

# la vitrocéramique massive à la fibre optique vitrocéramique

---



Ce travail de thèse est issu de la collaboration entre le CEMHTI, le SPCTS et Xlim. Il s'appuie sur les compositions de vitrocéramiques stabilisant la phase spinelle  $ZnGa_2O_4$  développées au CEMHTI par S. Chenu *et al.* [9], sur l'expertise du SPCTS en matière de caractérisation structurale et microstructurale des verres et des céramiques et sur le procédé de fibrage par la technologie poudre dans tube développée à Xlim.

Les travaux et l'expertise du CEMHTI dans l'élaboration et la fabrication de céramiques et vitrocéramiques transparentes ont permis le développement de nombreuses matrices prometteuses pour des applications en optique. L'équipe a notamment développée une série de céramiques transparentes obtenues par fusion congruente d'un verre parent [83], [84], ainsi que plusieurs vitrocéramiques à base d'oxydes de silice et de germanium [9] [85]. Ces dernières présentent une grande transparence et des propriétés spectroscopiques potentiellement intéressantes pour les domaines des amplificateurs et des lasers. Les compositions à base de  $ZnGa_2O_4$  présentées dans les travaux de S. Chenu *et al.* ont d'ailleurs fait l'objet d'un brevet en 2015 [86]

La vitrocéramique stabilisant la phase  $ZnGa_2O_4$  est relativement peu étudiée dans la littérature. Elle présente cependant de nombreux avantages comme une mise en forme facilitée et la possibilité de contrôler sa nano-structure en fonction de sa composition chimique. Cette phase spinelle, substituée par de l'oxyde de germanium a par ailleurs démontré des propriétés optiques remarquables comme une luminescence persistante sur une durée record de plus de 360h [87]. Les vitrocéramiques que nous utilisons sont particulièrement intéressantes du fait de leur grande transparence entre 0,3  $\mu m$  et 4  $\mu m$ , qui permettent d'exploiter les propriétés de luminescence de l'ensemble du volume de matière disponible, sur une large gamme de longueurs d'ondes.

En parallèle, Xlim développe depuis 2007 [88] [89] le procédé de fibrage « Powder in Tube » et « Modified Powder in Tube » pour la mise en œuvre de fibres optiques multi matériaux. Ce procédé a démontré sa grande souplesse autant en termes de design de fibres que de compositions de matériaux étirés [73]. Au fil de ces dix années de recherches et développements, le procédé a permis de produire des fibres multi matériaux très diverses, allant de la simple géométrie cœur/gaine avec un cœur en cuivre métallique et une gaine en silice, jusqu'aux géométries plus complexes de fibres à maintien de polarisation où les matériaux du cœur et de la gaine sont sélectionnés afin d'optimiser les performances de la fibre avec un degré de liberté inégalé [74].

Enfin, l'expertise du SPCTS dans la fabrication et la caractérisation de verres, et céramiques transparentes permet depuis de nombreuses années le développement de matériaux innovants. La compréhension conjointe des mécanismes de cristallisation et des propriétés optiques qui découlent des microstructures et nanostructures fabriquées est un atout majeur pour le développement de matériaux pour l'optique. A titre d'exemple, cette compétence particulière a récemment abouti au développement d'une céramique transparente à base de d'oxyde de tellure, par cristallisation complète et congruente du verre parent [90].

La mise en commun de ces compétences et savoirs – faire en matière de développement, mise en œuvre et caractérisation de vitrocéramiques transparentes dédiés aux applications optiques confère à ce consortium toute l'expertise et les ressources nécessaires au développement de fibres optiques vitrocéramiques actives. Dans ce chapitre, on retrouve les travaux effectués dans chacun de ces laboratoires, ayant pour but d'optimiser les processus de fabrication des matériaux initiaux et des fibres optiques qui en découlent. Dans un premier temps, on présentera la vitrocéramique avec laquelle nous avons travaillé, et les protocoles



utilisés pour la fabriquer et optimiser ses performances. Nous verrons que les verres parents de vitrocéramiques fabriqués à Xlim ont fait l'objet de caractérisations optiques et chimiques au SPCTS et nano structurales au CEMHTI. Dans un second temps, on présentera le procédé poudre et ses spécificités. Cette seconde partie permettra de comprendre l'intérêt de la méthode poudre pour l'étirage de ces vitrocéramiques, le type de fibre qui peut être obtenu et les principaux leviers permettant de piloter les dimensions, la composition et les propriétés optiques des fibres finales. Ici encore, les fibres étirées à Xlim ont été caractérisées optiquement et chimiquement à Limoges, tandis que leurs nano-structures ont été observées par microscopie électronique en transmission sur au CEMHTI. Enfin, on conclura ce chapitre avec les fibres les plus performantes ayant été obtenues au fil des différentes campagnes de fabrication. L'accent sera alors mis sur les relations existant entre la composition chimique, les propriétés optiques et les nano-structures des fibres élaborées.



## II.1. Vitrocéramique issue du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$

### II.1.1. Un fort potentiel pour la photonique

Les vitrocéramiques à base de silice et de cristaux de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  présentent des propriétés spectroscopiques remarquables lorsqu'elles sont dopées par des ions de métaux de transition. S. Chenu *et al.* [9] ont notamment démontré qu'une intense phosphorescence persistante émane de l'intégralité du volume de matériau, lorsque celui-ci est dopé par des ions chrome (III). Il a d'ailleurs été démontré dans des céramiques poly cristallines de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  substituées par du  $\text{GeO}_2$  et dopées par des ions de chrome (III) que cette persistance pouvait atteindre plus de 300h, ce qui constitue un record et démontre l'intérêt que peut avoir cette phase cristalline pour les applications de marqueur pour la signalisation ou l'imagerie [87]. Si le dopant utilisé est du nickel (II), on peut attendre une large bande d'émission centrée autour de 1300 nm de près de 300 nm de large [85] [27] dans la vitrocéramique. Le changement d'environnement du nickel lors du passage du verre parent à la vitrocéramique rend possible la luminescence de cet ion. Cette propriété est particulièrement intéressante pour le domaine des télécommunications (réalisation d'amplificateurs autour de 1300 nm) [91] et de la santé (source optique large bande à 1300 nm pour l'OCT, Optical Coherent Tomography) [55]. L'utilisation du nickel (II) est également un avantage comparé au chrome (IV), qui présente lui aussi une large bande d'émission autour de 1300 nm, mais dont la valence est généralement mixte entre +III et +IV [92]. Cependant, la question de savoir si la vitrocéramique à base de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  est plus performante que d'autres pour la réalisation de fibres vitrocéramiques reste ouverte. Le CEMHTI a récemment développé et breveté des compositions de vitrocéramiques hautement transparentes dans les domaines des longueurs d'ondes visible et proche infrarouge, basées sur des matrices vitreuses silicatées contenant des cristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  et germanates contenant des cristaux de  $\text{ZnGa}_{2-2x}\text{Ge}_{2x}\text{O}_4$  [86]. Ces compositions à base de silice sont particulièrement intéressantes car cristallisables sur une large gamme de températures, ce qui en facilite la mise en œuvre de manière stable et répétable [93] [32] [94]. De plus, elles permettent d'obtenir une forte cristallinité des cristallites, ce qui améliore les propriétés optiques recherchées.

Plusieurs travaux portant sur des vitrocéramiques transparentes dopées par du nickel (II) ont été menés, notamment sur les spinelles  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  et  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ , [93] [95] [31]. La recherche de matrices présentant des efficacités quantiques maximales a orienté Suzuki *et al.* vers les vitrocéramiques contenant des cristaux de  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  [95]. En effet, les monocristaux de  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  présentent une efficacité quantique proche de 100%, supérieure à celle de nombreux autres spinelles. Cependant, la mesure expérimentale de l'efficacité quantique d'une vitrocéramique LGS ( $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  dans une matrice silicatée) *via* le rapport des temps de vie à 300 K et à 5 K n'est que de l'ordre de 60%. Pire encore, la mesure de l'efficacité à l'aide d'une sphère d'intégration qui permet de prendre en compte les phénomènes de réabsorption et de rendre compte de l'efficacité effective du matériau, ne dépasse pas 10%. La présence de défauts dans les cristallites et la proximité de la matrice silicatée auraient favorisé les phénomènes de désexcitation non radiatifs et ainsi fortement affecté l'efficacité quantique de ces matériaux. Ceci nous indique que les efficacités dépendent fortement de la méthode de fabrication et que l'efficacité mesurée sur des monocristaux ne peut pas être le seul indicateur pour évaluer la performance d'une vitrocéramique. Il est alors possible d'utiliser un troisième indicateur, qui est le produit de la section efficace d'émission par le temps de vie d'émission ( $\sigma\tau$ ). Ce produit, également appelé figure de mérite, est proportionnel au gain dans un amplificateur optique et inversement proportionnel au seuil d'oscillation laser. Ainsi, Gao *et*



*al.* [96] a mesuré l'efficacité quantique d'une vitrocéramique de  $ZnGa_2O_4$  (estimée comme le rapport des temps de vie d'émission à 300K et 0K), aux alentours de 25%. On note qu'en considérant le temps de vie moyen mesuré à 300K (525  $\mu s$  au lieu de 170  $\mu s$ ), l'efficacité se rapproche des 85%. Ces valeurs d'efficacité sont largement supérieures à celles de monocristaux de  $ZnGa_2O_4$ , qui se situent autour de 18% d'après T. Suzuki *et al.* [95]. La figure de mérite, indique comme cela est montré dans le *Tableau 8*, que le spinelle  $ZnGa_2O_4$  dans une vitrocéramique à base de silice est au moins aussi performant que les matrices vitrocéramiques et vitreuses (les figures de mérite des matrices vitreuses dopées par des terres rares sont données dans [96]). Le *Tableau 8* regroupe les paramètres caractéristiques et indicateurs de performance pour différentes vitrocéramiques dopées par du nickel (II). On retrouve ainsi l'énergie de champ cristallin  $Dq$ , le paramètre de Racah  $B$ , les temps de vie  $\tau$  à 300K et 0K, l'efficacité quantique  $\eta$  égale au rapport des temps de vie à 0 et 300K, la section efficace d'émission  $\sigma_{em}$  et la figure de mérite égale au produit de la section efficace par le temps de vie à 300K  $\sigma_{em}\tau_{300K}$ .

Matrice	$Dq$ ( $cm^{-1}$ )	$B$ ( $cm^{-1}$ )	$\tau_{300K}$ ( $\mu s$ )	$\tau_{0K}$ ( $\mu s$ )	$\eta$	$\sigma_{em}$ ( $cm^2$ )	$\sigma_{em}\tau_{300K}$ ( $cm^2.s$ )	Réf.
ZAS $ZnAl_2O_4$	932	652	240	440	0,55	$1,3.10^{-20}$	$3,1.10^{-24}$	[97]
LGS $LiGa_5O_8$	948	895	583	974	0,60	$6,3.10^{-21}$	$3,7.10^{-24}$	[32]
LGS $LiGa_5O_8$	948	895	583	974	0.1 (mesuré)	$7,2.10^{-22}$	$4.10^{-25}$	[95]
LGAS $\beta-Ga_2O_3$	1031	886	971	-	-	-	$7,7.10^{-23}$	[33]
<b>ZGO</b> <b><math>ZnGa_2O_4</math></b>	<b>917</b>	<b>767</b>	<b>170/525</b>	<b>620</b>	<b>0,25/0,85</b>	<b><math>0,52.10^{-20}</math></b>	<b><math>1,23.10^{-24}</math></b> <b><math>/3,79.10^{-24}</math></b>	[96]

Tableau 8: Tableau récapitulatif des paramètres optiques et indices de performance pour différentes vitrocéramiques dopées par du nickel (II)

Cet élément associé aux qualités intrinsèques de la vitrocéramique ZGO en termes de :

- reproductibilité et de contrôle de la nanostructure par l'ajustement de la composition initiale et du traitement thermique,
- capacité à intégrer les ions de dopants de manière préférentielle dans les cristaux,
- compatibilité de ce système avec la silice, ce qui offre une grande transparence, une large fenêtre de transmission entre 200 nm et 2200 nm et une bonne soudabilité avec de nombreux systèmes optiques fibrés),

en font un candidat intéressant pour la réalisation de fibres optiques vitrocéramiques. Dans le paragraphe suivant nous aborderons l'élaboration de ces vitrocéramiques ainsi que leurs propriétés.

## II.1.2. Méthode de fabrication et compositions étudiées

Le processus d'élaboration des verres parents et des vitrocéramiques est inspiré de celui décrit par Chenu *et al.* [9]. En se basant sur ce travail, nous avons suivi les étapes décrites suivantes :

- Peser les précurseurs dans les proportions appropriées.
- Broyer et mélanger les précurseurs au mortier, dans l'éthanol.
- Décarbonater thermiquement les précurseurs.
- Broyer les précurseurs décarbonatés au mortier.
- Synthétiser le verre à 1600°C pendant 30 min.
- Tremper le verre par immersion du fond du creuset dans l'eau.

A ce stade, nous avons obtenu un verre que nous avons utilisé sous forme massive pour réaliser des mesures de transmission, d'indice de réfraction et de composition chimique. Une seconde partie du verre est réduite en poudre afin de réaliser des mesures ATD/TG et des fabrications de fibres optiques.

Dans le cadre de la fabrication de fibres vitrocéramiques, la transparence du matériau est de première importance. Pour parvenir à un niveau de transparence adéquat, il est indispensable de réduire les pertes par diffusion Rayleigh en maîtrisant la taille des cristallites et les pertes d'absorption en éliminant tous les polluants. Plusieurs compositions de verres parents ont donc été synthétisées afin d'en étudier la nanostructure. En parallèle, nous avons tenté d'identifier et d'éliminer les sources de pollutions qui nuiraient à la transparence à l'aide de mesures optiques et structurales après chaque étape clé du processus de fabrication. Certains ajustements du processus par rapport aux travaux de S. Chenu ont été apportés de sorte à limiter au maximum l'incorporation de polluants dans les verres parents.

Dans les paragraphes suivants, on propose de revenir sur les étapes critiques du processus de fabrication et nous verrons les ajustements qui y ont été apportés.

### II.1.2.1. Compositions des verres synthétisés

La vitrocéramique développée par Chenu *et al.* [85] possède une nanostructure dont la taille peut être contrôlée par un ajustement de la composition de son verre parent. Ainsi, il a démontré qu'il est possible d'affiner la taille des cristallites en augmentant la quantité de dioxyde de germanium et/ou d'oxyde de sodium dans la composition initiale. Un exemple de nanostructure issue d'un système composé de  $\text{GeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  extrait de [85] est proposé en *Figure 1*. On peut voir que la taille des cristallites passe de 5 nm à près de 90 nm lorsque la quantité de dioxyde de germanium passe de 95%<sub>at</sub> à 85%<sub>at</sub>. L'ajout d'une petite quantité d'oxyde de sodium, typiquement 2,5%<sub>at</sub>, permet de réduire la taille des cristallites de 90 nm à environ 20 nm. Le même comportement est attendu dans les vitrocéramiques silicatées que nous utilisons.





Nous avons donc préparé différentes compositions de verres possédant des concentrations en oxyde de silicium allant de 55 à 75%<sub>mol</sub>. Les compositions, qui sont du type «  $w\text{SiO}_2 \ x\text{Na}_2\text{O} \ y\text{ZnO} \ z\text{Ga}_2\text{O}_3$  », ont été déterminées en fixant les règles suivantes :

- $w+x+y+z = 100$ ,
- $w = 55 ; 65 ; 70$  ou  $75$ ,
- $x = 5$ ,
- $2 \cdot z/y = 2,7$ .

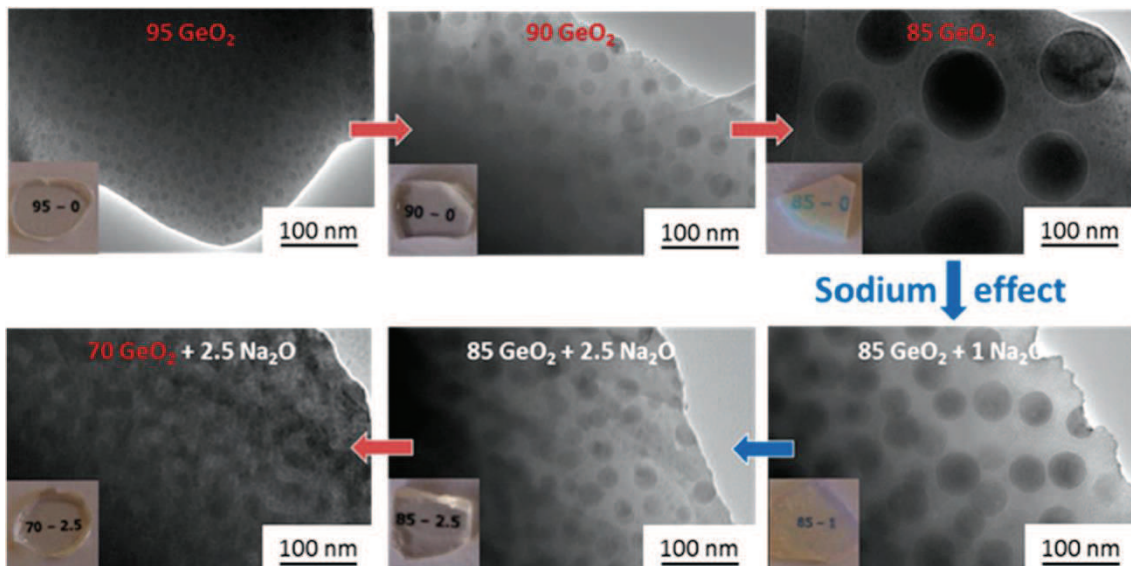


Figure II-1: Effet de la composition sur la nanostructure d'une vitrocéramique  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dans une matrice  $\text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ , image extraite de [85]

Des compositions dopées par du chrome (III) et du nickel (II) ont également été élaborées en ajoutant le dopant sous forme d'oxyde à la composition, et en rapportant celle-ci à 100%. Les compositions fabriquées sont rapportées dans le *Tableau 9*.

Les synthèses ont été faites à partir de :

- $\text{SiO}_2$  (99,99%) Tekna,
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (99,999%) Sigma Aldrich,
- $\text{ZnO}$  (99,999%) Strem Chemical,
- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99,998%) Strem Chemical,
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (99,97%) Alfa Aesar,
- $\text{NiO}$  (99,998%) Strem Chemical,
- Ethanol 96%.

Comme indiqué précédemment, les précurseurs sont pesés dans les proportions stœchiométriques et broyés au mortier dans de l'éthanol. Le mélange de précurseurs est homogénéisé jusqu'à évaporation complète de l'éthanol puis décarbonaté à 900°C pendant 9h. Le choix du carbonate de sodium décahydrate comme précurseur d'oxyde de sodium est motivé par le fait qu'il est totalement stable sous cette forme (il ne peut pas s'hydrater à l'air). Cela simplifie son stockage comparé à un carbonate de sodium anhydre et évite les erreurs de pesées lorsque ce dernier s'hydrate au contact de l'air ambiant.

Afin de limiter l'introduction d'eau dans les verres précurseurs et l'introduction de groupement « -OH » dans les fibres optiques, nous avons rapidement remplacé le carbonate de sodium décahydrate par du carbonate de sodium anhydre. Pour les mêmes raisons, le mélange des précurseurs a été fait au mortier, sans ajout d'éthanol. Il ne nous a cependant pas été possible de quantifier l'impact de ces précautions en partie du fait de la pureté moins grande du carbonate de sodium utilisé. Nous pensons cependant que cela va dans le sens de la réduction des pertes optiques dans les fibres.

Réf.	C1	C2.1	C2.2	C2.3	C2.4	C2.5	C3
% <sub>mol</sub> SiO <sub>2</sub>	55	65	64,968	64,935	64,968	64,994	75
% <sub>mol</sub> Na <sub>2</sub> O	5	5	4,998	4,995	4,998	5	5
% <sub>mol</sub> ZnO	17	13	12,994	12,987	12,994	12,999	8,5
% <sub>mol</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	17	16,992	16,983	16,992	16,998	11,5
% <sub>mol</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0,05	0	0	0	0
% <sub>mol</sub> NiO	0	0	0	0,1	0,05	0,01	0

Tableau 9: Compositions des verres parents de vitrocéramiques

### II.1.2.2. Synthèse du verre à haute température

Le verre est synthétisé en plaçant le mélange de précurseurs décarbonatés dans un creuset en platine rhodié, lui-même inséré dans un four à la température de 1600°C. Le four est équipé d'une sole amovible permettant un chargement et déchargement rapide et à haute température par le bas du four. Il est également équipé pour injecter un gaz dans la chambre au cours de la synthèse. Dans un premier temps, toutes les synthèses ont été réalisées sous air ambiant à 1600°C pendant 30 minutes. La trempe est faite par immersion du fond du creuset dans de l'eau, en prenant soin que l'eau ne rentre pas en contact avec le verre. Le four utilisé, le cycle thermique et les échantillons obtenus sont présentés en *Figure 2*.

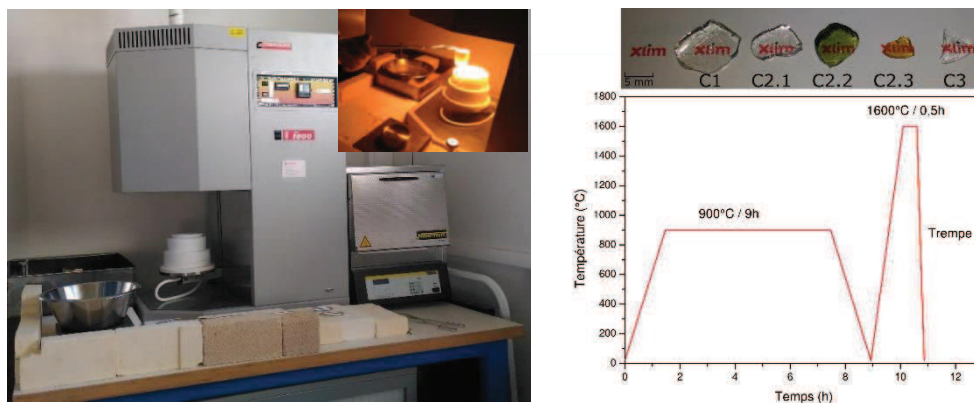


Figure II-2: Four à haute température utilisé pour les synthèses (gauche) et en fonctionnement (en insert), cycle thermique de synthèse des verres précurseurs de vitrocéramiques (droite) avec les échantillons obtenus en insert

Les échantillons massifs sont polis en fonction des essais à réaliser (sur une face, deux faces parallèles, une face dépolie ou non, ...). Le reste du verre est broyé au mortier afin de limiter au maximum les risques d'introduction de polluants par l'intermédiaire de billes et bol de broyage.



### II.1.2.3. Analyse chimique et structurale

Nous avons vérifié par DRX sur poudre (Chapitre 1, paragraphe 3.1.1) l'absence de cristaux dans chacun des verres fabriqués. Pour la composition C2, on présente un diffractogramme en *Figure 3* obtenus sur un appareil Bruker D8 Advance entre 10 et 50° (2θ). On peut voir que le verre fabriqué ne présente aucun pic de diffraction et en particulier que la phase ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (symbolisée par le traits rouges) en est absente. Nous avons vérifié de la même manière que chacun des matériaux fabriqués était totalement amorphe.

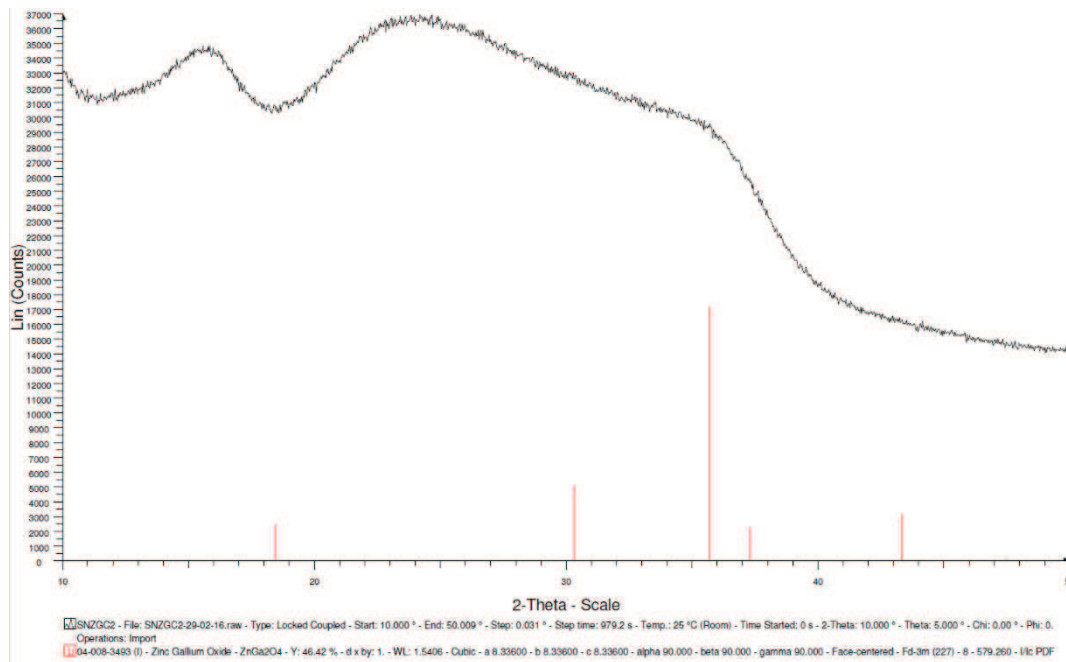


Figure II-3: DRX sur deux verres de composition C1 synthétisés par lot de 5g (C1.1) et 3g (C1.2)

Les échantillons massifs récupérés suite à la trempe ont été polis et analysés au microscope électronique à balayage (Cambridge Stereoscan S260). Une mesure de composition par EDS a été faite en quatre points aléatoirement répartis sur la surface de chaque échantillon. Un cliché MEB d'un échantillon de composition C1 poli et métallisé (couche de carbone déposée sous vide) est proposé en *Figure 4*. Des observations faites sur la surface des échantillons en imagerie par électrons rétro diffusés a permis de constater l'homogénéité de ces verres à l'échelle micrométrique.

Le *Tableau 10* reprend les résultats des mesures EDS réalisées sur chaque échantillon de verre ainsi que les valeurs théoriques attendues. Les mesures sur les compositions C2 et C3 n'ont pas permis de mesurer le sodium. C'est pourquoi nous avons choisi de ne pas tenir compte de ces éléments légers difficiles à doser par EDS, et nous avons comparé les rapports de cations Si, Zn et Ga dans le verre et dans les compositions théoriques afin de valider les compositions fabriquées.

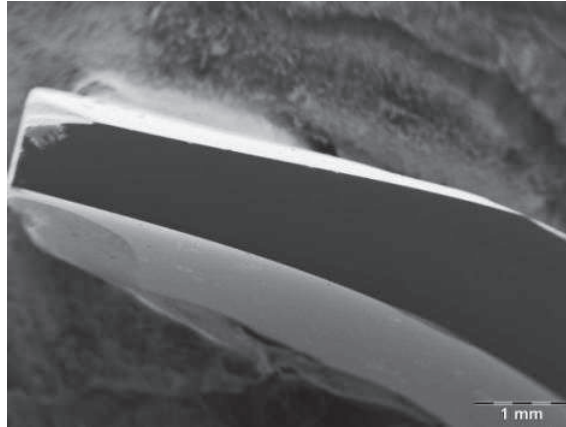


Figure II-4: Cliché MEB-SE d'un échantillon de verre de composition C1

Il apparaît que les verres sont relativement homogènes (écart type des mesures proches de 1%) et la composition moyenne mesurée est très proche de la composition théorique. Ceci nous indique que les verres fabriqués sont conformes aux compositions visées.

	Elément	Ecart type	%at moyen	%cation	%cation théorie
C1.1	O	0,55	39,25		
	Si	0,70	26,19	43,11	43,46
	Na	0,34	3,88	6,38	7,83
	Zn	0,34	7,34	12,08	13,16
	Ga	0,83	23,35	38,43	35,54
C2	O	1,48	62,61		
	Si	1,10	22,90	61,24	53,18
	Zn	0,09	3,95	10,56	10,44
	Ga	0,42	10,54	28,20	28,20
C3	O	1,09	62,32		
	Si	1,16	26,68	70,79	64,38
	Zn	0,16	3,05	8,09	7,31
	Ga	0,10	7,96	21,11	19,73

Tableau 10: Mesures de composition par MEB EDS (Cambridge Stereoscan S260) sur les compositions de verres parents de vitrocéramiques non dopées

Les verres précurseurs de vitrocéramiques ont été élaborés suivant un protocole similaire à celui utilisé par S. Chenu *et al.*. Cela nous a permis de produire trois compositions de verres non dopés et quatre compositions de verres dopés dont nous avons vérifié la nature amorphe par DRX et validé la composition par élémentaire en MEB EDS. La suite des travaux a eu pour but de caractériser les propriétés thermomécaniques et optiques de ces verres en vue de fabriquer des fibres optiques.

### II.1.3. Caractérisation du matériau massif

#### II.1.3.1. Analyses thermiques

Afin de vérifier le comportement de ces verres lors d'un recuit thermique de cristallisation, nous avons réalisé des mesures de DRX Haute Température (DRXHT) sur des poudres de verres

parents de vitrocéramiques. La méthode est analogue à la DRX sur poudre, à ceci près qu'elle se déroule dans un four à haute température. L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance Bruker ( $\text{CuK}\alpha 1, 2$ ) équipé d'un détecteur linéaire Vantec-1 et d'un four Anton Paar HTK 1200N basé sur un élément résistif chauffant Kanthal®. Les échantillons ont été chauffés de 30°C à 1200°C à 10°C par minute. La collection a été faite entre 15° et 80° (2 $\theta$ ) et 0.024° par pas. Ces mesures ont pour but de déterminer la nature des phases qui cristallisent et leur température d'apparition dans le matériau.

Le verre de composition C1 n'a pas été analysé en DRXHT car sa cristallisation a été explorée en détail par S. Chenu *et al.* [9]. Ces résultats sont présentés en *Figure 5* et comparés avec les résultats de nos mesures sur les verres C2 et C3, contenant respectivement 65% et 75% de silice présentés en *Figure 6*. On constate qu'à l'issue du cycle thermique de l'échantillon C1, seule la phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  est présente dans l'échantillon. Celle-ci apparaît à partir de 675°C sous la forme de cristaux de taille nanométrique. Lorsque la température augmente encore, on observe une augmentation de la taille des cristaux caractérisée par un affinement (diminution des largeurs à mi-hauteur) des pics de diffraction. De plus, le volume cristallisé, caractérisé par l'intensité réfléchie (mesurée par l'air sous le pic (400) [Chenu]), augmente jusqu'à 825°C. Ensuite, les cristaux grossissent par coalescence.

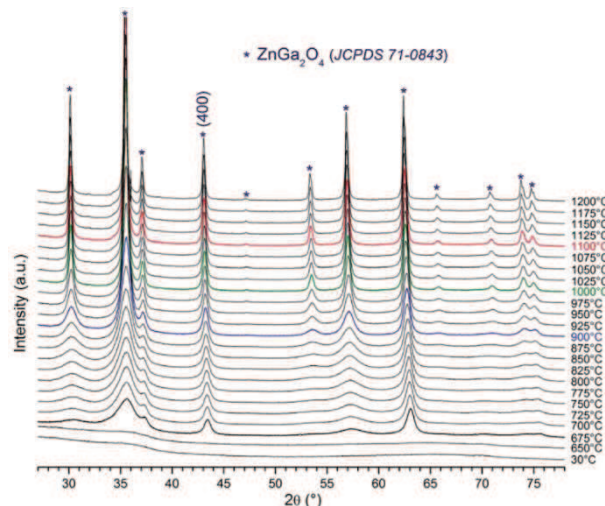


Figure II-5: Diffractogrammes obtenus sur un verre parent de composition C1 entre 30°C et 1200°C, extrait de [9]

Les résultats des mesures de DRXHT pour les échantillons de composition C2 et C3 sont donnés en *Figure 6a* et *6b* respectivement. Dans ces échantillons, on constate l'apparition de la phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  à partir de 750°C et 775°C respectivement, suivie d'un amincissement des pics de diffraction correspondant à l'augmentation de la taille des cristaux. A partir de 1000°C et 950°C respectivement, on constate l'apparition d'une variété cristalline de  $\text{SiO}_2$  (cristobalite, pic autour de 21,5°). L'apparition de cette phase, totalement opaque, peut nuire fortement à la transparence du matériau et doit être absolument évitée. Cette analyse met en évidence que l'augmentation de la quantité de silice dans la composition initiale tend à retarder la cristallisation de la phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  et favorise la cristallisation de la phase cristobalite.

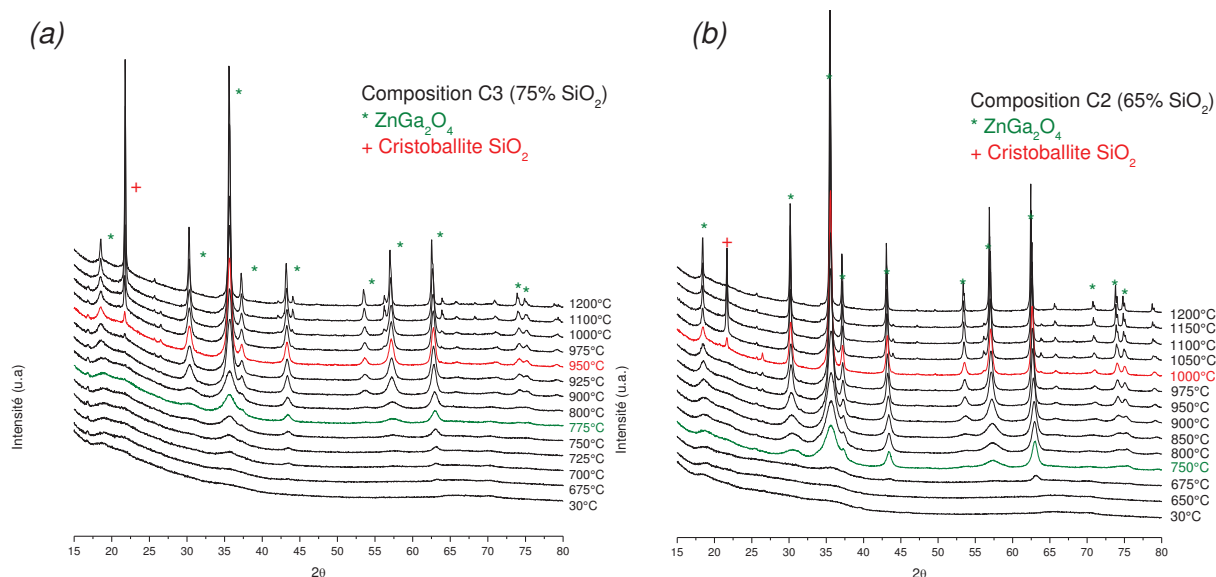


Figure II-6: Mesures de DRXHT sur les échantillons de composition (a) C2 et (b) C3

Nous avons complété ces mesures de DRXHT avec des mesures par Analyse Thermique Différentielle (ATD) afin de déterminer précisément les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de cristallisation ( $T_x$ ) de ces verres.

Les mesures ont été réalisées :

- Pour l'échantillon de composition C1, avec un appareil Netzsch STA 449 F3 Jupiter, sur un échantillon de 60 mg, dans un creuset en platine, sous balayage d'argon et avec une rampe de température de 10°C/min entre 30°C et 800°C.
- Pour les échantillons C2 non dopés et dopés, avec un appareil Setaram MULTI HTC 1600, sur des échantillons de 60 mg, dans un creuset en platine, sous balayage d'argon et avec une rampe de température de 10°C/min entre 30°C et 1100°C.

Comme le montrent la *Figure 7* et le *Tableau 10*, la composition C1 présente des températures  $T_g$  et  $T_x$  qui sont sensiblement identiques à celles indiquées par S. Chenu *et al.*, à savoir 655°C et 710°C respectivement. [9]. En augmentant la quantité de silice dans le verre (composition C2), on constate une variation quasiment nulle de la  $T_g$  et une augmentation importante de la  $T_x$ . L'analyse ATD semble donc montrer que si l'influence de la quantité de silice dans les compositions C1 et C2 affecte peu la température de transition vitreuse, l'impact sur la température de cristallisation est non négligeable. Enfin, ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues par DRXHT.

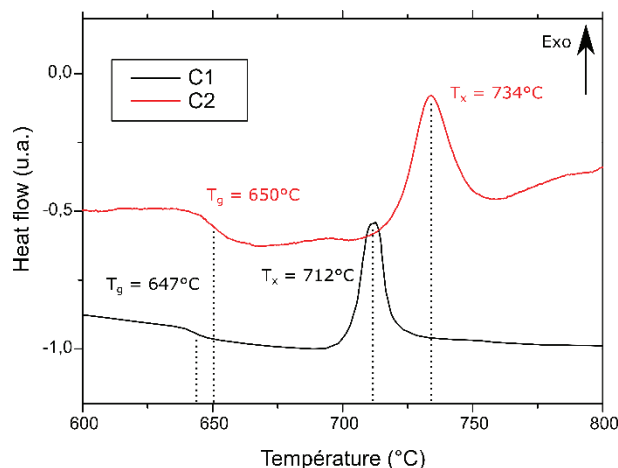


Figure II-7: Courbes d'ATD réalisées avec les échantillons de composition C1 (55% de silice) et C2 (65% de silice)

Nous avons ensuite tenté de mettre en évidence l'influence des dopants sur les propriétés thermiques des verres parents. La composition C2 a été choisie pour servir de référence car elle contient une quantité intermédiaire de silice entre les compositions C1 et C3. Nous avons utilisé pour cela les compositions de verre contenant 0,1 mol% de chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ) et de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), c'est à dire les compositions C2.2 et 2.3. Les courbes correspondantes sont données en Figure 8. On constate que la  $T_g$  est ici légèrement plus élevée dans les verres contenant un dopant. En revanche, la  $T_x$  diminue fortement, en particulier dans le cas du chrome. Si les effets de cristallisation en présence de chrome ou de nickel ont déjà été documentés dans la littérature, nous constatons dans le cas de nos verres que la température de cristallisation est réduite de 15°C par l'ajout du nickel et de 22°C par l'ajout du chrome par rapport à un verre sans dopant. Ces données sont regroupées dans le Tableau 11 et sont à prendre en considération dans l'élaboration des futurs traitements thermiques de cristallisation.

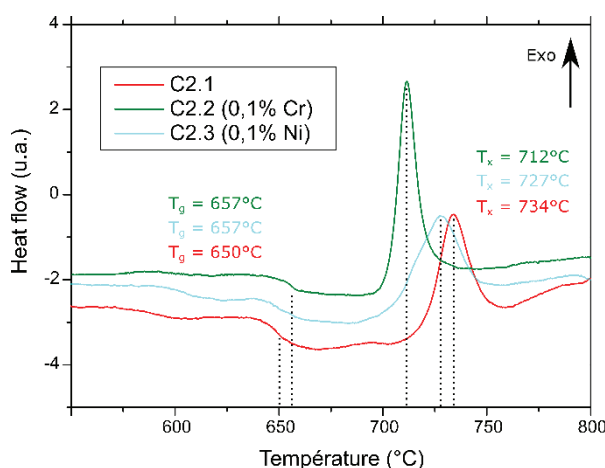


Figure II-8: Courbes d'ATD réalisées sur les échantillons de compositions C2.1, C2.2 et C2.3



Composition	$T_g$ (ATD)	$T_x$ (ATD)	$T_x$ (DRXHT)
C1 – 55SiO <sub>2</sub> 5Na <sub>2</sub> O 17ZnO-23Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	647°C	712°C	> 650°C
C2.1 – 65SiO <sub>2</sub> 5Na <sub>2</sub> O 13ZnO 17Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650°C	734°C	> 675°C
C2.2 – [C2.1] + 0,05 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	657°C	712°C	-
C2.3 – [C2.1] + 0,1 NiO	657°C	727°C	-
C3 – 75SiO <sub>2</sub> 5Na <sub>2</sub> O 8,5ZnO 11,5Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	> 750°C

Tableau 11: Résultats des mesures de DRXHT et d'ATD sur les verres parents de vitrocéramiques

### II.1.3.2. Nanostructure des verres parents

Afin d'identifier les compositions de verres parents permettant d'obtenir les nanostructures les plus petites possibles, nous avons réalisé des observations MET sur des échantillons de verre réduits en poudre. Le microscope utilisé est un MET JEOL ARM200F et les clichés donnés en *Figure 9* montrent que les verres de composition C1, C2 et C3 présentent une démixtion entre des domaines riches en silice (zones claires) et des domaines riches en zinc et en gallium (zones sombres). La séparation de phases semble être de type spinodale pour chacune de ces compositions, bien que la composition C3, plus riche en silice une nano-structuration de plus petite taille. Nous avons également observé les verres issus des compositions C2.2 et C2.3 afin de mettre en évidence l'effet des dopants sur la nanostructure des verres. On constate rapidement que l'ajout de nickel ou de chrome tend à faire grossir la nanostructure, et que le chrome à un effet plus important que le nickel. Cette observation est cohérente avec l'abaissement de la température de cristallisation plus marquée dans les échantillons dopés par du chrome.

La mesure des dimensions de la nanostructure à l'aide du logiciel de traitements d'images ImageJ a permis d'en estimer la taille et la dispersion. Le *Tableau 12* donne la taille moyenne, la dispersion et le nombre de domaines ayant été mesurés pour chaque échantillon. On constate que la séparation de phases entre les domaines riches en silice et ceux riches en zinc et en gallium est présente dans tous les échantillons analysés. Celle – ci est de type spinodale et semble répartie de manière homogène spatialement et en taille dans tous les échantillons. Des clichés de diffraction, non présentés ici, ont été réalisés sur chaque échantillon et ont permis de démontrer qu'ils sont tous amorphes et que les nanostructures observées ne correspondent qu'à la séparation de phases qui donnera naissance à la nanostructure cristalline après recuit thermique. La taille des domaines passe de moins de 4 nm dans le verre C3 à 15 nm dans le verre C1, ce qui semble indiquer que la taille de la nanostructure diminue lorsque le pourcentage de silice contenu dans le matériau augmente. Pour tous les échantillons, la taille des domaines ne dépasse pas 15 nm de diamètre, et ils sont distribués de manière homogène dans tout le volume de l'échantillon. Cela les rend compatible avec la contrainte sur la taille et la distribution des cristallites donnée par P.A. Tick [46] sur la taille (100 fois plus petit que la longueur d'onde) et la distribution (distribution homogène et sans agrégats) des cristallites pour limiter les effets de la diffusion Rayleigh.



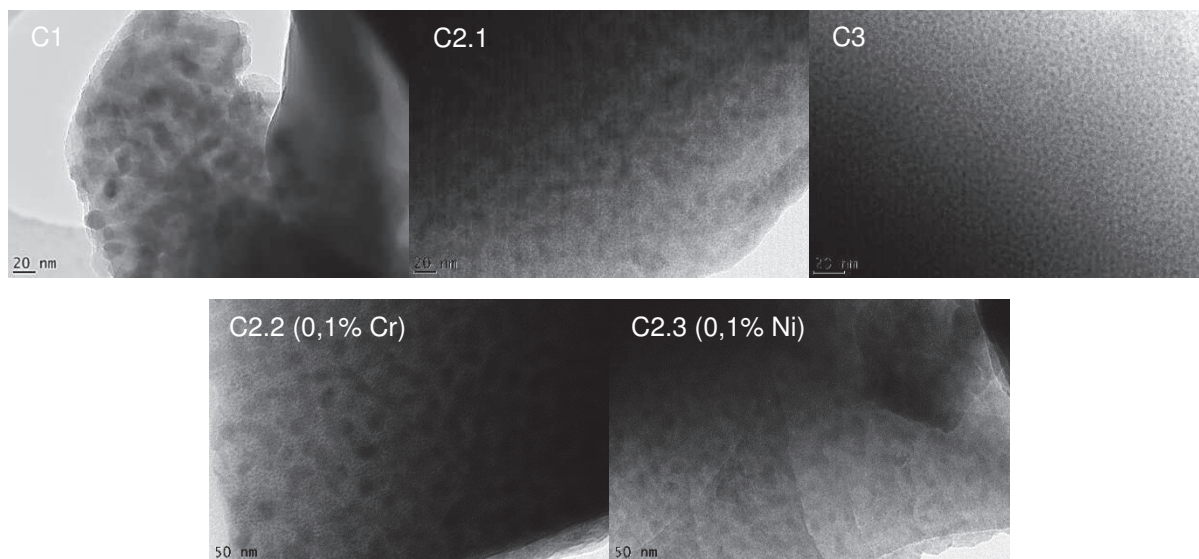


Figure II-9: Clichés MET obtenus sur les verres parents de vitrocéramiques non dopés C1, C2.1 et C3 et dopés C2.2 (0,1% Cr) et C2.3 (0,1% Ni)

Composition	N	Moyenne (nm)	Ecart type (nm)
C1 – 55SiO <sub>2</sub> 5Na <sub>2</sub> O 17ZnO-23Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	15,1	3,1
C2.1 – 65SiO <sub>2</sub> 5Na <sub>2</sub> O 13ZnO 17Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	13,0	2,2
C2.2 – [C2.1] + 0,05 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	23,7	2,6
C2.3 – [C2.1] + 0,1 NiO	48	17,1	2,1
C3 – 75SiO <sub>2</sub> 5Na <sub>2</sub> O 8,5ZnO 11,5Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	3,8	0,8

Tableau 12: Diamètre moyen et écart type de N domaines mesurés sur chaque verre

Cependant, si la taille de la nanostructure semble compatible avec l'objectif de transparence visé, il est nécessaire de tenir compte de la différence d'indice de réfraction entre les futurs cristaux et la silice. En effet, l'intensité du coefficient de diffusion Rayleigh dépend également du carré de la différence d'indice de réfraction entre les domaines traversés par la lumière (d'après le modèle de Rayleigh donné au Chapitre 1, paragraphe 1.3.3). C'est pourquoi il est nécessaire de caractériser les propriétés optiques de ces verres dans le paragraphe suivant.

### II.1.3.3. Propriétés optiques

La *Figure 10* montre 5 échantillons de composition C1, C2.1, C2.2, C2.3 et C3 disposés sur un porte échantillon de polissage. Des mesures d'indice de réfraction ont été effectuées sur les verres précurseurs à l'aide d'un ellipsomètre Horiba Jobin-Yvon UVISEL. Les échantillons analysés en transmission ont été dépolis sur l'une des faces pour les besoins de cette mesure. La comparaison de l'indice de réfraction avant et après fibrage nous permet d'évaluer les modifications subies par le matériau, notamment du point de vue de sa composition. Ainsi, nous avons mesuré les indices de réfraction pour les compositions de verre C1, C2.1 et C3. Les mesures ont été répétées deux fois par échantillon en deux endroits différents de la surface. La moyenne des deux mesures est donnée en *Figure 11a*. On constate que l'indice de réfraction est d'autant plus élevé que la quantité de silice initiale est faible. Il est possible

de relier l'indice de réfraction à la composition dans un système biphasé en procédant à quelques approximations.



Figure II-10: Echantillons de verres de compositions C1, C2.1, C2.2, C2.3 et C3 utilisés pour les mesures de transmission et d'ellipsométrie

De manière qualitative, on considère que les verres parents de vitrocéramiques sont constitués de deux phases immiscibles où l'une est constituée de silice dans la proportion  $f$ , l'autre est constituée de deux atomes de gallium pour un atome de zinc dans la proportion  $(1-f)$ . Nous prendrons les indices de réfractifs de ces deux phases comme :

- $n_1 = n_{\text{SiO}_2} (667 \text{ nm}) = 1.456$  [Weber, 2002]
- $n_2 = n_{\text{ZnGa}_2\text{O}_4} (667 \text{ nm}) = 1.93$  [98], ce qui est inexact car notre verre ne contient pas effectivement de cristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Nous faisons cependant l'approximation que cette valeur est suffisamment proche de l'indice de réfraction du matériau pour réaliser cette étude

L'équation de Lorenz-Lorentz [99] donnée en *Equation 24* permet alors de calculer l'indice de réfraction moyen du matériau biphasé.

Équation 24

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f \cdot \left( \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) + (1 - f) \cdot \left( \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right)$$

Le résultat de ce calcul est donné en *Figure 11b*, qui donne l'indice de réfraction à 667 nm en fonction de la fraction molaire de silice ( $f_{\text{SiO}_2}$ ), et sur lequel sont reportés les points expérimentaux mesurés sur les compositions C1, C2 et C3 par ellipsométrie. Ce modèle permet d'estimer de manière qualitative l'indice de réfraction d'une composition donnée. Ces valeurs d'indice de réfraction à 667 nm seront comparées aux valeurs d'indice de réfraction du cœur des fibres optiques qui seront fabriquées à partir de ces verres, afin de rendre compte de l'écart par rapport à la composition initiale dans les fibres optiques.



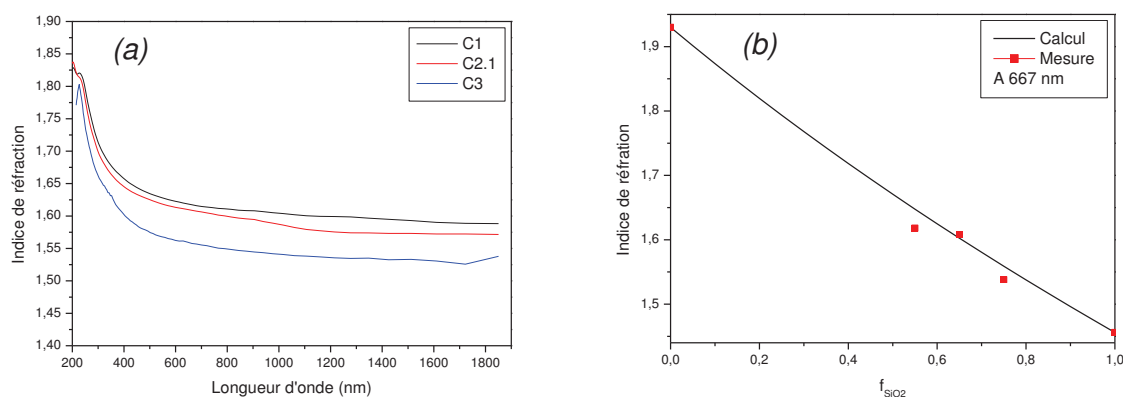


Figure II-11: (a) Indices de réfraction moyens mesurés sur les verres de compositions C1, C2.1 et C3 par ellipsométrie, (b) Evolution de l'indice de réfraction mesuré à 667 nm en fonction de la fraction de SiO<sub>2</sub>

On constate que l'indice de réfraction augmente lorsque la proportion de silice dans le verre diminue, ce qui est cohérent avec le modèle proposé. On constate par ailleurs une corrélation relativement bonne entre les mesures d'indice de réfraction et le modèle, avec un écart moyen relevé de 1,16%. Les indices de réfractons des compositions C1, C2.1 et C3 à 667 nm sont respectivement de 1,617, 1,609 et 1,558. Ces valeurs indiquent qu'il est en théorie possible d'atteindre des différences maximales d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine des futures fibres optiques de 0,161, 0,153 et 0,102. Le suivi de l'indice de réfraction peut donc nous renseigner sur l'enrichissement de la composition du cœur en silice lors de l'étape d'étréage [63].

Il est important de noter que la différence d'indice de réfraction entre la silice et les cristaux de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est de l'ordre de 0,4. Ce qui implique que la diffusion Rayleigh dans cette vitrocéramique est relativement importante même si l'on parvient à maintenir la taille des cristaux en dessous de 30 nm de diamètre. La contrainte sur la taille des cristaux est donc augmentée pour obtenir des vitrocéramiques et des fibres optiques suffisamment transparentes. Ces analyses préliminaires ont permis de démontrer que ces trois compositions présentent des séparations de phases compatibles avec la contrainte sur la taille des cristaux, si l'on parvient à en la croissance lors de la cristallisation. Le choix du verre le plus adapté se fera donc à l'étape du fibrage, après évaluation des performances des fibres optiques.

Le paragraphe suivant décrit le protocole d'élaboration des préformes de fibrage par le procédé poudre ainsi que les conditions permettant la mise en forme de ces verres sous la forme de fibres optiques.

## II.2. Conception et étréage des préformes par le procédé poudre

Le procédé de fibrage par voie poudre a été inventé dans les années 1970 dans le but de produire des fibres optiques à faibles pertes pour le domaine des télécommunications [73], [75]. Cependant sur ce seul critère des pertes optiques, le procédé poudre s'avère être moins performant que d'autres méthodes comme la MCVD ou l'OVD utilisées encore aujourd'hui pour la fabrication de fibres optiques pour les télécommunications, et qui permettent d'atteindre des niveaux d'atténuation de l'ordre de 0,2 dB/km à 1550 nm. La diversification des applications pour les fibres optiques et le développement d'amplificateurs, de laser et de capteurs fibrés a complètement transformé les enjeux liés aux contraintes de fabrication et

aux niveaux des pertes optiques. Ainsi, la réduction des longueurs de fibres requises pour ces applications a permis l'utilisation de nouveaux matériaux, moins transparents que la silice, mais possédant des propriétés particulières (par exemple des indices de réfraction linéaires et non linéaires plus grands, des énergies de phonons plus faibles, etc.). De la même manière, de nouveaux procédés, dérivants ou non de procédés existants ont pu être mis en œuvre avec succès pour la fabrication de fibres optiques. Dans ce contexte, le procédé poudre a été utilisé notamment par J. Ballato *et al.* [75] pour la fabrication de fibres optiques multi matériaux, ici constituées d'une gaine de silice pure et d'un cœur issu d'un verre aluminosilicaté fortement dopé par de l'oxyde de terbium. Ce procédé a également été utilisé, optimisé et utilisé en association avec d'autres méthodes de fabrication au sein du laboratoire Xlim au cours des thèses de S. Leparmentier [88] et M. Kudinova [89] [74], pour la fabrication de fibres optiques de compositions et de structures plus complexes. Ceci a été possible en partie grâce à la souplesse qu'offre le procédé poudre en termes de design et de la variété des matériaux étirables. En principe très simple, il consiste à insérer le matériau d'intérêt, sous forme de poudre, dans un tube et à étirer la préforme ainsi constituée directement en une fibre optique. J. Ballato *et al.*, dans le travail cité plus haut, proposait de fibrer une poudre homogène constituée des oxydes précurseurs de verre dans le but de former un cœur de silice fortement dopé en terres rares. Ceci implique que la synthèse du verre se déroule au même moment que le fibrage, et évite ainsi les contaminations au contact du creuset de synthèse (généralement en platine). Dans notre travail, la synthèse du verre parent de vitrocéramique nécessite des températures élevées, des temps d'homogénéisation non négligeables et produisent du dioxyde de carbone et de l'eau sous forme gazeuse. La gestion de ces trois éléments pendant le fibrage complexifierait grandement la fabrication de la fibre optique. C'est pourquoi nous avons séparé l'étape de synthèse de celle de la fabrication de la fibre optique en insérant dans les tubes de préformes une poudre de verre parent de vitrocéramique.

On notera que cette approche est la seule qui soit viable dans le cas de nos compositions de verres. En effet, leur grande viscosité à haute température les rend difficiles à couler sous la forme de barreaux utilisables dans le procédé Rod in Tube. L'apparition de contraintes (risques de fissurations) et de cristaux au cours de la trempe (notamment au cœur de la pièce coulée) constituent un verrou technologique fort. Par ailleurs les procédés classiques tels que la MCVD sont classiquement limités à des taux de dopages de l'ordre de 15 <sub>masse</sub>% du fait des différences de dilatation thermique entre le cœur et la gaine et des effets de dévitrification qui ne lui permettent pas de mettre en œuvre ce matériau. Enfin le procédé en double creuset, intrinsèquement plus complexe à mettre en œuvre, reste plus rarement utilisé.

Nous allons maintenant voir comment nous avons élaboré et étiré les préformes de fibres optiques. Un point sera fait sur la composition et les caractéristiques des fibres que nous sommes capables de produire avec cette méthode.

## II.2.1. Elaboration des préformes de fibrage

### II.2.1.1. Composition des préformes

La composition de la préforme inclut la nature du matériau d'intérêt qui constituera le cœur de la fibre optique, et la nature des tubes constituant la future gaine de la fibre optique. Les matériaux de cœur que nous avons testés sont ceux identifiés dans le paragraphe précédent, à savoir les verres précurseurs de vitrocéramique de compositions C1, C2.1 et C3 que nous nommerons C1, C2 et C3 par commodité. Les tubes utilisés sont quant à eux sélectionnés en fonction de leur pureté et de leurs dimensions. En effet, lors du fibrage la préforme est étirée



à volume constant sous la forme d'une fibre optique. Les diamètres extérieur et intérieur subissent alors une réduction d'un facteur 100 (passage de typiquement 1 cm à 100  $\mu\text{m}$ ). Le choix des dimensions des tubes constituant la préforme conditionne donc les dimensions de la fibre finale. Ainsi, la réalisation d'une fibre dont les dimensions correspondent à celles d'une fibre standard SMF-28 nécessite en théorie l'utilisation d'un tube présentant un rapport entre le diamètre intérieur et extérieur relativement faible (0,064). Ces tubes à bords épais ne sont cependant pas adaptés aux études exploratoires que nous menons du fait de leur coût et de la quantité de verre nécessaire pour les remplir. Nous avons donc choisi des tubes à bords plus minces, en tenant compte des dimensions disponibles au laboratoire, des complications que pose le remplissage d'un tube dont le diamètre intérieur est très petit, et l'accord de taille de la fibre finale avec des fibres standards. A titre d'exemple, à partir d'une préforme de 2 mm de diamètre intérieur et 12 mm de diamètre extérieur, il est en théorie possible de fabriquer une fibre optique de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre intérieur et 120  $\mu\text{m}$  de diamètre extérieur. La préforme est fabriquée à partir de tubes F300 présentant une grande pureté et une concentration en groupements hydroxyles réduite.

### **II.2.1.2. Méthode de remplissage**

La fabrication des préformes nécessite l'utilisation de tubes de silice qui doivent être fermés à l'une des extrémités. Les poudres sont insérées dans les tubes dans des quantités qui peuvent être ajustées en fonction de la longueur de fibre à produire. Cela rend ce procédé particulièrement adapté à la recherche exploratoire que l'on mène ici puisque de faibles quantités de poudres peuvent être étirées sous forme de fibres optiques d'une centaine de micromètres de diamètre à l'aide d'une tour de fibrage. Cette étape est décrite dans le paragraphe suivant.

## **II.2.2. Etirage des préformes par le procédé poudre**

### **II.2.2.1. Equipement et paramètres de contrôles**

La tour de fibrage que nous utilisons est constituée d'un bâti de 4 mètres de haut, au sommet duquel se trouve un four à induction à noyau de carbone surmonté d'un système de maintien et de translation vertical de la préforme (*Figure 12a*). Les préformes sont étirées dans le four puis enduites de résine et polymérisées lors de leur passage dans un pot d'enduction et d'un four à UV, puis sont enroulées sur un tambour (*Figure 12b*).

Le fibrage est contrôlé grâce à une série de capteurs :

- La température du four est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique orienté sur la face extérieure du noyau de carbone
- Le diamètre extérieur des fibres est mesuré par laser à la sortie du four de fibrage
- La tension mécanique appliquée sur la fibre optique lors du fibrage (réel indicateur de l'état de viscosité du matériau fibré) est mesuré grâce à un capteur de tension sur ligne placé au pied de la tour
- La vitesse de descente de la préforme dans le four et la vitesse d'enroulage de la fibre sont mesurées à partir des vitesses des moteurs électriques correspondants



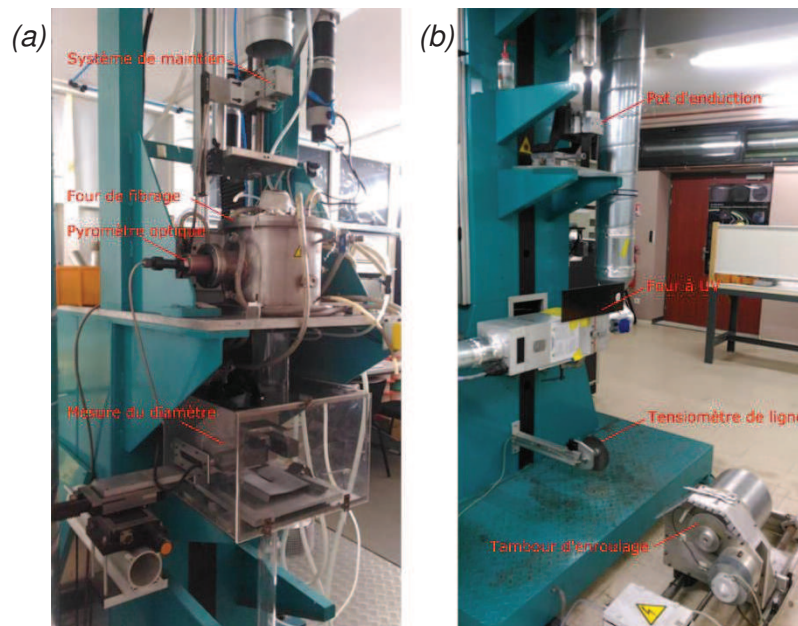


Figure II-12: Tour de fibrage (Xlim) : (a) partie haute et (b) partie basse de la tour

On notera que dans cette configuration, la tension mécanique de fibrage est appliquée par le tambour d'enroulage situé au pied de la tour.

Le fibrage se déroule à débit constant, c'est-à-dire que le volume de verre entrant dans le four est égal au volume de verre sortant du four. En partant de l'Equation 25, on peut montrer que le rapport entre la vitesse de descente de la préforme dans le four ( $V$ ) et la vitesse d'enroulage de la fibre ( $v$ ) est de l'ordre de 10 000. La gestion des vitesses relatives  $V$  et  $v$  permet de contrôler le diamètre de la fibre. Un couple de vitesse  $V$  et  $v$  sera caractéristique de la dynamique de fibrage, qui pourra être dite rapide ou lente. On notera que sur des équipements industriels de fabrication de fibres optiques, les dynamiques de fibrage permettent de produire plusieurs centaines de mètres de fibre par minute.

Equation 25

$$\pi \times R^2 \times V = \pi \times r^2 \times v$$

Où  $R$  et  $r$  sont les rayons de la préforme et de la fibre optique,  $V$  et  $v$  sont les vitesses de descente de la préforme et d'enroulage de la fibre.

La tension mécanique du fibrage (pour une géométrie de préforme donnée) dépend quant à elle essentiellement de la température du four et est d'autant plus faible que la température est élevée. Elle caractérise l'état de viscosité du matériau fibré et nous renseigne indirectement sur la température du fibrage.

### II.2.2.2. Position du point de départ du fibrage

Une fois la préforme assemblée, elle est montée dans le four de fibrage. Ce dernier est adapté pour atteindre 2000°C avec des vitesses de montée en température rapides de l'ordre de 400°C/min. Le point de départ du fibrage correspond au centre de la zone chaude du four. La partie de la préforme se situant en dessous de ce point constitue la goutte et sera sacrifiée. La partie au-dessus du point chaud va servir de réservoir de matière pour alimenter le fibrage.



Il est important de bien choisir la position du point de départ pour que le fibrage s'amorce dans des conditions qui permettent une bonne gestion de l'air contenue dans la poudre initiale. Lorsque les conditions de départ de fibrage ne sont pas idéales, on observe des défauts de remplissage du cœur de la fibre, comme ceux montrés *Figure 13*, où le cœur est majoritairement vide, avec une couche de verre d'intérêt sur la paroi intérieure de la fibre.



Figure II-13: Photographies prises au microscope optique en transmission de défauts observés lors de la fabrication de fibres optiques par le procédé poudre

L'optimisation du protocole de fabrication, en partant du remplissage de la préforme jusqu'au cycle thermique de fibrage a permis la production de fibres optiques de plusieurs centaines de mètres de long, sans défauts majeurs. Nous avons identifié que la gestion de l'air contenu dans les poudres avant fibrage est le paramètre clé permettant d'éviter la formation de fibres creuses comme présentées en *Figure 13*. Par la suite, l'ajustement des paramètres de vitesse et de température de fibrage a permis la réalisation de fibres optiques de manière fiable et dont les caractéristiques sont reproductibles. Cette phase d'optimisation a nécessité pas moins de 15 fibrages répartis entre avril 2015 et janvier 2017.

### II.2.2.3. Premier fibrage d'un verre précurseur de vitrocéramique

Le protocole mis au point au cours de ces travaux a été utilisé pour étirer un verre de composition C1. Plus d'une centaine de mètres de fibre ont été obtenues, et nous avons effectué plusieurs mesures pour les caractériser :

- Mesure des dimensions au microscope optique,
- Mesure du profil d'indice de réfraction (Refracted Index Profile, RIP) sur EXFO 9200HR,
- Mesure de la composition au MEB EDS Cambridge Stereoscan S260,
- Mesure des pertes optiques par la méthode du cut-back,
- Etude de la nanostructure au MET JEOL ARM200F.

La fibre obtenue et présentée en *Figure 14* possède un cœur circulaire de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre et une gaine de 121,5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le spectre d'atténuation optique a été obtenu à l'aide d'une source super continuum Leukos entre 350 et 1750 nm. Les spectres de transmission ont été acquis à l'aide d'un analyseur de spectre OSA Ando AQ6315A et les conditions d'excitation des modes ont été vérifiés à l'aide de caméras CCD InGaAs de type Indigo Alpha NiR et NIT Widy SWIR 320U-S fonctionnant entre 900 et 1700 nm, en transmission. L'injection de la lumière dans les fibres est faite à l'aide d'objectifs de microscopes (Newport LI-60X) sur le mode fondamental à 1300 nm. Le spectre d'atténuation de cette fibre est mesuré sur une longueur de 65 cm (longueur coupée) et est présenté en *Figure 14a*. Les pertes sont minimales

autour de 1535 nm et valent 18,5 dB/m. On retrouve sur ce spectre un pic d'absorption à 1400 nm caractéristique des groupements hydroxyles, ainsi qu'une large bande centrée autour de 1100 nm que l'on attribue à l'absorption de la matrice. Une troisième bande d'absorption, également attribuée à la matrice, semble apparaître en dessous de 800 nm. Il nous est difficile de mesurer l'ensemble de cette dernière bande étant donné le niveau de puissance faible de notre source super continuum en dessous de 600 nm. Ces bandes d'absorption n'ont pas été mises en évidence dans les massifs, vraisemblablement du fait des différences de composition entre le matériau massif et le matériau composant le cœur de la fibre, et de la faible longueur d'interaction lumière/matière utilisée dans ces mesures (de l'ordre du millimètre pour les mesures sur massif, contre plusieurs dizaines de centimètres pour la mesure sur fibre).

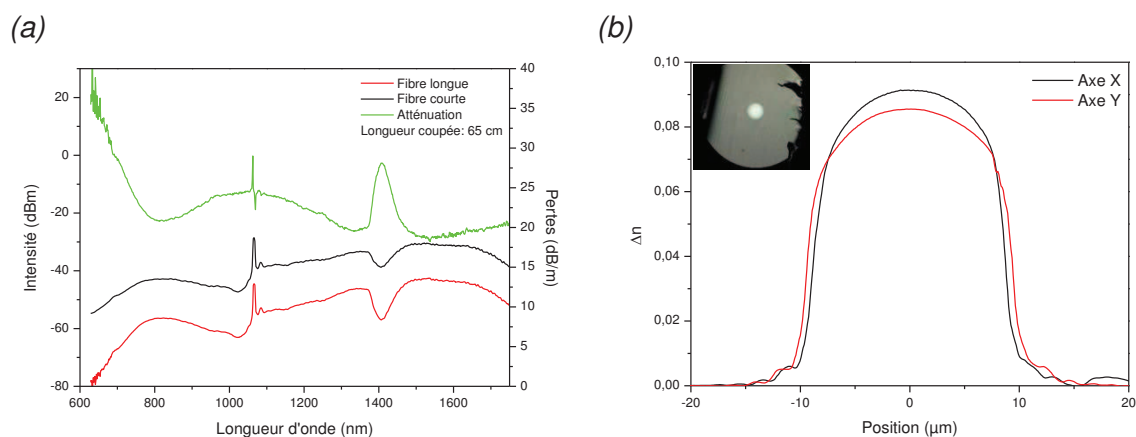


Figure II-14: (a) Spectre d'atténuation optique et (b) profil d'indice de réfraction avec photo de la clive de la fibre obtenus sur une fibre optique réalisée à partir du verre de composition C1

Le profil d'indice de réfraction en cloche présenté en *Figure 14b* présente un gradient d'indice de réfraction et un maximum autour de  $9,1 \cdot 10^{-2}$ . Cette valeur, inférieure au  $\Delta n$  théorique de  $16,1 \cdot 10^{-2}$  entre le verre de composition C1 et la silice constituant la gaine à 667 nm, suggère que le matériau de cœur est différent du matériau initial. On s'attend en effet à ce qu'une diffusion du silicium provenant de la gaine de silice se produise lors de la phase haute température du fibrage. Afin d'évaluer l'intensité de ce phénomène de diffusion, nous avons mesuré la composition de la fibre en quatre points répartis entre le centre du cœur (point 1) et la gaine de silice (point 4), et sur deux échantillons prélevés au début et à la fin du fibrage. Cela a pour but de relever, le cas échéant, les différences de compositions obtenues à partir des éléments de préforme ayant passé plus ou moins de temps dans le four de fibrage, sachant que ces derniers peuvent durer généralement de 30 à 60 minutes dans le cas de nos travaux. Le cliché MEB présenté en *Figure 15* est un exemple de mesure de composition effectué sur un échantillon de fibre obtenue à partir du verre de composition C1. La moyenne des deux mesures pour chaque point est donnée dans le *Tableau 13*. On constate une dérive importante de la composition après fibrage par rapport à la composition initiale. Il s'avère que la composition du centre du cœur est effectivement plus riche en silicium que le matériau initial, avec un écart sur la concentration en silicium de l'ordre de 29%, ce qui signifie que du silicium provenant de la gaine de silice a diffusé jusqu'au centre du cœur de la fibre. De plus, le cœur présente un profil de composition semblable au gradient d'indice de réfraction, avec une zone proche de l'interface entre le cœur et la gaine fortement enrichie en silicium, et une zone au centre du cœur moins enrichie.

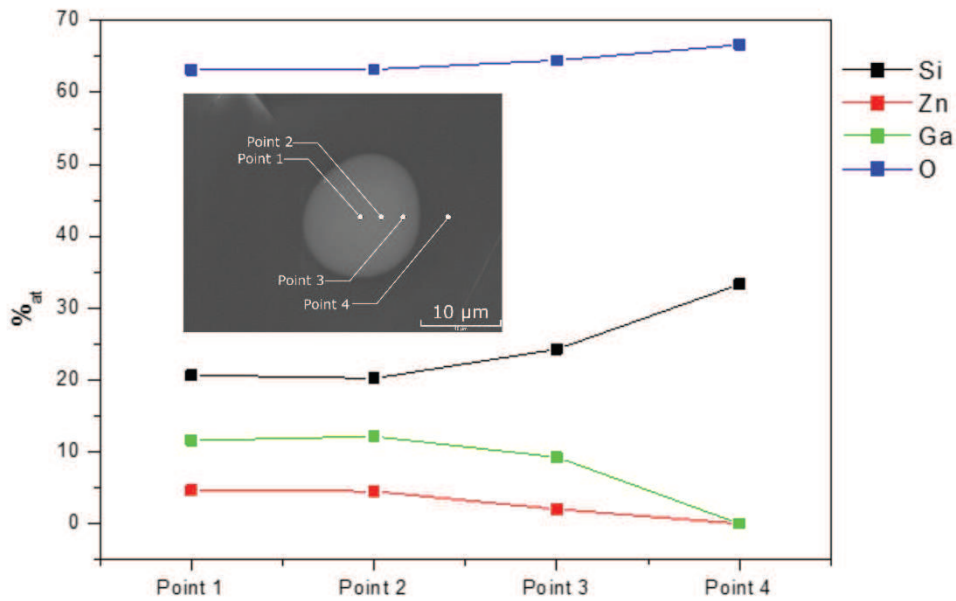


Figure II-15: Cliché MEB et profil de composition mesuré sur le cœur de la fibre optique réalisée à partir du verre de composition C1

Eléments	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	% <sub>at</sub> théorique de la composition C1
Si	55,99	54,91	68,35	100	43,46
Zn	12,65	12,18	5,66	0	13,16
Ga	31,37	32,91	25,99	0	35,54

Tableau 13: Mesures de compositions élémentaires réalisées sur une fibre optique réalisée à partir du verre de composition C1 par MEB EDS, pourcentages cationiques.

Le gradient d'indice de réfraction suggère la présence d'un gradient de composition, et par conséquent un gradient de nanostructure dans le cœur de la fibre. Les mesures de composition ont effectivement permis de mettre en évidence le gradient de composition. Afin de vérifier l'impact de ces gradients sur la nanostructure, des échantillons de fibres ont été analysés au MET. Les préparations d'échantillons et observations présentées ici ont été réalisées au CEMHTI par Cécile Genevois. Les fibres ont été polies sur les deux faces puis amincies au PIPS de sorte à former un trou dans le cœur. Les bords de ce trou présentent une épaisseur suffisamment faible, de l'ordre de 100 nm, permettant les observations au MET. L'avantage de cette préparation est qu'elle permet de conserver les fibres entières, comme cela est montré en *Figure 16a*. Sur ce cliché MEB, on peut voir la préparation de cinq fibres. Un second avantage de cette méthode est de corréliser les clichés MET à la position dans le cœur. L'axe de la fibre et l'interface entre le cœur et la gaine sont représentés en jaune sur la *Figure 16b*, regroupant plusieurs clichés MET réalisés en différents endroits de la préparation et assemblés de sorte à reconstituer la fibre. Des observations ont ainsi été réalisées en

différents points suivant le rayon de la fibre et ont permis d'observer les effets de la composition sur la nanostructure du cœur.

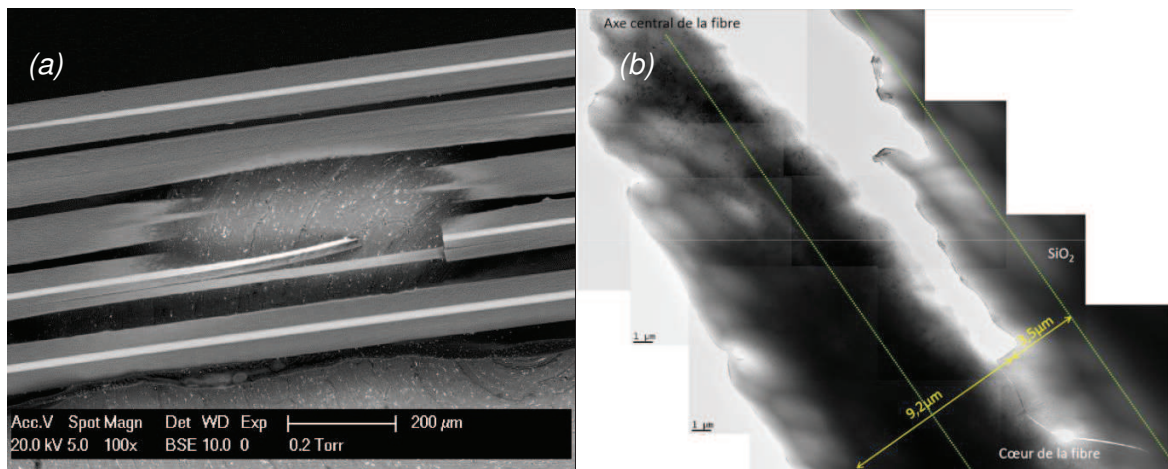


Figure II-16: (a) Préparation de 5 échantillons de fibres issues de la composition C1 observée au MEB, (b) reconstitution d'une fibre observée au MET. Préparations et observations réalisées par C. Genevois (CEMHTI)

Nous avons regroupé en *Figure 17*, *Figure 18* et *Figure 19* des clichés MET obtenus respectivement au centre du cœur de la fibre, dans une zone intermédiaire entre le cœur et la gaine et enfin à l'interface entre le cœur et la gaine.



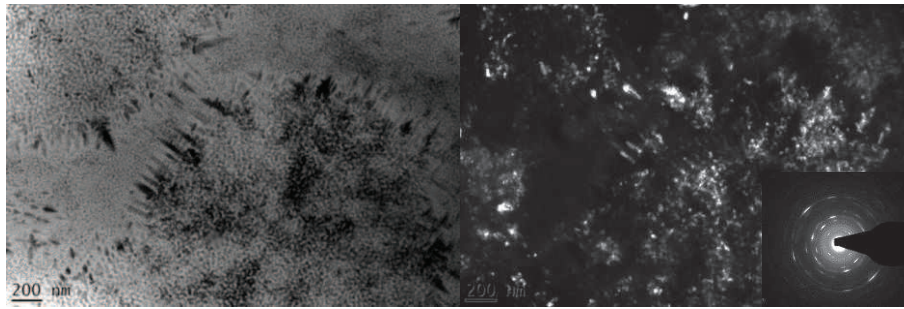


Figure II-17: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés au centre du cœur d'une fibre de composition nominale C1 (composition cationique mesurée sur le cliché : 62% Si, 12% Zn, 26% Ga)

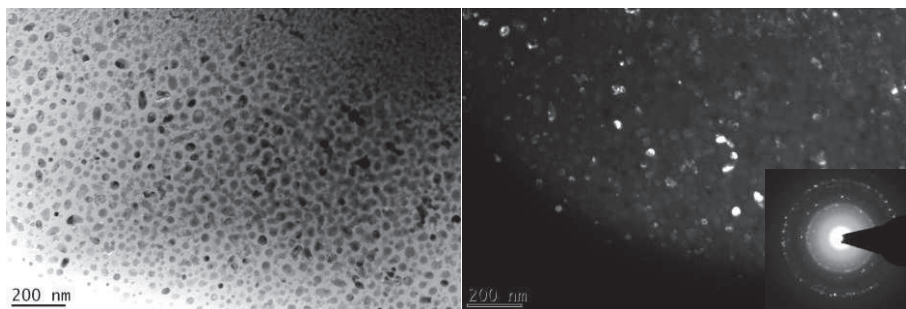


Figure II-18: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés entre le cœur et la gaine d'une fibre de composition nominale C1 (composition cationique mesurée sur le cliché : 76% Si, 6% Zn, 18% Ga)

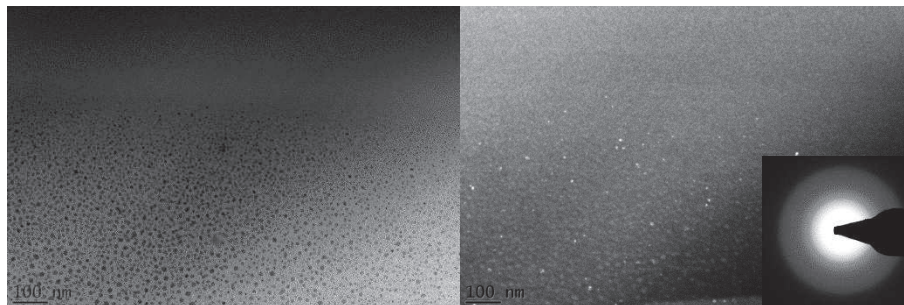


Figure II-19: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés à l'interface cœur/gaine d'une fibre de composition nominale C1 (composition cationique mesurée sur le cliché : 87% Si, 4,5% Zn, 8,5% Ga)



Les clichés présentés en *Figure 17* ont donc été acquis au centre du cœur, là où la composition est moins riche en silicium. La nanostructure observée présente des domaines qui apparaissent en clair (vraisemblablement composés de silicium) et d'autres en noir (supposés composés de zinc et de gallium, éléments plus lourds et donc apparaissant plus sombres que le silicium). Elle semble hétérogène et relativement grossière avec des structures circulaires contenant des cristallites d'environ 15 nm de diamètre et des dendrites dont la taille peut atteindre 25 nm de large sur 200 nm de long. De plus, les cristallites présentes sont effectivement cristallisées d'après l'analyse SAED présentée en insert du cliché en champ sombre. L'analyse du cliché de diffraction révèle que la phase en présence est du  $ZnGa_2O_4$ . Ce type de nanostructure n'est pas propice à la transparence du fait de son inhomogénéité et de sa taille, et peut expliquer en elle-même le niveau d'atténuation relativement élevé relevé de 18 dB/m sur cette fibre.

La *Figure 18* présente des clichés MET réalisés dans une zone intermédiaire entre le centre du cœur et la gaine de la fibre. Le cliché en champ clair révèle ici encore que le cœur est nanostructuré, avec des domaines qui apparaissent en clair (composés de silice) et d'autres en noir (composés de zinc et de gallium). La nanostructure présente dans le matériau massif semble avoir été conservée après le fibrage et on observe qu'elle est relativement fine et homogène. Le cliché en champ sombre révèle de nombreux domaines de couleur blanche cristallisés. Ce qui est confirmé par l'analyse SAED qui révèle des tâches de diffractions attribuées à des nano cristaux de la phase  $ZnGa_2O_4$ .

Les clichés présentés en *Figure 19* ont été réalisés au niveau de l'interface entre le cœur et la gaine. Ils révèlent la nano structuration du cœur, avec quelques rares éléments cristallisés. A la différence de la nanostructure précédente, elle semble être ici beaucoup plus fine et sa taille diminue lorsque l'on s'approche de la gaine. La réduction de la taille de la nanostructure est cohérente avec le gradient de composition observé précédemment par les mesures MEB et le profil d'indice de réfraction. Ces observations semblent confirmer l'influence de la composition sur la taille de la nanostructure dans les fibres optiques. La présence d'un tel gradient de nanostructure n'a à notre connaissance jamais été rapporté dans la littérature et constitue un élément important dans les propriétés de guidage et d'absorption de la fibre. Deux effets peuvent déjà être anticipés au vu de ce gradient de nanostructure :

- La diffusion Rayleigh et l'absorption propre aux cristallites de  $ZnGa_2O_4$  seraient plus intenses au centre du cœur qu'à l'interface entre le cœur et la gaine. Ainsi, on peut s'attendre à avoir des pertes optiques plus importantes lorsque le mode excité est le mode fondamental (spatialement localisé sur le centre du cœur), que lorsque l'on excite un mode d'ordre plus élevé (spatialement répartis en périphérie du cœur),
- Lorsque l'on fabriquera des fibres dopées et dans l'hypothèse où les ions de dopants seront préférentiellement ségrégués dans les cristallites, on peut s'attendre à ce que ces derniers soient en majorités concentrés dans le centre du cœur, là où la densité de cristaux est plus grande qu'en périphérie. Ce qui implique qu'un pompage efficace de ces ions puisse se faire sur un mode qui recouvre particulièrement le centre du cœur.

Des mesures de compositions effectuées dans ces différentes zones par EDS révèlent que la zone au centre du cœur contient environ 62% de silicium, la zone intermédiaire contient 76% de silicium et la zone à l'interface entre le cœur et la gaine contient entre 87 et 98% de silicium. D'après ces premières observations, un taux de silicium de l'ordre de 60 % conduit à une nano



structuration hétérogène. Une composition plus riche en silicium doit permettre de conserver une nano structure relativement fine et distribuée de manière homogène (% cationiques).

Cette observation confirme la fabrication d'une fibre optique dont le cœur est nanostructuré et partiellement cristallisé. Ce résultat constitue une première fabrication, en France et en Europe, d'une fibre optique vitrocéramique. On notera que, à notre connaissance, seul le groupe de Huang *et al.* [65] a déjà réalisé une fibre optique vitrocéramique par voie poudre. Le procédé qu'il propose consiste à introduire un mélange de poudres de précurseurs de verre sous forme d'oxydes dans le tube constituant la préforme. Les températures élevées du fibrage permettent la fusion du mélange et la synthèse du verre de cœur au cours de l'étirage. Cette méthode permet de limiter les contaminations du matériau lors de sa fabrication. Dans notre cas, nous étirons une poudre de verre ayant été synthétisée auparavant, ce qui permet de simplifier l'étape de fibrage en retirant toutes les contraintes liées à la fonte et à l'homogénéisation du mélange vitrifiable lors de l'étape d'étirage. Nous sommes parvenus à produire une fibre optique à cœur vitrocéramique dont la nanostructure dépend fortement de la composition, notamment de la quantité de silicium qu'elle contient. Les nanostructures observées à proximité de la gaine, là où la composition est riche en silicium, sont fines et distribuées de manière homogène. Au centre du cœur, la nanostructure est beaucoup plus grossière et semble incompatible avec l'application visée.

Du fait des contraintes temporelles et matérielles imposées par le protocole de préparation de ces échantillons, et du fait de la disponibilité des équipements, nous n'avons pas pu réaliser ce type d'observations MET sur toutes nos fibres en routine. C'est pourquoi l'optimisation de la diffusion du silicium lors du fibrage semble être une stratégie intéressante pour la fabrication des fibres vitrocéramiques. Cette étude est présentée dans le paragraphe suivant.

### II.2.3. Phénomène de diffusion à haute température

Les conditions particulières du fibrage, associant des températures élevées et des différences de composition à l'interface entre le cœur et la gaine de silice, favorisent la diffusion d'éléments chimiques depuis les zones de fortes concentrations vers les zones de plus faible concentration. Lorsque les matériaux du cœur et de la gaine sont très différents, il est connu que la diffusion pendant la phase haute température du fibrage modifie très fortement la composition du cœur. Typiquement, Huang *et al.* [65] ont constaté l'incorporation de près de 85%<sub>wt</sub> de silice dans le cœur alors que la composition n'en contenait pas avant fibrage. Dans notre cas, S. Chenu *et al.* [85] ont démontré que la quantité de silice contenue dans le matériau influence fortement la taille de la démixtion formée dans le verre parent de vitrocéramiques. L'augmentation de la concentration en silice permet de réduire la taille de la démixtion dans le verre parent. Par conséquent, nous avons souhaité exploiter ce phénomène pour affiner au maximum la nanostructure dans nos fibres et limiter au maximum les effets de la diffusion Rayleigh. En pratique, nous avons tenté d'identifier les paramètres pilotant ce phénomène de sorte à optimiser les compositions initiales de verre et les paramètres de fibrage idéaux pour l'obtention de fibres dont le cœur possède une composition donnée.

J. Ballato *et al.* [63] ont étudiés la diffusion des éléments chimiques au cours de l'étirage d'un barreau de YAG monocristallin dans un tube de silice pure. Cette étude montre notamment que le matériau de cœur, liquide à la température de fibrage, dissout la gaine de silice. Ce qui conduit à l'enrichissement du cœur en silicium. Ils démontrent également que la taille du cœur et son enrichissement en silice sont étroitement liés. D'après ces travaux, on peut s'attendre à ce que la silice qui compose la gaine à l'interface entre le cœur et la gaine soit en partie



D'après ces mesures, il semble que la taille du cœur et l'enrichissement en silicium soit étroitement liés. Ainsi, l'obtention d'une composition contenant typiquement autour de 90%<sub>cation</sub> de silicium, nécessite la fabrication d'un cœur de diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . Ce qui va dans le sens de la réduction de la fréquence spatiale normalisée, et vers l'obtention d'une fibre monomode plus intéressante dans le cadre du développement de sources fibrées. Les mesures de compositions et d'indice de réfraction pour chacune de ces fibres ont été reportées sur le graphique donné en *Figure 21*, donnant l'indice de réfraction en fonction de la fraction atomique de silice dans le matériau. Le modèle de Lorenz-Lorentz permet de calculer l'indice de réfraction théorique du matériau et est représenté par la courbe noire. Les valeurs expérimentales issues des mesures d'indice de réfraction et de composition réalisées sur massifs (carrés rouges) et sur les fibres étirées à différents diamètres (carrés verts) sont également représentées. On constate un bon accord entre le modèle de Lorenz-Lorentz et les mesures expérimentales réalisées sur ces fibres. On constate bien que la quantité de silicium incorporée dans le cœur de la fibre est fortement corrélée à la taille du cœur que l'on fabrique. Cela indique qu'il est possible de contrôler la composition finale en ajustant les dimensions de la fibre. Ce paramètre doit nous permettre de maximiser la quantité de silice incorporée dans la fibre afin de maîtriser la nanostructure du cœur.

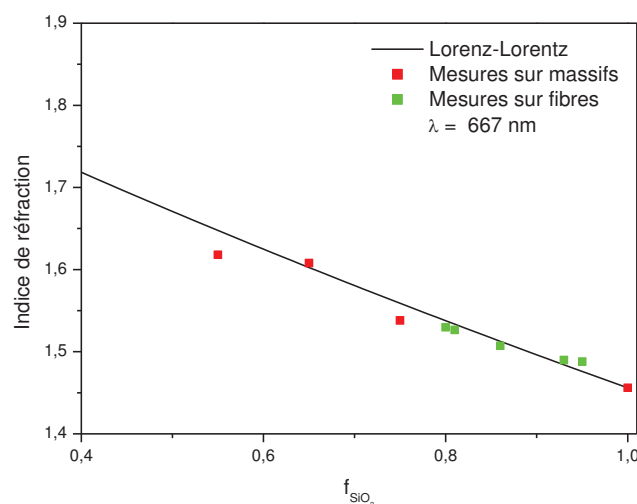


Figure II-21: Courbe donnant l'indice de réfraction calculé suivant l'équation de Lorenz-Lorentz de notre verre et mesures expérimentales d'indice et de composition sur les fibres de différents diamètres

Dans la suite de ces travaux, nous avons utilisé ce phénomène pour optimiser les performances des fibres fabriquées, en ajustant la quantité de silicium ajoutée lors du fibrage. Nous avons donc tenté d'étirer de nouvelles fibres optiques dans des conditions permettant d'activer la diffusion du silicium. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

### II.3. Optimisation des performances des fibres vitrocéramiques

Le premier fibrage de la composition C1 a démontré notre capacité à produire des fibres optiques dont le cœur contient effectivement des cristaux à partir des matériaux vitreux synthétisés à Xlim et du procédé poudre. Les dimensions de la fibre sont de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre de cœur et 120  $\mu\text{m}$  de gaine, avec une différence d'indice de réfraction de l'ordre de 0,09 et un niveau de pertes optiques de l'ordre de 18 dB/m.

Si cet exemple est en soi une réussite, nous avons souhaité améliorer les performances de cette fibre en optimisant sa composition finale, sa nanostructure et sa cristallisation afin de réduire les pertes optiques. En effet, la présence de cristaux à l'issue du fibrage suggère une cristallisation non contrôlée du cœur, pouvant aboutir à l'augmentation des pertes par diffusion de la lumière notamment. De plus, nous avons démontré que la concentration en silice dans le cœur de la fibre influence la finesse, l'homogénéité de la nanostructure, et la température de cristallisation de la phase  $ZnGa_2O_4$ . Plus la concentration en silicium est élevée, plus la nanostructure est fine et homogène et plus la température de cristallisation de la phase spinelle est élevée. C'est pourquoi afin de maîtriser la taille et le nombre et la dispersion des cristaux se formant dans le cœur, nous avons exploité le phénomène de diffusion chimique du silicium survenant lors du fibrage en ajustant la taille du cœur de la fibre. Cela aura de surcroît l'avantage de réduire la fréquence spatiale normalisée de la fibre, qui tendrait à devenir monomode à des longueurs d'ondes plus courtes.

Ainsi, la question qui se pose est de savoir quelle quantité de silicium maximale il est possible d'atteindre. Pour le découvrir, nous avons étiré de nouvelles fibres dans des conditions favorisant la diffusion du silicium, et mesuré leurs compositions, profils d'indice de réfraction et spectres d'atténuation.

### II.3.1. Etirage des verres parents de vitrocéramiques

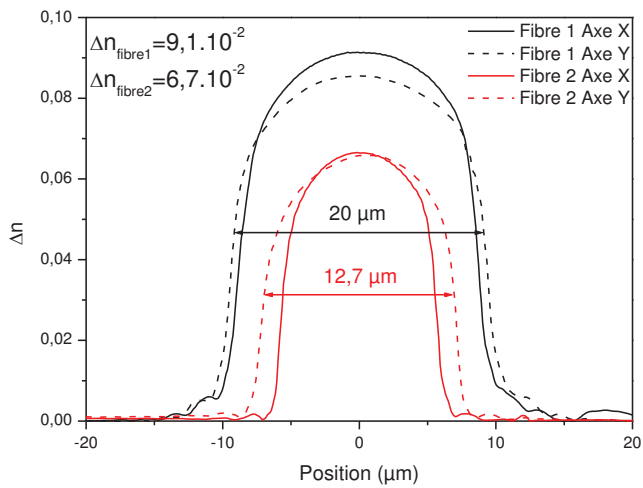
#### II.3.1.1. Fibres élaborées à partir de la composition C1-55%SiO<sub>2</sub>

Nous avons commencé par étirer une seconde fibre de composition C1 en prenant soin d'utiliser des paramètres de fibrage permettant de maximiser la diffusion, notamment en réduisant le diamètre des fibres. Cette nouvelle fibre, appelée fibre 2 est comparée à la fibre 1, première fibre vitrocéramique décrite dans le paragraphe 2.2.3. Le profil d'indice de réfraction et les photos des sections transverses de ces deux fibres sont donnés en *Figure 22*. La fibre 2 présente un diamètre de cœur de 12,7  $\mu\text{m}$  et un diamètre extérieur de 131,6  $\mu\text{m}$ . Ce diamètre de cœur est significativement plus faible que celui de la première fibre, qui était de 20  $\mu\text{m}$ . En conséquence, bien que les profils d'indice de réfraction soient similaires dans leur forme, la valeur maximale de différence d'indice de réfraction atteinte par la seconde fibre s'élève à  $6,7 \cdot 10^{-2}$  contre  $9,1 \cdot 10^{-2}$  dans la fibre 1, sachant que la différence d'indice théorique est de 0,161 (en considérant l'indice de réfraction du verre initial). La composition du cœur de la fibre 2 a été mesurée comme précédemment et est présentée dans le *Tableau 14* et comparée à la composition de la fibre 1 et à la composition théorique. On constate que cette seconde fibre contient effectivement plus de silicium, ce qui est cohérent avec l'évolution de la différence d'indice de réfraction. Enfin on observe en *Figure 23* une nette diminution du niveau d'atténuation, qui vaut :

- 18,5 dB/m à 1535 nm et **20 dB/m à 1300 nm dans la fibre 1,**
- 5,6 dB/m à 1535 nm et **10 dB/m à 1300 nm dans la fibre 2.**

Il semble donc que le contrôle de la composition du cœur de la fibre soit un moyen efficace de réduire les pertes optiques.

(a)



(b)

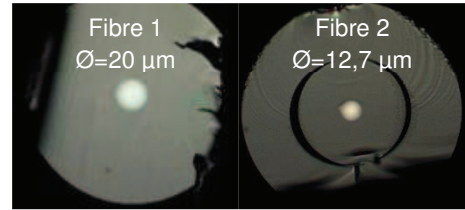


Figure II-22: (a) Profils d'indices de réfraction des fibres 1 et 2 et (b) photographies prises au microscope optique (x50) correspondantes avec les diamètres de cœurs

	Fibre 1	Fibre 2	%cation théorique C1
%ocation Si	55,99	74,06	47,16
%ocation Zn	12,65	4,75	14,28
%ocation Ga	31,37	21,19	38,56

Tableau 14: Mesures de compositions élémentaires par MEB EDS des fibres 1 et 2 comparées à la composition initiale théorique du verre de composition C1

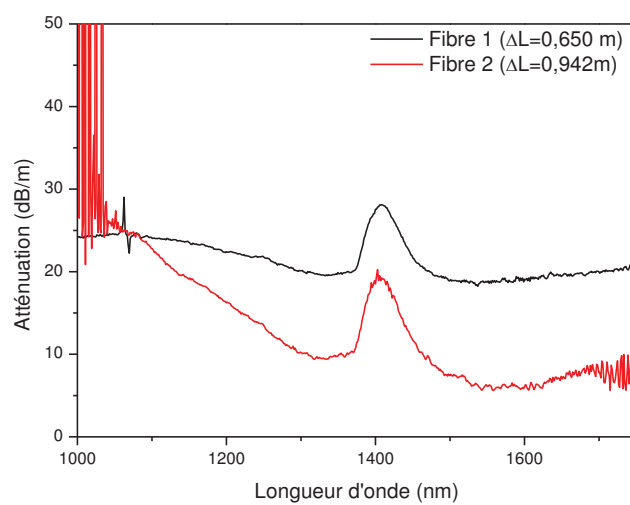


Figure II-23: Spectres d'atténuation des fibres 1 et 2



Cependant malgré nos efforts, nous ne sommes pas parvenus à incorporer d'avantage de silicium dans le cœur des fibres optiques en partant de cette composition C1 qui contient initialement 55%<sub>mol</sub> de SiO<sub>2</sub>.

### II.3.1.2. Fibres élaborées à partir de la composition C2-65%SiO<sub>2</sub>

Nous avons donc poursuivi ce travail en étirant une fibre de composition C2, composée initialement de 65% SiO<sub>2</sub>, 5% Na<sub>2</sub>O, 13% ZnO 17% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fibre a été étirée et caractérisée comme précédemment. Cette fibre, que l'on nommera fibre 3, est présentée en *Figure 24* et *Tableau 15*. On constate que le profil d'indice de réfraction est toujours caractéristique des fibres à gradient d'indice, mais la valeur de différence d'indice de réfraction chute à  $3,3 \cdot 10^{-2}$  contre  $6,7 \cdot 10^{-2}$  dans la fibre 2, sachant que la différence d'indice théorique est de 0,153. On note la présence d'un épaulement sur le profil d'indice de réfraction de l'axe X de la fibre 3 que nous attribuons à un défaut présent sur la clive ou à un défaut de circularité du cœur non représentatif de l'ensemble de la fibre. Dans le même temps, on constate que la composition est elle aussi fortement enrichie en silicium, jusqu'à près de 85%<sub>cation</sub>. En conséquence, le niveau d'atténuation optique mesuré sur plus de 5,5 mètres atteint :

- **1,6 dB/m à 1530 nm,**
- **1,4 dB/m à 1300 nm.**

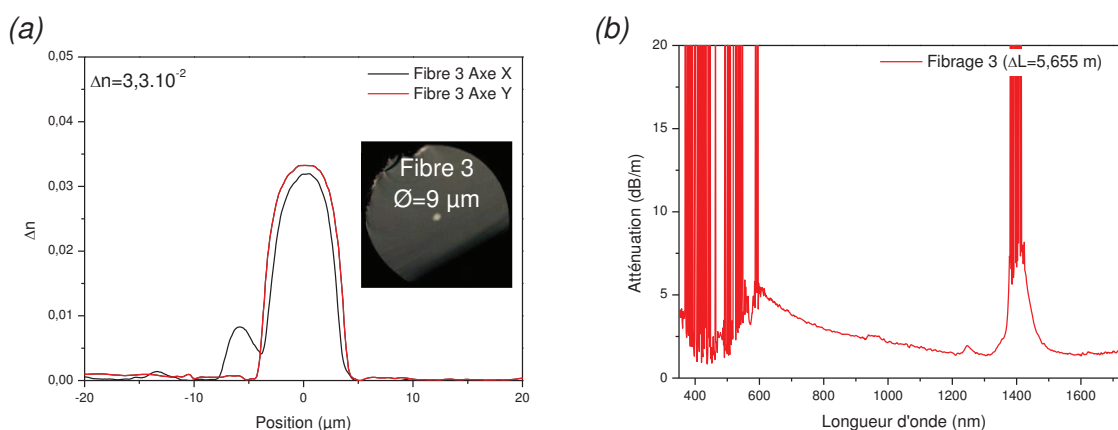


Figure II-24: (a) Profil d'indice de réfraction avec photographie prise au microscope optique (x50) et dimension du cœur de la fibre 3, (b) spectre d'atténuation de la fibre 3

	Fibre 1	Fibre 2	Fibre 3	% <sub>cation</sub> théorique C2
% <sub>cation</sub> Si	55,99	74,06	84,80	53,18
% <sub>cation</sub> Zn	12,65	4,75	2,97	10,44
% <sub>cation</sub> Ga	31,37	21,19	9,84	28,20

Tableau 15: Compositions des fibres 1 à 3 mesurées au MEB EDS et comparées à la composition initiale théorique du verre de composition C2

### II.3.1.3. Fibres élaborées à partir de la composition C3-75%SiO<sub>2</sub>

Comme l'augmentation de la concentration en silice dans la composition initiale semble permettre une amélioration des performances des fibres, nous avons tenté d'étirer la composition C3 contenant 75% SiO<sub>2</sub>, 5% Na<sub>2</sub>O, 8,5 ZnO, 11,5 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On précise que nous avons également tenté de fabriquer un verre contenant 80% de silice (80% SiO<sub>2</sub>, 5% Na<sub>2</sub>O, 6,4 ZnO, 8,6 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sans y parvenir : cette composition se révèle moins stable que les compositions C1 à C3 et des cristaux de cristobalite se forment facilement lors de la synthèse et des recuits. Typiquement, il est impossible de cristalliser la phase ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sans que n'apparaisse la phase cristobalite. C'est pourquoi nous considérons que 75% de silice constitue une concentration initiale limite. Une dizaine de fibrages de la composition C3 ont été réalisés, sans que nous ne parvenions à produire une fibre présentant des propriétés optiques et mécaniques acceptables. En effet, nous avons constaté la présence de nombreuses bulles dans les fibres issues de cette composition. Ceci est potentiellement dû à la viscosité de ce verre plus élevée que celle des verres C1 et C2 à cette température de fibrage. Les bulles contenues dans la fibre constituent des points diffusant la lumière et dissipent une grande partie de la puissance injectée. En conséquence, la lumière injectée dans la fibre subit de nombreuses réflexions et est facilement délocalisée dans la gaine et finalement perdue. Le niveau de perte mesuré pour ces fibres est élevé et est fortement dépendant des conditions d'injection et de la disposition de la fibre à l'instant de la mesure.

La meilleure fibre obtenue, que l'on nommera fibre 4, est présentée en *Figure 25* et *Tableau 16*. Le diamètre de cœur de cette fibre est significativement plus grand que précédemment, nous ne sommes en effet pas parvenus à en réduire la taille. En conséquence, le profil d'indice de réfraction est significativement différent de ceux observés jusqu'à présent. Avec un profil carré semblable à celui d'une fibre à saut d'indice, et une valeur de différence d'indice de réfraction de  $6,5 \cdot 10^{-2}$  relativement de proche de la valeur théorique (0,102). La composition de cette fibre se trouve être faiblement enrichie en silicium puisque l'écart entre la concentration en silicium du verre initial et la fibre n'excède pas +4% ce qui est contraire à nos attentes. Il semble qu'il existe une composition initiale optimale, qui permet d'obtenir une fibre la plus riche en silicium. Par ailleurs, l'enrichissement n'évolue pas de manière linéaire avec la concentration initiale en silice. Etant donné la présence de bulles dans la fibre, on considère qu'elle n'est pas viable mécaniquement ni optiquement.

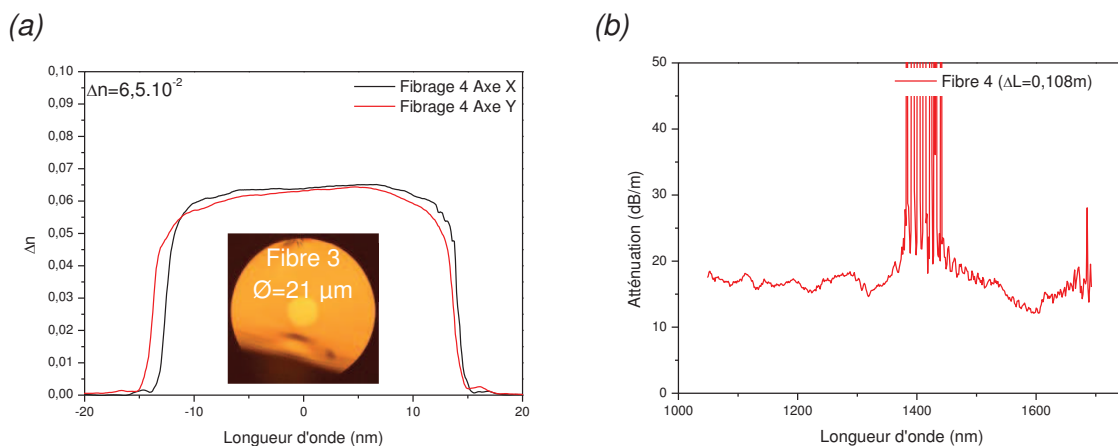


Figure II-25: (a) Profil d'indice de réfraction avec photographie prise au microscope optique (x50) et dimension du cœur de la fibre 4, (b) spectre d'atténuation de la fibre 4

	Fibre 1	Fibre 2	Fibre 3	Fibre 4	% <sub>ocation</sub> théorique C3
% <sub>ocation</sub> Si	55,99	74,06	84,80	66,97	64,38
% <sub>ocation</sub> Zn	12,65	4,75	2,97	7,86	7,31
% <sub>ocation</sub> Ga	31,37	21,19	9,84	25,16	19,73

Tableau 16: Compositions des fibres 1 à 4 mesurée au MEB EDS comparées à la composition initiale théorique du verre de composition C3

### II.3.1.4. Fibres élaborées à partir de la composition C4-70%SiO<sub>2</sub>

Suite à ces tentatives pour étirer la composition C3 contenant 75% de silice, il semble que nous ayons atteint une limite haute du fait des propriétés thermomécaniques de ce verre plus riche en silice. Nous avons tout de même tenté d'étirer un verre contenant 70% de silice, point intermédiaire entre la composition C3 difficile à étirer et la composition C2 présentant nos meilleurs résultats jusqu'à présent. Cette dernière composition nommée C4 contient 70% SiO<sub>2</sub>, 5% Na<sub>2</sub>O, 10,6% ZnO, 14,4% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le verre a été synthétisé dans les mêmes conditions que les verres précédents et caractérisé chimiquement et structuralement (composition et DRX sur poudre). La fibre obtenue à partir de cette composition est nommée fibre 5. Comme cela est montré en *Figure 26*, elle possède un diamètre de cœur de 19 μm et une différence d'indice de réfraction de  $6,4 \cdot 10^{-2}$  avec un profil à gradient d'indice. Ici encore, nous ne sommes pas parvenus à fabriquer une fibre dont le diamètre de cœur soit plus petit pour maximiser la diffusion. L'enrichissement résultant dans la fibre 5 n'a pas été mesurée expérimentalement. Cependant, nous avons mesuré le niveau d'atténuation aux alentours de :

- **5 dB/m à 1300 nm,**
- **6 dB/m à 1530 nm.**

Ces valeurs d'atténuations sont nettement meilleures que celles présentées par la fibre 4, mais restent moins bonnes que celles issues de la fibre 3, obtenue à partir de la composition contenant 65% de silice (1,4 dB/m). Nous n'avons pas eu l'opportunité de mesurer la composition de cette fibre au MEB EDS. Cependant, étant donné sa valeur de différence d'indice de réfraction de  $6,4 \cdot 10^{-2}$ , on peut supposer que la composition est beaucoup moins enrichie que celle du cœur de la fibre 3 qui vaut  $3,3 \cdot 10^{-2}$ . En se basant sur la mesure de profil d'indice et sur l'équation de Lorenz-Lorentz introduite précédemment, cette fibre contiendrait aux alentours de 76,1% de silicium. Cette approximation est cohérente avec les valeurs expérimentales mesurées sur la fibre 2, qui présente une différence d'indice de réfraction de  $6,7 \cdot 10^{-2}$  (soit quasiment égale à celle de la fibre 5), contient 75%<sub>at</sub> de silicium et présente des pertes optiques de l'ordre de 10 dB/m à 1300 nm. Les pertes de la fibre élaborée à partir de la composition C4 contenant 70% de SiO<sub>2</sub> sont donc vraisemblablement imputables à la composition de la fibre finale, moins riche en silice que la fibre issue de la composition C2.



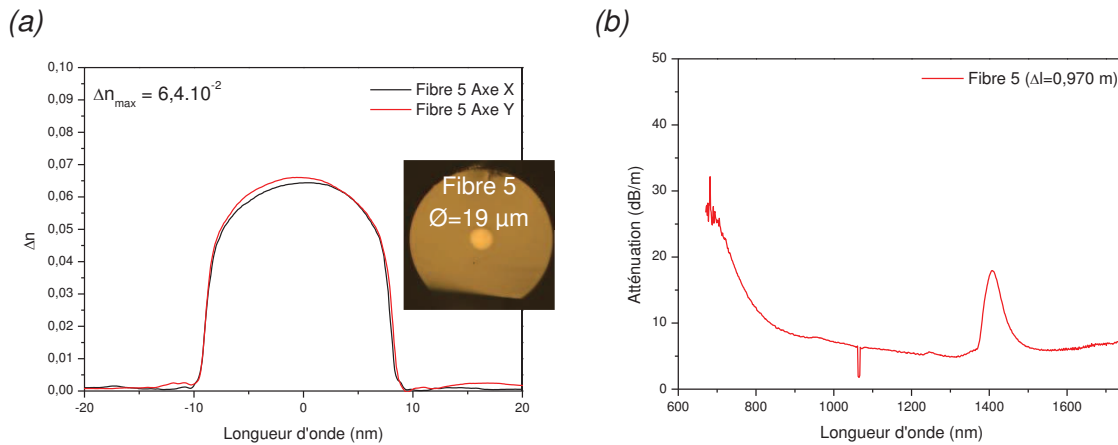


Figure II-26: (a) Profil d'indice de réfraction avec photographie prise au microscope optique (x50) et dimension du cœur de la fibre 5, (b) spectre d'atténuation de la fibre 5

On retrace sur la *Figure 27* l'évolution de la composition des fibres en fonction des différents fibrages. On peut voir qu'il existe une composition initiale optimale, contenant autour de 65% de silice, qui permet de maximiser la quantité de silicium dans la fibre finale. Il apparaît également que la fibre qui contient le plus de silicium est également celle qui présente le niveau de pertes optiques le plus faible.

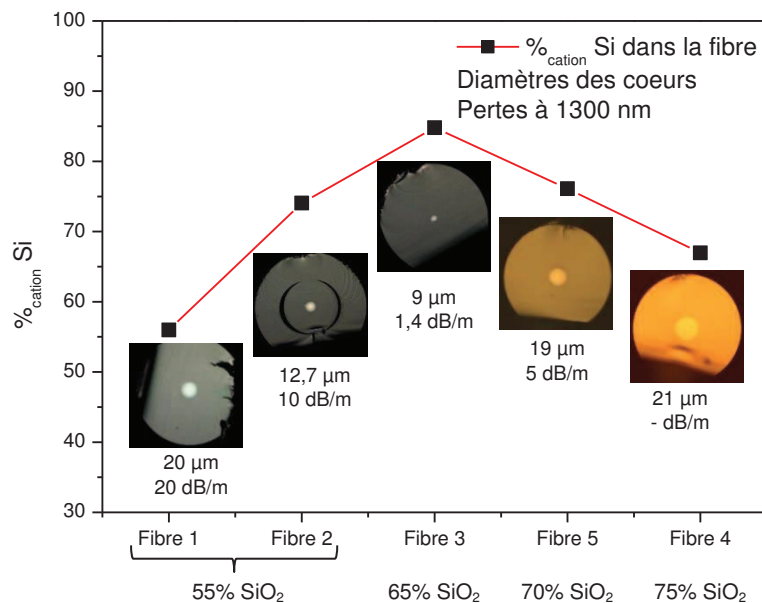


Figure II-27: Pourcentage cationique de silicium dans les cœurs des fibres 1 à 5

Bien que les paramètres de fibrages utilisés soient équivalents d'un fibrage à l'autre, on constate que les dimensions des fibres varient de manière significative en fonction de la composition initiale. Dans le même temps, l'enrichissement en silicium relevé au cœur des fibres par rapport aux compositions initiales C1, C2 et C3 atteint +57%, +60% et +4% respectivement. Cela est cohérent avec les observations montrant que la diffusion du silicium de la gaine vers le cœur de la fibre est d'autant plus importante que le diamètre du cœur est faible.

La fibre la plus riche en silicium est celle qui a été la plus enrichie. C'est-à-dire que, partant de 47%<sub>cationique</sub> de silicium (55% SiO<sub>2</sub>), on arrive à 74%<sub>cationique</sub> dans la fibre et en partant de 53%<sub>cationique</sub> de silicium (65%SiO<sub>2</sub>), on arrive à près de 86%<sub>cationique</sub> dans la fibre. Ainsi, la composition initiale C2 permet d'atteindre la composition finale la plus riche en silicium.

### II.3.1.5. Corrélation avec l'indice de réfraction et la composition

Cette tendance est confirmée par les mesures de profils d'indice de réfraction des fibres. Ces derniers montrent que la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine est d'autant plus faible que le diamètre du cœur est petit et que la composition est riche en silicium. Les fractions molaires de silice correspondant aux compositions des fibres 2, 3 et 4 sont d'environ 83%<sub>mol</sub>, 91%<sub>mol</sub> et 77%<sub>mol</sub> respectivement. En reportant ces valeurs sur la courbe de Lorenz-Lorentz introduite précédemment, et actualisée en *Figure 28*, on constate là encore un bon accord entre le modèle et les valeurs expérimentales.

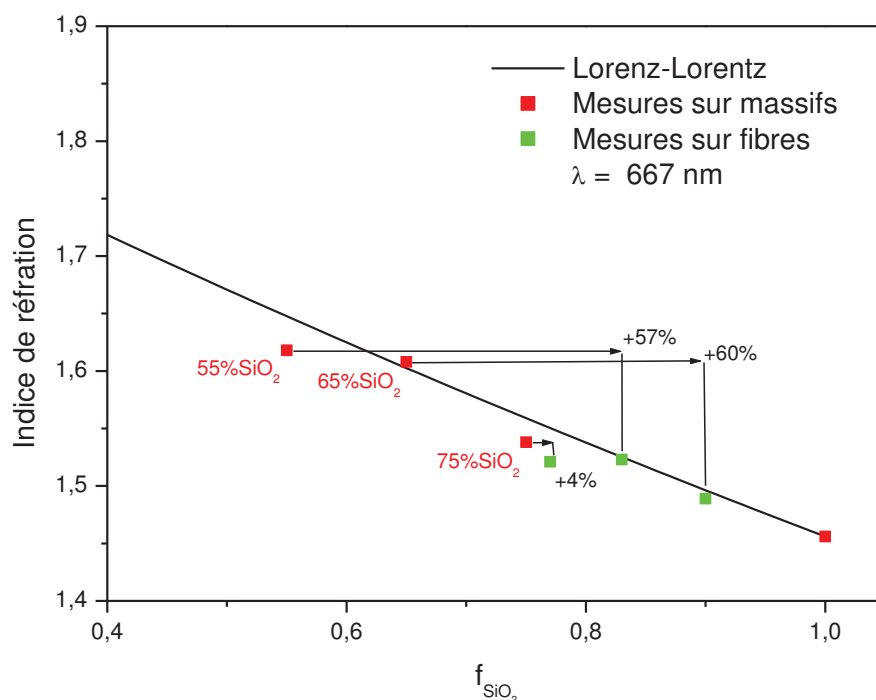


Figure II-28: Evolution de l'indice de réfraction mesuré à 667 nm en fonction de la fraction de SiO<sub>2</sub> dans les fibres 2, 3 et 4

### II.3.2. Optimisation des pertes optiques

Afin de sélectionner la meilleure composition dans le cadre de cette étude, nous avons choisi le niveau de pertes optiques comme critère discriminant. La composition initiale idéale serait celle qui permet la fabrication d'une fibre optique les pertes sont les plus faibles. Nous avons donc produit des fibres issues des compositions C1, C2, C3 et C4 dans des conditions permettant de minimiser les pertes. Ces dernières ont été mesurées par la méthode du Cut-Back sur les longueurs  $\Delta L = 0,942$  m, 1,15 m, 0,108 m et 0,970 m (longueurs de fibre coupée).



On propose en *Figure 29* les spectres d'atténuation des meilleures fibres que nous ayons obtenues. Les spectres d'atténuation révèlent la présence d'un pic d'absorption intense, centré autour de 1390 nm. Ce pic correspond aux groupements hydroxyles (« -OH ») présents dans le matériau. Il s'agit d'un polluant que nous cherchons à éliminer autant que possible à toutes les étapes de processus de fabrication. On retrouve ensuite un pic à 1064 nm correspondant au résidu de pompe du laser utilisé dans la source super continuum, puis un large pic autour de 800 nm que nous attribuons à la matrice de verre utilisée. L'évolution des pertes optiques dans les fibres issues des compositions C1 à C4 indique clairement la composition initiale la plus intéressante. En effet, l'atténuation optique passe d'environ 1 dB/m dans la fibre 3 (65%SiO<sub>2</sub>) à plus de 5 dB/m dans la fibre 5 (70%SiO<sub>2</sub>) et 10 dB/m dans la fibre 2 (55%SiO<sub>2</sub>). Les pertes augmentent fortement pour les longueurs d'ondes courtes dans les fibres 2 et 5. Ceci peut être dû à la diffusion Rayleigh qui prédomine aux courtes longueurs d'ondes. On n'exclue cependant pas que des traces de polluants métalliques (typiquement du chrome (III) qui présente une bande d'absorption à 625 nm [100]) soient présentes dans ces fibres. De plus, le spectre de la fibre 3 semble indiquer la présence d'un pic centré autour de 800 nm, qui suggère que l'augmentation des pertes dans les fibres 2 et 5 aux courtes longueurs d'ondes seraient dues à de l'absorption plus qu'à de la diffusion Rayleigh.

Le minimum d'atténuation est obtenu pour la fibre 3 avec environ 1 dB/m à 1300 nm. Cette fibre est par ailleurs celle qui contient le plus de silicium à l'issue du fibrage. Cette dernière composition semble donc présenter le meilleur compromis entre la facilité de fibrage, la répétabilité et la performance.

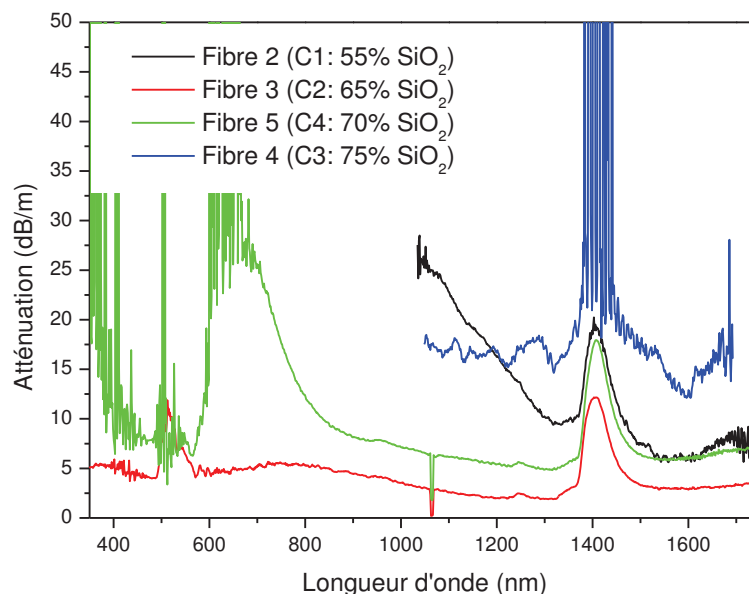


Figure II-29: Spectres d'atténuation des fibres issues des compositions C1 à C4

### II.3.3. Nanostructure des fibres vitrocéramiques

Nous avons ensuite observé la fibre 3 au MET afin de s'assurer de la présence d'une nanostructure après fibrage. Pour cela, nous avons utilisé un MET (JEOL ARM200F) sur des échantillons de fibres optiques réduits en poudre afin de rechercher la présence de nano

cristaux. On présente en *Figure 30* des clichés MET réalisés sur un fragment de fibre où l'on peut constater la présence d'une nanostructure et de quelques cristallites de petite taille (vraisemblablement inférieurs à 30 nm). Ce résultat prometteur a motivé la poursuite de nos travaux sur des fibres optiques vitrocéramiques actives, basées sur la composition C2. En effet, ce résultat démontre notre capacité à fabriquer des fibres optiques à cœur vitrocéramique présentant des niveaux de pertes de l'ordre du dB/m. Les exemples de tels travaux sur des fibres optiques non dopées ne sont pas nombreux à notre connaissance. On peut cependant citer les travaux de Samson *et al.* [55] qui présente une fibre vitrocéramique à base de silice contenant des cristallites de  $\text{Li}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_5\text{O}_8$  et  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dopée par du nickel et présentant un niveau de pertes à 1310 nm après recuit thermique de l'ordre de 15 dB/m.

La fabrication de cette fibre optique présentant un niveau de perte compris entre 1 et 2 dB/m à 1300 nm à partir de la composition de verre précurseur contenant 65% de silice constitue un outil sérieux pour la réalisation de fibres optiques vitrocéramiques actives.

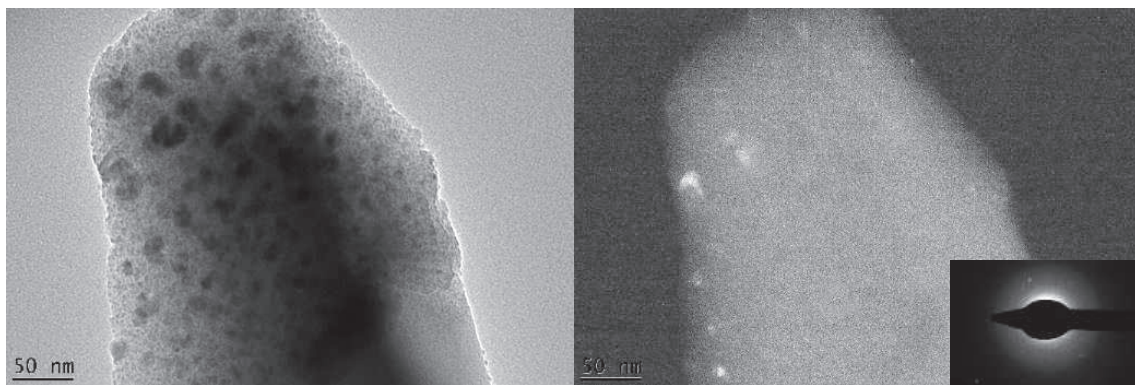


Figure II-30: Clichés MEB en champ clair (gauche) et champ sombre (droite) avec SAED en insert réalisés au centre du cœur d'une fibre de composition C2

Comme cela a été montré au cours de l'étude bibliographique faite au début de ce chapitre, les vitrocéramiques basées sur les spinelles  $ZnGa_2O_4$  présentent des efficacités quantiques mesurées de l'ordre de 25%. Si cette valeur est très inférieure à celle d'autres vitrocéramiques, notamment celles basées sur des cristaux de  $ZnAl_2O_4$  ou de  $LiGa_5O_8$ , les matériaux finaux ne sont pas pour autant plus intéressants du point de vue de l'utilisation comme milieu amplificateur de lumière [31] et [95]. En effet, les figures de mérites mesurées sont du même ordre de grandeur dans ces trois matériaux. De plus, les vitrocéramiques stabilisant la phase  $ZnGa_2O_4$  semblent être plus faciles à mettre en œuvre et leur cristallisation est réputée plus facilement contrôlable [96]. Ceci associé au procédé de mise en œuvre par cristallisation du verre parent développé par le CEMHTI fait de ce matériau un candidat de choix pour la fabrication de fibres optiques vitrocéramiques.

Dans cette optique, nous avons fabriqué des verres parents de vitrocéramiques en prenant soins de limiter au maximum l'incorporation de polluants, que ce soit au contact de l'eau, de l'éthanol ou de billes de broyage. Des essais de synthèse à partir de précurseurs fluorés et sous atmosphère contrôlée ont même été menés, sans que les améliorations soient perceptibles. Cependant, nous avons démontré une capacité à fabriquer les verres parents de vitrocéramiques au sein du laboratoire Xlim, avec les compositions comprenant 55 à 75 % de silice, et des compositions dopées par du chrome (III) et du nickel (II). Ces verres ont fait l'objet de caractérisations structurales, optiques et chimiques afin d'en déterminer l'homogénéité, la pureté et le comportement notamment vis-à-vis de la cristallisation. Si des améliorations du procédé de fabrication des verres parents du point de vue de la pureté des précurseurs est nécessaire, il apparaît que nous sommes capables de fabriquer ces matériaux de manière fiable et répétable. Dans l'avenir, il sera intéressant de procéder à une purification (chloration) des précurseurs, ainsi que de contrôler l'atmosphère tout au long du cycle de fabrication. On espère ainsi éliminer les groupements OH qui génèrent un pic d'absorption large et intense à 1390 nm, et toutes les traces de métaux de transition qui seraient potentiellement présents dans les poudres. A terme, cela doit permettre de réduire les pertes optiques dans les fibres et de passer sous le seuil de 1 dB/m.

Le procédé poudre a déjà démontré sa versatilité. Cependant, dans le cas de la mise en œuvre de nos verres sous la forme de fibres optiques, nous avons rencontré de nombreux problèmes liés à la gestion de l'air contenu dans la fibre optique, conduisant à l'étrépage de fibres entièrement creuses sur plusieurs dizaines de mètres. Un an d'optimisation du procédé et près de 25 fibrages (toutes compositions confondues) ont été nécessaires pour fiabiliser le procédé de fabrication des fibres. Bien que des difficultés d'homogénéité de la composition et des dimensions des fibres au cours d'un fibrage persistent, nous parvenons aujourd'hui à cibler un groupe de propriétés (dimensions, composition du cœur, etc.) et à gérer les fluctuations survenant au cours du fibrage.

Ce travail a abouti à la fabrication de fibres optiques dont les atténuations varient de 1 à 15 dB/m. Les fibres obtenues présentent une nanostructure similaire à celle observée dans les massifs, mais fortement enrichie en silicium. La présence de cette nanostructure associée à la cristallisation d'une partie du cœur nous confirme le succès de la fabrication de fibres vitrocéramiques. L'utilisation du procédé poudre pour la mise en œuvre d'un verre parent de vitrocéramique est une première Française, Européenne et quasiment mondiale. A notre connaissance, seul le groupe de Huang *et al.* a procédé au fibrage par voie poudre d'un mélange de précurseurs conduisant à l'obtention d'une fibre à cœur vitrocéramique. D'autres méthodes présentées par Samson *et al.* [55] et Z. Fang *et al.* [65] [56] [57] [101], basées sur l'étrépage de barreaux de verres ont également permis la fabrication de fibres vitrocéramiques.



Cependant, ces méthodes n'ont jamais été utilisées pour étirer un verre stabilisant la phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . De fait, la fabrication d'un barreau à partir des compositions présentées ici semble difficile à cause de la viscosité élevée des verres, de leur facilité à cristalliser pendant la trempe et de leur fragilité qui les rendent sensibles aux contraintes thermiques lors du refroidissement.

Enfin, cette étude a mis en évidence le phénomène de diffusion du silicium de la gaine vers le cœur au cours du fibrage. L'exploitation de ce phénomène a permis l'élaboration de fibres dont les compositions de cœur sont inaccessibles sous forme massive, du fait de la cristallisation simultanée de la cristobalite et de la phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . L'optimisation de cette diffusion a permis l'élaboration d'une fibre contenant près de 90%<sub>mol</sub> de  $\text{SiO}_2$  à partir d'un verre qui en contient initialement 65%<sub>mol</sub>. Cette méthode a conduit à l'abaissement des pertes optiques jusqu'aux alentours de 1 dB/m à 1300 nm à partir d'un verre contenant 65% de  $\text{SiO}_2$ .

Pour la suite, nous souhaitons poursuivre l'étude en étirant les verres de compositions C2 (verre donnant les fibres avec le moins de pertes optiques) dopés par du chrome et du nickel. La fabrication de fibres actives et optiquement efficaces démontrera l'intérêt de notre travail, de la matrice utilisée et du procédé poudre. L'utilisation de ces métaux de transitions comme dopant apportera des propriétés rarement atteintes dans des fibres optiques du fait de leur faible efficacité dans les milieux amorphes. Cette étude fera l'objet du Chapitre 3, qui traitera de la fabrication et de la caractérisation des fibres optiques vitrocéramiques actives.

