

Fibres optiques vitrocéramiques actives



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

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

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

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

III.1. Fibres optiques actives

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

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

III.1.1.1. Etude sur les verres parents

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

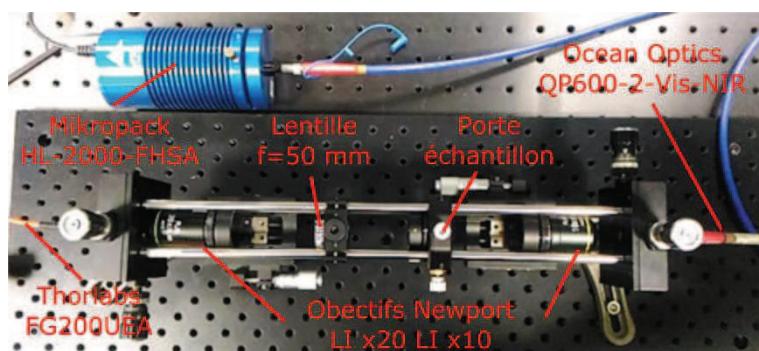


Figure III-1: Photographie du banc de transmission

Verre dopé par du chrome :

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

Verre dopé par du nickel :

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

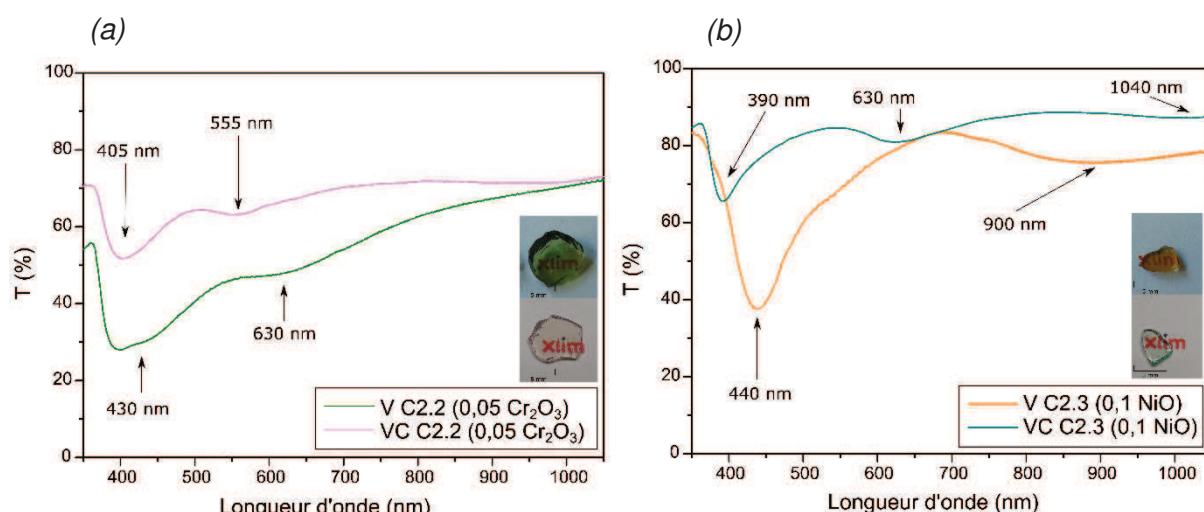


Figure III-2: Transmission optique sur massifs dopés (a) par du chrome et (b) par du nickel, où V et VC désignent respectivement les verres et les vitrocéramiques

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

Verre		Vitrocéramique			
Cr_2O_3	4A_2 vers 4T_1	450 nm	430 nm	4A_2 vers 4T_1	405 nm
	4A_2 vers 4T_2	600-800 nm	630 nm	4A_2 vers 4T_2	554 nm
	3A_2 vers 3T_1	600-900 nm	-		
[102]		Ce travail	[25]		Ce travail
NiO	$^3E_{1g}(\text{'}^3F)$ vers $^3A_{2g}(\text{'}^3P)$	430 nm	440 nm	$^3A_{2g}(\text{'}^3F)$ vers $^3T_{1g}(\text{'}^3P)$	380 nm
	$^3E_{1g}(\text{'}^3F)$ vers $^3A_{2g}(\text{'}^3F)$	880 nm	890 nm	$^3A_{2g}(\text{'}^3F)$ vers $^3T_{1g}(\text{'}^3F)$	630 nm
	$^3E_{1g}(\text{'}^3F)$ vers $^3E_{1g}(\text{''}^3F)$	1750 nm	-	$^3A_{2g}(\text{'}^3F)$ vers $^3T_{2g}(\text{'}^3F)$	1085 nm
[27]		Ce travail	[27] [103]		Ce travail

Tableau 17: Transitions et longueurs d'ondes d'absorption dans des verres parents et vitrocéramiques dopés par du chrome et du nickel

Ainsi, l'évolution des bandes d'absorption dans le matériau avant et après recuit témoigne du changement d'environnement des ions de métaux de transitions et leur incorporation dans les cristallites. Nous avons cherché à mettre en évidence ce phénomène directement dans les fibres optiques fabriquées.

III.1.1.2. Etirage des compositions de verres parents

Nous avons poursuivi cette étude sur la fabrication de fibres optiques vitrocéramiques avec des compositions de verres parents dopés par 0,05% de Cr_2O_3 et 0,1% de NiO , dont les compositions nominales sont :

- 64,968% SiO_2 , 4,998% Na_2O , 12,992% ZnO , 16,992% Ga_2O_3 , 0,05% Cr_2O_3
- 64,935% SiO_2 , 4,995% Na_2O , 12,987% ZnO , 16,983% Ga_2O_3 , 0,1% NiO

Ces concentrations ont été choisies de manière homogène à ce que propose S. Chenu *et al.* [85] [9]. L'homogénéité et la composition de ces verres ont été vérifiées par MEB-EDS et l'absence de cristaux confirmée par DRX sur poudre. Les préformes ont été assemblées et les fibres étirées suivant le protocole donné dans le chapitre précédent. On regroupe dans le Tableau 17 les propriétés des fibres obtenues.

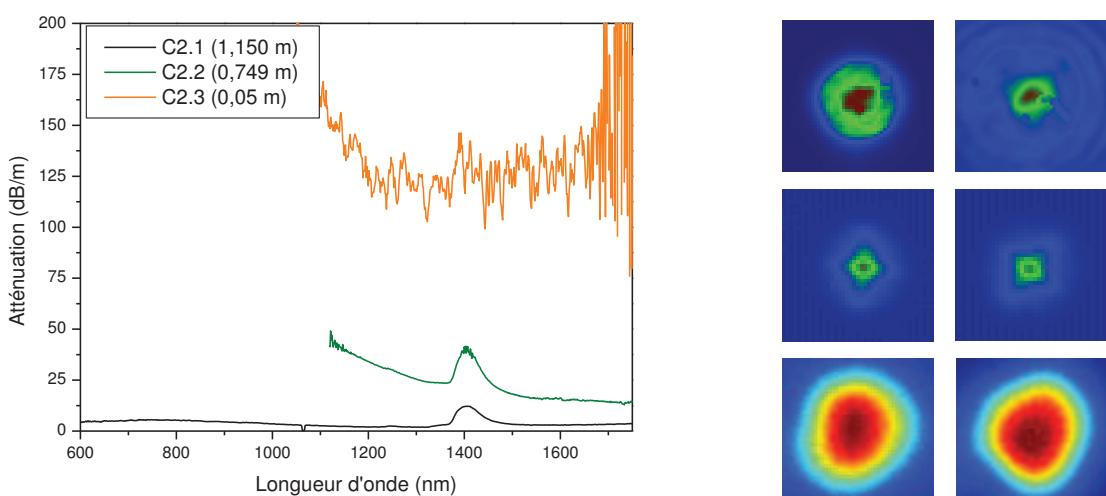


Figure III-3: Spectres d'atténuation optique des fibres vitrocéramique non dopée (noir), dopée par du chrome (vert) et par du nickel (orange), ainsi que les images des modes en sortie de fibres à 1550 nm avant coupure (colonne de gauche) et après (colonne de droite)

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

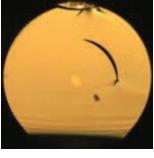
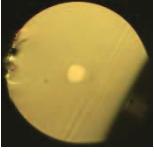
Photo Dimensions cœur/gaine (µm)	Δn max	Pertes optiques (1300 nm)	Composition (%cations)			
			Cation	%Moyen	Ecart type	%initial
C2.2 (Cr_2O_3)  10/130	0,035	25 dB/m	Si	89,23	0,44	57,98
			Zn	1,47	0,04	11,60
			Ga	9,27	0,44	33,98
C2.3 (NiO)  16/130	0,070	< 150 dB/m	Si	63,44	2,25	57,98
			Zn	12,25	1,00	11,60
			Ga	23,74	1,47	33,98

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

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

III.1.1.3. Etude des fibres optiques dopées

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

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

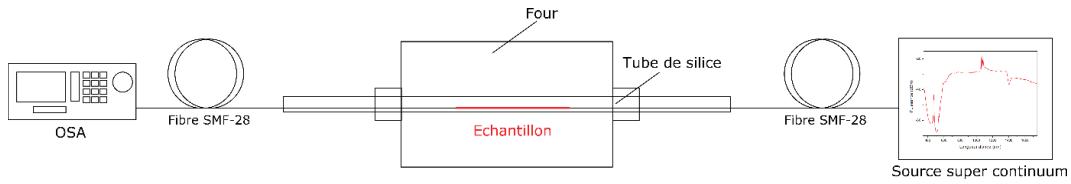


Figure III-4: Schéma du banc de mesure de transmission *in situ*

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

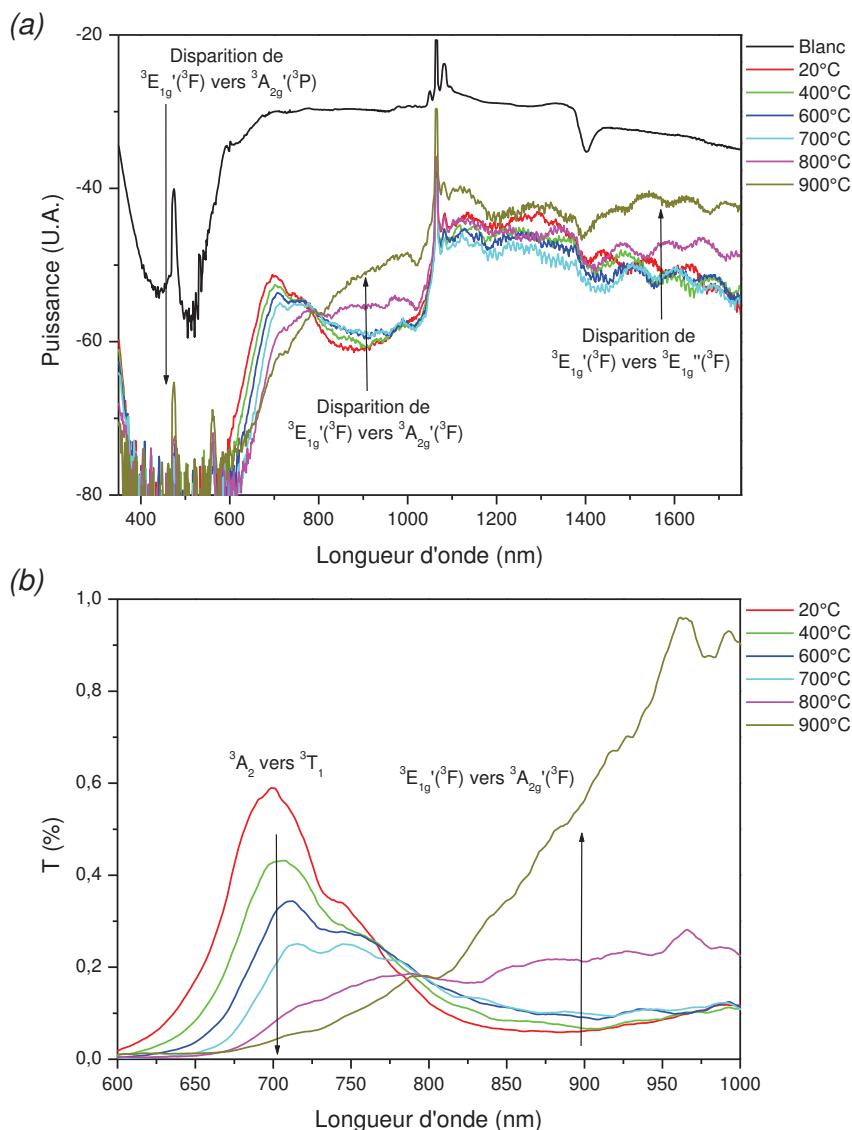


Figure III-5: (a) Transmission optique et (b) spectres de transmittance lors de la montée en température



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

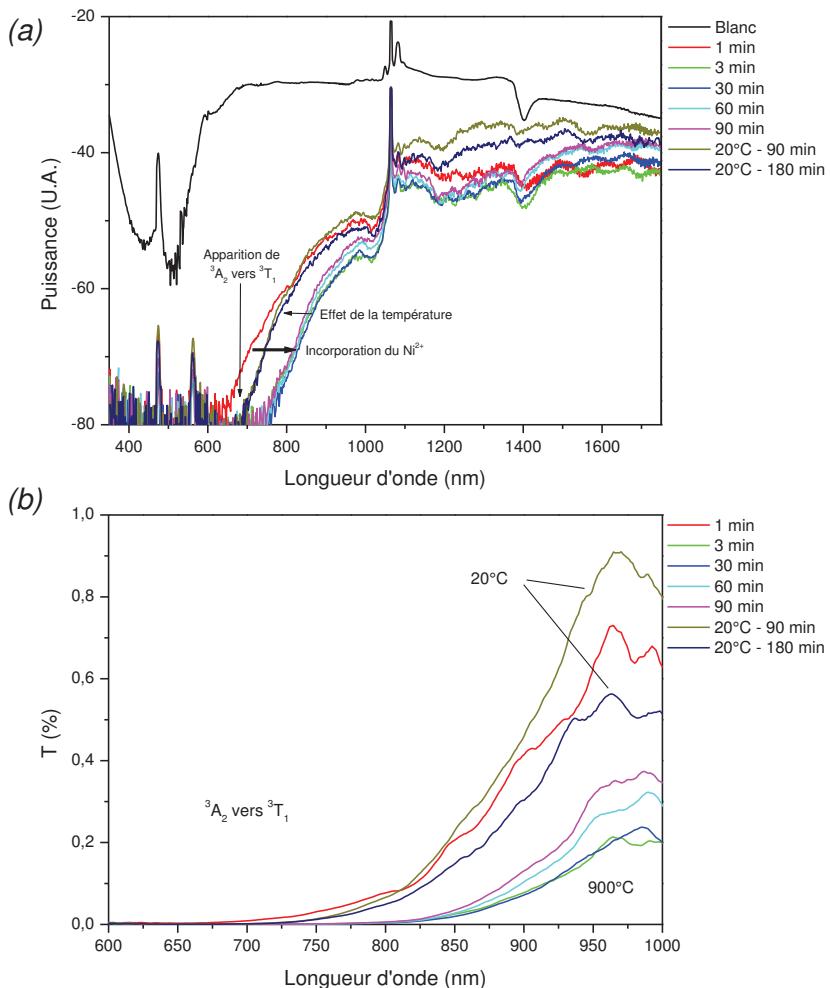


Figure III-6: (a) Transmission optique et (b) spectres de transmittance lors des paliers en température et à 20°C à l'issu du cycle thermique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.1.2. Pompage optique

Suite à cette démonstration du changement d'environnement subi par les ions de nickel lors d'un recuit thermique, nous avons souhaité vérifier que les fibres dopées recuites sont effectivement actives. Pour cela, nous avons sélectionné des échantillons de fibres issues des compositions C2.2 (dopage 0,05% Cr₂O₃) et C2.3 (dopage 0,1% NiO) d'une longueur d'environ quinze centimètres identique à celle utilisée par Z. Fang [56] [52], que nous avons dénudés et recuits thermiquement dans un four tubulaire. Les fibres ont ensuite été pompées optiquement sur deux bancs optiques adéquats.

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

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

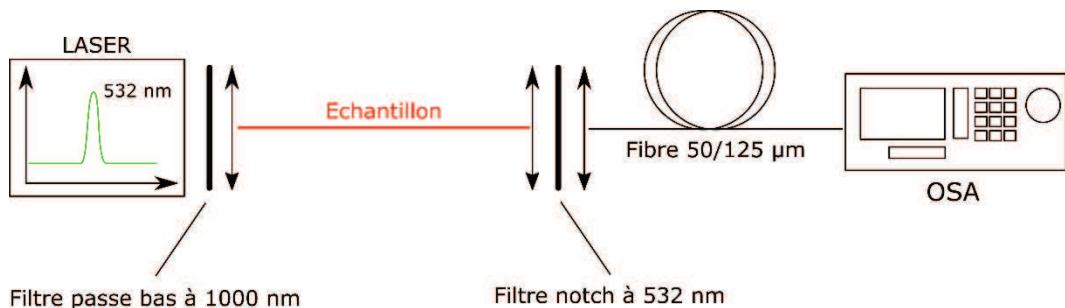


Figure III-7: Schéma du montage utilisé pour pomper les fibres vitrocéramiques dopées par du chrome (III)

Les spectres d'émission ont été mesurés entre 600 et 1400 nm et sont donnés en *Figure 8*. Pour la fibre non recuite, on remarque l'apparition d'un large pic centré autour de 1050 nm que l'on pense être attribuable à la fluorescence de défauts présents dans la matrice vitreuse [104]. Les fibres suivantes, recuites à 900°C entre 10 minutes et 2 heures, sont pompées dans les mêmes conditions. On observe la disparition de cette bande d'émission autour de 1050 nm et l'apparition d'une bande d'émission centrée autour de 710 nm d'amplitude plus importante. Cette bande d'émission est composée de deux pics à 696 nm et 715 nm, ainsi que d'un épaulement autour de 835 nm. Les pics fins sont vraisemblablement attribuables à la transition ²E vers ⁴A₂ pour des ions chrome III situés sur des sites octaédriques idéaux (696 nm) et distordus (715 nm). L'épaulement serait quant à lui cohérent avec la bande, plus large, correspondant à la transition ⁴T₂ vers ⁴A₂ [9] [25]. La forme du spectre d'émission et les

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

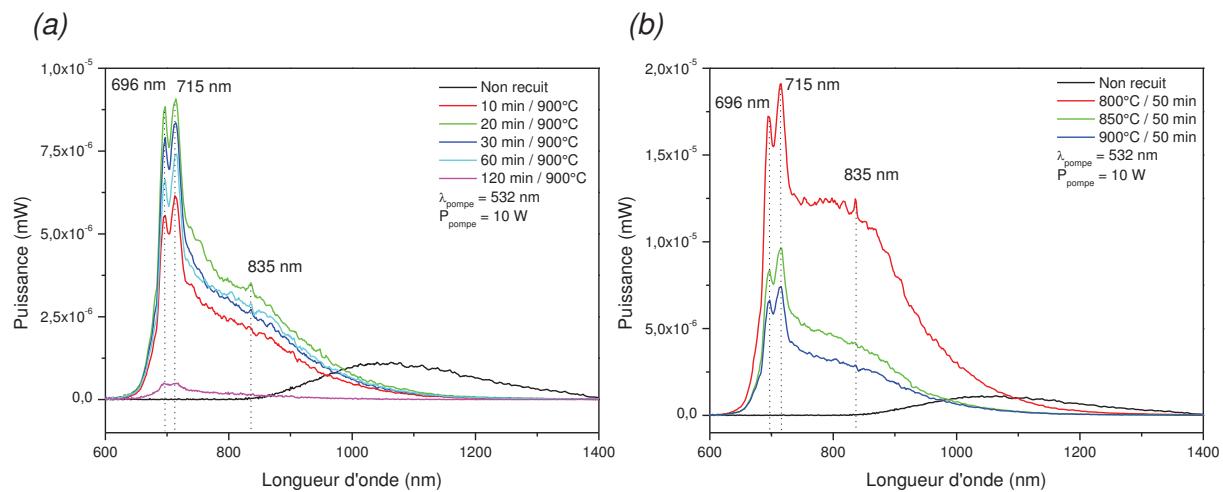


Figure III-8: Spectres d'émissions de fibres issues des compositions C2.2 (dopage Cr_2O_3). (a) Influence du temps de recuit à 900°C, (b) Influence de la température de recuit pour un recuit de 50 minutes

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

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

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

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

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

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

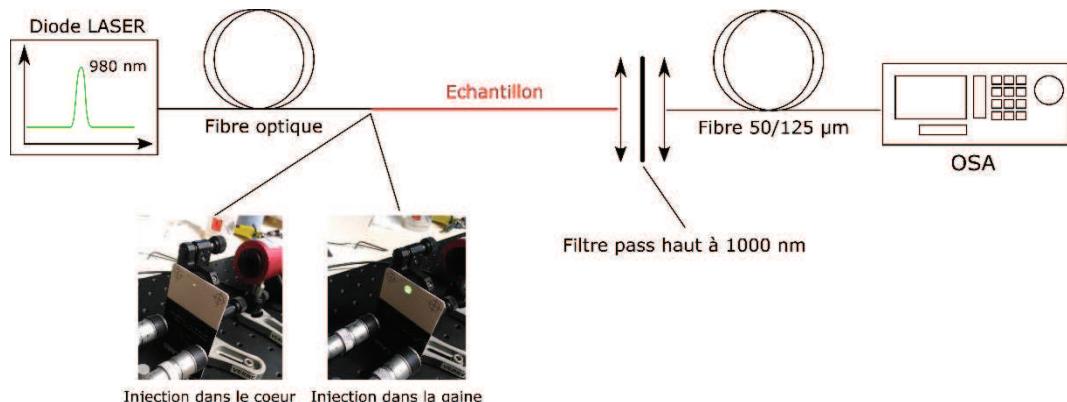


Figure III-9: Schéma du montage utilisé pour pomper les fibres vitrocéramiques dopées par du nickel

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



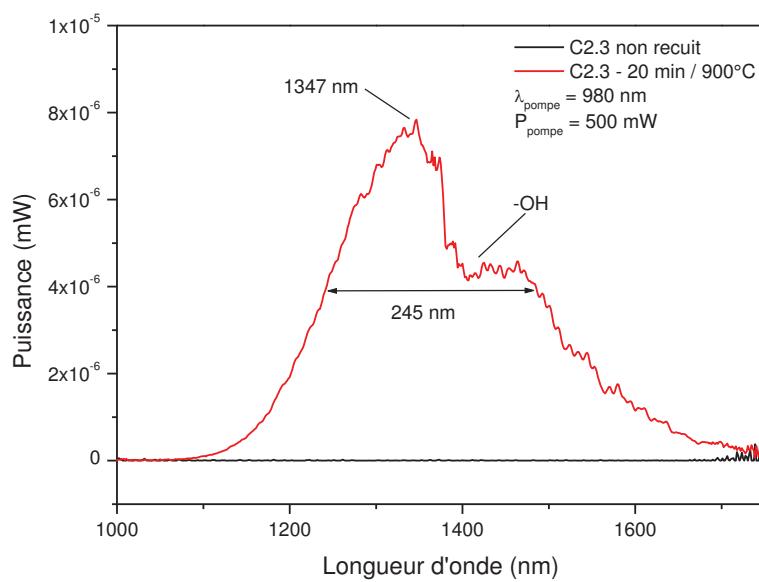


Figure III-10: Spectres d'émission d'une fibre issue de la composition C2.3 non recuite et recuite à 900°C pendant 20 minutes sous pompage optique à 980 nm

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

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

III.1.3. Nano structure des fibres vitrocéramiques

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

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

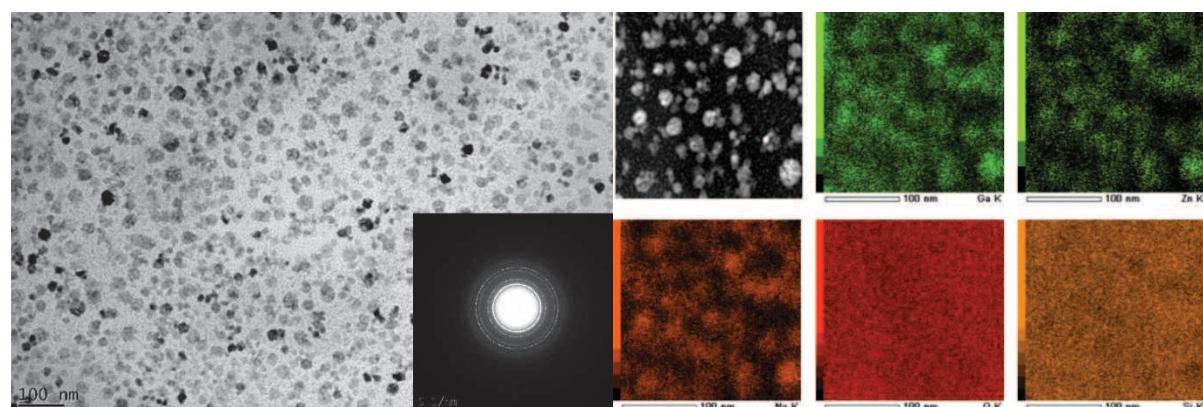


Figure III-11: Cliché MET et cartographie STEM-EDS réalisées sur un échantillon de fibre dopée 0,1% NiO et recuite 6h à 800°C.



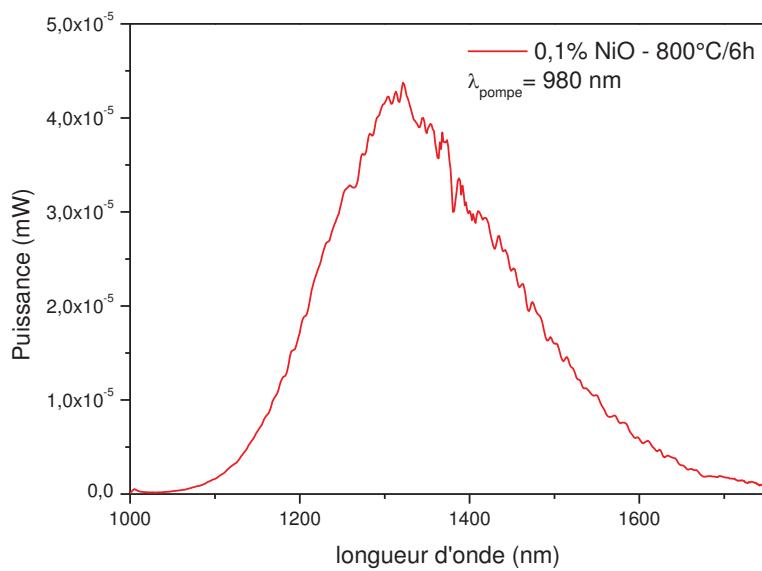


Figure III-12: Spectre d'émission d'une fibre dopée 0,1% NiO recuite 6h à 800°C et pompée à 980 nm, 500 mW

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

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

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

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

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

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

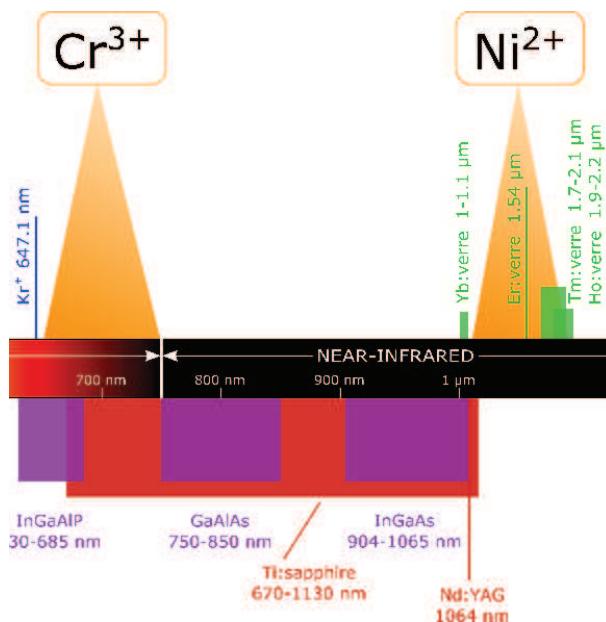


Figure III-13: Représentation du spectre optique ainsi que les gammes de longueurs d'ondes couvertes par différents lasers. Rouge: monocristaux, violet : semi-conducteurs, bleu : gaz, vert : fibres optique de silice, orange : nos fibres vitrocéramiques

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

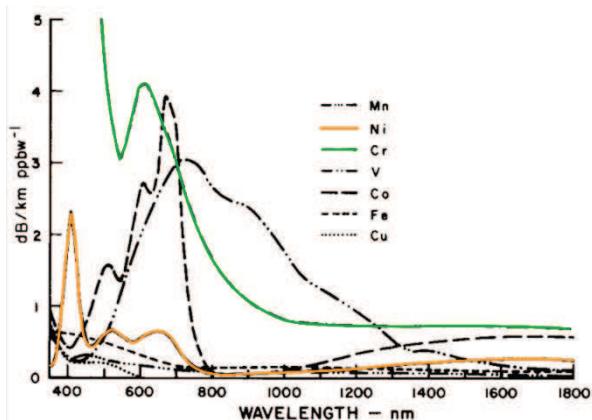


Figure III-14: Pertes optiques dues aux impuretés métalliques dans de la silice amorphe [100]

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

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

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

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

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

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

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

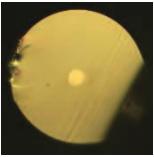
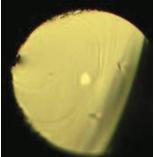
	Photo Dimensions cœur/gaine (μm)	Δn max	Pertes optiques (1300 nm)	Cation	Composition (%cations)		
					%Moyen	Ecart type	%initial
Gros cœur		0,077	<150 dB/m	Si	65,91	0,46	57,98
				Zn	11,15	0,08	11,60
				Ga	22,39	0,37	33,98
Petit cœur		0,024	25 dB/m	Si	86,97	1,09	57,98
				Zn	4,23	0,36	11,60
				Ga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

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

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

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

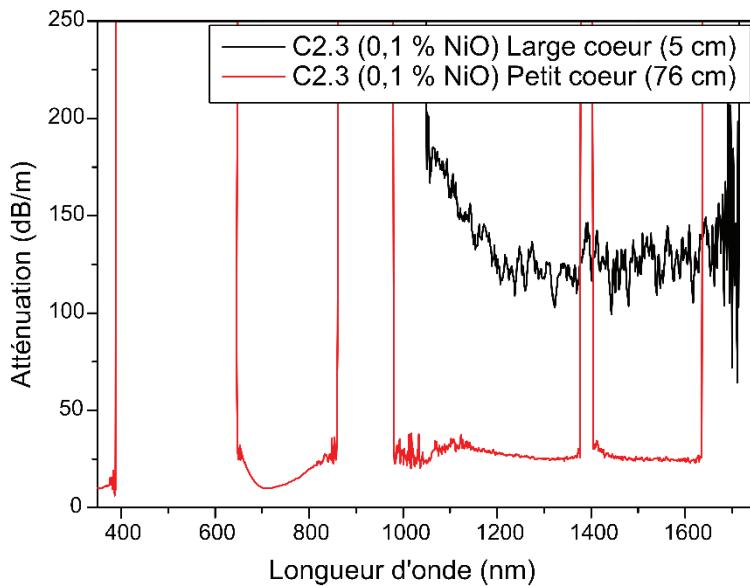


Figure III-15: Spectres d'atténuation des fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Si]

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

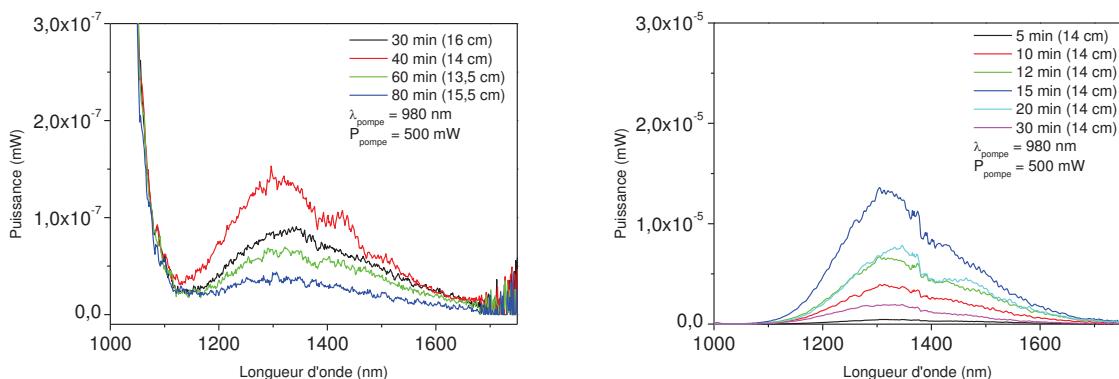


Figure III-16: Spectres d'émission des fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Si] avec à gauche la fibre « Petit cœur » et à droite la fibre « Gros cœur » pour des fibres recuites à 900°C pendant différentes durées

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

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

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

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

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

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

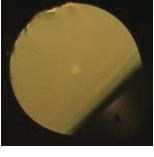
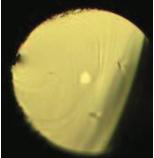
Photo Dimensions cœur/gaine (µm)	Δn_{max}	Pertes optiques (1300 nm)	Composition (%cations)			
			Cation	%Moyen	Ecart type	%initial
0,01% NiO  7,2/100	0,018	15 dB/m	Si	88,92	0,13	57,98
			Zn	1,63	0,14	11,60
			Ga	7,23	0,12	33,98
0,1% NiO  6,4 / 88	0,024	25 dB/m	Si	86,97	1,09	57,98
			Zn	4,23	0,36	11,60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

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

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

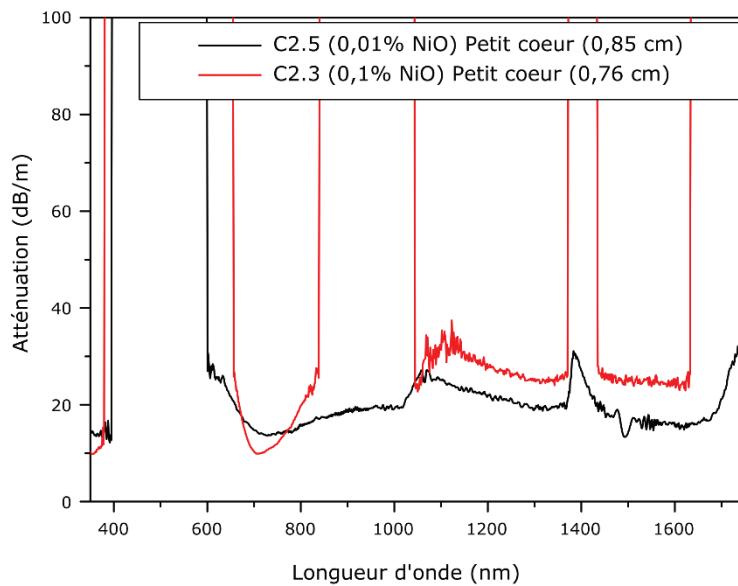


Figure III-17: Spectres d'atténuation des fibres utilisées pour évaluer l'influence de [Ni]

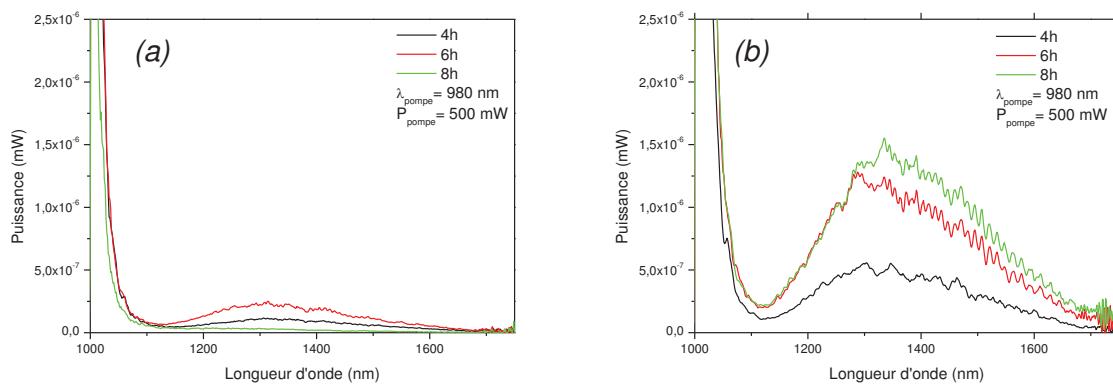


Figure III-18: Spectres d'émission des fibres recuites à 800°C utilisées pour évaluer l'influence du taux de dopage [Ni] avec (a) 0,1% de NiO et (b) 0,01% de NiO

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

III.2.3. Influence de la longueur (L)

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

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

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

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

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

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

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

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

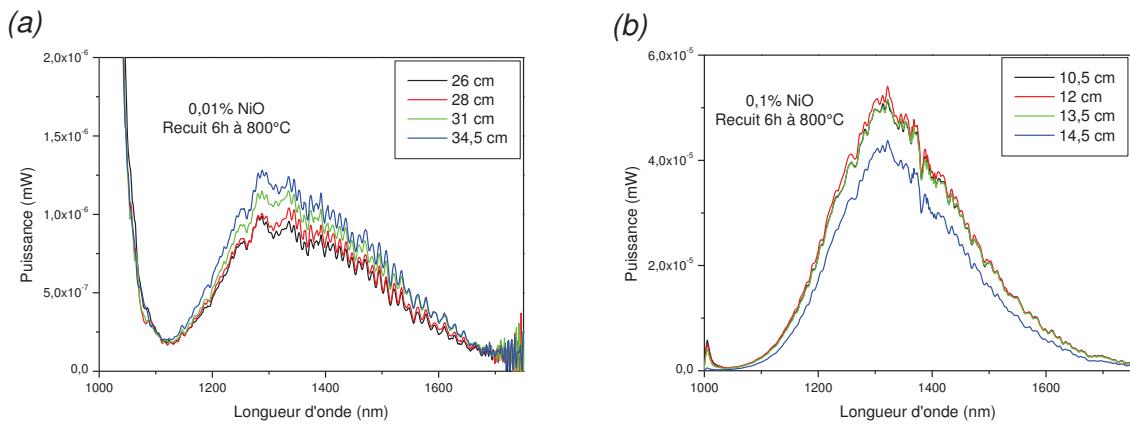


Figure III-19:Spectres d'émission des fibres recuites pendant 6h à 800°C en fonction de leur longueur avec la fibre dopée à (a) 0,01% et (b) à 0,1%

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

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

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

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

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

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

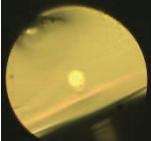
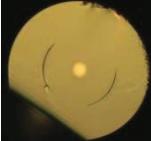
	Photo Dimensions cœur/gaine (μm)	Δn_{max}	Pertes optiques (1300 nm)	Composition (%cations)			
				Cation	%Moyen	Ecart type	%initial
0,01% NiO		-	45 dB/m	Si			57,98
				Zn		-	11,60
				Ga			33,98
0,05% NiO		-	78 dB/m	Si	66,16	1,08	57,98
				Zn	10,04	1,00	11,60
				Ga	23,79	1,06	33,98
0,1% NiO		0,077	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

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

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

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

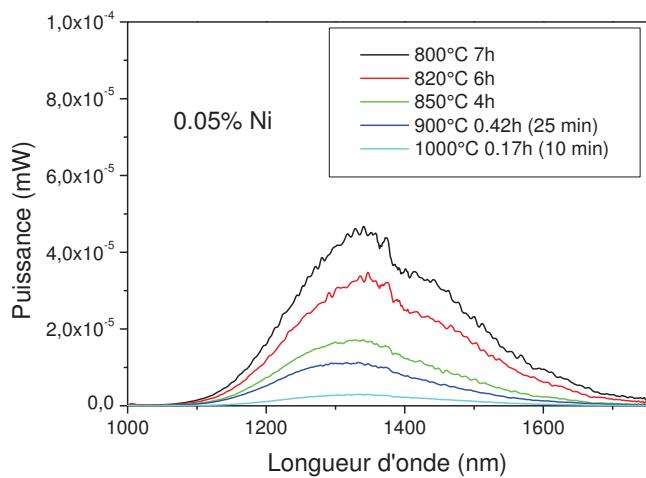


Figure III-20: Résultats obtenus pour chaque température de recuit sur des échantillons de fibres optiques dopées 0,05% NiO et pompées à 980 nm

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

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

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

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

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

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

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

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

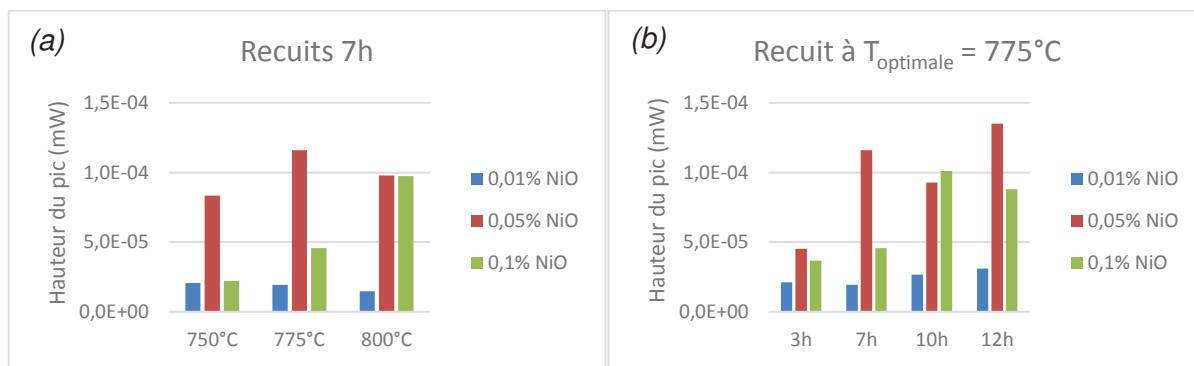


Figure III-21: Graphiques donnant la hauteur du pic d'émission autour de 1300 nm obtenue (a) lors des recuits pendant 7h et (b) pendant les recuits à 775°C

Recuit pendant 7h				
	%NiO	L_{optimale} (cm)	λ (nm)	Intensité (mW)
750°C	0,01% NiO	12	1327	$2,07 \cdot 10^{-5}$
	0,05% NiO	24	1324	$8,35 \cdot 10^{-5}$
	0,1% NiO	12	1323	$2,21 \cdot 10^{-5}$
775°C	0,01% NiO	12	1324	$1,93 \cdot 10^{-5}$
	0,05% NiO	24	1337	$1,16 \cdot 10^{-4}$
	0,1% NiO	12	1326	$4,57 \cdot 10^{-5}$
800°C	0,01% NiO	12	1327	$1,48 \cdot 10^{-5}$
	0,05% NiO	16,5	1337	$9,80 \cdot 10^{-5}$
	0,1% NiO	12	1336	$9,74 \cdot 10^{-5}$

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

Recuit à $T_{\text{optimale}} = 775^\circ\text{C}$				
	%NiO	L_{optimale} (cm)	λ (nm)	Hauteur pic (mW)
3h	0,01% NiO	12	1329	$2,11 \cdot 10^{-5}$
	0,05% NiO	12	1329	$4,54 \cdot 10^{-5}$
	0,1% NiO	12	1329	$3,69 \cdot 10^{-5}$
7h	0,01% NiO	12	1324	$1,93 \cdot 10^{-5}$
	0,05% NiO	24	1337	$1,16 \cdot 10^{-4}$
	0,1% NiO	12	1326	$4,57 \cdot 10^{-5}$



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

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

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

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

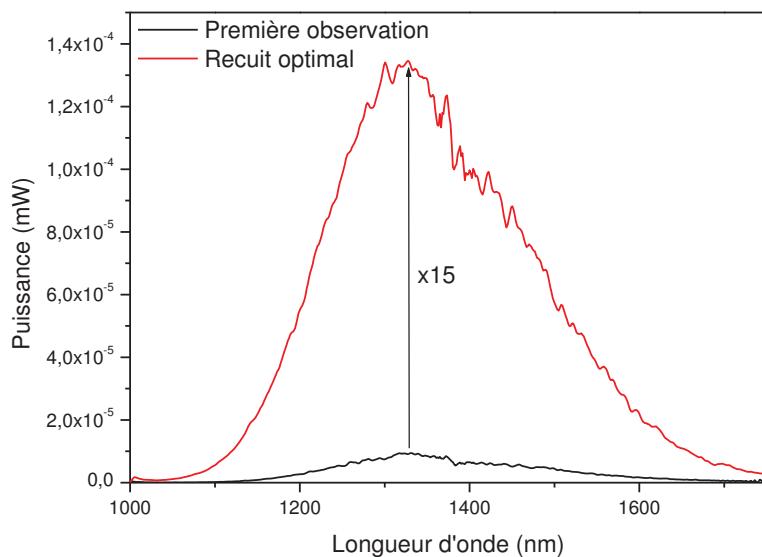


Figure III-22: Premier spectre d'émission obtenu sur une fibre dopée 0,1% NiO recuite 15 min/900°C et meilleur résultat obtenu sur une fibre dopée 0,05% NiO recuite 12h/775°C (fibre de 31,5 cm)

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

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

III.3. Performance des fibres vitrocéramiques

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

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

III.3.1. Positionnement par rapport à la littérature

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

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

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

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

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

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

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

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

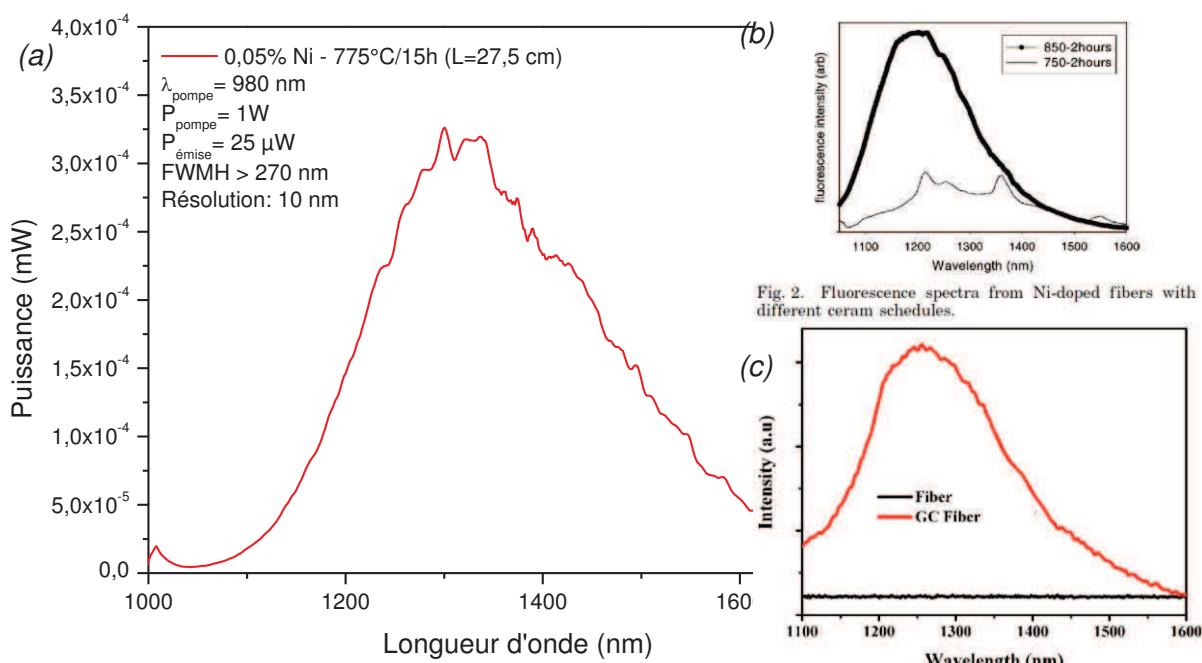


Figure III-23: (a) Spectres d'émissions obtenus sur notre meilleure fibre optique dopée par du nickel comparés aux spectres d'émission obtenus par (b) Samson *et al.* [55] et (c) Fang *et al.* [56]

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

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

III.3.1.2. Comparaison avec d'autres technologies commercialisées

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

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

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

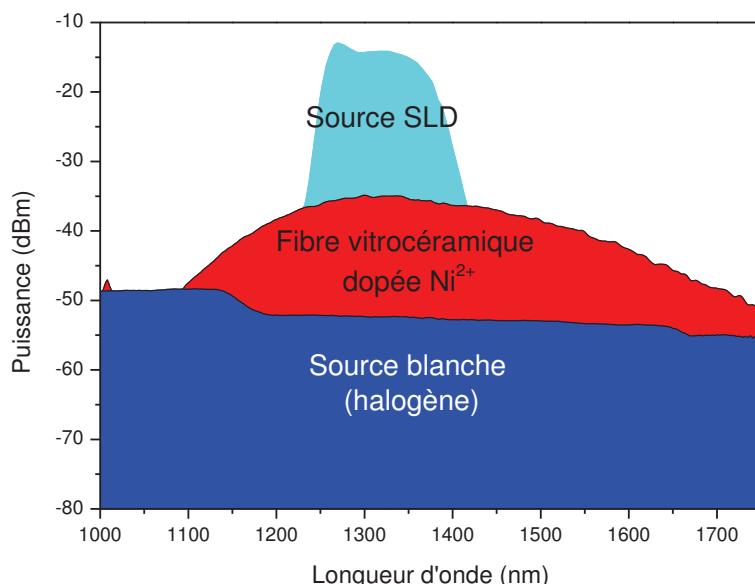


Figure III-24: Spectres d'émissions pour les sources SLD, fibres optiques vitrocéramiques et halogènes

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

III.3.2. Perspectives de caractérisations et développements

III.3.2.1. Amélioration de la transparence des matrices

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

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

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

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

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

III.3.2.2. Longueur des fibres recuites

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

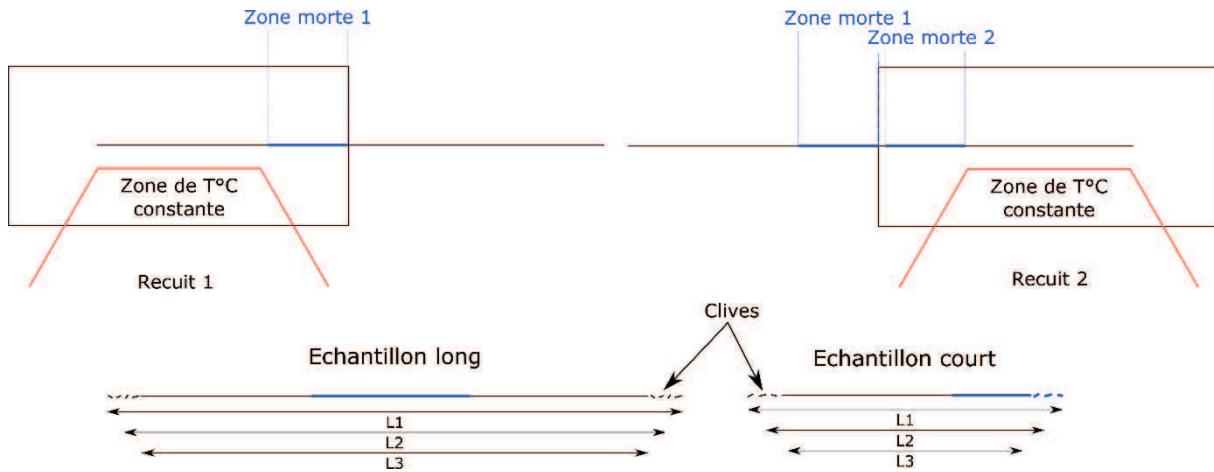


Figure III-25: Protocole de recuit et de test des fibres de « grandes longueurs » recuites en deux temps

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

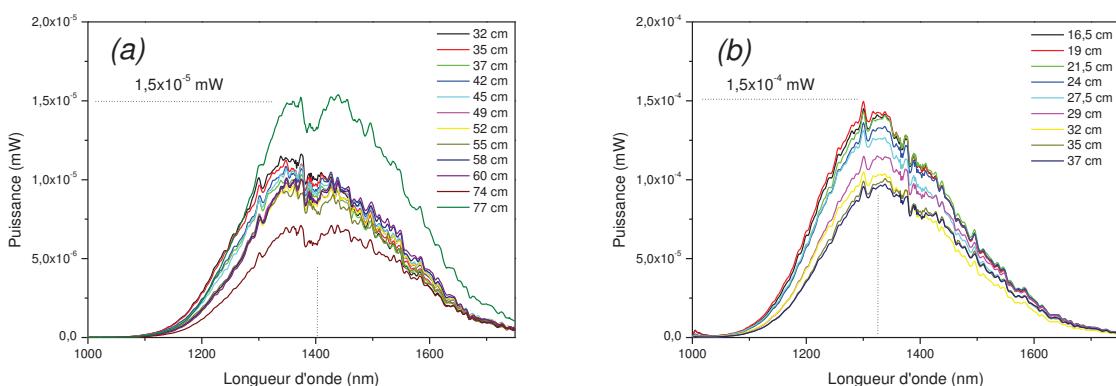


Figure III-26: Spectres d'émissions de l'échantillon long (a) et de l'échantillon court (b)

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

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

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

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

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

III.3.2.3. Temps de vie et efficacité quantique

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

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

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

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

III.3.3. Applications potentielles

III.3.3.1. Intégration dans un système fibré

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

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

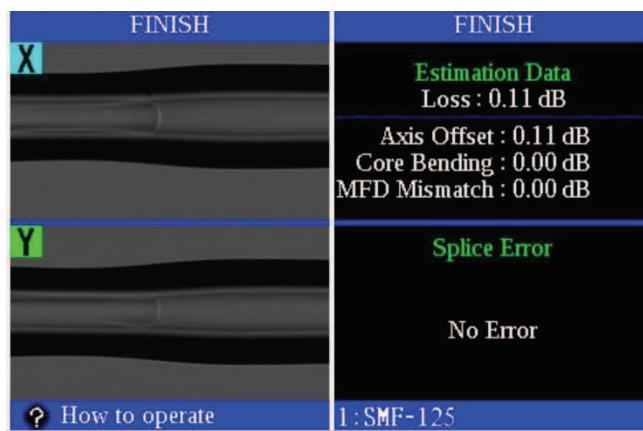


Figure III-27: Soudure d'une fibre vitrocéramique (gauche) sur une fibre standard SMF-28 (droite)

III.3.3.2. Imagerie par OCT à 1300 nm

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

Équation 26

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

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

III.3.3.3. Sources pour la biologie

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

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



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

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

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

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

