dérive thermique après 700 °C peut être due au frittage de la poudre conduisant à un moins bon transfert thermique avec le creuset. Nous n'avons pu observer l'évolution à plus haute température à cause du caractère volatil de l'étain qui endommagerait les appareils de mesure.

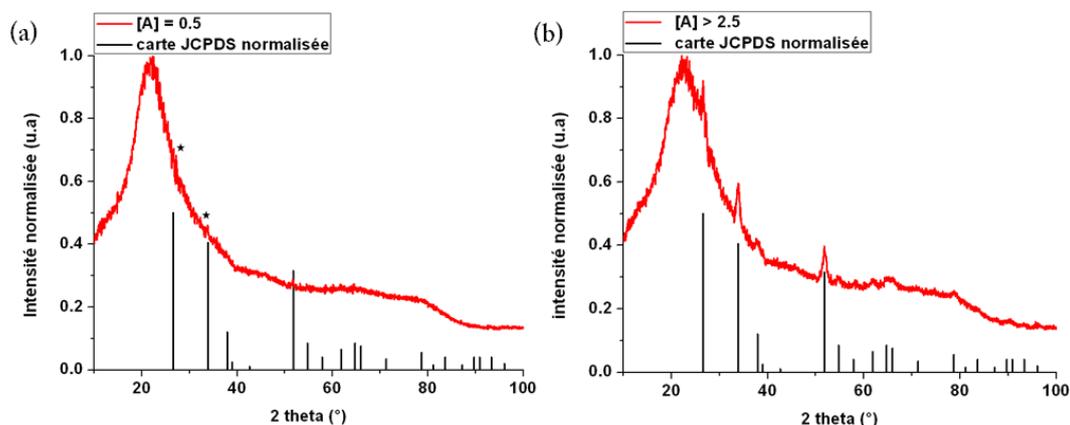


FIGURE 4.3 : Diffractogramme obtenu à partir de la poudre (a) « Sn10a » et (b) « Sn10C ».

Afin de confirmer la structuration de ces poudres, des mesures par DRX, EDX et MET ont été menées. Les poudres « Sn10A », « Sn10B » et « n10C » ont été caractérisées par DRX pour voir l'évolution de la structure en fonction du taux d'acide [A]. La figure 4.3 reprend les diffractogrammes obtenus pour [A]=0,5 et [A]>2,5 (réalisée avec un excès d'acide). Les pics de diffractions témoignent alors de la phase cassitérite de SnO₂. Cependant la discrimination des pics par rapport au bruit de la silice ne permet pas de calculer la taille des cristallites.

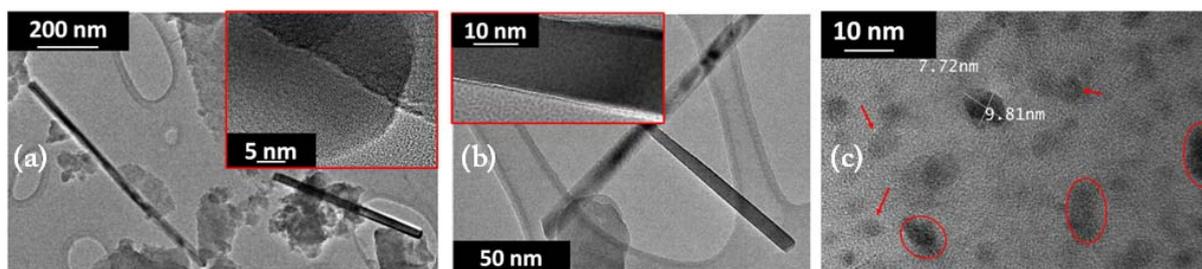


FIGURE 4.4 : Cliché MET des nanobâtonnets dans la matrice amorphe de silice (a) « Sn10A » et (b) « Sn10B », avec en encart les zooms sur le réseau cristallin des nanobâtonnets. (c) Image MET des nanoparticules dans « Sn10C ».

Pour avoir accès à ces dimensions, une étude MET a été réalisée selon la méthode poudre broyée (cf. chapitre II). On remarque alors une évolution de la nanostructure de la forme bâtonnets (quelques centaines de nanomètres de long et quelques dizaines de large) lorsque le taux d'acide est

inférieur ou égale à 2,5 (fig. 4.4.a, fig. 4.4.b), vers la forme de nanoparticules sphériques légèrement déformées (environ 7,7 par 9,8 nm de diamètre) pour un [A] supérieur (« Sn10C » (4.4.c)). Cette différence est à l'heure actuelle inexplicée, mais c'est la première fois à notre connaissance qu'une telle nanostructure d'étain sous forme de bâtonnets est réalisée dans la silice. Afin de s'assurer de la nature chimique des éléments synthétisés, une analyse par EDX a été menée. La figure 4.5 compare les résultats obtenus sur « Sn10A » et « Sn10C ». On constate alors que les nanobâtonnets sont composés uniquement d'étain et d'oxygène, le carbone étant lié au procédé d'élaboration des échantillons. Les pics dépourvus d'annotation sont liés au cuivre de la grille. Cependant, il apparaît que le signal de l'étain est moins marqué dans le cas des nanoparticules. Cela est dû à l'environnement de la cristallite très riche en silice qui apporte du bruit. Une cartographie du milieu étudié est présentée figure 4.5.d. On voit alors que les particules sont faites majoritairement d'étain. Il semble cependant qu'une faible quantité reste dans la matrice amorphe de silice (4.5.a).

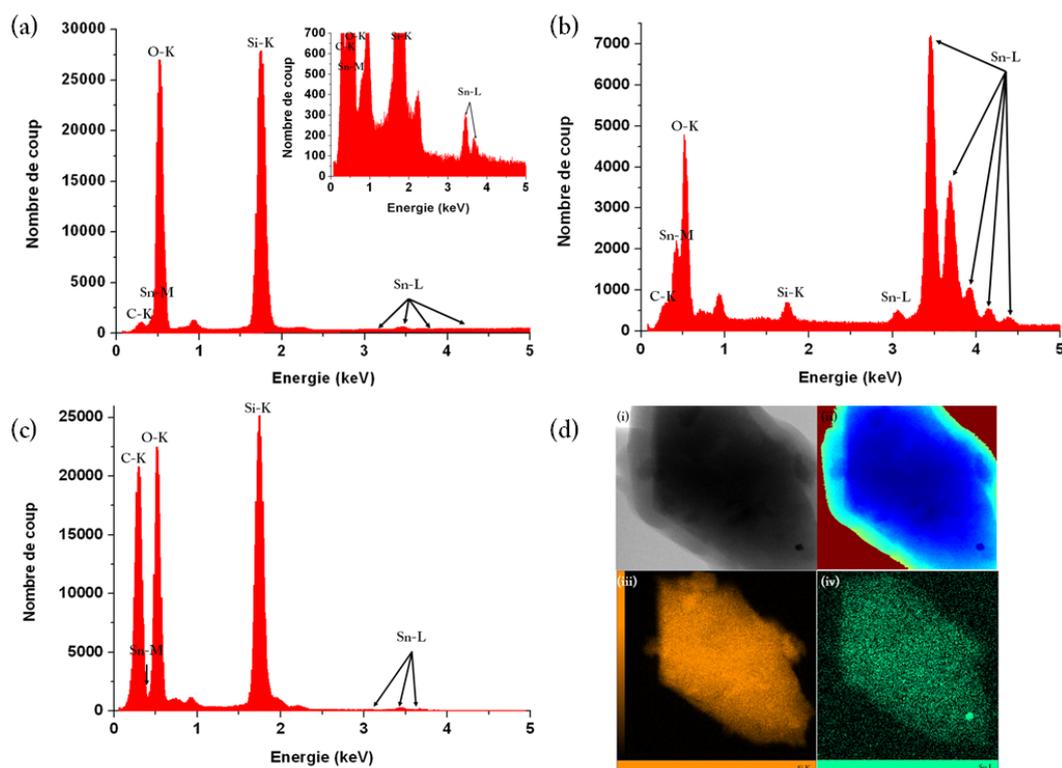


FIGURE 4.5 : (a) Analyse chimique ponctuelle de la zone amorphe sans bâtonnets avec en encart un zoom. (b) Analyse sur un nanobâtonnet dans la poudre « Sn10A ». (c) Analyse sur une particule pour la poudre « Sn10C ». (d) Cartographie de la silice et de l'étain dans le grain.

Bien que les bâtonnets soient de grandes dimensions, ils restent peu nombreux, ce qui explique le faible signal obtenu en DRX (fig. 4.3.a). Cependant, une telle structure si elle était conservée dans le

cœur de la fibre optique pourrait entraîner certains phénomènes souvent jugés délétères : diffusion Mie, biréfringence, irrégularité de l'interface cœur / gaine. Néanmoins, ils sont particulièrement intéressants pour leurs propriétés de luminescence (UV et VIS).

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les proportions des constituants de la couche n'étaient pas maintenues après le fibrage. Comme l'étain possède des propriétés thermiques différentes de la zircone, nous avons choisi d'explorer de nombreuses compositions afin de mettre en avant les propriétés propres à SnO_2 dans SiO_2 . Pour que l'étude soit complète, nous avons augmenté progressivement le pourcentage en étain de 10 à 90% mol afin de voir son influence, notamment la dimension des cristallites.

Pour un taux d'étain de 20% mol, les pics de la cassitérite apparaissent cette fois très clairement sur le diagramme, avec toujours le pic lié à la phase amorphe de la silice (fig. 4.6). Les raies sont ici encore larges, ce qui signifie que les cristallites sont de faibles dimensions et peu nombreuses. Le calcul basé sur la loi de Scherrer donne un diamètre de particule de l'ordre de 8 nm. Afin de s'assurer de la position de l'étain dans cette poudre (« Sn20A ») une analyse chimique et une cartographie de Sn ont été réalisées. Comme dans le cas précédent, une partie de l'étain semble rester dans le réseau amorphe de la silice et l'analyse des particules est complexe à cause du fort bruit apporté par la silice environnante (fig. 4.7.a) ; cependant, la cartographie (fig. 4.7.b) montre très clairement la aussi qu'il s'agit bien de particule d'étain. On constate que les particules ne sont pas parfaitement sphériques, mais légèrement déformées.

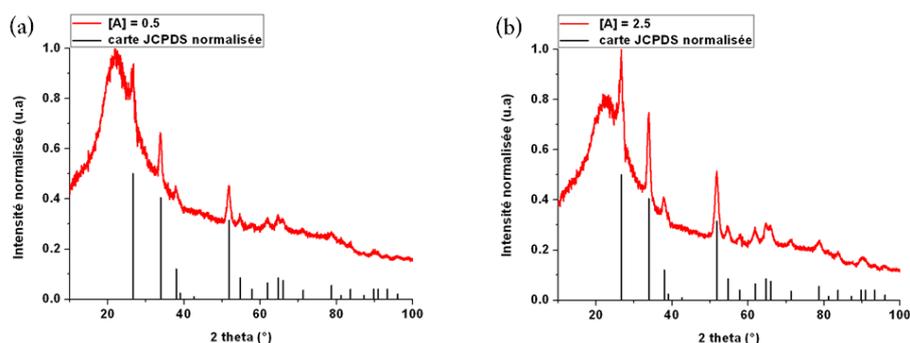


FIGURE 4.6 : Diffractogramme DRX de la poudre issue de (a) « Sn20A » et (b) « Sn20B ».

Les nanoparticules apparaissent et se maintiennent quel que soit le taux d'acide, pour une concentration en étain dans le sol de 20 % mol. Nous avons alors fait le choix de caractériser les poudres synthétisées à partir des sols à $[A] = 0,5$ car ce taux d'acide permet d'obtenir des particules de dimension nanométrique. De plus, pour la réalisation de fibres optiques, la viscosité du sol doit être

contrôlée et stable sur une durée suffisamment longue. Un taux d'acide de 2,5 conduit à une gélification des sols en 1 ou 2 jours, ce qui est trop court par rapport à la durée de fabrication. Aussi par la suite, ce taux d'acide (0,5) sera maintenu.

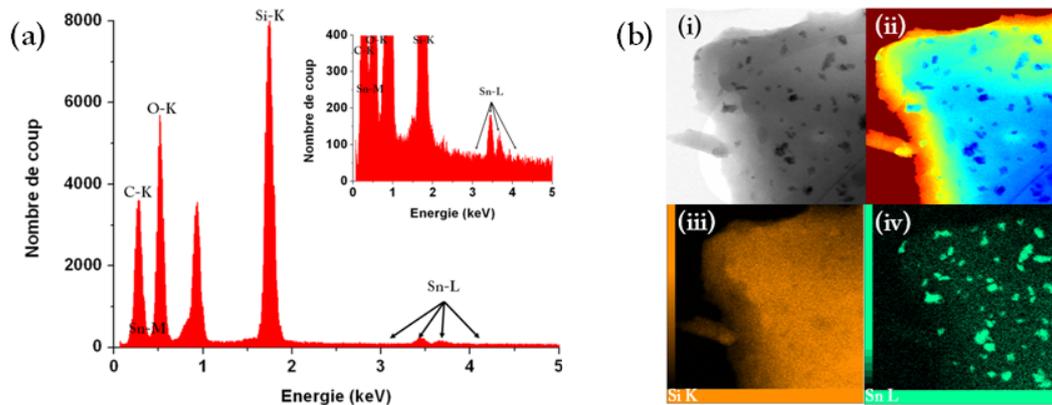


FIGURE 4.7 : (a) Analyse chimique de la poudre « Sn20A » sur une particule. (c) Cartographie du silicium et de l'étain sur une zone d'observation réduite.

La figure 4.8 reprend les diffractogrammes DRX obtenus sur les poudres « Sn40 », « Sn50 », et « Sn90 ». On remarque alors que le pic lié à la silice amorphe devient de plus en plus faible. La dimension des particules déduite par le calcul diminue quand la concentration en étain augmente, ce qui est l'inverse des systèmes $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (T.4.2). Lorsque la concentration en SnO_2 atteint 90%, la modélisation des raies de diffraction donne des dimensions bien supérieures comprises entre 45 et 48 nm. Cependant, l'application de la loi de Debye-Scherrer n'est vraisemblablement plus valable à cause de la trop grande finesse des raies. Il est malgré tout admis qu'un tel affinement traduit l'augmentation de la taille des cristallites. Ce diffractogramme permet d'affirmer que la poudre est cristallisée dans la phase cassitérite.

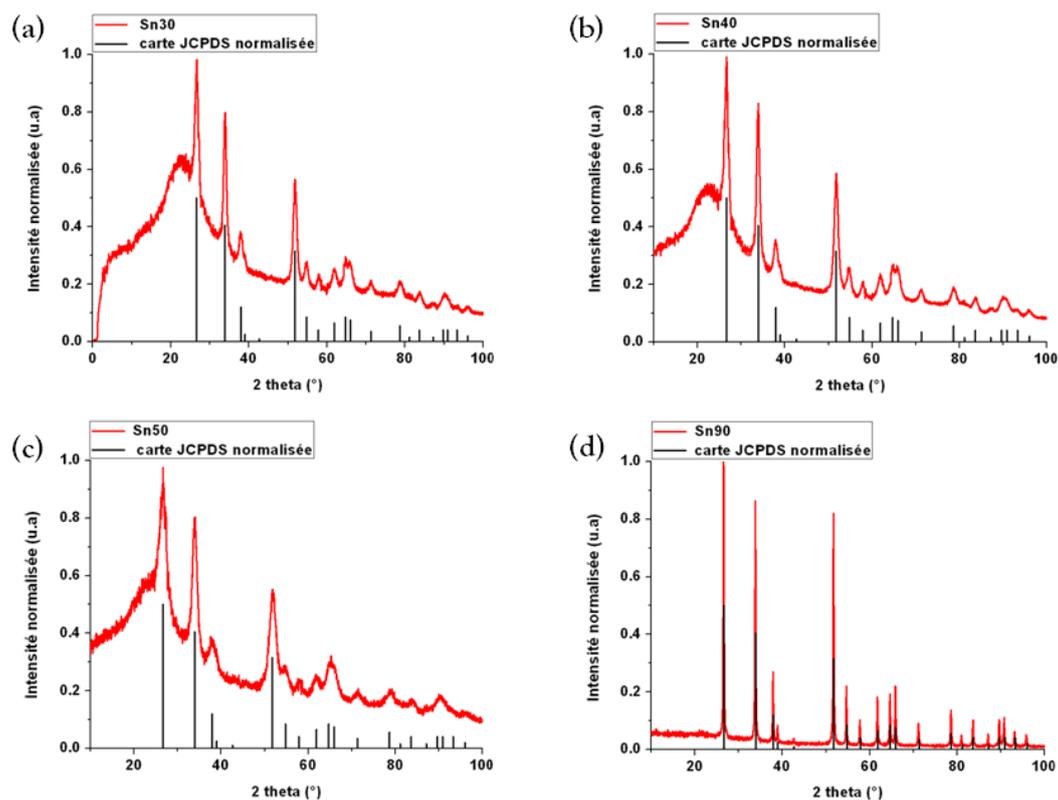


FIGURE 4.8 : Diffractogramme DRX de la poudre issue de (a) « Sn30 », (b) « Sn40 », (c) « Sn50 » et « Sn90 ».

Appellation	Dimension (nm)				
	DRX			MET	
	Raie I	Raie II	Raie III	(x)	(y)
Sn10A	-	-	-	30 - 50	200 - 1000
Sn10B	-	-	-	30 - 50	200 - 1000
Sn10C	-	-	-	7,7	9,8
Sn20A	6,4	9	7	6,4 - 8	10 - 12,3
Sn20B	5,9	7,6	7,1	-	-
Sn30	6,2	7,8	6,3	-	-
Sn40	6,3	7,5	6,3	5,5 - 6	9
Sn50	2,8	4,7	3,9	-	-
Sn90	47,4	46,7	45,3	-	-

TABEAU 4.2 : Récapitulatif des compositions caractérisées dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ durant cette étude.

La composition « Sn40 » a subi des tests supplémentaires car c'est avec cette matrice de base que nous allons pouvoir pour la première fois générer une émission laser dans une fibre dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ dopée ytterbium. Les clichés MET pour trois grossissements (fig. 4.9) sont en adéquation

avec l'analyse par DRX. On remarque que les particules forment des amas de plusieurs dizaines de nanomètres dans des zones de silice amorphe (fig. 4.9.a). Comme pour les nanobâtonnets, cet agencement pourra être à l'origine de pertes optiques dans le cœur de la fibre.

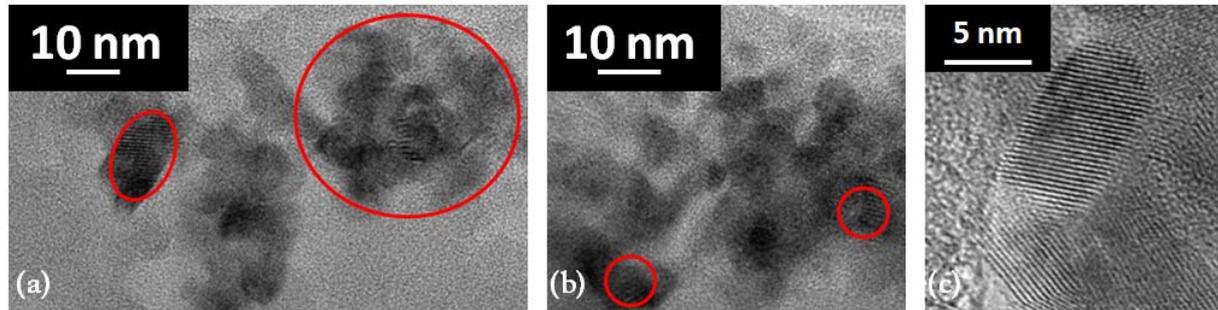


FIGURE 4.9 : Cliché MET a trois grossissements des particules de SnO₂ dans « Sn40 » (a) x 200 000, (b) x 400 000 et (c) x 500 000.

4.1.3 Etude rhéologique des sols de (1-x).SiO₂-x.SnO₂

Nous avons ensuite testé les propriétés rhéologiques de ces sols (T.4.1). L'objectif ici est de s'assurer de leur comportement Newtonien dont va ensuite dépendre la qualité des dépôts dans le procédé de fabrication par inverse dip-coating. Visuellement, nous avons observé la transition sol / gel en fonction du taux A. En accord avec Wu *et al.*, nous avons constaté que ce phénomène est d'autant plus rapide que le taux d'acide est élevé. Cependant ce changement d'état se produit au minimum 3 ± 1 jour après la synthèse des sols. Aussi l'étude que nous avons menée sur les propriétés rhéologiques des sols a permis de confirmer leur stabilité durant tout le processus de dépôt. Elle a été réalisée en collaboration avec Dominique Soulet (l'IUT Génie Biologique de Limoges). Le rhéomètre et son principe sont explicités dans le chapitre II. Le tableau T.4.3 reprend les compositions testées et leur viscosité mesurée. Ces mesures ont été comparées à celles réalisées sur un sol de silice pur réalisé dans les mêmes conditions que les sols silice-oxyde d'étain. Le rapport A est alors fixé à 0,5 pour limiter la détérioration de la cuve et du cylindre mobile et en accord avec la fabrication des fibres optiques. La figure 4.10 reprend successivement les différentes mesures menées sur le sol de silice pure, « Sn30 » et « Sn50 ».

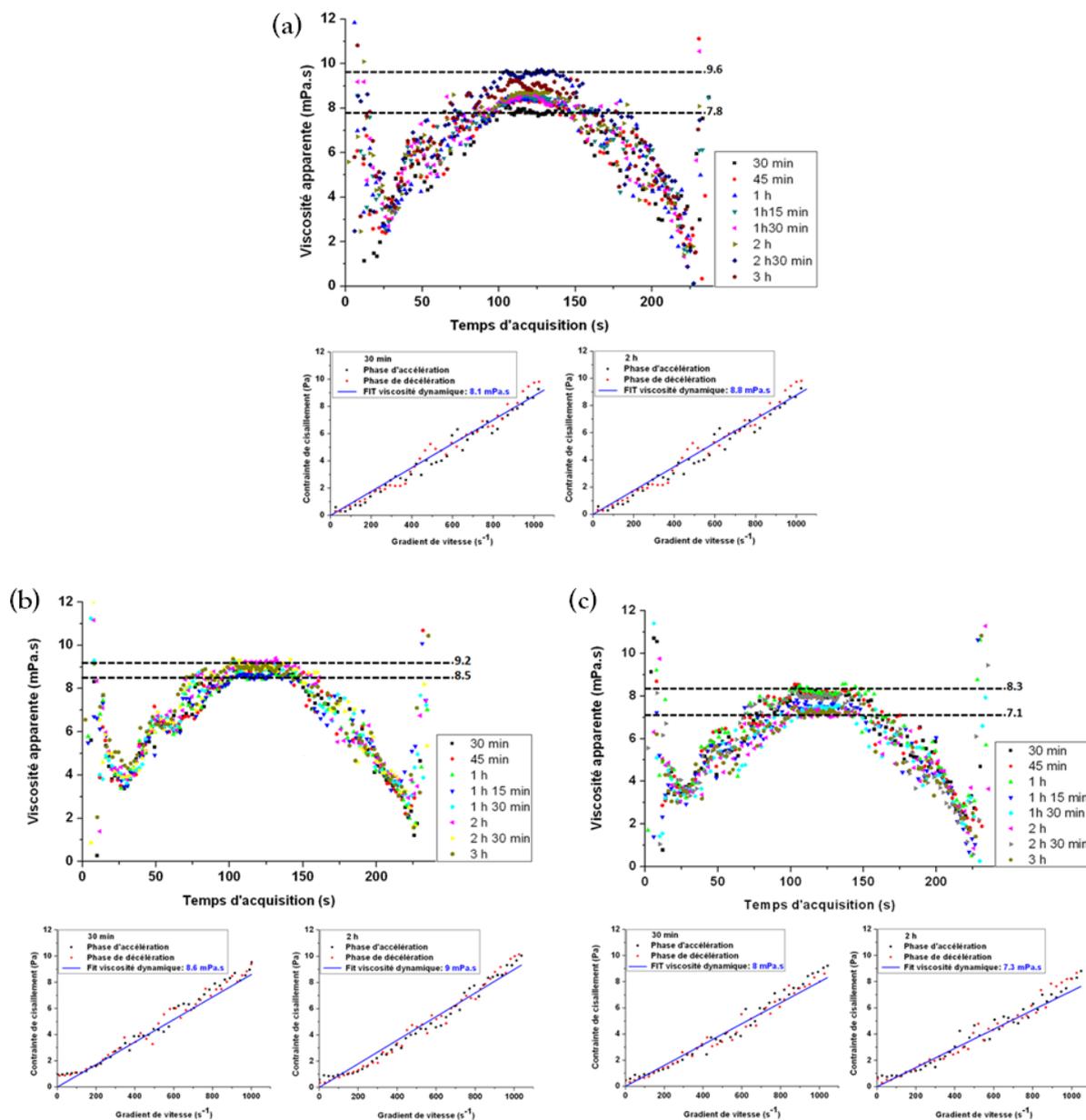


FIGURE 4.10 : Graphe des viscosités apparentes et de la contrainte en fonction du gradient de vitesse appliqué au cylindre mobile, (a) pour le sol de silice pure, (b) « Sn30 » et (c) « Sn50 ». Le rapport en acide A est fixé à 0,5.

Nous remarquons ici, que quelle que soit la concentration en étain, les sols possèdent un régime d'écoulement linéaire et une viscosité stable dans le temps (en moyenne, autour de 8 mPa.s). A cette valeur, nous sommes encore loin de la transition sol / gel [Bras_2009], ce qui assurera la qualité des dépôts. Le degré de polymérisation est faible et le cap rhéo-fluidifiant n'est pas encore atteint. Il semble qu'à ce stade, l'étain n'influence pas le comportement des sols de SiO₂-SnO₂.

Appellation	A	Termaliation (°C)	viscosité à t+30 min (mPa.s)	viscosité à t+2 h (mPa.s)
TEOS	0,5	25	8.1	8.8
Sn30	0,5	25	8.6	9
Sn50	0,5	25	8	7.3

TABLEAU 4.3 : Récapitulatif des viscosités des sols destinés à la fabrication des fibres passives en régime newtonien.

Conclusion préliminaire

Nous venons de démontrer la synthèse de particules d'oxyde d'étain dans une matrice amorphe de silice. Nous conserverons par la suite le rapport $[A] = 0,5$ car il permet d'obtenir des particules sphériques de dimension nanométrique et assure aux sols un régime d'écoulement newtonien pendant toute la durée de la fabrication. Leur faible viscosité assurera l'homogénéité et la qualité des dépôts.

4.2 Caractérisations des fibres SiO₂-SnO₂ passives

Les fibres ont été réalisées dans cette étude avec une concentration initiale en SnO₂ de 20 à 90 % mol en accord avec l'étude microstructurale (T.4.4).

Appellation	[Sn] % mol	[Si] % mol	[A]	[Yb] ppm mol	Procédé
Sn20	20	80	0,5	-	couche
Sn30A	30	70	0,5	-	couche
Sn30B	30	70	0,5	-	poudre
Sn40A	40	60	0,5	-	couche
Sn40B	40	60	0,5	-	poudre
Sn40BYb	40	60	0,5	16 000	poudre
Sn50	50	50	0,5	-	couche
Sn90	90	10	0,5	--	couche

TABLEAU 4.4 : Récapitulatif des fibres fabriquées (inverse dip-coating et powder in tube) et caractérisées dans cette étude dans le système SiO₂-SnO₂ pur et dopée TR (ytterbium).

4.2.1 Fibres de composition (1-x).SiO₂-x.SnO₂ réalisées par la méthode « inverse dip-coating »

Le procédé de fabrication est le même que pour la réalisation de fibres dans le système SiO₂-ZrO₂. On constate que chacune des fibres obtenues présente un indice de réfraction inférieur à celui attendu (1,696 et 1,933 pour 50 et 90 % molaire) (fig. 4.11.b). La figure 4.11.a reprend les profils d'indices en fonction de la concentration. On voit alors que la différence d'indice, bien qu'elle

augmente légèrement lorsque la concentration passe de 20 à 90 % mol, reste comprise entre 1.10^{-3} et $1,5.10^{-3}$. L'extrapolation de la concentration en étain au maximum du profil d'indice de « Sn90 » a été calculé par le modèle GLAD et est d'environ 3 500 ppm mol (4.11.c). A cette concentration, l'étain n'est plus sous forme de nanoparticules mais est inséré dans le réseau de silice [Chio_2001, Chio_1999]. Expérimentalement, nous avons constaté un dépôt blanchâtre dans le tube de silice, au dessus du four. Nous avons dans le chapitre précédent présenté le fort gradient thermique qui existe de part et d'autre de la zone de chauffe. Il est probable que l'étain qui s'évapore se recondense par contact avec l'oxygène de l'air lorsque la température diminue. Des analyses doivent être menées pour en déterminer précisément la composition.

Un très faible contraste d'indice entre le cœur et la gaine va induire de très fortes pertes par courbure. Il est donc difficile de mesurer avec précision la bande de transmission et les pertes optiques de ces fibres, la moindre déformation entraînant des oscillations sur le spectre.

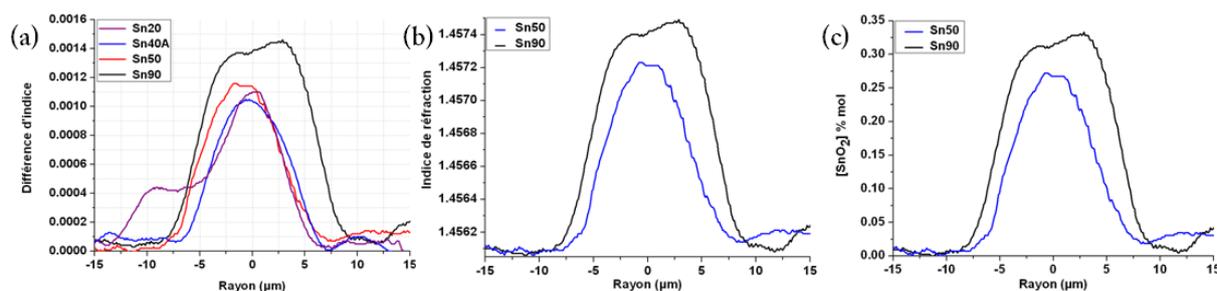


FIGURE 4.11 : (a)Récapitulatifs des profils d'indice des fibres optiques réalisées par la méthode inverse dip-coating, « Sn20 », « Sn40A », « Sn50 » et « Sn90 », (b) répartition de l'indice de réfraction. (c) Concentration d'étain dans le cœur des fibres « Sn50 » et « Sn90 » calculée.

On remarque que la largeur de la bande spectrale de transmission augmente lorsque la concentration initiale en étain passe de 20 à 90 % mol (fig. 4.12) en accord avec l'augmentation du rayon du cœur. Comme pour le système précédent, les longueurs de fibres viables sont décimétriques. Les pertes, quelle que soit la composition, sont de l'ordre de 0,5 dB/m dans le VIS. La bande de transmission est malgré tout étroite et nous n'avons pas accès aux données IR ; nous n'avons pas pu également quantifier les pertes induites par le pic -OH autour de 1380 nm. On remarque l'absorption de ces harmoniques vers 1250 et 950 nm. Aucun pic d'absorption lié à l'étain n'est visible car son gap est en dessous de nos moyens de mesure (gamme UV).

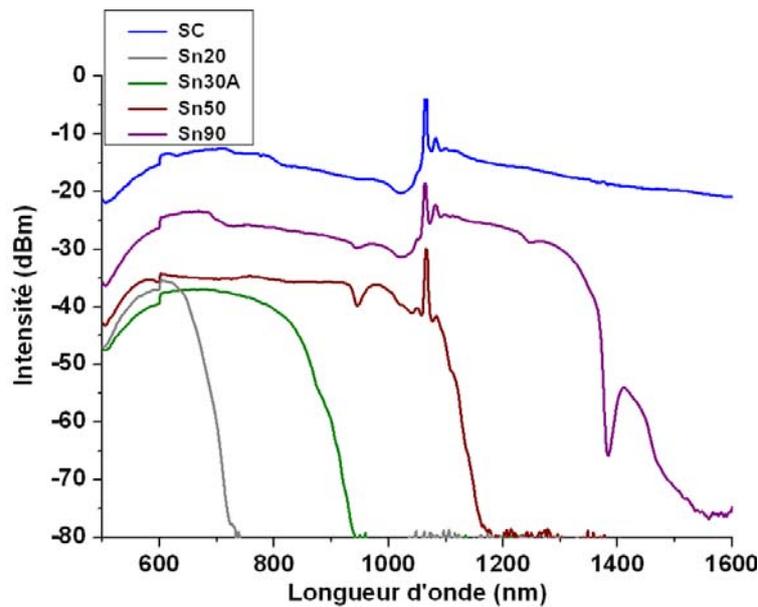


FIGURE 4.12 : Récapitulatifs des spectres de transmissions obtenus sur les fibres « Sn20 », « Sn30A », « Sn50 » et « Sn90 » réalisées par la méthode inverse dip-coating.

Explication de la perte d'étain entre la préforme et le cœur de la fibre optique

L'oxyde d'étain possède une température de fusion autour de $1630\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui est inférieur à la température de fibrage des préformes classiques de silice. Afin de comprendre le processus de perte d'étain pendant cette étape, nous avons réalisé des dépôts de $(1-x)\cdot\text{SiO}_2\text{-}x\cdot\text{SnO}_2$ ($x = 40\%$ mol) sur un substrat plan de silice dans les mêmes conditions que pour la préforme (nombre de couches, et rampe de température identiques).

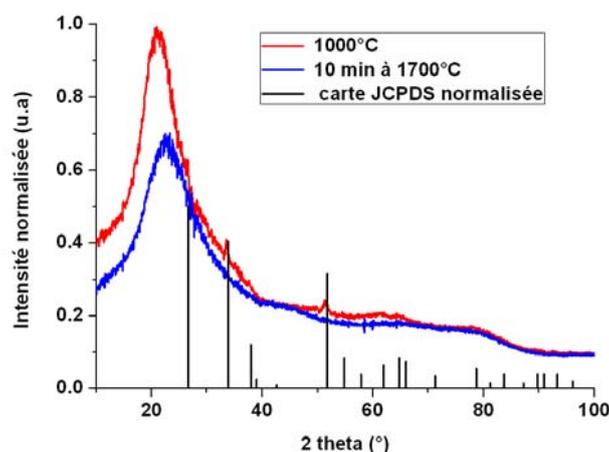


FIGURE 4.13 : Diffractogramme DRX de la couche issue de « Sn40 » à un traitement thermique de (a) $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (b) 10 minutes à $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'analyse DRX avant et après traitement thermique dans le four de la tour de fibrage (1000 °C puis 1700 °C (cf. [chapitre II](#) sur la modélisation du four)) montre une différence d'amplitude des pics de diffraction avec l'échantillon de poudre de « Sn40 ». Cela vient du fait que le substrat en silice vitreuse apporte beaucoup de bruit et que son état de surface avant les dépôts n'était pas de qualité optimale. Un facteur de réduction est appliqué à la courbe de diffractogramme après le traitement thermique à haute température pour une question de lisibilité (fig. [4.13](#)). Malgré tout, on observe clairement les pics caractéristiques de la cassitérite. Ces pics ont totalement disparu après un passage de 10 min dans le four de la tour de fibrage, ce qui montre l'évaporation de SnO₂. Une analyse chimique quantitative de la surface du substrat devrait montrer des résidus d'étain dans la matrice amorphe de silice.

Conclusion préliminaire

Comme pour le système SiO₂-ZrO₂, nous avons démontré une diminution du taux d'étain dans le cœur de la fibre. Celui-ci s'évapore et quitte les couches internes de la préforme. Néanmoins, une faible quantité est conservée dans la matrice amorphe, que l'on peut considérer comme un dopage classique indiciel et qui permet l'obtention d'un contraste d'indice suffisant pour obtenir un guidage RTI. Ce constat est en accord avec les études chimiques menées sur les poudres précédemment dans les zones dépourvues de cristallites. Cette méthode ne sera donc pas retenue pour le dopage par ions TR car la gamme spectrale accessible est trop faible.

4.2.2 Fibres de composition (1-x).SiO₂-x.SnO₂ réalisées par la méthode « powder in tube »

Afin de palier ce problème, nous nous sommes orientés vers un nouveau procédé de fabrication : la méthode « powder in tube » présentée au chapitre I. La surface d'échange au sein du tube est ainsi plus faible, et là où l'étain pouvait facilement quitter la zone de rétreint, il est désormais piégé dans les pores formés par les grains de poudre. Ce procédé reste cependant difficile à mettre en place. En effet, les contraintes induites par l'évaporation de l'étain sont nombreuses comme la formation de bulle par exemple. On constate là encore que l'indice de réfraction du cœur de la fibre est inférieur à celui attendu mais le phénomène d'évaporation est toujours présent. Une proportion plus importante d'étain peut être conservée dans le cœur de la fibre. Ainsi les contrastes d'indice sont supérieurs à ceux obtenus sur les fibres réalisées par la méthode inverse dip-coating. Comme le montre la figure [4.14.a](#), le profil d'indice de « Sn30B » évolue durant le fibrage. A T1, la préforme reste plus de temps dans la zone centrale du four (2000 °C, temps de formation de la goutte) alors qu'à T2

($T_2 > T_1$), une partie de l'étain qui s'est évaporé peu avant sature les pores en vapeur d'étain, ce qui diminue le mécanisme d'évaporation.

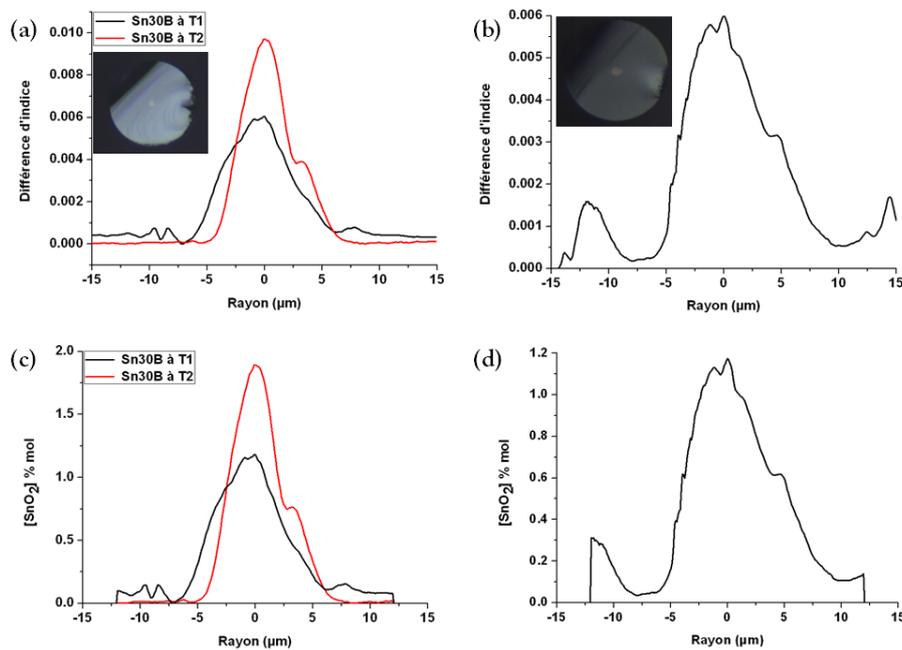


FIGURE 4.14 : Profils d'indice mesurés (a) sur « Sn30B » à deux instants consécutifs du fibrage et (b) sur « Sn40B ». Concentration en SnO_2 calculée pour (c) « Sn30B » et (d) « Sn40B ».

A cette concentration, l'oxyde d'étain se trouve sous forme de cristallites [Chio_2001]; une étude MET sera nécessaire afin de déterminer sous quelle forme (nanobatonnets ou nanoparticules). Les paramètres opto-géométriques de ces fibres permettent alors de guider l'onde lumineuse sur une plus large bande spectrale. La figure 4.15 reprend les spectres de transmission mesurés à l'aide d'une source SC pour la fibre « Sn30B. » Les simulations montrent que les modes d'ordre hauts sont déformés à cause de l'allure du profil d'indice. Le pic -OH est de l'ordre de 10 dB/m et on voit très clairement ses harmoniques à 950 et 1250 nm.

Les différentes observations effectuées sur la fibre « Sn40B » sont identiques à celles sur « Sn30B ». Cependant, le pic -OH est de plus faible amplitude. Cette différence peut être expliquée par le meilleur traitement thermique appliqué avant le fibrage. Les pertes restent encore fortes, de l'ordre de 5 dB/m dans le domaine VIS (fig. 4.16.b). Les images en réflexion au microscope optique montrent un cœur circulaire mais légèrement déformé en accord avec le profil d'indice (fig. 4.14) pour les deux fibres « Sn30B » et « Sn40B ».

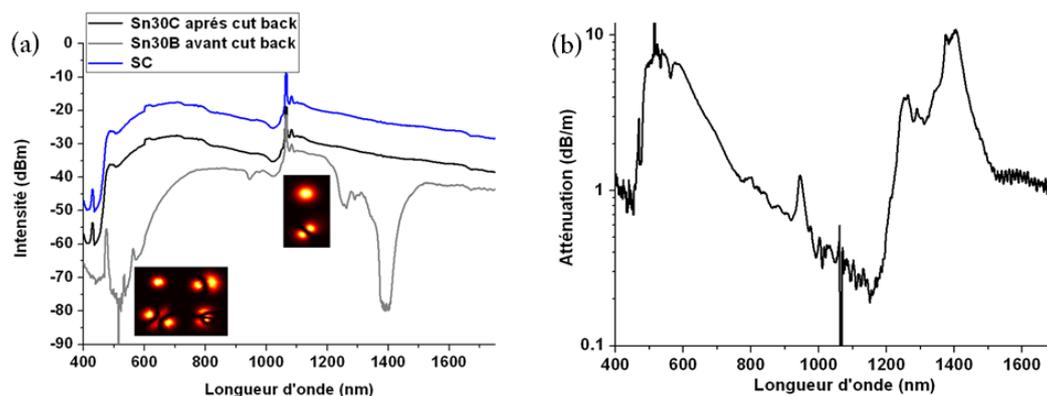


FIGURE 4.15 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de fibre « Sn30B » avec les images des modes simulés à 500 nm (LP01, LP11, LP21, LP02) et 1000 nm (LP01, LP11). (b) Atténuation linéique de la fibre « Sn30B ».

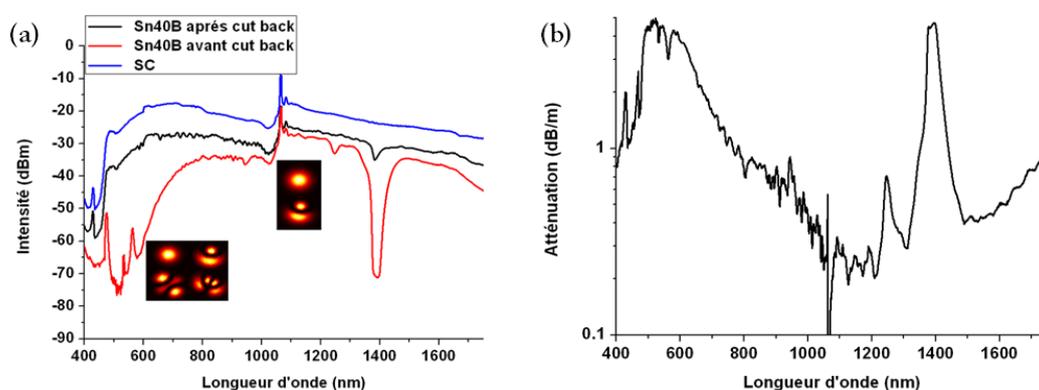


FIGURE 4.16 : (a) Spectre de transmission d'un échantillon de fibre « Sn40B » avec les images des modes simulés à 500 nm (LP01, LP11, LP21, LP02) et 1000 nm (LP01, LP11). (b) Atténuation linéique de la fibre « Sn40B ».

Contrairement aux fibres réalisées par la méthode inverse dip-coating, le traitement thermique appliqué ici ne permet pas d'enlever tous les résidus -OH . Le procédé devra donc être encore optimisé. Le dopage en ions Er^{3+} n'est ici pas pertinent que ce soit pour l'émission dans le VIS par UPC et même dans la gamme télécom, car les trop fortes pertes bloqueraient assurément la génération de l'effet laser et la puissance nécessaire pour dépasser le seuil serait peu justifiée. La gamme d'utilisation de l'ytterbium est accessible et ainsi nous avons choisi d'utiliser ce dopant pour la démonstration de principe de la génération de l'effet laser dans une matrice $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$.

4.3 Caractérisation des fibres actives dopées Yb^{3+}

4.3.1 Analyse spectroscopique

La fibre a alors été caractérisée avec les mêmes outils que pour les fibres précédentes. On remarque que la répartition de l'indice n'est pas uniforme dans le cœur de la fibre optique (fig. 4.17). L'évaporation rentre toujours en jeu et comme pour la fibre « Sn30B », nous observons une modification du profil d'indice et donc de la concentration en fonction de la position dans la fibre. On obtient des pourcentages d'étain compris entre 1,5 et 5,8 % mol dans le cœur de la fibre optique.

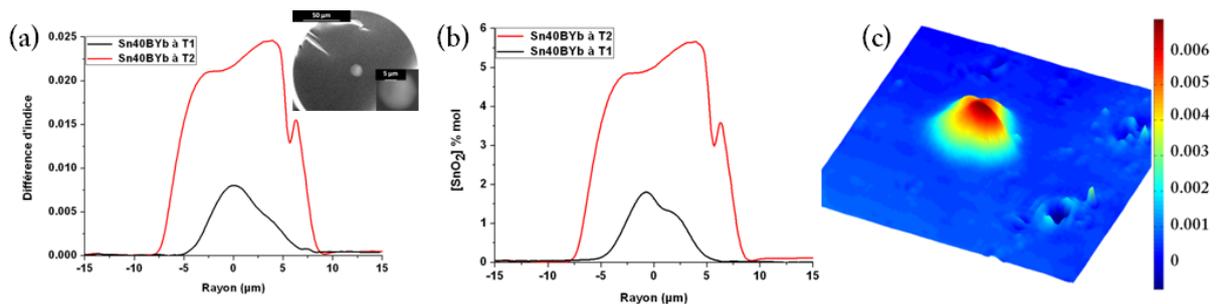


FIGURE 4.17 : Profils d'indice mesurés (a) sur « Sn40BYb » à deux instants du fibrage avec en encart l'image MEB de la fibre à T2. (b) Concentration en SnO_2 calculée. (c) Cartographie 2D de la différence d'indice de réfraction dans le cœur de la fibre à T1.

A cette concentration l'étain doit se trouver sous la forme de cristallites. L'analyse chimique du cœur montre la conservation d'une grande quantité d'étain et de l'ytterbium (fig. 4.18). L'analyse ponctuelle montre alors des zones plus ou moins riches en ytterbium avec des concentrations allant de 1500 à 20 000 ppm mol. Cette analyse doit cependant être modérée car les pics liés à l'ytterbium restent faiblement discriminés. La bonne définition des pics liés à l'étain permet de remonter à une concentration de 2,7 % mol, ce qui reste en accord avec les calculs précédents. La cartographie (fig. 4.18) démontre que seul le cœur possède de l'étain.

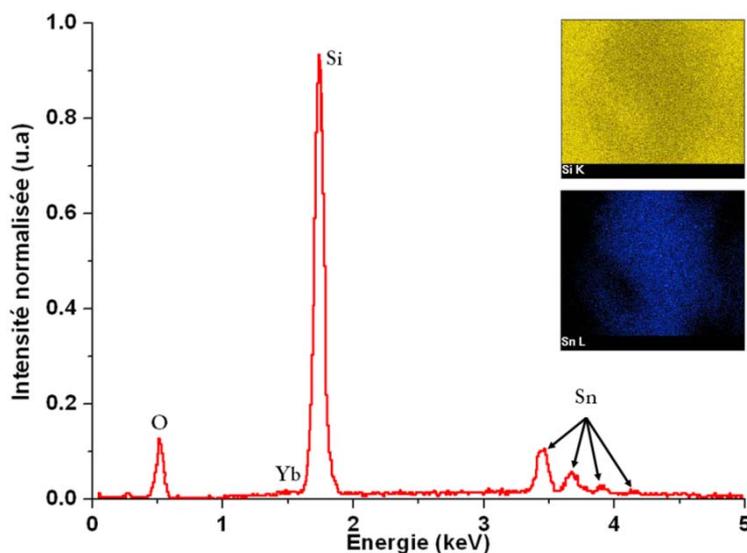


FIGURE 4.18 : Analyse chimique du cœur d'un échantillon de fibre « Sn40BYb » avec en encart, la cartographie de la silice et de l'étain dans le cœur.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'étain sur les propriétés optiques de l'ytterbium, nous avons effectué différentes mesures sur les poudres obtenues par séchage du sol « Sn40BYb » et nous avons comparé les résultats à ceux obtenus sur une poudre dopée « SiYb » réalisée dans les mêmes conditions. Cette dernière est à base de silice pure, avec les mêmes taux [A] et concentration en ytterbium que « Sn40BYb ».

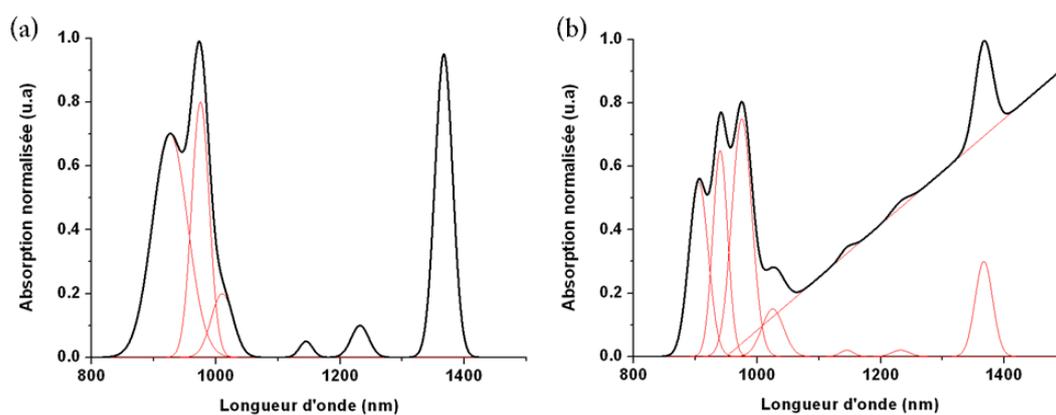


FIGURE 4.19 : Absorption normalisées obtenue sur les poudres (a) « SiYb » et (b) « Sn40BYb ».

L'absorption a tout d'abord été étudiée avec un spectromètre Varian Cary 5000 175-3300 nm. On reconnaît alors les bandes d'absorption de l'ytterbium dans une matrice silice classique. Les pics autour de 1380 nm et 1250 nm témoignent de la présence des radicaux $-OH$. Par ailleurs, on constate certaines différences avec l'absorption mesurée sur la poudre de « Sn40BYb » (fig. 4.19.b). La dérive

après 1100 nm reste par ailleurs inexpliquée. L'amplitude des pics –OH est identique. Cependant la bande d'absorption de l'ytterbium semble davantage structurée, ce qui traduit la présence d'un environnement cristallin autour de l'ion TR. Sur la poudre à base de silice pure, les raies sont situées à 926, 975, 1010, 1145, 1232 et 1367 nm (fig. 4.19.a). Les trois premières peuvent être attribuées à l'ytterbium alors que les deux dernières témoignent de la présence de groupements –OH. Le pic à 1145 nm est à l'heure actuelle inexpliqué. Il peut être dû à une absorption liée aux vibrations du réseau de l'étain. Dans le cas de la poudre « Sn40BYb », on retrouve l'absorption liées aux pics –OH à 1232 et 1367 nm (et le pic à 1145 nm) et quatre autres signatures spectrales : 905, 940, 975 et 1025 nm (fig. 4.19.b). Il est difficile de conclure sur la nature de ces raies, notamment celle à 940 nm qui se rapproche de la troisième harmonique du groupement –OH, les trois autres semblent venir de l'ytterbium en milieu cristallin. Des études complémentaires sont en cours afin de comprendre les phénomènes mis en jeu ici car la bibliographie reste insuffisante sur ce système.

L'évaluation de la concentration finale en ytterbium par la mesure de l'absorption n'a pu être quantifiée avec précision. En effet, nous ne disposons pas d'information sur la section efficace de l'ytterbium dans le milieu SiO₂-SnO₂. De plus, l'allure du profil l'indice, du cœur et donc du facteur de recouvrement varie le long de la fibre et l'interaction rayonnement matière est difficile à évaluer. Enfin, un tel taux de dopage nécessite la manipulation d'échantillon de fibre centimétrique ce qui n'est pas suffisant pour extraire la totalité des rayons dans la gaine. L'absorption théorique est d'environ 4 100 dB/m à 976 nm et 1 100 dB/m à 915 nm alors qu'expérimentalement nous obtenons respectivement 1 200 et 500 dB/m. Cette observation est en accord avec l'analyse EDX précédente qui montre des zones plus ou moins riches en ytterbium.

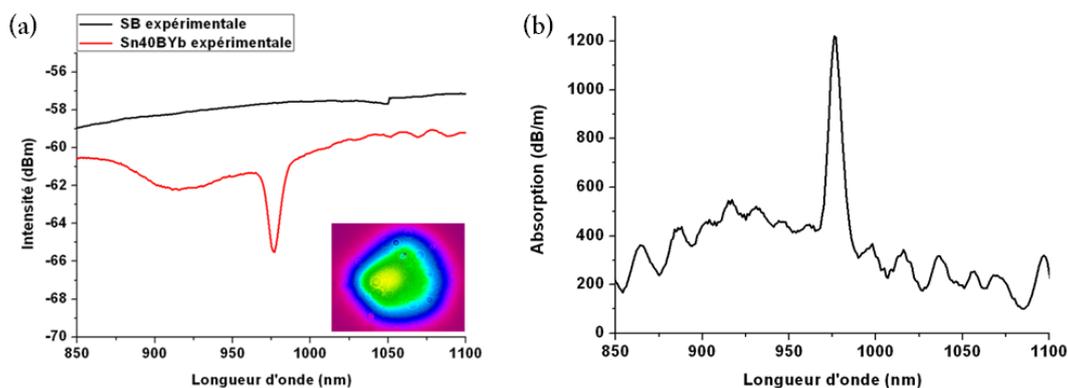


FIGURE 4.20 : (a) Spectre de transmission obtenu sur un échantillon de « Sn40BYb ». (b) Absorption liée à l'ytterbium mesurée par CB.

Afin d'avoir une étude complète, nous avons caractérisé les poudres « SiYb » et « Sn40BYb » en luminescence.

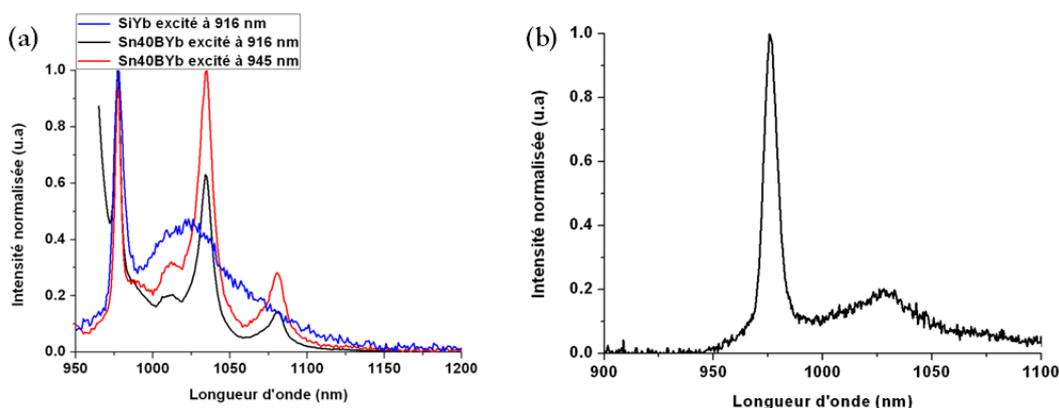


FIGURE 4.21 : (a) Spectres de fluorescences obtenus sur les poudres « SiYb » et « Sn40BYb » pour deux longueurs d'onde d'excitation. (b) Fluorescence obtenue à partir d'un échantillon de fibre « Sn40BYb » pompée à 916 nm.

La fluorescence mesurée sur la fibre « Sn40BYb » ne semble pas présenter de structuration contrairement à celle obtenue sur la poudre qui montre quatre pics à 977, 1011, 1034 et 1081 nm. De plus, l'excitation à 945 nm sur la poudre « SiYb » ne montre aucune luminescence, alors que dans le cas de la poudre avec de l'étain, nous obtenons un signal dont l'allure est comparable à celle obtenue par excitation à 916 nm. Cela démontre que le pic d'absorption constaté à cette longueur d'onde est véritablement lié à l'ytterbium dans la matrice $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. Des mesures préliminaires ont donné une durée de vie de l'ordre de 10 μs , ce qui est très inférieur à l'état de l'art pour ce type de TR dans une matrice de silice. La présence de groupement -OH , la forte concentration en ytterbium, et la présence des nanoparticules d'oxyde d'étain sont responsables d'un temps de vie aussi court.

4.3.2 Caractérisation en régime laser

A ce taux de dopage en ions TR, la manipulation en pompage cœur devient complexe, d'autant que la puissance délivrée par la source TS reste faible. La longueur de la cavité doit être courte, la rétroaction nécessite l'emploi de deux lentilles en sortie de la fibre et d'un MFC. Nous avons pu obtenir un effet laser jusqu'à 1090 nm (fig. 4.22) ; mais, du fait de la faible puissance de pompe disponible, nous n'avons pas pu mesurer de rampe d'efficacité. Seule une longueur de fibre suffisamment courte (environ 20 cm) nous permet d'abaisser le seuil (fig. 4.23) et d'obtenir un rendement de 8 % (fig. 4.23) autour de 1054 nm.

Cette efficacité dégradée est due à plusieurs phénomènes :

- La présence d'un fort pic -OH qui va générer des effets non radiatifs et qui consomment du gain,
- Le très fort taux de dopage qui génère probablement des pertes par la génération de paires Yb-Yb,
- La longueur d'onde de pompe non adaptée (850 nm afin de réduire l'absorption et de pouvoir augmenter la longueur de la cavité pour la mesure),
- La longueur de la fibre qui n'est pas optimale,
- La variation du diamètre du cœur le long de la fibre qui va influencer l'inversion de population.

La somme de ces paramètres rend difficile l'obtention d'effet laser efficace. Il apparaît malgré tout envisageable d'obtenir un effet laser jusqu'à de 1100 nm

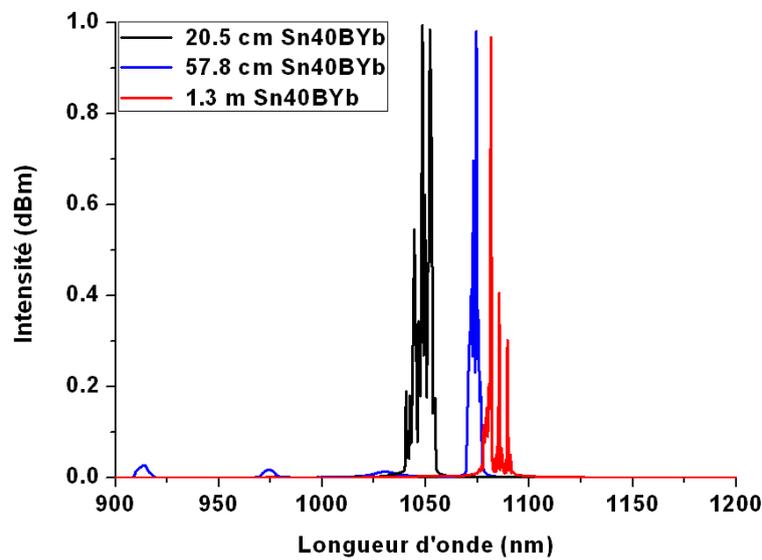


FIGURE 4.22 : Spectre laser enregistré pour trois longueurs de fibres différentes.

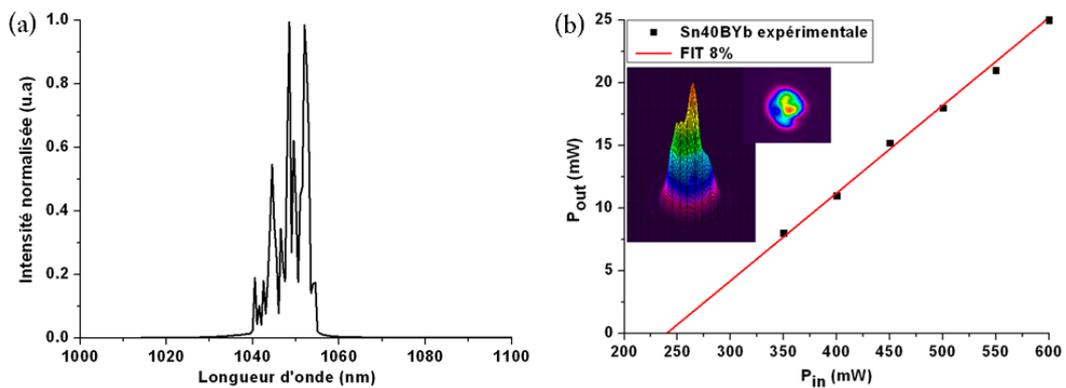


FIGURE 4.23 : Spectre laser enregistré pour 20,5 cm de fibre « Sn40BYb ».

Conclusion préliminaire sur la fibre dopée ytterbium

Nous avons démontré pour la première fois la réalisation de fibres lasers hybrides dans le système silice-oxyde d'étain dopé ytterbium. Le procédé demande malgré tout à être optimisé afin de maîtriser parfaitement les concentrations en oxyde d'étain et en ytterbium ainsi que la géométrie du cœur.

4.4 Caractérisation des poudres et fibres dans le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ sous excitation UV :

résultats préliminaires

4.4.1 Caractérisation de la poudre « Sn10C » sous excitation sélective dans la gamme UV

L'étude en photoluminescence a été menée sur la poudre « Sn10C ». La méthode de caractérisation consiste, par dichotomie, à trouver les bandes d'émissions et d'absorptions du composé. Cette composition a été retenue pour se rapprocher de la concentration présente dans le cœur de la fibre. L'appareil utilisé est un spectromètre commercial Varian 200-900 nm.

Le spectre d'excitation (fig. 4.25.a) a été réalisé pour une émission à 410 nm pour différentes tensions d'alimentations. On voit alors deux principales gammes spectrales d'absorption : autour de 260 nm (4.8 eV) et de 300 nm (4.14 eV). La première est en dessous du gap classique de SnO_2 (3,6 eV soit 345 nm) et peut être attribué aux défauts de la silice (fig. 4.24).

Il s'agit de :

- « Non Bridging Oxygen Hole » (NBOHC) consiste en un trou piégé par un atome d'oxygène ne possédant qu'une seule liaison avec un atome de silicium. Son absorption principale est comprise entre 590 et 630 nm, mais possède aussi une bande d'absorption dans l'UV (260 et 275 nm) [Tort_2009]. Ce défaut se forme lors du fibrage par la rupture de liaisons Si-O-Si ou sous irradiation.
- Les radicaux peroxy (PR) peuvent être considérés comme un atome de silicium associé à une molécule d'oxygène. Un spin apparié est délocalisé sur les deux atomes d'oxygène. L'électron passe 75% de son temps sur l'atome d'oxygène le plus éloigné de l'atome de silicium. Il semble présenter une bande d'absorption autour de 260 nm. Ils peuvent être formés durant le fibrage [Hoso_1990].
- « Si Lone Pair Center » (SLPC ou Si-ODC(II)), sont constitués d'un atome de silicium lié seulement à deux atomes d'oxygène. Il présente une bande d'absorption vers 248 nm et deux bandes de luminescence vers 290 et 460 nm.

A cette longueur d'onde, plusieurs types de défaut sont donc envisageables. La seconde bande d'absorption autour de 300 nm n'est pas référencée dans la silice, ce qui laisse penser qu'elle est due à la

présence des cristallites de SnO_2 . Il peut s'agir du band-gap des nanofils d'oxyde d'étain, le décalage vers le bleu s'expliquant par la dimension nanométrique des particules synthétisées.

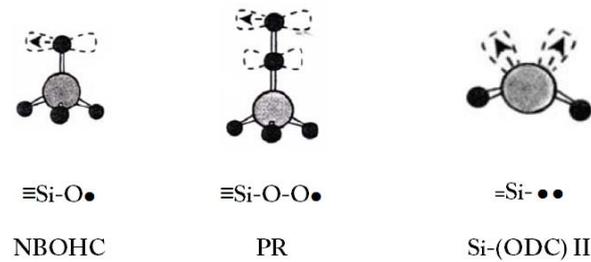


FIGURE 4.24 : Illustration des principaux défauts de la silice actifs dans la gamme UV / VIS.

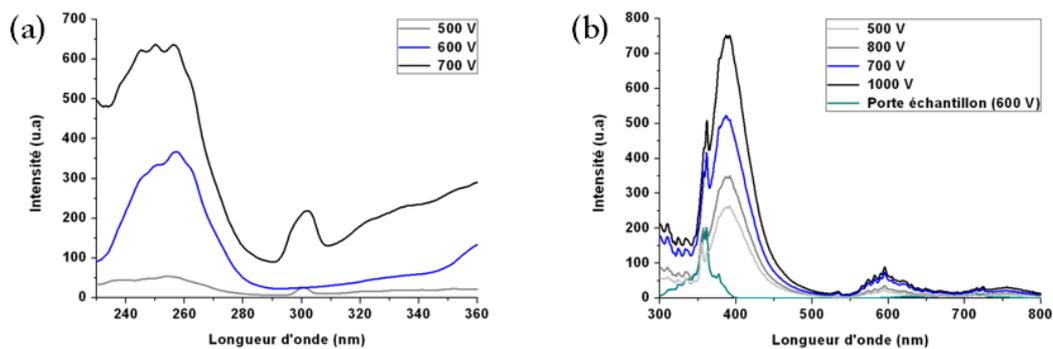


FIGURE 4.25 : (a) Spectre d'excitation pour une émission à 410 nm pour la poudre « Sn10C ». (b) Spectre expérimental de PL de la poudre « Sn10C » excité à 260 nm.

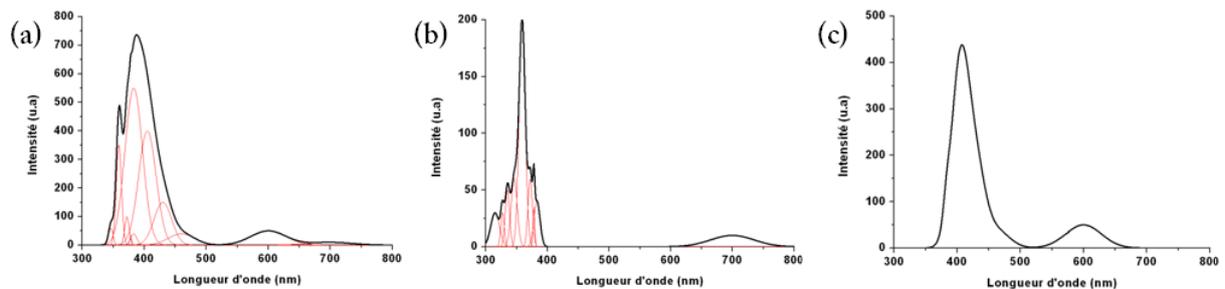


FIGURE 4.26 : Déconvolution des spectres expérimentaux de PL (a) de la poudre « Sn10C » et (b) du porte échantillon. (c) Spectre de PL de la poudre « Sn10C » sans l'influence du porte échantillon.

L'excitation est alors fixée à 260 nm. La figure 4.25.b présente les spectres de PL pour différentes puissances d'alimentation. Ces spectres sont structurés, et on peut extraire les bandes de luminescence par la modélisation d'une somme de fonctions gaussiennes (fig. 4.26), lorsque la contribution du porte-échantillon a été supprimée (fig. 4.26.c).

On distingue alors deux bandes d'émission autour de 407 nm et 600 nm. Il est difficile de donner l'origine exacte de ces bandes de luminescence car peu d'étude sont disponibles sur le système binaire $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. Les travaux portant sur SnO_2 montrent que l'émission autour de 400 nm est liée aux lacunes d'oxygène dans la particule d'oxyde d'étain [Gu_2004]. Pour Yan *et al.* [Yan_2010], la luminescence autour de 600 nm serait due aux Sn^{2+} en position interstitielle rencontrés essentiellement dans les microstructures exotiques de l'étain (nanotours, nanofils) (cf. chapitre I). Il est malgré tout difficile de conclure à cause de la présence de la silice qui apporte ses propres défauts. Une étude sur la PL et sur la durée de vie de la luminescence UV est en cours sur les autres poudres pour avoir un aperçu global de l'influence de l'étain sur les phénomènes de PL UV.

4.4.2 Caractérisation des fibres « Sn90 » et « Sn40B » sous pompage UV

Une étude en absorption a d'abord été réalisée afin de situer la zone d'absorption pour « Sn40B ». L'utilisation d'un spectromètre Variant UV / IR montre la large bande d'absorption aux courtes longueurs d'onde (fig. 4.27.a). Il s'agit du band-gap de SnO_2 qui cependant n'est pas structuré comme dans le cas de la poudre « Sn10C ». On remarque de plus le pic autour de 1390 nm qui témoigne de la présence des -OH .

Les sources lasers UV sont rares et offrent peu de choix de longueurs d'onde. Dans cette expérience, nous avons utilisé un laser à 355 nm (Nd:YAG triplé) dont le spectre optique acquis en espace libre, est donné sur la figure 4.27.b. Le montage est illustré par la figure 4.28 dans lequel les spectres (350 à 1100 nm) sont acquis en configuration co-propagative. A cette longueur d'onde de pompe, on se situe en limite du gap de SnO_2 (fig. 4.27.a).

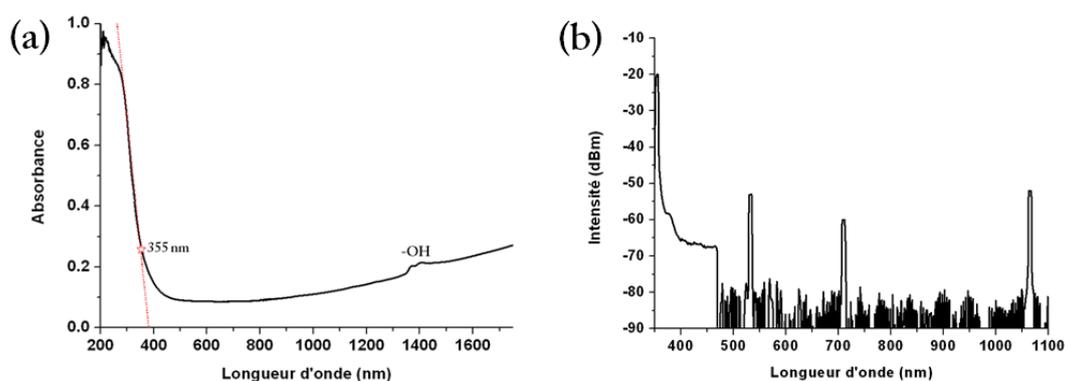


FIGURE 4.27 : (a) Spectre d'absorption de la poudre « Sn40B ». (b) Spectre optique du laser de pompe UV.

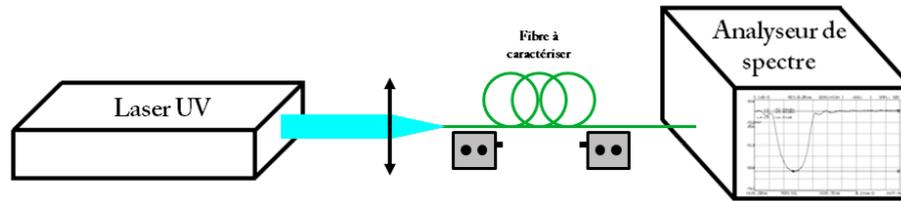


FIGURE 4.28: Schéma du montage utilisé dans le cadre du pompage UV à 355 nm des fibres « Sn90 » et « Sn40B ».

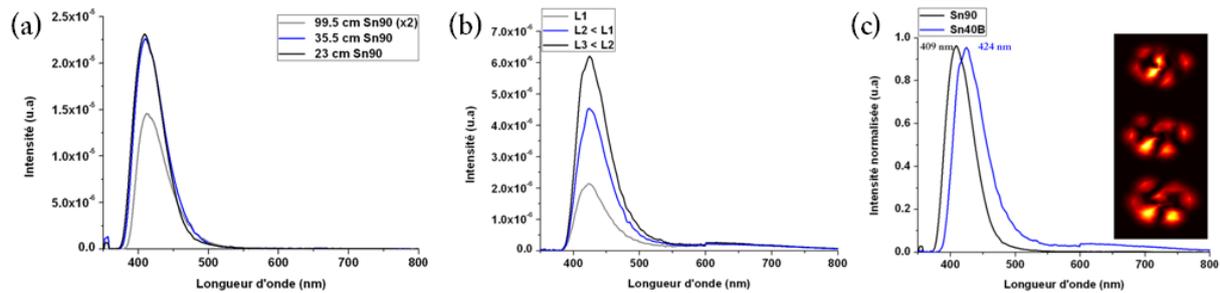


FIGURE 4.29: (a) Spectres acquis pour trois longueurs de fibre « Sn90 » sous pompage UV à 355 nm. (b) Spectres acquis pour trois longueurs de fibre « Sn40B » sous pompage UV à 355 nm. (c) Comparaison des bandes d'émission des fibres « Sn90 » et « Sn40B » sous pompage UV avec en encart l'allure des spots (« speckle ») en sortie de la fibre « Sn40B ».

On remarque alors sur la figure 4.29, l'augmentation de la PL lorsque la longueur des fibres diminue ce qui montre que le signal de PL est fortement réabsorbé au cours de la propagation dans la fibre. On constate par ailleurs une différence entre les bandes d'émission des deux fibres. Nous avons démontré précédemment que peu d'étain était conservé dans le cœur de la fibre « Sn90 ». Le signal autour de 409 nm est vraisemblablement lié aux défauts de la silice dans le cœur de cette fibre ou à l'étain dans le réseau amorphe. A l'inverse, la fibre « Sn40B » présente davantage de SnO₂ dans son cœur. Le signal autour de 424 nm peut alors être dû aux lacunes d'oxygène dans la particule et dans SiO₂. La figure 4.30 montre qu'aucun pic à 600 nm n'est obtenu dans les fibres. Deux raisons peuvent être évoquées : quelques auteurs font état d'une diminution de cette PL en fonction de la température [Zhu_2011] ; aussi, la très forte température à l'intérieur du four de la tour de fibrage est à l'origine de la disparition de cette bande. Une autre explication peut venir de la différence des sources d'excitation.

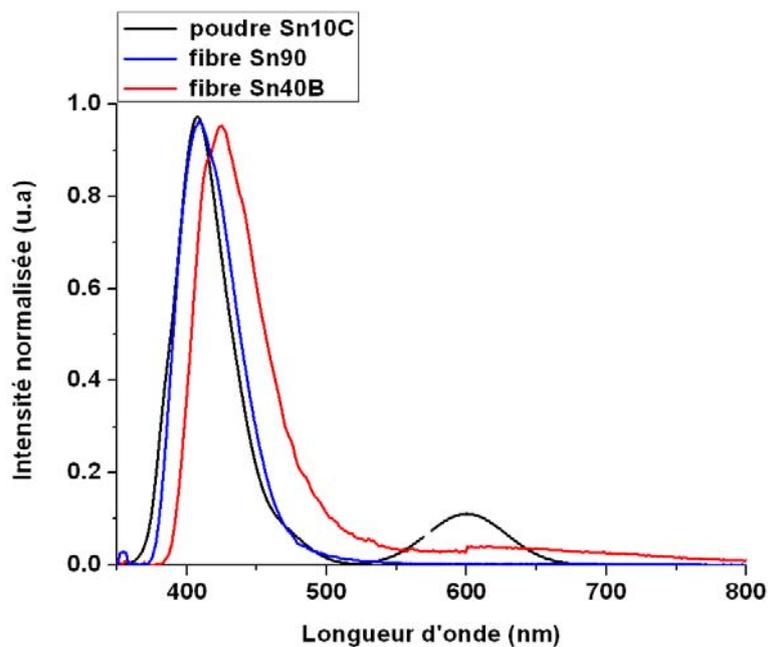


FIGURE 4.30: Comparaison entre la PL normalisée obtenue sur la poudre « Sn10C », « Sn90 » et « Sn40B ».

Le calcul de la fréquence spatiale normalisée donne environ 13 modes de propagation au sein de la fibre « Sn40YbB » à 400 nm. Le spot n'a pu être imagé », mais l'encart sur la figure 4.29.c montre trois images simulées de la répartition d'intensité en sortie de cette fibre. Le mode est alors sous forme d'un « speckle ».

Des études sont actuellement en cours avec d'autres types de source (325 ou 244 nm) en partenariat avec le laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne, afin de voir l'influence de la longueur d'onde de pompe sur la PL de ces fibres.

Dans cette partie, nous avons démontré la possibilité de synthétiser des sols de silice-oxyde d'étain à partir de précurseurs simples, sans ajout d'agent complexant. L'étude rhéologique préalable a permis de mesurer la viscosité des sols et de s'assurer de leur régime d'écoulement newtonien. L'analyse ATD /ATG a mis en évidence une température de cristallisation faible autour de 450 °C. Ces analyses couplées aux analyses DRX des poudres de SiO₂-SnO₂ traitées à 1000 °C confirment que le matériau est constitué de cristaux d'oxyde d'étain dans une matrice amorphe de silice, quelle que soit la concentration. Une étude approfondie en MET confirme la présence de particules dès la concentration minimale de 10 % mol dans le sol, sous forme de bâtonnets ou de sphères de dimension nanométrique. Pour une concentration supérieure ou égale à 20 % mol, seules des nanoparticules de forme sphérique légèrement déformée sont obtenues.

Nous avons ensuite défini deux procédés d'élaboration de fibres optiques présentant un cœur solide dans le système SiO₂-SnO₂. La première méthode dite « inverse dip-coating », consiste en des dépôts successifs de couches de silice-oxyde d'étain à l'intérieur d'un tube de silice. Celle-ci ne permet la conservation que d'une faible quantité d'étain dont la concentration (quelque milliers de ppm.mol) ne conduit vraisemblablement pas à une clustérisation sous forme de nanoparticules. Il apparaît alors une concentration limite malgré l'augmentation successive de la concentration initiale, ce qui laisse penser que l'étain conservé se situe dans la silice (comme un dopant indicial classique). Les fibres ainsi obtenues présentent de faibles pertes optiques sur la gamme UV-VIS et une photoluminescence intense autour de 400 nm sous pompage à 355 nm.

La fabrication de fibres par la seconde méthode dite « powder in tube » conduit à la conservation d'une plus grande quantité d'oxyde d'étain dans le cœur (>5 % mol). Ces fibres démontrent une plus large bande de transmission et des pertes de fond inférieures au dB/m. Le pic – OH est cependant plus marqué que dans les fibres réalisées par la méthode inverse dip-coating, ce qui montre que les traitements thermiques appliqués sont insuffisants.

L'étude préliminaire des propriétés de luminescence des poudres et fibres passives montre l'intérêt d'une telle matrice pour la conversion optique d'un rayonnement UV vers une émission à 400 nm. Les longueurs d'onde, le régime temporel des sources de pompe et la compréhension de ce phénomène de luminescence (défauts mis en jeu, durée de vie, concentration composé luminescent) devront être améliorés pour tenter de générer un effet laser à cette longueur d'onde.

Le dopage par des ions actifs Yb^{3+} a mené à la première démonstration d'effet laser dans une matrice $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. L'efficacité reste cependant modeste à cause notamment du fort taux de résidus -OH . Une optimisation de la concentration en ions TR, de la granulométrie des poudres, et de meilleures conditions de recuit (plus long, sous gaz) permettront d'obtenir des performances identiques à celles obtenues dans le système silice-zircone.

A

[[Anth_2011](#)] Rapport de stage, C. Antherieu (2011).

C

[[Chio_1999](#)] Tin doped silica by sol-gel method: doping effects on the SiO₂ Raman spectrum, N. Chiodini *et al.*, Solid State Com., 109 (1999) 145-150.

[[Chio_2001](#)] Thermally induced segregation of SnO₂ nanocluster in Sn-doped silica glasses from oversaturated Sn-doped silica xerogels, N. Chiodini *et al.*, J. Mater. Chem., 11 (2001) 926-929.

H

[[Gu_2004](#)] Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method, F. Gu *et al.*, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 8119-8123.

H

[[Hoso_1990](#)] Bleaching of peroxy radical in SiO₂ glass with 5 eV light, H. Hosono *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 116 (1990) 289-292.

[[Hamd_2009](#)] Microstructural study of SnO₂ thin layers deposited on sapphire by sol gel dip coating, W. Hamd *et al.*, Thin Solid Films, 518 (2009).

R

[[Rani_2007](#)] Structure, microstructure and photoluminescence properties of Fe doped SnO₂ thin films, S. Rani *et al.*, Solid State Comm., 141 (2007) 214-218.

S

[[Shup_2008](#)] Highly sensitive SnO₂ thin film with low operating temperature prepared by sol-gel technique, G. Shuping *et al.*, Sensors and Actuators B, 134 (2008) 57-61.

T

[[Tort_2008](#)] Effet des radiations sur les fibres optiques dopées erbium : influence de la composition, B. Tortech, 2008.

W

[[Wu_2009](#)] Synthesis of tin oxide nanosized crystals embedded in silica matrix through sol-gel process using alkoxide precursors, Y. C. Wu *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 355 (2009) 951-959.

Y

[[Yan_2010](#)] Template-free fabrication of SnO₂ hollow spheres with photoluminescence from Sn, W. Yan *et al.*, Mat. Lett., 64 (2010) 2033-2035.

Les travaux présentés concernent l'étude de fibres optiques nanostructurées par la méthode sol-gel dans deux systèmes binaires différents.

Le premier étudié est le système $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. De nombreuses fibres optiques dont le cœur contient des nanoparticules cristallines de zircone ont été réalisées. L'analyse de leurs propriétés optiques et microstructurales montre la modification de la nanostructure durant l'étape de fibrage. Les pics d'absorptions liés aux groupements -OH sont faibles malgré le caractère hydro-alcoolique des sols justifiant ainsi un rapport W nul. Nous avons ainsi pu réaliser des tronçons de fibres décimétriques avec de faibles pertes optiques et développer de nombreux tests, avec notamment la démonstration d'émission laser très efficace lors du dopage en ytterbium. L'obtention successive ou conjointe des raies à 976 et 1030 nm reste encore à discuter, tant la concentration en ytterbium change après le fibrage. Les TR (Yb^{3+} et Er^{3+}) semblent en effet suivre la migration des particules de zircone, ce qui conduit à une répartition volumique plus faible que celle initiale et un profil d'indice de type gradient. La présence de la zircone à proximité des ions TR modifie leurs propriétés d'absorption et d'émission. Cette influence a d'ailleurs été démontrée par le spectre de fluorescence obtenu sur une préforme puis sur la fibre « Zr20A ». Le dopage par des ions Er^{3+} a, quant à lui, permis la génération d'effets lasers autour de 1530 nm. L'efficacité reste modeste à cause d'un fort taux de radicaux -OH qui la dégrade fortement. Sous pompe à 800 nm, nous avons mis en évidence une très forte luminescence verte (545 nm). L'émission laser à cette longueur d'onde peut maintenant être étudiée avec une source de pompe plus puissante.

La stabilité, la reproductibilité et l'automatisation du procédé de fabrication permet la réalisation de nombreux autres types de dopage. Cette méthode, couplée à des techniques comme la rectification de tube, va permettre d'atteindre des dimensions de cœur plus importantes en vue d'application en puissance. L'optimisation des conditions de recuit, sous atmosphère particulière, notamment pour les fibres dopées erbium améliorera la caractérisation de ces fibres. Il sera alors possible d'explorer la voie de l'amplification dans la bande télécom.

Le second système étudié est $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. La méthode de synthèse sol-gel via un isopropoxyde d'étain sans agent chélatant a permis d'obtenir des particules d'oxyde d'étain de quelques nanomètres de diamètre dans une matrice amorphe de silice. La réalisation des fibres optiques par deux méthodes différentes a montré là aussi une modification de la structuration du cœur durant l'étape de fibrage. Malgré l'évaporation d'une partie de l'oxyde d'étain introduit dans le sol, entre l'étape de formation des

couches dans les préformes et l'obtention des fibres, ces dernières conservent des propriétés de guidage correctes et de faibles pertes sur une large gamme spectrale. Il semble alors que l'étain résiduel se situe dans le réseau amorphe de silice.

La mise en place d'un second procédé de fabrication dit « powder in tube » a permis d'augmenter le taux de SnO_2 dans le cœur de la fibre lui conférant ainsi un indice de réfraction supérieur et donc une bande spectrale de transmission plus large. Les pertes sont par ailleurs plus fortes par rapport à celles obtenues sur les fibres réalisées par inverse dip-coating. Nous avons obtenu des effets lasers lors du dopage de cette matrice par des ions ytterbium. Cette émission, de 1050 à 1090 nm, a été démontrée pour un très fort taux de dopage en ions Yb^{3+} . La forte concentration en $-\text{OH}$ résiduelle, la longueur d'onde de pompe et la longueur de la fibre non optimale explique le faible rendement de conversion. Des dopages à plus faible concentration en TR devront être expérimentés afin de faciliter la manipulation et la mise en place de la cavité laser.

Les résultats préliminaires en photoluminescence de ces fibres sous pompage UV est encourageant. L'obtention d'une émission laser dans cette gamme spectrale demandera cependant certaines optimisations.

De nombreuses expériences devront être menées sur ce système, dont certaines sont en cours. Des études sur l'indice non linéaire et sur la dispersion chromatique des fibres et des massifs SiO_2 - SnO_2 devront être développées en fonction de la concentration en étain. La mise en place de la microscopie Raman guidée dans le cœur de la fibre permettrait de conclure sur la structuration du cœur de ces fibres

Ces fibres réalisées dans deux systèmes différents montrent la pertinence du procédé sol-gel pour la synthèse du constituant du cœur de la fibre optique et offrent de larges perspectives de réalisations originales et de dopage en TR. Ce procédé désormais maîtrisé devrait ouvrir la voie à de multiples compositions (matrice d'accueil, dopant, nature des nanoparticules). Certains travaux sont d'ailleurs en cours sur l'insertion de particules métalliques telles que l'or, l'argent ou cuivre dans des matrices amorphes afin de profiter de leurs propriétés optiques (plasmon, non-linéarités). On peut aussi penser à des cœur purement cristallin dans une matrice dont la température de fusions soit proche. Ce travail de thèse constitue un premier pas vers la fabrication de lasers à partir de matrice hybrides nanostructurées et dans la compréhension de la modification de la nanostructuration à l'échelle micrométrique durant l'étape de fibrage.

La connaissance de l'indice de réfraction sur une large bande spectrale est un enjeu majeur lors de la conception de fibres optiques car il participe à l'évaluation de nombreux paramètres (longueurs d'onde de coupure des différents modes, dispersion chromatique, *etc.*). De nombreuses méthodes permettent d'y parvenir (réfractométrie d'Abbe, M-line, interférométrie de phase, *etc.*).

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un banc de mesure interférométrique à faible cohérence de type Mach Zehnder qui permet l'évaluation de l'indice de groupe n_g . Le montage illustré par la figure A.1 a été développé par Georges Humbert au sein du laboratoire. Le faisceau issu de la génération d'un continuum via une fibre microstructurée (pompe à 1064 nm en régime nanoseconde par un laser Nd :YAG) est scindé en deux parties par le cube séparateur 50/50 (C1). Le trajet en rouge constitue le bras de référence. Un échantillon de fibre de 40 cm est placé sur le second bras (trajet bleu). Une caméra permet de sélectionner le mode (mode LP01 dans le cas de cette étude). Un filtre passe-bande de 10 nm est placé en sortie de la fibre microstructurée afin de sélectionner la bande spectrale de mesure.

Le système de détection permet d'acquérir les variations d'intensité lors de la recombinaison des deux faisceaux par le cube (C2). On obtiendra alors des minima et des maxima de signal de plus en plus intenses lorsque le chemin optique du bras de référence, modulés par la ligne à retard motorisée, rattrapera le retard induit par la fibre sur le bras 2. Ces deux faisceaux interféreront, traduisant ainsi l'égalité des chemins optiques (A.1) :

$$L_1 + 2 \cdot z + L_2 = L'_1 + L'_2 + 2 \cdot z_{ref} + L'_3 + L_f \cdot n_g \quad (\text{A.1})$$

$$L_1 + 2 \cdot zz + L_2 = L'_1 + L'_2 + 2 \cdot zz_{ref} + L'_3 + L_f \quad (\text{A.2})$$

$$n_g = 1 + \frac{2}{L_f} \cdot [(zz_{ref} - z_{ref}) - (zz - z)] \quad (\text{A.3})$$

où n_g est l'indice de groupe et L_f , la longueur de la fibre.

Une mesure étalon en l'absence de la fibre optique où les interférences se produisent lorsque l'équation A.2 est vérifiée permettra de déduire cet indice de groupe (A.3).

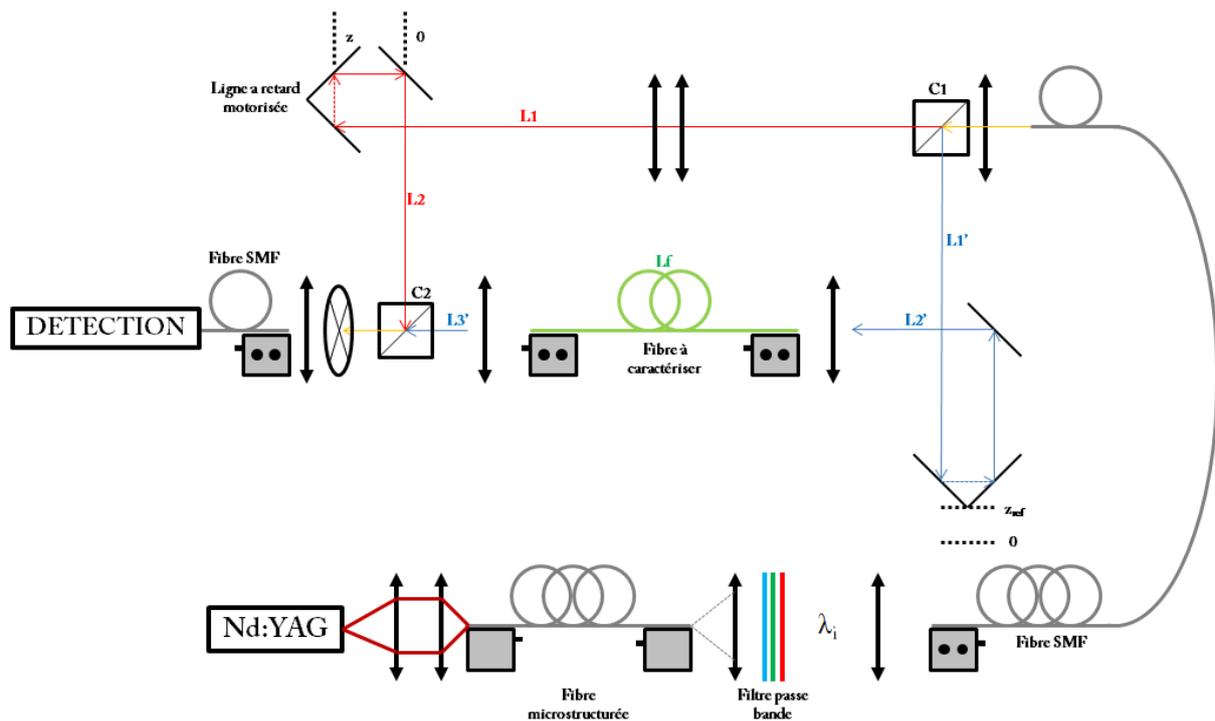


FIGURE A.1 : Schéma du montage pour la mesure de la dispersion chromatique par interférence à faible cohérence.

A partir des paquets de franges obtenus dans le cas de la fibre « Zr10 » (fig. A.2.a), on extrait la position du miroir mobile qui va permettre le calcul du retard de groupe relatif comparé à la mesure en l'absence de fibre (fig. A.2.b).

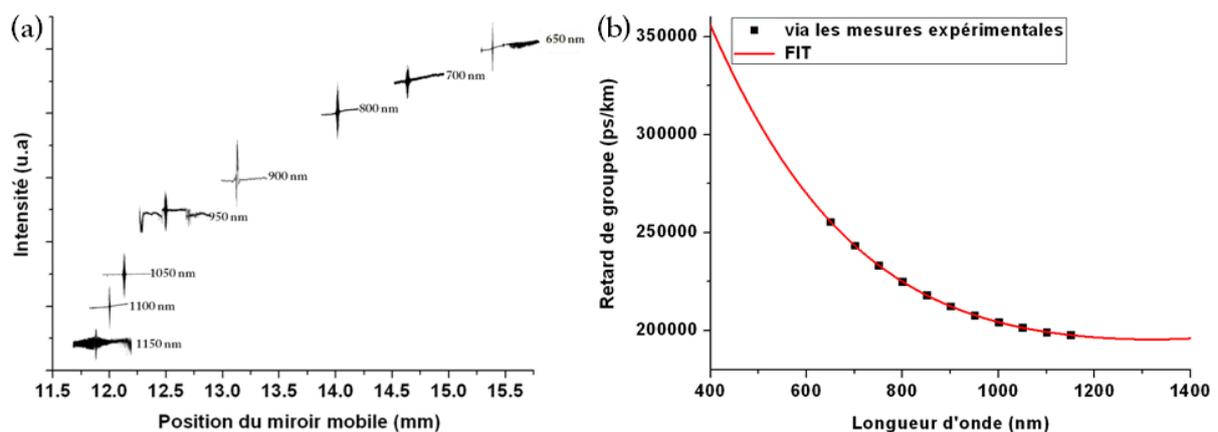


FIGURE A.2 : (a) Mesure interférométrique sur un échantillon de fibre « Zr10 » et (b) retard de groupe expérimental et sa modélisation.

On peut alors accéder à la dispersion chromatique (D_c) de la fibre (A.4), qui est la somme de la dispersion de guide (D_g) apporté par la profil du cœur et la dispersion du matériau (D_m) liées à l'évolution de l'indice du matériau constituant le cœur en fonction de la longueur d'onde (A.5).

$$D_c = \frac{\partial \tau_g}{\partial \lambda} \quad (\text{A.4})$$

$$D_c = D_g + D_m \quad (\text{A.5})$$

C'est cette donnée qui nous intéresse afin de valider la valeur de l'indice de réfraction calculé par les modèles GLAD et L-L. L'enjeu est de remonter à la concentration de chacun des matériaux constituant le cœur de la fibre optique. Cette validation peut être opérée de deux manières : soit en comparant les courbes de dispersion chromatique expérimentales et simulées, soit en calculant directement l'indice du cœur de la fibre.

Méthode 1 : comparaison des courbes de dispersion chromatiques :

Le profil d'indice obtenu par RIP permet de calculer l'indice du cœur de la fibre optique, l'indice de la silice étant fixé par la relation de Sellmeier. On obtient alors facilement le profil des concentrations via les modèles GLAD ou L-L. Ce profil de concentration est alors implémenté dans le programme de calcul de champ. Ainsi, à chaque itération en longueurs d'onde, l'indice du cœur sera calculé par les modèles GLAD et L-L. L'indice effectif extrait est alors celui du mode fondamental (fig. A.4) et la dispersion chromatique peut alors être évaluée (A.9).

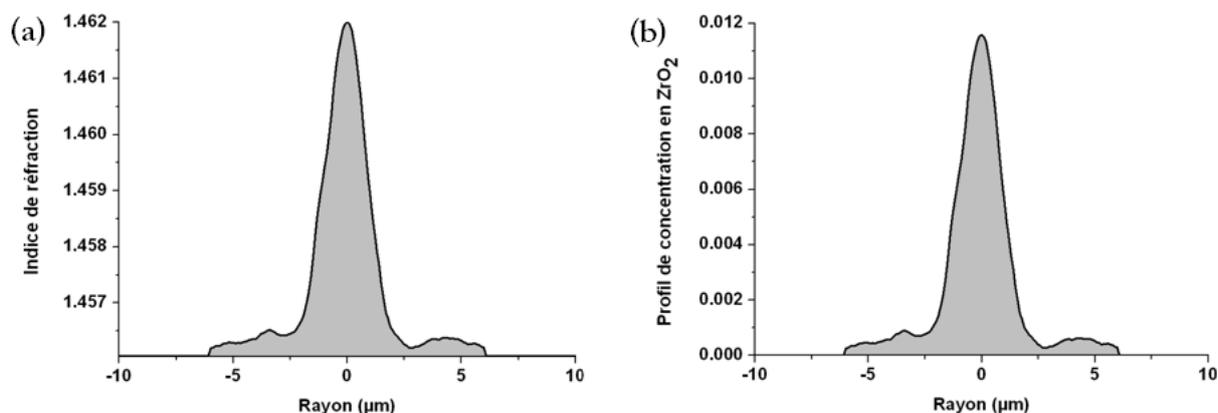


FIGURE A.3 : (a) Illustration du profil d'indice de la fibre « Zr10 » et (b) le profil calculé de concentration en zirconium dans le cœur de la fibre.

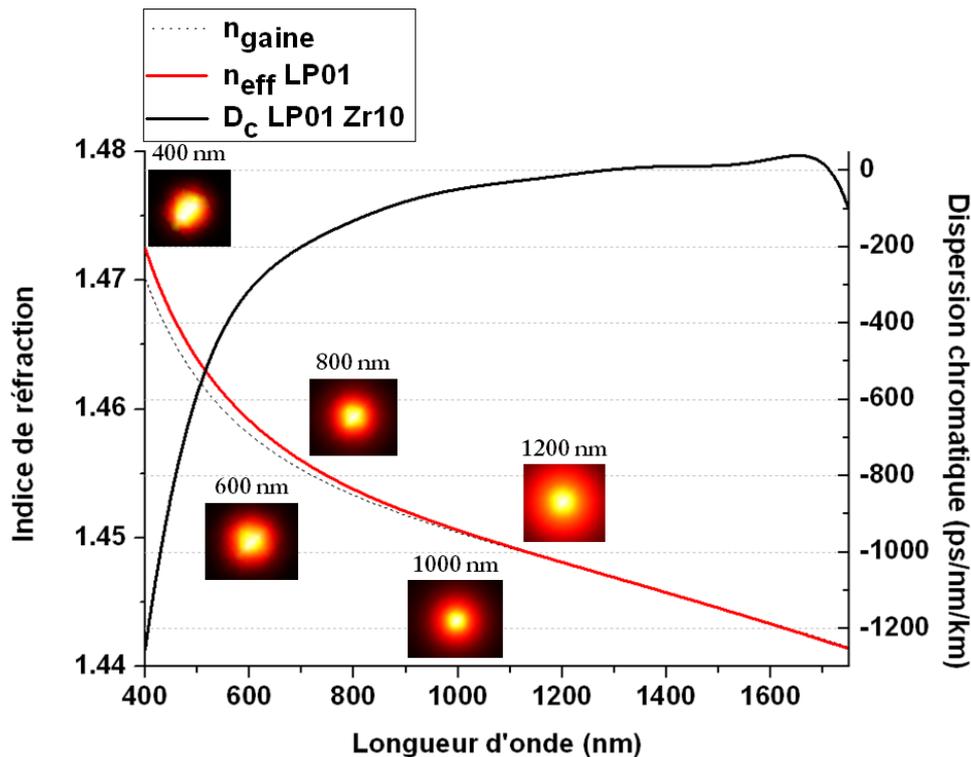


FIGURE A.4 : Courbes d'indice effectif et de dispersion chromatique simulées pour la fibre « Zr10 » ainsi que l'image du mode à différentes longueurs d'onde.

La comparaison entre la dispersion chromatique expérimentale et celle calculée par la modélisation de la fibre permettra de valider l'approche de l'indice de réfraction par les modèles GLAD et L-L. La prise en compte du profil 2D par l'extrapolation du profil 1D peut apporter cependant un léger décalage par rapport à la mesure du fait de la légère modification de la dispersion de guide vis-à-vis du profil réel.

Méthode 2 : calcul de l'indice de réfraction du cœur de la fibre via l'indice de groupe

Une autre solution consiste à remonter directement à l'indice du cœur de la fibre par l'intermédiaire de la mesure de l'indice de groupe relatif. La mesure de l'indice de réfraction à une longueur donnée, comme celle acquise par RIP sert alors de point de référence. Ce profil d'indice permet alors de calculer l'indice effectif du mode sélectionné à cette longueur d'onde par la résolution de l'équation de propagation. Dans le cadre de cette étude, aucun profil n'est véritablement à saut, aussi ce type de formalisme nécessite de prendre une structure de fibre à saut équivalente (longueur d'onde de coupure et constante de propagation les plus proches possibles de celles de la fibre réelle) (fig. A.5). L'indice effectif réel est alors obtenu sous Comsol. La fibre équivalente est désignée afin

d'avoir la même constante de propagation soit un écart de l'ordre de 10^{-5} sur les indices effectifs. Le calcul de l'indice effectif effectué à partir de l'indice de groupe expérimental peut alors se faire de deux manières.

La première consiste à résoudre l'équation (A.8) par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4. La valeur initiale est alors fixée en évaluant l'indice effectif à la longueur d'onde du RIP. La seconde consiste à calculer la constante de propagation β en intégrant β_1 (A.9, A.10, A.11). La résolution de l'équation A.5 via ces données permet alors de remonter à l'indice du cœur de la fibre optique équivalente, puis au maximum de l'indice réel du cœur de la fibre caractérisée (A.6).

$$\left(\frac{J'_u(u)}{u.J_v(u)} + \frac{K'_v(v)}{v.K_v(v)} \right) \cdot \left(\frac{k_0^2 \cdot n_{coeur}^2 \cdot J'_u(u)}{u.J_v(u)} + \frac{k_0^2 \cdot n_{gaine}^2 \cdot K'_v(v)}{v.K_v(v)} \right) = \beta^2 \cdot v^2 \cdot \left(\frac{1}{u^2} + \frac{1}{v^2} \right) \quad (\text{A.5})$$

avec
$$u^2 = a^2 \cdot k_0^2 \cdot (n_{coeur}^2 - n_{eff}^2) \quad (\text{A.6})$$

et
$$v^2 = a^2 \cdot k_0^2 \cdot (n_{eff}^2 - n_{gaine}^2) \quad (\text{A.7})$$

$$N_g = n_{eff} - \lambda \cdot \frac{dn_{eff}}{d\lambda} \quad (\text{A.8})$$

$$D_c = -\frac{\lambda}{c} \frac{dn_{eff}^2}{d\lambda^2} \quad (\text{A.9})$$

$$\beta = -2 \cdot \pi \cdot c \cdot \int \frac{\beta_1}{\lambda^2} d\lambda + C^{ste} \quad (\text{A.9})$$

$$C^{ste} = \beta_{RIP} + 2 \cdot \pi \cdot c \cdot \left[\int \frac{\beta_1}{\lambda^2} \cdot d\lambda \right]_{\lambda_{RIP}} \quad (\text{A.10})$$

$$n_{eff} = \frac{\beta}{k} \quad (\text{A.11})$$

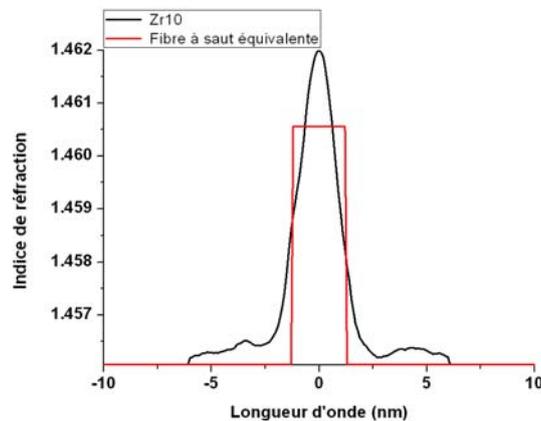


FIGURE A.5 : Illustration du profil d'indice de la fibre « Zr10 » en noir et son profil équivalent à saut en rouge.

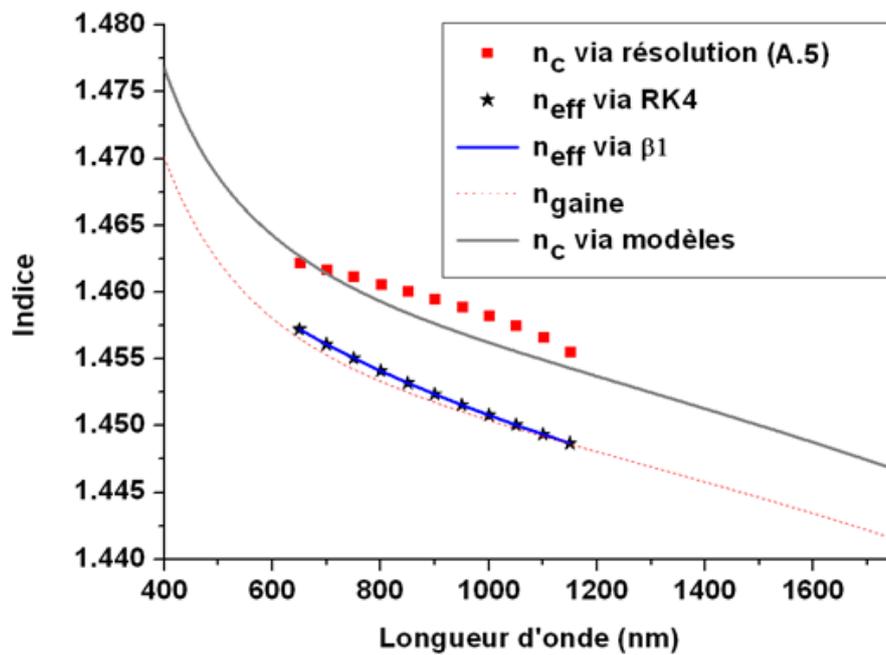


FIGURE A.6 : Graphique de la variation des indices effectifs et de réfraction calculés.

On peut cependant constater un léger écart avec l'indice prédit par les modèles (GLAD et L-L) (fig. A.6). Elle vient du fait d'une part que l'approximation de la structure par une fibre à saut ne traduit pas exactement l'évolution du champ dans la fibre réelle, et d'autre part de l'erreur de mesure relative à la position des miroirs sur le bras de référence. La décroissance de l'indice en fin de bande de transmission est liée à la perte des propriétés de guidage de la structure équivalente.

Malgré tout, l'indice du cœur de la fibre peut être donné avec une approximation. La comparaison entre courbes de dispersion chromatique permet de se soustraire de l'incertitude sur la position des miroirs et de l'allure du profil d'indice, c'est donc cette méthode qui sera choisie afin de valider le calcul de l'indice de réfraction et le profil de concentration des fibres optiques réalisées dans cette étude.

Publication dans des revues internationales à comité de lecture

G. Granger, C. Restoin, P. Roy, R. Jamier, S. Rougier, A. Lecomte, J-M. Blondy, “*Nanostructured optical fibers in the SiO₂/SnO₂ system by the sol-gel method*”, Opt. Mat. (2013) (soumis).

Communications à des congrès internationaux à comité de lecture

G. Granger, C. Restoin, P. Roy, R. Jamier, S. Rougier, A. Lecomte, D. Gaponov, J-M. Blondy, “*First demonstration of a laser emission in hybrid nanostructured optical fibres based on SiO₂/SnO₂ system doped by ytterbium ions.*” CLEO Europe Munich 2013.

Communications à des congrès nationaux à comité de lecture

G. Granger, C. Restoin, P. Roy, R. Jamier, S. Rougier, A. Lecomte, J-M. Blondy, “*Emission laser dans une fibre hybride nanostructurée silice-zircone dopée ytterbium.*” JNOG Paris 2013.

G. Granger, C. Restoin, S. Rougier, A. Lecomte, J-M. Blondy, “*Conception, élaboration et caractérisations de fibres optiques présentant un cœur constitué d'un métamatériau à base de nanocristaux d'oxyde d'étain.*” JNOG Lyon 2012.

J-M. Blondy, G. Brasse, Y. Ouerdane, G. Granger, “*Luminescence d'une fibre nanocomposite SiO₂/ZrO₂ sous excitation UV.*” JNOG Marseille 2011.

Etude et développement de fibres optiques par voie sol-gel composées de nanocristaux à base d'oxydes (ZrO₂, SnO₂). Application aux sources lasers.

La couverture spectrale des lasers à fibres dopées par des ions terres rares atteint aujourd'hui une limite spectrale. Son extension à des longueurs d'onde non conventionnelles nécessite de s'écarter des matrices classiques couramment fabriquées par MCVD. Les systèmes binaires silice - zirconium et silice - oxyde d'étain possèdent la transparence optique de l'UV à l'infrarouge et permettent un fort dopage en ions TR. La modification de l'environnement de ces ions, par la présence de nanocristallites de zirconium ou d'oxyde d'étain, leur confère de nouvelles propriétés spectrales d'absorption et d'émission. Dans ce travail de thèse, des fibres optiques hybrides nanostructurées dans les systèmes SiO₂ - ZrO₂ et SiO₂ - SnO₂ ont été réalisées. Plusieurs paramètres (taux de cristallite ou concentration en ions TR) et techniques de fabrication (« inverse dip-coating » et « powder in tube ») ont été éprouvées. L'influence de telles nanostructures observées par des études DRX et MET, a été démontrée sur les propriétés mécaniques pendant l'étape de fibrage, ainsi que sur les propriétés optiques des poudres et fibres réalisées. Nous démontrons l'obtention d'émissions lasers par dopage en Yb³⁺ ou Er³⁺ très efficaces. Ces rendements montrent la pertinence des matrices utilisées. Ces résultats sont encourageants pour le développement de sources lasers fibrées IR et de nouvelles générations de fibres optiques nanostructurées.

ABSTRACT**Study and development of optical fibers by sol-gel method based on oxide nanocrystals (ZrO₂, SnO₂). Application to laser sources.**

The spectral coverage of the fiber lasers doped with rare earth ions has now reached spectral limit. Its extension to non-conventional wavelengths requires the use of new matrices. Binary systems silica - zirconia or silica - tin oxide have optical transparency from the UV to the IR range and allow a high RE doping. The environment modification of these ions by the presence of zirconia or tin oxide nanocrystals leads to new absorption / emission properties. In this work, nanostructured hybrid optical fibers in SiO₂ - ZrO₂ and SiO₂ - SnO₂ were elaborated. Several parameters (crystallite rate or RE concentration) and fabrication techniques ("inverse dip-coating" and "powder in tube") were tested. The influence of such nanostructures observed by XRD and TEM studies has been shown on the mechanical properties of the fiber drawing, as well as on the optical properties of synthesized powders and fibers. We demonstrate very effective laser emission by doping with Yb³⁺ or Er³⁺ ions. These yields show the relevance of the matrices used. These results are hopeful for the development of IR laser fiber sources and new generations of nanostructured optical fibers.