

N° d'ordre : 41341

Thèse de doctorat

Présentée à :

Université Lille 1 – Sciences et technologies

Pour obtenir le titre de :

Docteur d'université

Ecole doctorale :

Science de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Spécialité :

Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par **Antoine LE ROUGE**

Nouveaux matériaux vitreux dopés par des ions ou des nanoparticules métalliques et destinés à la réalisation de fibres optiques.

Soutenance de thèse prévue le 16 décembre 2013 devant la commission d'examen composée de :

Aziz BOUKENTER	Professeur, Université de Saint-Etienne	Rapporteur
Bernard DUSSARDIER	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
Alain PASTOURET	Ingénieur de recherche, groupe Prysmian	Examineur
Mohamed BOUAZAOU	Professeur, Université de Lille 1	Directeur de thèse
Laurent BIGOT	Chargé de recherche CNRS HDR	Codirecteur de thèse
Georges WLODARCZAK	Professeur, Université de Lille 1	Président du jury

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

Institut de Recherche sur les Composants pour l'Information et la Communication Avancée

A mes parents

A ma femme, Hélène

A mes enfants nés, Baptiste et Raphaël, et à venir ...

Résumé

Mots clefs : Matériaux pour l'optique, Fibres optiques de silice, Verres luminescents, Verres non-linéaires. Verres dopés par le bismuth, Verres dopés par des nanoparticules d'or

Ce travail de thèse porte sur l'étude de nouveaux matériaux vitreux pour des applications en optique. Il concerne le dopage de verres de silice par l'ion bismuth et les nanoparticules d'or, pour la réalisation de fibres optiques conventionnelles et micro-structurées.

Les propriétés de luminescence infrarouge reportées dans la littérature pour les verres de silice dopée par le bismuth présentent un fort intérêt applicatif du fait de la complémentarité de la gamme spectrale concernée (1200 – 1500 nm) avec celle déjà couverte par les ions de terres rares. Néanmoins, les efficacités optiques affichées par les composants fibrés réalisés à partir de ces verres sont aujourd'hui limitées par la méconnaissance de la nature même du centre luminescent. Alors que l'essentiel des études sur les verres dopés bismuth reposent sur l'utilisation de verres multi-composants, ce travail a porté, dans un premier temps, sur l'étude des propriétés de luminescence d'un système « modèle » plus simple à analyser : la silice pure. Nous tirons pour cela profit de la technique d'assemblage/étirage pour la réalisation d'une fibre optique micro-structurée à cœur de silice dopée uniquement par le bismuth et réalisée par voie Sol-Gel. L'évolution des propriétés d'absorption et d'émission, en fonction de la température, est étudiée. En vue d'apporter des éléments de réponse sur l'environnement du centre luminescent, nous utilisons un modèle qui permet de relier l'évolution de la largeur à mi-hauteur des bandes d'absorption et d'émission aux énergies de vibration du centre concerné par les transitions optiques. L'influence de l'atmosphère de fabrication de préformes optiques sur leurs propriétés spectroscopiques a ensuite été établie. Pour cela un procédé de fabrication de préformes optiques par déposition chimique en phase vapeur modifiée (MCVD) a été mis œuvre, de façon à pouvoir réaliser une partie du procédé de fabrication des préformes sous un flux oxydant, semi-oxydant, neutre ou réducteur. Les propriétés d'absorption, d'émission, ainsi que des mesures de durées de vie de la luminescence infrarouge de ces préformes sont présentées : l'effet bénéfique d'une atmosphère réductrice est mis en évidence. Les fibres optiques conventionnelles fabriquées à partir de ces préformes ont également été étudiées par spectroscopies d'absorption et d'émission. L'ensemble de ces résultats semble corroborer la présence dans la matrice vitreuse d'un centre émetteur dans l'infrarouge lié à une entité réduite de l'élément bismuth.

Le second volet de cette étude concerne les propriétés optiques linéaires et non-linéaires de verres massifs et de fibres optiques dopés par des nanoparticules d'or. Il est bien connu que de telles entités présentent une résonance de plasmon de surface (RPS) dans le visible qui sont à l'origine d'une forte non-linéarité d'ordre 3. Cette résonance est donc ici mise à profit pour tenter de disposer d'un verre possédant un coefficient non-linéaire plus important que celui de la silice, au regard des hautes températures inhérentes au procédé MCVD, comparativement à la température de fusion de l'or, l'utilisation de cette méthode de fabrication pour la synthèse d'une matrice vitreuse dopée par des nanoparticules de ce métal noble apparaît délicate. Afin de contourner ce problème, la synthèse de monolithes de silice par voie Sol-Gel a été utilisée et combinée à un dopage par des précurseurs d'or ou de nanoparticules en solution. Une fois densifié à des températures relativement basses, le monolithe dopé peut alors être utilisé pour la réalisation d'une fibre optique micro-structurée. La présence des nanoparticules d'or dans la matrice a été analysée à chaque étape du procédé de fabrication par microscopie électronique en transmission et par spectroscopie d'absorption. Parallèlement à cela, les comportements non-linéaires, des échantillons massifs et des fibres optiques fabriqués ont été étudiés. Nous rapportons ici le comportement de type absorbant saturable de l'échantillon de verre massif dopé par les nanoparticules d'or alors que la fibre optique présente un comportement de limitation optique.

Abstract

Keywords: Optical materials, Silica optical fibers, Luminescent materials, Nonlinear glasses, Bismuth doped glasses, Gold nanoparticles doped glasses.

Besides the improvement of conventional actively doped optical fibers (mainly erbium- or ytterbium-doped) for the realization of lasers/amplifiers, there is a growing interest for the development of optical fibers doped with non-conventional species like metal ions or nanoparticles. These new doping elements are studied for their luminescent properties, complementary to that of conventional dopants, or, in the case of metal nanoparticles, for their non-linear properties. This thesis concerns more particularly the properties of two chemical elements which are bismuth ion and gold nanoparticles.

Because of the complementarity between the infrared luminescence of bismuth doped silica glass reported in scientific literature and the spectral range already covered by rare earth ions, these species present a great interest for the realization of all fiber lasers or amplifiers. Nevertheless, efficiency device set up with bismuth doped silica fibers are nowadays limited by the misunderstanding of the nature of the infrared luminescent center. While main parts of studies use multi-component glasses, we investigated first spectroscopic properties of a relatively simple network. To this aim, we decided to use the stack and draw process to realize a micro-structured optical fiber with a silica core doped only with bismuth. Evolution of absorption and emission properties of the optical fiber versus temperature is reported. In order to answer some questions about the structural environment of the infrared luminescent center, we employed a simple model to explain evolution of full width at half maximum of absorption and emission bands according to vibrational energies of the luminescent center. In a second time, we studied the influence of the manufacturing atmosphere of bismuth doped optical preforms on their spectroscopic properties. For that purpose, we use a modified chemical vapor deposition (MCVD) for the use of more or less atmosphere during collapse step. Absorption, emission and luminescence time properties of bismuth doped silica preform are presented and discussed. All these results seem to confirm the presence in bismuth doped silica glass of a low valence state or a reduce species of the bismuth element.

The second study concerns the linear and nonlinear properties of gold nanoparticles doped bulk glasses and optical fibers. Today, this research field is mainly based on the adaptation of conventional vapor deposition-based techniques, which are high temperature processes not necessary adapted to the preservation of the doping elements. Among possible alternatives is the Sol-Gel approach that allows us to obtain transparent glasses for temperature as low as 1200°C. In this work, we propose to start from monolithic silica xerogel with controlled porosity. It is then possible to obtain gold nanoparticles-doped glasses that can be used for the realization of micro-structured fibers using the Stack and Draw technique. TEM analysis confirms the presence of nanoparticles at each step of the process. In tandem with this work, linear and nonlinear properties of bulk glass and optical fibers are studied. We will also present the properties of the bulk glass that behaves like a saturable absorber and the optical fiber which presents optical limitation.

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Georges Wlodarczak, directeur du laboratoire Phlam, qui m'a encouragé et soutenu dans ce projet de thèse. J'associe à ce remerciement Mr Jean Cosléou, professeur dans ce même laboratoire. C'est à la suite des discussions que nous avons pu avoir que ce projet de thèse a pris forme en parallèle de mon activité professionnelle.

Je remercie également Mr Mohamed Bouazaoui, professeur au laboratoire PhLAM et responsable de l'équipe photonique, d'avoir accepté de diriger ces travaux. Mr Laurent Bigot, chargé de recherche au CNRS, est également partie prenante dans ce projet. Je le remercie chaleureusement, conscient du temps que ce projet lui a demandé, tant au niveau du suivi des travaux que dans la réalisation des projets annexes.

Je remercie Mr Bernard Dussardier et Mr Aziz Boukenter d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse, avec toute leur expertise reconnue dans le domaine des fibres optiques et des verres dopés par des entités métalliques.

Merci également à Mr Alain Pastouret d'avoir participé à ce jury avec son regard d'industriel et sa connaissance des verres dopés par des nanoparticules d'or à destination de l'optique guidée.

Je remercie l'ensemble des membres de l'équipe photonique, permanents et non-permanents, pour la bonne humeur perpétuelle qui règne dans cette équipe. J'ai également une pensée pour les autres étudiants en thèse. A défaut d'avoir partagé leur bureau, je comprends désormais le stress et les contraintes du périlleux exercice de rédaction qu'ils ont ou sont en train d'endurer.

Je remercie les habitants du bureau du bonheur, Karen, Rémi, Vincent, pour leur soutien tout au long de ces années de thèse mais aussi pour les tirages de fibres, les manip de dernière minute et les conseils rédactionnels. J'espère avoir été un bon président de bureau, il est temps pour moi de tirer ma révérence : place aux Jeunes. Je remercie également Constance Valentin pour ses suggestions et corrections sur le manuscrit.

J'ai également une pensée pour tous les personnels BIATOSS de l'équipe, qui m'ont soutenu dans ce projet et m'ont permis, de par leur aide, un gain de temps précieux.

D'un point de vue extra-professionnel, je remercie les coureurs sérieux du mardi (LMA), les coureurs moins sérieux du dimanche (les zizidors de lezennes) et les badistes du jeudi pour toutes ces escapades sportives.

J'ai également une pensée pour mes amis d'enfance et de jeunesse, les Havrais, que je ne me risquerai pas à tous citer ici. Pour tous les bons moments passés en votre compagnie : merci.

Je remercie mes parents, qui nous ont toujours soutenu et guidé tout en nous laissant faire nos propres choix. J'espère être aussi présent pour mes enfants qu'ils ont pu l'être pour nous. Merci également à mes sœurs ainsi que ma belle-famille pour leur soutien.

Je pense à ma femme Hélène, pour son soutien inconditionnel. Bien conscient des « quelques » sacrifices qu'elle a consentis pendant la période de rédaction, je la félicite aussi pour les centaines de pages de physique qu'elle a souhaité relire et corriger.

Mon dernier remerciement va à mes fils, Baptiste et Raphaël, qui du haut de leur 4 et 2 ans, ont cette faculté à nous faire sortir du travail (et de nos gonds) en quelques secondes. Ils nous permettent également de nous recentrer sur les choses importantes dans les moments plus difficiles. Merci pour tout ce que vous nous apportez. Je ne dévoilerais pas ici le prénom du petit frère à venir, mais je pense déjà bien à lui.

Table des matières

Introduction générale	15
Chapitre 1. Verres, ions et nanoparticules métalliques	25
1. Propriétés des verres de silice	25
1.1. Structure	25
1.2. Indice de réfraction optique.....	26
1.3. Sources de pertes	27
2. Niveaux d'énergie d'un ion dans une matrice diélectrique	31
2.1. Cas de l'ion libre	31
2.2. Influence de la matrice hôte sur les transitions optiques	35
2.2.1. Théorie du champ cristallin	35
2.2.2. Elargissement homogène	35
2.2.3. Elargissement inhomogène	36
2.3. Modèle des courbes de configurations	37
2.3.1. Approximation de l'oscillateur harmonique	37
2.3.2. Largeur à mi-hauteur en fonction de la température	41
2.4. Règles de sélection	43
2.4.1. Les transitions dipolaires électriques	43
2.4.2. Les transitions dipolaires magnétiques	44
2.4.3. Ecart aux règles de sélections	44
3. Cas des agrégats métalliques	45
3.1. Propriétés de métaux nobles massiques.....	45
3.1.1. Susceptibilité diélectrique et fonction diélectrique	46
3.1.2. Transition intrabande et modèle de Drude	47
3.1.3. Transition interbande	48
3.2. Propriétés optiques linéaires des nanoparticules de métaux nobles	50
3.2.1. Effet de taille finie sur la contribution intrabande de la permittivité diélectrique	51
3.2.2. Réponse optique d'une nanoparticule : la résonance de plasmon de surface	52
3.3. Propriétés optiques non linéaires des nanoparticules de métaux nobles	59
3.3.1. Polarisation non-linéaire	59
3.3.2. Indice de réfraction non-linéaire et effet Kerr optique.....	61
3.3.3. Absorption non-linéaire	62
4. Le verre comme milieu actif	64
4.1. Mécanismes de transitions optiques entre niveaux d'énergie.....	64
4.2. Fibres optiques actives	66
4.2.1. Principe de l'amplificateur fibré	66
4.2.2. Principe du laser à fibre optique	69
4.2.3. Fibres optiques non-linéaires	70
Conclusion du chapitre 1	72
Références du chapitre 1	73

Chapitre 2. Le verre comme milieu actif : Etat de l'art	75
1. Dopage par une espèce métallique : le bismuth	75
1.1. Propriétés électroniques et niveaux d'énergie	80
1.2. La luminescence du bismuth dans le visible : propriétés et origines	82
1.3. Caractéristiques spectroscopiques de l'émission infrarouge du bismuth	85
1.4. Exploitation de la luminescence du bismuth pour la réalisation de composants optiques : état de l'art	92
1.4.1. L'amplificateur fibré dopé par le bismuth	92
1.4.2. Les lasers à fibres optiques dopées par le bismuth	93
Conclusion sur le dopage par une espèce métallique : le bismuth	97
2. Dopage du verre par des nanoparticules d'or : Etat de l'art	98
2.1. Propriétés non-linéaires de la silice	100
2.2. Propriétés non-linéaire des verres de silice dopée par des nanoparticules d'or	102
2.2.1. Les autres effets contribuant aux non-linéarités optiques	103
2.2.2. Etat de l'art des propriétés non-linéaires de matériaux dopés par des nanoparticules d'or	105
2.3. Méthode de synthèse d'un matériau diélectrique dopé par des nanoparticules d'or	108
2.3.1. Synthèse des nanoparticules d'or et incorporation dans la matrice	108
2.3.2. Méthodes avec création des nanoparticules dans la matrice de silice	110
Conclusion sur l'état de l'art du dopage du verre par des nanoparticules d'or	114
Références du chapitre 2	115
Chapitre 3. Fibres optiques dopées par l'élément bismuth	119
1. Hypothèses sur l'origine de la photoluminescence infrarouge du bismuth	119
1.1. Bi^{5+}	120
1.2. ... ou un degré de valence inférieur	121
1.2.1. Bi^+	122
1.2.2. Bi^0	123
1.2.3. BiO	125
1.2.4. Bi dimères	126
1.2.5. Et bien d'autres...	127
2. Fibre optique micro-structurée à cœur de silice dopée bismuth	129
2.1. Fabrication : du monolithe Sol-Gel à la fibre optique micro-structurée	129
2.2. Etude spectroscopique de la fibre optique en fonction de la température	134
2.2.1. Evolution des propriétés d'absorption de la fibre optique en fonction de la température	134
2.2.2. Evolution des propriétés d'émission de la fibre optique en fonction de la température	141
2.3. Réalisation de composants fibrés	147
2.3.1. Réalisation d'un amplificateur à fibre dopée par le bismuth	147
2.3.2. Réalisation d'un laser fibré émettant à 1445 nm	150
3. Influence de l'atmosphère de fabrication sur les propriétés optiques	152
3.1. Fabrication de préformes MCVD sous atmosphère oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice	156
3.2. Propriétés spectroscopiques des préformes optiques fabriquées sous atmosphères contrôlées	160
3.2.1. Propriétés d'absorption	160
3.2.2. Propriétés d'émission	164
3.3. Propriétés spectroscopiques de fibres optiques dopées bismuth réalisées à partir de préformes synthétisées sous atmosphères contrôlées	176
3.3.1. Propriétés d'absorption des fibres optiques	177
3.3.2. Propriétés d'émissions des fibres optiques fabriquées à partir de préformes réalisées sous atmosphères contrôlées	179
Conclusion du chapitre 3	181
Références du chapitre 3	184

Chapitre 4. Fibres optiques dopées par des nanoparticules d'or	187
1. Synthèse des nanoparticules en solution.....	191
2. Le procédé MCVD et les nanoparticules d'or	192
3. La voie Sol-Gel.....	200
3.1. Synthèse d'un monolithe Sol-Gel de silice pure	200
3.2. Synthèse d'un monolithe de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or.....	202
3.2.1. Dopage de la silice dans la solution initiale	203
3.2.2. Dopage de la silice poreuse par imprégnation	207
4. Fabrication et propriétés linéaires d'une fibre optique micro-structurée dopée par des nanoparticules d'or	209
4.1. Les nanoparticules d'or confrontées à la technique d'assemblage-étirage.....	209
4.1.1. Imagerie par microscopie électronique en transmission	210
4.1.2. Mesure d'absorption linéaire sur capillaires	210
4.2. L'assemblage – étirage.....	212
4.3. Fibre optique micro-structurée dopée par des nanoparticules d'or	212
4.3.1. Imagerie par microscopie électronique en transmission	214
4.3.2. Absorption linéaire sur fibres optiques	214
5. Caractérisation des propriétés non linéaires	217
5.1. Principe de la mesure Z-scan.....	218
5.2. Principe de la mesure de Z-scan par imagerie	220
5.3. Mesure de non-linéarité optique des nanoparticules d'or en solution	222
5.4. Mesure de non-linéarité optique par Z-scan sur les échantillons massifs	224
5.5. Mesure de non-linéarité optique sur fibre optique.....	227
Conclusion du chapitre 4.....	231
Références du chapitre 4	233
Conclusion générale et perspectives immédiates	235
Perspectives à moyen terme.....	238
Annexes	241
Annexe 1 - Propagation dans les fibres optiques conventionnelles	243
Annexe 2 - Propagation dans les fibres optiques micro-structurées	245
Annexe 3 - Illustration de la technique Z-scan.....	247

Introduction générale

Un peu d'histoire sur les fibres optiques conventionnelles

La fibre optique est souvent présentée dans les communications pour le grand public comme l'analogie photonique du câble de cuivre utilisé en électronique. Même si l'objectif premier des deux technologies reste le transport d'informations, la comparaison est limitée tant la fibre optique a supplanté son aîné en termes de débits supportés, de sensibilité aux ondes électromagnétiques, de coût de fabrication... Surtout, les pertes de propagation du signal cent fois moindre pour la fibre optique lui confèrent un rapport performances/prix indéniable grâce à un nombre de répéteurs sensiblement diminué sur une ligne de communication longues distances. Dès les années 70, tous ces atouts ont rendu cette technologie attrayante pour les grands groupes industriels des télécommunications (laboratoires Bell Labs, Alcatel, NTTTélécoms). En effet, même si la paternité de la démonstration de la Réflexion Totale Interne (RTI) est attribuée dès le XIX^{ème} siècle au physicien suisse J.D Colladon et sa désormais célèbre fontaine lumineuse, la première description théorique de la fibre optique monomode n'a été publiée qu'en 1961 par Snitzer [Snitzer, 1961a]. Il s'inspire alors d'études préalables sur le confinement des microondes dans les milieux diélectriques pour démontrer les propriétés de guidage par réflexion totale interne d'une fibre de verre (de façon à ne pas entrer dès l'introduction dans des considérations sur le guidage de la lumière dans les fibres optiques, ce principe est exposé dans l'annexe 1 de ce manuscrit). Par la suite, Williams et Kao présentent la propagation d'une impulsion issue d'un laser GaAs dans un tronçon de 27 m de fibre optique avec, en toile de fond, l'idée qu'une atténuation moindre dans le matériau permettrait de guider la lumière sur une distance d'un kilomètre.

Course à la pureté du matériau

Ces premiers résultats encourageants sont à l'origine d'une véritable course à la pureté du matériau, à laquelle participe la société Corning Glass Works, dont les scientifiques Keck, Maurer et Schultz brevètent, en 1973, la première fibre optique commerciale utilisable dans un réseau de communication [Maurer, 1973]. Les spectres d'atténuation des trois fibres optiques de silice dont les cœurs sont fabriqués avec un taux de germanium différent sont présentés sur la Figure 1.

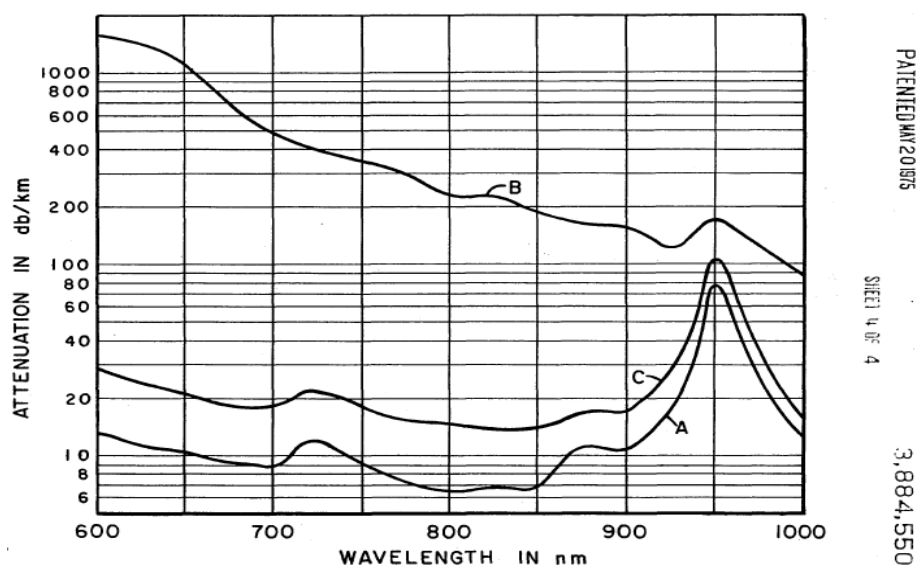


Figure 1 – Représentation graphique présentant l’atténuation de la lumière pour différentes compositions de verres en fonction de la fréquence. A, B et C représentent différents teneurs en germanium dans le cœur de silice de la fibre optique. Tiré du brevet de Maurer [Maurer, 1973].

Pour l’industrie des télécommunications, le premier objectif est donc d’obtenir le minimum de pertes de signal optique lors de la propagation. Sous l’impulsion de ces travaux, le groupe dirigé par Payne, de l’université de Southampton, présente, en 1974, une fibre optique avec un minimum de pertes de 2,7 dB/km à la longueur d’onde de 0,83 μm [Payne, 1974]. L’ensemble des travaux qui ont suivi ces premières publications ont permis de cibler une source importante de pertes : la présence d’impuretés, notamment métalliques, non-désirées dans le cœur de la fibre optique de silice. Comme illustré sur la Figure 2, les métaux de transitions engendrent, même en faibles quantités, une forte activité optique dans l’infrarouge qui se traduit par la présence de larges bandes d’absorption dans la gamme de transparence des fibres optiques.

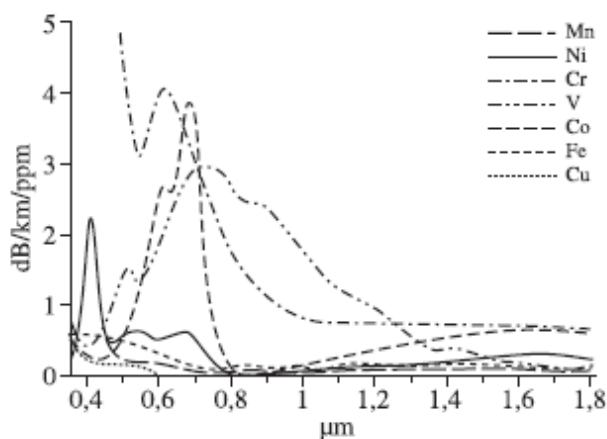


Figure 2 – Spectre d’absorption en dB/km/ppm (partie par million) pour différents métaux de transitions insérés dans la silice vitreuse. Tiré de [Schulz, 1974].

Ces larges bandes d'absorption furent donc un verrou à lever pour permettre l'utilisation des fibres optiques de silice pour les télécommunications. Nous avons vu précédemment que, dès leurs premiers travaux, Williams et Kao ont compris que cette technologie ne deviendrait plus avantageuse que le traditionnel câble de cuivre qu'à condition que la pureté du matériau final soit maximale. En insufflant cette vision à son équipe de recherche du service des télécommunications britanniques (STC) et, par la suite, à l'ensemble de la profession, il a permis la réduction des pertes par transmission de 1000 dB/km en 1969 à 0.2 dB/km à 1550 nm à la fin des années 70. A ce titre, Kao a reçu en 2009 la prestigieuse distinction du prix Nobel de physique "pour ses recherches avant-gardistes sur la transmission de la lumière dans les fibres optiques" [Kao, 2009].

Intérêt des impuretés dans les fibres optiques

Malgré ce qui vient d'être dit, le dopage des fibres optiques de silice par des co-dopants métalliques peut parfois s'avérer bénéfique. En effet, le principe même de guidage par réflexion totale interne dans une fibre optique conventionnelle nécessite le dopage de la silice (SiO_2) du cœur afin de lui conférer un indice de réfraction supérieur à celui de la gaine optique. Pour ce faire, les oxydes de germanium (GeO_2), de phosphore (P_2O_5), ou d'aluminium (Al_2O_3) sont de bons candidats [Simpson, 1983]. Un temps évoqué, l'oxyde de titane, TiO_2 , n'est plus utilisé pour cette application de nos jours. L'oxyde de phosphore, en faible proportion, présente également l'avantage de diminuer les températures de travail du verre. A l'inverse, il peut être utile de diminuer l'indice de réfraction de la gaine optique en utilisant du fluor, F. L'incorporation de ces dopants dans le cœur est aussi envisageable si l'indice optique provoqué par l'addition des autres composés est trop important. La Figure 3 présente la variation de l'indice de réfraction de la silice en fonction du pourcentage molaire de dopant incorporé pour les oxydes les plus couramment utilisés dans les procédés de fabrication des fibres optiques.

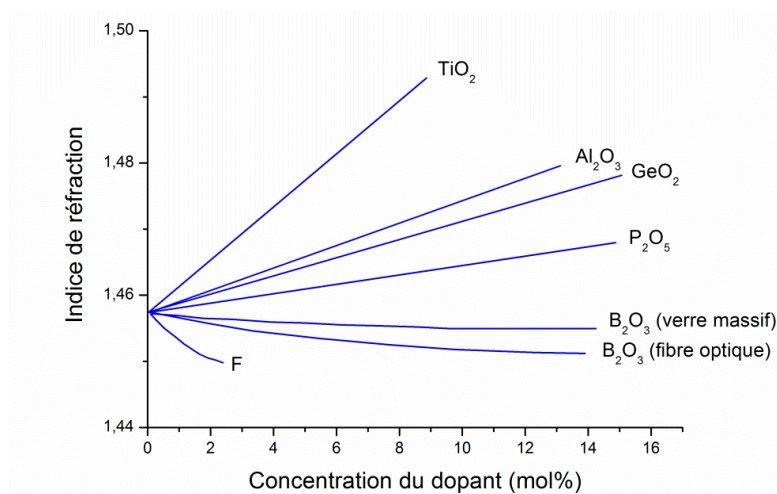


Figure 3 – Evolution de l'indice de réfraction de la silice en fonction du pourcentage molaire de dopant incorporé. Graphique tiré de [Keiser, 1991].

Outre la modification de l'indice de réfraction pour les propriétés de guidage, le dopage de la silice du cœur s'avère indispensable pour la réalisation de fibres dites optiquement actives. En effet, avec l'installation des premières liaisons longues distances de fibres passives, le besoin de systèmes actifs intégrés s'est rapidement manifesté. Dans ce cas, les propriétés optiques du dopant vont être exploitées pour la réalisation de systèmes optiques fibrés tels que des lasers et/ou amplificateurs à fibres optiques. Les dopants les plus fréquemment rencontrés à cette fin sont les ions de terres rares comme le néodyme (Nd^{3+}), l'erbium (Er^{3+}) ou l'ytterbium (Yb^{3+}). Ainsi, dès 1961, les bandes d'absorption du néodyme sont mises au profit de la réalisation par Snitzer du premier laser à base de matrice vitreuse avec une émission entre 1,061 μm et 1,062 μm dans un barreau de 337 μm de diamètre à dominante silice-barium dopé à 2 % en poids de néodyme [Snitzer, 1961b]. Tout comme le premier laser, le premier amplificateur fibré a été réalisé à partir d'une fibre optique à base de silice dopée au néodyme [Koester, 1964] et étendu ensuite à l'erbium [Mears, 1985]. Pour des questions de débits supportés, le remplacement des traditionnels amplificateurs électrique/optique par des amplificateurs entièrement fibrés s'est avéré nécessaire. Le dopage par des ions de terres rares est alors vu comme une alternative viable aux premiers amplificateurs fibrés qui reposaient sur la compensation des pertes optiques du signal par le gain Raman généré lors de la propagation dans une longue distance de fibre optique. Par la suite, l'erbium s'est montré meilleur candidat pour la réalisation de fibres amplificatrices grâce à la superposition de sa bande de gain et du minimum d'atténuation de cette dernière dans une matrice de silice avec la gamme spectrale utilisée pour les transmissions de données (1,55 μm).

Les fibres amplificatrices dopées erbium (EDFA) sont aujourd'hui encore parmi les fibres actives les plus étudiées. De nombreuses équipes de recherche tentent encore d'élargir la courbe de gain de l'erbium en y insérant des co-dopants. Une autre voie de recherche récente consiste à modifier transversalement le niveau de concentration du dopage erbium dans le cœur de la fibre optique afin d'augmenter le nombre de modes équitablement amplifiés et d'envisager ainsi un multiplexage modal de l'information [Le Cocq, 2012].

En ce qui concerne le dopage des fibres optiques par des métaux pauvres, il est d'abord envisagé d'utiliser les propriétés réductrices ou de résistances aux radiations de certains de ces métaux pour les associer aux ions de terres rares afin d'augmenter les efficacités laser et d'amplification de ces fibres actives [Sahu, 2005]. La découverte des propriétés optiques de ces métaux et leurs larges bandes de luminescence a ensuite permis de les considérer comme des éléments capables d'assurer à eux seuls l'effet amplificateur et/ou laser. Ainsi, après le chrome, le bismuth puis le plomb ont récemment montré une photoluminescence intéressante dans l'infrarouge dans la gamme spectral 1100 nm – 1600 nm [Bufetov, 2009; Dvoyrin, 2005].

L'engouement plus récent pour l'optique non-linéaire y compris dans le domaine des fibres optiques (génération d'harmoniques, absorption à deux photons, mélange paramétrique à quatre ondes...) a également relancé les études portant sur l'incorporation de nouveaux dopants dans les

fibres. En effet, pour disposer d'une fibre optique possédant un coefficient non-linéaire plus élevé que celui de la silice, il est possible d'incorporer, dans un verre de silice conventionnelle, des dopants présentant eux-mêmes des propriétés non-linéaires. Ceci est envisageable, par exemple, avec des nanoparticules de métaux nobles comme l'or ou l'argent, très en vue pour la réalisation de capteurs de bonnes sensibilités avec une réponse en temps réel [Okamoto, 2000].

Le tableau périodique des éléments de la Figure 4 recense les métaux de transitions, les métaux pauvres ainsi que les lanthanides dont l'insertion dans une fibre optique a déjà été rapportée dans la littérature.

										Al Aluminium			
Sc Scandium	Ti Titane	V Vanadium	Cr Chrome	Mn Manganèse	Fe Fer	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Cuivre	Zn Zinc	Ga Gallium	Ge Germanium		
Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molybdène	Tc Technétium	Ru Ruthénium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Argent	Cd Cadmium	In Indium	Sn Etain	Sb Antimoine	
La Lanthane	Hf Hafnium	Ta Tantale	W Tungstène	Re Rhénium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platine	Au Or	Hg Mercure	Tl Thallium	Pb Plomb	Bi Bismuth	Po Polonium
	Rf Rutherfordium	Db Dubnium	Sg Seaborgium	Bh Bohrium	Hs Hassium	Mt Meitnerium	Uun Ununnilium	Uuu Ununnilium	Uub Ununbium		Uuq Ununquadium		Uuh Ununhexium

Figure 4 – Les carrés verts sur le tableau périodique représentent les métaux de transitions, lanthanides et métaux pauvres insérés à ce jour dans le cœur d'une fibre optique de silice.

Révolution des fibres optiques micro-structurées pour les nouveaux matériaux

Les lois de la réflexion totale interne obligent, dans le cas particulier des fibres optiques, à disposer d'un matériau de cœur possédant un indice de réfraction supérieur au matériau de gaine. Cette contrainte limite grandement le nombre de matériaux optiquement actifs susceptibles d'être utilisés dans le domaine de l'optique guidée. Cependant, cette limitation peut aujourd'hui être contournée grâce au développement d'une nouvelle famille de fibres optiques : les fibres optiques micro-structurées (FOMS). Les détails du principe de guidage de ces fibres optiques sont présentés dans l'annexe 2 de ce manuscrit. Nous nous contenterons de noter ici que le fait d'introduire une micro-structuration de l'indice de réfraction dans la section transverse de la fibre optique permet le guidage

de la lumière dans un cœur d'indice indentique à celui de la silice, et ainsi, de guider la lumière dans un guide constitué d'un verre unique et d'air.

Lorsque l'idée d'une micro-structuration du cœur est présentée, en 1974, par Kaiser dans le journal technique des laboratoires Bell Labs, il n'est pas encore question de l'utilisation de nouveaux matériaux de cœur pour les fibres optiques. Il s'agit alors de fabriquer une fibre optique composée de plusieurs cœurs à partir d'une préforme dont le schéma est présenté sur la Figure 5 [Kaiser, 1974].

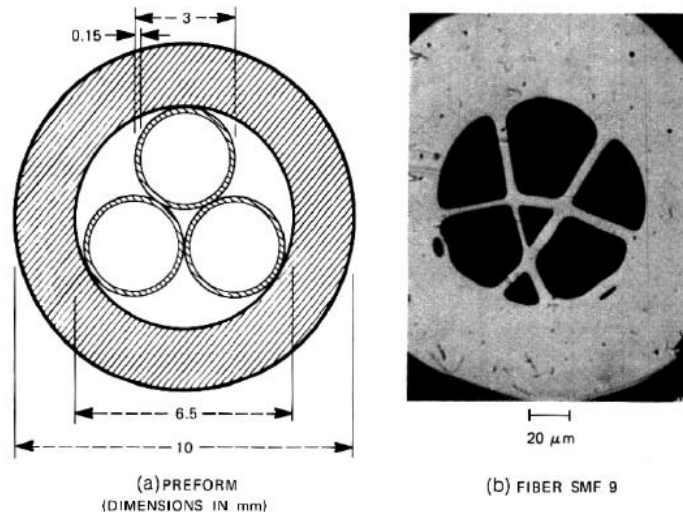


Figure 5 – (b) Fibre optique multi-cœurs monomodes réalisée à partir de la fusion de trois tubes insérés dans un tube support schématisé en (a) [Kaiser, 1974].

Cependant, l'ensemble des verrous technologiques ne sera levé que vingt années plus tard, par le groupe d'optoélectronique de l'université de Bath dirigé par Russell, qui présente, en 1995, la théorie démontrant la possibilité de guider la lumière dans le centre d'une micro-structuration composée de capillaires de silice (Figure 6) [Birks, 1995].

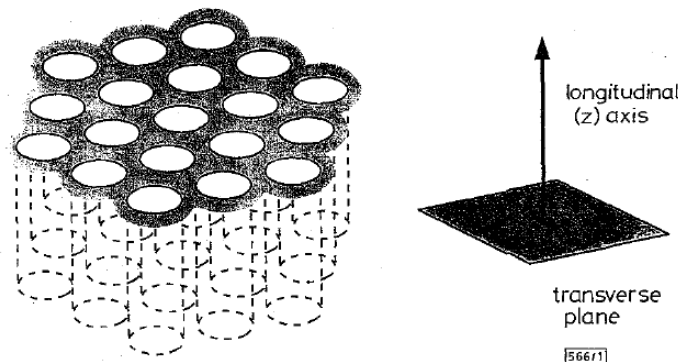


Figure 6 – Représentation schématique d'une structure à cristal photonique réalisée à partir d'un assemblage de capillaires de silice [Birks, 1995].

Cette démonstration est suivie, en 1996, de la présentation par le même groupe de recherche, de la fabrication de la première fibre micro-structurée dénommée fibre à cristal photonique (FCP), dont la photographie est présentée sur la Figure 7 [Knight, 1996].

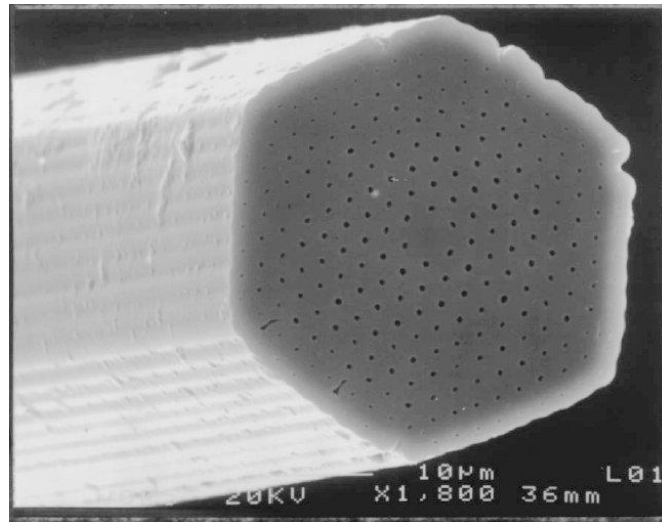


Figure 7 – Imagerie par microscopie électronique à balayage de la première fibre optique micro-structurée à cœur de silice pure [Knight, 1996].

Cette réalisation ouvre alors la voie à un grand nombre de structures de fibres différentes, à cœur creux ou à cœur solide, et aux propriétés optiques diverses : infiniment monomode, forte biréfringence, faibles pertes par courbures, effets non linéaires exacerbés... [Russell, 2006] En outre, ce nouveau principe de guidage donne la possibilité d'utiliser de nouveaux matériaux de cœur optiquement actifs, fabriqués à partir de procédés de synthèse moins conventionnels que ceux couramment utilisés jusqu'alors pour la synthèse de fibres optiques conventionnelles de silice.

Objectif de ce travail

C'est sur la base du savoir qui vient d'être présenté que cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe photonique du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), située dans les locaux de l'Institut de la Recherche sur les Composants pour l'Information et la Communication Avancée (IRCICA). Ce travail porte sur l'étude de nouveaux matériaux vitreux dopés par des ions ou des nanoparticules métalliques à destination de l'optique guidée. Nous utiliserons pour cela aussi bien des procédés de synthèse de préformes adaptés à la réalisation de fibres optiques conventionnelles comme la déposition chimique en phase vapeur modifiée (MCVD), que des procédés plus originaux dans le monde de la fibre optique comme la synthèse de verre par voie Sol-Gel, qui peut s'appuyer sur la technologie des fibres optiques micro-structurées.

Le travail expérimental présenté dans ce manuscrit est à la croisée de deux thématiques développées au sein l'équipe photonique du laboratoire PhLAM que sont la fabrication de matériaux vitreux à destination de l'optique guidée et la caractérisation optique des fibres conventionnelles et micro-structurées.

L'ensemble des fibres optiques étudiées dans le cadre de cette thèse sont fabriquées à partir de matériaux vitreux eux-mêmes synthétisés à partir de précurseurs de silice. Le chapitre 1 débute donc

par une brève présentation de la structure de la matrice étudiée ainsi que des principales propriétés optiques de la silice que sont l'indice de réfraction et les sources de pertes optiques intrinsèques/extrinsèques dans la gamme spectrale considérée au cours de cette thèse (200 – 1600 nm). En vue d'un dopage de la silice par des ions métalliques, nous présentons ensuite, dans un cadre général, la structure énergétique d'un ion libre, puis, l'influence du champ cristallin sur les propriétés électroniques de ce dernier lors de son incorporation dans une matrice diélectrique. Une fois la structure énergétique de l'ion explicitée, nous décrirons la représentation de ses niveaux d'énergie selon le modèle des courbes de configurations, bien adapté au cas des ions métalliques, basé sur l'approximation de l'oscillateur harmonique. Ce modèle nous sera particulièrement utile pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Avant de considérer le cas des agrégats métalliques, nous présenterons les propriétés des métaux nobles massifs au travers de la permittivité diélectrique de l'or. Cette définition nous permettra, par ailleurs, de dissocier les contributions intrabandes et interbandes dans la réponse optique du métal. Ces considérations théoriques seront, par la suite, appliquées au cas particulier des nanoparticules d'or en considérant la dimension finie des agrégats. La dimension nanométrique de ces particules conduit à un phénomène d'interaction lumière-matière qui leur est propre: la résonance de plasmon de surface (RPS). Nous verrons qu'il résulte de ce phénomène une bande d'absorption intense dans le visible, centrée autour de 520 nm dans le cas de nanoparticules d'or, également liée à une non-linéarité d'ordre 3.

Que ce soit pour les ions ou les nanoparticules, l'interaction lumière-matière provoquée lors de leur insertion dans une matrice diélectrique est parfaitement adaptée au domaine de l'optique guidée qui va permettre de localiser et diriger une onde électromagnétique dans des espaces de dimensions de l'ordre de la longueur d'onde. Nous concluons donc ce chapitre 1 par une présentation des possibilités offertes par le verre de silice comme milieu actif, dès lors que celui-ci est dopé par des espèces métalliques. Nous insisterons pour cela sur le cas des composants optiques actifs fibrés.

Dans cette thèse, le dopage par des espèces métalliques sera traité au travers de l'élément bismuth, pour le cas des métaux pauvres, et des nanoparticules d'or, dans le cas des nano-objets. Le chapitre 2 reprendra donc l'état de l'art sur les verres et les fibres optiques dopés par ces deux éléments.

Sur la base des considérations théoriques du chapitre 1, nous présenterons les propriétés électroniques et les niveaux d'énergie associés aux différents degrés de valence du bismuth. A partir de cela, nous exposerons l'origine et les propriétés de la luminescence de cette espèce dans le visible dès lors qu'elle est incorporée dans un verre. Pour ce qui est des bandes de luminescence dans l'infrarouge, nous nous contenterons à ce stade de recenser les propriétés d'émission des verres et fibres optiques en fonction des longueurs d'onde d'excitation, puis nous présenterons un état de l'art des efficacités optiques des composants fibrés exploitant cette luminescence infrarouge. Nous

conclurons alors en abordant les limitations rencontrées par les auteurs, et notamment la méconnaissance de la nature du centre émetteur dans l'infrarouge.

Le second volet du chapitre 2 commencera par un état de l'art général sur les mesures de coefficients non-linéaires dans les verres dopés par des nanoparticules d'or. Cette liste non-exhaustive nous permettra de constater une réelle influence des méthodes de synthèse des nanoparticules sur les valeurs de ces coefficients. La suite de ce chapitre traitera donc des principales méthodes de synthèses de nanoparticules, qu'il s'agisse de méthodes avec création des nanoparticules d'or préalablement à leur incorporation dans la matrice ou de méthodes avec croissance in-situ.

Les chapitres suivants seront consacrés au travail expérimental mené pendant cette thèse ainsi qu'à l'exploitation des résultats concernant l'étude de matériaux vitreux et de fibres optiques dopés par le bismuth ou des nanoparticules d'or.

Avant d'apporter des éléments de réponse sur l'origine du centre émetteur dans le proche infrarouge (PIR) lié au bismuth, le chapitre 3 reprendra les différentes hypothèses avancées dans la littérature à ce sujet. L'étude présentée soulignera que l'ensemble des matrices étudiées sont multi-composants, ce qui ne permet pas de tirer des conclusions claires quant à l'origine de la photoluminescence PIR. Nous proposerons donc, comme première étape, l'étude d'une composition "modèle" simple : une fibre optique à cœur de silice dopée uniquement par le bismuth. Nous mettrons pour cela à profit la technique d'assemblage/étirage nécessaire à la réalisation de ces fibres optiques spéciales. Nous appliquerons alors le modèle décrit dans le chapitre 1 pour étudier le comportement des propriétés d'absorption de cette fibre optique en fonction de la température. Nous discuterons également des propriétés d'émission de cette fibre optique de composition simple afin d'apporter des éléments de réponses sur le nombre de centres et/ou familles de sites à l'origine des transitions observées. Dans l'optique d'attribuer l'origine de cette luminescence PIR, nous étudierons également l'influence de l'atmosphère de fabrication lors de la synthèse de préformes dopées par le bismuth et destinées à être étirées en fibres optiques conventionnelles. Un procédé de fabrication classique de déposition en phase vapeur modifiée (MCVD) sera adapté de façon à bénéficier d'une atmosphère, oxydante, semi-oxydante, neutre ou réductrice lors des étapes de rétreint des préformes. Une étude comparative de luminescence dans le proche infrarouge sera alors réalisée afin de mettre en évidence l'influence de chaque atmosphère sur le centre émetteur lié au bismuth. Les propriétés spectroscopiques des fibres optiques conventionnelles fabriquées à partir de ces préformes seront également étudiées.

Le nombre de travaux relatant l'incorporation des nanoparticules d'or dans les fibres optiques étant très limité, nous commencerons le chapitre 4 par l'exposé des études antérieures et des problématiques auxquelles les auteurs se sont confrontés. Au vue des restrictions imposées par la nature des nanoparticules, nous testerons ici plusieurs voies de synthèses. Le premier axe de travail portera sur la synthèse de nanoparticules elles-mêmes. Nous envisagerons la synthèse des

nanoparticules d'or en solution ainsi que la croissance à posteriori dans la matrice. Le second axe portera sur le procédé de fabrication du verre lui-même, puisque nous testerons la fabrication de préformes par MCVD ainsi que la synthèse de monolithes de silice par voie Sol-Gel. Nous chercherons alors, à chaque étape de chaque procédé de fabrication, à confirmer la présence des nanoparticules au sein de la matrice de silice. Cette étude conduira à la réalisation d'une fibre optique micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or. Les propriétés optiques linéaires et les comportements non-linéaires des échantillons de verres massifs ainsi que des fibres optiques seront alors caractérisés puis comparés aux valeurs rapportées dans la littérature. Nous discuterons alors de la dépendance du comportement non-linéaire avec la géométrie de l'échantillon (solution – verre massif – fibre optique).

Références de l'introduction générale

- BIRKS, T. A., ROBERTS, P. J., RUSSELL, P. S. J., ATKIN, D. M. and SHEPERD, T. J. 1995 *ELECTRONICS LETTERS* **31**, 1941 - 1943.
- BUFETOV, I., FIRSTOV, S., KHOPIN, V., ABRAMOV, A., GURYANOV, A. and DIANOV, E. 2009 *OPTICS EXPRESS* **17**, 13488-13492.
- DVOYRIN, V., MASHINSKI, V., DIANOV, E., UMNIKOV, A., YASHKOV, M. and GURYANOV, A. 2005 In *ECOC 2005 Proceeding*, Vol. 4, pp. Paper Th 3.3.5.
- KAISER, P. and ASTLE, H. 1974 *The Bell System Technical Journal* **53**, 1021-1039.
- KAO, C. K. 2009 In http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2009/ - "The Nobel Prize in Physics 2009". Nobelprize.org. .
- KEISER, G. 1991 In *Optical Fiber Communications 2d ed.* New York: Mc Graw-Hill.
- KNIGHT, J., BIRKS, T., RUSSELL, P. S. J. and ATKIN, D. 1996 *OPTICS LETTERS* **21**, 1547-1549.
- KOESTER, C. J. and SNITZER, E. 1964 *Applied Optics* **3**, 1182-1186.
- LE COCQ, G., BIGOT, L., LE ROUGE, A., BIGOT-ASTRUC, M., SILLARD, P., KOEBELE, C., SALSI, M. and QUIQUEMPOIS, Y. 2012 *OPTICS EXPRESS* **20**, 27051-27061.
- MAURER, R. and SCHULTZ, P. 1973 In *United states Patent*, Vol. 3,884,550 Corning Glass Works, United States, pp. 1-11.
- MEARS, R., REEKIE, L., POOLE, S. and PAYNE, D. 1985 *ELECTRONICS LETTERS* **21**, 738-740.
- OKAMOTO, T., YAMAGUCHI, I. and KOBAYASHI, T. 2000 *OPTICS LETTERS* **25**, 372-374.
- PAYNE, D. N. and GAMBLING, W. A. 1974 *Electronics Letters* **10**, 289-290.
- RUSSELL, P. S. J. 2006 *JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY* **24**, 4729-4749.
- SAHU, J., DUPRIEZ, P., KIM, J., BOYLAND, A., CODEMARD, C., NILSSON, J. and PAYNE, D. 2005 In *Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO US* Baltimore, Maryland, pp. Fiber Lasers II (CTuK).
- SCHULZ, P. C. 1974 *J. Am. Ceram. Soc.*, 309.
- SIMPSON, J. R. and MACCHESNEY, J. B. 1983 *ELECTRONICS LETTERS* **19**, 261-262.
- SNITZER, E. 1961a *Journal of the Optical Society of America* **51**, 491-498.
- SNITZER, E. 1961b *Physical Review Letters* **7**, 444-446.

Chapitre 1.

Verres, ions et nanoparticules métalliques

Ce travail de thèse est centré sur l'étude de nouveaux matériaux pour l'optique ayant pour vocation d'être par la suite étirés sous forme de fibres optiques. Dans ce contexte, l'introduction générale et les annexes 1 et 2 associées présentent quelques rappels sur deux points primordiaux pour l'obtention de matériaux dédiés à cette fin :

- Maîtrise de l'indice de réfraction optique du matériau dans le cas des fibres optiques conventionnelles.
- Réduction des pertes du matériau dans la gamme spectrale considérée.

1. Propriétés des verres de silice

Les deux exigences mentionnées en préambule ont fait de la silice la matrice amorphe solide idéale pour le domaine de l'optique guidée, notamment pour le transport de lumière sur de grandes distances. Susceptible d'être à la fois un matériau de haute pureté et également une matrice à même d'accueillir les dopants nécessaires au contrôle de l'indice de réfraction, la silice constitue le compromis idéal pour la réalisation de fibres optiques dans une gamme spectrale allant de l'ultraviolet au proche infrarouge ($0,3\ \mu\text{m}$ – $2\ \mu\text{m}$). Après un bref rappel de la structure du verre de silice pure, nous présenterons les deux caractéristiques essentielles de cette matrice que sont l'indice de réfraction et les sources de pertes optiques.

1.1. Structure

Le verre de silice SiO_2 , diélectrique, est la forme non cristallisée du dioxyde de silicium. De ce fait, cette matrice amorphe ne présente pas d'ordre à grande distance. Bien qu'il s'agisse comme dans le cas du quartz, d'un arrangement d'atomes de silicium liés avec quatre atomes d'oxygène formant un tétraèdre, la Figure 8 illustre clairement le désordre structural de la silice vitreuse dénotant avec l'ordre, à grande distance, de la silice cristalline.

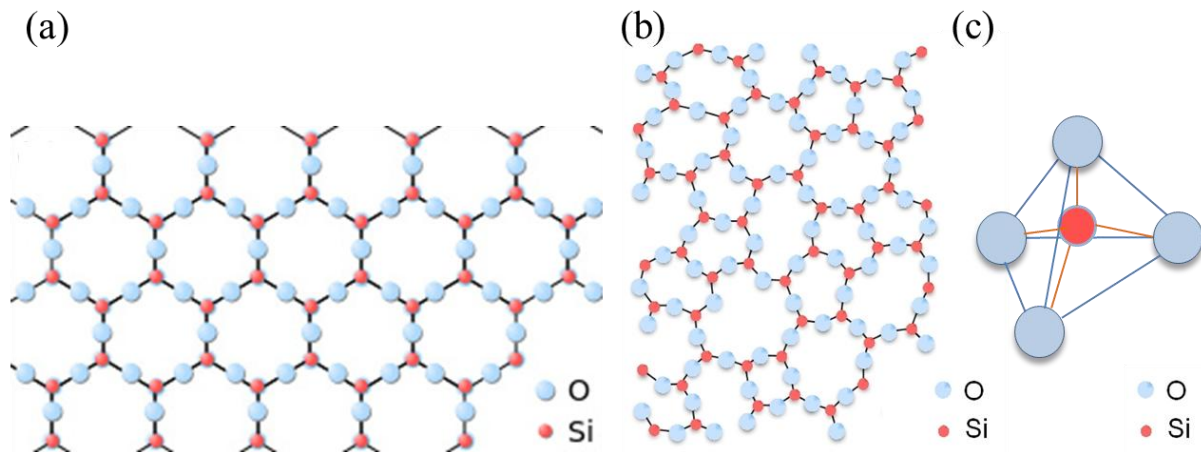


Figure 8 – Représentation schématique bidimensionnelle de l'arrangement des atomes de silicium liés à quatre atomes d'oxygène dans un réseau (a) de silice cristalline, (b) de silice amorphe [Zachariasen, 1932]. (c) La représentation tridimensionnelle d'un tétraèdre met en évidence la quatrième liaison de l'atome de silicium avec un atome d'oxygène.

Ce désordre à moyenne et grande distance fait du verre de silice une matrice soumise à peu de contraintes stœchiométriques et, par conséquent, disposée à accueillir une variété importante d'éléments chimiques. Cette raison, associée aux points primordiaux évoqués précédemment, a permis à l'oxyde de silicium d'entrer dans la composition de nombreux verres pour des applications optiques. Outre sa haute transparence sur une large gamme spectrale allant du visible au proche infrarouge, la silice est aussi reconnue pour sa tolérance thermique aux trempes et recuits ainsi que pour sa stabilité environnementale. Sa disponibilité en masse sur notre planète en fait, de surcroît, un verre de qualité parmi les moins onéreux.

1.2. Indice de réfraction optique

La première des propriétés à définir lorsque l'on étudie les verres en vue d'une application en optique guidée est l'indice de réfraction. En 1836, Augustin-Louis Cauchy démontre expérimentalement que la partie réelle de l'indice de réfraction lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu transparent donné peut être exprimée par la relation empirique suivante :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad \text{Eq. 1.1}$$

où A et B sont des coefficients positifs caractéristiques du milieu considéré, exprimés respectivement sans dimension et en m^2 .

Cette relation n'étant valable que dans le domaine du visible, il faut faire appel à la loi empirique de Sellmeier si l'on souhaite étudier les variations de l'indice de réfraction d'un matériau sur une gamme plus large du spectre électromagnétique.

En effet, ce dernier détermine en 1871 l'évolution de l'indice de réfraction dans un milieu transparent en fonction de la longueur d'onde en tenant compte des bandes d'absorption présentes dans les régions de l'ultra-violet et de l'infrarouge :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad \text{Eq. 1.2}$$

où B_i et C_i sont les coefficients de Sellmeier propres à chaque matériau et déterminés expérimentalement. B_i est sans dimension et C_i s'exprime en μm^2 si la longueur d'onde est exprimée en μm . Cette équation de dispersion, issue du prolongement des travaux de Cauchy, permet de tracer la Figure 9 sur une gamme spectrale allant de 0,3 μm à 3,5 μm :

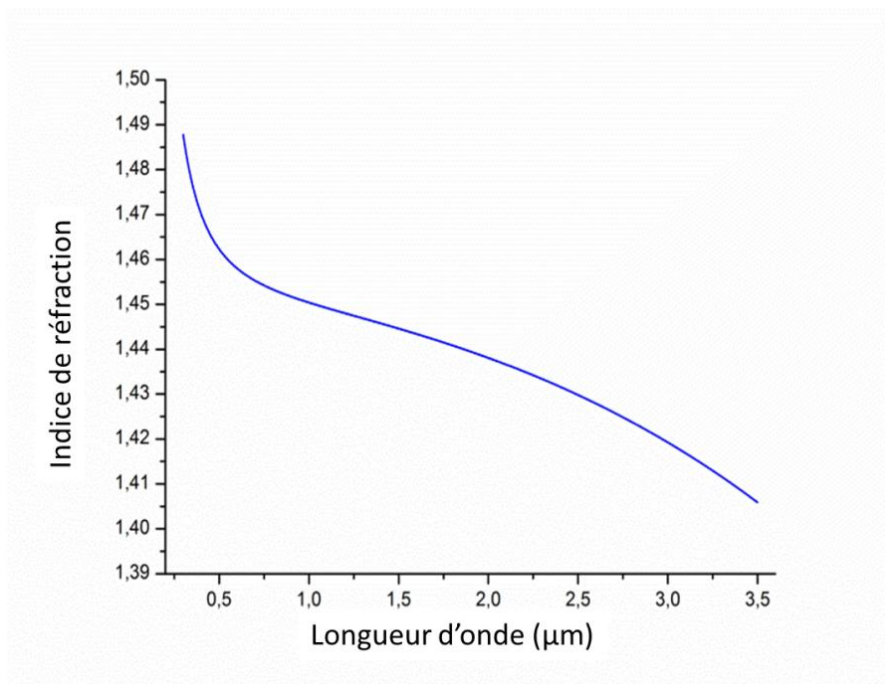


Figure 9 – Evolution de l'indice de réfraction de la silice en fonction de la longueur d'onde selon la relation de Sellmeier avec les coefficients usuels de la silice non dopée $B_1=0.6961663$, $B_2=0.4079426$, $B_3=0.8974794$, $C_1=0.0684043 \mu\text{m}^2$, $C_2=0.1162414 \mu\text{m}^2$ et $C_3=9.896161 \mu\text{m}^2$ [Malitson, 1965].

1.3. Sources de pertes

Les verres de silice sont donc très utilisés en optique pour leur transparence dans la gamme spectrale 0,4 μm – 2 μm . Cependant, un signal optique transmis à travers un verre de silice, même pur, subit des pertes tout au long de sa propagation. L'origine de ces pertes varie selon la longueur d'onde du signal optique.

Premièrement, le gap énergétique de la silice, situé à 8,9 eV dans l'ultraviolet (155 nm), n'est un facteur limitant que pour la transmission de signaux optiques dont la longueur d'onde est inférieure à 0,4 μm .

Dans la gamme 0,6 μm – 1,6 μm , la diffusion Rayleigh est la principale source de pertes. Ce phénomène, qui suit une loi fortement dépendante de la longueur d'onde en λ^{-4} , est initié par des

fluctuations locales de l'indice de réfraction (plus petites que la longueur d'onde). En outre, dans le cas d'un verre pur, son intensité est fortement affectée par la présence d'un co-dopage. Au sein d'une matrice de silice pure, les inhomogénéités suffisent à rendre cet effet non négligeable et constituent même la contribution ultime aux pertes autour de 1550 nm.

La silice amorphe est, par définition, un arrangement aléatoire de tétraèdres SiO_4 . Les vibrations fondamentales de cette molécule induisent des bandes d'absorption situées dans l'infrarouge à 9,1 μm , 12,5 μm , 21 μm et 36,4 μm . En deçà de ces longueurs d'ondes, entre 3 μm et 8 μm , la silice non dopée présente des bandes d'absorption attribuées aux harmoniques de ces vibrations fondamentales. La largeur de ces bandes d'absorption fait que leur impact dans la gamme de transparence de la silice pure se ressent jusque 1,6 μm , mais jamais en dessous de cette longueur d'onde.

Contrairement à la nature intrinsèque des pertes liées à la diffusion Rayleigh ou aux bandes d'absorptions dans l'ultra-violet et l'infrarouge, une autre source de pertes, extrinsèques, résulte de l'apparition de défauts dans la matrice, principalement liés au procédé de fabrication. Ces imperfections dans le réseau atomique provoquent des défauts absorbants. Dans le cas de la silice dopée, ils peuvent être dus au remplacement d'un atome par un autre au sein du réseau ou encore à la présence de lacunes d'oxygène, de silicium, de germanium ou d'aluminium en cas de co-dopage, associées à des ruptures de liaisons ou à des liaisons pendantes. Par exemple, une déficience d'oxygène dans la matrice favorise la présence d'atomes de silicium non reliés $\equiv\text{Si}\bullet$ ou encore la formation de liaisons entre deux atomes de silicium $\equiv\text{Si-Si}\equiv$. Puisque cet élément est très couramment utilisé dans les procédés de fabrication de fibres optiques, nous pouvons également aborder ici le cas de la silice dopée par l'aluminium. Ce dernier est susceptible de se substituer dans la matrice à un atome de silicium pour former un composé $[\text{AlO}_4]^-$ et former un défaut par piégeage d'un trou (Al-OHC). L'absorption de ce défaut est reporté dans la littérature à une énergie de 2,2 eV [Buscarino, 2006].

L'excès d'oxygène dans la structure vitreuse est également facteur de bandes d'absorption, cette fois-ci causées par la présence d'oxygène non-pontants¹ ou la formation de radicaux $\equiv\text{Si-O-O}\bullet$. Le Tableau 1 reprend les principaux défauts induits par un excès ou une déficience d'oxygène.

¹ Un verre de silice est composé de types d'oxygène, pontants (Si-O-Si) et non-pontants ($\text{Si-O}\bullet$). Les oxygènes non-pontants possèdent une charge électronique excédentaire.

Nom courant du défaut	Structure	Position spectrale du centre de la bande d'absorption	Largeur à mi-hauteur
		(nm)	(nm)
Défauts relatifs à une déficience d'oxygène			
Centres Si E' volumique	$\equiv\text{Si}\bullet$	213 - 217	30
Centre E' de surface	$\equiv\text{Si}\bullet$	196 - 206	6
Si ODC (I)	$\equiv\text{Si-Si}\equiv$	163	10
Si ODC (II)	$=\text{Si}\bullet\bullet$	245 - 250	30
Centre Ge E'	$\equiv\text{Ge}\bullet$	197	-
Ge ODC (I)	$\equiv\text{Si-Ge}\equiv$	245	48
Ge ODC (II)	$=\text{Ge}\bullet\bullet$	182 - 335	10 - 36
Défauts relatifs à un excès d'oxygène			
Centre Si NBOHC	$\equiv\text{Si-O}\bullet$	163 - 620	58 - 56
Radical peroxy	$\equiv\text{Si-O-O}\bullet$	Variable de 163 à 630	43 - 25
Centre Ge NBOHC	$\equiv\text{Ge-O}\bullet$	620	-
O ₂ interstitiel	O = O	765 - 1271	6 - 20
Autres défauts			
STH	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$	520 - 660 - 760	-

Tableau 1 – Présentation des principaux défauts présents dans un verre de silice ainsi que ceux associés à la présence de germanium. ODC, Centre Déficient en Oxygène. NBOHC, trou piégé dans une orbitale d'un oxygène non-pontant. STH, électron apparié à un trou piégé dans le réseau. D'après les données de [Skuja, 1998].

Les groupements hydroxyles ($-\text{OH}$) sont également à proscrire dans un verre de silice destiné à une application optique dans l'infrarouge. Le mode fondamental de vibration de cette molécule, situé à $2,73\text{ }\mu\text{m}$, n'est pas situé dans la gamme spectrale de transparence de la silice, contrairement à ses harmoniques de longueurs d'ondes $1,38\text{ }\mu\text{m}$, $0,95\text{ }\mu\text{m}$ et $0,725\text{ }\mu\text{m}$...[Kaiser, 1973]. Comme le présente le Tableau 2, les modes de vibrations de liaisons $-\text{OH}$ sont également couplés avec le mode d'étirement de la structure SiO_4 .

Une précision peut être apportée sur l'origine du coefficient de pertes réellement mesuré à la longueur d'onde $1,38\text{ }\mu\text{m}$. La bande d'absorption mesurée dans un verre de silice est la somme de cinq contributions et se décompose par 4 fonctions Lorentzienne et 1 fonction gaussienne [Bredol, 1990]. Cette bande principale est donc composée de la seconde harmonique du mode de vibration de la terminaison $-\text{OH}$ à laquelle s'ajoute une interaction entre deux radicaux $-\text{OH}$ susceptible de partager un hydrogène pontant, ainsi qu'un terme de couplage entre les groupements $-\text{OH}$ et la matrice de silice [Stone, 1982]. Cette dernière contribution justifie le décalage du maximum de pertes à la longueur d'onde $1,41\text{ }\mu\text{m}$ dans les verres germanates [Shibata, 1980].

Longueur d'onde	Mode de vibration	Coefficient de pertes
μm		dB/km par p.p.m. OH^-
2,73	ν_{OH}	8 333
2,22	$\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{SiO}_4}$	217
1,9	$2\nu_{\text{SiO}_4} + \nu_{\text{OH}}$	8,58
1,38	$2\nu_{\text{OH}}$	40,28
1,24	$2\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{SiO}_4}$	2,08
1,125	$2\nu_{\text{OH}} + 2\nu_{\text{SiO}_4}$	0,1
1,03	$2\nu_{\text{OH}} + 3\nu_{\text{SiO}_4}$	0,05
0,95	$3\nu_{\text{OH}}$	1

Tableau 2 – Longueurs d'onde caractéristiques associées aux modes de vibrations des liaisons –OH.

Les procédés de fabrication des fibres optiques permettent aujourd'hui de réduire sensiblement la contribution de ces radicaux -OH dans le profil d'atténuation de la silice pure tel que présenté sur la Figure 10 (des concentrations de l'ordre du ppb sont aujourd'hui atteintes).

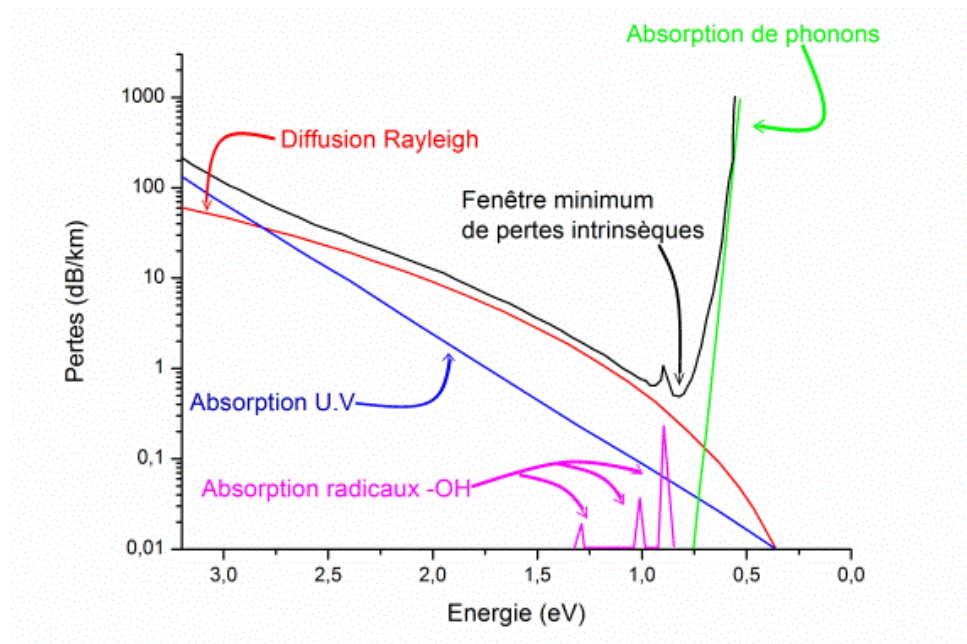


Figure 10 – Spectre d'atténuation théorique dans une fibre optique à base de silice non dopée dans la gamme spectrale du visible au proche infrarouge.

La présence d'impuretés dans la matrice de silice s'avère être une cause de pertes extrinsèques. Ces défauts sont liés à la présence d'atomes autres que Si et O au sein de la matrice d'oxyde, atomes qui vont pouvoir ainsi se combiner de manières différentes selon leur rayon atomique, leur degré de valence ou le procédé d'incorporation. Comme mentionné sur la Figure 2 de l'introduction générale, chaque impureté possède des bandes d'absorption dans une gamme spectrale qui lui est propre. Ces

bandes d'absorption sont directement liées à la forme sous laquelle ces impuretés sont présentes dans le réseau d'accueil ainsi qu'à leur environnement proche. Elles dépendent directement de la configuration électronique que l'espèce a dû adopter pour s'adapter à la matrice vitreuse. La recherche sur les nouveaux matériaux pour l'optique à base de silice, notamment pour l'obtention de verres luminescents, nous amène donc naturellement à nous intéresser au comportement de ces impuretés dans une matrice diélectrique. Dans un premier temps, ce premier chapitre portera sur la présentation des niveaux d'énergie d'un ion libre, puis, nous considérerons l'impact sur ses transitions énergétiques de son insertion dans une matrice diélectrique.

Points-clés

- La silice apparaît comme le matériau offrant le meilleur compromis entre pertes optiques et contrôle de l'indice de réfraction.
- Des défauts absorbants liés à une déficience ou un excès d'oxygène dans la matrice de silice peuvent apparaître au cours de la synthèse.
- Les défauts liés à l'insertion d'une impureté dans un réseau de silice provoquent des bandes d'absorption dépendantes de l'état de valence et donc des niveaux d'énergie de cette dernière.

2. Niveaux d'énergie d'un ion dans une matrice diélectrique

2.1. Cas de l'ion libre

Le premier objectif de cette thèse est d'étudier le dopage d'une matrice vitreuse par des ions métalliques. Afin de comprendre l'origine des bandes d'absorption/émission qui lui sont liées, nous allons étudier le cas d'un atome possédant un nombre quelconque d'électrons, sans considérer dans un premier temps la matrice environnante. Nous allons donc analyser les interactions principales suivantes:

- **Interaction électrostatique attractive** des électrons avec le noyau supposé ponctuel, de numéro atomique Z , décrite par l'énergie potentielle du système sous la forme :

$$- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} \quad \text{Eq. 1.3}$$

avec r_i la distance de l'électron i au noyau.

- **Interaction électrostatique répulsive** des électrons entre eux :

$$\sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Eq. 1.4}$$

où r_{ij} est la distance entre deux électrons i et j .

Le hamiltonien du système s'écrit alors sous la forme :

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad \text{Eq. 1.5}$$

Le premier terme de l'équation 1.5 représente l'énergie cinétique de l'électron i .

Cependant, nous ne savons pas résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger comportant cet hamiltonien électrostatique. La première approximation, dite approximation du champ central, revient à considérer que les électrons sont indépendants entre eux et soumis à un potentiel central $V_c(r)$. Le hamiltonien simplifié s'écrit sous la forme :

$$H_0 = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_c(r_i) \right) \quad \text{Eq. 1.6}$$

Cette expression est alors complétée, dans une deuxième approximation, en y ajoutant deux hamiltoniens, H_1 et H_2 , correspondant aux perturbations.

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad \text{Eq. 1.7}$$

H_1 pour corriger le remplacement des interactions coulombiennes par le potentiel central:

$$H_1 = \sum_i \left[-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} - V_c(r_{ij}) \right] \quad \text{Eq. 1.8}$$

H_2 pour représenter l'ensemble des interactions magnétiques, négligées dans la définition précédente.

- **Interaction magnétique du spin des électrons d'une particule avec son mouvement orbital**, plus communément appelée interaction spin-orbite:

$$H_2 = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_i} \frac{\partial V_c(r_i)}{\partial r_i} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{Eq. 1.9}$$

où $\vec{l}_i$ représente le moment orbital et $\vec{s}_i$ le moment de spin associé à chaque électron.

- **Interaction des moments magnétiques de spin des électrons entre eux**. Cette interaction est négligée ici devant l'interaction spin-orbite.

La perturbation engendrée par l'insertion d'un ion dans une matrice vitreuse impacte la configuration énergétique de l'ion. Ceci ne peut être dissocié de son effet sur la largeur des transitions optiques. Ce point sera abordé dans la section suivante.

Pour décrire précisément la configuration électronique, il faut d'abord considérer le problème d'un électron sans spin soumis au potentiel central $V_c(r)$. La résolution de ce problème fait apparaître les nombres quantiques de l'électron n et l , qui vont permettre, avec le nombre quantique magnétique m_l , de définir une orbitale. Ce rappel est obligatoire pour introduire les règles de sélections des transitions que nous verrons par la suite :

n : nombre quantique principal (n entier ≥ 0) qui quantifie l'énergie du système noyau-électron.

l : nombre quantique orbital entier compris entre 0 et $n-1$ qui définit la grandeur du moment cinétique orbital.

Les différentes valeurs de l (0,1,2,3,4) seront représentées respectivement par les lettres s, p, d, f, g .

m_l : nombre quantique magnétique qui définit l'orientation du moment cinétique orbital.

Il peut prendre l'ensemble des valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$

Ces trois nombres suffisent à déterminer l'orbitale atomique sur laquelle se trouve l'électron mais ne déterminent pas complètement l'état quantique de l'électron. Pour ce faire, il faut y ajouter le terme m_s , qui définit les composantes du spin électronique. Il prend les valeurs $m_s = \pm 1/2$.

La configuration électronique de l'atome se détermine à partir de l'ensemble de ces nombres quantiques. Ainsi, une même couche électronique est caractérisée par un même nombre n . L'ensemble des électrons de cette même couche seront situés à une distance moyenne comparable du noyau.

La somme des énergies prises indépendamment par chaque électron dans un potentiel permet de déterminer les niveaux d'énergies. L'ordre croissant des énergies pour les électrons appartenant aux différentes sous couches est le suivant :

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 5d, 4f, 6p \dots$$

Le nombre maximal d'électrons possédant une même valeur de n mais des nombres quantiques l , m_l et m_s différents est $2n^2$. Ainsi, nous aurons au maximum deux électrons avec $n = 1$ (couche s), huit électrons avec $n = 2$ (couche p)...

Pour une même sous-couche (même n et l), deux électrons ne peuvent avoir le même couple (m_l, m_s) . Il existe alors $2(2l+1)$ états distincts pour une même valeur de n et l .

Lorsqu'une sous-couche est incomplète, il existe plusieurs états possibles pour une même configuration : c'est le degré de dégénérescence. Pour N électrons dans une sous couche définie par le nombre quantique orbital l , le degré de dégénérescence est donné par:

$$\frac{[2(2l+1)]!}{[2(2l+1) - N]! N!} \quad \text{Eq. 1.10}$$

Le couplage le plus fréquemment utilisé est annoté (L, S) ou couplage de Russel-Saunders. Celui-ci nous renvoie à la définition du hamiltonien perturbé de l'équation **Eq. 1.7** en considérant les interactions coulombiennes largement dominantes devant les interactions magnétiques ($H_1 \gg H_2$).

Ainsi, le moment cinétique orbital total est obtenu par combinaisons des moments orbitaux de chaque électron :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{Eq. 1.11}$$

Et le moment cinétique de spin de l'atome est déterminé par la somme des moments de spin associés à chaque électron de la couche incomplète :

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \text{Eq. 1.12}$$

A ces deux entités correspondent les nombres quantiques L et S dont le couple va caractériser les états et niveaux d'énergie du système.

Ensuite, l'orientation des vecteurs résultants $\vec{L}$ et $\vec{S}$ va logiquement dépendre de la perturbation H_2 qui représente l'énergie d'interaction spin-orbite. Le moment cinétique total de l'atome, $\vec{J}$, sera défini par la relation :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{Eq. 1.13}$$

Ainsi, chaque valeur du nombre quantique J va définir un niveau d'énergie. Les règles de composition des moments cinétiques nous imposent :

$$|L - S| < J < L + S \quad \text{Eq. 1.14}$$

Le terme spectral obtenu s'écrira sous la forme :

$$^{2S+1} L_J \quad \text{Eq. 1.15}$$

Comme pour le moment orbital électronique, la valeur correspondante de L (0,1,2,3,4,5,6...) est symbolisée respectivement par les lettres $S, P, D, F, G, H, I, \dots$

Le nombre de valeurs possibles de J est égal au plus petit des deux nombres $2S+1$ et $2L+1$. S étant généralement inférieur à L , le terme $2S+1$ est appelé "la multiplicité du niveau" (L, S).

Ensuite, chaque niveau caractérisé par J est $2J+1$ fois dégénérés mais le nombre d'états quantiques correspondant au terme spectral reste inchangé puisque :

$$\sum (2J + 1) = (2L + 1)(2S + 1) \quad \text{Eq. 1.16}$$

Les niveaux de J obtenus forment un multiplet :

Singulet si	$2S+1=1$	$S=0$
Doublet si	$2S+1=2$	$S=1/2$
Triplet si	$2S+1=3$	$S=1 \text{ etc.}$

Il existe également un autre type de couplage plus communément appelé couplage (jj) qui s'appuie sur l'approximation $H_2 \gg H_1$. Les moments cinétiques orbitaux et de spin de chacun des électrons déterminent le moment cinétique total de l'électron :

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad \text{Eq. 1.17}$$

où j est le nombre quantique associé.

Les niveaux définis par une valeur particulière de j_i seront dégénérés en J . La notation adéquate correspondante est :

$$n_1 l_1 n_2 l_2 (j_1 j_2)_J$$

Cependant, la notation du couplage (L, S) est la plus couramment utilisée. Le nombre de combinaisons décrivant l'ensemble des électrons (l, s) est identique quel que soit le couplage utilisé et seule la position des niveaux va varier. Ainsi, pour information, le carbone est bien représenté par un couplage (L, S) et le plomb par un couplage (jj). Si l'on compare plus en détails les niveaux $^3P_{0,1,2}$ et 1P_1 des ions appartenant à la colonne V.a du tableau périodique des éléments ($\text{As}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$) avec les ions isoélectroniques du mercure ($\text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$), il est connu que l'augmentation du numéro atomique

de ces éléments provoque le passage du couplage (L, S) au couplage (jj). Mais pour la quasi-totalité des éléments, un couplage intermédiaire sera plus approprié.

2.2. Influence de la matrice hôte sur les transitions optiques

Après avoir décrit l'origine de la structure énergétique d'un ion isolé, nous allons considérer à présent l'impact de son insertion dans une matrice diélectrique. Dès lors qu'un cation métallique est introduit dans une matrice cristalline ou vitreuse, il va être entouré d'anions que l'on peut nommer coordinats² et ce, selon une symétrie locale donnée. L'interaction avec le champ électrique de ces coordinats va provoquer l'éclatement des principaux niveaux d'énergies, nommé effet Stark, et l'élargissement des transitions optiques.

2.2.1. Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin est une théorie développée initialement par Bethe et Van Vleck qui permet de définir l'interaction électrostatique entre les électrons d'un ion métallique et le champ des coordinats. Cette théorie permet de déterminer, à partir de considérations purement électrostatiques, comment les énergies des orbitales moléculaires des ions métalliques seront affectées par l'ensemble des atomes ou coordinats l'entourant.

En toute rigueur, cette théorie est destinée à n'étudier que les métaux de transition qui ont la particularité de remplir progressivement une sous-couche électronique d en dessous d'une sous-couche s saturée. Ce phénomène d'écrantage est connu pour être également une particularité des lanthanides. Cependant, ce modèle permet de représenter simplement la levée de dégénérescence à laquelle sont soumis les niveaux d'énergie d'un ion métallique inséré dans une matrice par le biais des interactions électriques.

Le champ cristallin est alors défini dans la base des harmoniques sphériques par [Purwins, 1990]:

$$H_{Champcristallin} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m \langle r^l \rangle Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{Eq. 1.18}$$

avec A_l^m comme paramètres du champ cristallin, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ les harmoniques sphériques et $\langle r \rangle$ la moyenne de la distance électrons-noyaux.

2.2.2. Elargissement homogène

L'élargissement homogène représente les processus à l'origine d'un élargissement de la transition optique identique pour l'ensemble des ions dopants de la matrice, dans le cas idéal où tous les ions occupent des sites d'accueil équivalents. La première cause de l'élargissement homogène est liée à l'émission spontanée. Il s'agit de la plus fine largeur susceptible d'être obtenue pour une transition donnée d'un atome isolé de toute perturbation. Cette largeur dite naturelle, issue du principe

² Atome ou groupe d'atomes lié à un atome central, généralement métallique, dans une entité moléculaire polyatomique.

d'Heisenberg, découle directement de la durée de vie des niveaux de la transition étudiée. Dans une matrice solide, l'élargissement homogène d'une transition est également provoqué par le couplage entre l'espèce luminescente et la matrice hôte. Ce *couplage* entre la transition électronique et le réarrangement de la matrice est connu sous le nom de *couplage électron - phonon*. Il est en accord avec la définition de largeur homogène puisque commun à l'ensemble des sites en présence dans la matrice vitreuse. La raie d'une transition homogène est généralement une fonction Lorentzienne.

2.2.3. Elargissement inhomogène

Dans un solide, et à fortiori dans un verre, l'élargissement inhomogène d'une transition optique est causé par la variété des sites d'accueil proposés par la matrice. Il tient sa source dans la nature même du verre qui ne présente, par définition, pas d'ordre à grande distance. Ainsi, chaque ion inséré sera accueilli dans un environnement différent en termes de symétrie, de nombres de coordination, de présence de défauts... et verra sa signature spectrale légèrement ou fortement modifiée par rapport à celle de ses voisins. Cette multiplicité de sites est également exacerbée par la présence d'impuretés ou, par l'existence d'une surconcentration d'agrégats de dopants.

La raie inhomogène est l'enveloppe de l'ensemble des raies homogènes propres à chaque ion présent dans la matrice. Sa forme est généralement une fonction Gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est appelée largeur inhomogène. Elle est due au fait que la loi de répartition des ions présents dans la matrice suit généralement une loi statistique de type gaussien.

Points-clés

- Les niveaux d'énergie de l'ion libre subissent des levées de dégénérescence successives avec la prise en compte des interactions coulombiennes et du couplage spin – orbite.
- Une dernière levée de dégénérescence, nommée effet Stark, se produit quand l'ion est inséré dans une matrice diélectrique.
- Les niveaux d'énergie possèdent une largeur propre à chaque classe de site dont l'ensemble constitue l'enveloppe inhomogène.
- L'ensemble des levées de dégénérescence successives est présenté sur la Figure 11.

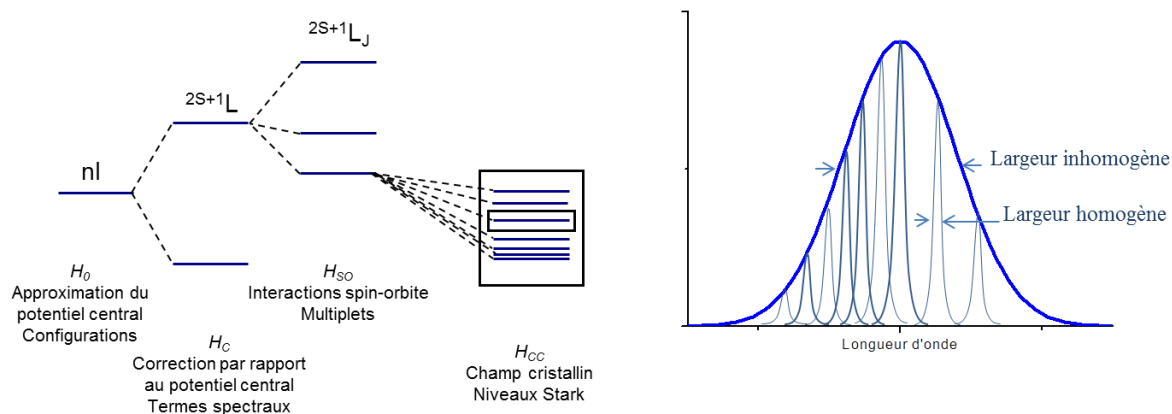


Figure 11 – Levées de dégénérescence successives induites par les termes d'interactions du hamiltonien tenant compte des perturbations subies par les électrons d'une impureté introduite dans une matrice diélectrique. La dernière levée de dégénérescence définit l'énergie d'un ion libre inséré dans une matrice vitreuse et ses conséquences sur la largeur des transitions optiques.

2.3. Modèle des courbes de configurations

Les levées de dégénérescence successives permettent de décrire les niveaux d'énergie d'un ion inséré dans une matrice diélectrique. Ces niveaux d'énergie retranscrivent les spectres d'absorption et d'émission de l'ion considéré. Cependant, cette représentation ne considère pas les absorptions dues aux modes de vibrations de la molécule, situées dans le proche infrarouge et l'infrarouge. Ces modes de vibrations sont mis en évidence par un traitement quantique du modèle mécanique de l'oscillateur harmonique. Nous allons maintenant présenter plus en détails ce modèle des courbes de configurations qui repose sur le principe de Franck-Condon, en considérant uniquement le cas où les états, fondamental et excité, du système sont représentés par une seule paire de courbe d'énergie.

2.3.1. Approximation de l'oscillateur harmonique

Le couplage entre un ion luminescent et la matrice hôte influe sur la largeur des transitions optiques et donc sur la forme des spectres enregistrés. Le hamiltonien du système en fonction des coordonnées électroniques r et atomique Q s'écrit sous la forme:

$$H = H(r) + H_0(Q) + V(r, Q) \quad \text{Eq. 1.19}$$

où $H(r)$ représente l'énergie cinétique des électrons ainsi que la répulsion électrique entre électrons, $H_0(Q)$ l'énergie cinétique des noyaux et $V(r, Q)$ les répulsions et attractions électrostatiques entre noyaux et entre noyaux et électrons.

Supposer que l'on puisse appliquer l'approximation classique de l'oscillateur harmonique aux transitions vibroniques du centre luminescent étudié implique le respect de certaines hypothèses.

La première d'entre elles est l'**approximation adiabatique** dite de Born-Oppenheimer qui nous indique que les mouvements des électrons, avec un temps caractéristique de l'ordre de 10^{-15} s, sont beaucoup plus rapides que ceux des noyaux, dont le temps caractéristique des vibrations se situe en

général aux alentours de 10^{-10} s - 10^{-12} s [Valeur, 2004]. Les nucléons sont donc considérés comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de l'ion. Cette approximation se justifie physiquement par le fait que la masse des électrons est beaucoup plus petite que celle des nucléons.

La seconde approximation est l'**approximation harmonique**. Les niveaux d'énergie résultant de l'approximation adiabatique sont représentés par des puits de potentiel de forme parabolique. Cette forme de potentiel est, par ailleurs, commune aux études d'oscillations de faibles amplitudes autour d'une position d'équilibre stable. Ceci implique une faible amplitude des modes de vibrations des ions étudiés dans la matrice hôte.

Dans le cadre de ces approximations, l'invariabilité du mode principal de vibration entre l'état fondamental ω_g et excité ω_e est mis en avant. Cela revient à considérer $\omega_g = \omega_e = \omega_o$. Ces deux approximations nous amènent au développement en série de Taylor du potentiel $V(r, Q)$ qui décrit les oscillations du centre luminescent sous l'influence des vibrations de ce mode:

$$V(r, Q) = V(r, Q_g) + V'(r)(Q - Q_g) + \frac{M\omega_0^2}{2}(Q - Q_g)^2 \quad \text{Eq. 1.20}$$

où Q_g représente la position du système à l'équilibre, $V'(r)(Q - Q_g)$ le couplage linéaire de l'oscillateur harmonique et $\frac{M\omega_0^2}{2}(Q - Q_g)^2$ son couplage quadratique avec M la masse du noyau. Cette équation détermine la forme de l'enveloppe des puits de potentiel représentés sur le diagramme de Morse de la Figure 12 (a).

Enfin, le **principe Franck-Condon** stipule qu'une transition électronique est davantage susceptible de se produire sans modifications des positions des noyaux dans l'entité moléculaire et son environnement. L'état résultant est appelé état Franck-Condon, et la transition prise en compte, une transition verticale. Alors que, dans le cadre de la mécanique classique, un oscillateur harmonique oscille avec des amplitudes dont les valeurs varient de manière continue, la formulation quantique de ce principe nécessite la définition des fonctions d'ondes des niveaux vibroniques de l'état fondamental, ψ_g , et excité, ψ_e . Représentées en orange sur la Figure 12 (a), elles correspondent à une amplitude de probabilité et sont, en général, des fonctions complexes. La densité de probabilité de présence du système dans la position r à l'instant t est alors donnée par le carré du module de la fonction d'onde. Cette interprétation probabiliste de la notion de fonction d'onde a été développée dans les années 1925-1927 par M. Born. La fonction d'onde se calcule à l'aide de l'équation de Schrödinger, qui s'écrit, dans le cas générale d'une particule de masse m soumise en tout point de l'espace à un potentiel V , sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi = E\psi \quad \text{Eq. 1.21}$$

Les valeurs propres de l'énergie vibrationnelle E_{ϑ} sont de la forme :

$$E_{\vartheta} = h\nu_0 \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Eq. 1.22}$$

où ϑ , nombre quantique vibrationnel, est un entier positif ou nul : $\vartheta = 0, 1, 2 \dots$ et ν_0 la fréquence vibratoire de l'état considéré.

L'intervalle constant $h\nu_0$ entre deux "niveaux successifs" d'énergie, représentés en pointillés bleus sur la Figure 12, est une caractéristique de l'oscillateur harmonique alors que le terme $\frac{1}{2}h\nu_0$ désigne l'énergie du niveau fondamental appelée "énergie au point zéro". Dans le cas d'un puit de potentiel, cette fonction d'onde est une onde sinusoïdale stationnaire dont la longueur d'onde est un multiple de la largeur du puit. Il résulte du principe de Franck-Condon que l'intensité de la transition vibronique $W_{e,g}$ est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'ondes vibrationnelles des deux états impliqués dans la transition et demeure indépendante de la position Q du noyau:

$$W_{e,g} \propto |\langle \psi_e | \psi_g \rangle|^2 \quad \text{Eq. 1.23}$$

L'exposé de ces principes nous amène donc à représenter les niveaux d'énergie selon des courbes de potentiel de formes paraboliques plus communément appelées courbes de configuration. En réalité, chaque état ne peut être traité comme un oscillateur harmonique parfait ayant une série de niveaux vibrationnels équidistants. En effet, cela signifierait que l'énergie à fournir pour séparer deux atomes est infinie. Or, cette énergie tend vers une valeur finie lorsque la distance internucléaire augmente : il s'agit de l'énergie de dissociation de la molécule. Les niveaux vibrationnels vont donc se rapprocher au fur et à mesure que ϑ croît, tendant vers un continuum lorsque la molécule tend à se dissocier.

La Figure 12 représente la convention de représentation des courbes dites de configuration qui présente les courbes d'énergies des niveaux vibrationnels et électroniques ainsi que les différentes transitions possibles :

- Entre niveaux d'énergie électronique différente.
- Entre niveaux d'énergie vibrationnelle différente appartenant au même niveau électronique.
- Simultanément entre niveaux d'énergie électronique et vibrationnelle différente.

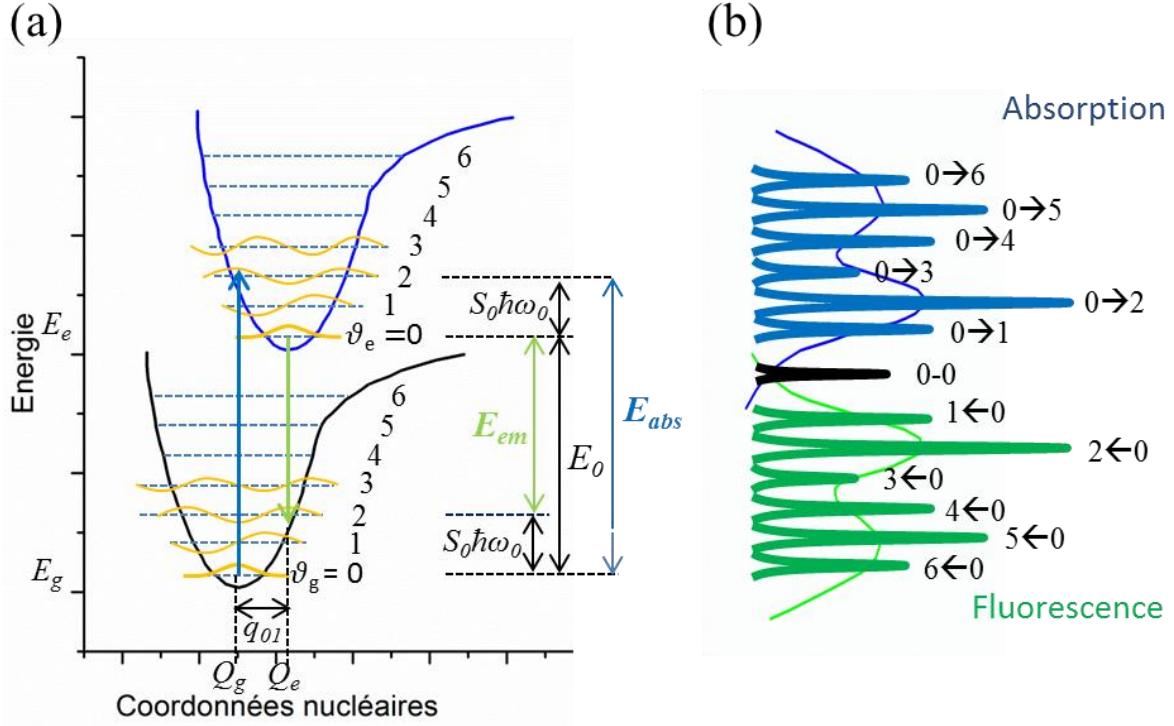


Figure 12 – (a) Diagramme de Morse : Convention de représentation pour des courbes de configuration illustrant le principe de Franck-Condon [Livage, 2004]. Les courbes oranges représentent les fonctions d'ondes vibrationnelles de chaque état. (b) Représentation schématique des enveloppes homogènes et inhomogènes des spectres d'absorption et d'émission correspondant à la configuration d'énergie représentée en (a).

Conformément au principe de Franck-Condon, les transitions optiques se font du minimum d'une courbe vers un point de l'autre courbe qui peut être situé plusieurs niveaux au-dessus de son minimum d'énergie. Les courbes de potentiel de l'état fondamental et de l'état excité sont décalées de $q_{01} = Q_e - Q_g$ en coordonnées. La forme de la courbe de configuration représentant l'énergie de l'état fondamental est donnée par l'équation [Klick, 1952] :

$$U_g = E_g + \frac{1}{2}k_g(Q - Q_g)^2 \quad \text{Eq. 1.24}$$

où k_g est la constante de force pour l'état fondamental et Q une coordonnée spécifique au système étudié.

De même, l'énergie de l'état excité s'écrit :

$$U_e = E_e + \frac{1}{2}k_e(Q - Q_e)^2 \quad \text{Eq. 1.25}$$

où E_e représente l'ordonnée du minimum de la courbe de configuration de l'état excité et k_e la constante de force du système à l'état excité.

Les fréquences d'oscillations ν_g et ν_e correspondant respectivement à l'état fondamental et excité sont données par les équations suivantes :

$$\nu_g = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_g}{M_g}} \quad \text{et} \quad \nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{M_e}} \quad \text{Eq. 1.26}$$

avec M_g et M_e les masses effectives du système dans l'état fondamental et excité : $M_g \approx M_e = M$.

Le nombre de phonons émis lors de la relaxation de l'état excité après une absorption en $Q = Q_g$ est représenté par le facteur de Huang-Rhys défini par :

$$S_0 = \frac{M\omega_0^2(Q_e - Q_g)^2}{\hbar\omega_0} \quad \text{Eq. 1.27}$$

2.3.2. Largeur à mi-hauteur en fonction de la température

Les transitions sont mesurées expérimentalement en fonction de la longueur d'onde (nm) ou de l'énergie E (eV). Le calcul de l'intensité spectrale énergétique à la température T développé par G. Boulon dans sa thèse de doctorat [Boulon, 1968] permet d'écrire, dans le cas d'une répartition gaussienne, l'équation suivante à partir des paramètres définis dans le paragraphe 2.3.1 précédent :

$$I(h\nu) = C \left(e^{-\left[\frac{(h\nu - h\nu_0)^2}{(a_e k_g \Delta r_0)^2} \cdot \frac{h}{2kT} \right] \frac{dr}{dx}} \right)_{x=h\nu} \quad \text{avec} \quad a_e^2 = \frac{h}{2\pi(Mk_e)^{1/2}} \quad \text{Eq. 1.28}$$

Où $h\nu_0$ est l'énergie nécessaire au passage de l'électron de l'état fondamental à l'état excité, r_0 représente le décalage de Stokes entre les transitions d'absorption et d'émission, ν_e correspondant à la fréquence d'oscillation de l'état excité, k_g et k_e respectivement aux constantes de force de l'état fondamental et de l'état excité, k à la constante de Boltzmann et M à la masse effective du système.

Or, pour une répartition gaussienne d'écart type σ et d'énergie de phonon $h\nu_0$, telle que représentée en Figure 13, nous savons que l'équation correspondante sera de la forme :

$$I(h\nu) = I_0(h\nu_0) e^{-\frac{(h\nu - h\nu_0)^2}{2\sigma^2}} \quad \text{Eq. 1.29}$$

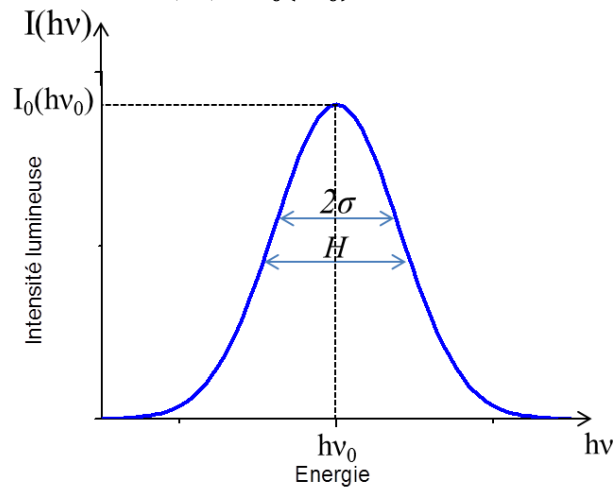


Figure 13 – Répartition d'énergie de forme gaussienne.

Par identification des termes de l'exponentielle :

$$\frac{1}{2\sigma_e^2} = \frac{1}{(a_e k_g \Delta r_0)^2} \cdot th\left(\frac{h\nu_e}{2kT}\right) \quad \text{Eq. 1.30}$$

$$\sigma_e^2 = \frac{k_g^2 \Delta r_0^2 h\nu_e}{2k_e} coth\left(\frac{h\nu_e}{2kT}\right) \quad \text{Eq. 1.31}$$

Les points d'inflexions d'une gaussienne se trouvent situés aux abscisses $h\nu = h\nu_0 \pm \sigma$ et sa largeur à mi-hauteur est définie par :

$$H = 2\sqrt{2\ln 2} \cdot \sigma \quad \text{Eq. 1.32}$$

D'où :

$$H_e = \left(\frac{h\nu_e}{k_e} \ln 2\right)^{1/2} \Delta r_0 k_g \left[coth\left(\frac{h\nu_e}{2kT}\right)\right]^{1/2} \quad \text{Eq. 1.33}$$

Avec

$$\lim_{T \rightarrow 0} coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) = 1 \quad \text{Eq. 1.34}$$

Donc :

$$H_e(0) = 2 \left(\frac{h\nu_e}{k_e} \ln 2\right)^{1/2} \Delta r_0 k_g \quad \text{Eq. 1.35}$$

L'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission est donnée par la relation :

$$H_e(T) = H_e(0) \left[coth\frac{h\nu_e}{2kT}\right]^{1/2} \quad \text{Eq. 1.36}$$

Il en est de même pour l'évolution de la largeur à mi-hauteur des bandes d'absorption :

$$H_g(T) = H_g(0) \left[coth\frac{h\nu_g}{2kT}\right]^{1/2} \quad \text{Eq. 1.37}$$

La validité de l'équation précédente est basée sur le fait que le rapport σ/H est indépendant de la température [Markham, 1959]. Cette indépendance se vérifie en traçant $coth^{-1} \left[H/H(0) \right]^2$ en fonction de $1/T$ qui doit conduire à une droite passant par l'origine.

Points-clés

- Les niveaux d'énergie sont représentés par des courbes de potentiel de forme parabolique.
- Selon le principe de Franck-Condon, les transitions entre deux niveaux d'énergie sont des transitions verticales.
- Une transition électronique aura une probabilité d'autant plus grande de se produire que les deux fonctions d'onde vibrationnelles se superposent de manière significative.
- L'étude de la largeur à mi-hauteur des transitions énergétiques permet de déterminer les énergies de phonons mis en jeu.

Les dégénérescences successives permettent de définir l'évolution des niveaux d'énergies de l'ion libre jusqu'à son introduction dans une matrice diélectrique. Ensuite, la présentation du modèle des courbes de configuration propose une des représentations possibles de ces niveaux d'énergies que nous utiliserons par la suite pour étudier les largeurs à mi-hauteur des transitions énergétiques, mesurées expérimentalement, dans le cas de l'insertion de l'ion métallique bismuth dans une matrice de silice amorphe. Après avoir décrit l'origine de la structure énergétique d'un ion isolé, intéressons-nous à présent aux règles qui régissent les transitions entre niveaux sous l'influence d'un champ électromagnétique incident.

2.4. Règles de sélection

Le développement multipolaire du hamiltonien d'interaction entre une densité de charge et un champ électromagnétique fait apparaître des termes d'ordres supérieurs correspondant aux transitions dipolaires, quadrupolaires... électriques et magnétiques. Ces termes étant de plus en plus petits en amplitude, la majorité des transitions observées sont d'origine dipolaire électrique. Cependant, ces transitions ne peuvent se produire qu'aux conditions exposées ci-après.

2.4.1. Les transitions dipolaires électriques

Les transitions dipolaires électriques des états excités vers l'état fondamental obéissent à des règles de sélection:

- La règle de sélection de spin selon laquelle aucune transition n'est possible entre deux états de spin différents. On doit donc avoir : $\Delta S=0$.
- La règle de Laporte qui interdit les transitions entre états de même parité. Cette seconde règle nous indique qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans une orbitale de même nombre quantique l .

Les transitions quadrupolaires électriques sont dues à une distribution de charges asymétriques autour du noyau. Cette interaction peut provenir d'une asymétrie entre la distribution de charges électroniques de la couche de valence et la distribution de charges extérieures à l'atome. Les noyaux non sphériques possèdent un moment quadripolaire électrique. Cette asymétrie est à l'origine de transitions qui ne requièrent pas de changement de parité.

L'ensemble des règles de sélections est synthétisé dans le Tableau 3 [Cagnac, 1971].

Dipôle électrique	Quadrupôle électrique
Changement de parité	Pas de changement de parité
$\Delta J=0,\pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$ exclue)	$\Delta J=0,\pm 1, \pm 2$ ($0 \leftrightarrow 0, \frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}, 0 \leftrightarrow 1$ exclues)
$\Delta S=0$	$\Delta S=0$
$\Delta L=\pm 1$	$\Delta L=0,\pm 2$ ($0 \leftrightarrow 0$ exclue)

Tableau 3 – Règles de sélections appliquées aux transitions dipolaires et quadrupolaires électriques.

2.4.2. Les transitions dipolaires magnétiques

Les transitions dipolaires magnétiques sont autorisées entre états de même parité donc à l'intérieur d'une même configuration. Ces transitions ne sont possibles qu'entre niveaux de même nombre quantique S et de même nombre quantique L avec $\Delta J=0, \pm 1$ (Tableau 4 [Cagnac, 1971]).

Dipôle magnétique	Quadrupôle magnétique
Pas de changement de parité	Changement de parité
$\Delta J=0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$ exclue)	$\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$
$\Delta S=0$	$\Delta S=0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0, 0 \leftrightarrow 1$ exclues)
$\Delta L=0$ ($0 \leftrightarrow 0$ exclue)	Si $\Delta S=0, \Delta L=\pm 1, \pm 2$
	Si $\Delta S=\pm 1, \Delta L=\pm 1$

Tableau 4 – Règles de sélections appliquées aux transitions dipolaires et quadripolaires magnétiques.

Ces règles de sélection ne sont pas strictes et il n'est pas rare de constater qu'une transition, à priori interdite, donne lieu à une forte absorption ou à une raie de luminescence intense. Nous allons exposer ici les raisons de cette levée d'interdiction.

2.4.3. Ecart aux règles de sélections

La règle de sélection de spin peut être levée par l'intermédiaire du **couplage spin-orbite** qui mélange des termes de différentes multiplicités de spin. Le nombre de transitions ainsi activées est d'autant plus important que le couplage spin-orbite est fort mais leur intensité reste généralement faible devant les transitions permises au titre de la règle de sélection de spin.

Le **couplage vibronique** peut également activer une transition interdite. Ce couplage modifie légèrement la structure d'un site par suite des mouvements des noyaux que sont les vibrations, autorisant des transitions interdites au préalable par la présence d'un centre de symétrie.

Enfin, **l'interaction de configuration** représente le mélange des fonctions d'onde de deux orbitales. Le caractère permis d'une transition est transféré, via ce mélange, vers une autre transition originellement interdite.

Points-clés

- Les transitions dipolaires électriques représentent les transitions de plus grande magnitude et sont, par conséquent, les transitions les plus couramment observées sur les spectres expérimentaux.
- L'ensemble des transitions dipolaires et quadripolaires obéissent à des règles de transitions en termes de sélection de spin et de parité.
- Ces règles ne sont pas absolues et peuvent être contournées par la présence d'un couplage spin-orbite, vibronique, ou encore d'une interaction de configuration.
- Une transition permise est plus intense qu'une transition interdite activée par un des couplages présentés.

La présentation de la structure énergétique d'un ion isolé inséré dans une matrice diélectrique est maintenant complète. Nous verrons par la suite, dans la section 4 de ce chapitre, que les transitions entre les niveaux d'énergie d'un ion dans une matrice diélectrique peuvent être exploitées en vue d'obtenir un milieu optiquement actif. Maintenant, dans le cas où l'ion n'est plus isolé mais qu'il forme des agrégats métalliques, avec ses proches voisins, les propriétés électroniques et optiques du système s'en voient modifiées. C'est ce que nous allons étudier par la suite au travers du cas des agrégats métalliques isolés, puis, insérés dans une matrice diélectrique.

3. Cas des agrégats métalliques

Avant de considérer le cas spécifique des nanoparticules d'or, il est nécessaire d'étudier les propriétés optiques du métal massif. Cette étude préliminaire permettra d'introduire les notions scientifiques indispensables à la compréhension du cas plus complexe que représente l'insertion de nanoparticules métalliques dans une matrice diélectrique.

3.1. Propriétés de métaux nobles massifs

La structure électronique de l'or massif consiste en 79 électrons répartis en deux catégories que sont les électrons libres et les électrons liés. En schématisant simplement sur la Figure 14 l'évolution des niveaux d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie du solide massif, nous illustrons le fait que la première bande de valence d est peu éloignée de la bande sp de conduction. Des transitions interbandes entre un état électronique occupé et un état électronique vacant situé au-dessus du niveau de Fermi peuvent alors exister avec un seuil d'énergie susceptible d'être atteint par des photons de longueurs d'onde inférieure à 600 nm.

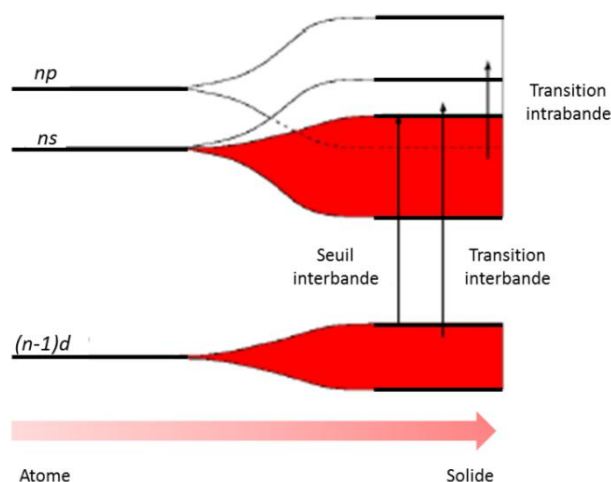


Figure 14 – Evolution schématique de la structure électronique des métaux nobles en partant des niveaux d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie du solide à l'état massif. Les transitions intrabande et interbande représentées correspondent à des énergies de photons dans la gamme du visible ou du proche ultraviolet.

Les électrons libres, responsables de la conductivité électrique du métal, contribuent quant à eux aux transitions intrabandes pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm – 650 nm. Cette structure énergétique impacte grandement sur la fonction diélectrique du métal et c'est cette grandeur que nous allons à présent étudier.

3.1.1. Susceptibilité diélectrique et fonction diélectrique

Dans un matériau, en considérant que le vecteur de polarisation $\vec{P}$ représente la densité de moment dipolaire, largement supérieure aux densités multipolaires des ordres plus élevés, la polarisation est reliée linéairement au champ électrique à travers la susceptibilité diélectrique χ du milieu suivant l'équation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad \text{Eq. 1.38}$$

où ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Pour les milieux isotropes, le déplacement électrique se définit également à l'aide de la susceptibilité diélectrique, associée à la fonction diélectrique ϵ , par :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad \text{avec} \quad \epsilon = 1 + \chi \quad \text{Eq. 1.39}$$

Le déplacement électrique $\vec{D}$ est alors relié au vecteur de polarisation électrique induite par l'application d'un champ électrique $\vec{E}$ selon la relation :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{Eq. 1.40}$$

Dans le cas d'un matériau conducteur, la susceptibilité diélectrique s'écrit sous la forme d'un nombre complexe sans dimension : $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, tout comme l'indice de réfraction du matériau :

$$\tilde{n} = n + ik \quad \text{avec} \quad \tilde{n} = \sqrt{\epsilon} \quad \text{Eq. 1.41}$$

où n représente l'indice de réfraction du matériau et k son coefficient d'extinction.

Même si certaines caractéristiques physiques du matériau, comme le coefficient d'extinction, sont généralement exprimées à partir de l'indice de réfraction, c'est bien par le biais de la permittivité du milieu dans lequel les nanoparticules sont plongées que la fréquence de résonance du plasmon de surface (détaillée dans le paragraphe 3.2.2) est déterminée. C'est donc par l'étude de la fonction diélectrique maintenant définie que nous pouvons revenir plus en détails sur le rôle joué par les contributions intrabandes et interbandes dans la réponse optique de l'or. La fonction diélectrique comprenant l'ensemble des propriétés optiques du matériau est définie par :

$$\epsilon(\omega) = 1 + [\chi_{\text{intrabande}}(\omega) + \chi_{\text{interbande}}(\omega)] \quad \text{Eq. 1.42}$$

3.1.2. Transition intrabande et modèle de Drude

Le modèle de Drude est l'approche la plus couramment utilisée pour estimer la contribution intrabande [Ashcroft, 1976]. Il permet d'étudier le comportement des électrons libres que sont les électrons de conduction lorsque le nuage est soumis à un champ électrique $E(t)$ de la forme :

$$E(t) = \text{Re}\{E(\omega)e^{-i\omega t}\} \quad \text{Eq. 1.43}$$

où ω représente la fréquence angulaire de la lumière.

Pour ce faire, ce modèle se base sur les 4 hypothèses fondamentales suivantes :

- Le système est assimilé à un ensemble de n électrons de charge $-e$ par unité de volume, placés dans un milieu de particules ponctuelles de masse m sans interaction entre elles.
- On peut décrire classiquement les électrons. Cette description simpliste ne préjuge en rien de l'efficacité de ce modèle pour décrire certaines propriétés des métaux dont la conductivité électrique.
- Les électrons subissent des collisions. La probabilité de subir une collision entre t et $t + dt$ est donnée par dt/τ , où τ est la constante de relaxation des électrons libres qui correspond au temps moyen entre deux collisions subies par un électron libre dans un milieu infini. Pour P. Drude, les collisions auxquelles sont soumis les électrons représentent les collisions avec les noyaux atomiques du réseau cristallin. Il a été montré depuis qu'il s'agit en fait de ce que l'on appelle des collisions entre électrons et phonons.
- Les collisions sont le seul mécanisme responsable de l'équilibre thermodynamique local.

L'équation du mouvement des électrons dans un matériau conducteur est donnée par la relation:

$$\frac{d\vec{p}_e}{dt} + \frac{\vec{p}_e}{\tau} = -e\vec{E} \quad \text{Eq. 1.44}$$

où $\vec{p}_e$ représente la quantité de mouvement de l'électron. La solution de cette équation est de la forme :

$$\vec{p}_e(t) = \text{Re}\{\vec{p}_e(\omega)e^{-i\omega t}\} \quad \text{Eq. 1.45}$$

En insérant la forme de la solution dans l'équation régissant la quantité de mouvement, nous obtenons :

$$\vec{p}_e(\omega) = \frac{-e\vec{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \quad \text{Eq. 1.46}$$

En se rapportant ensuite à la relation reliant la densité de courant J à la conductivité électrique du nuage électronique $\sigma(\omega)$:

$$\vec{J}(\omega) = \frac{-n_e e \vec{p}_e(\omega)}{m} = \frac{n_e e^2}{m} \frac{\vec{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega} = \sigma(\omega) \vec{E}(\omega) \quad \text{Eq. 1.47}$$

où m est la masse d'un électron et n_e la densité électronique.

En définissant ω_p la fréquence d'oscillation des charges électriques dans le volume, dite fréquence plasma, comme $\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}$, la conductivité électrique est donnée par :

$$\sigma(\omega) = \epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \quad \text{Eq. 1.48}$$

En posant les équations de Maxwell :

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \text{ et } \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad \text{Eq. 1.49}$$

où μ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

On remonte ainsi à l'équation d'onde usuelle :

$$\nabla^2 \mathbf{E} = -\epsilon_0 \mu_0 \omega^2 \left(1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right) \cdot \mathbf{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \cdot \mathbf{E} \quad \text{Eq. 1.50}$$

où c est la vitesse de la lumière. Par identification, nous remarquons que la permittivité diélectrique $\epsilon(\omega)$ s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad \text{Eq. 1.51}$$

En reprenant l'expression de $\sigma(\omega)$, nous arrivons à la contribution intrabande dans la permittivité diélectrique du métal :

$$\epsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega \left(\omega + i \frac{1}{\tau} \right)} \quad \text{Eq. 1.52}$$

Dans le cas de l'or massif, la partie réelle de cette contribution intrabande est une fonction négative décroissante sur l'ensemble de la gamme de longueur d'onde du visible (Figure 15). Nous verrons dans le paragraphe 3.2.2 de ce chapitre que l'annulation de cette partie réelle permet de satisfaire la condition d'existence des plasmons de surface.

3.1.3. Transition interbande

Traçons sur un même graphique les parties réelle (Figure 15) et imaginaire (Figure 16) de la contribution intrabande à la permittivité diélectrique pour l'or calculée par le modèle de Drude, en fonction de l'énergie, et les mesures expérimentales tabulées de Johnson et de Palik. Nous constatons que la correspondance est satisfaisante pour les basses énergies ($E < 2$ eV).

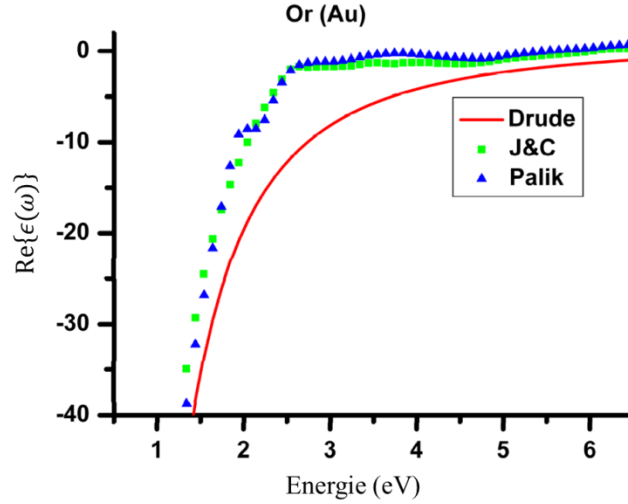


Figure 15 – Comparaison des parties réelles de la fonction diélectrique pour l'or calculée par le modèle de Drude avec les valeurs expérimentales mesurées par Johnson (J&C) et Palik. Graphique tiré de [Billaud, 2006]. Rappel de correspondance eV – nm : 1 eV = 1240 nm, 2 eV = 620 nm, 4 eV = 309 nm.

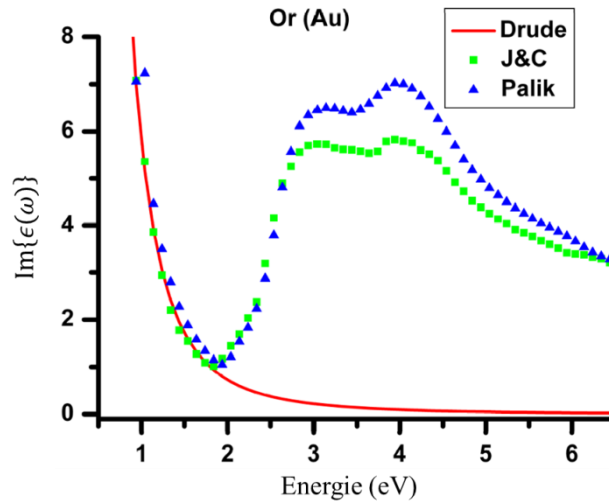


Figure 16 – Comparaison des parties imaginaires de la fonction diélectrique pour l'or calculée par le modèle de Drude avec les valeurs expérimentales mesurées par Johnson (J&C) et Palik. Graphique tiré de [Billaud, 2006]. Rappel de correspondance eV – nm : 1 eV = 1240 nm, 2 eV = 620 nm, 4 eV = 309 nm.

Cependant, pour les énergies supérieures à 2 eV, il est clair que le modèle de Drude ne suffit plus à décrire le comportement de la fonction diélectrique du métal. La croissance de la composante imaginaire de la permittivité diélectrique, à 2 eV pour l'or, annonce le début de la contribution des électrons de cœur à cette fonction diélectrique (contribution des électrons d). Cette contribution interbande, responsable de la réponse optique des nanoparticules de métaux nobles pour les basses longueurs d'onde du spectre du visible, peut être déduite par soustraction de la contribution intrabande calculée par le modèle de Drude à la mesure expérimentale de la fonction diélectrique. Cette méthode donne de bons résultats dans la gamme spectrale où les parties réelles et imaginaires de la contribution

intrabande restent faibles devant la contribution interbande ; i.e. pour des longueurs d'ondes inférieures à 620 nm. Ce processus optique peut néanmoins se décrire théoriquement en deçà de ces longueurs d'onde par le biais d'un modèle développé en 1970 par Rosei [Rosei, 1972]. Ce modèle tient compte du fait que, même si l'énergie du photon incident n'est pas suffisante, la partie réelle de la contribution interbande est affectée par une transition virtuelle se déduisant des relations de Kramers-Kronig. Pour ce qui est de sa partie imaginaire, elle se calcule à partir de la fonction diélectrique de Lindhard. Le traitement quantique conduisant à la fonction diélectrique de la contribution interbande ne sera pas développé ici. Le détail de ce calcul se retrouve dans l'ouvrage scientifique des initiateurs de ce calcul [Lindhard, 1964], ou bien, en français dans le texte, dans des thèses plus théoriques sur la modélisation des propriétés des nanoparticules de métaux nobles [Voisin, 2001]. Nous ajouterons simplement ici que la force de ce traitement est de décrire la contribution interbande à la fonction diélectrique en considérant les états propres de deux bandes n et n' distinctes, puis, de retomber sur la contribution intrabande en considérant $n' = n$.

Points-clés

- La contribution intrabande à la permittivité diélectrique décrit, à l'aide du modèle de Drude, le rôle des électrons libres de la bande de conduction. Basé sur des hypothèses de mécanique classique, ce modèle ne demeure pas moins efficace pour la caractérisation de certaines caractéristiques comme la conductivité électrique, thermique ou encore l'effet Hall.
- Passé un seuil d'énergie, de 2 eV pour l'or, le modèle de Drude présente un écart sensible avec les mesures expérimentales de permittivité. Cet écart marque le début de la contribution des électrons de cœur à la fonction diélectrique. Il s'agit de la contribution interbande, décrite par la fonction de Lindhard.

La définition complète de cette fonction, qui intervient dans la réponse optique des métaux nobles, nous permet maintenant de nous concentrer sur ces propriétés optiques, linéaires dans un premier temps.

3.2. Propriétés optiques linéaires des nanoparticules de métaux nobles

Les nanoparticules d'or sont appréciées de longue date notamment pour les arts de la table. Leurs propriétés d'absorption leur donnent un éclat rouge rubis ainsi qu'une coloration modulable en fonction de l'excitation lumineuse. L'exemple le plus connu est sans nul doute la coupe de Lycurgus, de confection Romaine du V^{ème} siècle, dont la teinte varie du rouge, si la coupe est éclairée de l'intérieur au vert si l'excitation lumineuse provient de l'extérieur. Pour ce qui est de la verrerie, c'est à partir du XVII^{ème} siècle que des sels d'or furent incorporés pour la fabrication de verres qui prennent leur coloration rouge rubis après un recuit de 600 °C. Cependant, ce n'est qu'en 1857 que se dessinent les premières hypothèses sur l'origine de cette variation de teinte lorsque le physicien Faraday parle d'or dans un état "finement divisé". Cette technique est aujourd'hui encore utilisée pour la coloration de verre dans le domaine des arts de la table, comme en témoigne la photographie de la Figure 17.



Figure 17 – Photographie d’un verre coloré grâce à l’incorporation de nanoparticules d’or. Collection Vega dans la gamme des arts de la table de la marque ©Baccarat [StudioBaccarat, 2013].

Ces nanoparticules d’or sont, dans les faits, une forme confinée du métal noble qui va engendrer une modification de ses propriétés électroniques et optiques une fois les nanoparticules insérées dans une matrice diélectrique. D’un point de vue électronique, la nanoparticule d’or se situe sur la Figure 14 entre l’atome et l’état solide. Ses niveaux électroniques ont subi une levée de dégénérescence par rapport à ceux de l’atome mais restent discrets en comparaison de l’état solide. La densité d’états énergétique reste donc quasiment inchangée si la taille des nanoparticules est supérieure à 3 nm. La conséquence directe de cette stabilité est l’invariance de l’absorption interbande et de la constante diélectrique associée. En revanche, l’étude de la contribution intrabande de la permittivité diélectrique peut être corrigée en tenant compte de l’effet de taille finie.

3.2.1. Effet de taille finie sur la contribution intrabande de la permittivité diélectrique

La principale hypothèse faite lors du calcul de la permittivité diélectrique exposée précédemment vient de la considération d’un milieu infini. Avec les nanoparticules, il y a une probabilité réelle, d’autant plus grande que la nanoparticule est petite, pour que l’électron rencontre une paroi en lieu et place d’une seconde collision avec un électron. La fréquence de collision Γ augmente pour un milieu fini d’un terme dépendant de la vitesse de Fermi des électrons v_F et du rayon R de la particule.

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} + \frac{Cv_F}{R} \quad \text{Eq. 1.53}$$

où C est le paramètre d'élargissement et où la vitesse des électrons correspond à la vitesse de Fermi³. En effet, les électrons considérés par le modèle de Drude sont les électrons libres de la dernière couche électronique, et sont, par conséquent très proches du niveau de Fermi du matériau étudié. Pour l'or, la vitesse de Fermi retenue est $v_F = 1.41 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$.

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique calculées à partir du modèle de Drude tracées dans la thèse de J.M Lamarre, sont reportées sur la Figure 18 en fonction de la taille des nanoparticules [Lamarre, 2008]:

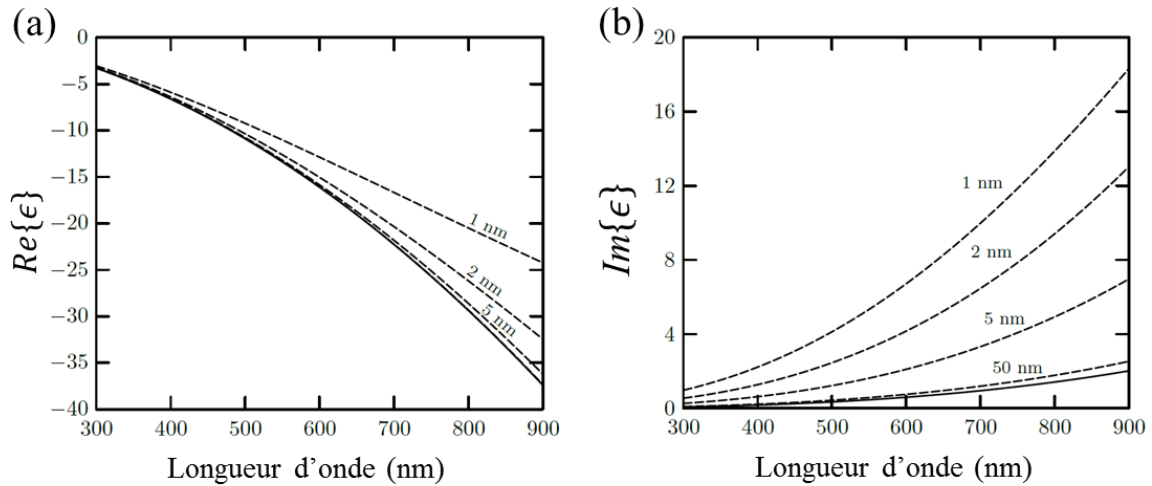


Figure 18 – Evolution des parties (a) réelle et (b) imaginaire de la permittivité de l'or calculées à l'aide du modèle de Drude tracées dans la thèse de J.M. Lamarre [Lamarre, 2008] avec les paramètres $\omega=1,3 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$, $1/\tau=1,1 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ et $v_F=1,41 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ [Scaffardi, 2005].

Il est à noter que la prise en compte de la dimension finie des nanoparticules n'apporte pas un changement important pour des tailles supérieures à 50 nm. En revanche, la correction devient essentielle pour des particules de tailles inférieures à 5 nm, tout particulièrement pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

3.2.2. Réponse optique d'une nanoparticule : la résonance de plasmon de surface

La réponse optique d'une nanoparticule de métal noble insérée dans un milieu diélectrique lors de son excitation par une onde électromagnétique polarisée, est régie par les phénomènes d'absorption et de diffusion. En notant P_{ABS} et P_{DIF} les puissances absorbée et diffusée, les sections efficaces d'absorption et de diffusion s'expriment en fonction de l'intensité I_0 du faisceau incident :

$$\sigma_{ABS} = \frac{P_{ABS}}{I_0} \text{ et } \sigma_{DIF} = \frac{P_{DIF}}{I_0} \quad \text{Eq. 1.54}$$

³Même à 0 K, tous les électrons ont une énergie non nulle et continuent à se déplacer. Ceux qui ont la plus haute énergie (énergie de Fermi égale à leur énergie cinétique) se déplacent le plus rapidement, à la vitesse de Fermi.

La section efficace d'extinction, σ_{EXT} , caractérise pour sa part l'atténuation totale du faisceau incident :

$$\sigma_{EXT} = \frac{P_{ABS} + P_{DIF}}{I_0} \quad \text{Eq. 1.55}$$

Les photons incidents se couplent aux électrons libres proches de la surface de la particule métallique pour former une onde de densité d'électrons libres à l'interface entre le milieu conducteur et le diélectrique, appelée plasmon de surface localisé. Il en résulte une oscillation longitudinale des électrons libres et une onde électromagnétique polarisée transversalement. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre des oscillations, les électrons vont osciller collectivement. Il se produit alors un phénomène de résonance de plasmon de surface (RPS) qui conduit, dans le cas des nanoparticules d'or, à une forte absorption de la lumière dans le domaine du visible. Cette fréquence de résonance, dont les conditions d'existence vont être présentées dans les paragraphes suivants, dépend de la taille, de la forme, du type de matériau, et de l'espacement inter-particulaire ainsi que de l'environnement diélectrique des particules métalliques. Il est alors possible d'agir sur certains de ces paramètres pour modifier le spectre d'extinction. L'exemple le plus marquant, présenté sur la Figure 19, reste le changement de coloration d'une solution de nanoparticule d'or de différentes formes et tailles.



Figure 19 - En fonction de la forme des nanoparticules, la solution apparaît avec diverses colorations. De gauche à droite, nanobatonnets d'or de 14 nm de diamètre et 25 nm de long, nanoparticules d'or sphériques de 15 nm de diamètre, flacon d'eau contenant des particules à base d'or de grande taille (1mm) [GdR Or-nano].

La dimension nanométrique de ces oscillateurs conduit à un phénomène d'interaction lumière-matière parfaitement adapté au domaine de l'optique guidée qui va permettre de localiser et diriger une onde électromagnétique dans des espaces de dimensions très inférieures à la longueur d'onde.

3.2.2.1. Approximation quasi-statique

Dans l'approche quasi-statique, le rayon R de la particule est considéré comme très petit devant la longueur d'onde d'excitation. Ainsi, l'ensemble des électrons libres de la bande de conduction sont assujettis au même champ électrique. Ils vont osciller collectivement et en phase puisque le déphasage induit par le champ électrique sur l'ensemble des électrons est négligeable.

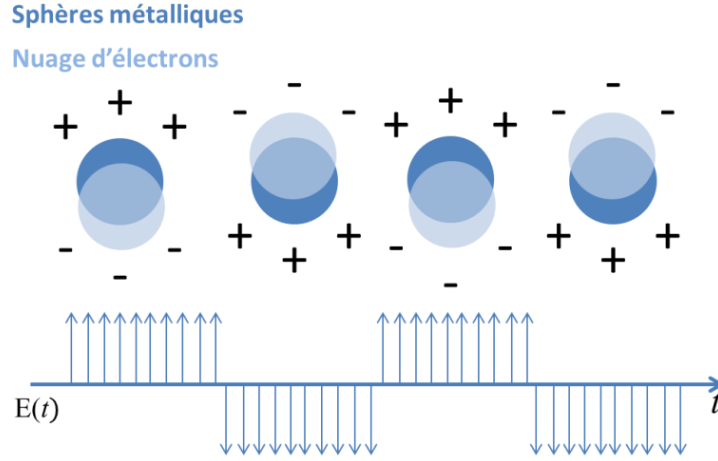


Figure 20 – Interaction entre des nanoparticules sphériques métalliques de rayon R et un champ électrique incident dans le cas de l'approximation quasi-statique.

La distribution de charge équivaut à celle d'un dipôle induit unique oscillant en phase avec le champ incident. Le moment dipolaire d'une nanoparticule est proportionnel au champ électrique local, $\vec{E}_{loc}$, au voisinage de la sphère au travers de la polarisabilité α :

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_d \cdot \vec{E}_{loc} \quad \text{Eq. 1.56}$$

avec ϵ_d la constante diélectrique de la matrice porteuse d'indice n_d .

Dans le cadre de cette thèse, cette constante est réelle puisque le milieu étudié est transparent dans la gamme de fréquence considérée. La polarisation au niveau macroscopique, $\vec{P}$, générée par l'ensemble des sphères polarisées se déduit de la concentration volumique en nanoparticules, N_v , selon $\vec{P} = N_v \vec{p}$. Le champ $\vec{E}_i$ à l'intérieur de la sphère est la somme du champ local et d'un champ de dépolarisation dû à l'accumulation de charges à l'interface sphère-matrice :

$$\vec{E}_i = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_{no} + 2\epsilon_d} \vec{E} \quad \text{Eq. 1.57}$$

avec $\epsilon_{no} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ la fonction diélectrique complexe des nano-objets métalliques.

Les matériaux étudiés dans la thématique "nanoparticules" de cette thèse sont composés de deux phases : la silice, qui représente la matrice porteuse diélectrique, et les nanoparticules d'or, qui représentent les inclusions métalliques. Dans le cadre de l'approximation quasi-statique d'une sphère polarisée uniformément avec une concentration volumique d'inclusions faible, la polarisabilité au niveau macroscopique des nanoparticules incluses dans une matrice diélectrique s'écrit [Kreibig, 1995] :

$$\alpha = 4\pi R^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_{no} - \epsilon_d}{\epsilon_{no} + 2\epsilon_d} \quad \text{Eq. 1.58}$$

Les sections efficaces d'extinction et de diffusion d'une nanoparticule se déduisent de la polarisabilité en fonction du nombre d'onde $k = \frac{\omega_d}{c}$ selon :

$$\sigma_{EXT} = \frac{k}{\epsilon_0} \text{Im}\{\alpha\} = 12\pi R^3 \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_d^{3/2} \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_2^2} \quad \text{Eq. 1.59}$$

$$\sigma_{DIF} = \left(\frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} \right) |\alpha|^2 = 16\pi^2 R^6 \epsilon_d^2 \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \left| \frac{\epsilon_{no} - \epsilon_d}{\epsilon_{no} + 2\epsilon_d} \right|^2 \quad \text{Eq. 1.60}$$

La section efficace de diffusion affiche la dépendance en λ^{-4} caractéristique de la diffusion Rayleigh des particules de taille nanométrique. Pour une particule de rayon R , nous constatons que le rapport de ces deux coefficients est proportionnel à :

$$\frac{\sigma_{DIF}}{\sigma_{EXT}} \propto \frac{4\pi R^3}{3 \lambda^3} \quad \text{Eq. 1.61}$$

Ce rapport nous confirme que dans le cas de l'approximation des très petites particules ($R \ll \lambda$), l'absorption domine nettement le phénomène de diffusion et :

$$\sigma_{EXT} \approx \sigma_{ABS} \quad \text{Eq. 1.62}$$

Voyons maintenant la condition d'existence de la résonance de plasmon de surface qui correspond à la fréquence pour laquelle l'absorption de la lumière incidente est maximale. Nous verrons dans la partie expérimentale de cette thèse qu'aucune mesure d'absorption ne semble porter la signature d'une RPS causée par des particules non sphériques. Seule la géométrie sphérique sera par conséquent considérée ici.

Pour une sphère parfaite, la condition de résonance de plasmon est satisfaite par la minimisation du dénominateur de la polarisabilité. La partie imaginaire $\text{Im}\{\alpha\}$ n'étant pas nulle, cette condition passe par l'annulation de la partie réelle de ce dénominateur :

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_d = 0 \quad \text{Eq. 1.63}$$

Cette condition ne peut être satisfaite que pour les métaux pour lesquels $\epsilon_1 < 0$ dans le domaine optique. En reprenant l'équation de la contribution intrabande de la permittivité diélectrique établie avec le modèle de Drude (confère **Eq. 1.52**), la fréquence de résonance de plasmon de surface est donnée pour le cas de l'approximation quasi-statique par :

$$\omega_{RES} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 + 2\epsilon_d} - \frac{1}{\tau^2}} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_d}} \quad \text{Eq. 1.64}$$

Il est important de constater que la fréquence de résonance plasmon est, ici, indépendante de la taille de la nanoparticule. En fait, le nombre de charges diminue sur la surface d'une particule plus petite mais la force par charge augmente à cause du rapprochement de celles-ci. En théorie, ces deux effets s'annulent et la fréquence de la résonance de plasmon ne doit pas varier avec le rayon des nanoparticules. Cependant, il n'est pas rare de constater un décalage expérimental de la RPS vers le

bleu quand le rayon de la particule diminue, comme l'atteste la mesure expérimentale de la Figure 21 qui présente l'évolution du plasmon de surface pour différentes tailles de nanoparticules d'or en solution.

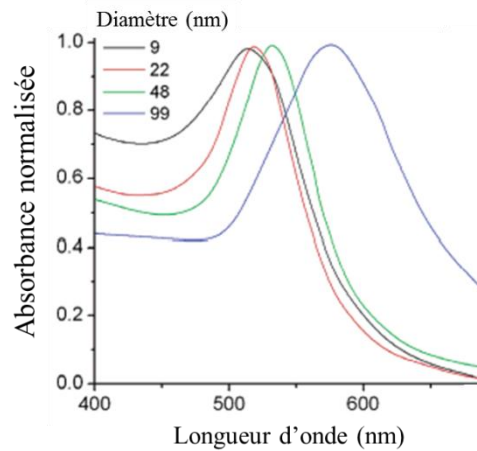


Figure 21 – Mesure expérimentale de l'évolution de la résonance plasmon en fonction du diamètre des nanoparticules d'or en suspension dans de l'eau (indice de réfraction 1,33) [Link, 1999].

Nous constatons sur la Figure 21 que le maximum de la bande d'absorption se décale vers le rouge avec l'augmentation de la taille des nanoparticules. Ce décalage, plus léger, se remarque également pour les petites particules, entre 9 nm et 22 nm.

3.2.2.2. Théorie de Mie

Dans le cas de particules de tailles plus importantes ou dans le cas d'une distribution de taille, l'hypothèse d'un champ électrique uniforme sur l'ensemble de la surface de l'inclusion métallique n'est plus valable. La théorie quasi-statique se doit d'être étendue en tenant compte des effets de retard dus au champ incident ainsi que des termes polaires d'ordre supérieur (Figure 22).

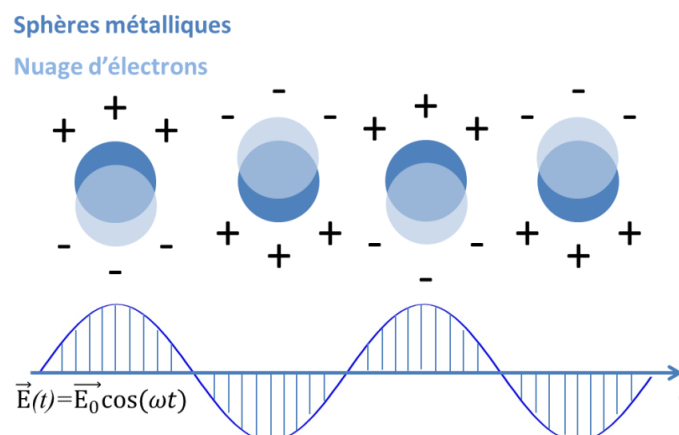


Figure 22 – Représentation schématisée des oscillations du nuage d'électrons de la bande de conduction à la surface d'une nanoparticule métallique de rayon R sous l'impulsion d'un champ électrique incident. Reproduit d'après [Kelly, 2003].

En 1908, Mie proposa la résolution des équations de Maxwell en coordonnées sphériques polaires en tenant compte des conditions imposées par le champ à l'interface particule/diélectrique. Cette théorie prédit de façon exacte le comportement d'une particule isolée. La perturbation de la distribution de champ par une particule voisine n'est pas considérée comme un événement possible. Ainsi, cette théorie s'applique parfaitement aux environnements dont la teneur en inclusions métalliques est faible. Nous verrons dans le chapitre 4 la difficulté de conserver les nanoparticules d'or en nombre dans une matrice vitreuse dédiée à la réalisation de fibres optiques. La matrice de silice peut donc être considérée comme un matériau dont la concentration en nano-objets est diluée, ce qui satisfait pleinement cette condition.

Le coefficient d'extinction en fonction des sections efficaces d'extinction, d'absorption, de diffusion et de la densité d'inclusion par unité de volume N_v dans la matrice porteuse s'écrit :

$$\alpha_{EXT} = N_v \sigma_{EXT} = N_v (\sigma_{ABS} + \sigma_{DIF}) \quad \text{Eq. 1.65}$$

Les termes de sections efficaces d'extinction et de diffusion sont alors établis par cette théorie comme [Bohren, 1983] :

$$\sigma_{EXT} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}\{a_L + b_L\} \quad \text{Eq. 1.66}$$

$$\sigma_{DIF} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad \text{Eq. 1.67}$$

où L représente l'ordre du multipole et a_L , b_L respectivement les coefficients de Mie dans le cas où l'onde est diffusée par un multipole électrique ou magnétique.

Les amplitudes de diffusion de ces coefficients pour le $L^{\text{ième}}$ multipole sont définis par :

$$a_L = \frac{m\varphi_L(mx)\varphi'_L(x) - \varphi'_L(mx)\varphi_L(x)}{m\varphi_L(mx)\eta'_L(x) - \varphi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad \text{Eq. 1.68}$$

$$b_L = \frac{\varphi_L(mx)\varphi'_L(x) - m\varphi'_L(mx)\varphi_L(x)}{\varphi_L(mx)\eta'_L(x) - m\varphi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad \text{Eq. 1.69}$$

avec $m = n_{no}/n_d$ où n_{no} l'indice de réfraction complexe d'un nano-objet métallique et x un paramètre de taille tel que $x = |k|R$. Les fonctions cylindriques de Ricatti-Bessel sont écrites φ_L et η_L .

Le résultat présenté dans le paragraphe sur l'approximation quasi-statique se retrouve ici en effectuant un développement limité à l'ordre dipolaire ($L=1$) en considérant une diffusion négligeable et un retard de phase nul.

Pour le spectre de l'absorption de nanoparticules d'or suivant différents modèles, le lecteur peut se référer à des thèses plus théoriques [Lamarre, 2008]. Cependant, pour des particules de diamètre inférieur à 20 nm et relativement dispersées dans la matrice comme celles étudiées dans cette thèse, la

forme de l'absorption varie peu selon que l'on utilise la théorie de Mie ou l'approximation quasi-statique. La Figure 23 représente la forme du spectre d'absorption d'une densité quelconque de nanoparticules d'or dans une matrice diélectrique. Le spectre est volontairement normalisé puisque cette figure, à vocation indicative, ne correspond pas à une densité volumique réelle en nanoparticules d'or d'un échantillon.

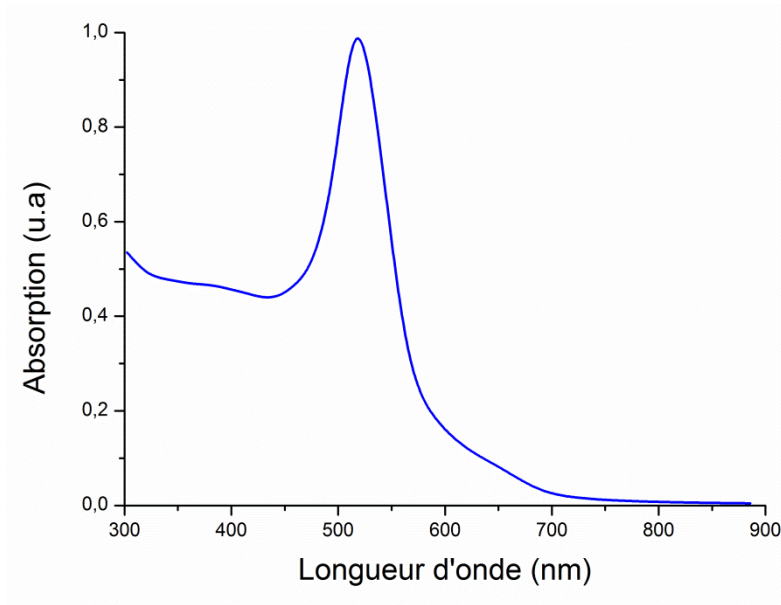


Figure 23 – Forme du spectre d'absorption de nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre calculée dans l'approximation quasi-statique pour une densité volumique arbitraire et $\epsilon_d = 2,25$. Les valeurs de la fonction diélectrique complexe des nanoparticules d'or sont tirées du calcul des propriétés optiques de l'or de Palik [Palik, 1985].

Points-clés

- La forte bande d'absorption autour de 520 nm est révélatrice du phénomène de résonance de plasmon de surface.
- La largeur de cette bande va dépendre essentiellement de la distribution en tailles de nanoparticules dans la matrice porteuse alors que la position de ce pic va être davantage affectée par la taille des nanoparticules et la permittivité du milieu environnant.
- Les électrons libres contribuent aux transitions intrabandes pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm – 650 nm. La fonction diélectrique du métal conducteur, retranscrite par le modèle de Drude, permet d'étudier ces transitions intrabandes.
- Pour les courtes longueurs d'onde (300 nm à 475 nm), le fond d'absorption y est plus intense que pour les longueurs d'onde supérieures à 650 nm. Cette absorption prend sa source dans les transitions interbandes qui se définissent par un traitement quantique grâce à la fonction de Lindhard.
- L'association de ces deux absorptions est responsable de la couleur dite rouge rubis des échantillons dopés avec des nanoparticules d'or.

La suite logique, après la présentation des propriétés optiques linéaires des nanoparticules de métaux nobles, est la présentation de leur caractère non-linéaire. Les fibres optiques dopées avec des nanoparticules d'or sont en effet étudiées pour les effets optiques non-linéaires exacerbés par rapport aux fibres de silice non dopée.

3.3. Propriétés optiques non linéaires des nanoparticules de métaux nobles

En physique comme en mathématique, un phénomène non-linéaire est un événement pour lequel la grandeur de sortie ne peut pas être reliée par proportionnalité à la grandeur d'entrée. La non-linéarité d'un processus engendre également le non-respect du principe de superposition. Ainsi, la réponse globale du système ne correspond pas à la somme des réponses individuelles.

L'optique non-linéaire englobe l'ensemble des phénomènes pour lesquels la réponse du milieu au champ électromagnétique est modifiée par un champ incident intense. A contrario, l'optique linéaire représente l'ensemble des processus pour lesquels l'intensité lumineuse incidente est considérée trop faible pour modifier les propriétés du matériau traversé. En optique non-linéaire, les caractéristiques du milieu comme l'indice de réfraction ou le coefficient d'absorption ne pourront pas être définies indépendamment de la puissance d'excitation. Dans certains cas, l'accumulation d'effets non-linéaires détériore la qualité du signal. Ils deviennent souvent indésirables dans l'optique de conservation d'une impulsion courte et intense. Pour d'autres thématiques, en revanche, ces phénomènes non-linéaires sont exploités pour la réalisation de fonctions optiques (absorbant saturable [Hercher, 1967]) ou de sources de lumière (supercontinuum [Dudley, 2006]).

Les paragraphes suivants introduisent la notion de non-linéarité ainsi que les conséquences sur les propriétés optiques des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse, à savoir la silice et les nanoparticules d'or.

3.3.1. Polarisation non-linéaire

Dès lors qu'un matériau est soumis à un champ électrique $\vec{E}$, il est susceptible de modifier ce champ avec une polarisation $\vec{P}$. En optique non-linéaire, cette polarisation n'est plus proportionnelle à $\vec{E}$ et des contributions d'ordres supérieurs apparaissent. Le vecteur polarisation $\vec{P}$ peut-être alors décomposé en une partie linéaire $\vec{P}_L$ et une partie non-linéaire $\vec{P}_{NL}$.

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad \text{Eq. 1.70}$$

Dans cette expression, la polarisation linéaire correspond à la polarisation d'ordre 1 qui s'exprime en fonction du champ électrique via la susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$. Le second terme, qui représente la contribution non-linéaire de la polarisation, se développe alors en puissance du champ électrique. Il convient de noter que les fibres optiques fabriquées et caractérisées pour ce travail de thèse ont un cœur constitué de silice pure ou dopée par des espèces métalliques. Or, les effets du second ordre ne

peuvent se produire que dans des milieux anisotropes, et plus précisément dans des milieux dits non centro-symétriques, i.e. des matériaux ne présentant pas de centre d'inversion reflétant une symétrie centrale. En effet, dans un milieu centro-symétrique, les composantes du champ électrique et de la polarisation doivent changer de signe sous l'impulsion de la symétrie. Donc, si tel est le cas, le produit des composantes du champ électrique reste invariant. La seule possibilité pour un matériau centro-symétrique de satisfaire ces deux conditions est d'avoir une polarisation d'ordre 2 nulle, et à fortiori, une susceptibilité $\chi^{(2)}$ nulle.

De manière plus générale, les effets liés à un ordre pair de la polarisation n'existent pas pour des milieux centro-symétriques. La silice amorphe tout comme les nanoparticules sphériques présente cette particularité. En ce qui concerne les ordres impairs de la non-linéarité, la susceptibilité d'ordre 5 de la silice est négligeable devant la susceptibilité d'ordre 3 lorsque l'intensité du rayonnement électromagnétique incident est inférieure à 90 GW/cm² [Ekvall, 2001]. Ce seuil ne sera pas atteint lors du travail expérimental de cette thèse. C'est pourquoi nous allons nous intéresser plus en détails aux effets non-linéaires associés à l'ordre 3 de la polarisation, qui s'écrit en fonction du champ ε :

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \left(\frac{1}{4} \varepsilon^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \varepsilon^3 \cos(\omega t) \right) \quad \text{Eq. 1.71}$$

avec $\chi^{(3)}$ la susceptibilité d'ordre 3 dont l'unité est m².V⁻². Dans le cas simple d'une excitation monochromatique, le seul terme à conserver dans cette expression analytique est le dernier terme, celui qui oscille à cette même fréquence ω . En effet, pour qu'un terme contenu dans la polarisation non-linéaire ait une influence significative, il est nécessaire qu'il y ait accord de phase, c'est-à-dire que ce terme décrive les mêmes oscillations que le champ électrique au cours de la propagation [Vanvincq, 2011]. Il affecte donc directement la propagation de l'onde incidente. A l'inverse, le premier terme correspond à la génération de troisième harmonique à la fréquence 3ω , peu efficace, puisqu'il ne présente pas l'accord de phase défini précédemment. Le processus non-linéaire observé dépend de la forme mathématique de $\chi^{(3)}$ présentée dans le Tableau 5.

Forme mathématiques du $\chi^{(3)}$	Processus observé
$\chi^{(3)}$ réel	Effet Kerr optique
$\chi^{(3)}$ complexe	Absorption à deux photons
$\chi^{(3)}$ et $\chi^{(1)}$ complexes	Saturation d'absorption

Tableau 5 – Processus non-linéaires observés en fonction de la forme mathématique de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 [Joffre, 2012].

Passons maintenant en revue ces processus non-linéaires.

3.3.2. Indice de réfraction non-linéaire et effet Kerr optique

Sous l'influence d'un champ électrique incident, les molécules polaires ont tendance à aligner leurs moments dipolaires sur les lignes de champ, provoquant une variation de l'indice de réfraction dépendant de l'intensité du rayonnement incident I selon :

$$n = n_0 + n_2 I \quad \text{Eq. 1.72}$$

où n_0 est l'indice de réfraction linéaire et n_2 est l'indice de réfraction non-linéaire proportionnel à $\chi^{(3)}$ et exprimé en m^2/W .

En 1978, N.L Boling et ses collègues A.J Glass et A. Owyong proposent une relation empirique entre les indices de réfraction linéaire et non-linéaire (modèle BGO [Boling, 1978]) valable pour une large variété de verres, y compris parmi les verres à base d'oxyde de silice. Ainsi, l'indice non-linéaire du milieu se déduit de l'expression :

$$n_2 = \frac{gS(n_0^2 + 2)(n_0^2 - 1)^2}{48\pi n_0 \hbar \omega_0 (NS)} \quad \text{Eq. 1.73}$$

où $\hbar \omega_0$ correspondant à l'écart d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité du système et g est un paramètre sans dimension : $g = \lambda S \hbar / m \omega_0$, S est la force de l'oscillateur, N la densité ionique dépendant de la concentration et m la masse des électrons. Il est à noter que cette relation n'est valable que dans le cas des non-linéarités non-résonantes. Le Tableau 6 ci-dessous présente des valeurs de l'indice de réfraction non-linéaire, mesurées à 1,06 μm , de quelques verres couramment utilisés dans le domaine de l'optique.

Verre	Dénomination commercial ou composition	n	n₂ 10⁻²⁰ m²/W	Référence
Silice amorphe	4000	1,458	2,73 ± 0,27	[Milam, 1976a]
Borosilicate	BK-7	1,517	3,43 ± 0,34	
Fluorosilicate	FK-5	1,487	3,01 ± 0,30	
Verre pour laser Néodyme				
Silicate	ED-2	1,572	3,77 ± 0,38	[Milam, 1976a]
Phosphate	LHG-5	1,541	3,15 ± 0,32	[Milam, 1976b]
Fluorophosphate	LG-812	1,426	1,44 ± 0,23	[Weber, 1978]
Verre de Chalcogénure				
Chalcogénure	90%GeS₂ 10%Sb₂S₃	2,146	20 ± 4	[Fedus, 2010]
Chalcogénure	90%GeS₂ 10%Sb₂S₃ 10%CsI	2,646	108 ± 3	

Tableau 6 – Indices de réfraction non-linéaires relevés dans la littérature pour quelques verres couramment utilisés dans le domaine de l'optique.

Dans cette thèse, l'étude se limite au cas de verres à base de silice. Les valeurs de non-linéarité obtenues dans des verres de chalcogénures sont données à titre indicatif.

En pratique, l'une des conséquences de l'effet Kerr optique avec un indice de réfraction non-linéaire positif est l'auto-focalisation d'un faisceau lors de la traversée du milieu Kerr. Dans le cas d'un faisceau à répartition d'énergie gaussienne, le chemin optique "vu" par le centre du faisceau est plus long que celui parcouru par la périphérie d'intensité moindre. Le déphasage non-linéaire n'est plus uniforme sur la surface du faisceau et s'exprime en fonction des coordonnées cartésiennes par :

$$\varphi_{Kerr}(x, y, z) = \frac{\omega}{c} n_2 I(x, y) z \quad \text{Eq. 1.74}$$

Un milieu d'indice non-linéaire positif se comporte alors comme une lentille convergente appelée lentille de Kerr qui va focaliser le faisceau. Si, à l'inverse, l'indice de réfraction non-linéaire est négatif, le faisceau devient divergent et l'on parle alors de défocalisation induite. Nous retrouverons ce type de comportement dans le chapitre 4 lors de la caractérisation optique non-linéaire des massifs dopés par des nanoparticules d'or sur un banc de mesure Z-scan.

3.3.3. Absorption non-linéaire

La partie imaginaire de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 est à l'origine de l'apparition d'une non-linéarité dans l'expression de l'absorption du milieu considéré. Cette absorption se modifie sous l'influence d'une onde électromagnétique incidente intense selon l'équation :

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad \text{Eq. 1.75}$$

où α_0 est l'absorption linéaire du matériau exprimée en m^{-1} et β le coefficient d'absorption non-linéaire exprimé en m/W .

Le développement de la relation entre ce coefficient et le tenseur de la susceptibilité diélectrique d'ordre 3 se retrouve dans l'ouvrage de R.W.Boyd "Nonlinear Optics" [Boyd, 2003]. Dans le cadre plus spécifique de cette thèse, la variation d'intensité d'un faisceau gaussien lors de sa propagation selon l'axe z d'un milieu s'écrit :

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha_0 I + \beta I^2) \quad \text{Eq. 1.76}$$

La solution de cette équation nous donne l'intensité transmise à travers un échantillon de longueur L :

$$I(L) = \frac{I(0)e^{-\alpha_0 L}}{1 + I(0)\beta L_{eff}} \quad \text{Eq. 1.77}$$

avec $I(0)$ l'intensité incidente et L_{eff} la longueur effective [Agrawal, 1989] telle que:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad \text{Eq. 1.78}$$

L'un des phénomènes associés à cette absorption non-linéaire est **l'absorption à deux photons**. Dans le cas d'un milieu non-linéaire non absorbant à une fréquence donnée ω mais excité avec une puissance importante, il est possible pour le système d'absorber simultanément deux photons d'énergie $\hbar\omega$ afin d'accéder, via un niveau d'énergie virtuel, à un niveau situé à $2\hbar\omega$. Ce phénomène peut également se produire dans le cas d'une excitation par deux ondes de fréquence ω_1 et ω_2 . Un photon de chaque onde est prélevé par le milieu pour atteindre un niveau d'énergie $\hbar(\omega_1 + \omega_2)$. La variation d'intensité le long de l'axe de propagation est donnée en fonction du coefficient d'absorption à deux photons α_2 :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_2 I^2 \quad \text{Eq. 1.79}$$

Ce coefficient d'absorption est proportionnel à la partie imaginaire de $\chi^{(3)}$.

Dans le chapitre 4 de cette thèse, le caractère non-linéaire d'une fibre optique dopée avec des nanoparticules d'or sera mis en avant par l'observation d'un effet de limitation optique. Pour que ce phénomène se produise de façon optimale, il est judicieux de fabriquer un matériau avec une absorption linéaire modérée mais une forte absorption à deux photons à la longueur d'onde souhaitée. Ainsi, la transmission du signal optique n'est pas atténuée à faible intensité mais la probabilité d'absorption de deux photons augmentera en fonction de l'intensité de l'onde incidente.

L'effet non-linéaire le plus utilisé dans le domaine des lasers est sans doute le phénomène **d'absorption saturée**. La variation d'intensité d'un faisceau incident traversant un milieu non-linéaire absorbant saturable s'écrit :

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{\alpha_0 I}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad \text{Eq. 1.80}$$

où I_s est l'intensité de saturation. La solution de cette équation nous montre que le coefficient d'absorption d'un tel matériau non-linéaire diminue avec l'augmentation de l'intensité incidente selon :

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \quad \text{Eq. 1.81}$$

Cet effet est très recherché pour la réalisation d'impulsions lasers. Un absorbant saturable placé dans une cavité laser permet d'accentuer le rapport entre les pertes et le gain du système grâce à l'absorption saturée.

Points-clés

- La polarisation d'ordre 1 correspond à la polarisation linéaire.
- La polarisation d'ordre 2 est nulle dans un matériau centro-symétrique comme la silice et les nanoparticules d'or. De manière plus générale, les termes d'ordre pair ne sont pas considérés dans l'étude de la non-linéarité des matériaux constitués majoritairement de silice
- La susceptibilité d'ordre 5 est négligeable devant la susceptibilité d'ordre 3.

- De la forme mathématique de la susceptibilité diélectrique d'ordre 3 dépendent donc les processus non-linéaires observés. Il peut s'agir de l'effet Kerr optique, de l'absorption à deux photons ou de la saturation d'absorption.

Les propriétés non-linéaires de nanoparticules d'or dans une matrice diélectrique relevées dans la littérature seront présentées dans la deuxième partie du chapitre 2. Nous allons nous intéresser maintenant aux possibilités offertes par les principes physiques présentés dans ce chapitre pour la fabrication de fibres optiques actives.

Cette question se traitera dans la section suivante au travers des exemples de composants actifs fibrés tels que l'amplificateur optique fibré ou le laser à fibre.

4. Le verre comme milieu actif

Les sections précédentes de ce chapitre nous ont permis de définir les modifications engendrées dans un verre de silice par l'insertion d'un ion ou d'une nanoparticule métallique. Ce dopage de la matrice vitreuse a comme objectif final de la rendre optiquement active, en vue de son utilisation comme un composant optique dans le domaine de la photonique. Etablir un historique de l'utilisation des verres comme milieu actif représenterait un travail de thèse en soi tant l'homme a toujours joué avec la lumière. Pour exemple, des lentilles convergentes datées de -700 av JC et réalisées à partir de quartz poli ont été retrouvées au Nord de la Mésopotamie (Iran, Syrie, Liban). Il faudra cependant attendre l'avènement de la chimie industrielle dans les années 1880 pour compter près de 200 verres commerciaux disponibles. Pour parler de milieu actif au sens de cette thèse, il est possible de considérer comme origine des temps la première émission laser dans un cristal de rubis de Théodore Maiman en 1960. Le principe des composants optiques que nous souhaitons réaliser ici, qui rappelons-le, sont composés d'un verre dopé par un élément actif, repose sur les mécanismes mis en jeu par l'espèce métallique suite à son excitation par une onde électromagnétique. Avant d'entrer plus en détails dans la présentation de composants optiques réalisables à partir de fibres optiques actives, nous allons donc exposer brièvement les mécanismes de transitions optiques entre niveaux d'énergie.

4.1. Mécanismes de transitions optiques entre niveaux d'énergie

Lorsque la matière est soumise à un rayonnement électromagnétique, elle peut absorber puis émettre de la lumière. Cela s'explique au niveau quantique par l'absorption et l'émission de photons par les atomes. Il en résulte une modification de la configuration électronique de ces derniers, ce que le modèle d'Einstein permet d'expliquer par les mécanismes de base représentés par la Figure 24.

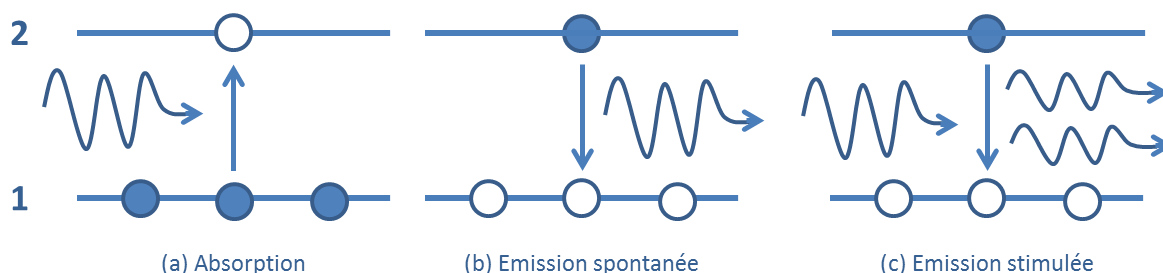


Figure 24 – Représentation des phénomènes (a) d’absorption, (b) d’émission spontanée et (c) stimulée, d’après le modèle d’Einstein, pour un atome à deux niveaux d’énergie. 1 représente le niveau fondamental et 2 le niveau excité. Les flèches ondulées représentent les photons d’énergie $h\omega$. Sous l’influence des photons incidents, l’électrons va pouvoir transiter entre les 2 niveaux. Schéma reproduit d’après [Dangoisse, 1998].

Le phénomène d’absorption d’un photon par un atome est stimulé pour une onde électromagnétique incidente. L’électron de l’atome va alors passer à un niveau d’énergie supérieur noté niveau 2 si l’énergie incidente disponible correspond à une différence d’énergie réelle entre deux niveaux de l’atome.

Les équations régissant l’évolution de la population des niveaux d’énergie seront présentées lors de l’étude du cas de l’amplificateur optique (paragraphe 4.2.1)

Suite à une absorption, l’atome reste un certain temps au niveau d’énergie supérieure avant de se désexciter et de revenir à son niveau d’énergie inférieure. Ceci se traduit par l’**émission spontanée** d’un photon de fréquence égale à la différence d’énergie entre les niveaux.

Si l’atome se désexcite après stimulation par un photon incident, il se produit une **émission stimulée** d’un second photon, aux mêmes caractéristiques (fréquence, phase, polarisation du champ électrique) que le photon incident et dans la même direction que ce dernier.

Notons que la **photoluminescence**, une notion que nous aborderons au cours du chapitre 3, correspond à un processus d’émission spontanée suite à l’excitation par des photons. Ce phénomène est devenu une méthode de caractérisation optique non destructive permettant d’analyser un échantillon et ainsi déceler les défauts, impuretés ou encore identifier les niveaux d’énergies des éléments de la matrice. Dans la majorité des cas, le photon émis possède une énergie plus faible que le photon incident : on parle de rayonnement Stokes. L’une des raisons est que l’atome va revenir à son état fondamental à partir du niveau de vibration le plus bas du niveau excité, ou en relaxant préalablement vers un niveau intermédiaire. On parlera alors de fluorescence si la transition s’effectue entre deux niveaux de même multiplicité⁴. Ce phénomène rapide provoque une désexcitation dont la durée de vie sera généralement de l’ordre de 10^{-10} s à 10^{-6} s. Une autre possibilité est que la désexcitation se produise après transfert vers un état de multiplicité différente. Cette transition, à priori, interdite est rendue possible via la faible interaction existant toujours entre les fonctions

⁴ La notion de multiplicité est définie dans la section 2.1 de ce chapitre qui traite des niveaux d’énergie de l’ion libre. Chapitre 1.2.1

d'ondes de multiplicités différentes. Il résulte de ce couplage spin-orbite un processus dit de phosphorescence⁵, avec un déclin de l'émission plus long de 10^{-6} s à 1 s. L'ensemble de ces processus est représenté sur la Figure 25.

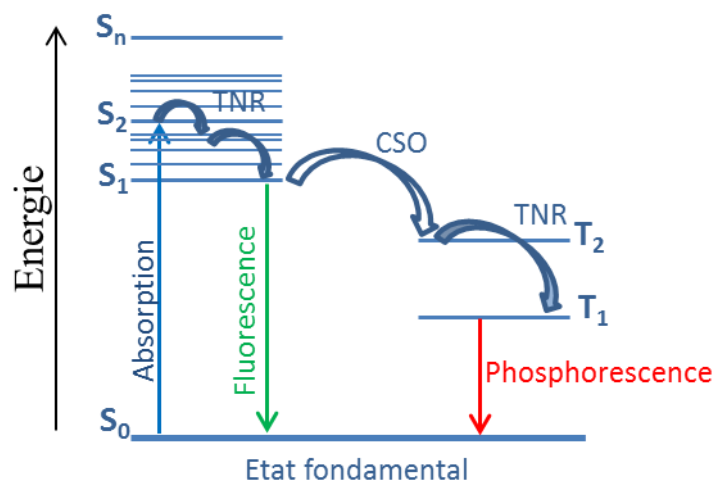


Figure 25 –Diagramme de Jablonski simplifié présentant les phénomènes de fluorescence dans le cas d’une transition entre deux états de multiplicité identique et de phosphorescence dans le cas d’une désexcitation après transfert via un état de multiplicité différente. TNR représente un transfert non radiatif permettant le retour au niveau le plus bas de l’état excité. CSO représente le couplage spin-orbite rendant possible le transfert vers un état de spin différent. D’après [Ghasteen].

4.2. Fibres optiques actives

4.2.1. Principe de l’amplificateur fibré

Qu’il fasse appel à une technologie fibrée ou à une structure planaire, l’amplificateur optique guidé repose toujours sur le principe de l’émission stimulée à partir de l’état excité du système schématisé pour un système à trois niveaux sur la Figure 26.

Dans un premier temps, le signal de pompe, dont le flux relativement intense sera noté Φ_p , permet de transférer les électrons du système du niveau fondamental N_1 vers un niveau excité N_3 . L’intensité suffisamment élevée de la pompe est une condition importante, dans le cas d’un système à trois niveaux tel que celui schématisé ici, qui permet d’éviter l’absorption du signal de flux Φ_s par un électron du niveau fondamental au cas où l’inversion de population n’aurait pas été complète. Par la suite, la désexcitation du niveau N_3 en quelques μ s vers un niveau métastable intermédiaire émetteur N_2 finalise, dans un temps court, l’inversion de population du système. En troisième lieu, l’amplification se produit grâce à l’interaction entre le faisceau du signal à amplifier et les électrons du niveau excité et conduit, par émission stimulée, à la génération de photons.

⁵ Le terme fluorescence est le plus fréquemment utilisé par la communauté scientifique étudiant le verre comme milieu actif et regroupe généralement les deux phénomènes de désexcitation présentés sur la Figure 25.

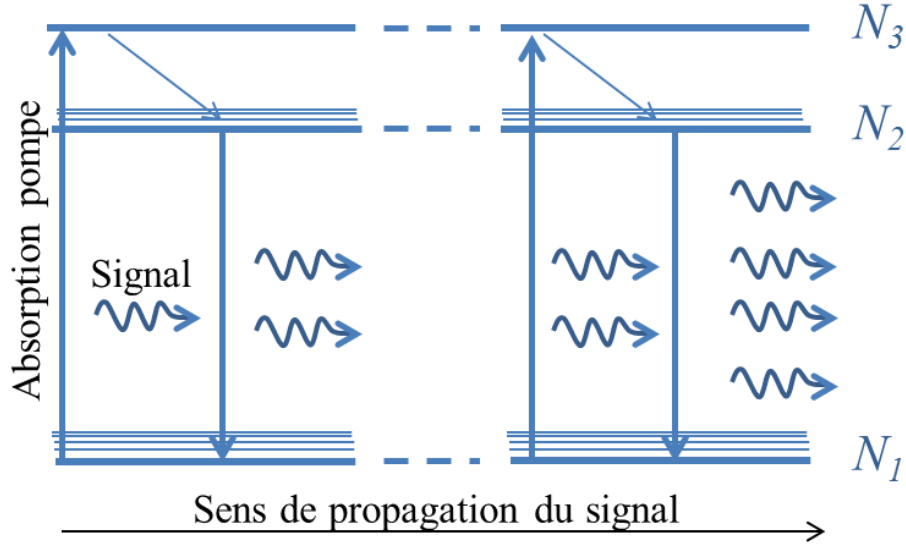


Figure 26 – Principe de l'émission stimulée appliqué au cas de l'amplificateur optique. La relaxation entre les niveaux d'énergie N_3 et N_2 est une transition non radiative.

En notant n_1 , n_2 , n_3 les densités de populations des niveaux N_1 , N_2 , N_3 de la Figure 26 et en considérant que le niveau N_3 (de durée de vie τ_3) relaxe rapidement vers le niveau N_2 (de durée de vie τ_2) ($\tau_3 \ll \tau_2$), le système peut être considéré comme un système à deux niveaux dont l'évolution des populations des niveaux est donnée par les équations suivantes :

$$\frac{dn_1}{dt} = -\sigma_p \Phi_p n_1 + \sigma_s \Phi_s (n_2 - n_1) + \frac{n_2}{\tau_2} \quad \text{Eq. 1.82}$$

$$n_0 = n_1 + n_2 \quad \text{Eq. 1.83}$$

avec σ_p , σ_s les sections efficaces pour la pompe et le signal, alors que les sections efficaces d'absorption et d'émission sont supposées égales.

Le gain est le paramètre clef dans la caractérisation d'un amplificateur optique. Dans les conditions de petit signal, l'influence du faisceau à amplifier sur les populations de niveaux d'énergie est négligée devant la puissance du faisceau de pompe.

$$\Phi_s(z) \ll \Phi_p(z) \quad \text{Eq. 1.84}$$

De même, on considère que la pompe ne sature pas le milieu à gain de telle sorte que le flux de la pompe puisse s'écrire sous la forme :

$$\Phi_p(z) = \Phi_p(0) e^{-\alpha_{p0} z} \quad \text{Eq. 1.85}$$

avec $\alpha_{p0} = \sigma_p \cdot n_0$ le coefficient d'absorption de la pompe. La même notation sera par la suite utilisée pour le signal : $\alpha_{s0} = \sigma_s \cdot n_0$.

La valeur absolue du gain après propagation du signal dans une longueur l de fibre optique est donnée par la relation :

$$G = \frac{\Phi_s(l)}{\Phi_s(0)} = \exp \left[g_0 \frac{1 - e^{-\alpha_{p0}l}}{\alpha_{p0}} - \alpha_{s0} \cdot l \right] \quad \text{Eq. 1.86}$$

avec g_0 le gain en régime non-saturé défini par :

$$g_0 = \tau_2 \sigma_p \cdot \alpha_{s0} \cdot \Phi_p(0) \quad \text{Eq. 1.87}$$

Le rendement de l'amplificateur est largement dépendant des paramètres spectroscopiques du milieu à gain d'une part et des paramètres opto-géométriques du guide d'autre part. En effet, le produit entre la section efficace d'émission et la durée de vie du niveau excité, $\sigma_s \tau_2$, doit être le plus grand possible pour avoir une forte probabilité d'émission stimulée tout en ayant le maximum d'énergie disponible dans le niveau amplificateur.

La section efficace d'absorption va, quant à elle, limiter le gain à la longueur d'onde du signal mais l'augmenter à la longueur d'onde de la pompe où la puissance absorbée sera plus importante.

Pour ce qui est des paramètres opto-géométriques, la longueur de fibre optique est à déterminer de façon à maximiser l'efficacité de l'amplificateur en absorbant à la fois suffisamment de signal de pompe tout en évitant une inversion de population insuffisante dans les derniers mètres.

Surtout, l'aire du guide d'onde A doit être petite pour augmenter la densité de puissance localisée. Dans la réalité, le gain réel d'un amplificateur optique exige de prendre en compte le profil radial du dopage dans le cœur de la fibre ainsi que l'intensité réelle des signaux, sans approximation de petit signal. Ces équations sont résolues par des méthodes numériques qui permettent également de tenir compte de l'émission spontanée amplifiée (ASE). Cette ASE est la principale source de bruit de l'amplificateur. Elle correspond en partie à l'amplification de photons issue de l'émission spontanée à la longueur d'onde du signal. La puissance optique de l'ASE est un problème à petit signal mais devient faible en régime de saturation de gain. En effet, lorsque la puissance de pompe augmente en entrée, le gain croît linéairement jusqu'à atteindre un plateau dû à la saturation de l'inversion de population. A l'inverse, pour une augmentation de la puissance signal, le gain reste linéaire jusqu'à un seuil pour lequel le nombre d'ions dans l'état excité devient insuffisant : c'est le régime de saturation (Figure 27). Comme en électronique, le seuil entre les régimes linéaire et saturé est fixé par convention à $G_{\text{MAX}} - 3 \text{ dB}$.

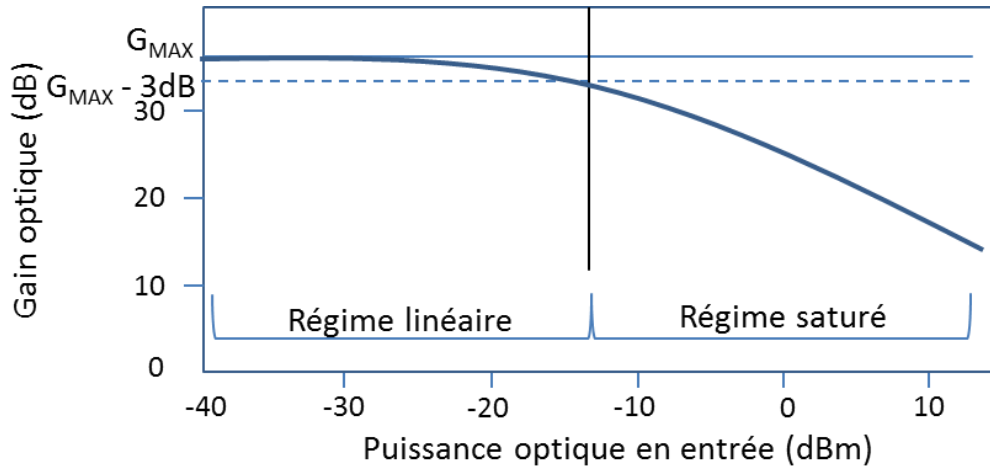


Figure 27 – Forme du gain en dB d'un amplificateur optique en fonction de la puissance en entrée et détermination des régimes linéaire et saturé. Rappel : 0 dBm = 1 mW.

Cette saturation est également dépendante de la longueur d'onde du signal de par sa dépendance aux sections efficaces d'émission et d'absorption sur une plage spectrale donnée.

Enfin, un bon amplificateur doit présenter un facteur de platitude faible, qui correspond au rapport :

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{G_{MAX} - G_{MIN}}{G_{MAX}} \quad \text{Eq. 1.88}$$

où G_{MAX} et G_{MIN} correspondent au maximum et minimum du gain sur la largeur spectrale caractérisée.

4.2.2. Principe du laser à fibre optique

Le principe du laser repose également sur le principe d'une émission stimulée dans un milieu actif placé entre deux miroirs afin de former une cavité. Le miroir d'entrée présente une réflectivité quasi-totale (HR) alors que le miroir de sortie (LR) permet de récupérer une partie de la puissance laser tout en réinjectant assez de puissance dans la cavité pour entretenir l'amplification par émission stimulée. Dans le cas d'une architecture entièrement fibrée à cavité linéaire, la fibre active correspond au milieu actif du laser et les miroirs sont remplacés par des réseaux de Bragg (BG) directement photo-inscrits ou soudés aux extrémités de la fibre active comme schématisé sur la Figure 28.

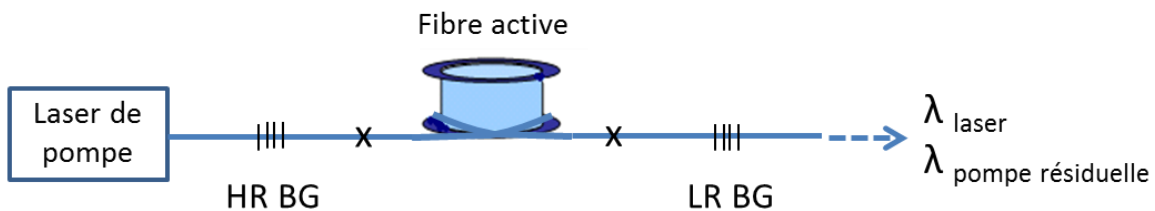


Figure 28 – Schéma de principe d'un laser à fibre optique entièrement fibré. BG : réseau de Bragg à faible réflectivité (LR) et à haute réflectivité (HR).

Pour rappel, un réseau de Bragg est une perturbation périodique longitudinale de l'indice de réfraction du cœur de la fibre optique. Cette perturbation provoque une réflexion de la longueur d'onde dite de Bragg satisfaisant le critère:

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \quad \text{Eq. 1.89}$$

avec n_{eff} l'indice effectif du mode guidé⁶ dans la fibre et Λ le pas du réseau. Les longueurs d'onde ne remplissant pas cette condition ne sont en principe pas affectées par la présence d'un réseau Bragg.

Cette perturbation permanente est en fait une modification locale de la structure du matériau qui peut être provoquée par insolation du cœur photosensible de la fibre optique en s'appuyant dans certains cas sur les centres de défauts présentés dans le Tableau 1. Les réseaux de Bragg sont généralement inscrits dans des fibres conventionnelles telles que la SMF28 ou la HI1060. A l'aide de lasers émettant des ultra-violets, les quelques pourcents de germanium présents dans la composition chimique du cœur apportent la photosensibilité nécessaire.

Enfin, le temps d'exposition va permettre d'ajuster le pourcentage de réflectivité du réseau afin de disposer de deux réseaux aux réflectivités équivalentes aux miroirs d'une cavité en espace libre.

4.2.3. Fibres optiques non-linéaires

Les fibres optiques ne dérogent pas à la règle selon laquelle un matériau diélectrique présente une réponse non-linéaire sous excitation par un champ électromagnétique intense. Plutôt néfastes dans le cas des fibres actives vues précédemment, ces effets peuvent être souhaités pour réaliser des composants à la réponse contrôlable optiquement. Les fibres optiques majoritairement composée de silice présentent des coefficients non-linéaires de l'ordre de 10^{-20} m²/W en fonction de la composition du cœur. Malgré ces valeurs relativement faibles devant d'autres milieux non-linéaires, la fibre optique a d'autres atouts à faire valoir. En effet, le seuil d'intensité incidente au-delà duquel ces effets non-linéaires sont observés est moindre et ceci grâce à deux caractéristiques des fibres optiques que sont : le petit diamètre du faisceau se propageant (<10 μm) et les pertes faibles dans la gamme spectrale considérée [Agrawal, 1989].

Dans le cas des lasers massifs, l'efficacité du comportement non-linéaire du milieu est couramment évaluée au travers du produit $I_0 L_{eff}$ qui peut se développer, dans le cas d'une excitation par un faisceau gaussien de rayon ω_0 , sous la forme :

$$(I_0 L_{eff})_{massif} = \left(\frac{P_0}{\pi \omega_0^2} \right) \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} = \frac{P_0}{\lambda} \quad \text{Eq. 1.90}$$

où I_0 et P_0 représentent respectivement l'intensité et la puissance optique incidente. L_{eff} est la longueur effective de la zone d'interaction lumière/matière [Ippen, 1975].

⁶ L'indice effectif d'un mode correspond à l'indice de réfraction que "voit" réellement le mode lors de sa propagation dans le milieu.

Cette relation est indépendante du diamètre du faisceau incident. L'augmentation de puissance P_0 causée par une meilleure focalisation du faisceau (ω_0 petit) serait compensée par une longueur de Rayleigh plus faible. Dans le cas d'une fibre optique, le diamètre du faisceau propagé, dépendant de la taille du cœur de la fibre optique, sera maintenu constant par la géométrie du guide diélectrique. La longueur effective d'interaction est alors limitée par les pertes α . Si P_0 devient la puissance couplée dans le cœur de la fibre optique, alors, le produit $I_0 L_{eff}$ devient :

$$(I_0 L_{eff})_{fibre} = \int_0^L I(z) e^{-\alpha z} dz = \left(\frac{P_0}{\pi \omega_0^2 \alpha} \right) [1 - e^{-\alpha L}] \quad \text{Eq. 1.91}$$

En considérant $\alpha L \gg 1$, le rapport de ces deux produits nous montre que pour une fibre optique de grande longueur, la non-linéarité est augmentée par rapport au massif d'un facteur :

$$\frac{(I_0 L_{eff})_{fibre}}{(I_0 L_{eff})_{massif}} = \left(\frac{\lambda}{\pi \omega_0^2 \alpha} \right) \quad \text{Eq. 1.92}$$

Concrètement, dans la région du visible, un facteur 10^7 peut séparer les deux grandeurs, pour des valeurs $\lambda=530$ nm, $\omega_0=2$ μ m et $\alpha=10$ dB/km. Ce facteur peut gagner 2 ordres de grandeur et approcher 10^9 dans la région du proche infrarouge où les pertes sont moindres ($\alpha=0,2$ dB/km). Cette exacerbation des effets non-linéaires nous montre bien que les fibres optiques actives à base de silice sont compétitives pour leur utilisation dans le domaine de l'optique non-linéaire guidée. En outre, les procédés de fabrication permettent aujourd'hui d'augmenter encore ces effets en réduisant davantage le cœur de la fibre optique, et donc ω_0 , ou en ajoutant des dopants ayant pour propriété d'augmenter le coefficient n_2 . Même si d'autres milieux hautement non linéaires comme les verres de chalcogénures sont disponibles sous forme de fibres optiques, la silice tire, ici aussi, profit de sa fenêtre de transparence, des faibles pertes, et des nombreux procédés de fabrication développés.

Points-clés

- Dans cette thèse, l'intérêt du dopage de la silice est de lui conférer des propriétés optiques actives en vue de la réalisation de composant à base de fibres.
- Dans le cas de l'amplificateur fibré, la longueur optimale de fibre optique est primordiale. Il est également indispensable de se situer en régime non saturé. L'absorption de la pompe est plus importante dans ce régime, le pompage est donc plus efficace et permet d'obtenir des gains plus élevés.
- Les lasers étudiés dans cette thèse sont de types tout fibrés avec une architecture reposant sur la fabrication et la soudure de réseaux de Bragg.
- Les fibres optiques actives à base de silice se révèlent compétitives pour leur utilisation dans le domaine de l'optique non-linéaire guidée. Les paramètres opto-géométriques et les faibles pertes de la fibre optique permettent d'observer de nombreux effets non-linéaires à des puissances moins élevées que dans d'autres milieux.

Conclusion du chapitre 1

La silice amorphe présente un bon compromis entre pertes optiques et contrôle de l'indice de réfraction, et par conséquent s'impose comme un matériau indispensable dans la réalisation de verres à destination de l'optique, y compris sous forme de fibres optiques. Par ailleurs, la possibilité d'insérer dans une telle matrice des ions ou des nanoparticules métalliques lui permet de bénéficier des processus physiques engendrés par l'espèce métallique. En acquérant ces propriétés, le verre devient un candidat idéal pour la réalisation d'un milieu actif. Cette étude sera traitée dans la suite de ce manuscrit à travers le cas de deux éléments : l'ion bismuth et les nanoparticules d'or.

Dans le cas du dopage par un ion, les transitions énergétiques et plus précisément les interactions rayonnement-matière tels que l'absorption et l'émission sont mises à profit pour la réalisation de composants actifs. En ce qui concerne l'ion bismuth, les propriétés de luminescence de cette espèce permettent d'envisager la réalisation d'amplificateurs à fibre optique et de lasers fibrés, présentés dans ce chapitre 1, dans une gamme spectrale complémentaire de celle couverte par les ions de terres rares. C'est ce que nous allons découvrir dans la première partie du chapitre suivant.

Références du chapitre 1

- AGRAWAL, G. P. 1989 *Nonlinear Fiber Optics*, (Academic Press, Elsevier).
- ASHCROFT, N. and MERMIN, N. 1976 *Solid State Physics*.
- BILLAUD, P. 2006 In *Physique*, Vol. Diplôme de doctorat Université Lyon 1, Lyon, pp. 242.
- BOHREN, C. F. and HUFFMAN, D. R. 1983 *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, (Wiley, New York).
- BOLING, N. L., GLASS, A. J. and OWYOUNG, A. 1978 *IEEE Journal Of Quantum Electronics* QE-14, 601-608.
- BOULON, G. 1968 In *Physique*, Vol. Diplôme de Docteur de spécialité en physique Faculté des sciences de l'université de Lyon, Lyon.
- BOYD, R. W. 2003 *Nonlinear Optics*, (Academic Press, Inc).
- BREDOL, M., LEERS, D., BOSSELAAR, L. and HUTJENS, M. 1990 *Lightwave Technology, Journal of* 8, 1536-1540.
- BUSCARINO, G., AGNELLO, S. and GELARDI, F. M. 2006 *Physical Review Letters* 97, 135502.
- CAGNAC, B. and PEBAY-PEYROULA, J. C. 1971 *Physique atomique - maîtrise de physique - C3*.
- DANGOISSE, D., HENNEQUIN, D. and ZEHNLE, V. 1998 *Les lasers*.
- DUDLEY, J. M., GENTY, G. R. and COEN, S. P. 2006 *Reviews of Modern Physics* 78, 1135-1184.
- EKVALL, K., LUNDEVALL, C. and VAN DER MEULEN, P. 2001 *Optics Letters* 26, 896 - 898.
- FEDUS, K., BOUDEBS, G., COULOMBIER, Q., TROLES, J. and ZHANG, X. 2010 *Journal of Applied Physics* 107, 1-5.
- GDR OR-NANO, G. D. R. In http://www.insp.upmc.fr/webornano/gdr-nanoparticules-or/bque-images_gdr.html.
- GHASTEEN, T. G. Huntsville, Texas.
- HERCHER, M. 1967 *Applied Optics* 6, 947-947.
- IPPEN, E. P. 1975 *Laser Applications to Optics and Spectroscopy*, (Addison-Wesley, Reading, MA).
- JOFFRE, M. 2012 *Master Physique et Applications - Concepts fondamentaux de la Physique-Ecole Polytechnique, CNRS, INSERM*, 241.
- KAISER, P., TYNES, A. R., ASTLE, H. W., PEARSON, A. D., FRENCH, W. G., JAEGER, R. E. and CHERIN, A. H. 1973 *J. Opt. Soc. Am.* 63, 1141-1148.
- KELLY, K. L., CORONADO, E., ZHAO, L. L. and SCHATZ, G. C. 2003 *J. Phys. Chem. B* 107, 668 - 677.
- KLICK, C. C. and SCHULMAN, J. H. 1952 *Journal of the Optical Society of America* 42, 910-916.
- KREIBIG, U. and VOLLMER, M. 1995 *Optical Properties of Metal Clusters*.
- LAMARRE, J. M. 2008 In *Département de Génie Physique, Ecole Polytechnique de Montréal*
Institut Fresnel, CNRS UMR 6133, Vol. Docteur en sciences Université de Montréal
Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, pp. 280.
- LINDHARD, J. and WINTHER, A. 1964 *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, 34.

- LINK, S. and EL-SAYED, M. A. 1999 *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 4212-4217.
- LIVAGE, J. 2004 *cours et séminaires du collège de France*.
- MALITSON, I. 1965 *Journal of the optical Society of America* 55, 1205-1209.
- MARKHAM, J. J. 1959 *Review of Modern Physics* 31, 956-989.
- MILAM, D. and WEBER, M. J. 1976a *Journal of Applied Physics* 47, 2497.
- MILAM, D. and WEBER, M. J. 1976b *Quantum Electronics, IEEE* 12, 512 - 513.
- PALIK, E. D. 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Academic Press, Boston).
- PURWINS, H. G. and LESON, A. 1990 *Advances in Physics* 39, 309.
- ROSEI, R. and LYNCH, D. W. 1972 *Physical Review B* 5, 3883-3894.
- SCAFFARDI, L., PELLEGRINI, N., DE SANCTIS, O. and TOCHO, J. O. 2005 *Nanotechnology* 16, 158-163.
- SHIBATA, N., KAWACHI, M. and EDAHIRO 1980 *The transactions IEE of Japan* E63, 837 - 841.
- SKUJA, L. 1998 *Journal of Non-Crystalline Solids* 239, 16 - 48.
- STONE, J. and WALRAFEN, G. E. 1982 *The Journal of Chemical Physics* 76, 1712-1722.
- STUDIOBACCARAT 2013 Savinal et Rozé.
- VALEUR, B. 2004 *Invitation à la fluorescence moléculaire*, (De Boeck et Larcier, Bruxelles).
- VANVINCQ, O. 2011 In *Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement* Université de Lille 1 - Sciences et Technologie, Lille, pp. 211.
- VOISIN, C. 2001 In *Laser et matière* Université Paris-Sud XI orsay, Paris.
- WEBER, M. J., MILAM, D. and SMITH, W. L. 1978 *Optical engineering* 17, 463 - 469.
- ZACHARIASEN, W. H. 1932 *Journal of the American Chemical Society* 54, 3841-3851.

Chapitre 2.

Le verre comme milieu actif : Etat de l'art

Ce chapitre comporte deux volets. Nous présenterons, dans un premier temps, le dopage de la silice avec un ion métallique appliqué au cas de l'élément bismuth. Les niveaux d'énergie de l'ion bismuth ainsi que ses propriétés d'absorption et de photoluminescence seront ensuite présentés. Pour conclure ce premier volet, un état de l'art sur les composants optiques déjà réalisés avec des fibres optiques à cœur de silice dopée par cet élément est proposé. Le travail, fondamental et expérimental, mené afin d'aboutir à une meilleure compréhension du trinôme matrice/dopant/propriétés optiques sera, pour sa part, présenté dans le chapitre 3.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux nanoparticules de métaux nobles qui sont surtout convoitées pour leurs propriétés non-linéaires. Nous avons vu, dans le chapitre 1, l'intérêt de disposer d'un verre sous forme de fibre optique afin d'exacerber la non-linéarité d'ordre 3. Cependant, peu de publications font état du dopage de fibres optiques par des nanoparticules d'or. Ceci est en partie dû à l'incompatibilité entre les températures mises en œuvre dans la plupart des procédés de fabrication de fibres optiques et les températures de fusion des nanoparticules d'or.

1. Dopage par une espèce métallique : le bismuth

L'engouement pour la recherche sur le dopage de matrices de silice par des ions métalliques en vue de leur utilisation pour la réalisation de composants fibrés est, en partie, lié aux résultats des études spectroscopiques menées sur ces éléments. Les nombreuses et larges bandes d'absorption, illustrées par la Figure 2 de l'introduction générale, et d'émission de ces espèces, laissent en effet penser que ces dopages pourraient répondre à une problématique posée par les sources optiques actuelles qui reposent sur les ions de terres rares. Ainsi, comme le représente le diagramme de la Figure 29, ces espèces sont susceptibles de combler les plages de longueurs d'onde non couvertes dans les systèmes à base de fibres de silice dopée par l'ytterbium, le néodyme et l'erbium, ou encore, le thulium.

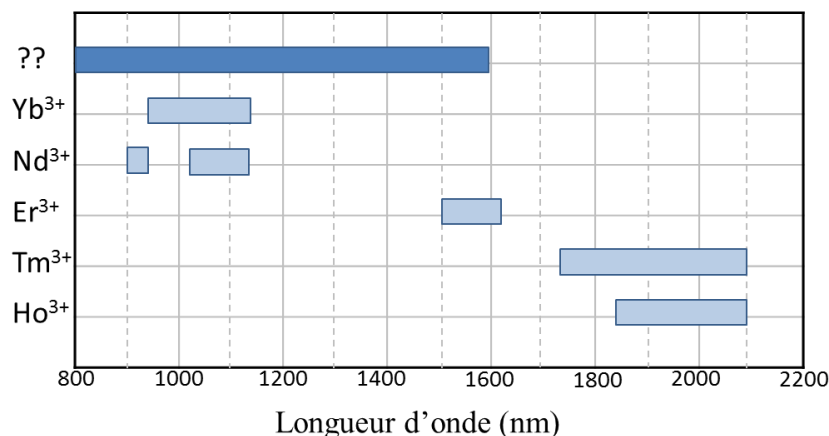


Figure 29 – Gamme spectrale couverte par la luminescence de différents ions de terres rares utilisés lors de la confection de sources optiques. En bleu foncé la gamme spectrale susceptible d'être couverte par les verres de silice dopée par une espèce métallique.

Pour preuve que les espèces métalliques peuvent répondre à cette demande en nouvelles sources fibrées, la Figure 30 présente les bandes de luminescence d'échantillons de verres massifs de type aluminosilicate et germano-aluminosilicate dopés par l'élément chrome. La réponse de ces échantillons à une excitation de longueur d'onde 600 nm est une large bande de luminescence située entre 950 nm et 1600 nm.

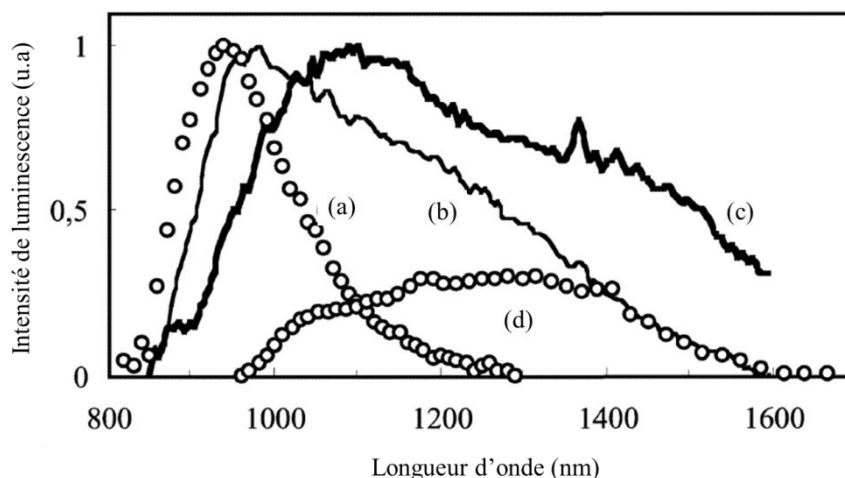


Figure 30 – Spectres d'émission, sous excitation à 673 nm, d'échantillons de verres massifs, aluminosilicates contenant (a) 40 ppm, (b) 4000 ppm de chrome, (c) aluminogermanosilicate contenant 300 ppm de chrome. (d) Spectre de luminescence d'une fibre optique conventionnelle issue de (a) sous excitation à 900 nm. T=12 K [Dussardier, 2002].

Avec une largeur à mi-hauteur de près de 550 nm, et au vue de la composition du verre destiné à être étiré en fibre optique, cette luminescence, attribuée à l'espèce Cr^{4+} , permet d'envisager la réalisation de composants fibrés actifs sur une large plage spectrale. Dans le cas présent, après étirage en fibre optique, la forme de la bande d'émission se trouve modifiée (Figure 30 (d)). Ce résultat nous indique la présence d'un centre émetteur fortement dépendant de la composition mais

aussi de la structure du verre, susceptible d'être modifiée par les traitements à de hautes températures et le changement de géométrie provoqués par un procédé d'étirage. Dans le même esprit, une autre espèce métallique qui laisse entrevoir des résultats prometteurs est le plomb. En 2003, Erfut compare une bande de luminescence présente dans un minéral silicaté à celle émanant d'un échantillon de type KCl, contenant 30 ppm de Plomb, et présentée sur la Figure 31 [Erfut, 2003]. Cette bande d'émission, centrée à 950 nm sous excitation à 300 nm, est attribuée à l'espèce Pb^{+} qui se substitue aisément dans cette matrice à l'ion K^{+} .

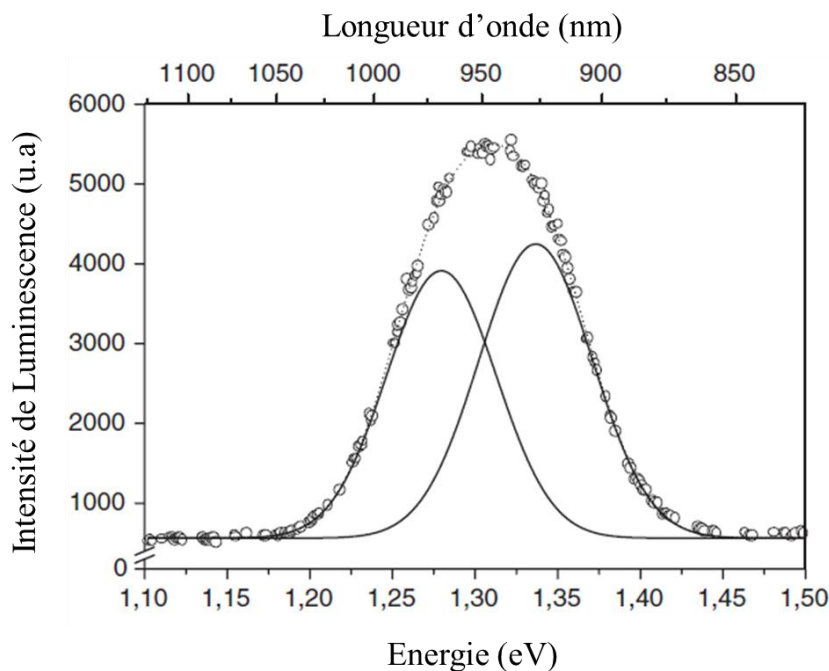


Figure 31 – Bande de luminescence déconvoluée d'un échantillon de KCl :Pb (30 ppm de plomb) dans le proche infrarouge.

Ce n'est qu'en 2009 qu'I.A. Bufetov, interpellé par les résultats précédents, insère cette espèce métallique dans une fibre optique de type germanosilicate. Il mesure alors une bande de luminescence dont la position du maximum et la largeur à mi-hauteur sont fortement dépendantes de la longueur d'onde d'excitation.

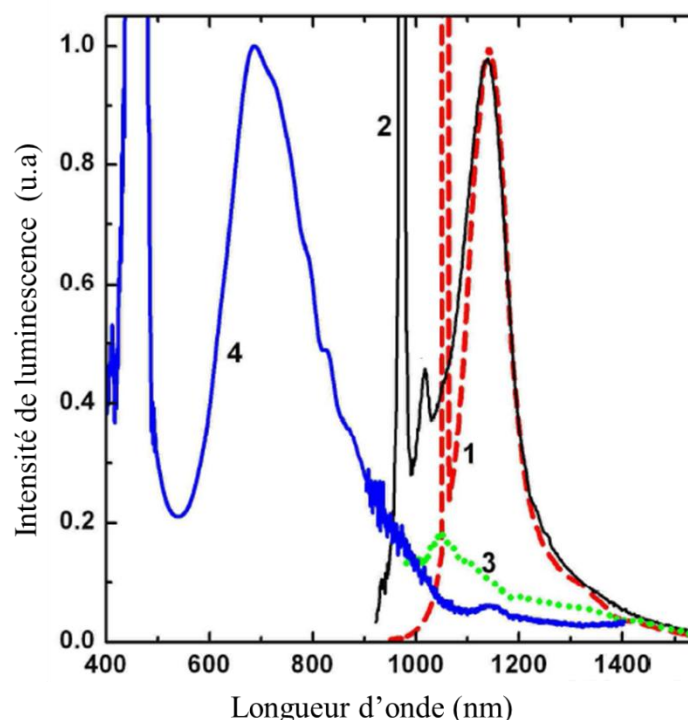


Figure 32 – Spectres d'émission mesurés dans une fibre optique de type germanosilicate dopée par l'élément Pb sous excitation à (1) 1058 nm, (2) 975 nm, (3) 800 nm (4) 457 nm [Bufetov, 2009a].

En 2012, son collègue Zlenko publie une étude plus complète sur les propriétés optiques infrarouges d'une fibre optique de silice pure, dopée par l'élément plomb [Zlenko, 2012]. Une bande d'émission dans l'infrarouge est également constatée mais aucune interprétation n'est fournie dans ces deux publications quant à l'origine du centre émetteur.

Cependant, que ce soit pour le chrome ou pour le plomb, la luminescence infrarouge semble difficilement exploitable si l'on s'en réfère au faible nombre de publications traitant d'une application en termes de composants fibrés. A l'inverse, en la matière, une autre espèce métallique s'est récemment distinguée : le bismuth. Si l'on en juge par les valeurs des sections efficaces d'absorption et d'émission rapportées (intensité, position) pour cette espèce dans l'infrarouge, un tel centre luminescent semble également susceptible de répondre à la problématique exposée précédemment. Le Tableau 7, ci-après, reprend les valeurs de sections efficaces d'absorption et d'émission pour des fibres optiques dopées par le bismuth et des fibres optiques dopées par l'erbium, principal ion de terre rare utilisé pour la réalisation de composants fibrés autour de 1,55 μm .

Composition fibre optique	Mécanisme	Longueur d'onde	Section efficace	Référence
		nm	cm ²	
Si Al : Bi	Absorption	1000	$4,2 \cdot 10^{-21}$	[Dianov, 2005]
	Emission	1140	$6 \cdot 10^{-21}$	
Si Al Ge P : Bi	Emission	1100	$6 \cdot 10^{-21}$	[Razdobreev, 2007]
Si Al : Er	Emission	1535	$11 \cdot 10^{-21}$	[Jarabo, 1998]
Si Ge : Er	Emission	1535	$22 \cdot 10^{-21}$	[Jarabo, 1998]
Si Al Ge P : Er	Emission	1535	$10 \cdot 10^{-21}$	[Jarabo, 1998]
Si Al Ge : Er	Absorption	980	$2,7 \cdot 10^{-21}$	[Becker, 1999]
	Emission	1535	$4 \cdot 10^{-21}$	

Tableau 7 – Comparatif de sections efficaces d'absorption et d'émission de fibres optiques de type silicate, dopées bismuth ou erbium. Valeurs tirées de la littérature.

Comme nous le présente le tableau précédant, les sections efficaces d'absorption et d'émission de matrices vitreuses dopées par l'élément bismuth sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans des matrices similaires dopées par l'erbium ayant permis la réalisation d'amplificateur à fibres optiques connus sous le nom d'EDFA. Cette première constatation permet donc d'envisager la réalisation de composants fibrés tels que des amplificateurs ou des lasers à partir de fibres optiques dopées par le bismuth.

Une recherche bibliographique avancée sur cette espèce métallique insérée dans une matrice vitreuse permet de remonter à plus d'une trentaine d'articles présentant des applications de composants fibrés dans l'infrarouge réalisés à partir de fibres optiques de compositions diverses dopées par le bismuth. A cela s'ajoute une cinquantaine de publications traitant de l'origine du centre émetteur dans l'infrarouge ainsi qu'une vingtaine d'autres se contentant d'exposer des propriétés de luminescence. Ces deux dernières années, 11 articles passant en revue l'ensemble de la recherche sur le domaine sont également disponibles dans des journaux à fort facteur d'impact. Avant de détailler plus avant les principales observations spectroscopiques résultant de ces publications, analysons les propriétés électroniques de l'élément que nous allons étudier.

1.1. Propriétés électroniques et niveaux d'énergie

Le bismuth est un élément du bloc p du tableau périodique, présenté sur la Figure 33. Cette appartenance aux métaux pauvres le différencie des autres métaux, dits de transitions, par une électronégativité plus marquée et une température de fusion légèrement inférieure⁷. Pour ces éléments, l'orbitale occupée de plus haute énergie est de type *p*.

13 Al Aluminium			
31 Ga Gallium	32 Ge Germanium		
49 In Indium	50 Sn Etain	51 Sb Antimoine	
81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium

Figure 33 – Groupe des métaux pauvres du tableau périodique des éléments.

Dans le cas du bismuth, et compte tenu des considérations exposées dans le chapitre 1, nous connaissons maintenant les différentes configurations électroniques possibles, fonction du degré de valence :

Bi Z=83	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Bi ⁺ Z=82	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Bi ²⁺ Z=81	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p$
Bi ³⁺ Z=80	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$
Bi ⁵⁺ Z=78	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10}$

Ne sont présentés ici que les degrés de valence de l'élément bismuth observés expérimentalement, d'où l'absence dans cette liste de l'ion Bi⁴⁺. Pour ces ions métalliques, la couche externe, remplie ou semi-remplie, est en contact direct avec la matrice hôte. L'influence du champ cristallin n'est plus négligeable et devient même primordiale. L'objet de cette thèse étant l'étude de l'ion bismuth, dont la forme ionique la plus stable connue est Bi³⁺ (6s²), nous nous intéressons dans un premier temps à la spectroscopie des ions en configuration s².

Les niveaux d'énergie d'un ion dans cette configuration électronique sont relativement simples à déterminer⁸. Son niveau fondamental, s², est un singulet ¹S₀ tandis que le premier niveau excité 6s6p donne lieu à une succession de niveaux d'énergie croissante ³P₀, ³P₁, ³P₂ et ¹P₁. Les niveaux d'énergie de l'ion libre Bi³⁺ sont représentés sur le diagramme de la Figure 34 (a).

⁷ Electronégativité de l'élément bismuth : 2,02 (Pauling) et point de fusion: 271,3 °C

Electronégativité de l'élément fer : 1,83 (Pauling) et point de fusion: 1538 °C

Electronégativité de l'élément cuivre : 1,9 (Pauling) et point de fusion: 1084 °C

⁸ L'ensemble de la bibliographie sur le bismuth fait référence à la notation (*L,S*). Nous nous focalisons donc sur ce couplage même si celui-ci ne s'applique pas parfaitement. En effet, les états d'énergie du bismuth ne peuvent être rigoureusement décrits par aucun des deux couplages, (*L,S*) et (*jj*), présentés dans le chapitre 1.

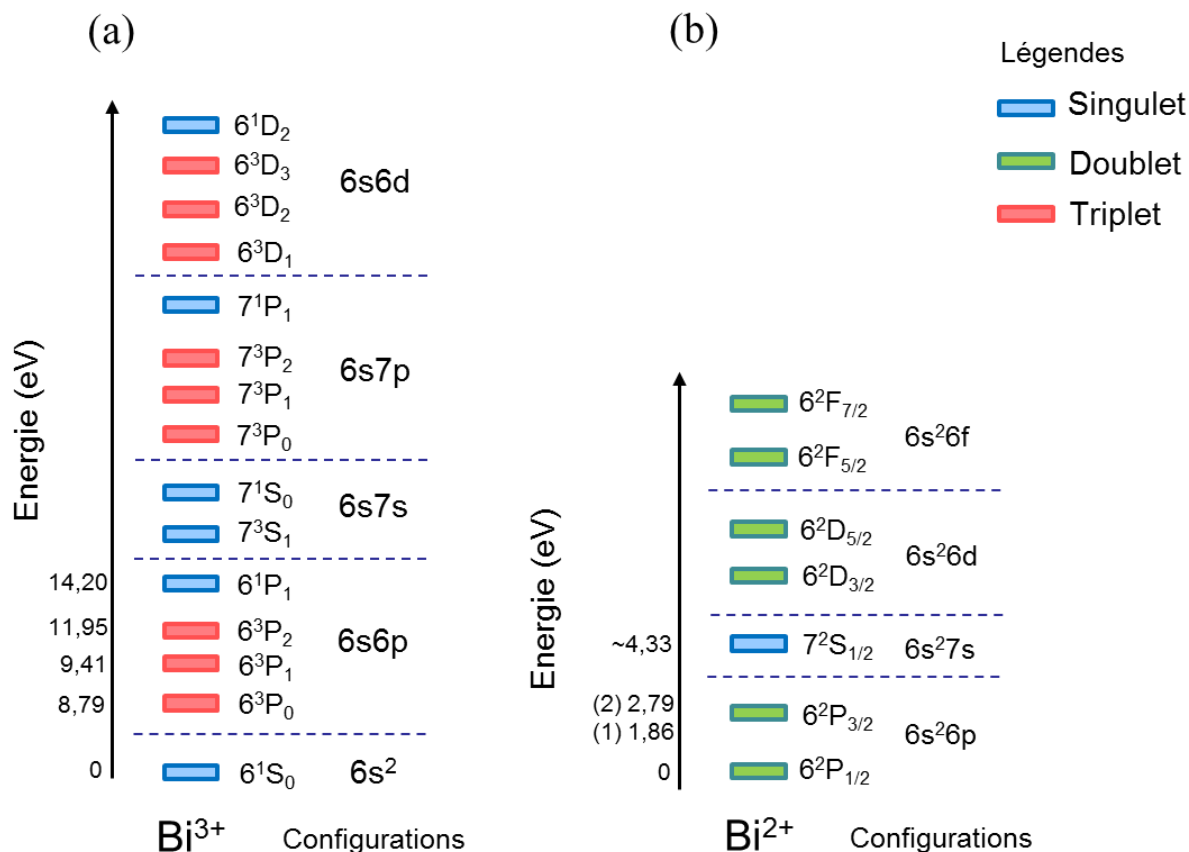


Figure 34 – Niveaux d'énergie (a) de l'ion libre Bi^{3+} de configuration électronique fondamentale $6s^2$ et (b) de l'ion libre Bi^{2+} de configuration électronique fondamentale $6s^26p^1$.

Les transitions optiques entre les deux configurations excitées ($6s6p - 6s7s$) de l'ion Bi^{3+} , de parité différentes, sont permises si l'on se réfère aux règles des transitions dipolaires électriques du Tableau 2 (paragraphe 2.4.1 – chapitre 1). La transition entre le niveau fondamental 1S_0 et le niveau excité 3P_1 , exclue au titre de la règle de sélection de spin, devient quant à elle autorisée grâce au couplage spin-orbite provoqué par l'insertion dans la matrice vitreuse qui mélange les niveaux 1P_1 et 3P_1 . L'émission se produit donc aux travers de l'une des transitions $^3P_{0,1} \rightarrow ^1S_0$.

La configuration électronique de l'ion libre Bi^{2+} est $6s^26p^1$. Comme représenté sur la Figure 34 (b), le niveau fondamental est défini par le terme $^2P_{1/2}$ alors que le premier niveau excité est un niveau $^2P_{3/2}$. Cette transition intra-configurationnelle $6p$ est, à priori, interdite au titre du respect de la règle sur la parité. La transition du niveau $^2P_{1/2}$ vers le niveau $^2S_{1/2}$ est, quant à elle, une transition dipolaire électrique permise. Cependant, elle demande une énergie d'excitation relativement importante, répertoriée dans la bibliographie par G. Blasse à 3,97 eV dans un cristal SrB_4O_7 puis par M. Peng entre 4,77 eV et 4,96 eV pour l'ion Bi^{2+} respectivement inséré dans des cristaux de Ba- et Ca-BPO₅ [Blasse, 1994; Peng, 2010a]. Cette fois encore, le mélange des fonctions d'onde des configurations $6s^27s$ et $6s^26p^1$, grâce au champ cristallin, permet, à l'ordre dipolaire électrique, les transitions entre les deux états de la configuration $6s^26p^1$: on parlera alors de transitions dipolaires électriques forcées.

D'autres états possibles du bismuth sont le degré de valence Bi^+ ainsi que le bismuth à l'état atomique dont les niveaux d'énergie sont schématisés sur la Figure 35.

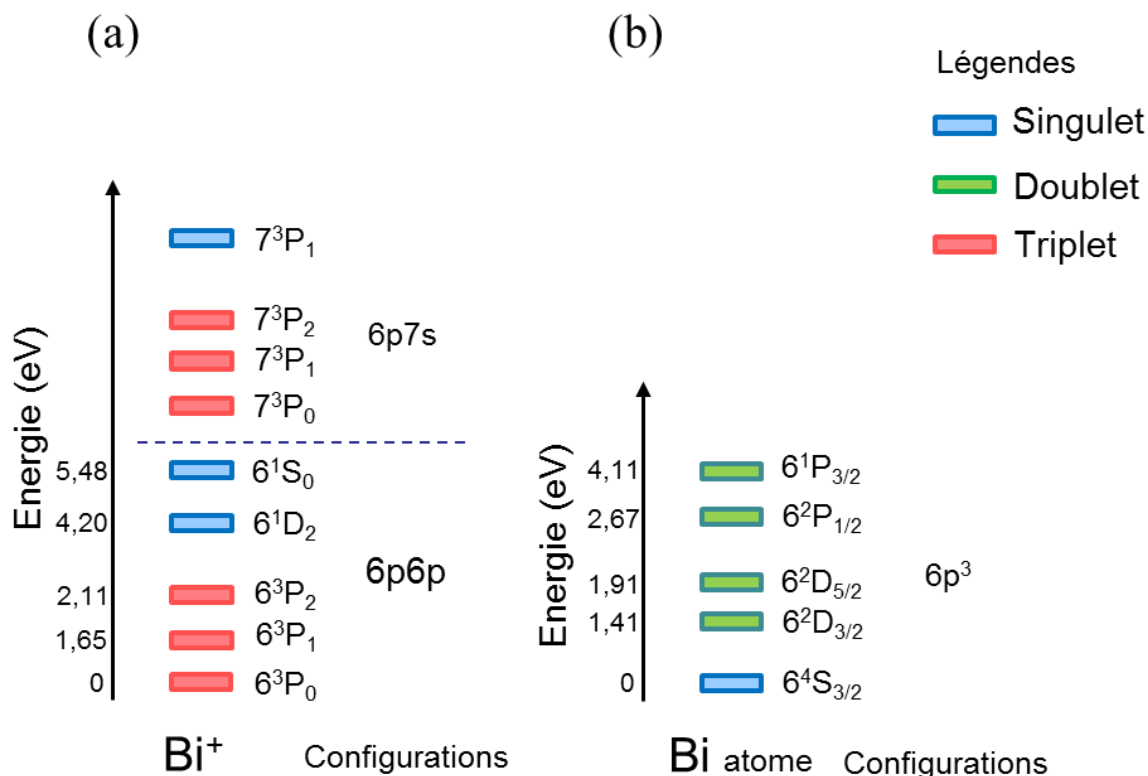


Figure 35 – Niveaux d'énergie (a) de l'ion libre Bi^+ de configuration électronique fondamentale $6p6p$ et (b) du bismuth à l'état métallique de configuration électronique fondamentale $6p^3$.

Les différentiels d'énergie entre niveaux de l'ion libre Bi^+ ont été reportés dans la littérature par C. Moore en 1971 mais aucune étude ne répertorie ces transitions dans un cristal ou une matrice vitreuse, principalement à cause de la difficulté à conserver ce degré de valence a priori instable dans le réseau. Il en est de même pour le bismuth à l'état métallique dont l'ensemble des niveaux a été défini par S. Georges en 1985. L'autre état possible est le degré de valence supérieur Bi^{5+} de configuration fondamentale $5d^{10}$. Ce degré de valence est peu étudié tant l'énergie excitatrice incidente nécessaire à la transition vers le premier niveau excité $5d^9 6s^1$ est importante (18,5 eV).

1.2. La luminescence du bismuth dans le visible : propriétés et origines

Les premières études faisant état d'absorption et de luminescence de l'élément bismuth dans une matrice cristalline remontent aux années 1970, lorsque les laboratoires Philips ont entrepris des études sur les ions phosphorescents.

Cette luminescence du bismuth dans le proche ultraviolet et le visible est alors associée à deux états de valence : Bi^{3+} ou Bi^{2+} . Pour être certain d'étudier un état de valence, les premières études se sont portées sur des oxydes à structure cristalline cubique dont les symétries sont bien définies. Ainsi, dès 1970, des matrices du type $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ ou $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ sont synthétisées pour analyser les propriétés

spectroscopiques de l'ion Bi^{3+} . Ces réseaux cristallins ont l'avantage de ne pas être photoconducteurs, les propriétés de luminescence de ces matrices sont donc obligatoirement celles de l'ion activateur incorporé. Cette caractéristique n'empêche pas l'ion de subir une forte action du champ cristallin, ce qui conduit l'ion bismuth (ici sous sa forme Bi^{3+}) à présenter des longueurs d'onde de luminescence fortement dépendantes de son environnement et de la longueur d'onde d'excitation, comme en attestent les valeurs reportées dans le Tableau 8.

Matrice	Longueur d'onde	Luminescence	Durée de vie	Réf.
	d'excitation			
	(nm)	(nm)	(μs)	
	$^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ ou $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$	$^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$		
$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Bi}$	253,7	460		[Boulon, 1971]
$\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Bi}$	340	407		[Boulon, 1971]
$\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Bi}$	332	410		[Blasse, 1968]
$\text{YVO}_4 - \text{Bi}$	253,7	568		[Boulon, 1971]
$\text{YVO}_4 - \text{Bi}$	340	558	4,5	[Blasse, 1968]
$\text{Y}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}$	254	465 - 500	1,6	[Blasse, 1968]
$\text{YPO}_4 - \text{Bi}$	233	342	0,7	[Blasse, 1968]
$\text{YOCl} - \text{Bi}$	254	400	1,4	[Blasse, 1968]
$\text{YOF} - \text{Bi}$	264	330		[Blasse, 1968]
$\text{YBO}_3 - \text{Bi}$	260	328	1,2	[Blasse, 1968]
$\text{YnbO}_4 - \text{Bi}$	309	465		[Blasse, 1968]
$\text{LaOCl} - \text{Bi}$	271	345	1,6	[Blasse, 1968]
$\text{LaBO}_3 - \text{Bi}$	248	365	0,8	[Blasse, 1968]
$\text{ScBO}_3 - \text{Bi}$	285	303		[Blasse, 1968]
$\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12} - \text{Bi}$	272	291		[Blasse, 1968]
$\text{LiYSiO}_4 - \text{Bi}$	280	350		[Blasse, 1968]
$\text{SrB}_4\text{O}_7 - \text{Bi}$	250	395		[Blasse, 1994]

Tableau 8 – Propriétés spectroscopiques, relevées dans la littérature, de verres et cristaux dopés par l'élément bismuth présent dans la matrice dans un degré de valence +3.

Ce tableau n'est pas une liste exhaustive des bandes d'émission rapportées pour l'ion Bi^{3+} mais elle demeure représentative des matrices hôtes caractérisées. L'action du champ cristallin ou de la longueur d'onde d'excitation sur la luminescence de l'ion activateur est, en outre, clairement démontrée dans ce Tableau 8. Cependant, il est tout de même possible de conclure que la longueur d'onde d'émission caractéristique de l'ion Bi^{3+} est une émission située dans le bleu autour de 400 nm avec une durée de vie de quelques microsecondes.

Les propriétés spectroscopiques de l'ion Bi^{2+} sont moins documentées. Ceci est en partie dû à la difficulté de stabiliser ce degré de valence dans une matrice vitreuse. Les matrices adéquates pour son incorporation sont essentiellement composées d'un élément de la seconde colonne du tableau périodique, comme le strontium ou la barium, que le bismuth vient partiellement remplacer sous une forme divalente. Comme le présente le Tableau 9 ci-après, l'absorption de sulfates ou borates dans

l'ultraviolet et le visible génère une émission dans la gamme spectrale rouge/orangée d'une durée de vie d'une dizaine de microsecondes.

Matrice	Absorption (nm)		Luminescence (nm)		Durée de vie (μ s)	Réf.
	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ (1)	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ (2)	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$	$^2P_{3/2} (1) \rightarrow ^2P_{1/2}$		
SrB ₄ O ₇ - Bi	575	471		585		[Hamstra, 1994]
SrSO ₄ - Bi	575	460		609		[Hamstra, 1994]
BaSO ₄ - Bi	588	454		625	4	[Hamstra, 1994]
CaSO ₄ - Bi	500	424		617		[Hamstra, 1994]
SrBPO ₅ - Bi	622	413	<250	640		[Srivastava, 1998]
BaBPO ₅ - Bi	622	432	260	640		[Srivastava, 1998]
CaBPO ₅ - Bi	584	420	<250	628		[Srivastava, 1998]
SrB ₆ O ₁₀ - Bi	560	380	286	690	11,3	[Peng, 2009]
SrB ₄ O ₇ - Bi	580	478	245	630	13	[Peng, 2009]
Sr ₂ P ₂ O ₇ - Bi	628	428	261	667	10	[Peng, 2010b]
Sr ₂ P ₂ O ₇ - Bi	648	446	265	695	8,5	[Peng, 2010b]

Tableau 9 – Propriétés spectroscopiques relevées dans la littérature de verres et cristaux dopés à l'élément bismuth présent dans la matrice dans un degré de valence +2.

Cette fois encore, la luminescence visible de l'ion bismuth Bi²⁺ varie sensiblement en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la matrice hôte.

Cette partie nous aura donc permis de nous familiariser avec les deux degrés de valence du bismuth à l'origine d'une luminescence dans le visible dans le cas d'une matrice cristalline dopée par cet élément. Il convient de noter qu'aucune de ces deux espèces ne présente de transition dans le proche infrarouge.

Points-clés

- La luminescence associée à la présence de l'espèce Bi³⁺ dans une matrice cristalline est une émission autour de 400 nm dont la durée de vie ne dépasse pas quelques microsecondes.
- Bien que fortement dépendante de la composition de la matrice hôte, la signature de Bi²⁺ est généralement une luminescence rouge/orangée dont la durée de vie atteint la dizaine de microsecondes.

La suite de ce chapitre traite des propriétés d'absorption ainsi que des bandes d'émission dans l'infrarouge de différentes compositions de verres dopés par le bismuth. A ce jour, l'origine de cette luminescence fait encore débat au sein de la communauté. Pour tenter de clarifier la situation, les hypothèses émises concernant l'origine de cette photoluminescence seront discutées en préambule du chapitre 3 et nous ne présenterons ici que les propriétés optiques (gamme spectrale, durée de vie...) en fonction des compositions des cœurs de fibres optiques.

1.3. Caractéristiques spectroscopiques de l'émission infrarouge du bismuth

Il faut attendre les années 2000 et les publications de Murata et Fujimoto avant que l'élément bismuth puisse être considéré comme un centre émetteur possible dans le proche infrarouge (1100 nm – 1500 nm) sous excitation visible [Murata, 1999; Fujimoto, 2001]. Fujimoto étudie un verre de type alumino-silicate dopé bismuth (ASB) obtenu par fusion. Ce verre présente un front d'absorption à 300 nm présenté comme le front d'absorption propre au bismuth trivalent ainsi que des bandes d'absorption centrées à 500 nm, 700 nm, 800 nm et 1000 nm qui, une fois excitées, provoquent respectivement des bandes d'émission larges centrées à 1140 nm, 1122 nm ou 1250 nm, et représentées sur la Figure 36.

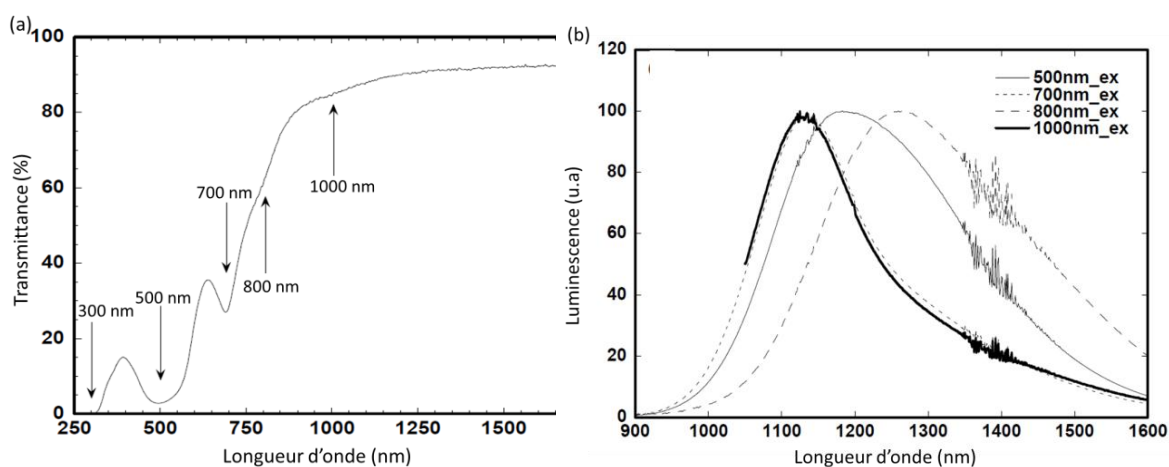


Figure 36 – Propriétés spectroscopiques d'un échantillon massif de type ASB. (a) Bandes d'absorption de l'échantillon ; (b) Spectres d'émission infrarouge de l'échantillon excité aux longueurs d'onde d'absorption [Fujimoto, 2010].

La découverte de cette bande d'émission centrée autour de 1200 nm avec une largeur spectrale de 250 nm a très vite suscité un fort intérêt pour la réalisation de lasers et d'amplificateurs dans le proche infra-rouge. Cette publication va marquer le début d'une recherche active, menée par de nombreux laboratoires comme le centre de recherche sur les fibres optiques (FORC) de Moscou, le centre de recherche en optoélectronique (ORC) de Southampton, le département des sciences des matériaux de l'université d'Erlangen, l'institut d'optique et de mécanique de Shanghai ou l'équipe photonique du laboratoire PhLAM.

En effet, à la suite de cette observation, de nombreuses compositions vitreuses ont été fabriquées dans le but d'exacerber cette luminescence. Dans un premier temps, l'apport de l'aluminium semblant une condition *sine qua non* à l'observation de cette luminescence, l'équipe de M. Peng s'est focalisée sur un verre de composition proche : un oxyde de germanium co-dopé aluminium – bismuth [Peng, 2004]. Ce verre présente l'avantage d'avoir des analogies structurales avec un verre à base d'oxyde de silice tout en possédant une température de fusion plus basse. Cette composition donnant des résultats satisfaisants, la base d'oxyde de germanium a été conservée tout en remplaçant l'aluminium par ses

voisins de la classification périodique, en l'occurrence le gallium et le bore [Peng, 2005a]. Dans le même temps, en supposant que le bore sous sa forme B^{3+} tient le rôle de l'aluminium Al^{3+} dans le réseau, cette équipe a su développer des verres borosilicates dopés par le bismuth présentant également une luminescence dans le proche infrarouge [Meng, 2004]. D'autres variantes de ces matrices ont été testées avec succès [Meng, 2005a; Meng, 2005b; Peng, 2005b; Peng, 2005c; Razdobreev, 2007].

L'ensemble des échantillons massifs mentionnés précédemment sont fabriqués par fusion. Or, pour exploiter les propriétés optiques de luminescence sous forme de fibres optiques, il est nécessaire d'accorder de l'importance à la mise en forme de l'échantillon lors du procédé de fabrication, en vue de son étirage final. Comme mentionné dans l'introduction générale, les propriétés de guidage dans le cœur de la fibre sont obtenues par insertion de dopants tels que le germanium, le phosphore et/ou l'aluminium dans une matrice de silice. Ces procédés de fabrications seront par ailleurs détaillés dans la section "Fabrication" du chapitre 3. C'est dans cet esprit que des fibres optiques de compositions alumino-silicates (ASB), germano-alumino-silicates (GASB) ou phospho-germano-alumino-silicates (PGASB) dopées bismuth sont alors étudiées en spectroscopie d'absorption et d'émission [Dianov, 2005; Dvoyrin, 2006; Mashinsky, 2006].

Toutes ces matrices ont pour dénominateur commun de contenir un élément de "la famille du bore" : le bore, l'aluminium ou le gallium. Situés dans la treizième colonne du tableau de classification périodique des éléments chimiques, ces éléments ont la particularité d'adopter un comportement similaire lorsqu'ils se retrouvent en présence d'un autre élément⁹. Ce n'est que plus tardivement que la luminescence a été observée dans des verres dépourvus de l'un ou l'autre de ces éléments [Truong, 2008], considérés à tort comme indispensables au bismuth pour le rendre luminescent dans l'infrarouge. Dans le même temps, Neff a présenté une bande de luminescence centrée à 1425 nm dans une fibre optique de silice dont la composition du cœur ne comprend aucun autre élément que le bismuth [Neff 2008]. Ce constat nous montre que si la luminescence peut être due au proche environnement de l'élément, elle n'est en aucun cas due à la présence de co-dopants de quelque nature qu'ils soient. Plus récemment, Razdobreev corrobore ce résultat au travers de l'étude spectroscopique approfondie d'une préforme puis d'une fibre de silice pure dopée bismuth (SB) [Razdobreev, 2010]. Les bandes d'absorption et de luminescence de cette fibre optique seront étudiées en fonction de la température dans le chapitre 3. Les spectres d'absorption de différentes fibres optiques dopées par le bismuth, présentés sur la Figure 37, illustrent clairement l'influence de la composition du cœur sur les propriétés d'absorption.

⁹ Les propriétés chimiques de ces éléments sont semblables à cause de la similitude de leurs rayons et de leurs propriétés acido-basiques.

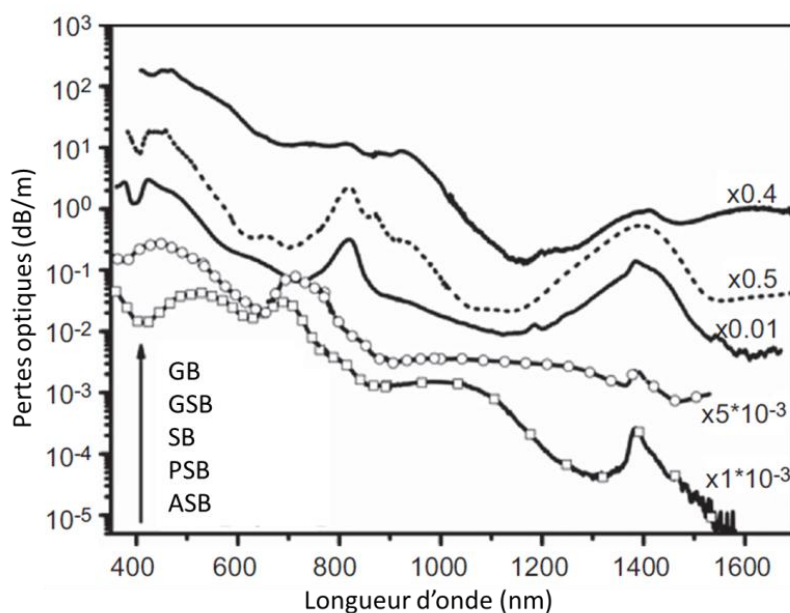


Figure 37 – Spectres de transmission de fibres optiques de compositions diverses [Dianov, 2012]. ASB: alumino-silicate bismuth. PSB: phospho-silicate bismuth. SB: silicate bismuth. GSB: germano-silicate bismuth. GB: germanate-bismuth.

L'ensemble des fibres optiques de silice dopée par le bismuth contenant de l'aluminium possèdent les quatre mêmes bandes d'absorption que les échantillons massifs étudiés par Fujimoto (500, 700, 800 et 1000 nm). Pour la fibre de compositions GSB, l'intensité des bandes à 500 nm, 700 nm et 1000 nm diminue alors qu'apparaissent des bandes à 450 nm, 950 nm ainsi qu'une bande plus large aux alentours de 1400 nm. La bande à 800 nm est, quant à elle, conservée alors que la bande à 1400 nm n'a été détectée que plus tardivement à cause de son recouvrement spectral avec la bande d'absorption des groupements hydroxyles dans les verres de silice. Il convient de noter que toutes ces bandes d'absorption sont aujourd'hui facilement accessibles par des diodes et lasers de pompe relativement puissants.

Les bandes de luminescence correspondant à ces absorptions peuvent être classées en quatre catégories suivant qu'elles sont excitées par un rayonnement ultra-violet, visible, entre 800 nm et 1000 nm, ou encore dans l'infrarouge.

⇒ Les premières mesures de luminescence sur les verres dopés par le bismuth sont réalisées par excitation des échantillons avec une longueur d'onde située dans l'ultraviolet. Ces verres présentent alors deux bandes de luminescence centrées entre 320 nm et 475 nm suivant la composition du verre (Figure 38).

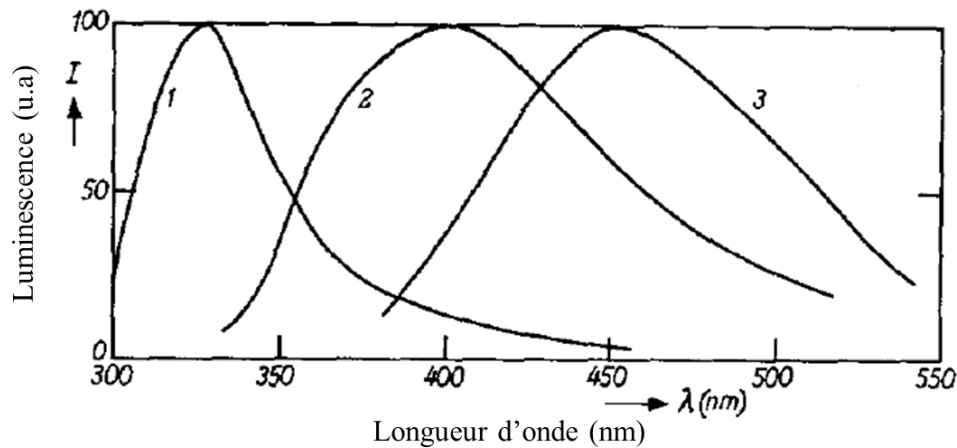


Figure 38 – Spectres d'émission sous excitation à la longueur d'onde 255 nm pour des échantillons de (1) YOF, (2) YOCl et (3) YOCl à 77 K dopés par le bismuth [Blasse, 1968].

Cette bande de luminescence correspond à la transition $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ de l'espèce ionique Bi^{3+} . A cette époque, les émissions à des longueurs d'onde plus élevées ne sont pas détectées dans les échantillons. Cependant, excités dans l'ultraviolet, les verres dopés par le centre infrarouge du bismuth présentent généralement une seconde bande de luminescence centrée autour de 800 nm [Khonthon 2007].

⇒ L'excitation de la bande d'absorption à 500 nm est généralement réalisée à partir de laser argon émettant à 514 nm ou de laser Nd:YAG doublé à 532 nm. Sous cette excitation, les fibres dopées par le bismuth présentent une luminescence entre 600 nm et 800 nm généralement couplée à une émission dans l'infrarouge (Figure 39). La durée de vie de la luminescence visible est comprise entre 3 et 4 μs alors que celle de la luminescence infrarouge est proche de 700 μs .

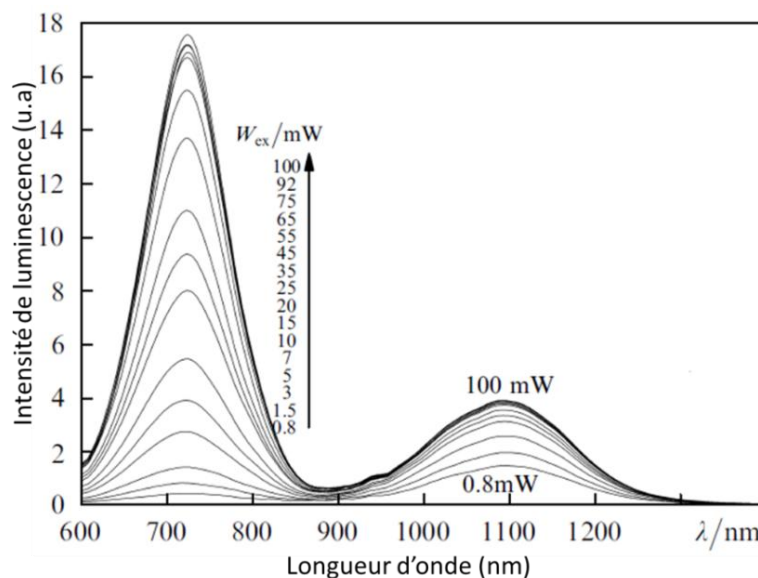


Figure 39 – Spectres d'émission en fonction de la longueur d'onde pour différentes puissances de pompe injectées dans quelques centimètres de fibre optique de type ASB sous excitation 514 nm [Bulatov, 2010].

Toujours pompées dans le visible aux alentours de 700 nm, des fibres optiques à bases de silice mais dont le cœur est "multi-composants" présente également ces deux bandes de luminescence [Dvoyrin, 2006]. Comme illustré sur la Figure 40, la position et la largeur de cette bande d'émission dépendent fortement de la composition du cœur.

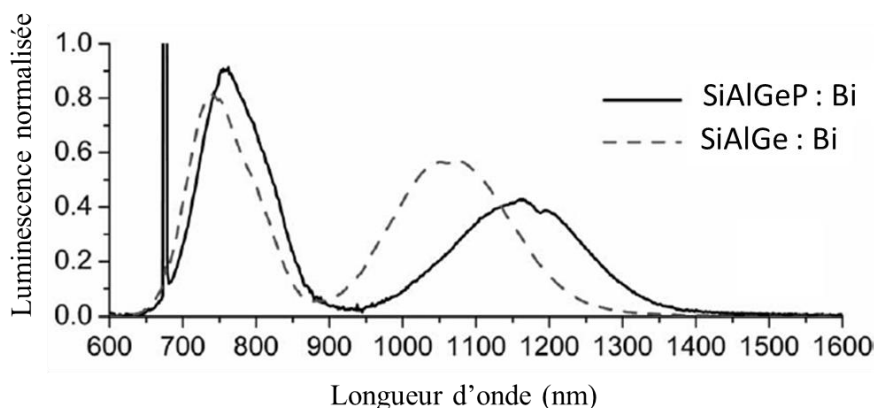


Figure 40 – Spectre d'émission, sous excitation à la longueur d'onde 676 nm, de deux fibres optiques de silice dopée par le bismuth dont les cœurs sont de compositions différentes.

La large bande de luminescence, centrée entre 1050 nm et 1200 nm, est associée à la présence d'aluminium dans le verre de silice dopée par le bismuth. Cette bande d'émission est également très influencée par la longueur d'onde d'excitation.

⇒ De la même manière, une fibre de type ASB présente la réponse variée de la Figure 41 suivant qu'elle est pompée à 808 nm, 975 nm ou 1058 nm. La durée de vie de cette émission est de l'ordre de 300 μ s à 750 μ s.

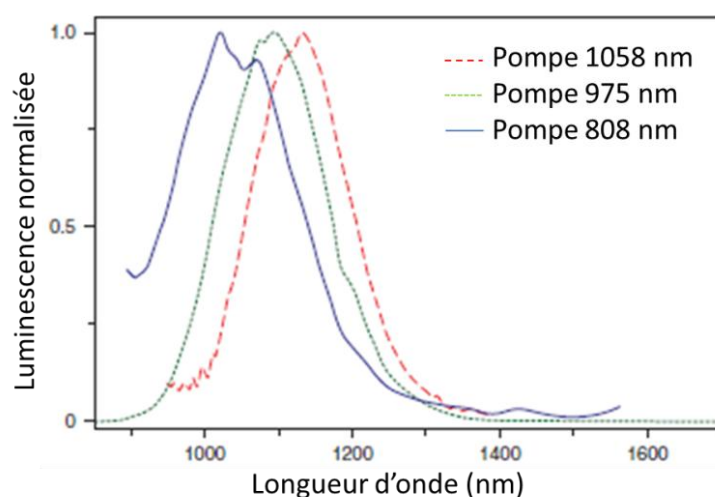


Figure 41 - Spectres d'émission normalisés d'une fibre optique de type ASB pompée à différentes longueurs d'onde [Bufetov, 2009b].

Enfin, pompées aux alentours de la longueur d'onde 800 nm, les fibres optiques dopées par le bismuth présentent une troisième bande de luminescence, représentée sur la Figure 42, et centrée autour de 1400 nm. Cette bande, dont l'intensité dépend de la composition du cœur, est également

observée dans des verres de silice dépourvus de co-dopants. Sa durée de vie est de l'ordre de 600 μ s à 700 μ s.

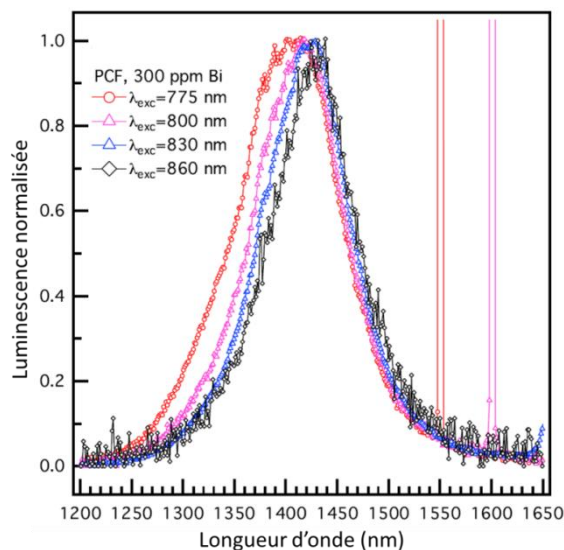


Figure 42 – Spectres d'émission de 2 cm de fibre optique micro-structurée à cœur de silice pure dopée bismuth sous différentes longueurs d'onde d'excitation [Razdobreev, 2010].

⇒ Un pompage optique dans l'infrarouge, entre 1200 nm et 1300 nm, permet également d'observer cette bande de luminescence centrée autour de 1400 nm, à l'inverse d'une excitation à 1064 nm qui ne génère pas une telle émission (Figure 43).

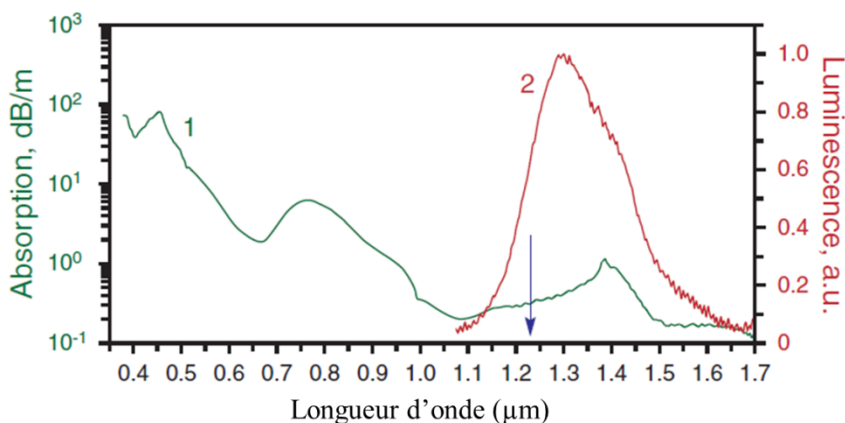


Figure 43 – (1) Spectres d'atténuation et (2) d'émission sous excitation à la longueur d'onde 1230 nm d'une fibre optique de type phospho-alumino-germanosilicate dopée par le bismuth.

L'observation de cette bande de luminescence sous excitation dans l'infrarouge s'explique par la position d'une large bande d'absorption autour de 1400 nm dans certaines fibres optiques dopées par le bismuth.

Il convient de noter que la découverte de cette luminescence du bismuth dans l'infrarouge le rend également attractif pour une autre gamme de verres : les chalcogénures. A base de sélénium ou tellure, leur transparence dans l'infrarouge fait de cette matrice un bon candidat pour accueillir une espèce

luminescente entre 1100 nm et 1500 nm. Ren puis Dong ont montré que la luminescence du bismuth dans l'infrarouge est également détectée dans ces verres [Ren, 2007; Dong, 2008]. Hughes y a par ailleurs consacré un paragraphe de sa thèse réalisée à l'ORC. Ses résultats les plus notables révèlent deux nouvelles bandes de luminescence du bismuth, centrées à 2000 nm et 2600 nm, dans un verre de chalcogénure de type GaLaS :Bi [Hughes, 2009]. Les mesures effectuées autour de 2 μm sur des fibres à dominante silice dopée bismuth ne corroborent pas ces observations.

Points-clés

- Les bandes d'absorption des verres dopés par le bismuth entre 500 nm et 1000 nm se trouvent dans une gamme spectrale où de nombreux lasers et diodes de pompes sont disponibles.
- Les spectres d'émission de ces verres sont fortement dépendants de la longueur d'onde d'excitation et de la composition du verre, en particulier dans le cas d'une excitation autour de 800 nm.
- La largeur de ces bandes de luminescence, de 100 nm à 500 nm, dépend également de la longueur d'onde d'excitation et de la composition du verre.
- La bande centrée entre 1100 nm et 1200 nm se retrouve dans l'ensemble des verres contenant de l'aluminium ou un autre élément de la famille du Bore.
- La bande d'émission centrée autour de 1400 nm est également observée dans des verres de silice dépourvus de co-dopants.
- La durée de vie de l'émission infrarouge est de deux ordres de grandeur plus élevée que la durée de vie dans le visible accordée à Bi^{3+} ou Bi^{2+} .
- Un récapitulatif des longueurs d'onde d'émission en fonction de l'excitation est présenté par Dianov, pour différentes compositions de fibres optiques, sur le schéma de la Figure 44.

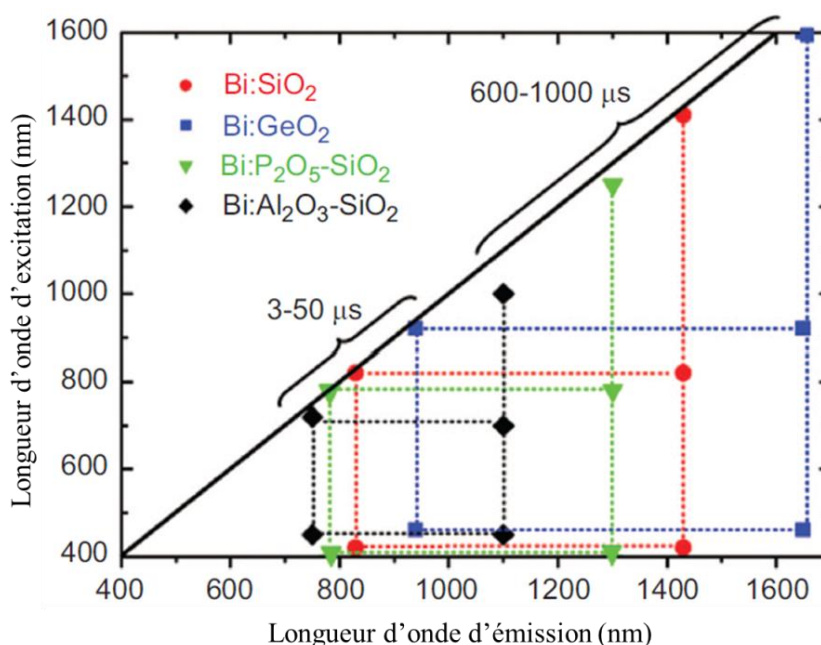


Figure 44 – Schéma représentatif des longueurs d'onde d'émission en fonction de l'excitation pour différentes composition de cœur de fibres optiques [Dianov, 2012].

Les propriétés optiques des verres de silice dopée bismuth sont maintenant bien définies dans le visible et le proche infrarouge. Dans le visible, les études antérieures menées sur les cristaux ont apporté des réponses sur les propriétés d'absorption et de luminescence accordées aux ions métalliques Bi^{2+} et Bi^{3+} . En ce qui concerne la luminescence infrarouge de ces verres, leurs propriétés spectroscopiques ne sont étudiées que depuis les années 2000 et la nature même du centre émetteur fait aujourd'hui encore débat. Cependant, cette incertitude n'a pas empêché l'exploitation de cette luminescence pour la réalisation de composants fibrés, dont nous allons maintenant présenter un état de l'art.

1.4. Exploitation de la luminescence du bismuth pour la réalisation de composants optiques : état de l'art

1.4.1. L'amplificateur fibré dopé par le bismuth

La première mesure de gain optique, datée de 2003, a été effectuée par Fujimoto sous pompage à 800 nm dans un verre de silice dopé bismuth daté de 2003 [Fujimoto, 2003]. Il s'associe alors en 2006 avec Seo pour présenter les premières mesures de gain optique dans 6,5 cm de fibre optique dont la composition n'est pas précisée [Seo, 2006]. Par la suite, diverses compositions ont également permis d'obtenir un gain optique autour de la longueur d'onde 1400 nm pour un pompage compris entre 1200 nm et 1350 nm. La Figure 45 présente de telles mesures pour des fibres ASB, GSB, PSB et PGSB.

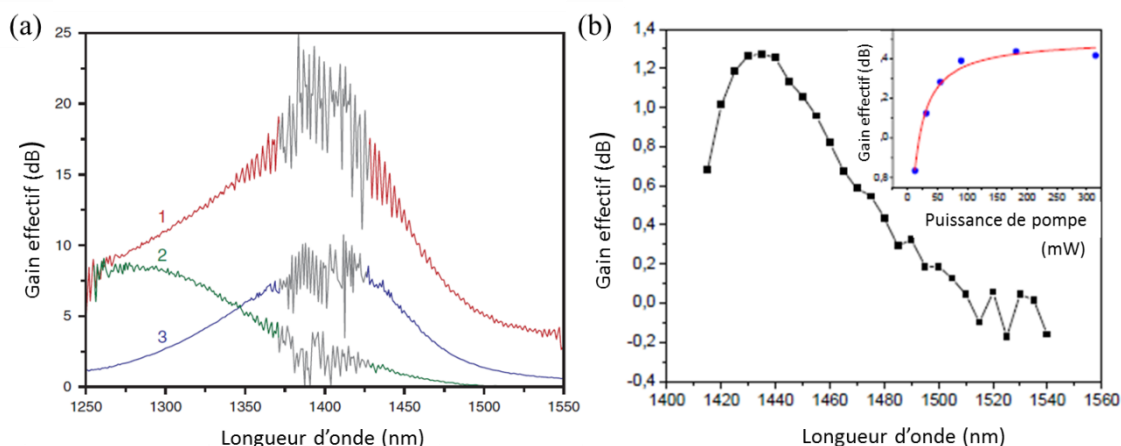


Figure 45 – Evolution du gain effectif en fonction de la longueur d'onde. (a) pour 30 m de fibres de compositions de cœur. 1 – PGSB, 2 – GSB, 3 – PSB pompées à 1230 nm-50 mW (La gamme spectrale entre 1360 nm et 1420 nm est bruitée par la présence des groupements $-\text{OH}$) [Bufetov, 2009b]. (b) pour 10 m de fibre de composition ASB pompée à 1343 nm-31 mW. Encart : évolution du maximum de gain effectif (1435 nm) en fonction de la puissance de pompe pour la fibre ASB [Dvoyrin, 2008]. Rappel : $P_{\text{dB}} = 10 \log (P_{\text{sortie mW}}/P_{\text{entrée mW}})$.

Il est à noter que toutes ces mesures sont des mesures de gain effectif, plus communément appelé gain "On/Off". En effet, il s'agit d'une mesure de puissance du signal en sortie de la fibre optique lorsque le pompage est actif par rapport au cas où le pompage est désactivé. Contrairement à une

mesure de gain net qui compare la puissance de sortie à la puissance d'entrée, le gain effectif ne tient pas compte des pertes de transmission du système, et, dans certains cas, traduit uniquement la meilleure transparence du système en présence de la pompe. Ce gain sera par conséquent plus élevé que le gain net.

Plus récemment, une autre fibre GSB, dont la différence avec la fibre présentée sur la Figure 45 n'est pas précisée, a permis d'augmenter encore la valeur du gain effectif pour atteindre une efficacité de gain de 0,4 dB/mW au maximum de gain (1427 nm). La Figure 46 présente la mesure ainsi que le bruit de l'amplificateur aux côtés de la mesure de gain effectif au maximum de gain.

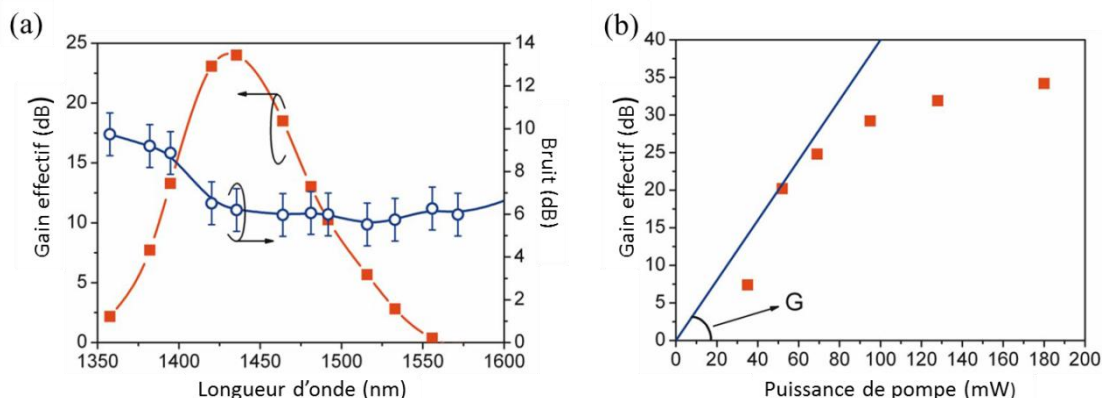


Figure 46 – Evolution du gain effectif (a) et bruit de l'amplificateur en fonction de la longueur d'onde pour 125 m de fibre GSB pompées à 1310 nm – 65 mW. (b) en fonction de la puissance de pompe au maximum de gain (1427 nm) [Melkumov, 2011].

La largeur de la bande de gain est estimée à 36 nm pour un maximum de gain effectif de 24 dB. Outre les amplificateurs à fibres optiques, l'autre composant actif ciblé comme étant compatible avec la luminescence infrarouge du bismuth est le laser. Passons maintenant en revue les principaux résultats présentés dans la littérature dans ce domaine.

1.4.2. Les lasers à fibres optiques dopées par le bismuth

Le premier laser continu fibré ayant pour élément actif le bismuth a été réalisé en 2005 par Dianov à partir d'une fibre optique ASB opérationnelle dans la gamme spectrale 1150 nm – 1225 nm. Pompée par un laser Nd:YAG à la longueur d'onde 1064 nm, cette fibre a montré une efficacité de 14,3% à 1215 nm. Par la suite, cette fibre a été testée avec d'autres réseaux de Bragg pour montrer une efficacité maximale de 22 % à 1160 nm dans un tronçon de 50 m à 80 m de fibre optique. En 2007, Razdobreev a proposé un laser totalement fibré dans une fibre PGASB présentant une efficacité de 24% à 1200 nm dans un tronçon de 80 m (Figure 47).

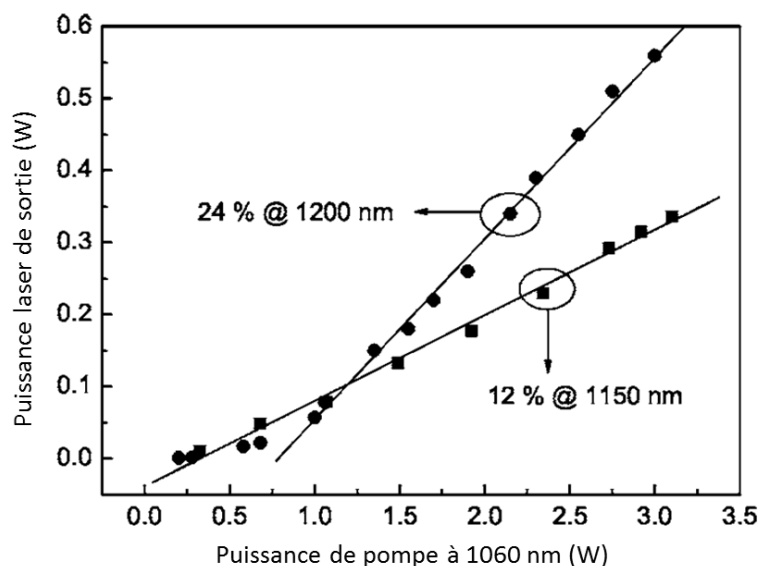


Figure 47 – Efficacité laser de 80 m de fibre optique de composition PGASB mesurée à 1150 nm et 1200 nm [Razdobreev, 2007].

Dans le même temps, Kalita s'est démarqué en présentant un laser avec une efficacité moindre, de 15 % à 1160 nm, mais dans un tronçon de seulement 25 m d'une fibre alumino-germanosilicate dopée par le bismuth et pompée optiquement à 1080 nm, là où l'ensemble des efficacités sont mesurées sur des tronçons de plusieurs dizaine de mètres [Kalita 2008] (Figure 48).

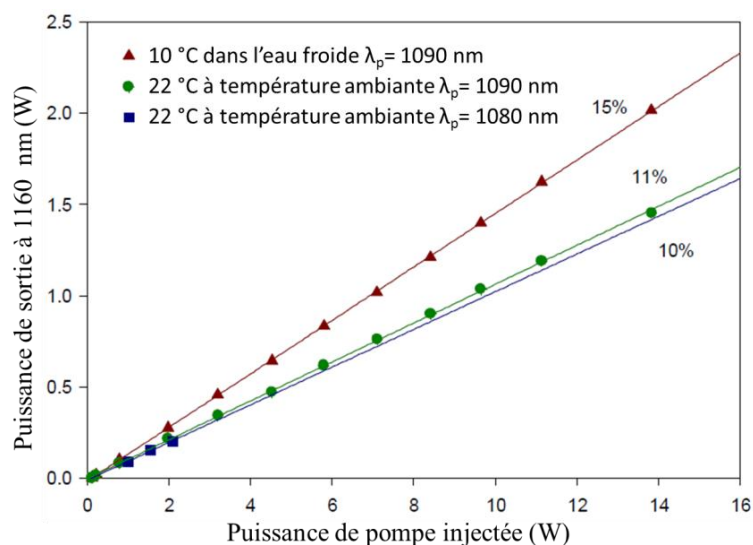


Figure 48 – Efficacité laser d'un tronçon de 25 m de fibre optique de composition alumino-germanosilicate pompée à 1080 nm et 1090 nm pour une émission à la longueur d'onde 1160 nm.

L'effet bénéfique du refroidissement est également mis en évidence par cette mesure. Cette propriété est également rapportée par des études menées au FORC [Dvoyrin, 2008]. Toutes les fibres optiques utilisées pour la réalisation de ces lasers sont co-dopées avec l'aluminium pour assurer la présence d'une bande de luminescence du bismuth autour de 1200 nm. Seulement, le maximum d'efficacité constaté reste de l'ordre de 20 % à température ambiante pour l'ensemble des groupes de

recherche travaillant sur le sujet. Ce constat est illustré sur la Figure 49 par les résultats du FORC, qui présentent également une efficacité maximale de 22 % pour une émission à 1160 nm dans une fibre de type AGPSB :Bi pompée à la longueur d'onde de 1070 nm [Dianov 2007].

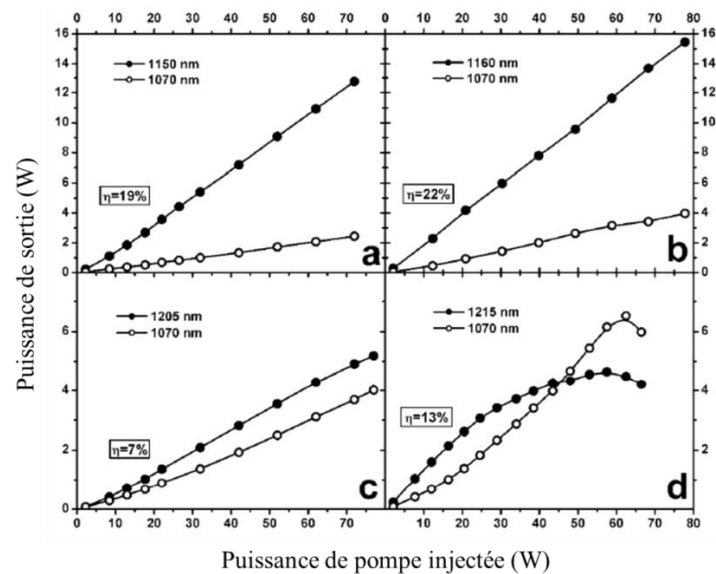


Figure 49 – Variation de la puissance de sortie à la longueur d'onde (a) 1150 nm, (b) 1160 nm, (c) 1205 nm et (d) 1215 nm en fonction de la puissance injectée à 1070 nm dans une fibre de type AGPS dopée par le bismuth.

Pour cette mesure, la longueur de fibre optique nécessaire à la réalisation de la cavité laser est de 80 m. Du fait de l'extinction de luminescence provoquée par de fortes concentrations en bismuth dans la matrice, la quasi-totalité des lasers réalisés au jour d'aujourd'hui à partir de fibres optiques dopées par le bismuth nécessite de grandes longueurs de fibres, avec une concentration en dopant moindre.

La découverte d'une seconde bande d'émission du bismuth dans l'infrarouge, a permis d'étendre la réalisation de lasers à des longueurs d'onde comprises entre 1275 nm et 1500 nm. Ces fibres sont dépourvues d'aluminium comme PGSB, GSB ou encore en silice pure (SB). Proche des 1300 nm dans un premier temps, Bufetov reporte une efficacité de l'ordre de 35 % dans une fibre optique de type PGS émettant à 1270 nm sous pompage à la longueur d'onde 1230 nm [Bufetov, 2011].

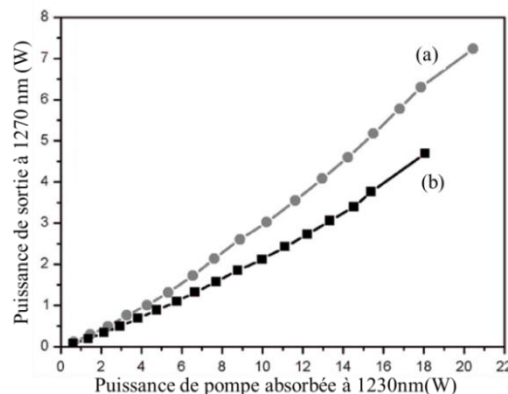


Figure 50 – Puissance de sortie à 1270 nm en fonction de la puissance absorbée à 1230 nm pour une cavité présentant un réseau de Bragg de sortie réfléchissant (a) 50 %, (b) 25 % de la puissance incidente à 1270 nm.

L'efficacité record de 58 % dans une fibre optique dopée par le bismuth est reportée à une longueur d'onde plus élevée, par Firstov, qui présente un laser émettant un signal de 1460 nm sous pompage à 1340 nm. Cette performance est réalisée dans un tronçon de 95 m d'une fibre germano-silicate dont la caractérisation est présentée sur la Figure 51.

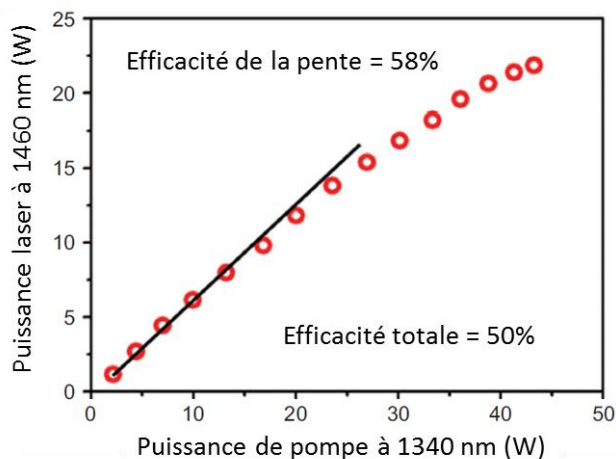


Figure 51 – Efficacité d'un laser fibré émettant à 1460 nm réalisé au FORC avec 95 m d'une fibre GSB pompé à 1340 nm [Firstov, 2011].

L'essentiel des fibres optiques à base de silice dopées par le bismuth ont été fabriquées dans le but de réaliser des lasers en régime continu dans le proche infrarouge. Ces travaux ont donné lieu à des essais de doublage de fréquence en vue d'obtenir des lasers efficaces entre 570 nm et 590 nm, longueurs d'ondes prisées en ophtalmologie, dermatologie et astronomie. Le laser fibré dopé par le bismuth reste cependant un laser infrarouge identique à ceux présentés auparavant. Pour ce faire, la puissance laser disponible à 1160 nm est doublée en fréquence par un cristal niobate-lithium avec une entrée fibrée. L'efficacité d'un tel système chute de 20% à 1160 nm à 5% à 580 nm en partie à cause du faisceau non polarisé en sortie de la fibre active dopée bismuth [Dianov, 2006; Rulkov, 2007].

Enfin, un laser impulsionnel, présenté en Figure 52, a également été réalisé par le FORC à partir de fibres optiques dopées par le bismuth.

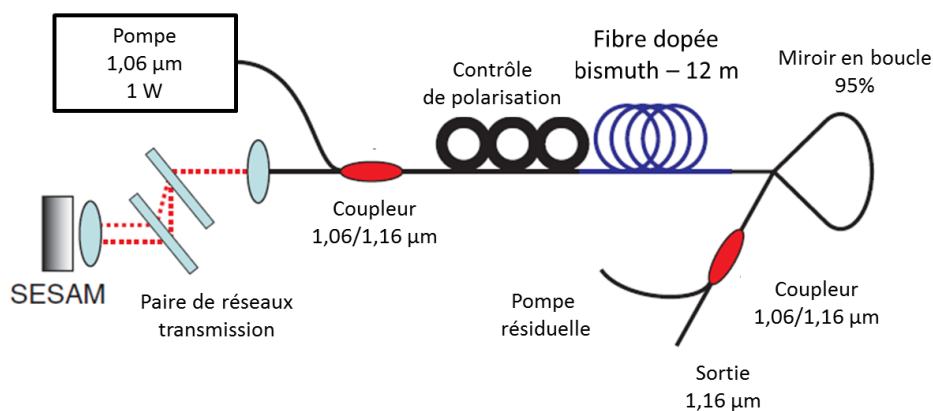


Figure 52 – Montage de la cavité d'un laser à verrouillage de modes réalisé à partir d'une fibre bismuth de type silicate [Kivisto, 2008].

Ce laser qui fonctionne en régime de verrouillage de modes délivre des impulsions de 0,9 ps avec une fréquence de répétition de 7,5 MHz et une accordabilité entre 1153 nm et 1170 nm. L'impulsion est initiée par un miroir absorbant saturable de type semi-conducteur (SESAM) et la longueur de fibre dopée par le bismuth est limitée à 12 m avec une absorption à 1,2 dB/m afin de limiter la dispersion.

Points-clés

- Les fibres germanosilicates dopées par le bismuth semblent être les mieux adaptées à la réalisation d'amplificateurs fibrés. Pour preuve la réalisation d'un amplificateur présentant un gain effectif de 25 dB à 1430 nm.
- L'efficacité laser record pour un laser fibré fabriqué à partir de 95 m de fibre optique germanosilicate dopée bismuth est de 58 % pour un pompage à 1340 nm et une émission à 1430 nm.
- L'émission laser obtenue à partir de la bande de luminescence associée à l'aluminium, ne dépasse pas 22% d'efficacité à 1200 nm dans un tronçon de typiquement 80 m de fibre optique pompée autour de 1070 nm.
- Une efficacité de 50 % est reportée pour une fibre optique phospho-germanosilicate dopée par le bismuth, émettant à 1270 nm sous un pompage à 1230 nm.

Conclusion sur le dopage par une espèce métallique : le bismuth

Ces résultats probants montrent bien que la méconnaissance de l'origine de la photoluminescence n'a pas été un frein à la réalisation de composants actifs fibrés performants entre 1100 nm et 1400 nm à partir de matrices de silice dopée bismuth. Cependant, l'ensemble de ces résultats met également en lumière plusieurs difficultés auxquelles se sont heurtées toutes les équipes:

- Impossibilité à travailler à forte concentration en bismuth. Celle-ci provoque l'extinction de la luminescence infrarouge et ne permet par conséquent pas la possibilité de réaliser un composant actif fibré efficace et court. A titre indicatif, l'ensemble des verres dopés par le bismuth à destination de l'optique guidée présentent une concentration en bismuth inférieure au seuil de détection des appareils de mesure de teneurs en éléments comme la microsonde de Castaing.
- Difficulté à maîtriser le centre émetteur et à le stabiliser tout au long de la fabrication des verres dopés par le bismuth.

Ce second point est intimement lié à la connaissance du centre émetteur et nous allons essayer d'apporter des éléments de réponse sur ce sujet lors de la présentation de l'étude expérimentale menée au cours de cette thèse. La suite logique de cette discussion reprend donc dans le chapitre 3 qui traite de cette étude sur les fibres optiques dopées par le bismuth.

L'état de l'art sur les verres dopés par le bismuth ainsi que leur utilisation comme composants actifs fibrés étant passé en revue, poursuivons avec la seconde thématique étudiée dans ce manuscrit : le dopage du verre par des nanoparticules d'or.

2. Dopage du verre par des nanoparticules d'or : Etat de l'art

La recherche de nouveaux matériaux vitreux présentant des effets non-linéaires tels que ceux exposés dans le chapitre 1, est motivée par les besoins en systèmes tout-optiques auto-activés. Nous avons montré dans le chapitre 1 que la silice possède une non-linéarité d'ordre 3 d'environ six ordres de grandeur plus faible que celle d'un métal noble comme l'or. Le dopage de verres silicatés par des nanoparticules d'or constitue donc une voie de recherche intéressante pour apporter une non-linéarité d'ordre 3 à la matrice hôte. En termes d'applications, la commutation tout optique, qui repose sur l'effet Kerr, nécessite, par exemple, le recours à des matériaux dont la non-linéarité d'ordre 3 doit être supérieure à celle de la silice d'au moins deux ordres de grandeur. Ces matériaux doivent également présenter une réponse optique rapide. La variation de l'indice de réfraction non-linéaire de ces matrices vitreuses permettrait alors la réalisation de composants tout-optique tels que les portes logiques, évitant ainsi la conversion du signal optique en signal électrique.

L'autre caractéristique intéressante est la non-linéarité d'absorption. Il existe en effet un besoin en absorbants saturables rapides, à faibles coûts et à comportement stable dans le temps, pour la réalisation de lasers impulsionnels. Aujourd'hui, la technologie d'absorbants saturables qui s'est imposée pour la réalisation de laser à verrouillage de modes générant des impulsions courtes est basée sur le processus d'absorption non-linéaires de miroirs dopés par des semi-conducteurs (SESAM : InAs – GaAs) [Bilinsky, 1998]. Un autre candidat potentiel à la réalisation d'absorbants saturables repose sur l'incorporation de nanotubes de carbones dans les films minces. En 2002, Chen étudie la dynamique de ces films minces et rapporte un temps de recouvrement de l'ordre de la picoseconde à $1,55\ \mu\text{m}$ [Chen, 2002]. Deux ans plus tard, Set présente la première génération d'une impulsion de quelques centaines de femtosecondes en utilisant des nanotubes de carbone en tant qu'absorbant saturable [Set, 2004].

La limitation optique, effet inverse de l'absorption saturée, est également activement étudiée, entre autre, pour la protection des systèmes d'observations contre les impulsions lumineuses très intenses. Cette application nécessite l'utilisation de matériaux non linéaires de type "absorbeurs à deux photons", présentant une bonne transparence à faible puissance et une réponse rapide. Dans le cas des nanoparticules d'or, le spectre d'absorption de la Figure 23 (Cf. paragraphe 4.2.2.2 - chapitre 1) présente un maximum, dans notre cas situé dans le visible, au niveau de la résonance de plasmon de surface. Des solutions existent cependant pour décaler ces propriétés dans le proche infrarouge, notamment en modifiant la forme des nanoparticules métalliques.

Appliquer cette technologie auto-activée par la puissance incidente à l'optique guidée serait une avancée considérable vers le tout-optique. Cependant, l'incompatibilité entre les différents procédés de fabrications de fibres optiques et les températures de fusion des nanoparticules de métaux nobles limite considérablement ce champ d'investigation. Ceci est illustré par le nombre de publications

recensées sur le portail bibliographique Web of Knowledge (Figure 53) en tenant compte des mots clefs nanoparticules et or, dans les verres, en comparaison d'une recherche identique dans les fibres optiques.

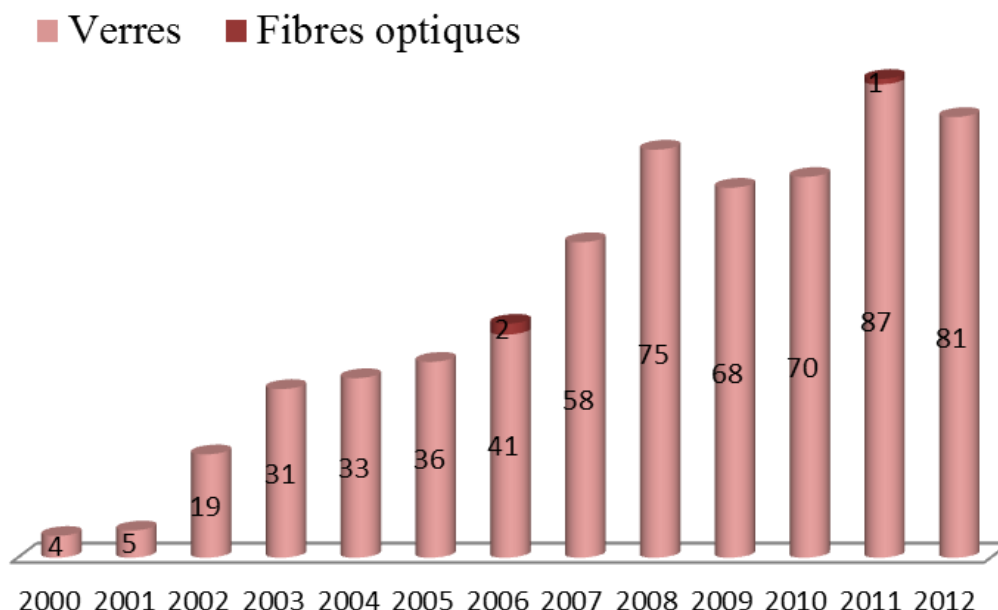


Figure 53 – Nombre de publications recensées sur le portail bibliographique Web of Knowledge pour les mots-clés Gold + Nanoparticle + Glass. Représentation par année de 2000 à 2012. Les disques rouges foncés en 2006 et 2011 représentent le nombre de publications traitant de l'insertion de nanoparticules d'or dans les fibres optiques.

Le nombre croissant de publications ayant trait à l'incorporation de nanoparticules d'or dans les verres atteste, en réalité, de l'intérêt pour deux domaines de recherche. L'intérêt premier est de bénéficier d'un verre présentant des propriétés non-linéaire exacerbées. Le second intérêt, plus proche de l'ingénierie des matériaux, consiste à élargir le champ des méthodes disponibles pour la synthèse de verre, en accord avec les contraintes imposées par les nanoparticules de métaux nobles (température de fusion, formes, profil de concentration...). Ceci conduit à surmonter les difficultés rencontrées lors de la fabrication des échantillons. En effet, hormis la publication issue des résultats présentés dans cette thèse en 2011, seules deux publications de 2006 font état de la présence de nanoparticules d'or dans les fibres optiques. Ces deux publications seront présentées en préambule du chapitre 3 qui traite de la partie expérimentale sur l'étude d'une matrice vitreuse à destination de l'optique guidée. Nous présentons plutôt dans ce chapitre les caractéristiques non-linéaires de verres massifs de silice dopée par des nanoparticules d'or. Avant cela, puisque notre matrice hôte, en l'occurrence la silice, présente une susceptibilité d'ordre 3 non nulle, reprenons les valeurs expérimentales disponibles pour cette non-linéarité dans la littérature.

2.1. Propriétés non-linéaires de la silice

Afin de mieux appréhender l'influence des nanoparticules d'or sur la susceptibilité non-linéaire des verres optiques, il est primordial d'exposer, dans un premier temps, les valeurs de susceptibilité non-linéaire disponibles dans la littérature pour la silice, principale composante des fibres optiques étudiées. Tout comme l'indice de réfraction linéaire, l'indice non-linéaire de la silice varie avec la structure (cristalline ou amorphe), la voie de synthèse ou encore l'insertion de dopants (verre *flint* dopé par un oxyde de plomb, verre *crown* dopé par des oxydes de sodium et calcium...). A cela s'ajoute une variation due à la technique employée pour la mesure de la non-linéarité. Nous avons montré dans le chapitre 1 que, d'une manière générale¹⁰, la susceptibilité d'ordre 2 de la silice est nulle. Néanmoins, Myers démontre en 1991 la possibilité de créer une susceptibilité d'ordre 2 par la méthode de polarisation thermique [Myers, 1991]. Cette méthode consiste à chauffer, à une température optimale, le matériau soumis à un champ électrique. Ce résultat est expliqué par l'apparition d'un champ électrique statique permanent dans le verre qui conduit à la modification de l'orientation des charges électriques. La silice, formatrice du réseau vitreux qui compose les fibres optiques fabriquées à l'IRCICA, est de type amorphe et ne sera pas soumis à un quelconque poling. Nous considérerons donc la susceptibilité d'ordre 2 comme négligeable et nous nous attarderons donc uniquement sur les mesures expérimentales de la susceptibilité d'ordre 3. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 10.

Verre	Composition %	Technique	Durée impulsion	Paramètres	Valeur SI	Référence
Silice fondue (Dynasil)	100 SiO ₂	THG	-	$\chi^3(\text{m}^2/\text{V}^2)$	$3,94 \cdot 10^{-22}$	[Buchalter, 1982]
		TWFM	-	$n_2(\text{m}^2/\text{W})$	$2,44 \cdot 10^{-20}$	[Adair, 1987]
		TRIM	125 ps	n_2	$2,76 \cdot 10^{-20}$	[Milam, 1976]
		Z-scan	7 ns	n_2	$2,73 \cdot 10^{-20}$	[Olivier, 2004]
		Z-scan	20 ns	n_2	$4,9 \cdot 10^{-20}$	[Olivier, 2004]
Crown BK-7 (Schott)	69,6 SiO ₂ 9,9 B ₂ O ₃ 8,4 Na ₂ O 8,4 K ₂ O 4 Nd ₂ O ₃ 2,5 BaO + CaO - Al ₂ O ₃	THG	-	χ^3	$6,52 \cdot 10^{-22}$	[Buchalter, 1982]
		TWFM	-	n_2	$3,59 \cdot 10^{-20}$	[Adair, 1987]
		TRIM	125 ps	n_2	$3,43 \cdot 10^{-20}$	[Milam, 1976]
ED-2 (Owens)	60 SiO ₂ 27,5 Li ₂ O 10 CaO 2,5 Al ₂ O ₃ + CeO - Nd ₂ O ₃	TWFM	-	n_2	$4,21 \cdot 10^{-20}$	[Adair, 1987]
		TRIM	125 ps	n_2	$3,77 \cdot 10^{-20}$	[Milam, 1976]
		TRIM	150 ps	n_2	$4,05 \cdot 10^{-20}$	[Bliss, 1974]

Tableau 10 – Valeurs mesurées des propriétés optiques non-linéaires de la silice pure et de verres commerciaux composés majoritairement de silice. Mesures réalisées à 1064 nm. THG: génération de troisième harmonique. TWFM : mélange à trois ondes. TRIM : méthode interférométrique résolue en temps.

¹⁰ Exception faite du Quartz dont la structure cristalline est symétrique, et qui, par conséquent, possède une susceptibilité d'ordre 2 non nulle.

Comme nous le constatons à la lecture du Tableau 10, la valeur de l'indice de réfraction non-linéaire d'une silice pure fondue peut varier en fonction de la technique de mesure employée. En effet, si l'ensemble des mesures présentées sont effectuées à une longueur d'onde identique (1064 nm), les durées d'impulsion laser incidente varient, en fonction de la technique, de quelques nanosecondes à la centaine de picosecondes. L'origine de cette variation est abordée dans le paragraphe 2.2.1 de ce chapitre. Nous avons vu dans le chapitre 1 (paragraphe 4.3.2) que pour des verres très différents, l'indice de réfraction non-linéaire variait de manière significative. C'est également le cas lorsque l'on ajoute des dopants dans un verre dont le composant majoritaire reste la silice. Les matrices utilisées dans le cadre de l'optique guidée n'échappent pas à cette règle. Nous avons regroupé différentes mesures d'indice de réfraction non-linéaire dans le Tableau 11. La géométrie des fibres optiques utilisées est, elle, présentée sur la Figure 54.

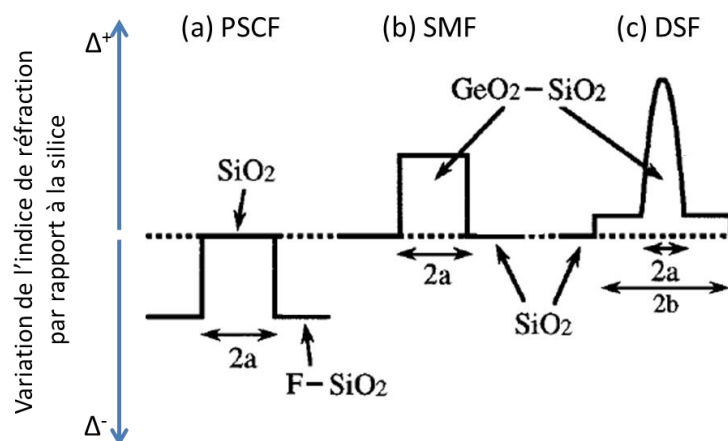


Figure 54 – Structure de fibres optiques conventionnelles à base de silice couramment utilisées dans le domaine de l'optique guidée. (a) Fibre optique à cœur de silice pure (PSCF), (b) fibre optique monomode (SMF) et (c) fibre optique à dispersion décalée (DSF). Les termes a et b représentent respectivement les rayons de cœur et/ou de zones dopées. Δ représente la variation positive Δ^+ ou négative Δ^- de l'indice de réfraction linéaire par rapport à l'indice de réfraction de la silice SiO_2 .

Type de fibres optiques	2a	GeO ₂	F	n ₂	Référence
	μm	(mol%)	(mol%)	10 ⁻²⁰ m ² /W	
PSCF	9,5	0	1,10	2,79	[Kato, 1995]
SMF	8	3,15	0	3,03	[Kato, 1995]
	8,3	-		2,2	[Boskovic, 1996]
DSF	5,3 (2b = 18,8)	8,20 0,76	0	3,35	[Kato, 1995]
	4,41	4,5	0	2,3	[Boskovic, 1996]
	4,44	5,5	0	2,33	[Boskovic, 1996]

Tableau 11 – Valeurs d'indices de réfraction non-linéaires n_2 mesurées expérimentalement pour les structures de fibres optiques présentées sur la Figure 54.

Comme pour les échantillons massifs, la différence entre les valeurs mesurées dans des fibres optiques pourtant comparables en termes de compositions est notable. Malgré cela, Les Tableaux

Tableau 10 et **Tableau 11** nous donnent un ordre de grandeur de l'indice non-linéaire pour la silice pure sous forme de verre massif ainsi que pour la silice dopée utilisée en géométrie fibrée. Nous allons maintenant comparer ces valeurs aux propriétés non-linéaires des verres dopés par des nanoparticules d'or.

2.2. Propriétés non-linéaire des verres de silice dopée par des nanoparticules d'or

Il est connu que les nanoparticules d'or insérées dans une matrice diélectrique augmentent sensiblement les non-linéaires optiques de la matrice, voire même que les propriétés non-linéaires peuvent être liées exclusivement à la présence de ces nano-objets. Cependant, les études mettent tour à tour en avant un accroissement de l'indice de réfraction non-linéaire, de l'absorption non-linéaire, de la susceptibilité d'ordre 3 ou encore de sa partie imaginaire. La comparaison entre tous les matériaux présentant une non-linéarité optique n'est donc pas chose facile. Nous avons abordé dans les paragraphes 3.3.2 et 3.3.3 du chapitre 1 les notions de susceptibilité d'ordre 3, d'indice non-linéaire et d'absorption non-linéaire, nous allons exposer ici les relations entre ces paramètres.

Paramètres (unité)	Equivalence (unité)
$n_2(m^2.V^{-2})$	$\frac{3}{8n_0} Re\{\chi^{(3)}\}$
$n_2(m^2.W^{-1})$	$\frac{120\pi}{n_0} . n_2(m^2.V^{-2})$
$n_2(m^2.W^{-1})$	$\frac{40\pi}{c} \frac{n_2(esu)}{n_0}$
$\chi^3(m^2.V^{-2})$	$1,396.10^{-8}\chi^3(esu)$
$\beta(m/W)$	$\frac{3\omega_0}{4n_0c} . Im\{\chi^{(3)}\}$

Tableau 12 – Relation entre les différents paramètres non-linéaires mesurés dans la littérature et conversion entre les unités du système SI et esu. n_0, n_2 indices de réfraction linéaire et non-linéaire, ϵ_0 permittivité diélectrique du vide, c vitesse de la lumière dans le vide, ω_0 fréquence de l'onde, β coefficient d'absorption non-linéaire et $\chi^{(3)}$ susceptibilité diélectrique d'ordre 3.

Nous avons également commentée, dans le chapitre 1, la variation d'intensité le long de la propagation, qui décroît, certes, en fonction des pertes linéiques mais également des pertes non-linéaires. Ceci est dû, au premier ordre, à un mécanisme d'absorption à deux photons dont le coefficient est noté β . Par conséquent, l'indice de réfraction non-linéaire décroît de façon proportionnelle en fonction de la puissance guidée.

Le déphasage non-linéaire, Φ_{NL} , qu'il est possible d'induire dans un guide d'épaisseur L est de l'ordre de [Vitrant, 1998]:

$$\Phi_{NL} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_2 \cdot I \cdot L = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_2}{\beta} \quad \text{Eq. 2. 1}$$

où λ est la longueur d'onde et I est l'intensité du faisceau incident.

Il est à remarquer que ce maximum est indépendant de la géométrie du guide puisque les coefficients non-linéaires β et n_2 sont tous deux divisés par le même facteur de l'aire effective non-linéaire. Cette équation 2.1 a permis à Mizrahi d'introduire un facteur de mérite, T , du matériau :

$$T = \frac{\beta\lambda}{n_2} \cdot I \cdot L = 4\pi \frac{\text{Im}\{n_2\}}{\text{Re}\{n_2\}} \quad \text{Eq. 2. 2}$$

Pour qu'un dispositif non-linéaire puisse fonctionner efficacement, le facteur de mérite du matériau doit être inférieur à 1[Mizrahi, 1989].

Jusqu'à présent, nous n'avons abordé que la contribution électronique à l'indice de réfraction non-linéaire, dû à l'arrangement des électrons induisant un terme de polarisation non-linéaire. La réponse de cet effet est considérée comme instantanée devant la durée des impulsions lasers incidentes. Cependant, d'autres effets non négligeables, plus lents, peuvent apporter leur contribution à l'indice de réfraction non-linéaire lors du dopage d'un diélectrique par des nanocomposites : l'électrostriction et les effets thermiques. L'indice de réfraction non-linéaire se décompose alors suivant la relation [Feldman, 1973]:

$$n_2 = n_2(\text{électronique}) + n_2(\text{électrostriction}) + n_2(\text{effets thermiques}) \quad \text{Eq. 2. 3}$$

Nous allons maintenant étudier l'importance de chaque contribution.

2.2.1. Les autres effets contribuant aux non-linéarités optiques

2.2.1.1. Electrostriction

La contribution du phénomène d'électrostriction provient de la matrice de silice. Dès lors qu'un champ électrique est présent dans un matériau diélectrique non chargé, les forces électriques résultantes provoquent un effet attractif ou répulsif supplémentaire entre les molécules. Les côtés en vis à vis des domaines se chargent de façon opposée et s'attirent mutuellement, provoquant une réduction de leur dimension dans la direction du champ électrique (et conjointement un allongement de leurs dimensions perpendiculaires au champ). Cette déformation élastique du matériau, appelée électrostriction, affecte la densité du diélectrique et par conséquent, son indice de réfraction proportionnellement au carré du module du champ appliqué. Dans le cas des fibres optiques, le champ électrique généré par la propagation du faisceau provoque un rétrécissement du cœur par l'augmentation de la densité et de l'indice de réfraction.

Cette augmentation apporte une contribution électrostrictive, n_{2e} , à l'indice de réfraction non-linéaire, définie par [Melloni, 1998]:

$$n_{2e} = \frac{C_s \gamma_e^2}{4n_0^2 c} \quad \text{Eq. 2. 4}$$

où C_s est le facteur de compressibilité du matériau, γ_e est la constante d'électrostriction, c est la vitesse de la lumière dans le vide et n_0 est l'indice de réfraction linéaire.

Cette contribution a été calculée puis mesurée à 1,55 μm dans une fibre à saut d'indice standard réalisée par Pirelli. La valeur obtenue est $n_{2e} \approx (0,52 \pm 0,10) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$. Cette contribution n'est pas à négliger dans le cas d'une mesure d'indice de réfraction non-linéaire de la silice, typiquement de l'ordre de 2 à $5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$, mais reste marginale pour la caractérisation de matériaux dont la non-linéarité est de six ordres de grandeur plus importante, comme c'est le cas avec les métaux nobles.

2.2.1.2. Les effets thermiques

Les effets thermiques sont essentiellement dus à la présence des nanoparticules d'or, fortement absorbantes et susceptibles de restituer thermiquement une partie de l'énergie absorbée. Cet effet est une non-linéarité dite non-locale, qui peut potentiellement affecter les zones adjacentes à la zone soumise à une excitation lumineuse intense. En d'autres termes, il n'est pas rare que la variation d'indice de réfraction causé par l'échauffement de la matrice, suite à son excitation par un faisceau gaussien, se produise sur l'ensemble du faisceau et ne soit pas localisée uniquement au niveau de sa partie la plus intense. Ce changement d'indice de réfraction linéaire vient, non seulement de la variation directe de température, mais aussi du changement de densité ρ induit. Pour les milieux isotropes, cette variation d'indice s'exprime par la relation [Feldman, 1973] :

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho - \frac{n^3(1+\nu)(p_{11} + p_{12})\beta}{12(1-\nu)} \quad \text{Eq. 2. 5}$$

où ν est le coefficient de poisson et β le coefficient d'expansion volumique du matériau. p_{ij} est un tenseur élasto-optique qui entre dans la définition du tenseur diélectrique.

Le premier terme de l'équation 2.3 représente la variation d'indice en fonction de la température à densité constante et suit instantanément l'évolution de la température. Ce changement de température fait suite à la relaxation électron-phonon dont la durée est de 20 à 30 ns. Le second terme de l'équation représente la variation d'indice induite par les contraintes thermo-élastiques engendrées par la variation de température. Les conclusions des travaux d'A. Feldman sont très intéressantes pour notre étude. En effet, le temps de dissipation de la chaleur pour la zone concernée est proportionnel au carré du rayon du faisceau incident et le seuil d'apparition des effets thermiques indésirables est inversement proportionnel à la durée de l'impulsion. Il est donc préférable, pour les expériences de mesures de coefficients non-linéaires, d'avoir recours à des lasers impulsifs picosecondes ou femtosecondes. Comme nous allons le voir maintenant, les propriétés non-linéaires de matrice de silice dopée par des nanoparticules d'or ont été mesurées avec des lasers ayant des durées d'impulsion de

l'ordre de la dizaine à la centaine de picosecondes. Pour savoir dans quelle mesure ces effets sont négligeables, il est nécessaire de se reporter aux conditions expérimentales. Dans le cas de mesures de non-linéarité dans un verre de silice, il est improbable de constater une accumulation de l'effet thermique impulsion après impulsion en excitant l'échantillon à partir d'un laser picoseconde dont le taux de répétition est de quelques dizaines de Hertz [Billard, 2005].

2.2.2. Etat de l'art des propriétés non-linéaires de matériaux dopés par des nanoparticules d'or.

Le calcul de la non-linéarité d'ordre 3 dans un matériau composé d'un diélectrique et de nanoparticules d'or relève d'un raisonnement initié par D. Ricard à partir des équations de Maxwell-Garnett [Ricard, 1985]. Cette théorie n'est pas reprise dans ce manuscrit mais le lecteur souhaitant plus d'informations peut également se reporter à la thèse de J.M. Lamarre qui reprend le détail du calcul [Lamarre, 2008b]. De plus, la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 dépend de nombreux paramètres comme la taille, la forme ou la concentration volumique des nanoparticules mais aussi de la matrice hôte et de la durée d'impulsion du faisceau incident. Ainsi, dans une matrice de type Au:Al₂O₃, Muto mesure un χ^3 de l'ordre de 10^{-8} esu alors que dans une matrice Au:TiO₂, cette valeur augmente à $6 \cdot 10^{-7}$ esu [Muto, 1998; Liao, 1998]. Ceci est à mettre en parallèle avec les valeurs reportées pour les matrices à base de silice, qui sont plutôt de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-11} esu. Cette augmentation du χ^3 s'explique par le transfert d'électron qui se produit entre l'or et le réseau environnant lorsque celui-ci est composé d'oxydes métalliques (alumine ou titane). De façon à conserver une certaine lisibilité et une possibilité de comparer les résultats, les mesures issues de la bibliographie présentées dans le Tableau 13 ne concernent que des mesures de non-linéarités dans des matrices de silice dopée par de l'or sous forme de nanoparticules.

Mise en forme de l'échantillon	Technique de mesure	Diamètre NPs Au / Concentration volumique	Longueur d'onde / Durée d'impulsion / Fréquence	Paramètres	Valeur esu [m^2/V^{-2}]	Référence
Film mince / PVD	DFWM	4 à 28 nm / 20 %	600 nm / 120fs	χ^3	$7,8 \cdot 10^{-8}$ esu [$1,088 \cdot 10^{-15}$]	[Stroud, 1998]
Film mince / PVD	DFWM	35 nm / 26 %	532 nm / 70 ps / 500 Hz	χ^3 β	$5,1 \cdot 10^{-6}$ esu [$7,12 \cdot 10^{-14}$] $-0,12 \cdot 10^{-7}$ m/W	[Liao, 2003]
Film mince / PVD	Z-scan	2,6 nm / 8 %	532 nm / 7 ns / 10 Hz	$\text{Im}\{\chi^3\}$ χ^3	$-0,067 \cdot 10^{-7}$ esu $1,38 \cdot 10^{-7}$ esu [$1,93 \cdot 10^{-15}$]	[Ryasnyanskiy, 2009]
Film mince / PECVD	Z-scan	30 nm / 20 %	532 nm / 22 ns / 10 Hz	β	$-4,8 \cdot 10^{-6}$ m/W	[Lamarre, 2008a]
Film mince / cible quartz	Z-scan	15 nm	532 nm / 30 ps / 10 Hz	β χ^3	2 à $5 \cdot 10^{-7}$ m/W 3 à $9 \cdot 10^{-8}$ esu	[Smith, 1999]
Film mince	Z-scan	2 nm / 20 %	532 nm / 7 ns / 10 Hz	$\text{Im}\{\chi^3\}$ β	$-3 \cdot 10^{-6}$ esu $-1,1 \cdot 10^{-6}$ m/W	[Debrus, 2000]
Film mince	Z-scan	2,7 nm / 8 %	532 nm / 7 ns / 10 Hz 532 nm / 7 ns / 10 Hz 600 nm / 7 ns / 10 Hz	$\text{Im}\{\chi^3\}$ β $\text{Im}\{\chi^3\}$	$-0,049 \cdot 10^{-6}$ esu $-0,23 \cdot 10^{-7}$ m/W 0 esu	[Pinçon, 2002]
Film mince	Z-scan	4,8 nm / 35 %	532 nm / 7 ns / 10 Hz 532 nm / 7 ns / 10 Hz 600 nm / 7 ns / 10 Hz	$\text{Im}\{\chi^3\}$ β $\text{Im}\{\chi^3\}$	$-6,4 \cdot 10^{-6}$ esu $-22,3 \cdot 10^{-7}$ m/W 0 esu	[Pinçon, 2002]
Film mince	Pompe / sonde	15 nm / 5 % 15 nm / 34 % 15 nm / 66 %	400 nm	$\text{Im}\{\chi^3\}$ $\text{Im}\{\chi^3\}$ $\text{Im}\{\chi^3\}$	$-9,4 \cdot 10^{-11}$ esu $-2,6 \cdot 10^{-9}$ esu $-5,3 \cdot 10^{-10}$ esu	[Hamanaka, 2004]
Film mince / mésoporeux	OKE	6 à 8 nm / 16,2 %	800 nm / 100 fs / 82 MHz	χ^3	$5,62 \cdot 10^{-11}$ esu [$7,84 \cdot 10^{-19}$]	[Gu, 2005]
Film mince	OKE	13nm	530 nm / 100 fs / 80 MHz 720nm / 100 fs / 80 MHz	χ^3	$4,1 \cdot 10^{-10}$ esu [$5,72 \cdot 10^{-18}$] $9 \cdot 10^{-12}$ esu [$1,25 \cdot 10^{-19}$]	[Yang, 2006]
Film mince / mésoporeux	Z-scan	6 nm / 4,64 % 6 nm / 29,15 %	1064 nm / 40 ps / 10 Hz	χ^3 χ^3	$4,26 \cdot 10^{-11}$ esu [$5,95 \cdot 10^{-19}$] $9,24 \cdot 10^{-10}$ esu [$1,29 \cdot 10^{-17}$]	[Lu, 2011]
Film mince / mésoporeux agent brij56	Z-scan	4 nm	720 nm / 100 fs / 80 MHz	n_2	$8,68 \cdot 10^{-15}$ m^2W^{-1}	[Fang, 2012]
Film mince / mésoporeux agent CTAB	Z-scan	4 nm	720 nm / 100 fs / 80 MHz	n_2	$1,74 \cdot 10^{-14}$ m^2W^{-1}	[Fang, 2012]
Sol-Gel	DFWM	10 nm / 0,73 %	540 nm / 10 Hz	χ^3	$2,3 \cdot 10^{-8}$ esu [$3,21 \cdot 10^{-16}$]	[Lee, 1997]
Sol-Gel	DFWM	12 nm / 0,5 Wt %	530 nm	χ^3	$1,7 \cdot 10^{-9}$ esu [$2,37 \cdot 10^{-17}$]	[Hayakawa, 2000]
Sol-Gel	DFWM	27,7 nm / 0,5 Wt %	-	χ^3	$2,2 \cdot 10^{-9}$ esu [$3 \cdot 10^{-17}$]	[Selvan, 2002]

Tableau 13 – Récapitulatif des valeurs de propriétés non-linéaires d'échantillons de silice dopée par des nanoparticules d'or. PVD et PECVD : méthode de dépôt en phase vapeur. Brij 56 et CATB : agent stabilisateur des nanoparticules d'or synthétisées par voie chimique. DFWM : mélange à quatre ondes dégénérées. OKE : effet Kerr optique.

Le Tableau 13 confirme la forte dépendance de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 avec la taille et la concentration volumique des nanoparticules, mais aussi le rôle prépondérant de la technique de mesure et de la durée de l'impulsion. En ce qui concerne la concentration volumique, H.B Liao montre que la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 augmente jusqu'à une concentration de 30 % à 40 % en nanoparticules d'or dans la composition du film mince. Si la concentration augmente davantage, les nanoparticules s'interconnectent, réduisant ainsi l'exaltation du champ local aux abords de la nanosphère. Les résultats de la Figure 55 sont corroborés dans le Tableau 13 par les mesures de [Hamanaka, 2004] et [Lu, 2011].

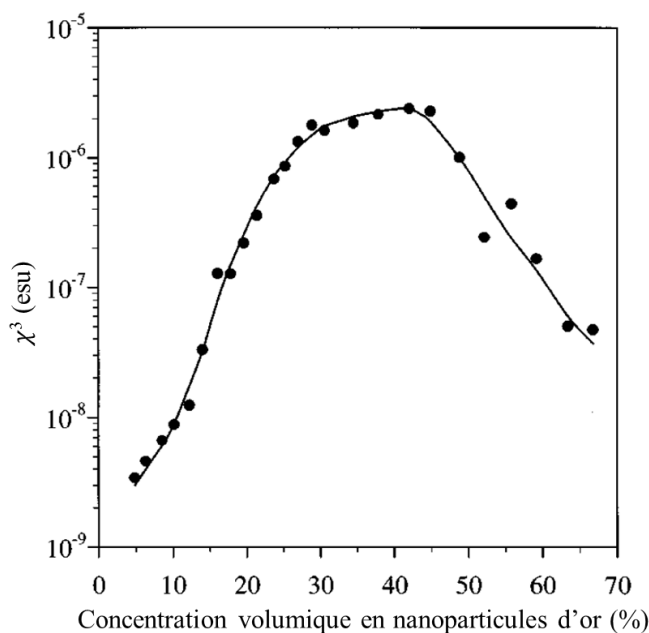


Figure 55 – Evolution de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 en fonction de la concentration volumique en nanoparticules d'or dans des films minces de composition Au:SiO₂ [Liao, 1997].

Les premières mesures de χ^3 dans les verres de silice dopée par des nanoparticules d'or ont été réalisées à l'aide de lasers nanosecondes ou picosecondes, susceptibles de provoquer l'apparition des effets non-linéaires contributifs exposés dans le paragraphe 2.2.1 de ce chapitre. Ainsi la valeur présentée par H.B Liao de $5,1 \cdot 10^{-6}$ esu avec une impulsion de 70 ps diminue d'un facteur 30, pour atteindre $1,7 \cdot 10^{-7}$ esu, avec un laser impulsionnel de 200 fs.

Ce tableau bibliographique nous permet également de conclure sur le signe négatif de la partie imaginaire de la susceptibilité non-linéaire mesurée par la technique dite de Z-scan¹¹, directement liée à l'absorption non-linéaire, β . Ce signe nous indique un comportement d'absorbant saturable des verres de silice dopée par des nanoparticules d'or alors que, seules, ces nanoparticules présentent un comportement de limitation optique. L'exception de Smith dans le Tableau 13 vient de la mise en

¹¹ La méthode Z-scan a été utilisée durant cette thèse avec un laser picoseconde pour les mesures de non-linéarité sur des échantillons Sol-Gel Au:SiO₂. Le principe de la mesure est détaillé dans le chapitre 4 (paragraphe 5.1) avec la présentation des résultats expérimentaux.

forme différente en comparaison de celle des autres échantillons. En effet, dans cette publication, les nanoparticules d'or sont déposées sur une cible de quartz mais ne sont pas solidaires de la matrice.

Points-clés

- Un verre de silice pure présente une susceptibilité non-linéaire χ^3 de l'ordre de $10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ et un indice de réfraction non-linéaire n_2 de l'ordre de $10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$.
- L'incorporation de nanoparticules d'or dans ces verres leur confère une non-linéarité. La valeur du χ^3 devient de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ à $10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ et celle du n_2 de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$.
- La technique de mesure influe sur la valeur de la non-linéarité d'ordre 3. Il est préférable de réaliser ces mesures avec un laser impulsif de type picoseconde ou femtoseconde, avec un taux de répétition de quelques Hetz, afin de limiter la contribution des effets thermiques.
- La disparité entre les mesures présentées vient en partie de la voie de synthèse des nanoparticules, mais aussi de la matrice hôte.

Concernant la mise en forme des échantillons, nous remarquons qu'elle joue un rôle non négligeable dans la valeur de la non-linéarité d'ordre 3. Même si les nanoparticules sont très souvent synthétisées à partir d'un précurseur commun, il existe une multitude de procédés permettant de les stabiliser et de les encapsuler dans une matrice. Ici encore, nous limitons l'exposé de ces méthodes à celles réellement utilisées pour la synthèse de verre de silice dopée par des nanoparticules d'or.

2.3. Méthode de synthèse d'un matériau diélectrique dopé par des nanoparticules d'or

La présentation de la fabrication d'un verre de silice dopée par des nanoparticules d'or se décompose en deux parties : i) la synthèse des nanoparticules d'or puis leur insertion dans la matrice silicate et ii) la création des nanoparticules d'or dans la matrice par précipitation.

2.3.1. Synthèse des nanoparticules d'or et incorporation dans la matrice

De nombreuses méthodes ont été mises en œuvre pour la synthèse de nanoparticules d'or. Le précurseur d'or couramment utilisé est un sel d' Au^{3+} : l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4). Les nanoparticules d'or sont ainsi obtenues par réduction du sel d' Au^{3+} en Au^0 par le biais d'un réducteur chimique tel que l'acide citrique, le formaldéhyde, l'acétylène, l'hydrogène peroxydé ou encore le borohydrure de sodium. Les nanoparticules sont généralement stabilisées par addition d'un agent qui empêche leur aggrégation lors de leur formation.

Un état de l'art récent, écrit par P. Zhao, reprend l'ensemble des méthodes disponibles pour le lecteur intéressé par plus de détails [Zhao, 2013]. Parmi ces nombreuses méthodes de synthèse micellaires, les deux principales sont celles rapportées par J. Turkevich et M. Brust.

La méthode rapportée par **Turkevich** fut ensuite modifiée par **Frens** [Turkevich, 1951; Frens, 1973]. Dans cette méthode, le citrate de sodium sert à la fois de réducteur du sel d'or et d'agent stabilisateur. Le citrate, adsorbé à la surface des particules, assure une protection stérique en raison de

son encombrement et une répulsion électrostatique en raison de sa charge. Les nanoparticules d'or formées par cette méthode ont un diamètre compris entre 15 nm et 150 nm selon le rapport $\text{Au}^{3+}/\text{citrate}$. En effet, plus la concentration en citrate de sodium est importante, plus les nanoparticules seront stabilisées rapidement et donc de tailles plus petites. Depuis, les nombreuses variantes à cette méthode proposées ont permis d'obtenir des nanoparticules de tailles inférieures (5 nm).

Une seconde méthode, dite de **Brust-Schiffrin**, consiste à réduire le sel d'or avec du tétrahydruoborate de sodium (NaBH_4). Dans cette méthode, les nanoparticules d'or sont stabilisées par la présence, lors de la synthèse, d'alcanethiols. [Brust, 1995]. Cette méthode présente l'avantage de produire des nanoparticules d'or stables dans l'air et stables thermiquement, mais surtout de dimensions jusqu'ici inaccessibles, de 1,5 nm à 5 nm de diamètre, avec une faible dispersion en taille.

D'autres méthodes plus récentes permettent de réaliser des **systèmes cœur – coquille**. Le cœur est constitué par la nanoparticule d'or, encapsulée dans une coquille jouant le rôle de stabilisateur. De nombreuses études reportent la synthèse de tels systèmes en utilisant une coquille à base de silice SiO_2 , de titane (TiO_2) ou encore de Zircane (ZrO_2). Bien qu'il existe également, pour la synthèse de ces nanoparticules, de nombreuses variantes, deux procédés sont majoritairement employés. Dans une première méthode à trois étapes, les nanoparticules d'or sont formées par un processus classique de réduction (tel que nous l'avons décrit précédemment), par un citrate de sodium par exemple. La surface des nanoparticules d'or est ensuite fonctionnalisée par une molécule susceptible de former une liaison forte siloxane (Si-O-Si) avec la silice. Un premier film de silice est déposé dans l'eau, autour de la nanoparticule, par condensation d'un silicate de sodium. Les nanoparticules sont ensuite transférées dans l'éthanol où la coquille de silice croît de nouveau grâce à une nouvelle condensation [Liz-Marzan, 1996].

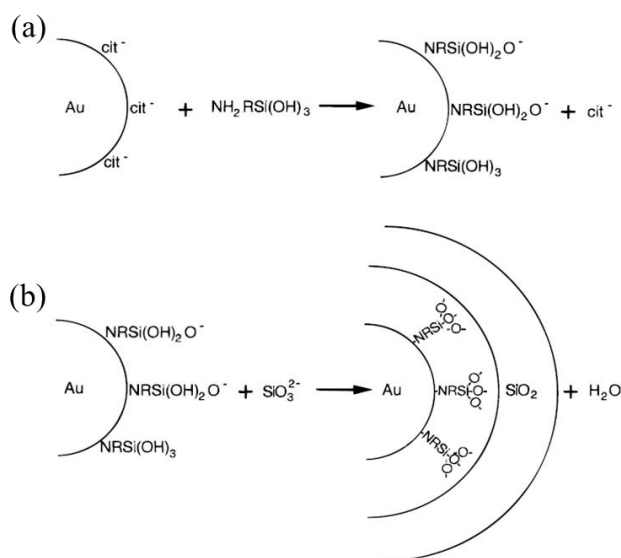


Figure 56 – Etapes de déposition d'une coquille de silice autour d'une nanoparticule d'or. (a) Fonctionnalisation de la surface par une molécule compatible avec la silice. (b) accroche d'un dépôt de silice autour de la nanoparticule par condensation de précurseur de silice [Liz-Marzan, 1996].

Une méthode, utilisée dans notre laboratoire pour la synthèse de nanoparticules d'or encapsulées dans de la zircone, repose sur une approche en une étape. La réduction et la stabilisation des nanoparticules sont simultanées. Cette méthode sera présentée dans la section expérimentale du chapitre 4 (paragraphe 1).

Remarquons-que, du moment où les nanoparticules sont stabilisées par des agents aux propriétés chimiques différentes (liaisons organiques, silice, zircone), l'influence de ces agents sur la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 est attendue. Cet aparté rejoint l'étude de Fang, dont les résultats sont présentés dans le Tableau 13 et qui a gagné un ordre de grandeur sur la valeur du χ^3 en changeant l'agent stabilisateur lors de la synthèse des nanoparticules d'or. [Fang, 2012].

La synthèse des nanoparticules, préalablement à leur incorporation dans une matrice diélectrique, limite le nombre de méthodes disponibles pour leur insertion. Dans ce cas, l'essentiel des réalisations reposent sur des méthodes de dopage chimique.

L'une des voies dite chimique envisageable est la voie Sol-Gel, avec toutes les variantes que connaît cette technique (dopage du Sol, post-dopage par imprégnation...) [Selvan, 2002]. Ce procédé offre une grande liberté à la fois dans la composition de la matrice et dans le contrôle du profil de dopant. C'est pourquoi il est reporté dans la bibliographie un nombre important de matrices préparées par Sol-Gel (BaTiO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) enrobant des nanoparticules d'or. Ce procédé emploie également des températures de travail compatibles avec le dopage par des nanoparticules ($T < 1400^\circ\text{C}$). Les échantillons étudiés dans ce manuscrit ont, en partie, été obtenus par cette méthode. La méthode de fabrication utilisée au laboratoire PhLAM/IRCICA pour la synthèse de verre de silice dopée par des nanoparticules d'or par voie Sol-Gel sera donc détaillée dans la section 3.2.1 du chapitre 4, dans laquelle nous étudierons l'évolution et la conservation des nanoparticules d'or tout au long du procédé de fabrication de fibres optiques.

2.3.2. Méthodes avec création des nanoparticules dans la matrice de silice

Plus nombreuses sont les méthodes qui reposent sur la création de nanoparticules d'or in-situ, après incorporation de l'or sous forme ionique dans le matériau diélectrique. Nous allons présenter ici une liste non-exhaustive des méthodes les plus couramment utilisées dans ce cas.

La quasi-totalité des films minces présentés dans le Tableau 13 sont fabriqués par **pulvérisation cathodique radiofréquence**. Cette technique de déposition en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) sous atmosphère raréfiée ($< 10\text{ Pa}$) se décompose en trois étapes : la vapeur métallique créée à partir d'une cible est transportée dans un réacteur avant d'être condensée à la surface d'un substrat. La différence de potentiel entre la cible (négatif) et l'anode (le substrat) permet la création d'un plasma froid composé d'électrons, d'ions, de photons et d'espèces neutres. Sous l'effet d'un champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cible. Les cibles de pulvérisation sont généralement des magnétons qui utilisent des champs électriques et magnétiques forts pour emprisonner des électrons près de leurs surfaces. Dans le cas particulier des films minces

d'oxyde de silicium, la méthode doit être adaptée pour que la déposition des atomes, électriquement neutres et donc insensibles au piège magnétique, soit effective. L'accumulation de charges sur des cibles isolantes est évitée par l'utilisation de la pulvérisation radiofréquence dans laquelle le signe de la polarisation anode – cathode est changé à haute cadence (13,56 MHz). Cette méthode permet, par pulvérisation simultanée des deux espèces associée à un recuit thermique à 850 °C, l'obtention de films minces de silice dopée avec une concentration volumique en nanoparticules d'or de l'ordre de 40 % [Liao, 1997].

Un autre procédé adapté à ce type de dopage est **l'implantation ionique**, très en vogue en micro-électronique pour la fabrication des dispositifs à semi-conducteur. Une source d'ions contenant l'or est dirigée vers un accélérateur de particules puis projetée vers un substrat de silice [Stroud, 1998]. De l'énergie cinétique atteinte par les atomes ionisés dans l'accélérateur dépend leur profondeur de pénétration dans le substrat. L'intérêt de cette technique est le contrôle précis de la dose d'atomes implantés, ainsi que de la surface dopée, et par conséquent du profil de concentration du dopant. Le dopage par implantation ionique est fortement localisé, donc adapté au seul cas où le dopage d'une partie du substrat suffit à lui conférer les propriétés de l'ion implanté. Cette technique est fréquemment utilisée pour la réalisation de guides plans dopés au sein desquels la taille des nanoparticules est contrôlée par la dose d'implantation, la densité de courant ou encore la température du substrat [Arnold, 1975]. Cependant, une énergie trop importante provoque des dommages dans la structure du substrat, qui sont d'autant plus importants lorsqu'il s'agit d'un cristal. La structure du matériau est alors rétablie par des recuits susceptibles de modifier la taille et la concentration volumique des ions implantés. Cette méthode perd ainsi tout le bénéfice de sa précision dans le cas d'un dopage par des nanoparticules d'or, sensibles à la température.

Il existe bien d'autres méthodes mécaniques associées à une thermo-réduction permettant la création des nanoparticules d'or in-situ dans un film mince de silice, s'agissant bien souvent de variantes des procédés présentés ci-dessus. Les autres méthodes utilisées pour la réduction de l'espèce ionique en nanoparticules sont, quant à elles, des voies chimiques, dont un échantillon est présenté dans ce manuscrit.

Pour un **dépôt électrochimique**, le sel d'or HAuCl_4 est réduit sur un substrat qui tient le rôle d'anode. Ce substrat est préalablement converti en anode par pulvérisation d'un film d'argent en ses pores. Après rotation du film mince de 180°, les particules d'or sont électro-statiquement repoussées vers l'anode d'argent. Le film d'argent est finalement dissout dans une solution d'hydroxyde de sodium. La taille des nanoparticules présentées sur la Figure 57 est alors ajustée par le temps de déposition [Baeck, 2005].

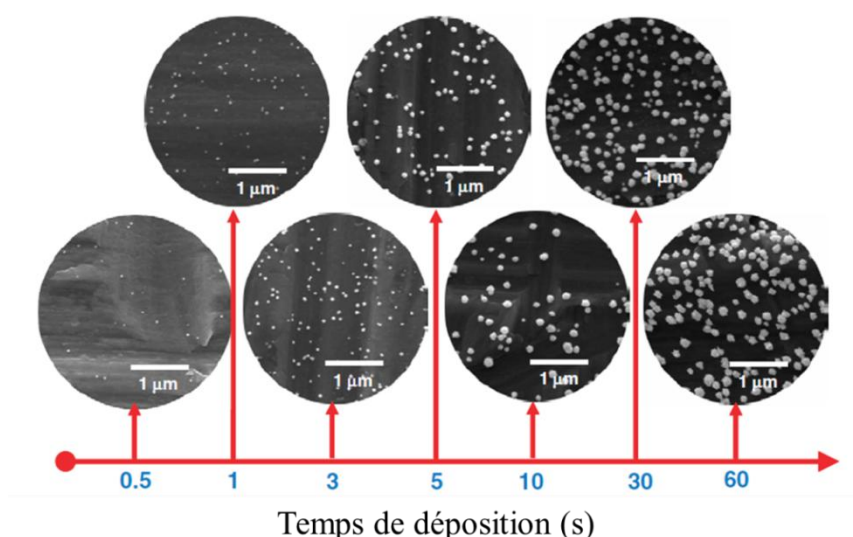


Figure 57 – Evolution de la taille des nanoparticules d'or sur un substrat de type TiO_2 en fonction du temps de déposition électrochimique. Imageries réalisées par microscopie électronique.

Plus original, le dépôt peut être **sonochimique**. La réduction du sel d'or déposée sur un substrat de silice est alors provoquée par les ions $\text{H}^\cdot$, eux-mêmes libérés par les molécules d'eau soumises à des ultrasons (Figure 58).

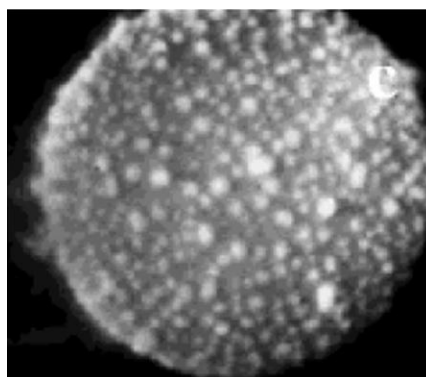


Figure 58 – Dépôt sonochimique de nanoparticules d'or sur une nano-sphère de silice SiO_2 [Pol, 2003].

Plus récemment, une méthode de croissance in situ de nanoparticules semi-conductrices par **irradiation laser** dans un matériau photosensible a été mise au point [Raulin, 2011]. Initiée sur des particules de CdS, cette méthode a été transposée avec succès au cas de nanoparticules d'or. Un échantillon de silice mésoporeuse est préalablement dopé par un sel d'or conventionnel. Ce procédé repose alors sur l'absorption des photons par la matrice hôte ou le dopant et la transformation d'énergie sous forme d'échauffement local. Les températures varient selon le coefficient d'absorption du matériau et les caractéristiques du laser (puissance, longueur d'onde, taux de répétition, durée d'impulsions). Originellement, ce processus est initié dans la silice sous irradiation ultraviolette, mettant ainsi à contribution le front d'absorption dans cette gamme spectrale. Dans le cas du dopage par des nanoparticules d'or, d'autres longueurs d'onde peuvent être utilisées puisque la réduction de l'or

ionique a également été constatée sous irradiation à 800 nm, gamme spectrale où l'absorption linéaire de la matrice est pourtant nulle [El Hamzaoui, 2010].

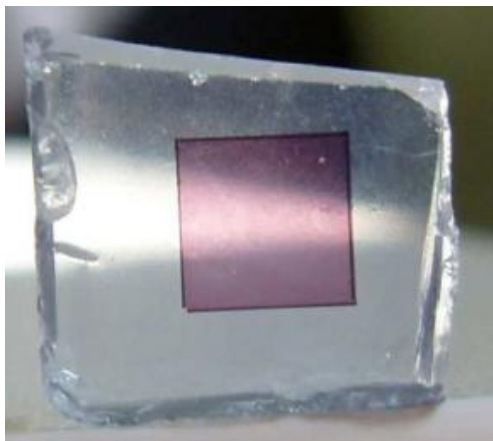


Figure 59 – Photographie d'un verre de silice dopée avec un précurseur d'or conventionnel. La croissance des nanoparticules est provoquée par une irradiation laser femtoseconde à température ambiante.

Dans ce cas, un processus d'absorption non-linéaire permet la croissance des nanoparticules d'or, confirmée par la présence d'une bande d'absorption à 520 nm dans la zone irradiée de l'échantillon photographié sur la Figure 59.

Points-clés

- Les nanoparticules d'or sont couramment préparées en solution par réduction d'un sel d'or puis stabilisation des particules à l'aide d'un agent chimique.
- De l'étape de stabilisation dépend la taille des nanoparticules d'or en solution.
- La diversité des propriétés chimiques et électroniques des agents utilisés pour la synthèse des nanoparticules d'or influe sur leurs propriétés non-linéaires.
- Les nanoparticules sont enrobées dans de la silice par des méthodes de dépôts, dites mécaniques, ou des voies chimiques comme l'électrochimie ou le Sol-Gel.
- La température des procédés de fabrication doit rester compatible avec la température de fusion de l'or (1064 °C), au risque de modifier leur taille jusqu'à aggrégation.
- Le procédé Sol-Gel présente le double avantage de permettre l'incorporation de nanoparticules d'or dans une matrice de silice et de proposer une mise en forme d'échantillons étirables à destination de l'optique guidée.

Conclusion sur l'état de l'art du dopage du verre par des nanoparticules d'or

Les points clefs précédents confirment la possibilité d'exacerber les propriétés non-linéaires d'une matrice de silice en y incorporant des nanoparticules d'or. Le chapitre 4 présente le travail expérimental mené durant cette thèse associé à l'état de l'art de ce chapitre. Nous y présenterons, dans un premier temps, toutes les étapes de la synthèse du verre de silice dopée par des nanoparticules d'or. Nous chercherons ensuite, à chaque étape de la fabrication et de la mise en forme de l'échantillon, à confirmer la présence des nanoparticules malgré les évolutions qu'elles sont susceptibles de subir (tailles, concentration...). Des méthodes optiques et physiques seront alors mises en œuvre pour y parvenir. Les verres synthétisés feront également l'objet des caractérisations permettant de justifier la présence d'une non-linéarité optique, que ce soit par des méthodes de mesures directes (Z-scan) ou par l'observation de phénomènes optiques non-linéaires (limitation optique).

Références du chapitre 2

- ADAIR, R., CHASE, L. L. and PAYNE, S. A. 1987 *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 875-881.
- ARNOLD, G. W. 1975 *Journal of Applied Physics* **46**, 4466-4473.
- BAECK, S. H., THOMAS, F., JARAMILLO, KLEIMAN-SHWARSSTEIN, A. and MCFARLAND, E. W. 2005 *Measurement Science and Technology* **16**, 54.
- BECKER, P. C., OLSSON, N. A. and SIMPSON, J. R. 1999 *Erbium-Doped Fiber Amplifiers - Fundamentals and Technology*.
- BILINSKY, I. P., FUJIMOTO, J. G., WALPOLE, J. N. and MISSAGGIA, L. J. 1998 *Opt. Lett.* **23**, 1766-1768.
- BILLARD, F. 2005 In *Physique et Sciences de la Matière* Université Paul Cezanne- Aix-marseille III.
- BLASSE, G. and BRIL, A. 1968 *The Journal of Chemical Physics* **48**, 217 - 222.
- BLASSE, G., MEIJERINK, A., NOMES, M. and ZUIDEMA, J. 1994 *J.Phys.Chem* **55**, 171 - 174.
- BLISS, E. S., SPECK, D. R. and SIMMONS, W. W. 1974 *Applied Physics Letters* **25**, 728-730.
- BOSKOVIC, A., CHERNIKOV, S. V., TAYLOR, J. R., GRUNER-NIELSEN, L. and LEVRING, O. A. 1996 *Opt. Lett.* **21**, 1966-1968.
- BOULON, G. 1971 *LE JOURNAL DE PHYSIQUE* **32**, 333.
- BRUST, M., FINK, J., BETHELL, D., SCHIFFRIN, D. J. and KIELY, C. 1995 *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1655-1656.
- BUCHALTER, B. and MEREDITH, G. R. 1982 *Appl. Opt.* **21**, 3221-3224.
- BUFETOV, I., FIRSTOV, S., KHOPIN, V., ABRAMOV, A., GURYANOV, A. and DIANOV, E. 2009a *OPTICS EXPRESS* **17**, 13487 - 13492.
- BUFETOV, I., SHUBIN, A., FIRSTOV, S., MELKUMOV, M., KHOPIN, V., GURYANOV, A. and DIANOV, E. 2011 In *CLEO/Europe and EQEC 2011 Conference Digest* Optical Society of America, Munich, pp. CJ8_2.
- BUFETOV, I. A. and DIANOV, E. 2009b *Laser Phys Lett* **6**, 487-504.
- BULATOV, L. I., MASHINSKY, V. M., DVOYRIN, V. V., KUSTOV, E. F. and DIANOV, E. M. 2010 *Quantum Electronics* **40**, 153-159.
- CHEN, Y. C., RARAVIKAR, N. R., SCHADLER, L. S., AJAYAN, P. M., ZHAO, Y. P., LU, T. M., WANG, G. C. and ZHANG, X. C. 2002 *Applied Physics Letters* **81**, 975-977.
- DEBRUS, S., LAFAIT, J., MAY, M., PINCON, N., PROT, D., SELLA, C. and VENTURINI, J. 2000 *Journal of Applied Physics* **88**, 4469-4475.
- DIANOV, E., DVOYRIN, V., UMNIKOV, A. A., YASHKOV, M. V. and GURYANOV, A. 2005 *Quantum Electronics* **35**, 1083-1084.
- DIANOV, E., SHUBIN, A. V., MELKUMOV, M. A., MEDVEDKOV, O. I. and BUFETOV, I. A. 2007 *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 1749 - 1755.
- DIANOV, E. M. 2012 *Light: Science and Application - NPG* **1**, 1-7.
- DIANOV, E. M., DVOYRIN, V., MASHINSKY, V. and MEDVEDKOV, O. I. 2006.
- DONG, G. P., XIAO, X. D., REN, J., RUAN, J., LIU, X., QIU, J., LIN, C. and ZHAO, X. 2008 *CHIN.PHYS.LETT.* **25**, 1891 - 1894.
- DUSSARDIER, B., FELICE, V., MONNOM, G., GUYOT, Y. and BOULON, G. 2002 *OSA TOPS Advanced Solid State Lasers* **68**, 104 - 108.
- DVOYRIN, V., MASHINSKY, V. M., BULATOV, L., BUFETOV, I. A., SHUBIN, A. V., MELKUMOV, M. A., KUSTOV, E. F. and DIANOV, E. M. 2006 *OPTICS LETTERS* **31**, 2966 - 2968.

- DVOYRIN, V., MASHINSKY , V. M. and DIANOV , E. M. 2008 *IEEE - JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS* **44**, 834 - 840.
- EL HAMZAOU, H., BERNARD, R. M., CHAHADH, A., CHASSAGNEUX, F., BOIS, L., JEGOUSO, D., HAY, L., CAPOEN, B. and BOUAZAOU, M. 2010 *Materials Letters* **64**, 1279-1282.
- ERFUT, G. 2003 *phys. stat. sol (a)* **200**, 429 - 438.
- FANG, J.-Y., QIN, S.-Q., ZHANG, X.-A., NIE, Y.-M. and WANG, F. 2012 *RSC Advances* **2**, 11777-11785.
- FELDMAN, A., HOROWITZ, D. and WAXLER, R. 1973 *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **9**, 1054-1061.
- FIRSTOV, S. V., SHUBIN , A. V., KHOPIN , V. F., MELKUMOV, M. A., BUFETOV , I. A., MEDVEDKOV , O. I., GURYANOV , A. N. and DIANOV , E. M. 2011 *Quantum Electronics* **41**, 581-583.
- FRENS, G. 1973 *Nature Physical Science* **241**, 20 - 22.
- FUJIMOTO, Y. 2010 *Advanced in Solid State Lasers Development and Applications*, (Intech.
- FUJIMOTO, Y., MATSUBARA , H. and NAKATSUKA , M. 2001, 462 - 463.
- FUJIMOTO, Y. and NAKATSUKA , M. 2003 *APPLIED PHYSICS LETTERS* **82**, 3325 - 3326.
- GU, J. L., SHI, J. L., YOU, G. J., XIONG, L. M., QIAN, S. X., HUA, Z. L. and CHEN, H. R. 2005 *Advanced Materials* **17**, 557-560.
- HAMANAKA, Y., FUKUTA, K., NAKAMURA, A., LIZ-MARZÁN, L. M. and MULVANEY, P. 2004 *Journal of Luminescence* **108**, 365-369.
- HAMSTRA, M. A., FOLKERTS, H. F. and BLASSE, G. 1994 *Journal of Materials Chemistry* **4**, 1349-1350.
- HAYAKAWA, T., ONO, Y. and NOGAMI, M. 2000, Vol. 3943, pp. 102-111.
- HUGHES, M., AKADA , T., SUZUKI, T. and HEWAK , D. W. 2009 *OPTICS EXPRESS* **17**, 19345 - 19355.
- JARABO, S. and ALVAREZ, J. M. 1998 *Applied optics* **37**, 2288 - 2295.
- KALITA , M. P., TOO , S. and SAHU , J. 2008 *OPTICS EXPRESS* **16**, 21032 - 21038.
- KATO, T., SUETSUGU, Y. and NISHIMURA, M. 1995 *Optics Letters* **20**, 2279 - 2281.
- KHONTHON , S., MURIMOTO, S., ARAI , Y. and OHISHI, Y. 2007 *Suranaree Journal of Science and Technology* **14**, 141 - 146.
- KIVISTO, S., PUUSTINEN, J., GUINA , M., OKHOTNIKOV, O. and DIANOV , E. 2008 *Electronics letters* **44**, 1456-1458.
- LAMARRE, J.-M., BILLARD, F., KERBOUA, C. H., LEQUIME, M., ROORDA, S. and MARTINU, L. 2008a *Optics Communications* **281**, 331-340.
- LAMARRE, J. M. 2008b In *Département de Génie Physique, Ecole Polytechnique de Montréal*
- Institut Fresnel, CNRS UMR 6133, Vol. Docteur en sciences Université de Montréal*
- Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, pp. 280.
- LEE, M., KIM, T. S. and CHOI, Y. S. 1997 *Journal of Non-Crystalline Solids* **211**, 143-149.
- LIAO, H. B., WEN, W. and WONG, G. K. L. 2003 *Journal of Applied Physics* **93**, 4485-4488.
- LIAO, H. B., XIAO, R. F., FU, J. S., YU, P., WONG, G. K. L. and SHENG, P. 1997 *Applied Physics Letters* **70**, 1-3.
- LIAO, H. B., XIAO, R. F., WANG, H., WONG, K. S. and WONG, G. K. L. 1998 *Applied Physics Letters* **72**, 1817-1819.
- LIZ-MARZAN, L. M., GIERSIG, M. and MULVANEY, P. 1996 *Langmuir* **12**, 4329-4335.

- LU, Q., CUI, F., DONG, C., HUA, Z. and SHI, J. 2011 *Optical Materials* **33**, 1266-1271.
- MASHINSKY, V. M., DVOYRIN, V., BULATOV, L., BUFETOV, I. A., SHUBIN, A. V., KUSTOV, E. F., DIANOV, E., UMNIKOV, A. A., YASHKOV, M. V. and GURYANOV, A. 2006.
- MELKUMOV, M. A., BUFETOV, I. A., SHUBIN, A. V., FIRSTOV, S., KHOPIN, V., GURYANOV, A. and DIANOV, E. 2011 *OPTICS Letters* **36**, 2408-2410.
- MELLONI, A., FRASCA, M., GARAVAGLIA, A., TONINI, A. and MARTINELLI, M. 1998 *Opt. Lett.* **23**, 691-693.
- MENG, X., PENG, M., CHEN, D., ZHU, C. and QIU, J. 2004 *CHIN.PHYS.LETT.* **22**, 615 - 617.
- MENG, X., QIU, J., PENG, M., CHEN, D., ZHAO, Q. and ZHU, C. 2005a *OPTICS EXPRESS* **13**, 1628 - 1634.
- MENG, X., QIU, J., PENG, M., CHEN, D. and ZHU, C. 2005b *OPTICS EXPRESS* **13**, 1635 - 1642.
- MILAM, D. and WEBER, M. J. 1976 *Journal of Applied Physics* **47**, 2497.
- MIZRAHI, V., SAIFI, M. A., ANDREJCO, M. J., DELONG, K. W. and STEGEMAN, G. I. 1989 *Optics Letters* **14**, 1140-1142.
- MURATA, K., FUJIMOTO, Y., KANABE, T., FUJITA, H. and NAKATSUKA, M. 1999 *Fusion Engineer Design* **44**, 437-439.
- MUTO, S., KUBO, T., KUROKAWA, Y. and SUZUKI, K. 1998 *Thin Solid Films* **322**, 233-237.
- MYERS, R. A., MUKHERJEE, N. and BRUECK, S. R. J. 1991 *Opt. Lett.* **16**, 1732-1734.
- NEFF, M., ROMANO, V. and LÜTHY, W. 2008 *Optical Materials*.
- OLIVIER, T., BILLARD, F. and AKHOUAYRI, H. 2004 *Opt. Express* **12**, 1377-1382.
- PENG, M., MENG, X., QIU, J., ZHAO, Q. and ZHU, C. 2005a *Chemical Physics Letters* **403**, 410 - 414.
- PENG, M., QIU, J., CHEN, D., MENG, X., YANG, I., JIANG, X. and ZHU, C. 2004 *OPTICS LETTERS* **29**.
- PENG, M., QIU, J., CHEN, D., MENG, X. and ZHU, C. 2005b *OPTICS EXPRESS* **13**, 6892 - 6898.
- PENG, M., QIU, J., CHEN, D., MENG, X. and ZHU, C. 2005c *OPTICS LETTERS* **30**, 2433 - 2435.
- PENG, M., SPRENGER, B., SCHMIDT, M. A., SCHWEFEL, H. G. L. and WONDRACZEK, L. 2010a *OPTICS EXPRESS* **18**, 12852 - 12863.
- PENG, M. and WONDRACZEK, L. 2009 *OPTICS LETTERS* **34**, 2885-2887.
- PENG, M. and WONDRACZEK, L. 2010b *OPTICS LETTERS* **35**, 2544-2546.
- PINÇON, N., PALPANT, B., PROT, D., CHARRON, E. and DEBRUS, S. 2002 *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **19**, 395-402.
- POL, V. G., GEDANKEN, A., CALDERON-MORENO, J., PALCHIK, V., SLIFKIN, M. A. and WEISS, A. M. 2003 *Chemistry of Materials* **15**, 3402-3402.
- RAULIN, K., TURRELL, S., CAPOEN, B., KINOWSKI, C., THANH TRAN, V. T., BOUAZAOU, M. and CRISTINI, O. 2011 *Journal of Raman Spectroscopy* **42**, 1366-1372.
- RAZDOBREEV, I., BIGOT, L., PUREUR, V., FAVRE, A., BOUWMANS, G. and DOUAY, M. 2007 *APPLIED PHYSICS LETTERS* **90**, 031103.
- RAZDOBREEV, I., EL HAMZAOU, H., IVANOV, V., KUSTOV, E. F., CAPOEN, B. and BOUAZAOU, M. 2010 *OPTICS LETTERS*.
- REN, J., CHEN, D., YANG, G., XU, Y., ZENG, H. and CHEN, G. 2007 *CHIN.PHYS.LETT.* **24**, 1958 - 1960.
- RICARD, D., ROUSSIGNOL, P. and FLYTZANIS, C. 1985 *Opt. Lett.* **10**, 511-513.
- RULKOV, A. B., FERIN, A. A., POPOV, S. V., TAYLOR, J. R., RAZDOBREEV, I., BIGOT, L. and BOUWMANS, G. 2007 *OPTICS EXPRESS* **15**, 5473-5476.

- RYASNYANSKIY, A. I., PALPANT, B., DEBRUS, S., PAL, U. and STEPANOV, A. L. 2009 *Physics of the Solid State* **51**, 55-60.
- SELVAN, S. T., HAYAKAWA, T., NOGAMI, M., KOBAYASHI, Y., LIZ-MARZÁN, L. M., HAMANAKA, Y. and NAKAMURA, A. 2002 *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 10157-10162.
- SEO, Y., FUJIMOTO, Y. and NAKATSUKA, M. 2006 *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS* **18**, 1901 - 1903.
- SET, S. Y., YAGUCHI, H., TANAKA, Y. and JABLONSKI, M. 2004 *Lightwave Technology, Journal of* **22**, 51-56.
- SMITH, D. D., YOON, Y., BOYD, R. W., CAMPBELL, J. K., BAKER, L. A., CROOKS, R. M. and GEORGE, M. 1999 *Journal of Applied Physics* **86**, 6200-6205.
- SRIVASTAVA, A. 1998 *Journal of Luminescence* **78**, 239 - 243.
- STROUD, R. M., SCHIESTEL, S., MELINGER, J. S., CAROSELL, C. A. and KNIES, D. L. 1998 In *Nonlinear Optics '98: Materials, Fundamentals and Applications Topical Meeting*, pp. 75-77.
- TRUONG, V., BIGOT, L., LE ROUGE, A., DOUAY, M. and RAZDOBREEV, I. 2008 *APPLIED PHYSICS LETTERS* **92**, 041908-1 - 3.
- TURKEVICH, J., STEVENSON, P. C. and HILLIER, J. 1951 *Discussions of the Faraday Society* **11**, 55-75.
- VITRANT, G. 1998 In *L'optique non linéaire et ses matériaux - Effet non linéaires en optique guidée*.
- YANG, Y., NOGAMI, M., SHI, J., CHEN, H., MA, G. and TANG, S. 2006 *Applied Physics Letters* **88**, 081110-3.
- ZHAO, P., LI, N. and ASTRUC, D. 2013 *Coordination Chemistry Reviews* **257**, 638-665.
- ZLENKO, A. S., FIRSTOV, S. V., RYUMKIN, K. E., KHOPIN, V. F., ISKHAKOVA, L. D., SEMENOV, S. L., BUFETOV, I. A. and DIANOV, E. M. 2012 *Quantum Electronics* **42**, 310.

Chapitre 3.

Fibres optiques dopées par l'élément bismuth

L'élément bismuth présente une vaste plage de luminescence fortement dépendante de son état de valence mais aussi de la matrice hôte. La valence de cet ion est, par ailleurs, certainement liée à la méthode de fabrication du cristal ou du verre hôte. La correspondance entre les propriétés spectroscopiques et le degré de valence de ce système complexe est donc étudiée depuis les années 1970. A cette époque, seule la gamme spectrale allant de l'ultraviolet au visible est caractérisée par spectroscopies d'absorption et d'émission. Grâce à ces recherches, l'origine de cette luminescence UV-Visible est désormais bien établie. Il en va autrement en ce qui concerne la luminescence infrarouge du bismuth, ou de ce que l'on peut aussi qualifier de centre lié au bismuth, puisque son origine fait toujours débat, malgré le nombre important de données spectroscopiques disponibles à ce jour dans la littérature scientifique.

En préambule de ce chapitre, sur la base des propriétés optiques présentées dans le chapitre 2, nous présentons les hypothèses tirées de la littérature quant à l'origine de la luminescence de l'élément bismuth dans des matrices vitreuses.

1. Hypothèses sur l'origine de la photoluminescence infrarouge du bismuth

Les propriétés spectroscopiques de l'élément bismuth dans l'infrarouge sont très différentes de celles exposées dans le chapitre 2 et qui concerne la gamme spectrale UV-Visible. La durée de vie de plusieurs centaines de microsecondes est l'argument mis en avant pour distinguer cette luminescence infrarouge de celle des ions Bi^{3+} et Bi^{2+} (Cf. chapitre 2 paragraphe 1.2). L'ensemble des données rapportées par les auteurs ayant travaillé sur le centre émetteur dans l'infrarouge se rejoignent en termes de longueurs d'onde d'absorption et d'émission, de largeur spectrale et de durée de vie mais les conclusions sur la nature même du centre émetteur diffèrent. La seule analyse commune relie la bande de luminescence à 1100 nm à la présence d'un élément de la colonne 3A du tableau périodique alors que la bande d'émission à 1400 nm semble liée à un centre émetteur dans la silice.

1.1. Bi^{5+} ...

Les publications relatant la découverte de la luminescence infrarouge du bismuth présentent Bi^{5+} comme un possible centre émetteur. Dès 2001, Fujimoto présente un signal vierge en résonance de spin électronique (RSE) pour des verres de silice dopée par le bismuth. Cette méthode repose sur l'absorption de rayonnement électromagnétique micro-onde par un matériau soumis à un champ magnétique extérieur. Du fait de la levée de dégénérescence induite par le champ magnétique, les électrons non-appariés vont pouvoir absorber, pour une valeur donnée du champ magnétique, le champ microonde. Cette méthode est donc adaptée pour déceler les composés dont la couche extérieure n'est que partiellement remplie. Ainsi, le fait de ne détecter aucun signal RSE accrédite la présence de l'ion bismuth dans un degré de valence 5, dont la couche extérieure d'électron $5d^{10}$ est totalement remplie.

Cette mesure permet également d'éliminer les défauts de la silice présentant des propriétés paramagnétiques. Ainsi, il ne peut s'agir des centres E' ($\equiv \text{Si}\bullet$), caractéristiques d'une déficience d'oxygène ou d'oxygène non pontant (NBOHC , $\equiv \text{Si-O}$), sous sa forme paramagnétique apparu à la suite du piégeage d'un trou.

Les centres de défauts de type SiODC(I) qui représentent deux atomes de silicium reliés entre eux sans l'intermédiaire d'un atome d'oxygène ($\equiv \text{Si-Si}\equiv$) sont également exclus. Non paramagnétiques, ces défauts présentent une émission dans le visible sous excitation à 250 nm non décelée dans les échantillons de Fujimoto.

L'excitation par des rayons X de ces échantillons (EXAFS) permet d'estimer la distance entre l'atome l'excité et ses plus proches voisins. La distance calculée entre l'atome de bismuth et ses oxygènes voisins est de 2,1 Å et 2,3 Å. Cette valeur est comparée aux distances précédemment mesurées dans $\text{LiBi}^{5+}\text{O}_3$ [Fujimoto 2010].

Par la suite, des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) dans les échantillons de silice dopée par le bismuth sont venues confirmer le rôle prépondérant de l'aluminium dans l'émission infrarouge centrée autour de 1100 nm. En effet, le spectre obtenu correspond à celui de l'aluminium en phase α et en coordinance 6 [Fujimoto 2006].

L'ensemble de ces mesures a permis à ce groupe de proposer, en 2008, une potentielle structure émettrice dans l'infrarouge dont la forme est présentée sur la Figure 60.

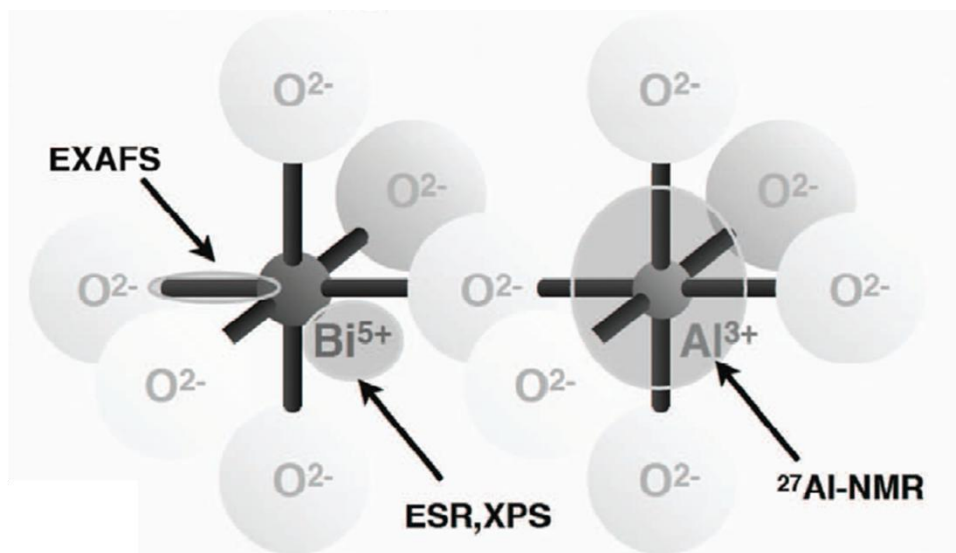


Figure 60 – Proposition par Y.Fujimoto d'un centre émetteur dans l'infrarouge combinant les ions Bi^{5+} et Al^{3+} . ESR = RPE. Extrait de [Fujimoto 2008].

Parallèlement à ces travaux, Peng présente en 2005 une étude de la luminescence infrarouge dans trois verres germanates de composition $\text{GeO}_2:\text{Bi},\text{M}$ ($\text{M}=\text{B}, \text{Ga}, \text{Al}$) [Peng, 2005a]. L'intensité de la luminescence augmente au fur et à mesure que le rayon entre le cation M^{3+} et son proche voisin Ge^{4+} diminue. Les auteurs concluent que ce faible rayon interatomique stabilise la distribution de charge si l'espèce M est de forme tétraédrique $[\text{MO}_{4/2}]^-$ pour contrebalancer la valence positive du complexe $[\text{Bi}^{5+}\text{O}_{4/2}]^-$.

Plus récemment, Razdobreev a utilisé une expérience de résonance magnétique par pompage optique (ODMR) à 808 nm à la température de 1,8 K [Razdobreev 2009]. Proche de la méthode RPE, cette expérience permet de déduire le facteur de Landé¹² pour caractériser l'état de spin d'une particule. Le signal ODMR obtenu est attribué à la recombinaison de paires électrons – trous de la configuration électronique $\text{Bi}^{5+}\text{O}_n^{2-}$ dans un environnement octaédrique.

1.2. ... ou un degré de valence inférieur

Même si les arguments en faveur de Bi^{5+} sont convaincants, une série d'expériences menées, parfois par les mêmes auteurs, apparaissent en contradiction avec la possibilité de voir Bi^{5+} comme un centre émetteur possible dans l'infrarouge. La première observation vient de l'énergie importante nécessaire au passage de l'état fondamental $5d^{10}$ à l'état excité $5d^96s^1$. Cette énergie de l'ordre de 18,5 eV ne permet pas de transitions dans le visible ou le proche infrarouge. Les autres observations à prendre en compte sont les suivantes :

- Le composé Bi_2O_3 est connu pour subir une thermo-réduction sous forme métallique Bi ou BiO à hautes températures. La formation de cluster Bi_2 ou Bi_4 est alors possible et discrédite la piste Bi^{5+} .

¹² Le facteur de Landé est une grandeur physique sans dimension qui, en mécanique quantique, permet de relier le moment magnétique au moment cinétique d'un état quantique.

- La luminescence infrarouge est détectée dans des verres de chalcogénures qui, par définition, sont fabriqués sous vide pour obtenir une composition dépourvue d'oxygène [Dong, 2008].
- L'addition d'agents réducteurs permet d'accroître l'intensité de la luminescence infrarouge dans certains verres de silice [Arai, 2007] alors que l'ajout d'oxydants comme le cérium ou l'oxyde de calcium en forte concentration supprime cette photoluminescence [Peng, 2009b; Ren, 2007].
- Les verres à forte basicité optique¹³[Duffy, 1976] ne présentent pas ou peu de photoluminescence infrarouge alors que cette condition est censée favoriser le bismuth sous une forme ionique Bi^{5+} .
- Le degré de valence 5 du bismuth n'est stable que dans des composés de types alcalins ou alcalino-terreux, qui ne présentent pas tous de luminescence infrarouge [Fujimoto 2006; Peng, 2005b].

Pour rejoindre le troisième point présenté ci-dessus, nous verrons dans le paragraphe 3.2.2.1 de ce chapitre que la fabrication d'un verre sous atmosphère réductrice de type H_2/Ar favorise la luminescence infrarouge. Maintenant que nous avons présenté les arguments mettant en cause la présence de l'espèce ionique Bi^{5+} dans la matrice, nous allons passer en revue les arguments qui permettent d'associer l'origine de la luminescence infrarouge des verres dopés par le bismuth à une forme réduite de cet élément.

1.2.1. Bi^+

En 2005, Meng propose un diagramme d'énergie de l'ion Bi^+ susceptible de justifier l'ensemble des bandes d'absorption et d'émission caractérisées dans les verres phosphates et germanates dopés par le bismuth. La Figure 61 (a) présente ce diagramme avec, en comparaison, les niveaux d'énergie de l'ion libre Bi^+ (Figure 61 (b)).

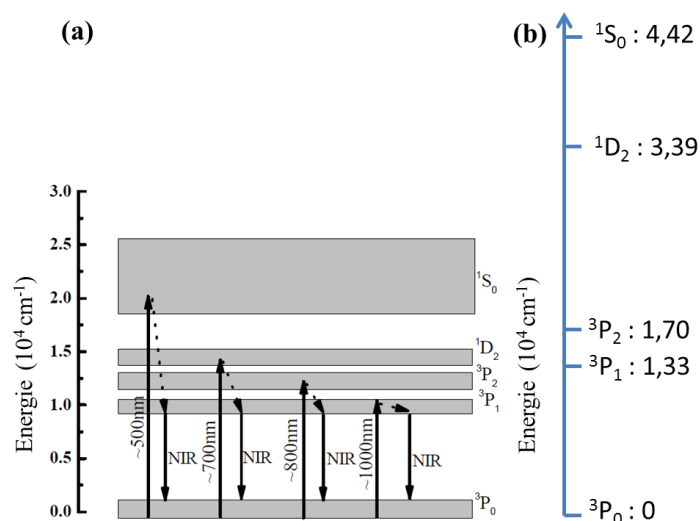


Figure 61 – (a) Proposition, par Meng, de transitions entre les niveaux d'énergie de l'ion Bi^+ susceptibles d'être responsables d'une luminescence infrarouge à la longueur d'onde de 1000 nm [Meng, 2005]. (b) Niveaux d'énergie de l'ion libre Bi^+ .

¹³ Duffy *et al.* ont proposé de classer quantitativement un certain nombre d'oxydes en fonction de leur pouvoir électro-donneur ou "basicité optique" (Λ).

La différence d'énergie entre le diagramme de l'ion libre Bi^+ et celui de l'ion inséré dans cette matrice n'est pas justifiée. Nombres d'équipes ont par la suite repris cette hypothèse dès lors que les conditions de fabrication de la matrice vitreuse ne sont pas propices à la formation d'une espèce de degré de valence élevé.

L'argument avancé par Okhrimchuk justifie la nécessité d'une espèce ionique de type Bi^+ pour contrebalancer l'excédent de charge positive amenée par l'espèce Bi^{3+} [Okhrimchuk 2008]. Cette hypothèse se base sur l'observation d'une luminescence visible dans la quasi-totalité des matrices présentant la luminescence infrarouge. Cette double luminescence serait alors due à la présence de bismuth sous forme Bi^+ , comme conséquence de la présence de la forme Bi^{3+} dans la matrice.

En parallèle à cela, Ren fait le premier le rapprochement entre la photoluminescence du bismuth dans l'infrarouge et celle présentée par l'espèce Pb^0 , de même configuration électronique que Bi^+ [Ren, 2007; Fockele, 1989]. La durée de vie de cette luminescence infrarouge de Pb^0 dans une matrice fluorée SrF_2 reste cependant plus longue (3,2 ms) que celle du bismuth.

1.2.2. Bi^0

Lors de la fabrication par fusion de verres bismutés à température croissante entre 1000 °C et 1300 °C, Peng a constaté une modification de teintes des échantillons du jaune vers le noir.

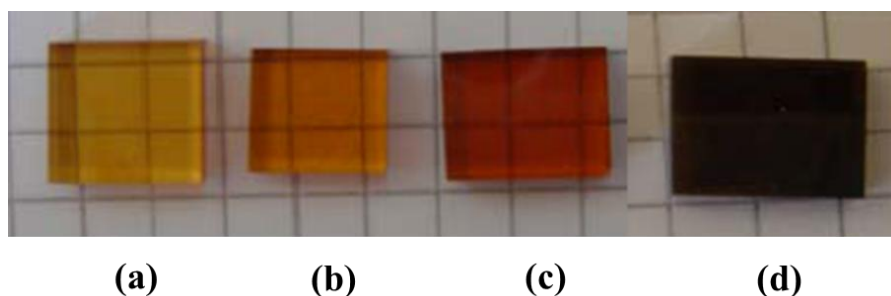
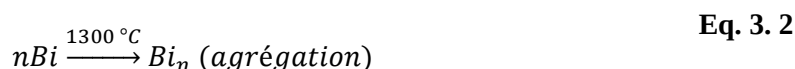
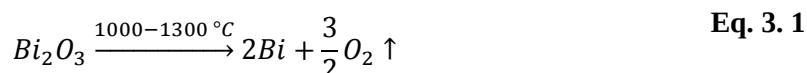


Figure 62 – Fabrication de verres massifs de types bismutés pour des températures croissantes comprises entre (a) 1000 °C et (d) 1300 °C. Photographie extraite de [Peng, 2009b].

L'intensité de la luminescence infrarouge de ce verre augmente avec la température de fusion pour les échantillons (a) à (c) de la Figure 62 mais chute brusquement pour l'échantillon (d). L'hypothèse émise pour expliquer cette variation de luminescence est la réduction du bismuth sous une forme atomique Bi^0 dont la concentration croît en fonction de la température de 1000 °C à 1300 °C selon l'équation bilan :



Puis, à 1300 °C, une agrégation des atomes de bismuth provoque l'extinction de la luminescence. Cette agrégation est justifiée par des mesures au microscope électronique par transmission.

Le second argument avancé par ce groupe tient à la comparaison entre les rayons ioniques des espèces Bi^0 et Bi^{3+} d'une part, et des rayons ioniques des composants du réseau d'autre part, pour les trois compositions de verre que sont $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Bi}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Bi}$ et $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Bi}$. Le dopant ne pourra se substituer à l'atome composant la matrice cristalline qu'à la condition que leurs rayons atomiques soient relativement proches. L'écart de diamètres relatifs toléré pour qu'un atome puisse se substituer à un autre est de 30% selon la relation :

$$D_r(\%) = 100 \cdot \frac{R_m - R_d}{R_m} \quad \text{Eq. 3. 3}$$

avec R_m le rayon ionique du composant de la matrice et R_d celui du dopant. Les écarts de diamètres sont présentés dans le Tableau 14 et corroborent l'hypothèse selon laquelle, si le centre Bi^0 est responsable de la luminescence infrarouge, elle ne peut se produire qu'au sein de la matrice $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Dopant (rayon Å)		Composant de la matrice (rayon Å)					
		Ba (1,52)	Ba (1,61)	Ca (1,06)	Ca (1,12)	Ca (1,18)	Sr (1,31)
CN		10	12	7	8	9	9
Bi^{3+} (1,17)	8	23,03	27,33	-10,38	-4,46	0,85	10,69
Bi^0 (1,6)		-5,26	0,62	-50,94	-42,86	-35,59	-22,14

Tableau 14 – Ecart de diamètres relatifs entre le rayon du dopant (bismuth) et celui de l'espèce majoritaire de la matrice hôte. Un écart supérieur à 30 % rend impossible la substitution d'un ion de la matrice par le dopant.

L'hypothèse de la présence de Bi^0 est confortée par une troisième étude de ce groupe de recherche sur une matrice cristalline favorable à la luminescence infrarouge du bismuth à base de baryum : $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$. Comme en témoigne le Tableau 15, les niveaux d'énergie de l'atome libre Bi^0 présentent un bon accord avec les transitions mesurées par spectroscopie d'absorption et d'émission dans cette matrice, mais uniquement pour les transitions optiques dans la gamme spectrale du visible.

Bi^0		$\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Bi}$
Multiplet	Energie / Longueur d'onde $\text{cm}^{-1} / \text{nm}$	Energie / Longueur d'onde $\text{cm}^{-1} / \text{nm}$
$^4\text{S}_{3/2}$	0	
$^2\text{D}_{3/2}$	11419,03 / 875	11765 / 850
$^2\text{D}_{5/2}$	15437,66 / 648	15038 / 665
$^2\text{P}_{1/2}$	21661,00 / 462	20921 / 478
$^2\text{P}_{3/2}$	33164,84 / 302	33557 / 298

Tableau 15 – Comparatif entre les niveaux d'énergie de l'atome libre Bi^0 et les bandes d'absorption relevées expérimentalement de la matrice $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Bi}$.

L'hypothèse visant à impliquer le bismuth sous la forme Bi^0 comme le centre émetteur dans l'infrarouge est aujourd'hui celle qui présente le moins de contre argument. Les observations allant

dans ce sens ne sont cependant pas encore assez détaillées pour que cette hypothèse soit une conclusion définitive.

1.2.3. BiO

Comme mentionné précédemment, Bi_2O_3 peut être partiellement réduit à hautes températures. Il se peut que cela se produise au profit d'une espèce BiO. Or, cette molécule BiO présente, en phase gazeuse, un pic de luminescence à 1400 nm d'une durée de vie de $480 \pm 10 \mu\text{s}$ sous excitation optique à 800 nm. Cette luminescence est attribuée à la transition $X_2 \ ^2\Pi_{3/2} \rightarrow X_1 \ ^2\Pi_{1/2}$ de la molécule BiO et s'observe pour l'espèce Bi_2O_3 en présence d' O_2 , de CO_2 , SO_2 , NO_2 ou N_2O [Shestakov, 1998]. Cette conclusion est transposée en 2006 par Ren au verre de silice dopée par le bismuth [Ren 2006].

Cette hypothèse est confortée l'année suivante par Murata et al. qui caractérisent les bandes d'absorptions et de luminescences de différents verres de types silicates et borates dopés par le bismuth. Les convergences en termes de propriétés spectroscopiques leur permettent de présenter un diagramme de niveau d'énergie typique de leurs échantillons dopés par le bismuth. La Figure 63 présente côte à côte les niveaux de leur diagramme typique et ceux du bismuth sous forme métallique Bi^0 , du radical BiO et du bismuth sous forme ionique Bi^{3+} [Murata 2007].

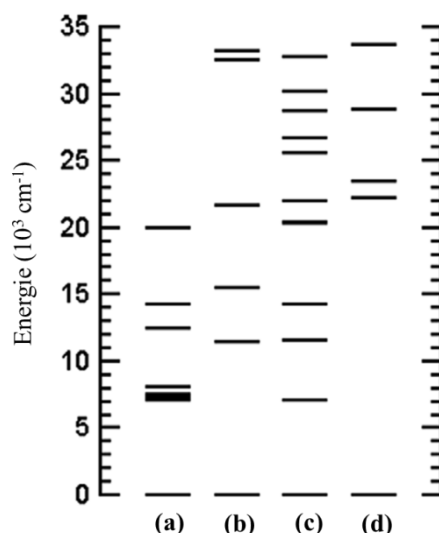


Figure 63 – Comparatif entre (a) les niveaux d'énergie typique des échantillons dopés par le bismuth fabriqués par Murata et les espèces : (b) Bi métallique, (c) radical BiO, (d) et l'ion libre Bi^{3+} .

Les similitudes entre les diagrammes d'énergie de leurs échantillons et celui du radical BiO leur permettent de présenter cette molécule comme un responsable potentiel de la luminescence infrarouge des verres dopés par le bismuth.

En 2011, cette piste est suivie par Sokolov, du FORC, qui compare les bandes d'absorption et de luminescence d'une fibre optique de silice dopée par le bismuth avec les propriétés spectroscopiques de la molécule BiO. Cette étude justifie les bandes d'absorption dans le visible à 460 nm, 620 nm et 810 nm ainsi que dans l'infrarouge à 1440 nm. Les transitions luminescentes en pointillées sur la

Figure 64 sont estimées à 830 nm et 1440 nm. Cette dernière bande est la signature des verres de silice pure dopée par le bismuth.

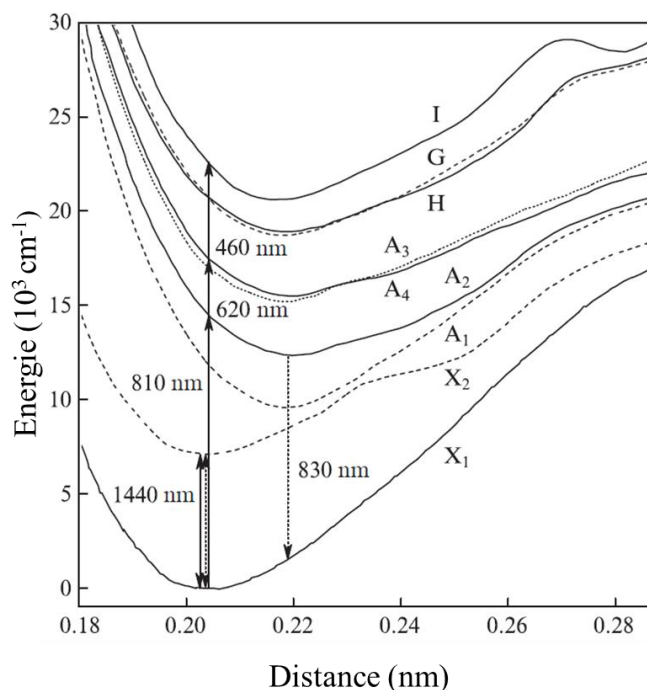


Figure 64 – Concordance entre les mesures spectroscopiques d'une fibre optique à cœur de silice dopée bismuth et les niveaux d'énergie du radical BiO. Tirée de [Sokolov 2011].

Menées en parallèle, les études sur les verres de chalcogénures dopés bismuth et dépourvus d'oxygène par nature ont cependant sensiblement discrédité cette hypothèse.

1.2.4. Bi dimères

D'un point de vue spectroscopique, les atomes de bismuth présentent une forte absorption autour de 500 nm en adéquation avec les niveaux d'énergie des agrégats de bismuth [Kalinkina, 1987]. Les autres observations qui ont amené à considérer Bi₂ ou Bi₂²⁻ comme possibles centres émetteurs dans l'infrarouge sont davantage des considérations d'ordre chimique faisant référence à la voie de synthèse du matériau. En effet, une agglomération d'atomes de bismuth de type Bi²⁻ procure au verre une coloration rose alors que la teinte sera plutôt rouge en présence d'une entité de type Bi⁴⁺. Khonthon conclut donc à la présence de ces agglomérats Bi²⁻ dans un verre rose de composition zinc-aluminosilicate dopé bismuth présentant un signal ESR [Khonthon 2007]. Cependant, seule la forme Bi²⁻ du bismuth présente une réponse ESR due à la présence d'un électron non apparié. Il suffit alors que l'agglomérat soit plutôt de la forme Bi₂²⁻, insensible à la résonance de spin électronique, et l'absence de signal ESR ne signifie plus absence d'agglomérats. La conclusion est d'autant plus difficile à tirer que la forme sous laquelle les agglomérats vont se constituer dans le matériau, Bi₂ ou Bi₂²⁻ est fortement dépendante de la composition du verre et de la méthode de synthèse.

Par la suite, Denker incrimine également cette forme agglomérée du bismuth comme responsable d'une émission dans l'infrarouge en constatant une dépendance quadratique entre l'absorption de la matrice et la concentration en Bi_2O_3 d'une matrice magnésium-aluminosilicate [Denker, 2009]. Un bémol peut être apporté à cette observation du fait qu'aucune relation de ce type n'a pu être démontrée dans les verres germanates.

1.2.5. Et bien d'autres...

Les autres hypothèses sur l'origine de la luminescence infrarouge du centre émetteur dans les verres de silice dopée par le bismuth sont généralement des déclinaisons ou des combinaisons entre espèces présentées dans les paragraphes précédents (paragraphes 1.2.1 à 1.2.4). Ainsi, lors de la 31^{ème} conférence ECOC¹⁴ de 2005, Dvoyrin présente le complexe $\{(\text{AlO}_{4/2})^- | \text{Bi}^+\}$ comme responsable de l'émission infrarouge centrée aux alentours de 1100 nm. L'incompatibilité du rayon ionique du bismuth avec les dimensions du tétraèdre SiO_4 est mise en avant. A l'inverse, la concordance entre les rayons ioniques de l'aluminium et du bismuth fait du complexe $(\text{AlO}_{4/2})^-$ un site d'accueil favorable à la stabilisation de l'ion Bi^+ [Dvoyrin, 2005]. A l'époque de ces premières conclusions, la luminescence infrarouge du bismuth n'est toujours pas observée sans la présence d'un élément de la colonne 3A du tableau périodique des éléments.

Dans le même esprit, Peng présente le rôle dispersif utile joué par l'entité trivalente Al^{3+} dans un verre de type germanate [Peng, 2005c]. Ainsi, l'intensité de la luminescence augmente avec la concentration en aluminium jusqu'à une certaine valeur (4 – 5 mol. %). Cependant, cette remarque n'est plus juste si la concentration continue à augmenter. La coexistence d'ions Al^{3+} de nombres de coordinations différents ne semble pas propice à la luminescence infrarouge du site émetteur.

D'autres auteurs préconisent la coexistence de plusieurs formes ou degrés de valence du bismuth. Par exemple, L. Zhang fait concorder ses mesures expérimentales d'absorption et d'émission sur un échantillon de verre de type alumino-germano-silicate dopé bismuth avec les diagrammes d'énergie des espèces Bi^+ et Bi^0 [Zhang, 2012]. L'auteur affirme s'appuyer, dans ce diagramme, sur les valeurs des transitions énergétiques de ces espèces libres présentées par C. Moore en 1971. Cependant, si les niveaux d'énergies représentés sur la Figure 65 tiennent bien compte des mesures expérimentales, ces résultats présentent un décalage en énergie, dépassant les 1000 cm^{-1} pour certains niveaux, avec les valeurs recensées par C. Moore.

¹⁴ ECOC : European Conference on Optical Communication

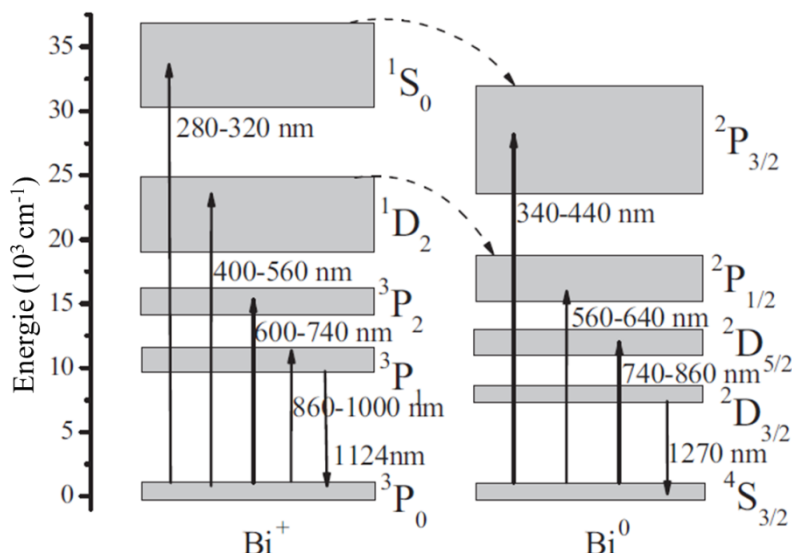


Figure 65 – Proposition, par Zhang, de transferts entre les niveaux d'énergie de l'ion Bi^{3+} vers la forme Bi^0 du bismuth, susceptibles d'être responsables d'une luminescence infrarouge aux longueurs d'onde de 1120 nm et 1270 nm.

Voici donc les diverses hypothèses tour à tour avancées dans la littérature (Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi_0 , BiO , Bi dimères...) afin d'attribuer une origine à la luminescence dans l'infrarouge du centre lié à l'élément bismuth.

Points-clés

- Le fait de ne détecter aucun signal en résonance de spin électronique (ESR) est le principal argument avancé par l'hypothèse selon laquelle l'espèce ionique Bi^{5+} est responsable de l'émission dans le proche infrarouge.
- Les fortes températures utilisées pour la densification des verres dopés bismuth et la présence de la luminescence infrarouge en présence d'élément réducteur ont mis à mal cette hypothèse Bi^{5+} .
- Les ressemblances entre la photoluminescence du plomb à l'état Pb^0 , isoélectronique de l'ion Bi^{3+} , rend crédible l'hypothèse d'une luminescence infrarouge associée à l'ion bismuth dans un degré de valence +1.
- La réduction de l'ion Bi^{3+} en Bi^0 à hautes températures est mise en avant pour proposer l'espèce métallique Bi^0 comme responsable de la luminescence infrarouge. La concordance du rayon ionique de cette espèce avec celui des espèces composant la matrice est également un argument de taille.
- L'espèce BiO présente une luminescence infrarouge centrée à la longueur d'onde de 1400 nm dans les gaz. L'observation de cette luminescence infrarouge dans des verres de chalcogénures est le principal obstacle au développement de cette hypothèse.
- Les verres dopés par des solutions synthétisées de façon à contenir des agrégats de bismuth de type dimères présente une luminescence infrarouge. Aucune information n'existe, cependant, sur la conservation des dimères après les étapes de densification ou d'étirage à hautes températures.

Comme on le voit, bien des questions subsistent encore quant à l'origine de ces larges bandes d'émission dans l'infrarouge. Malgré ces conclusions parfois contradictoires, nous avons pu constater, dans le chapitre 2, que la réalisation de composants fibrés exploitant cette luminescence est une thématique de recherche active. Les deux thématiques de recherche sont en fait intimement liées puisqu'une meilleure connaissance du centre émetteur permettra d'adapter les procédés de fabrication et de favoriser ainsi son incorporation dans des conditions propices à l'observation de sa luminescence infrarouge. Dans l'optique d'apporter des éléments de réponse, nous proposons donc deux axes de recherches distincts, qui seront respectivement présentés dans les sections 2 et 3 de ce chapitre :

- L'étude d'une fibre optique de silice dopée par le bismuth et dépourvue d'autres co-dopants.
- L'étude de l'influence de l'atmosphère de fabrication lors de la synthèse de préformes optiques par le procédé MCVD.

2. Fibre optique micro-structurée à cœur de silice dopée bismuth

Nous avons constaté dans le chapitre 2, paragraphe 1.4, que la luminescence infrarouge, présente dans de nombreuses matrices multicomposants (Germanosilicate, Aluminogermanosilicate, Borosilicate, Germanate, Bismuthate...), a également été détectée dans une matrice de silice pure dopée par le bismuth. Il nous est donc paru intéressant d'approfondir l'étude spectroscopique de ce verre dépourvu de co-dopants afin d'apporter des éléments de réponse sur l'origine de cette émission dans le proche infrarouge. Une telle composition nécessite donc le recours à la technologie des fibres optiques micro-structurée.

2.1. Fabrication : du monolithe Sol-Gel à la fibre optique micro-structurée

Le verre de silice poreuse est fabriqué, selon la technique Sol-Gel détaillée dans le chapitre 4, paragraphe 3.1 à partir d'un précurseur de tétraéthoxysilane (TEOS). Le diamètre des pores du monolithe est estimé par une méthode d'adsorption – désorption d'azote à 24 nm. L'imprégnation de ce poreux de silice par une solution alcoolique contenant le sel de bismuth est ensuite réalisée par une technique conventionnelle de dopage en solution. Après déshydratation du poreux sous une atmosphère chlorée, le poreux de silice est densifié à 1300 °C sous une atmosphère neutre (Hélium). Le monolithe obtenu est un verre transparent de silice Sol-Gel dopée par le bismuth et présente un diamètre de 5 mm. La concentration en bismuth dans le verre de silice est estimée à 300 ppm.

Ce monolithe de silice Sol-Gel dopée bismuth constituera par la suite le cœur d'une fibre optique micro-structurée, réalisée selon la technique d'assemblage étirage (Cf. chapitre 4 – paragraphe 4.2).

La photographie de la fibre optique résultant de ce procédé est présentée sur la Figure 66. L'abréviation FSi :Bi fera dans la suite référence à cette fibre optique. Son diamètre extérieur est de 125 μm pour un diamètre de cœur, défini comme la distance entre deux trous diamétralement opposés

dans la zone centrale, de $6,4\ \mu\text{m}$. Le pas de la structuration de trous d'air, Λ , est de $4\ \mu\text{m}$ pour un diamètre des trous, d , de $1,6\ \mu\text{m}$. Le rapport d/Λ , inférieur à 0,42, confère à la fibre un caractère infiniment monomode [Russel, 2006].

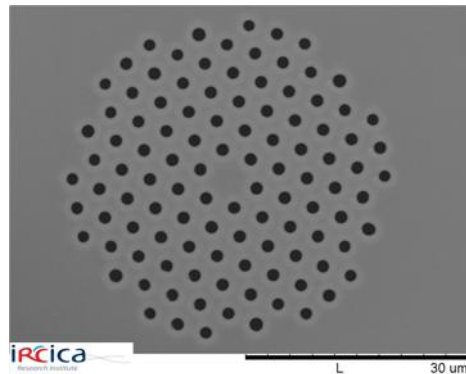


Figure 66 – Image par microscopie électronique à balayage de la zone centrale de la fibre optique micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel dopée par le bismuth.

Une mesure d'atténuation est réalisée sur la fibre optique par la mesure de troncatures successives afin de quantifier les pertes de fonds et l'absorption propre à l'élément bismuth. La source utilisée pour la mesure est une source blanche (FIANIUM SC-400) dont la densité spectrale de puissance est minimisée avant d'être injectée dans la fibre par une microlentille de focale 7,5 mm. Le signal est récolté sur un analyseur de spectre optique (ANDO AO-6315A). Une première mesure est réalisée sur un tronçon initiale de 10 m puis sur un tronçon court de 2 m, afin d'estimer les pertes de fonds de la fibre optique. La bande d'atténuation intense centrée à 822 nm est définie par une mesure sur un tronçon initial de 3,4 m. Le spectre expérimental de l'atténuation de la fibre optique sur la gamme spectrale 600 – 1750 nm est présenté sur la Figure 67.

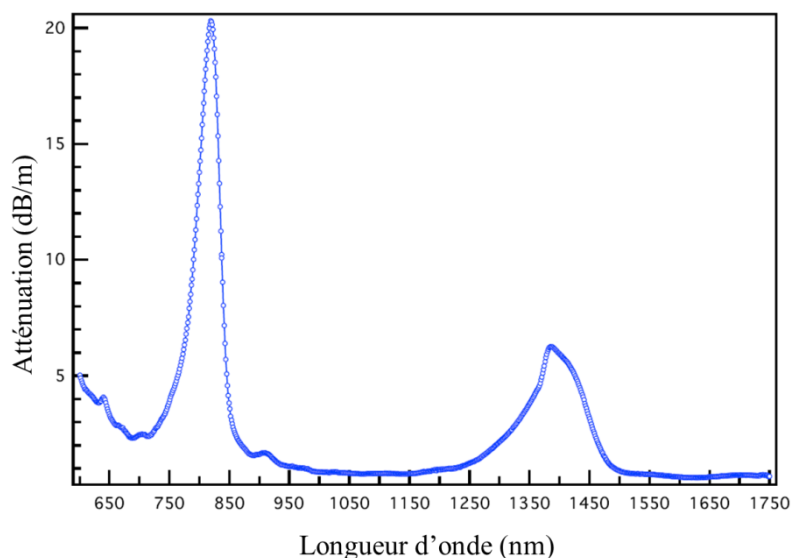


Figure 67 – Spectre expérimental d'atténuation de la fibre optique microstructurée à cœur de silice Sol-Gel dopée bismuth sur la gamme spectrale 600 nm – 1750 nm.

Le minimum de pertes mesuré est de 0,9 dB/m à la longueur d'onde 1090 nm. Cette valeur est approximativement 75 fois plus élevée que pour une fibre optique à cœur de silice Sol-Gel non dopée. Les deux bandes d'absorption, centrées à 822 nm et à 1386 nm et d'intensités respectives 20,8 dB/m et 6,8 dB/m, sont clairement associées à la présence de l'élément bismuth dans le cœur de la fibre optique. La signature de l'atténuation diffère sensiblement du spectre d'atténuation d'une fibre optique de type aluminosilicate dopée par le bismuth [Razdobreev, 2007] mais se rapproche des mesures d'absorption présentées sur des fibres de types germano-silicate [Firstov, 2009] et phospho-germanosilicate [Bufetov 2008]. Il est à noter que la bande d'atténuation située à 1386 nm recouvre l'harmonique de l'absorption des radicaux $-OH$. La teneur en $-OH$ doit donc être estimée afin de connaître la contribution à l'absorption réellement imputable à l'élément bismuth dans cette gamme spectrale. Pour cela, nous utilisons l'atténuation à la longueur d'onde 1245 nm, qui est également une harmonique des modes de vibrations des radicaux $-OH$, et les relations entre les intensités des harmoniques avec la concentration en radicaux dans la silice établies par Humbach [Humbach, 1996]. L'amplitude de 29.5 ± 3.9 dB/km, mesurée à 1245 nm, équivaut à une teneur en groupements $-OH$ de 10.9 ± 3.5 ppm, et par conséquent, à une atténuation de 0.68 ± 0.23 dB/m à 1383 nm. Pour l'interprétation des résultats, la contribution des $-OH$ à la bande d'absorption centrée à 1383 nm sera soustraite du spectre de la Figure 67 à partir de la mesure d'atténuation dans cette gamme spectrale d'une fibre optique micro-structurée de silice Sol-Gel pure (Figure 68).

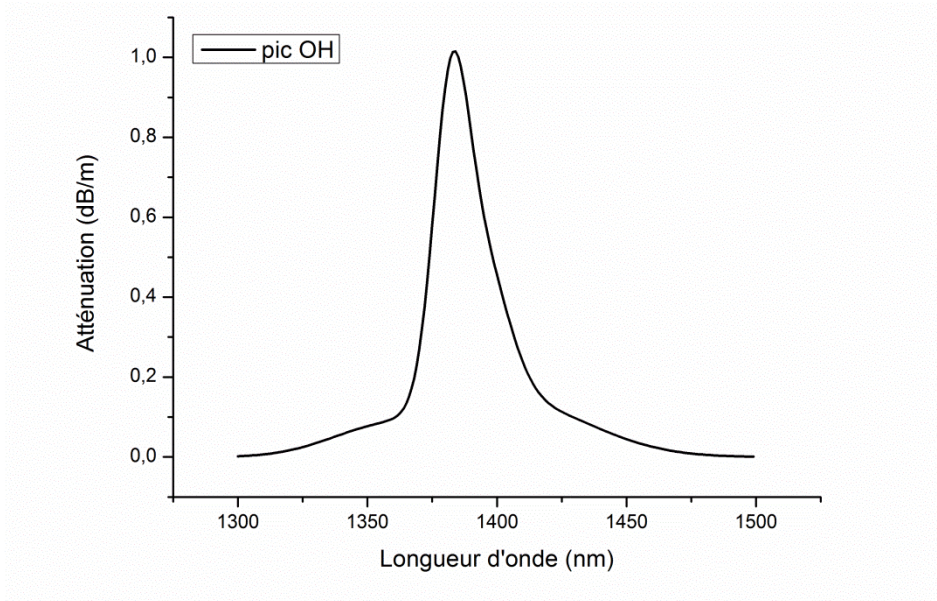


Figure 68 – Spectre d'atténuation des radicaux $-OH$ dans une fibre optique micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel non dopée.

La bande d'atténuation centrée à 1412 nm, pondérée par le coefficient d'absorption déduit de l'estimation de la concentration en $-OH$, se décompose en 3 sous-bandes de formes gaussiennes centrées à 1365 nm, 1407 nm et 1435 nm.

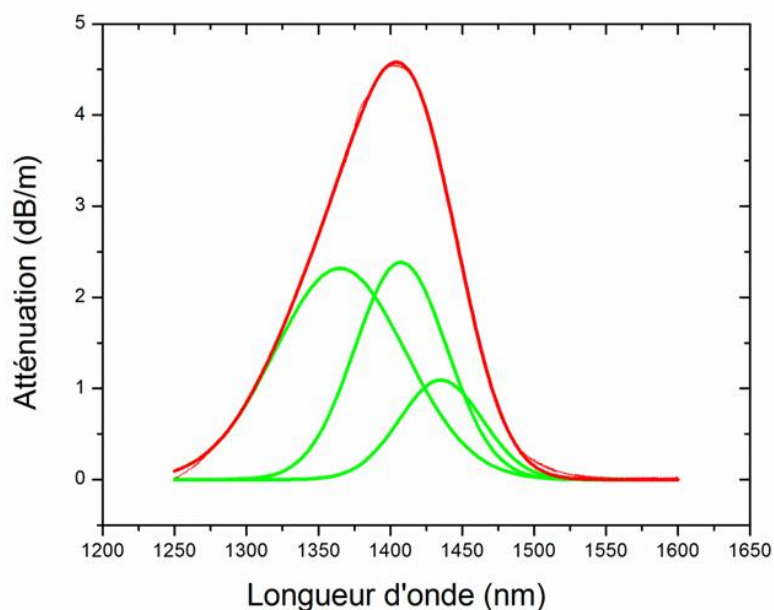


Figure 69 – Décomposition de la bande d'atténuation, attribuée aux centres émetteurs liés au bismuth, centrée à 1412 nm, à température ambiante (en rouge) en trois sous-bandes de formes gaussiennes (en vert), centrées à 1365 nm, 1407 nm et 1435 nm.

L'observation d'une bande d'atténuation associée à l'élément bismuth dans une fibre optique à cœur de silice sans aucun autre dopant est un résultat important qui va à l'encontre des observations précédentes, lesquelles attribuaient cette bande d'absorption à la présence de germanium [Firstov, 2009].

La photoluminescence infrarouge de cette fibre optique est étudiée dans un premier temps à température ambiante par excitation d'un tronçon de 2,2 cm¹⁵ de fibre soudée de part et d'autre à une fibre optique conventionnelle. La source d'excitation utilisée est un laser titane-saphir accordable entre 765 nm et 860 nm (Coherent 899). Le signal est récolté longitudinalement par un monochromateur M266 (Solar-LS), associé à un photomultiplicateur R5509-73 (Hamamatsu Inc.) refroidi. Le spectre de luminescence normalisée sur la gamme spectrale 1200 nm – 1650 nm est présenté sur la Figure 70.

¹⁵ Cette longueur a été choisie suffisamment courte pour éviter les effets de réabsorption et d'émission spontanée amplifiée. Des mesures sur des tronçons de différentes longueurs ont été menées pour parvenir à ce choix.

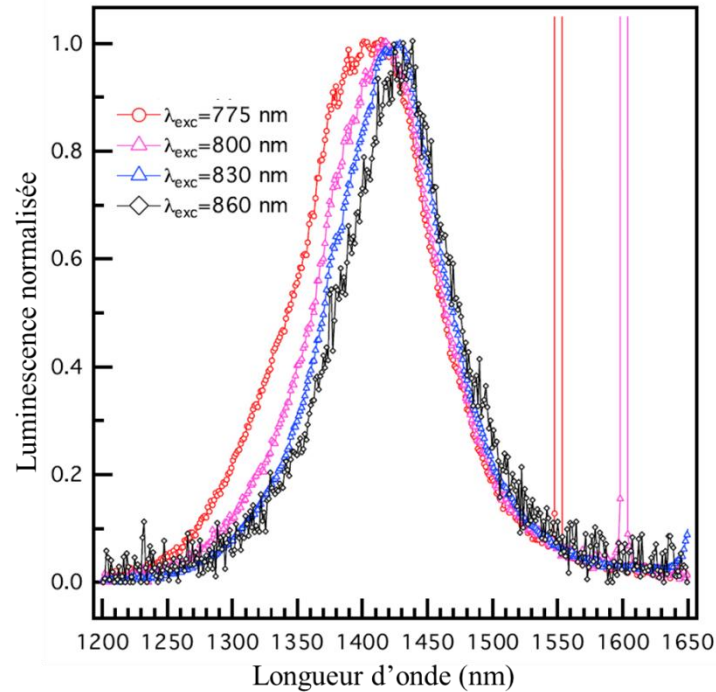


Figure 70 – Spectres normalisés de la photoluminescence mesurée sur un tronçon de 2,2 cm de fibre optique micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel dopée par le bismuth pour 3 longueurs d'onde d'excitation.

La position spectrale du maximum et la largeur à mi-hauteur de la bande de luminescence dépendent de la longueur d'onde d'excitation. Ainsi, la bande de luminescence se décale de 1405 nm à 1432 nm lorsque la longueur d'onde incidente varie de 775 nm à 860 nm. Ce décalage est attribué à la complexité du centre bismuth émetteur et corrobore le préambule de ce chapitre, qui montre la difficulté d'attribuer une origine précise à cette luminescence infrarouge.

Points-clés

- La fibre optique micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel dopée bismuth présente deux bandes d'absorption, centrées à 822 nm et 1386 nm, associées à l'élément bismuth.
- Une bande de luminescence infrarouge (1400 nm) est détectée dans cette fibre optique malgré la composition simple du cœur (silice – bismuth) sous une excitation sous longueurs d'onde proches de 800 nm.

Les premières mesures d'absorption et d'émission de la fibre optique micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel dopée par le bismuth à température ambiante permettent de situer l'étude qui va suivre de la spectroscopie en fonction de la température. Concentrons-nous, dans un premier temps, sur l'évolution des bandes d'absorption en fonction de la température.

2.2. Etude spectroscopique de la fibre optique en fonction de la température

2.2.1. Evolution des propriétés d'absorption de la fibre optique en fonction de la température

A l'heure de la réalisation de cette première étude spectroscopique à basses températures, le laboratoire PhLAM ne disposait pas encore de cryostat. La mesure a donc été réalisée dans un équipement du laboratoire de photonique et des nanostructures (CNRS – UPR 20) de Marcoussis. La source utilisée est une source blanche (FIANIUM-SC 400 ou Agilent 83437A) injectée dans un tronçon de 2 m de la fibre FSi :Bi. L'ensemble de la fibre optique est plongé dans le cryostat d'Hélium liquide qui permet de maintenir la fibre à des températures comprises entre 1,5 K et 293 K. Le principe de la mesure est schématisé sur la Figure 71.

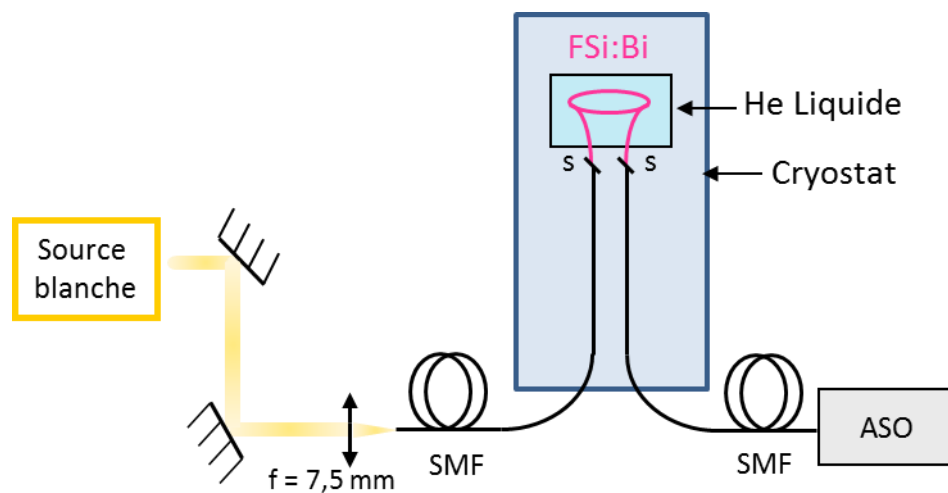


Figure 71 – Schéma du principe de la mesure pour l'étude en spectroscopie d'absorption en fonction de la température de la fibre FSi :Bi.

Pour permettre la mise en place de l'ensemble de la fibre dans le cryostat et optimiser ainsi l'injection du faisceau, des tronçons de 4 m de fibre optique commerciale SMF sont soudés de part et d'autre de la fibre FSi :Bi. Le signal est récolté sur un analyseur de spectre optique (ANDO AO-6315A).

Les spectres expérimentaux sont enregistrés en transmission. Les spectres d'atténuation sont ensuite obtenus par comparaison du spectre mesuré à une température T avec une mesure de transmission sans la fibre optique FSi :Bi.

Pour la mesure de la bande d'absorption intense centrée à 822 nm, la source blanche utilisée est la source FIANIUM-SC400, avec une puissance incidente disponible plus importante. L'analyseur de spectre optique est centré sur la longueur d'onde 822 nm. L'évolution de cette bande d'absorption en fonction de la température est présentée sur la Figure 72.

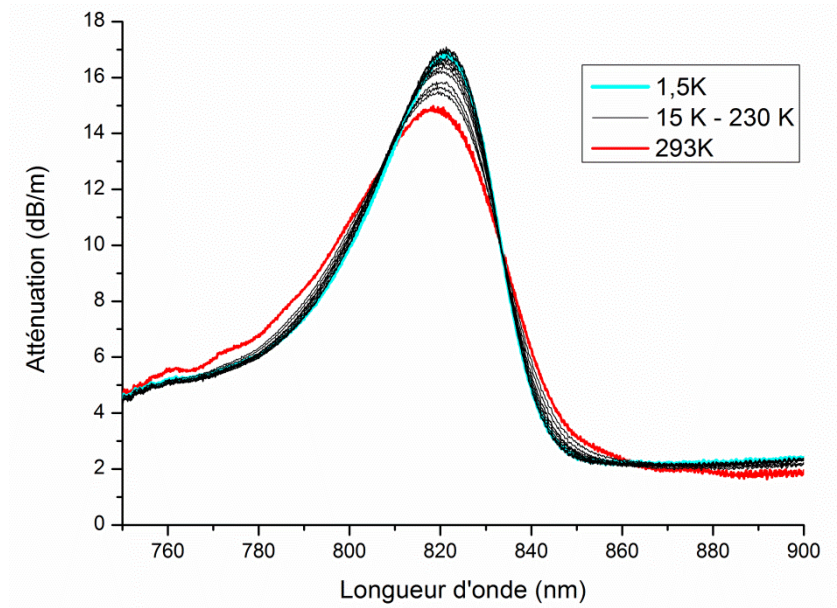


Figure 72 – Evolution, en fonction de la température, de la bande d'absorption centrée à 822 nm de la fibre optique FSi :Bi.

La bande d'absorption centrée à 822 nm s'affine légèrement lorsque la température du cryostat diminue. La décomposition de cette bande d'absorption en 3 gaussiennes est présentée dans l'article de I.Razdobreev [Razdobreev 2010]. Il ne semble pas y avoir de réelle compétition entre les différentes transitions avec l'évolution de la température.

A l'inverse, l'évolution, en fonction de la température, de la forme de la bande d'absorption centrée à 1412 nm est plus intrigante, avec une déformation générale qui corrobore l'idée d'une décomposition en plusieurs sous-bandes de cette transition (Figure 73).

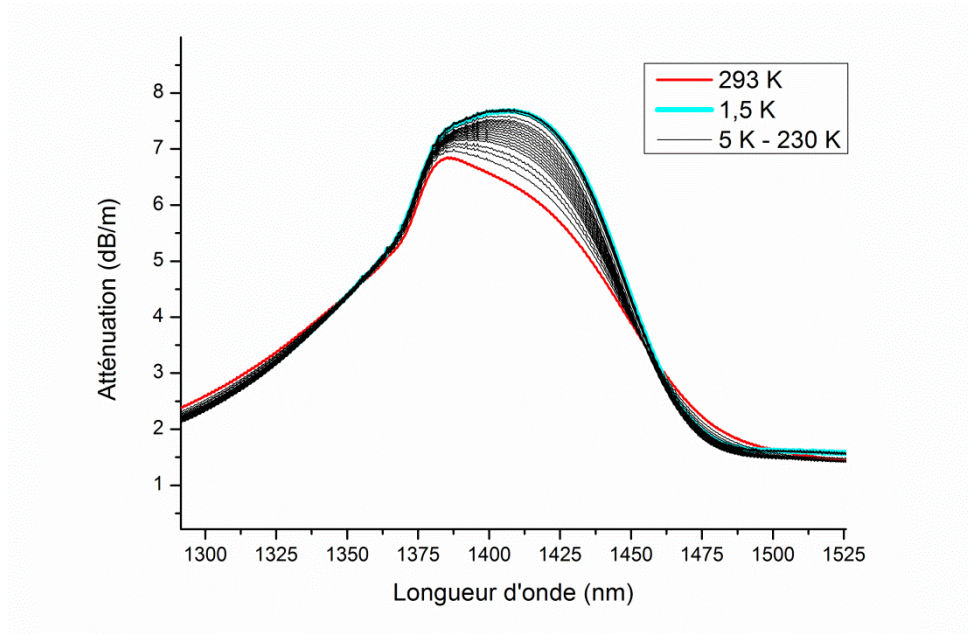


Figure 73 – Evolution, en fonction de la température, de la bande d'absorption centrée à 1412 nm de la fibre optique FSi:Bi avant pondération par le coefficient d'absorption déduit de l'estimation de la concentration en -OH.

Cette seconde mesure est réalisée avec une source blanche Agilent 83437A, de puissance moindre que la Fianium SC-400 mais suffisante pour résoudre l'atténuation de la fibre FSi:Bi sur un tronçon de 2 m. La variation de température provoque un décalage du maximum d'atténuation de 1412 nm à 1,5 K à 1399 nm à 293 K ainsi qu'une augmentation de la largeur à mi-hauteur. C'est ce paramètre que nous allons par la suite étudier. A la manière de ce que nous avons déjà fait pour la Figure 69, la décomposition de cette bande d'atténuation par des fonctions gaussiennes est réalisée dans un premier temps sur l'atténuation mesurée à la température 1,5 K, température à laquelle, selon la théorie classique de peuplement des niveaux de Boltzmann, la bande d'absorption est la mieux résolue puisque les transitions optiques sont plus fines. L'objectif est d'obtenir une décomposition de bonne qualité, avec un minimum de gaussiennes, soit, une erreur (caractérisée par le facteur χ^2) faible. La position de ces gaussiennes est laissée libre sur la décomposition à 1,5 K de la Figure 74.

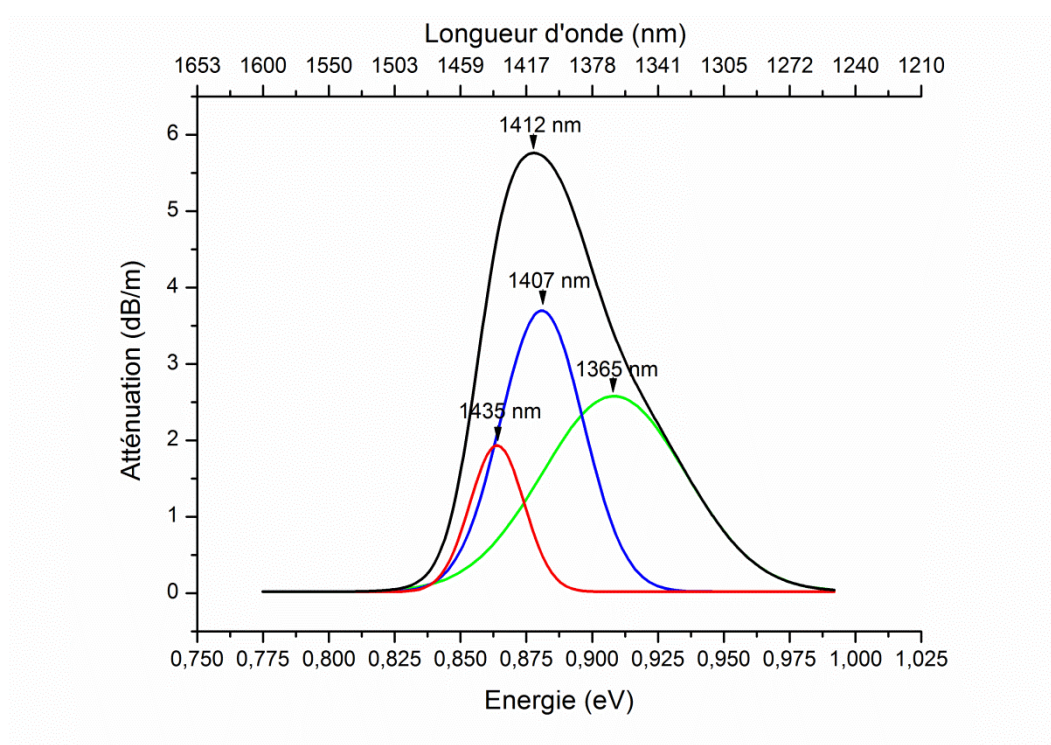


Figure 74 – Décomposition en trois fonctions gaussiennes centrées à 1365 nm (verte), à 1407 nm (bleue) et 1435 nm (rouge) de la bande d'absorption centrée à 1412 nm (courbe noire) de la fibre FSi:Bi avec contribution des -OH soustraites.

La décomposition la plus pertinente de cette bande d'atténuation est donc obtenue à 1,5 K pour 3 fonctions gaussiennes centrées à 1364,98 nm, 1407,32 nm et 1435,18 nm. La décomposition des spectres est ensuite réalisée pour des températures supérieures en fixant la position des gaussiennes sur la base de la décomposition à 1,5 K. L'ensemble de ces décompositions nous permet de tracer pour chaque gaussienne, sur la figure 16, l'évolution de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la température.

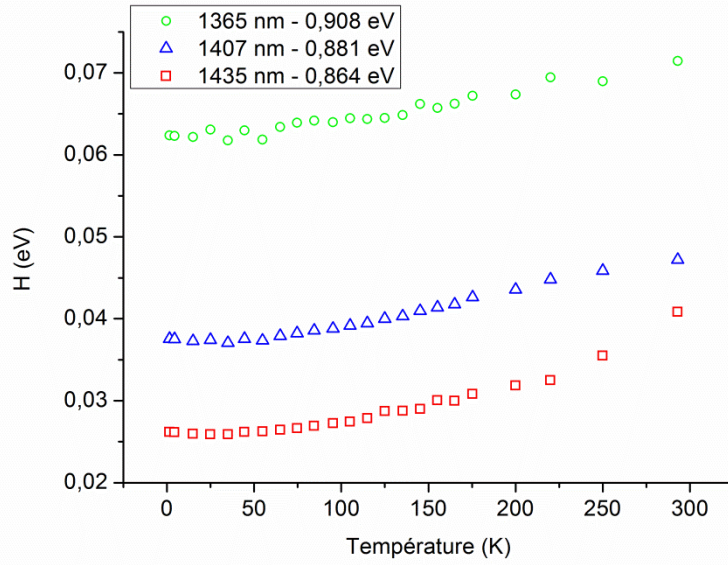


Figure 75 – Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température pour les fonctions gaussiennes centrées à 1365 nm, 1407 nm et 1435 nm.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur de ces trois fonctions gaussiennes en fonction de la température est étudiée en nous référant à l'approximation classique de l'oscillateur harmonique présentée dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre 1. Pour rappel, ce modèle permet d'écrire l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température T et des modes de vibrations de la molécule $h\nu_g$ avec la relation :

$$H(T) = H_g(0) \left[\coth \frac{h\nu_g}{2kT} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 3. 4}$$

où k est la constante de Boltzmann.

L'ajustement des courbes expérimentales avec l'équation précédente se retrouve dans la littérature à partir de tracés différents, notamment $H/H_{T_{amb}}$ et H/H_0 , où $H_{T_{amb}}$ et H_0 représentent respectivement les largeurs à mi-hauteur aux températures 293 K et 0 K. Les deux ajustements sont alors testés sur notre série de mesures.

Le tracé de $H/H_{T_{amb}}$ présente l'inconvénient d'être fortement dépendant d'un seul et unique point de mesure, celui découlant de l'acquisition à température ambiante [Klick, 1952; Klick, 1953]. En outre, cette acquisition n'a pu être effectuée que le lendemain par rapport aux autres points de mesures puisqu'il nous a fallu attendre la stabilisation du cryostat à température ambiante. Ce temps assez long entre deux mesures est susceptible d'apporter une incertitude supplémentaire difficilement quantifiable (puissance incidente, injection dans la fibre...). Le choix de tracé H/H_0 en fonction de la température nous a donc semblé le plus judicieux pour l'ajustement par la relation 3.4, puisque nous disposons d'un ensemble de mesures à des températures inférieures à 4 K. Cet ajustement, réalisé pour chaque gaussienne, est présenté sur la Figure 76.

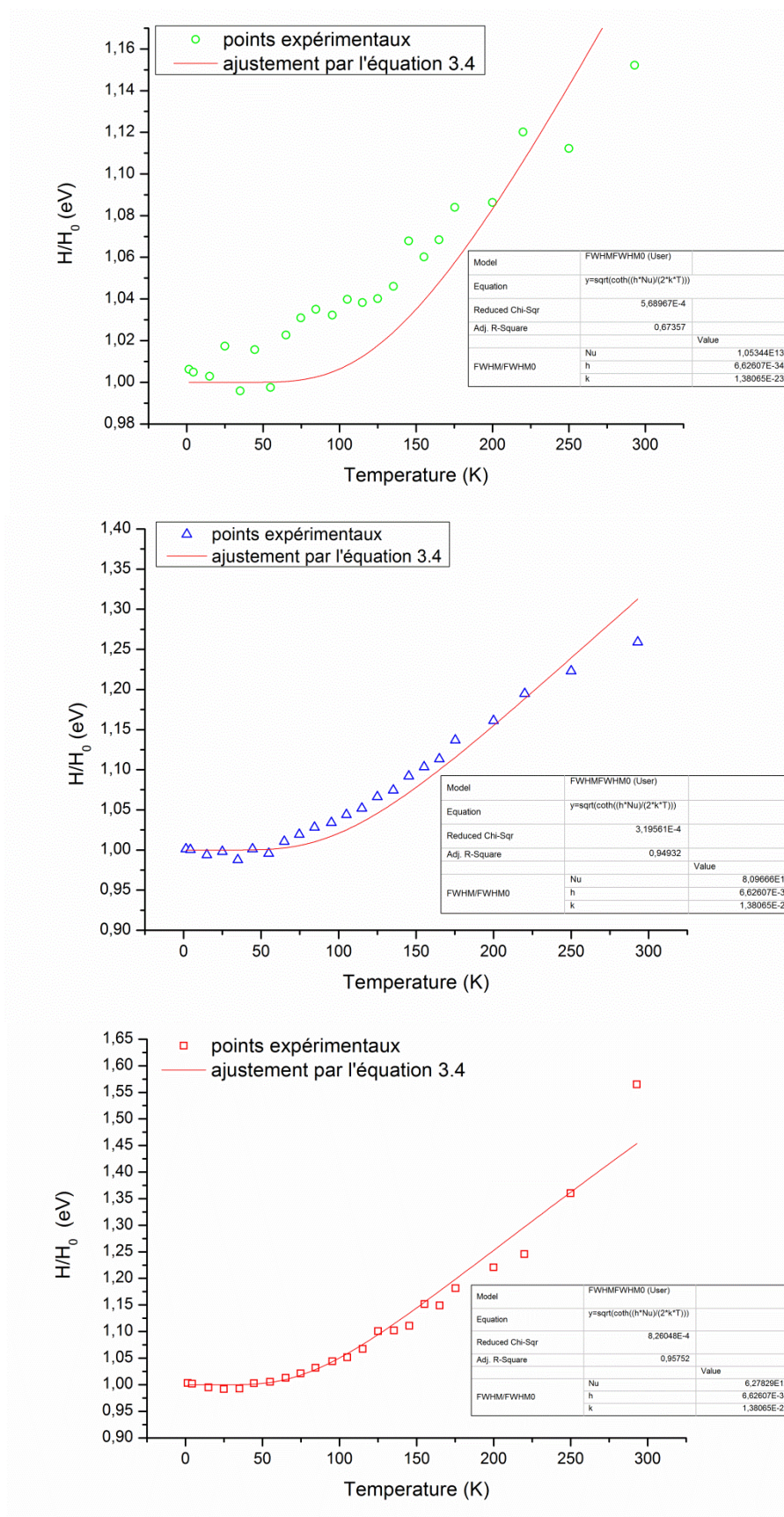


Figure 76 – Ajustement par la relation de l'équation 3.4 de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température pour les fonctions gaussiennes (○) 1365 nm, (△) 1407 nm, (□) 1435 nm.

Il reste à valider l'utilisation de cette fonction en vérifiant la linéarité de $\coth^{-1}\left[\frac{H}{H(0)}\right]^2$ en fonction de $1/T$ (Cf. chapitre 1 paragraphe 2.3.2).

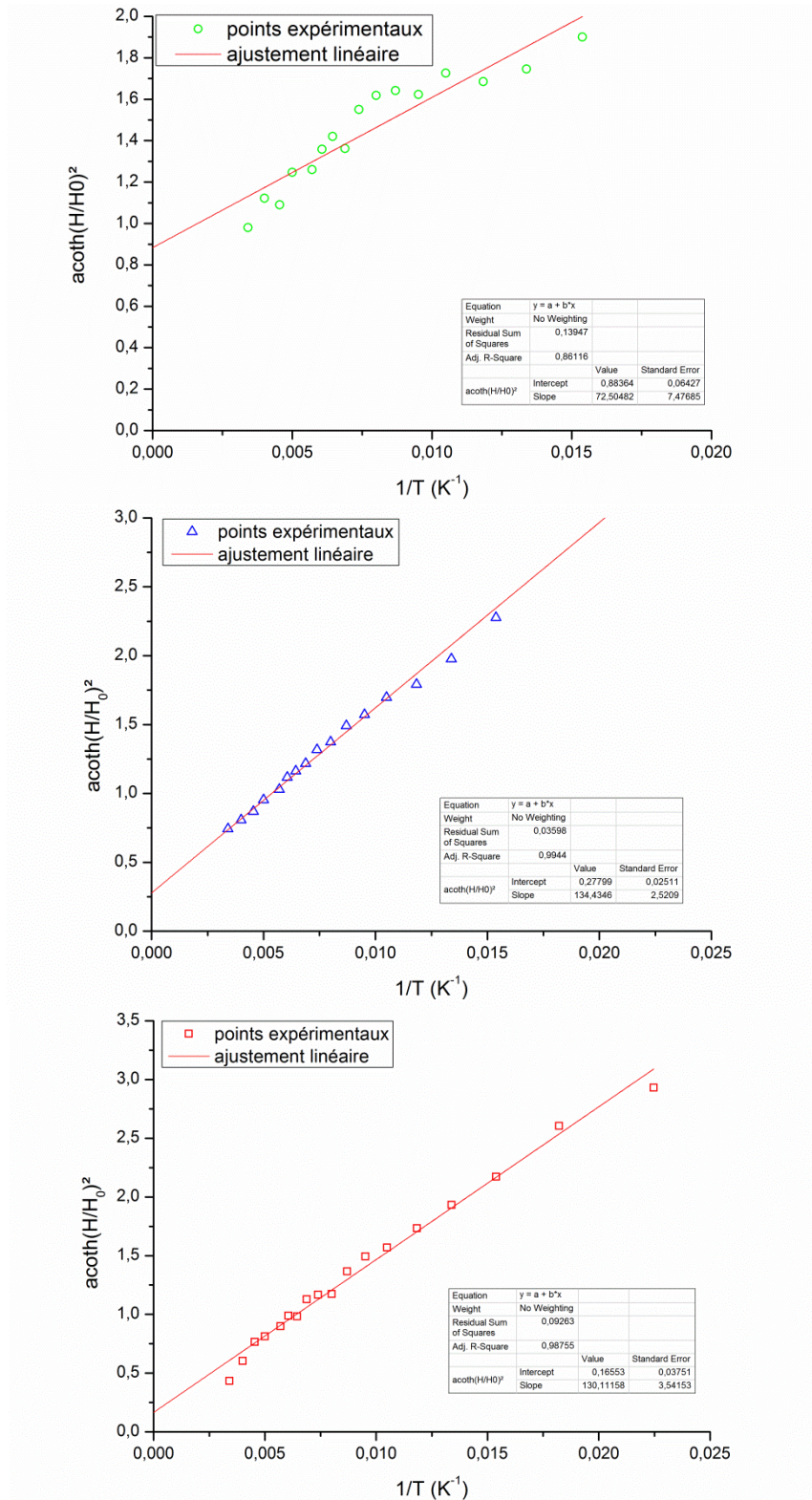


Figure 77 – Validation de l'utilisation de l'équation décrivant l'évolution de $H/H(0)$ en fonction des modes de vibration de la molécule pour l'étude de l'évolution des bandes d'absorption du bismuth à, (○) 1365 nm, (△) 1407 nm, (□) 1435 nm.

Pour le tracé de ces courbes, il est indispensable de bénéficier d'un nombre important de mesures, ce qui est notre cas, mais aussi de s'affranchir du poids des mesures à trop basses températures pour lesquelles $H/H(0)$ approche l'unité. L'incertitude sur $\coth^{-1}\left[\frac{H}{H(0)}\right]^2$ devient alors trop importante pour ces acquisitions.

L'ajustement de l'évolution de la largeur à mi-hauteur par l'équation 3.4 concorde pour les gaussiennes centrées à 1407 nm et 1435 nm. En ce qui concerne l'ajustement de l'évolution de la fonction gaussienne centrée à 1365 nm, la conclusion est plus nuancée. La tendance du tracé de validation de la Figure 77 est linéaire mais les droites ne passent pas par l'origine. Cette fonction gaussienne est celle qui est la moins affectée par les variations de températures, et, dans le même temps, celle qui présente un recouvrement important avec l'absorption due à la présence des radicaux $-OH$ dans la matrice. Le rapport H/H_0 varie donc peu et l'incertitude sur $\coth^{-1}\left[\frac{H}{H(0)}\right]^2$ reste grande même pour des températures de l'ordre de 100 K. La linéarité peut être améliorée et le passage par l'origine approché en ne tenant compte que des températures inférieures à 70 K.

L'utilisation de l'équation 3.4 pour caractériser l'évolution des bandes d'absorption en fonction de la température permet de déduire, par ajustement des courbes expérimentales, à la valeur des énergies de phonons $h\nu_g$ mises en jeu par le niveau fondamental.

Ainsi, pour chaque gaussienne étudiée, nous déduisons une énergie de phonons différente, correspondant à l'écart qui sépare deux niveaux vibroniques :

- 1365 nm - $\nu_g = 1,045.10^{13} \text{ s}^{-1}$ $h\nu_g = 6,924.10^{-21} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-2} = 0,0432 \text{ eV} = 348,03 \text{ cm}^{-1}$
- 1407 nm - $\nu_g = 7,826.10^{12} \text{ s}^{-1}$ $h\nu_g = 5,1852.10^{-21} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-2} = 0,0324 \text{ eV} = 261,03 \text{ cm}^{-1}$
- 1435 nm - $\nu_g = 6,05.10^{12} \text{ s}^{-1}$ $h\nu_g = 4,0088.10^{-21} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-2} = 0,025 \text{ eV} = 201,4 \text{ cm}^{-1}$

La concentration en bismuth dans le verre étudié est trop faible pour que les vibrations liées à cette espèce soient mises en évidence expérimentalement par une mesure de spectroscopie Raman. Ces énergies vibrationnelles sont donc comparées aux spectres Raman et de spectroscopie infrarouge (IR) reportés dans la littérature pour des verres de bismuth et des verres de silice dopée par le bismuth. Il est déjà bien connu que le degré de valence Bi^{3+} n'est pas responsable de la luminescence infrarouge du bismuth dans les verres. Les spectres Raman de cette espèce dans une matrice SiO_2 le confirment, avec des énergies de vibration comprises entre 50 et 200 cm^{-1} attribuées aux déplacements du cation Bi^{3+} dans des polyèdres BiO_6 et BiO [Baia, 2005; Todea, 2006]. Les spectres Raman de doubles liaisons $\text{Bi}=\text{Bi}$ étudiés dans un dibismuthène stable ne permettent pas non plus la détection d'énergies de vibration dans la région 200 cm^{-1} - 400 cm^{-1} . En effet, les pics Raman de fortes intensités pour ces dimères n'apparaissent qu'entre 103 cm^{-1} et 153 cm^{-1} [Tokitoh, 1997]. Par ailleurs, un nombre important de pics attribués aux modes vibrationnels d'étirements des liaisons Bi-O et Bi-O-Bi est relevé dans la littérature entre 200 et 400 cm^{-1} . Le réseau d'accueil ne respectant pas nécessairement

de symétrie, plusieurs longueurs de liaison Bi-O sont envisageables. Ainsi, des liaisons Bi-O et Bi-O-Bi sont relevées à 250 cm^{-1} [Hardcastle, 1992], 326 cm^{-1} [Mihailova, 1997], 350 cm^{-1} [Hardcastle, 1992] ou encore 410 cm^{-1} avec une légère contribution de la vibration des atomes d'oxygène de la structure SiO_2 [Todea, 2006]. En spectroscopie IR, l'ensemble des bandes détectées entre 150 cm^{-1} et 500 cm^{-1} , dans un verre de borate dopé par le bismuth, est attribué aux oscillations de la liaison Bi-O [Gautam, 2012]. Ce panel de valeurs est en assez bon accord avec les énergies de vibrations que nous avons pu déduire de nos mesures.

Ce résultat corrobore également un résultat récent qui attribue la luminescence infrarouge du bismuth dans un verre de silice dopée à la molécule BiO grâce au calcul des propriétés vibrationnelles de la molécule [Sokolov 2011].

Cette première étude est complétée par des mesures de la luminescence infrarouge en fonction de la température, que nous allons présenter.

2.2.2. Evolution des propriétés d'émission de la fibre optique en fonction de la température

Ces mesures de luminescence sur fibres sont réalisées par une excitation sélective dans la bande d'absorption, aux trois longueurs d'onde issues de la décomposition en fonctions gaussiennes présentée sur la Figure 74 (1365 nm, 1407 nm, 1435 nm). L'objectif est ici de pratiquer ce qui s'apparente à une spectroscopie de sélection de sites. Nous pourrions alors constater, en excitant tour à tour chaque bande d'absorption, une relation entre les bandes de luminescence ou, au contraire, leur indépendance totale. Cette étude est susceptible de nous indiquer si les trois composantes de la bande d'absorption peuvent être issues d'un seul et même centre émetteur.

La série de caractérisations de la photoluminescence infrarouge de la fibre optique à basses températures est réalisée dans le cryostat, nouvellement acquis, du laboratoire PhLAM (Oxford Instrument). Le principe de la mesure est identique au schéma présenté sur la Figure 71 avec une courte longueur de fibre de 2 cm, soudée de part et d'autre avec de la fibre commerciale SMF. La manipulation d'un si court tronçon de fibre nécessite de protéger les soudures avec un manchon de protection thermique avant d'insérer le tout dans la zone froide du cryostat. La source utilisée pour l'excitation de la luminescence est une source accordable sur la gamme spectrale 1350 nm – 1460 nm (Yenista Optics – Tunics T100S). La puissance incidente maximale disponible varie de 6,5 mW à 10 mW sur cette plage de longueur d'onde. Le signal est récolté sur un analyseur de spectre optique (ANDO - AO-6315A). Les spectres bruts acquis à la température de 1,5 K sont exposés sur la Figure 78.

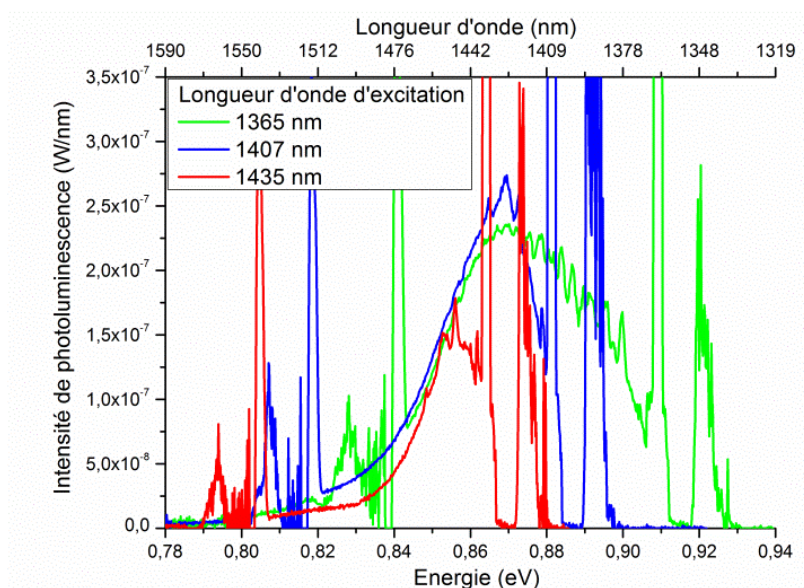


Figure 78 – Spectres expérimentaux de la luminescence de la fibre FSi:Bi à 1,5 K pour des longueurs d'onde d'excitation de 1365 nm, 1407 nm et 1435 nm.

Les spectres enregistrés sont très bruités, en partie à cause de l'analyseur de spectre optique dont le capteur sature systématiquement au niveau de la pompe, mais également à une longueur d'onde située 125 nm au-delà. Ce second artefact, de largeur spectrale 50 nm, perturbe grandement la mesure, et son origine reste inexpliquée par le constructeur (YOKOGAWA). En pratiquant une interpolation des spectres expérimentaux au niveau des plages spectrales de longueurs d'onde de la pompe et de son artefact associé, nous traçons les spectres modifiés de la Figure 79.

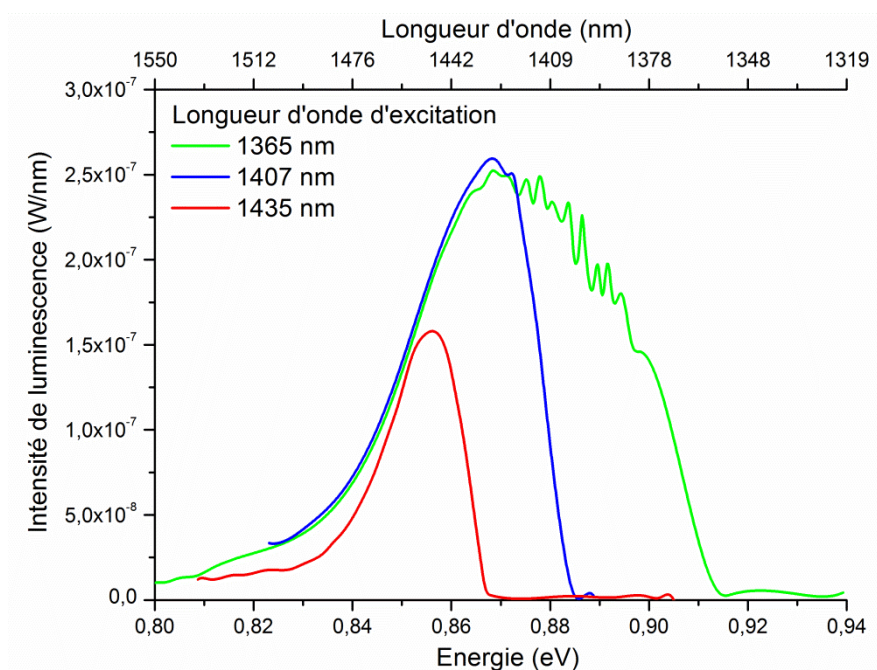


Figure 79 – Tracés modifiés par interpolation des spectres expérimentaux à 1,5 K sur les plages de longueurs d'onde de l'excitation et de son artefact associé.

Ce premier graphique met en évidence la possibilité d'exciter sélectivement des transitions au sein de la bande d'absorption. La bande d'émission sous excitation à 1365 nm, avec une largeur à mi-hauteur de 86 nm, semble englober les deux bandes de luminescence observées dans le cas d'une excitation à plus basse énergie. Un processus identique est observé lors de l'excitation de la fibre optique à une longueur d'onde de 1407 nm. Le spectre de luminescence correspondant semble englober à son tour, à basse température, deux contributions distinctes. Enfin, à plus basse énergie, soit pour une longueur d'onde d'excitation de 1435 nm, un nombre encore plus restreint de niveau d'énergie semble être concerné par une transition radiative.

Dans l'hypothèse où la décomposition en trois gaussiennes de la bande d'absorption est valable, ce premier résultat peut s'expliquer par trois suppositions que nous explicitons ici :

⇒ Nous sommes en présence de trois sous-transitions correspondant à la structure énergétique d'une classe de site unique. Cependant, selon la théorie de peuplement de Boltzmann, une des transitions doit l'emporter sur les deux autres à basse température, alors que, aucune bande d'émission n'est annihilée lors de la mesure à la température 1,5 K. Cette hypothèse semble donc peu probable.

⇒ Nous sommes en présence de trois centres émetteurs différents. Cependant, la mesure d'émission de la fibre FSi :Bi, en fonction de la longueur d'onde d'excitation, présente une continuité des propriétés spectroscopiques (Figure 80). Nous pourrions nous attendre, dans le cas où trois centres distincts sont concernés, à des variations plus brutales dans les relevés de l'émission, dépendantes de l'excitation de tel ou tel centre. Cette hypothèse n'est donc pas celle que nous privilégions.

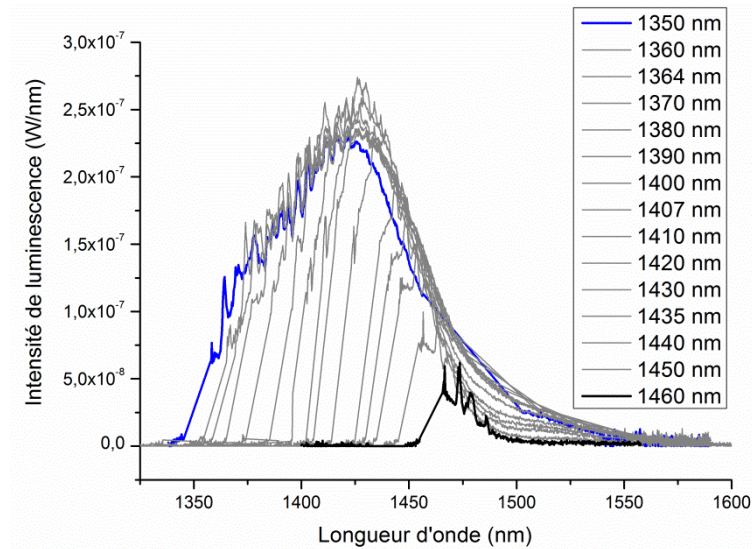


Figure 80 – Spectres d'émission de la fibre FSi :Bi en fonction de la longueur d'onde d'excitation à la puissance 6,5 mW.

⇒ Nous sommes en présence de trois familles de sites différents pour un même centre émetteur. Cette hypothèse est accréditée par la continuité des propriétés spectroscopiques constatée sur la Figure 80. Une large bande d'émission, enveloppant la réponse de plusieurs familles de sites, est un phénomène déjà observé pour les terres rares en faible concentration dans des verres de fluorures [Bigot, 2002] ou des verres de silice [Monnom, 1994].

La conclusion à retenir de cette mesure à une température de 1,5 K est donc que l'excitation selective de la bande de luminescence, centrée aux alentours de 1400 nm dans les verres de silice dopée par le bismuth, conduit à une réponse sélective. Cette émission semble associée à un seul centre émetteur pour lequel plusieurs configurations de sites sont concernées par une transition radiative.

La décomposition en fonctions gaussiennes est d'ordinaire un exercice délicat, puisque, dans la majorité des cas, plusieurs ajustements peuvent correspondre à un même tracé, laissant le libre arbitre à l'expérimentateur. Dans ce cas précis, l'aspect tronqué des spectres expérimentaux complique davantage encore la tâche, notamment à cause du manque de points dans la montée de la luminescence si l'on considère les énergies croissantes. Cette remarque se vérifie d'autant plus que, comme illustré sur la Figure 81 les bandes d'émissions s'élargissent avec l'augmentation de la température.

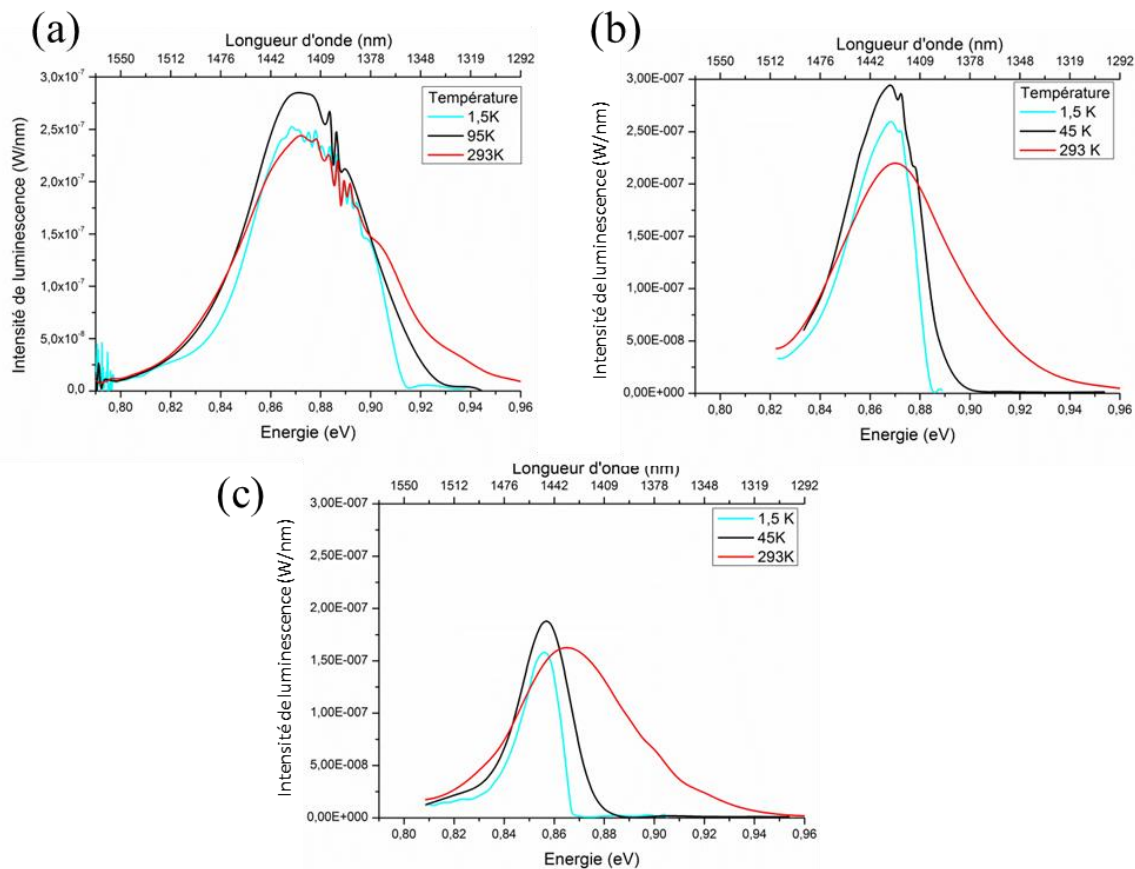


Figure 81 – Trois relevés expérimentaux représentatifs de l'évolution de la bande de photoluminescence en fonction de la température pour des longueurs d'onde d'excitation de (a) 1365 nm, (b) 1407 nm, (c) 1435 nm.

Pour la lisibilité des graphiques, seules les mesures de luminescence pour trois températures du cryostat sont représentées sur les graphiques de la Figure 82 (a), (b) et (c). Le comportement de la bande d'émission diffère peu pour les trois longueurs d'onde d'excitation. Sous excitation à 1365 nm, l'intensité de la luminescence mesurée augmente pour des températures allant de 1,5 K à 95 K, puis diminue ensuite jusqu'à température ambiante. Avec les deux autres longueurs d'onde d'excitation, la plage de température pour laquelle l'intensité de luminescence augmente est réduite de 1,5 K à 45 K.

Afin de rendre compte de cette évolution, les maxima d'intensité de la bande de luminescence sont reportés suivant l'évolution de la température pour chaque longueur d'onde incidente.

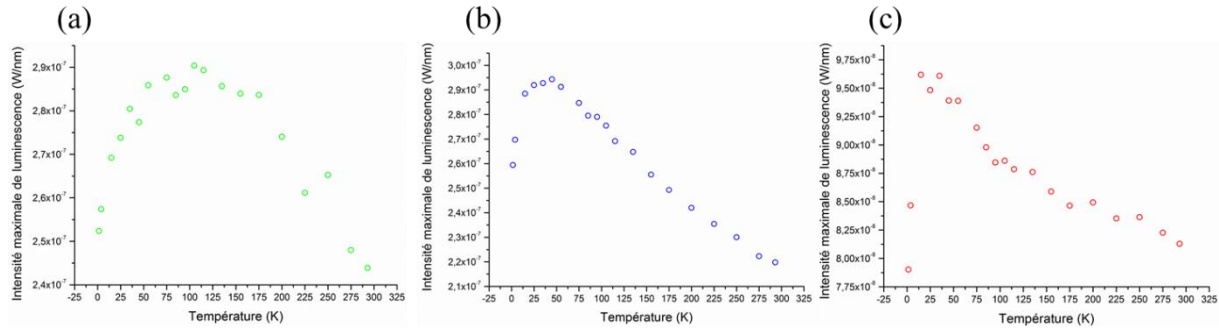


Figure 82 – Evolution du maximum d'intensité de luminescence en fonction de la température pour une longueur d'onde d'excitation de (a) 1365 nm, (b) 1407 nm, (c) 1435 nm.

Dans un cas classique, le comportement attendu est plutôt une diminution de l'intensité de luminescence avec l'augmentation de la température, connue pour favoriser les transitions non radiatives (phénomène étudié en fonction de la pression dans [Costa, 1994]). Cependant, le phénomène d'extinction de la luminescence à basses températures que nous observons a déjà été reporté dans la littérature pour une matrice d'oxyorthosilicate d'ytterbium dopée par le cérium [Cooke, 1998]. Il se trouve que ce comportement est justifié pour une représentation particulière des niveaux d'énergies, illustrée par la Figure 83, suivant le modèle des courbes de configurations présenté par Mott [Mott, 1977].

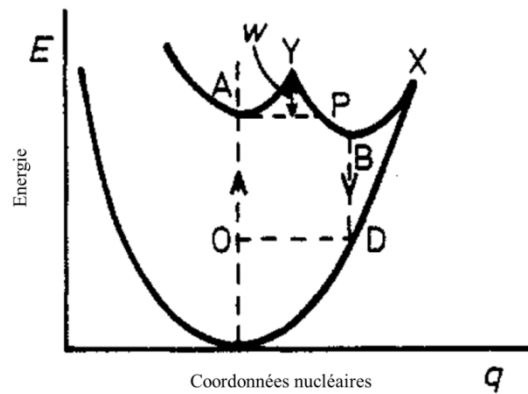


Figure 83 – Représentation des niveaux d'énergie suivant le modèle des courbes de configuration permettant la relaxation d'électrons par un processus non-radiatif activé thermiquement.

Dans cette configuration, un électron excité, issu du niveau fondamental, se retrouve au point A du niveau Y. Pour les très basses températures, le système ne peut relaxer entre les points A et P. Avec l'augmentation de la température, l'émission provoquée par la relaxation du point P vers le niveau fondamental est activée. Cette transition se trouve ensuite défavorisée à haute température par une transition non-radiative permise par le recouvrement en X d'un niveau excité et du niveau fondamental. La température d'apparition de ce processus dépend fortement de la forme exacte des

courbes de configurations ainsi que de leurs positions respectives. Ainsi, dans notre cas, la structure énergétique de chaque famille de sites évoqués précédemment est peut-être identique à celle présentée sur la Figure 83, avec pour chaque famille, des formes et des positions de niveaux excités différentes.

Pour vérifier cette hypothèse, une mesure de durée de vie de la bande de luminescence en fonction de la température pourrait être réalisée. En effet, la durée de vie d'un électron dans un niveau d'énergie est reliée aux possibilités de désexcitation de ce dernier. Les relaxations non-radiatives des électrons ont pour conséquence une diminution de la durée de vie mesurée de l'émission d'un niveau.

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = W_r + W_{nr} \quad \text{Eq. 3. 5}$$

où W_r et W_{nr} désignent les probabilités par unité de temps des relaxations radiatives et non radiatives du niveau considéré.

L'augmentation de la largeur à mi-hauteur est, quant à elle, continue avec la température. En effet, comme en témoigne la Figure 84, l'aire de la bande de luminescence augmente également sans discontinuité avec la température, jusqu'à atteindre un palier à l'approche de la température ambiante.

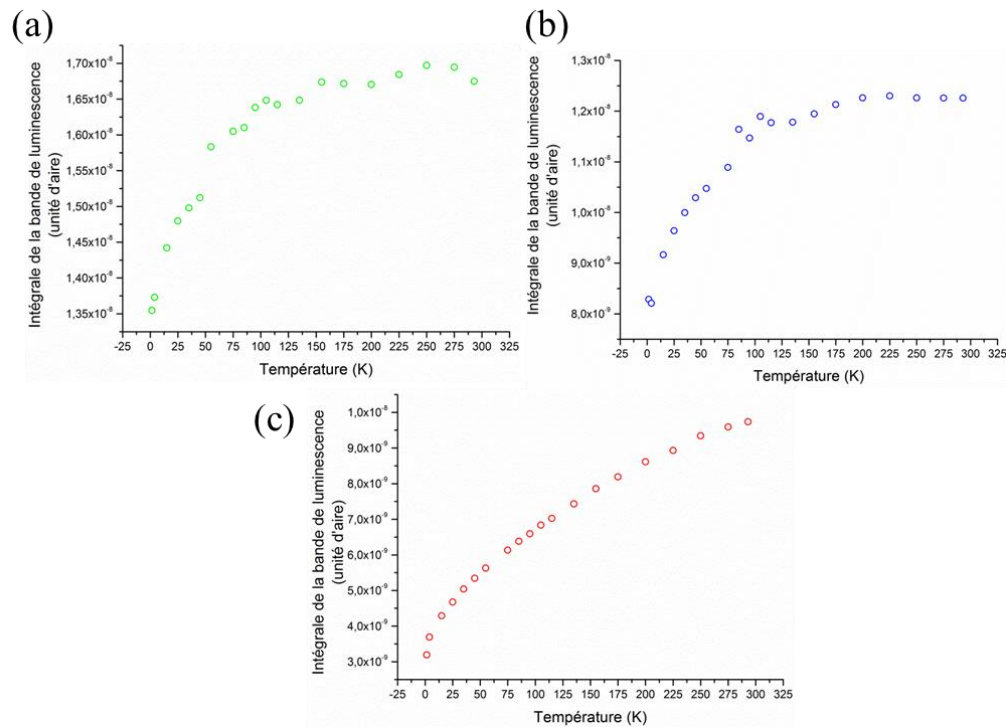


Figure 84 – Evolution de l'aire sous la bande de luminescence infrarouge pour une longueur d'onde d'excitation de (a) 1365 nm, (b) 1407 nm, (c) 1435 nm.

En vue de confirmer les résultats présentés dans la section précédente (paragraphe 2.2.1), l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des trois gaussiennes attendues en photoluminescence en fonction de la température pourra être étudiée en appliquant le même modèle que pour la spectroscopie d'absorption. Cette dernière étape sera réalisée dès lors que les spectres expérimentaux pourront être acquis avec un bruit moindre. Pour ce faire, deux solutions vont être testées:

⇒ L'enregistrement de la photoluminescence avec un ensemble monochromateur/détecteur différent de l'analyseur de spectre optique (OSA) utilisé jusqu'à présent. Cet ensemble devrait nous affranchir de l'artefact inexpliqué et associé à une saturation de l'OSA.

⇒ Mettre en place un dispositif permettant d'éliminer le laser avant son entrée dans le spectromètre.

Points-clés

- La fibre optique micro-structurée à cœur de silice dopée uniquement par le bismuth présente une première bande d'absorption intense centrée à 800 nm et une seconde centrée à 1412 nm, en recouvrement avec l'absorption des radicaux –OH.
- Cette bande d'absorption dans l'infrarouge peut être décomposée en 3 fonctions gaussiennes respectivement centrées à 1365 nm, 1407 nm et 1435 nm.
- L'évolution de ces fonctions gaussiennes en fonction de la température est liée aux énergies de phonons des transitions vibroniques mises en jeu.
- Les énergies de phonons déduites pour le niveau fondamental du centre absorbant sont $\sim 201\text{ cm}^{-1}$, $\sim 261\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 340\text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs sont à comparer aux modes vibrationnels d'étirements des liaisons Bi-O et Bi-O-Bi reportés dans la littérature à des valeurs comprises entre 200 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .
- La fibre FSi :Bi présente une bande de luminescence centrée aux alentours de 1400 nm pour un pompage optique aux alentours de 800 nm ou 1300 nm.
- Sous excitation sélective à une température de 1,5 K, cette bande de luminescence semble apparaître comme la contribution de 3 familles de sites pour un centre émetteur commun.
- Le tracé expérimental de l'évolution de l'intensité maximale de luminescence en fonction de la température fait apparaître un processus d'excitation de la luminescence sensible à la température.

Les expériences menées sur les fibres optiques dopées par le bismuth apportent des éléments de réponses sur la structure énergétique du centre luminescent même si une conclusion définitive n'est pas encore possible. En attendant de pouvoir adapter les procédés de fabrication aux comportements de ce centre luminescent, les fibres optiques fabriquées sont, dès lors qu'elles présentent des bandes de luminescences significatives, caractérisées en termes d'amplification et d'efficacité laser.

2.3. Réalisation de composants fibrés

Nous allons aborder ici la seconde thématique sur les fibres optiques dopées par le bismuth, à savoir la réalisation de composants actifs fibrés.

2.3.1. Réalisation d'un amplificateur à fibre dopée par le bismuth

La caractérisation en amplification de la fibre optique micro-structurée à cœur de silice dopée est réalisée, dans un premier temps, à partir de l'architecture présentée sur la Figure 85. Le pompage de l'amplificateur est assuré par un laser émettant à la longueur d'onde 1320 nm injecté en espace libre

dans une fibre commerciale HI 1060 (Corning) soudée à un tronçon de 10 m de la fibre FSi :Bi. A défaut d'une source accordable disponible à l'époque, la fonction signal est réalisée par une source blanche (Leica TCS-SP5 X – KOHERAS) utilisée à faible puissance dont le spectre pour les longueurs d'onde inférieures à 800 nm est réjeté par un filtre passe haut RG850.

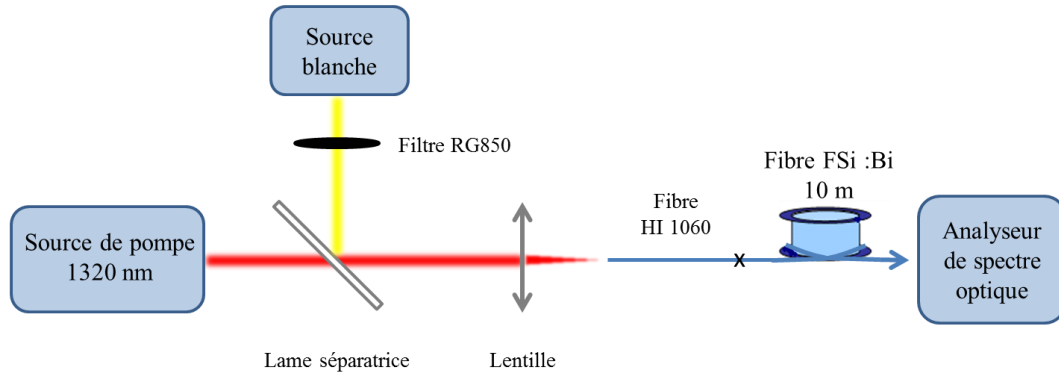


Figure 85 –Architecture de la caractérisation en amplification de la fibre optique FSi :Bi avec pompage optique à 1320 nm.

Le signal de sortie est récolté sur un analyseur de spectre optique (ANDO – A06315E). La mesure de gain est une mesure de gain On/Off (Cf. chapitre 2 – paragraphe 1.4.1) réalisée sur un tronçon de 10 m de fibre optique et présentée sur la Figure 86 en dB en fonction de la puissance de pompe incidente sur la gamme spectrale 1250 nm – 1500 nm. Cette mesure, facile à mettre en œuvre, nous permet de caractériser grossièrement les performances en amplification de la fibre, notamment d'un point de vue spectral.

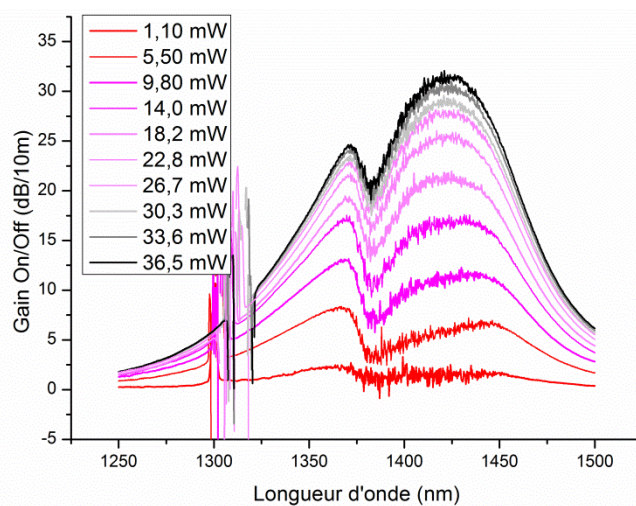


Figure 86 – Evolution du gain On/Off sur un signal large bande en fonction de la puissance de pompe injectée à la longueur d'onde 1320 nm.

Les résultats obtenus nous permettent de représenter l'évolution du gain On/Off en fonction de la puissance de pompe pour l'ensemble des longueurs d'onde de la plage spectrale considérée. L'atténuation constatée à 1380 nm dans la courbe de la Figure 87 est provoquée par la présence des groupements -OH présents dans la matrice. Quelques longueurs d'onde sont extraites pour illustration sur la Figure 87.

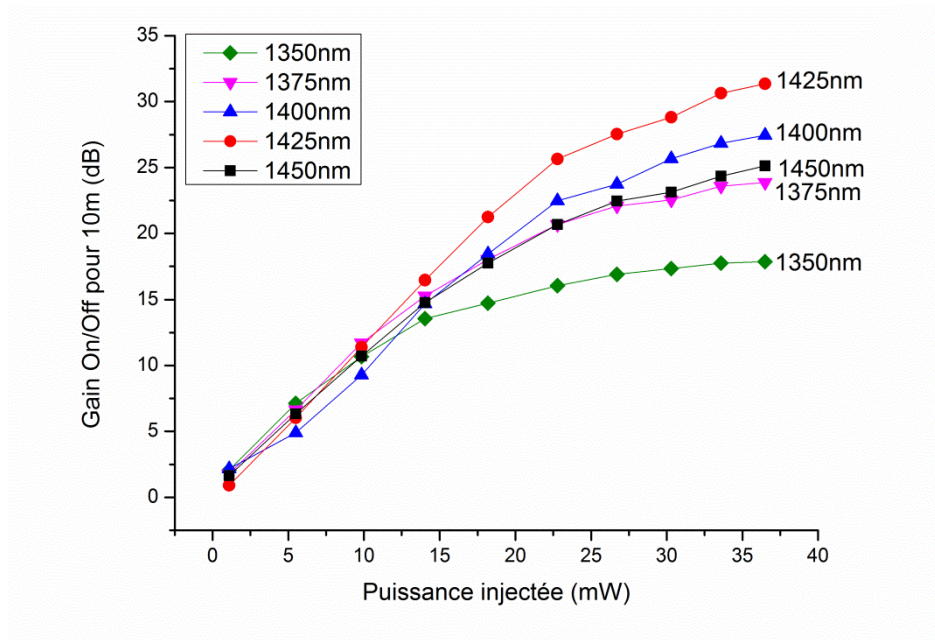


Figure 87 – Evolution du Gain On/Off de la fibre FSi :Bi en fonction de la puissance de pompe pour quelques longueurs d'onde de signal.

Rappelons ici que la réalisation de mesures de gain On/Off est une occasion de présenter avantageusement le gain d'un milieu amplificateur en ne tenant pas compte des pertes internes, puisque seule la puissance en sortie est analysée. Dans notre cas, la fibre optique FSi :Bi présente un maximum de gain On/Off de 30 dB sur 10 m pour un signal de longueur d'onde 1425 nm.

En profitant du prêt d'une source accordable (Tunics T100S) entre 1370 nm et 1470 nm (Yenista Optics), nous avons pu caractériser le gain de la fibre optique FSi :Bi à partir d'une architecture plus conventionnelle pour une expérience d'amplification (Figure 88).

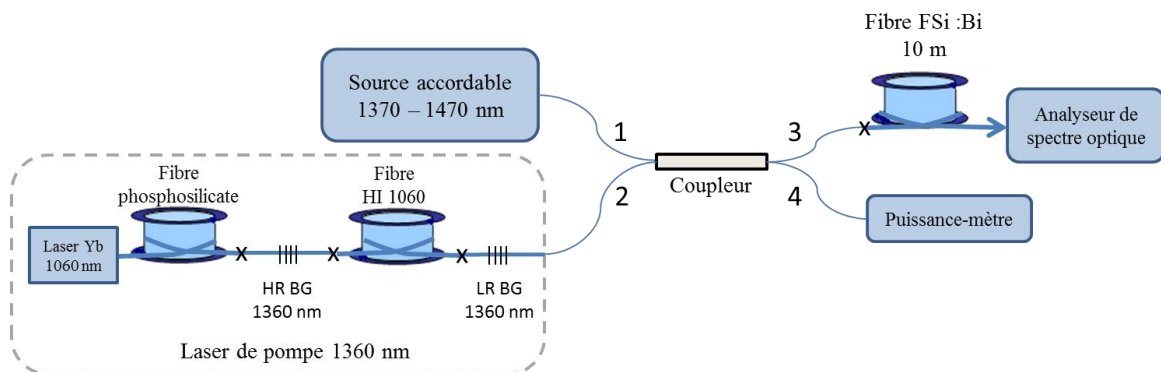


Figure 88 – Architecture conventionnelle de la caractérisation en amplification d'une fibre optique, ici FSi :Bi.

La mesure est réalisée pour le cas favorable présenté sur la Figure 87, soit une longueur d'onde de signal de 1423 nm. La longueur d'onde de pompe a, elle, été légèrement augmentée afin de maximiser l'absorption de la fibre optique. Le laser de pompe émettant une puissance de 5 W à la longueur d'onde de 1360 nm provient d'un laser Raman. Pour l'obtenir, un laser ytterbium pompé à 980 nm, pompe optiquement une fibre phosphosilicate pour obtenir une émission à 1270 nm par effet Raman. Ce second signal est injecté dans un tronçon de 500 m de fibre commerciale conventionnelle HI 1060

(Corning) qui génère à son tour une cascade Raman à la longueur d'onde de 1360 nm, entretenue grâce à une cavité à base de réseaux de Bragg. Le signal et la pompe sont soudés chacun à un bras d'un coupleur dont l'un des bras de sortie est connecté par épissure au tronçon de 10 m de fibre FSi :Bi. L'acquisition en sortie de la fibre à caractériser est réalisée par un analyseur de spectre optique (ANDO – AO6315a). Les spectres expérimentaux enregistrés sont présentés sur la Figure 89 (a).

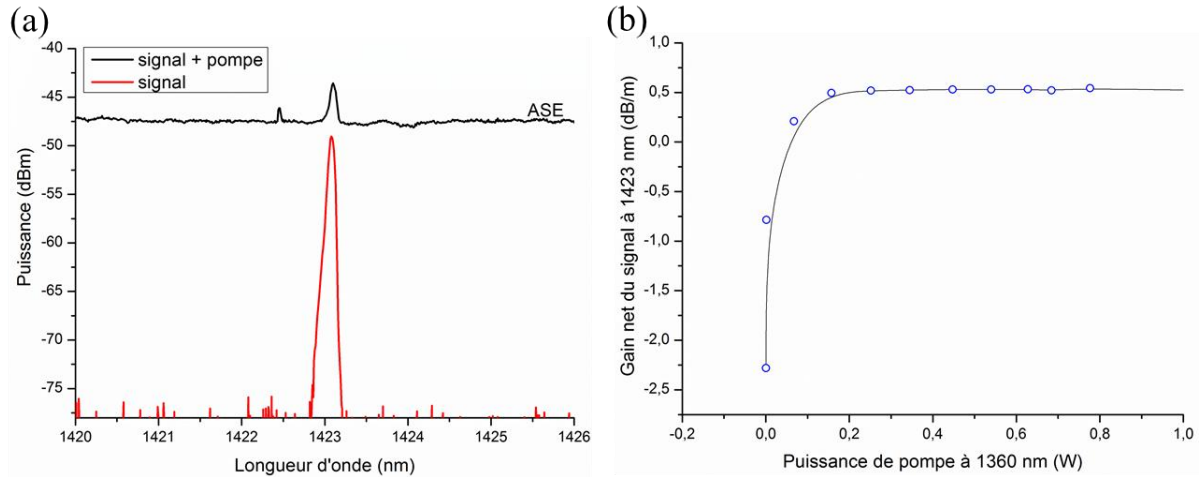


Figure 89 – (a) Spectres expérimentaux pour la caractérisation de la fibre FSi :Bi en tant que milieu à gain. En rouge le spectre du signal à amplifier. En noir, le spectre du signal lorsque la pompe à 1360 nm est activée. La notation ASE représente l'amplification de l'émission spontanée et correspond au bruit de l'amplificateur. (b) Evolution du gain net en dB/m pour un signal à la longueur d'onde 1423 nm dans 10 m de fibre FSi :Bi en fonction de la puissance de pompe (1360 nm).

Le puissance-mètre (OPHIR- NOVA II) connecté sur la Figure 88 à la seconde sortie du coupleur nous permet de contrôler la puissance d'entrée du signal et de déduire cette fois-ci, après soustraction de l'amplification de l'émission stimulée (ASE) à la puissance de sortie, le gain net. Ce gain net, corrigé par un facteur considérant les pertes par soudures¹⁶, présente un maximum de 0,5 dB/m à partir du moment où la puissance de pompe est supérieure à 0,18 W (Figure 89 (b)).

2.3.2. Réalisation d'un laser fibré émettant à 1445 nm

Après sa caractérisation en amplification, nous allons présenter la réalisation d'un laser fibré à partir d'un tronçon de 10 m de cette même fibre optique FSi :Bi selon l'architecture présentée sur la Figure 90. La fibre optique utilisée comme milieu actif est soudée de chaque côté à des réseaux de Bragg photo-inscrits dans des tronçons de fibre commerciale HI 1060. Le réseau d'entrée permet une réflexion de 99,9 % à la longueur d'onde 1445 nm (-30 dB) alors que le réseau de sortie ne réfléchira pour sa part que 25 % de la longueur d'onde incidente (-1 à -1,5 dB). Le pompage optique est réalisé au choix par deux sources fibrées de longueur d'onde d'émission 1270 nm ou 1320 nm. Le

¹⁶ La perte de signal engendré par une soudure entre une fibre commercial et une fibre micro-structurée identique à celle que nous avons fabriquée est estimée à 0,5dB.

signal laser émis est mesuré par un puissance-mètre (OPHIR-Nova II) après avoir été séparé de la pompe résiduelle en sortie de la fibre FSi :Bi par deux prismes à haut pouvoir dispersif.

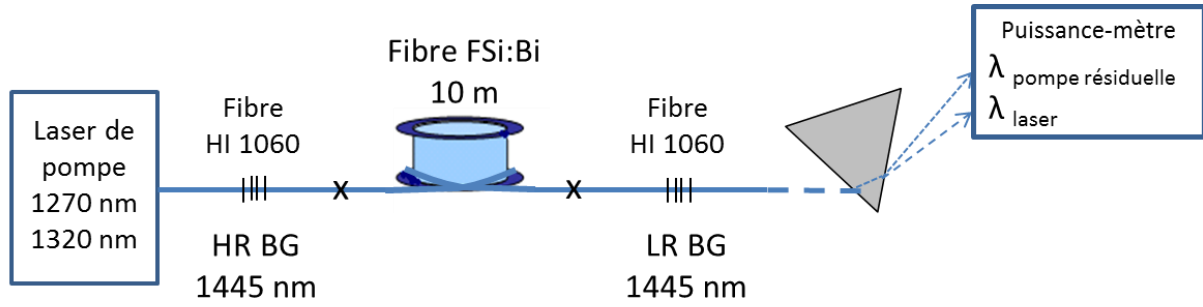


Figure 90 – Architecture et principe de la mesure de l'efficacité du laser fibré émettant à 1445 nm réalisé à partir d'un tronçon de 10 m de la fibre FSi :Bi sous excitation à 1270 nm et 1320 nm. BG : réseau de Bragg à haute (HR) et basse (LR) réflectivité.

Le tracé sur la Figure 91 de la puissance laser en fonction de la puissance de pompe injectée à 1270 nm puis 1320 nm nous permet de déduire l'efficacité laser pour une émission à 1445 nm.

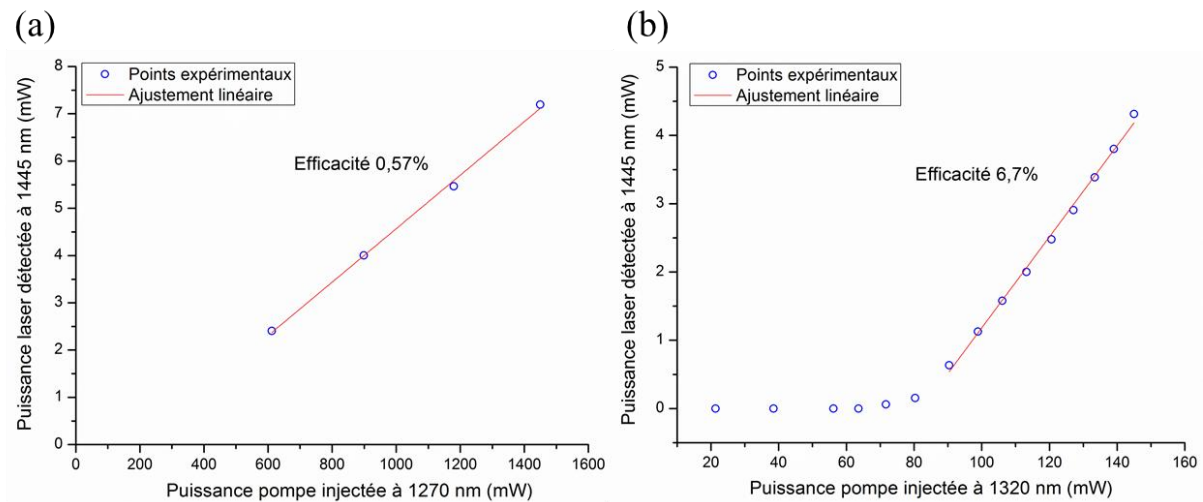


Figure 91 – Puissance laser mesurée à la longueur d'onde 1445 nm en sortie de la fibre FSi :Bi en fonction de la puissance de pompe injectée : (a) 1270 nm, (b) 1320 nm.

L'efficacité de l'émission laser est augmentée de 0,57 % à 6,7 % en ajustant la longueur de pompe au plus près de la bande d'absorption de la fibre FSi :Bi. Nous devons également considérer, compte tenu de la variation spectrale de la section efficace d'absorption, que la longueur du tronçon (10 m) ne peut pas être optimale pour les deux longueurs d'onde d'excitation. Loin de concurrencer les efficacités de 50 % reportées dans les fibres optiques de composition germanosilicate dopées par le bismuth, cette fibre présente tout de même une efficacité deux fois supérieure à la valeur maximale de 3,3 % reportée dans la littérature pour une fibre optique à cœur de silice dopée uniquement par le bismuth émettant à 1460 nm et excitée à la longueur d'onde 1360 nm [Bufetov, 2011].

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2, les efficacités atteintes dans la gamme spectrale 1200 nm – 1450 nm atteignent leur maximum pour des fibres optiques à cœur de silice multi-

composants dopée par le bismuth. Bien que testée pour ses performances en termes d'efficacité de composants fibrés, la vocation première de cette fibre optique à cœur de silice dopée uniquement par le bismuth est d'apporter une meilleure compréhension du trinôme matrice/dopants/propriétés optiques. Néanmoins, nous voyons que ses performances sont tout à fait honorables au regard de l'état de l'art. Nous allons alors, dans la section suivante, revenir à des compositions plus classiques en termes de fabrication de fibres optiques, en faisant varier un autre paramètre : l'atmosphère de fabrication.

3. Influence de l'atmosphère de fabrication sur les propriétés optiques

Toujours dans l'optique d'apporter des éléments de réponse sur l'origine de la luminescence infrarouge des verres de silice dopée par le bismuth, la seconde étude présentée dans ce chapitre vise à constater l'influence éventuelle de l'atmosphère sur la luminescence infrarouge du bismuth lors de la fabrication d'une préforme optique. L'impact sur la luminescence de l'ajout de réducteurs a déjà été étudié mais peu de travaux font état de l'effet de l'atmosphère lors de la synthèse du verre, et aucun dans le cas de la fabrication de fibres optiques par un procédé conventionnel en phase vapeur.

Les préformes optiques sont donc fabriquées sur un tour verrier par MCVD, le bâti étant adapté pour l'occasion afin de permettre la densification de la silice au choix sous atmosphères oxydante, semi-oxydante, neutre ou réductrice. Les échantillons sont ensuite étudiés en absorption puis en photoluminescence pour des longueurs d'onde excitatrices comprises entre 532 nm et 800 nm.

Afin de trouver des informations susceptibles d'apporter des points de comparaisons avec l'étude que nous allons présenter, la bibliographie doit être élargie à des compositions relativement éloignées de nos verres de silice. Ainsi, en 2010, Jiang présente l'influence sur la luminescence d'un changement d'atmosphère lors de la fusion d'un verre germanate [Jiang, 2010]. La Figure 92 nous montre une exacerbation de la bande de luminescence dans l'infrarouge pour les verres synthétisés sous un flux d'air ou d'azote.

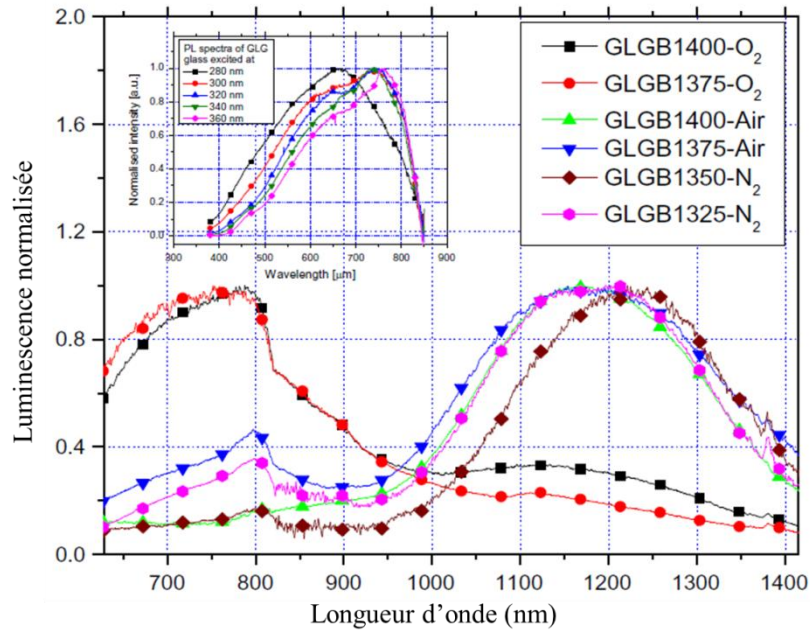


Figure 92 –Comparaison des spectres de photoluminescence à température ambiante dans des verres germanates dopés par le bismuth (GLGB) synthétisés sous différentes atmosphères. La longueur d'onde d'excitation est de 514 nm. Figure tirée de [Jiang, 2010].

A contrario, ces atmosphères provoquent l'extinction de la luminescence visible, alors que les échantillons fabriqués sous un flux d'oxygène ne présentent, pour leur part, pas de luminescence infrarouge. Cette étude confirme une fois de plus l'origine distincte des luminescences visibles et infrarouges dans les verres dopés par le bismuth. Elle abonde également dans le sens d'une luminescence dans l'infrarouge provenant d'une espèce réduite du bismuth.

Dans une thématique plus proche de notre activité de recherche, Zhou présente une étude spectroscopique de trois nanoporeux de silice après traitement à 1000 °C sous air, argon et hydrogène [Zhou 2008]. L'échantillon traité sous flux d'hydrogène ne présente aucune luminescence alors que celui qui a été traité sous air ne présente qu'une luminescence dans le visible associée à l'ion Bi^{3+} (excitation : 280 nm, émission : 480 nm, durée de vie : 7,2 μs). Seul l'échantillon ayant subi un traitement sous un flux d'argon présente une luminescence infrarouge, dont le maximum est, comme en atteste la Figure 93 (a), fortement dépendant de la longueur d'onde d'excitation.

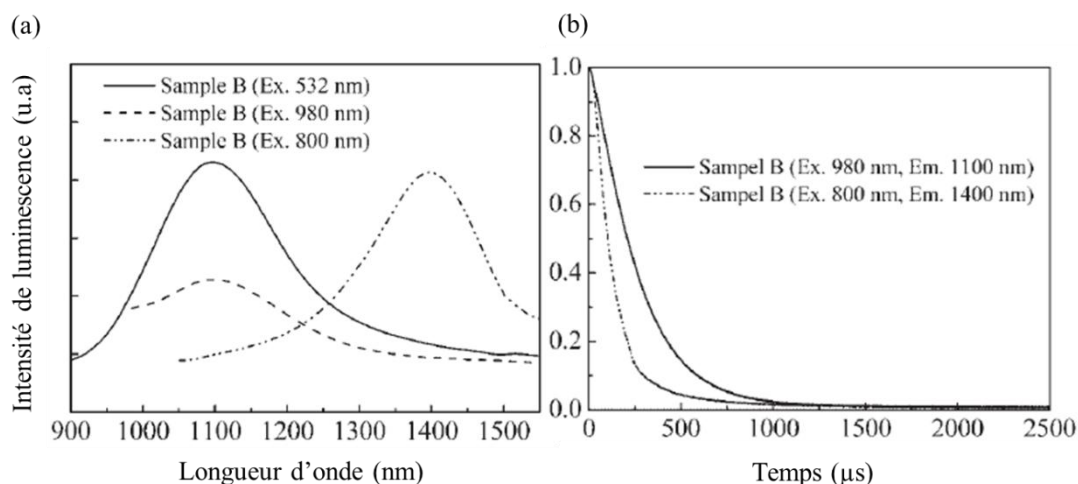


Figure 93 – (a) Spectre de luminescence infrarouge de l'échantillon traité sous un flux d'argon excité au longueur d'onde 532 nm, 800 nm, 980 nm. (b) Déclin de luminescence de l'échantillon aux longueurs d'onde 1100 nm (excité à 980 nm) et 1400 nm (excité à 800 nm). Figure tirée de [Zhou 2008].

A 1100 nm, cette luminescence présente une durée de vie de 108 μs alors qu'elle atteint 254 μs pour la bande de luminescence centrée autour de 1400 nm. Cette étude conclut à la nécessité d'une réduction du bismuth, qui ne doit cependant pas être trop forte, au risque de provoquer l'extinction de la luminescence. Suivant cette logique, l'auteur propose le bismuth dans un degré de valence +1 comme responsable de la luminescence infrarouge.

Peu de travaux relatifs à l'atmosphère de fabrication concernent les fibres optiques. Nous pouvons cependant aborder le travail de Truong, qui en 2008, a montré que l'hydrogénation post-fabrication d'une fibre optique de composition identique à celle étudiée dans cette section provoquait l'extinction totale des bandes d'émission du visible et du proche infrarouge (Figure 94) [Truong, 2008].

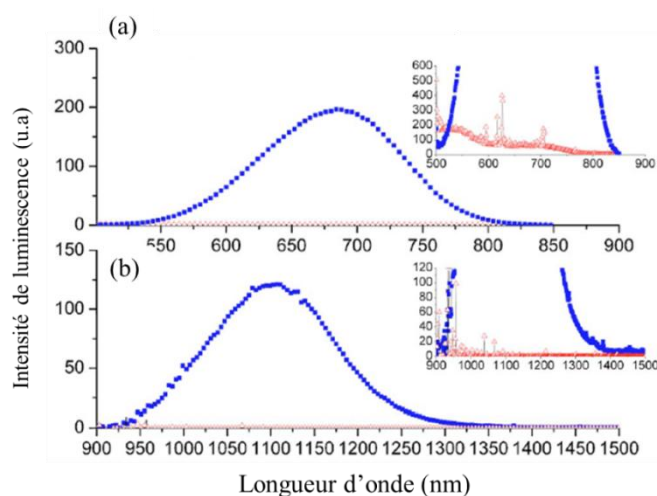


Figure 94 – Spectre de luminescence dans la gamme spectrale (a) du visible, (b) du proche infrarouge, d'une fibre optique de composition aluminogermano-phosphosilicate dopée par l'élément bismuth avant (points bleus) et après (points rouges) hydrogénation[Truong, 2008].

La seule étude connue à ce jour qui traite de l'impact de l'atmosphère sur les propriétés spectroscopiques d'une fibre optique dopée par l'élément bismuth se focalise sur les étapes d'étirages des préformes optiques¹⁷. Les travaux de Zlenko, publiés en 2012, présentent donc l'étirage d'une fibre optique micro-structurée à cœur de silice dopée par le bismuth avec une atmosphère plus ou moins oxydante pour maintenir les trous d'air ouverts lors de la fabrication [Zlenko, 2012]. Le premier tirage est effectué sous une atmosphère d'oxygène et le second sous argon. L'intensité des bandes d'absorption traditionnellement accordées au bismuth croît sous une atmosphère non-oxydante, mais cette augmentation s'accompagne également d'une augmentation des pertes de fonds. Les spectres expérimentaux présentés sur la Figure 95 (a) sont comparés à ceux d'une fibre conventionnelle à cœur de silice dopée par le bismuth dont le saut d'indice cœur/gaine est réalisé par dépôt d'une gaine de silice dopée par le fluor. Ces résultats sont également confirmés en photoluminescence.

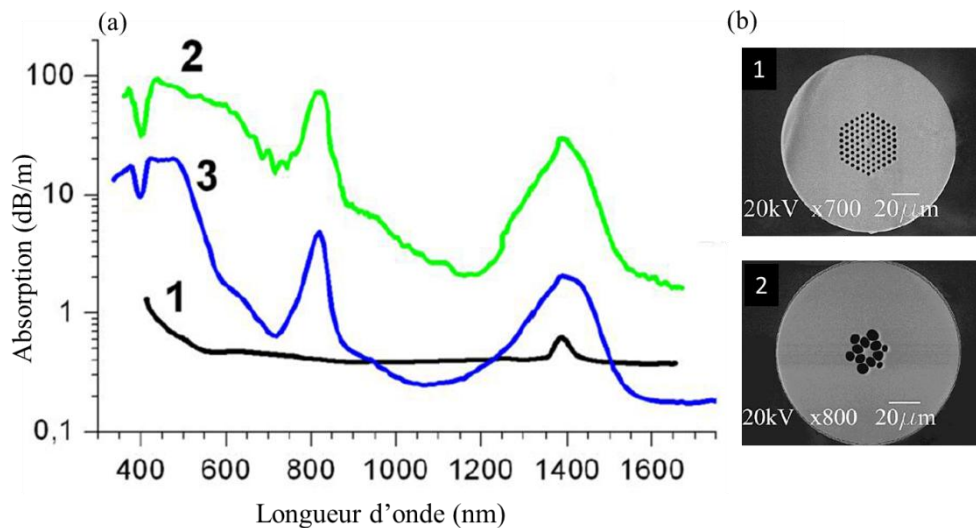


Figure 95 – (a) Spectres d'atténuation de fibres optiques micro-structurées à cœur de silice dopée par le bismuth dont les trous d'air sont maintenus pendant l'étirage sous pression (1) d'oxygène, (2) d'argon. (3) Atténuation d'une fibre conventionnelle à saut d'indice à cœur de silice dopée par le bismuth. (b) photographie des fibres optiques micro-structurées fabriquées sous atmosphère (1) oxydante, (2) non-oxydante.

Une fois encore, les résultats vont dans le sens de l'hypothèse d'une espèce réduite du bismuth comme centre luminescent à l'origine de la photoluminescence infrarouge.

Bien que la majorité des fibres optiques utilisées pour la réalisation de composants actifs fibrés soient de types conventionnels, donc fabriquées par déposition chimique en phase vapeur, aucune étude ne présente l'influence sur ses propriétés spectroscopiques d'une modification de l'atmosphère pendant la synthèse du verre. Les travaux que nous allons présenter maintenant proposent une étude spectroscopique des préformes fabriquées sous une atmosphère oxydante, semi-oxydante, réductrice ou neutre, ainsi que la caractérisation des fibres optiques associées.

¹⁷Cf. paragraphe "Fabrication" de ce chapitre et du chapitre 4.

3.1. Fabrication de préformes MCVD sous atmosphère oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice

Quatre préformes sont fabriquées selon le procédé conventionnel de déposition chimique interne en phase vapeur (MCVD) présenté ci-après. Le tube substrat est un tube commercial (Heraeus F300), de diamètre extérieur/intérieur 30/26 mm, placé sur un tour verrier équipé d'un chalumeau demi-lune en translation. Préalablement aux étapes de déposition de la silice, le tube en rotation est nettoyé par deux passes réalisées à hautes températures sous un flux de fréon. Une passe de gaine tampon, d'indice proche de celui de la silice, est alors déposée à l'intérieur du tube. Pour assurer une vitrification complète de cette couche, ce dépôt de silice est densifié à une température proche de 2000 °C.

Une passe de silice poreuse co-dopée avec du germanium et une faible quantité de phosphore est alors déposée autour de 1500 °C sur le tube substrat selon le schéma de principe de la Figure 96.

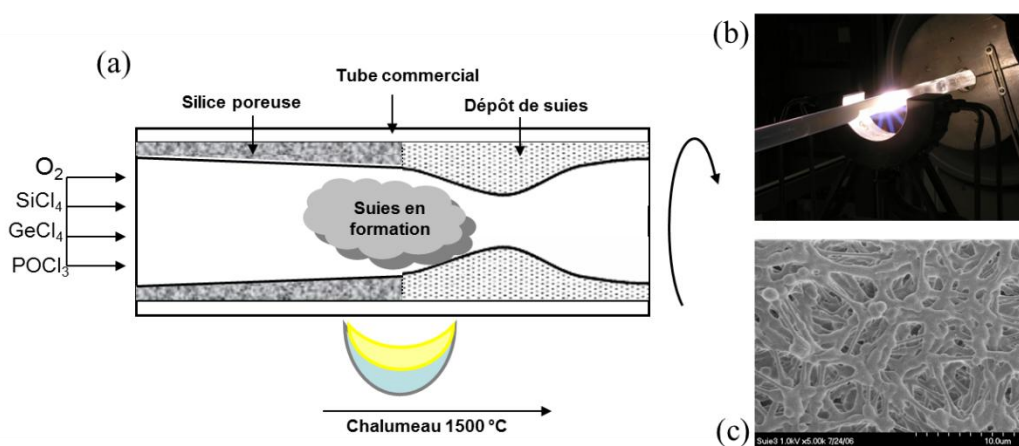
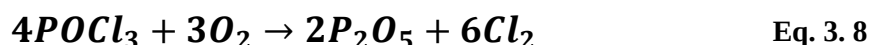
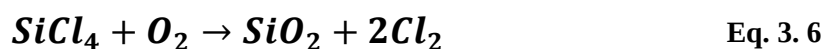


Figure 96 – (a) Schéma de principe de la déposition d'une couche de silice poreuse par le procédé de déposition chimique en phase vapeur (MCVD). (b) Photographie de la déposition d'une couche de silice poreuse sur le bâti MCVD du laboratoire PhLAM/IRCICA. (c) Imagerie au microscope électronique à balayage de suies de silice poreuse déposées par MCVD.

Cette composition germano-phospho-silicate est une composition classiquement utilisée dans les procédés MCVD. A ce stade de la fabrication, un flux d'oxygène permet l'oxydation correcte des chlorures de silicium, germanium et phosphore selon les équations de réaction suivantes :



Le tube est alors désolidarisé du tour verrier pour incorporation des autres dopants, dont le bismuth, par une méthode de dopage par imprégnation du poreux [Townsend, 1987]. Une solution d'imprégnation est préparée par dissolution de 40 g de chlorures d'aluminium AlCl₃ et 15 g de chlorures de bismuth (BiCl₃) dans 300 mL d'éthanol (Sigma-Aldrich). L'ajout d'aluminium est

nécessaire, non seulement pour augmenter l'indice de réfraction et satisfaire les conditions de propagation dans la fibre optique, mais aussi pour favoriser l'incorporation des éléments actifs dans le réseau de silice. Les concentrations en dopants dans cette solution sont : $[Al] = 1 \text{ mol/L}$ et $[Bi] = 0,158 \text{ mol/L}$. La silice poreuse est alors imprégnée verticalement par la solution contenant l'aluminium et le bismuth pendant une durée de 45 min. La pénétration de la solution alcoolique contenant l'élément optiquement actif au sein des pores ouverts du réseau de silice, imagés sur la Figure 96 (c), va permettre l'incorporation des éléments.

Le tube de silice poreuse imprégnée est replacé à l'horizontal sur le tour verrier avec une légère rotation afin d'y être séché pendant une nuit sous un flux d'hélium et d'oxygène.

Le lendemain, les poreux séchés sont déshydratés par des étapes à basses températures ($\sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) sous flux de chlore avant d'être densifiés sous un flux d'oxygène à une température comprise entre $1750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1850 \text{ }^{\circ}\text{C}$. C'est à la suite de cette étape que le protocole diffère en fonction des échantillons.

En effet, une fois la silice dopée correctement vitrifiée, chaque préforme est rétreinte sous l'action d'un chauffage à $2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sous une atmosphère qui lui est propre. En parallèle à ces procédés, deux préformes de références sont fabriquées, la silice poreuse de la première préforme n'est pas imprégnée alors que la seconde est imprégnée par une solution contenant uniquement l'aluminium. L'ensemble des fabrications est synthétisé dans le Tableau 16.

Dénomination préforme	Composition	Atmosphère de rétreint
P1	SiGeP	Oxydante : oxygène
P2	SiGeP - Al	Oxydante : oxygène
P3-HeO ₂	SiGeP - AlBi	Semi-oxydante : mélange oxygène – hélium
P4-O ₂	SiGeP - AlBi	Oxydante : oxygène
P5-He	SiGeP - AlBi	Neutre : hélium
P6-H ₂ Ar	SiGeP - AlBi	Atmosphère réductrice : 3% d'hydrogène dans l'argon

Tableau 16 – Liste des préformes fabriquées sous atmosphère oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice dans le cadre de cette thèse.

Après une dizaine de passes sous les atmosphères répertoriées dans le Tableau 16 à très hautes températures ($2200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), les tubes rétreints sont fermés et les barreaux de verres obtenus sont des préformes, de diamètre extérieur voisin de 16 mm, composées d'une gaine de silice pure (tube substrat) et d'un cœur d'environ 2 mm de diamètre de silice dopée. De façon à simplifier l'écriture de cette composition alumino-germano-phosphosilicate dopée par le bismuth, nous parlerons par la suite de la préforme à cœur AGPS :Bi. Il est à noter que la fermeture sous atmosphère réductrice provoque d'importantes déformations du tube substrat, allant jusqu'à rendre impossible toute utilisation de la préforme optique. Cette dernière est, par conséquent, rétreinte sous hydrogène dans l'argon mais fermée sous oxygène. La dizaine de passages du chalumeau à $2200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sous flux d'hydrogène nous

laisse penser que ce gaz, connu pour sa forte capacité de réduction des métaux, a suffisamment pénétré les couches de verres pour agir en tant que réducteur.

Les profils d'indices de réfraction transverses de chaque préforme sont alors caractérisés par une mesure réalisée avec un analyseur de préformes optiques (Photon Kinetics – P106). Le résultat de ces mesures est présenté sur la Figure 97.

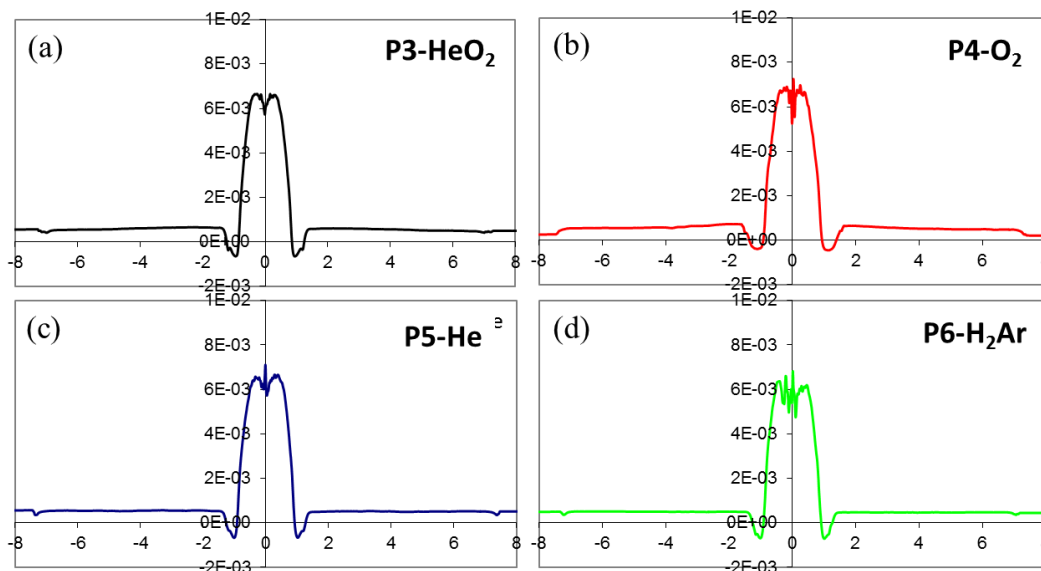


Figure 97 - Profil d'indice de réfraction des préformes à cœur de silice AGPS : Bi fabriquées sous flux (a) d'oxygène-hélium, (b) d'oxygène, (c) d'hélium, (d) d'hydrogène dans l'argon.

Le saut d'indice entre le cœur dopé par le bismuth et la gaine de silice est de l'ordre de 6.10^{-3} pour toutes les préformes. Cette valeur permet d'envisager l'étirage de ces préformes en fibres optiques conventionnelles guidant la lumière selon le principe de réflexion totale interne.

Une tranche de préforme P4-O₂, rétreinte sous flux d'oxygène, est analysée par microsonde afin de déterminer la concentration en élément bismuth du cœur (Figure 98).

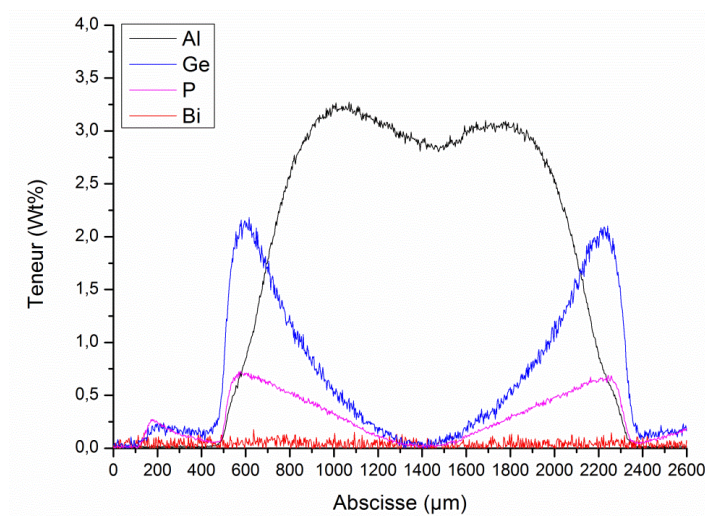


Figure 98 – Teneur en aluminium, germanium, phosphore et bismuth du cœur de la préforme optique P4-O₂, rétreinte sous flux d'oxygène, par analyse microsonde.

La teneur en élément bismuth dans l'échantillon est trop faible pour être détectée. Un tronçon de 5 mm de chaque préforme est ensuite prélevé à une abscisse identique. Les cœurs de ces préformes sont mis en forme côte à côte dans une résine d'enrobage à froid (Presi – MA2) en vue d'une analyse spectroscopique comparative (Figure 99).



Figure 99 – Cœur des quatre préformes fabriquées, de gauche à droite, sous atmosphère semi-oxydante, oxydante, neutre et réductrice.

Les parties restantes des quatre préformes sont alors étirées en fibres optiques conventionnelles de diamètre extérieur proche de 125 μm pour une zone centrale de silice dopée de diamètre environ 6 μm . L'obtention d'une fibre optique conventionnelle à partir d'une préforme optique fabriquée par MCVD nécessite deux étapes d'étirages sur la tour de fibrage du laboratoire PhLAM/IRCICA présentée sur la Figure 100. La première étape réduit la préforme de 16 mm de diamètre en une canne de 3,8 mm après passage dans un four vertical à 2100 °C. Cette canne, manchonnée dans un tube de dimensions extérieur/intérieur 10/3,8 mm, est de nouveau étirée à 2000 °C, aux dimensions finales souhaitées pour la fibre optique. Le choix de ce diamètre est déterminé par le saut d'indice et la longueur de coupure envisagée, dont la formule est présentée dans l'annexe 1 sur les propriétés de guidage des fibres optiques conventionnelles.

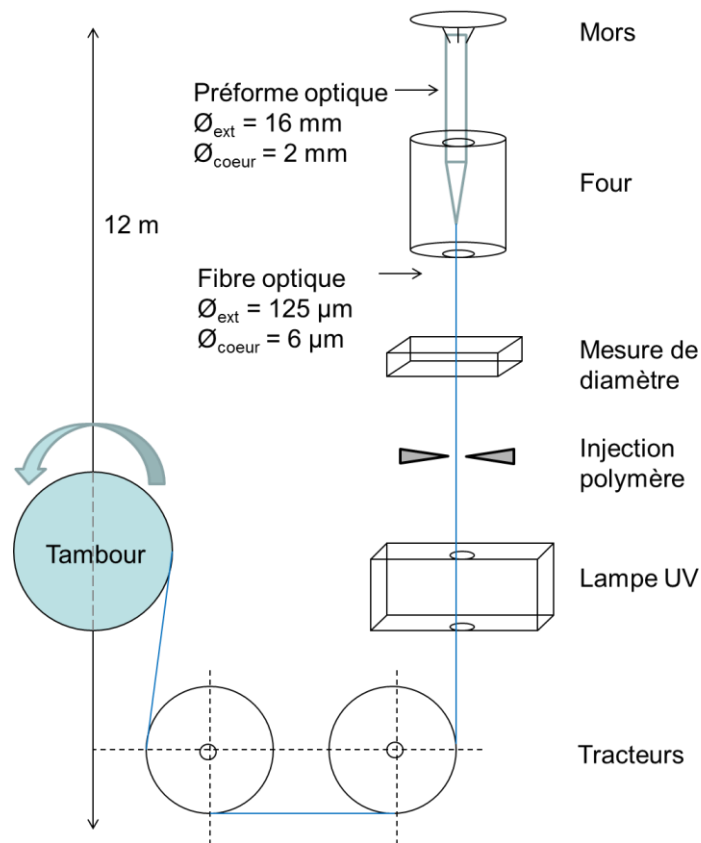


Figure 100 – Schéma de principe de la tour de fibrage du laboratoire PhLAM/IRCICA.

Les quatre préformes dopées par le bismuth et les fibres optiques associées sont maintenant disponibles pour la caractérisation de leurs propriétés spectroscopiques. C'est ce que nous allons voir dans la section suivante.

3.2. Propriétés spectroscopiques des préformes optiques fabriquées sous atmosphères contrôlées

3.2.1. Propriétés d'absorption

La première caractérisation consiste à mesurer l'absorption des tronçons de préformes, polis sur les deux faces au $\frac{1}{4}$ de μm , avec un spectromètre d'absorption (Agilent 24012013) sur la gamme spectrale 200 – 800 nm. Les spectres expérimentaux collectés pour les six préformes sont reportés sur la Figure 101.

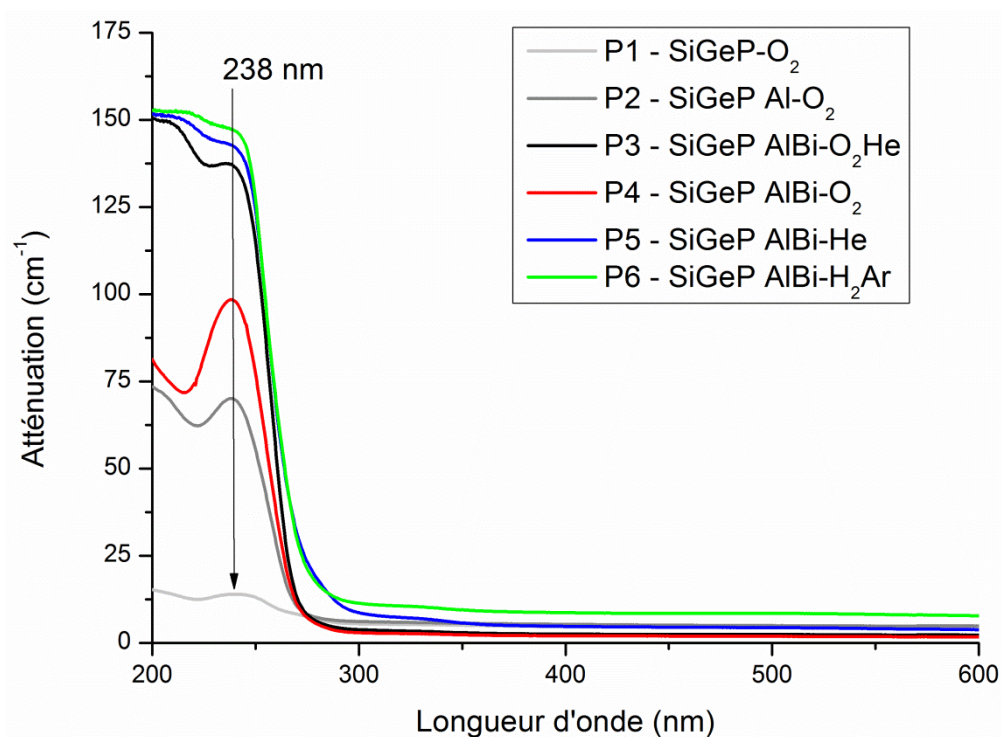


Figure 101 – Spectres expérimentaux des six préformes fabriquées sur la gamme spectrale 200 nm – 800 nm avec un spectromètre d'absorption (Agilent 24012013).

Il est connu que les bandes d'absorption dans la gamme spectrale 200 – 250 nm sont, dans le cas d'un verre de silice dopée par le germanium, généralement due à la présence de défauts dans le réseau. Ici, l'atténuation de forte intensité pour des longueurs d'onde inférieures à 250 nm est commune à toutes les préformes imprégnées, y compris P2 qui ne contient pas de bismuth. Cependant, la variation d'intensité de cette bande d'absorption d'une préforme à l'autre semble indiquer la contribution de plusieurs effets, que nous allons tenter d'expliquer.

La préforme P1 nous donne une information sur l'atténuation minimale obtenue dans la plage spectrale de l'ultraviolet pour une préforme non imprégnée. Cette préforme présente une absorption de 15 cm^{-1} imputable aux défauts usuellement caractérisés dans les verres de silice comme les déficiences d'oxygène. Malgré le fait que la fabrication soit réalisée sous un flux d'oxygène, la probabilité de provoquer une déficience d'oxygène autour d'un atome de silice ou de germanium n'est pas nulle. Ces centres de défauts, communément nommés centre E' dans la silice ($\equiv \text{Si} \bullet$) et Ge-ODC ($\equiv \text{Ge} \bullet$) pour le germanium, présentent des bandes d'atténuation respectivement situées entre 196 nm et 217 nm pour la silice et à 238 nm pour le germanium. Ces valeurs correspondent aux atténuations observées sur la Figure 101.

La préforme P2 est imprégnée par une solution alcoolique contenant uniquement de l'aluminium et sa densification est également réalisée sous flux d'oxygène. L'intensité des bandes d'absorption situées à 212 nm et 238 nm augmente alors toutes les deux de $55,5 \text{ cm}^{-1}$. L'ajout d'aluminium dans une matrice de silice n'est pas particulièrement connu pour augmenter la probabilité de voir se former des défauts de type déficient en oxygène. Cependant, l'aluminium, en se substituant dans le réseau aux

atomes de silice, va nécessairement provoquer une modification de ce dernier, et par conséquent, l'apparition de centres de défauts supplémentaires.

La préforme P4-O₂ ne diffère de la préforme P2 que par l'ajout de bismuth dans la solution d'imprégnation. Le maximum de la bande d'absorption proche des 200 nm ne semble pas trop affecté par ce changement alors que la bande centrée à 238 nm croît en intensité de 28,9 cm⁻¹. Cette contribution peut être attribuée à l'ion Bi³⁺ dont la transition entre les niveaux ¹S₀ et ¹P₁ est recensée entre 220 nm et 250 nm dans les cristaux de type Ca₃(PO₄)₂ ou La₂O₃ dopés par le bismuth.

Pour ce qui est des trois autres préformes, réalisées sous atmosphère pauvre ou dépourvue d'oxygène, les bandes d'atténuation des défauts dus à des déficiences d'oxygènes augmentent sensiblement. Ainsi, le niveau d'atténuation semble identique pour les trois préformes pour la bande d'absorption proche des 200 nm alors que la déficience d'oxygène que nous avons corrélée à la présence de germanium sous atmosphère oxydante croît avec le pouvoir de réduction. En effet, à la longueur d'onde de 238 nm, la silice pure apporte également une contribution avec l'apparition d'un défaut de double déficience en oxygène de l'atome de silice (=Si:) [Kohketsu, 1989a]. L'augmentation de cette bande d'atténuation à 238 nm (5,2 eV) avec la fabrication sous une atmosphère réductrice est déjà présentée par Kohketsu, qui constate ce phénomène dans le cas d'un verre de silice dopée par le germanium (Figure 102) [Kohketsu, 1989b].

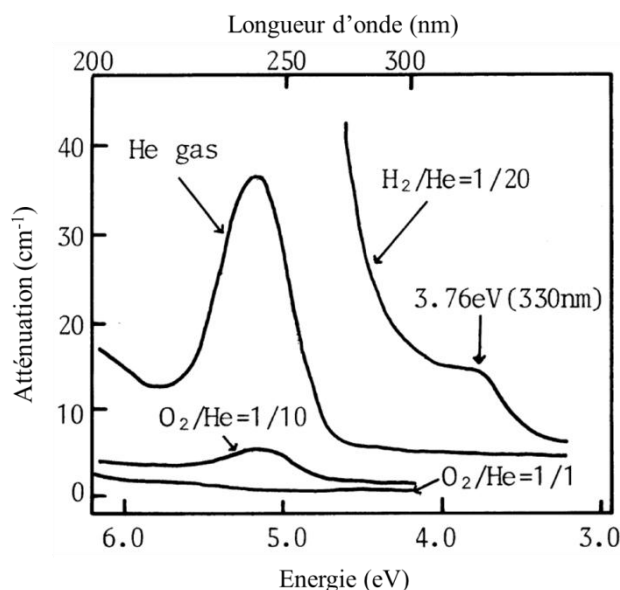


Figure 102 – Spectres d'absorption de préformes optiques de composition 90SiO₂:10GeO₂ fabriquées par dépôt en phase vapeur axiale (VAD) sous atmosphère, oxydante, semi-oxydante, réductrice et neutre.

Pour déceler les autres bandes d'atténuation présentées par les préformes optiques, il est nécessaire d'ajuster l'échelle de la Figure 101 au plus près des pertes de fonds.

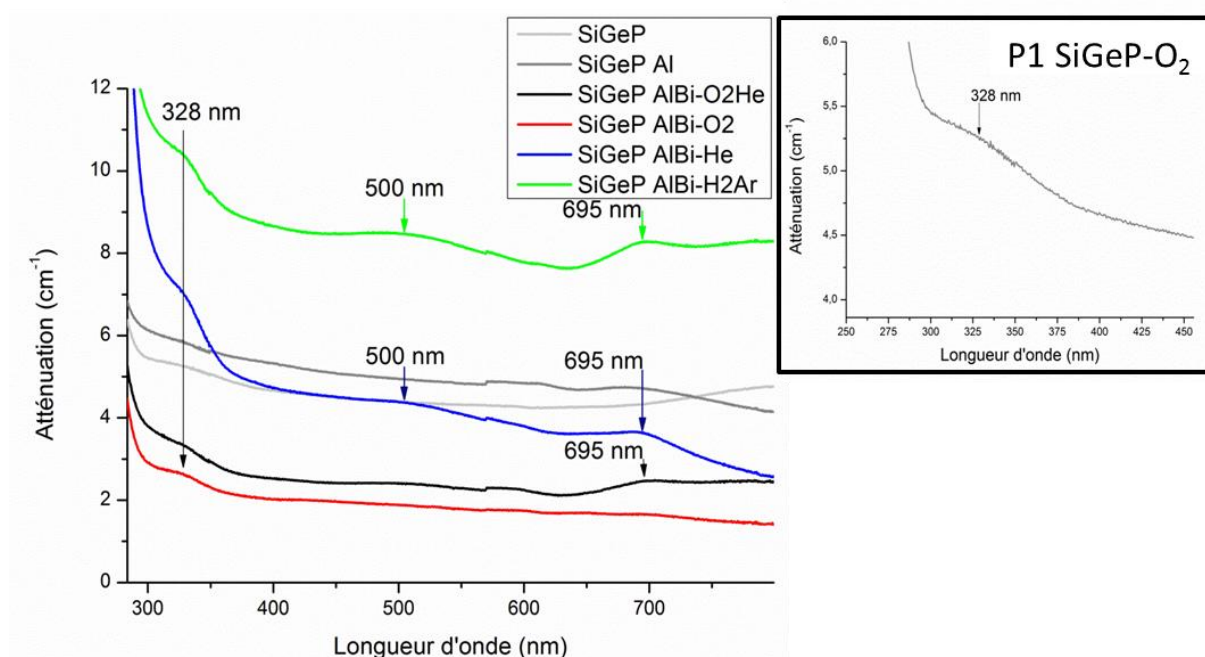


Figure 103 – Elargissement de l'échelle des spectres expérimentaux des six préformes fabriquées sur la gamme spectrale 300 – 800 nm avec un spectromètre d'absorption (Agilent 24012013). Encart : élargissement de l'échelle pour la mesure d'atténuation de la préforme P1.

Nous constatons sur la Figure 103 que l'ensemble des préformes présentent une bande d'atténuation à 328 nm, y compris la préforme P1 qui n'est pas dopée par le bismuth. Cette absorption est également constatée par Kohketsu mais uniquement sous atmosphère réduite dans les verres de silice co-dopés par le germanium. Cette absorption est la conséquence d'un défaut lié à la présence d'atome de germanium présentant une double déficience en oxygène [Skuja, 1998]. Cette longueur d'onde est également caractéristique de la transition $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ de l'ion Bi^{3+} dans de nombreux cristaux (YOCl , Y_2O_3 [Blasse, 1968]). Ce constat peut expliquer le fait que cette bande d'atténuation soit aussi présente dans notre cas sous atmosphère oxydante et qu'elle soit légèrement plus intense dans les verres dopés par le bismuth que dans la préforme M1, non imprégnée.

Les trois préformes fabriquées sous un flux d'oxygène ne présentent pas d'autres bandes d'absorption. A contrario, une première bande d'atténuation dans le visible apparaît à 695 nm lorsque la préforme est synthétisée sous une atmosphère considérée comme semi-oxydante (mélange oxygène – hélium). Puis, une seconde absorption, centrée à 500 nm, est observée dans les préformes fabriquées sous un flux de gaz neutre ou réducteur. De nombreuses bandes d'absorption dans la gamme spectrale du visible sont reportées dans la littérature sur les verres de silice dopée par le bismuth. Néanmoins, la position de ces bandes d'absorption est en accord avec les observations reportées dans la littérature sur les verres aluminosilicates dopés par le bismuth. Il est possible que ces deux bandes d'absorptions soient associées à deux états de valence différents de l'élément bismuth. Nous pouvons effectivement penser que la bande centrée à 695 nm soit associée à l'ion Bi^{2+} (ou Bi^+) et celle centrée à 500 nm à

l'ion Bi^+ (ou à l'espèce réduite Bi^0). Remarquons quand même qu'aucune bande d'absorption associée à l'ion Bi^{2+} n'a été observée dans les cristaux pour des longueurs d'onde supérieures à 622 nm.

Maintenant que nous avons caractérisé les préformes en absorption et exposé les différentes contributions aux bandes d'atténuation, focalisons-nous sur l'étude des propriétés photoluminescentes de ces échantillons.

3.2.2. Propriétés d'émission

Les propriétés d'émission des préformes sont caractérisées sur un banc de mesure de photoluminescence du laboratoire PhLAM selon le schéma de principe de la Figure 104.

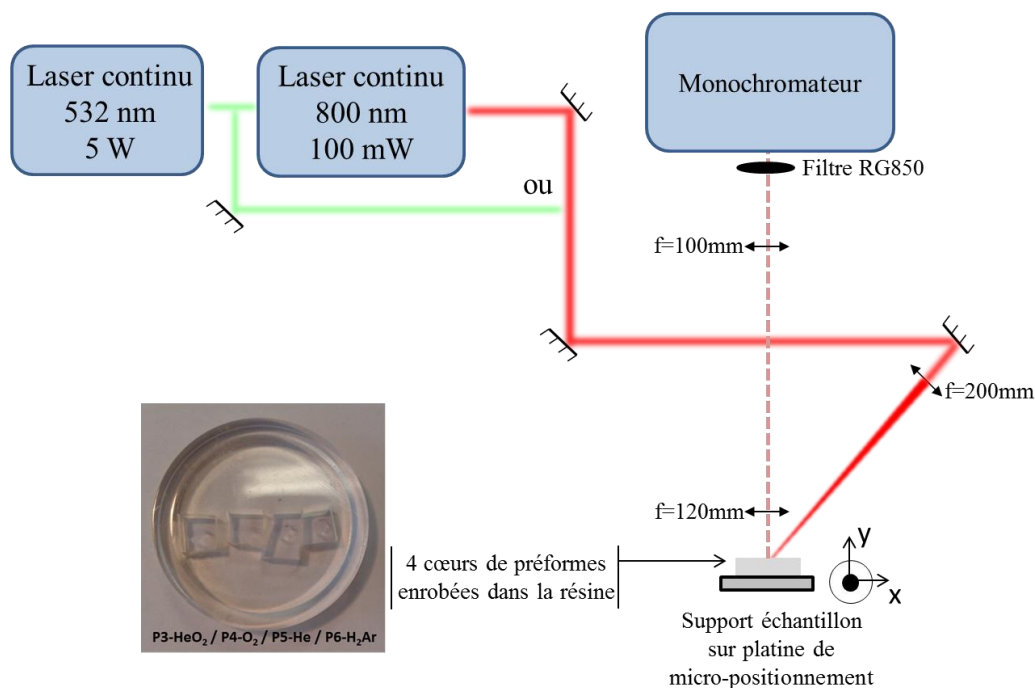


Figure 104 – Schéma de principe de la caractérisation de la photoluminescence des préformes optiques.

L'ensemble des mesures de photoluminescence, en régime continu et impulsionnel, est réalisé par comptage de photons à basse température à l'aide d'un monochromateur M266 (Solar LS) associé à un photomultiplicateur R5509-73 (Hamamatsu Inc.) refroidi. Ce photomultiplicateur est associé à une carte d'acquisition P7887 (Fast ComTec). Le caractère multi-stop de l'acquisition nous permet d'effectuer des mesures de durée de vie à partir d'une excitation continue. Un filtre passe haut RG850 est ajouté à l'entrée du monochromateur pour les mesures de photoluminescence dans le proche infrarouge.

Pour les mesures sous excitation incidente continue à 532 nm, la source utilisée est un laser à semi-conducteur pompé optiquement (Coherent Inc. – Verdi) stabilisé à 50 mW de puissance en sortie. Dans le cas des excitations à 700 nm et 800 nm, le faisceau à 532 nm est fixé à 5 W de puissance afin de pomper un oscillateur titane – saphir accordable en longueur d'onde (Coherent Inc. – Mira). La puissance de sortie disponible est de 110 mW.

En ce qui concerne la mesure de durée de vie de la photoluminescence, la source impulsionnelle utilisée est un oscillateur paramétrique optique (OPO) accordable Opolette 355 LD avec un taux de répétition de 20 Hz (Opotek Inc.)

De façon à réaliser une étude comparative, et à nous assurer que les acquisitions sont bien enregistrées au centre des échantillons, le monochromateur est fixé à une longueur d'onde de référence¹⁸, puis, chaque cœur de préforme est déplacé dans le faisceau, de diamètre environ 10 μm , selon les axes x et y par pas de 100 μm . Nous réalisons ainsi une cartographie des dimensions de la zone dopée. L'acquisition du spectre de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation sera ainsi enregistrée en un même point pour chaque préforme.

Une mesure d'incertitude sur la recherche du centre de l'échantillon nous permettra également de savoir si, au changement de la longueur d'onde d'excitation, la mesure comparative est toujours représentative. Cette incertitude est déterminée à partir d'un protocole simple : pour chaque échantillon, le centre de la préforme a été recherché à dix reprises, avec une mesure de photoluminescence à une longueur d'onde dans chaque cas. L'écart entre les dix mesures nous permet de déterminer un intervalle de confiance, répertorié dans le tableau suivant afin de ne pas surcharger davantage les spectres expérimentaux.

Dénomination échantillon	Moyenne de la photoluminescence détectée sur 10 mesures	Incertitude sur la mesure ¹⁹
	Nombre de coups détectés	
P3 SiGeP AlBi – O ₂ He	2 557 700	± 15 200
P4 SiGeP AlBi – O ₂	1 462 800	± 5 500
P5 SiGeP AlBi – He	3 790 400	± 74 900
P6 SiGeP AlBi – H ₂ Ar	8 728 000	± 58 000

Tableau 17 – Erreur absolue sur la mesure de photoluminescence sur les quatre cœurs de préformes due au repositionnement des échantillons.

Enfin, tous les spectres expérimentaux de photoluminescence réalisés sous excitation continue, que nous allons maintenant présenter, sont corrigés par la réponse du système d'acquisition.

¹⁸ La longueur d'onde de référence est une longueur d'onde pour laquelle tous les échantillons présentent une photoluminescence détectée, ici 1100 nm.

¹⁹ Incertitude calculée pour un intervalle de confiance de 95%.

3.2.2.1. Mesures de photoluminescence sous excitation continue

L'ordre choisi pour la présentation des mesures est d'analyser l'évolution de la photoluminescence par longueur d'onde d'excitation croissante. Sous excitation à 532 nm, l'acquisition enregistrée est présentée sur la Figure 105.

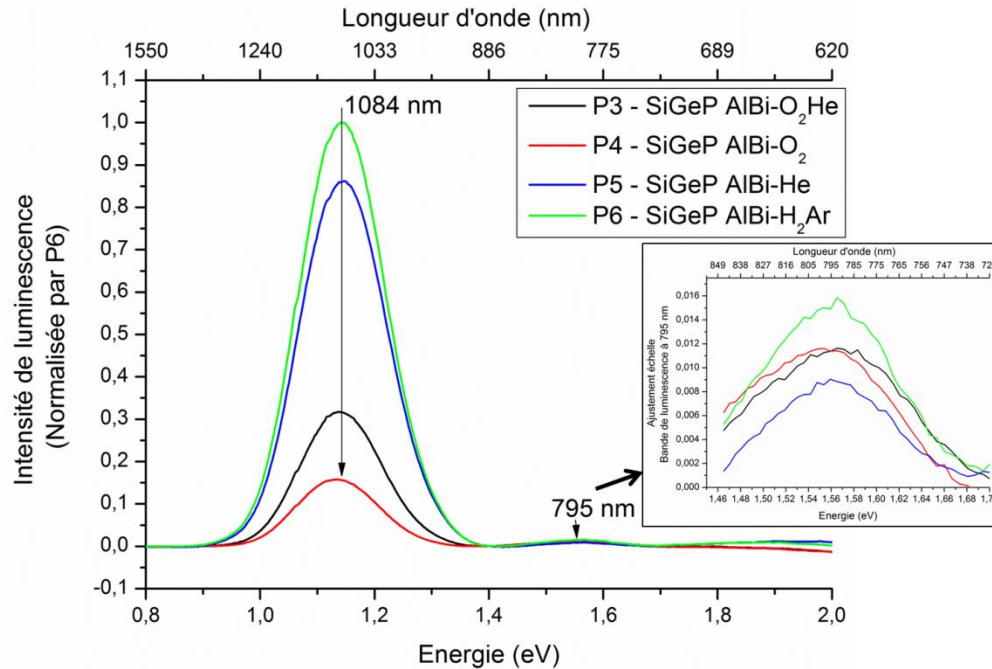


Figure 105 – Spectres expérimentaux de photoluminescence des cœurs de préformes optiques synthétisées sous atmosphère oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice sous excitation à 532 nm. Encart : élargissement de l'échelle sur la bande de luminescence centrée à 795 nm.

Deux bandes de luminescence, respectivement centrées à 795 nm et 1084 nm, sont enregistrées. Ces deux bandes d'émission se décomposent en deux fonctions gaussiennes pour l'ensemble des quatre cœurs, comme illustré par la Figure 106.

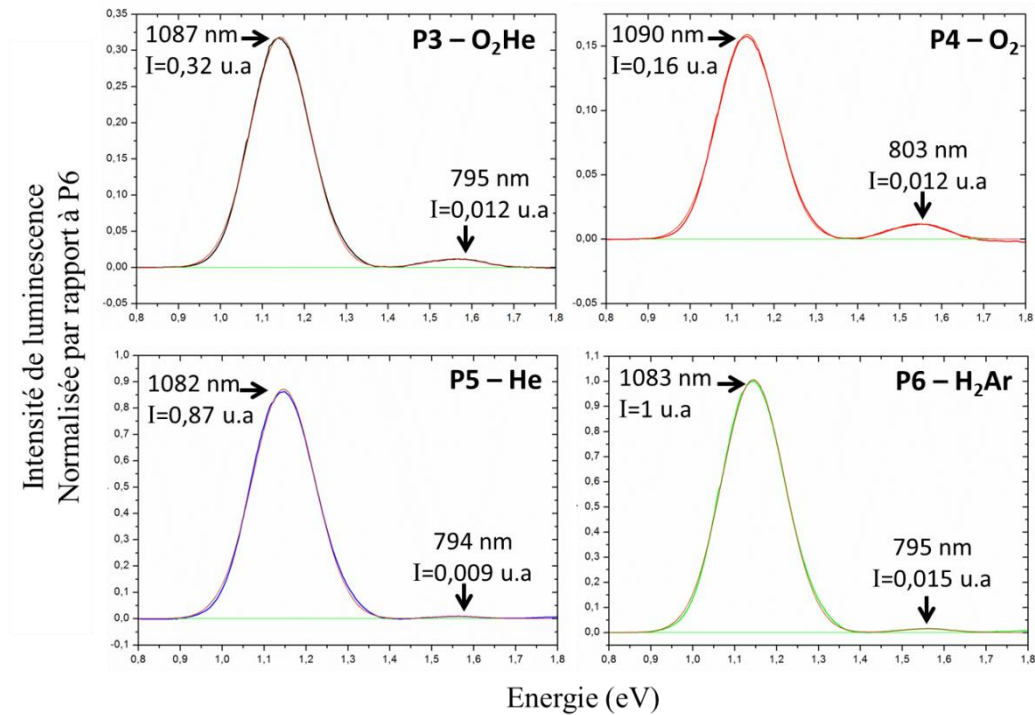


Figure 106 - Décomposition en fonctions gaussiennes des bandes d'émission centrées à 795 nm et 1084 nm pour les quatre cœurs de préformes optiques sous excitation à 532 nm.

L'intensité de la bande de luminescence centrée à 752 nm semble peu influencée par l'atmosphère de fabrication. Nous constatons simplement une diminution de la photoluminescence collectée de l'ordre de 20 % pour la préforme fabriquée sous atmosphère neutre. A contrario, le pouvoir réducteur de l'atmosphère accroît sensiblement l'intensité de la bande de luminescence centrée à 1084 nm, d'un facteur 6, entre la préforme synthétisée sous oxygène et celle fabriquée sous 3% d'hydrogène dans l'argon. Nous nous contenterons dans un premier temps de présenter les spectres expérimentaux. Nous essaierons d'exposer plus en détails les informations susceptibles d'argumenter en faveur d'un centre émetteur potentiel une fois l'ensemble des mesures, sous excitation continue puis impulsionnelle, présentées. L'information à retenir de cette première acquisition est que la matrice semble contenir un minimum de deux centres émetteurs différents associés à l'élément bismuth : un premier centre moins sensible à l'atmosphère de fabrication et, à contrario, un second dont la présence est favorisée par une atmosphère réduite.

La seconde acquisition, sous une excitation de longueur d'onde 700 nm, est présentée sur la Figure 107.

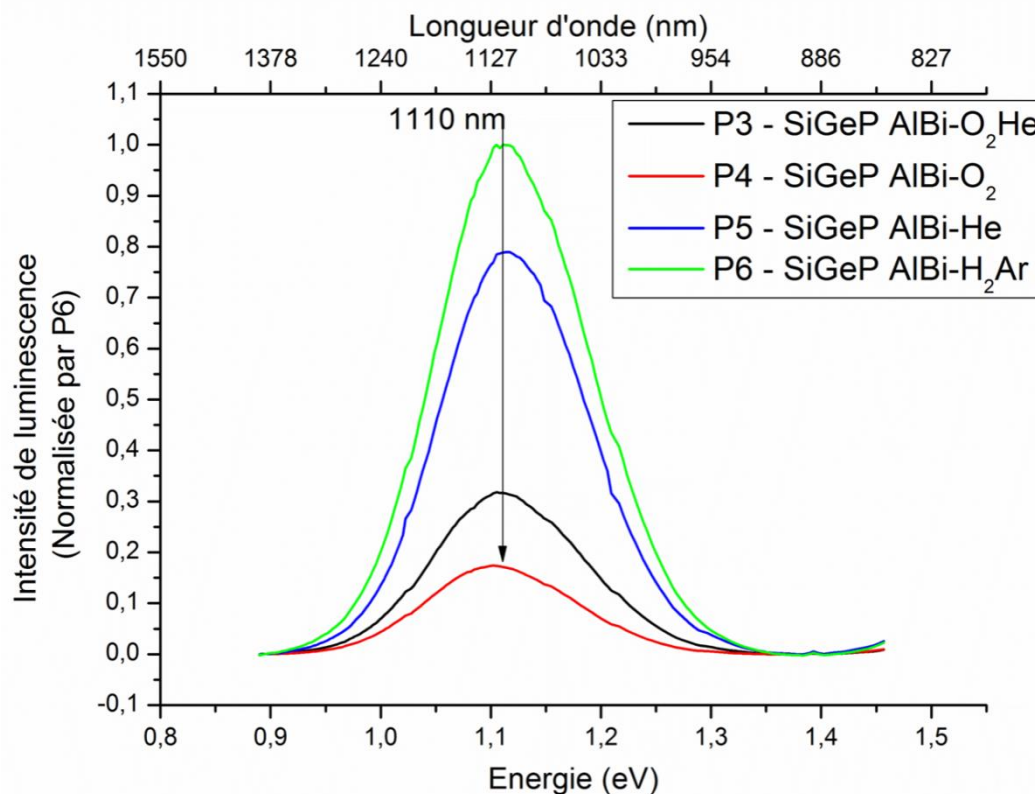


Figure 107 – Spectres expérimentaux de photoluminescence des cœurs de préformes optiques synthétisées sous atmosphère oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice sous excitation à 700 nm.

L'intensité de la bande de luminescence, centrée à 1110 nm, suit la même logique que sous excitation à 532 nm et le rapport d'intensité entre les bandes d'émission en fonction de l'atmosphère de fabrication reste identique. La décomposition de cette bande de luminescence avec une fonction gaussienne est également possible. Ce constat nous montre que le centre émettant autour de 1100 nm, caractéristique des verres de composition aluminosilicate, peut être excité à 532 nm et à 700 nm.

Les spectres expérimentaux acquis sous excitation à 800 nm, présentés sur la Figure 108, nous apportent une information supplémentaire.

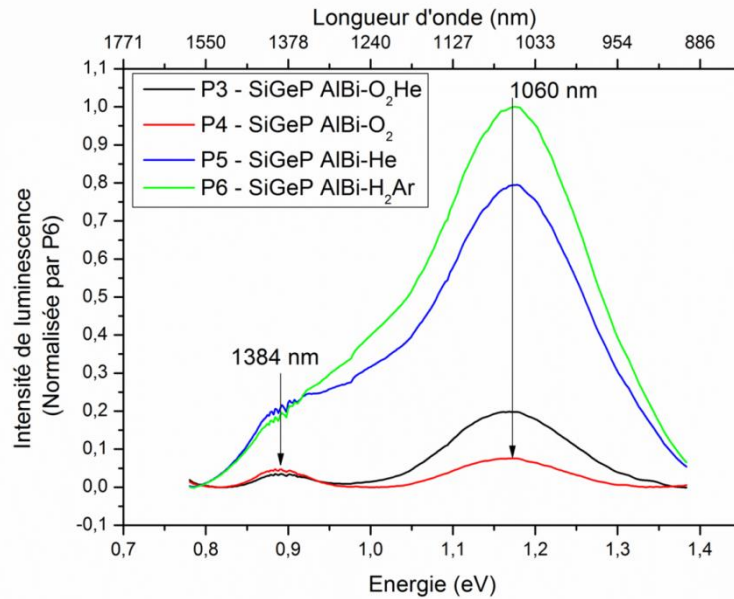


Figure 108 – Spectres expérimentaux de photoluminescence des cœurs de préformes optiques synthétisées sous atmosphère oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice sous excitation à 800 nm.

Certes, nous retrouvons la bande de luminescence autour de 1100 nm, centrée ici à 1060 nm, avec un rapport d'intensité de 10 légèrement accru entre les atmosphères oxydante et réductrice. Mais nous observons également une seconde bande d'émission centrée à 1384 nm, similaire à celle observée dans les verres de silice pure dopée par le bismuth.

Les spectres expérimentaux peuvent être décomposés par deux gaussiennes, l'une pour décrire la bande d'émission centrée à 1060 nm et la seconde pour décrire la bande centrée à 1384 nm. Une telle décomposition conduit cependant à une forte variation de la position de la seconde gaussienne, qui se retrouve tour à tour centrée à 1380 nm ou à 1300 nm. Cette décomposition semble d'autant moins probable que la gaussienne centrée à 1384 nm apparaît clairement sur l'ensemble des spectres expérimentaux de la Figure 108. Cette contribution autour de 1300 nm a déjà été constatée sur préforme mais pas sur fibre [Razdobreev, 2007]. Il est donc légitime de penser qu'une interprétation, nécessitant la décomposition des spectres expérimentaux en trois gaussiennes, proposée sur la Figure 109, est possible.

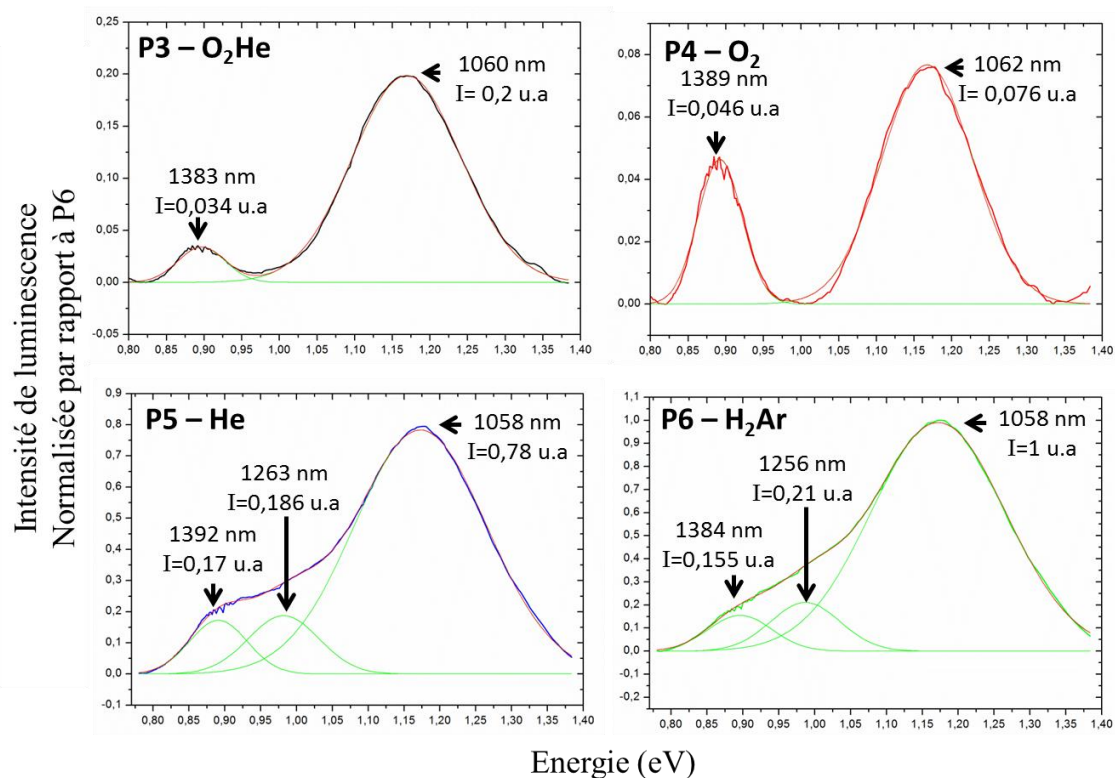


Figure 109 – Décomposition en trois fonctions gaussiennes des bandes d'émission centrées à 1060 nm et 1384 nm pour les quatre cœurs de préformes optiques sous excitation à 800 nm.

La première décomposition est réalisée à partir de la mesure de photoluminescence de la préforme fabriquée sous un flux d'oxygène puisqu'elle présente les deux bandes d'émission les mieux résolues. Les deux fonctions gaussiennes obtenues grâce à cette décomposition et centrées à 1060 nm et 1384 nm sont appliquées aux autres spectres expérimentaux. Ces deux gaussiennes permettent l'ajustement du spectre acquis lors de la mesure de la préforme synthétisée sous une atmosphère semi-oxydante. Cependant, pour les mesures relatives aux fabrications sous atmosphères neutre et réductrice, il est nécessaire de considérer une troisième gaussienne, centrée à 1260 nm, pour obtenir l'ajustement des spectres expérimentaux.

En terme de rapport d'intensité, nous constatons que le centre émettant à 1384 nm présente un facteur 4 entre les bandes d'émission des préformes dont la synthèse comporte un flux d'oxygène et les autres. La contribution à 1261 nm est quant à elle attribuée à un nouveau centre émetteur associé au bismuth et favorisé par un appauvrissement en oxygène.

Il est important de rappeler ici que l'une des pistes privilégiées dans la littérature pour attribuer l'origine de la luminescence infrarouge dans les verres dopés par le bismuth est la présence d'un faible degré de valence de cette espèce. Or, la réduction d'une espèce comme le bismuth peut se produire sous l'effet d'un apport thermique. Le flux d'oxygène usuellement appliqué dans les procédés de fabrication conventionnels comme le MCVD permettrait alors de limiter cet effet, sans pour autant l'annuler, d'où la présence de sites émettant dans l'infrarouge y compris pour les préformes optiques

fabriquées sous un flux de gaz oxydant. Le recours à une atmosphère neutre ne permettrait plus la ré-oxydation de ces sites et provoquerait la réduction d'un nombre plus important d'ion bismuth par apport thermique, laquelle serait davantage favorisée par le flux réducteur d'hydrogène dans l'argon.

3.2.2.2. Mesure de durée de vie

Le principe de l'enregistrement du déclin de luminescence repose sur l'acquisition de la photoluminescence de l'échantillon en fonction du temps, suite à son excitation par une impulsion. A la différence de la mesure en régime continu, la carte d'acquisition multi-stop est synchronisée sur le signal incident. Nous cherchons ici à mesurer les durées de vie des trois bandes d'émission détectées en continu : 795 nm, 1090 nm et 1380 nm.

La première mesure est réalisée sous excitation impulsionnelle à 532 nm. Le maximum d'intensité pour la mesure de déclin de fluorescence de la bande d'émission centrée à 795 nm est mesuré à 730 nm. Les mesures expérimentales sont reportées sur la Figure 110.

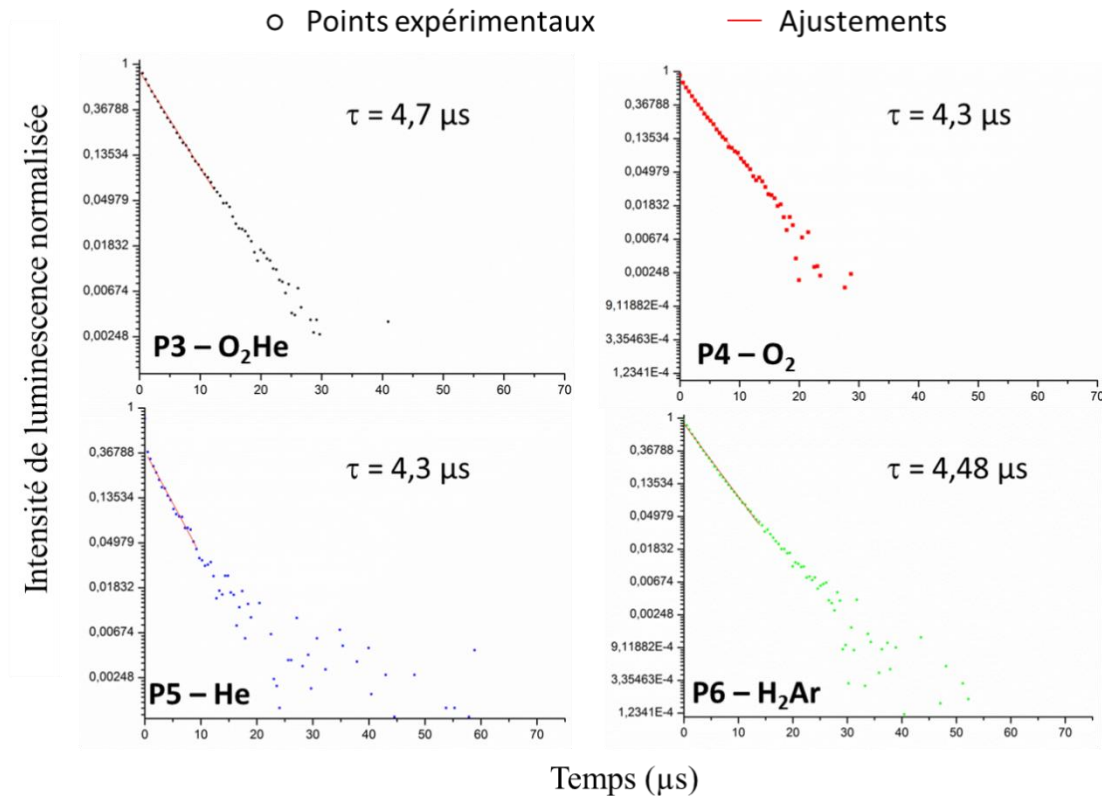


Figure 110 – Spectres expérimentaux de la mesure du déclin de photoluminescence mesurés à 740 nm pour les quatre cœurs de préformes synthétisées sous atmosphère oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice sous excitation à 532 nm.

La durée de vie de cette émission est de l'ordre de 4 μs pour les trois préformes.

Les espèces Bi³⁺ et Bi²⁺ présentent toutes les deux une durée de vie mesurée de cette ordre de grandeur dans la gamme spectrale du visible. Pour ce qui est de l'ion Bi³⁺, dont la mesure a été présentée dans les cristaux et dans les verres [Blasse, 1967; Parke, 1973], la bande d'absorption

associée se situe dans l'ultraviolet. En revanche pour l'espèce Bi^{2+} , le pic d'excitation de la transition $^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}(2)$ est répertorié aux alentours de 532 nm dans de nombreux cristaux pour une émission située entre 600 nm et 700 nm. La durée de vie de cette luminescence varie alors entre 4 μs et 13 μs en fonction de la matrice hôte [Blasse, 1994; Peng, 2009a]. Cependant, bien qu'aucune mesure ne soit répertoriée avec certitude dans les verres pour cette espèce Bi^{2+} , la proximité des valeurs de durée de vie permet généralement aux auteurs d'attribuer la luminescence rouge des échantillons à cette espèce ionique, et ceux malgré l'écart de longueur d'onde avec les maximums d'émission rapportés jusqu'alors. En effet, la bande de luminescence dans le visible est généralement centrée entre 700 nm et 800 nm dans les verres alors qu'aucune émission ne dépasse 700 nm pour un tel degré de valence dans les cristaux.

Comme nous l'avons déjà mentionné en préambule de ce chapitre, le bismuth a tendance à se réduire à des températures de l'ordre de celles mis en œuvre au cours du procédé MCVD, et BiO est une des espèces susceptibles d'être issue de cette réduction. Il s'agit là d'un autre candidat potentiel pour cette luminescence, puisqu'il présente une émission à 750 nm dans les gaz, due à la transition $\text{A}_2 \rightarrow \text{X}_1$ d'une durée de vie égale à $9,3 \pm 1,5 \mu\text{s}$ [Fink, 1991]. Rappelons ici que l'intensité de la bande de photoluminescence mesurée en continue dans la préforme fabriquée sous hélium est légèrement inférieure à celles détectées dans les trois autres cœurs de préformes. L'intensité de cette bande de luminescence est certes moindre, mais non nulle, puisque la vitrification du réseau de silice dopée est systématiquement réalisée sous un flux d'oxygène, qui permettraient ainsi la présence de la molécule BiO en quantité moindre. La préforme M6, synthétisée sous atmosphère réductrice (3% H_2/Ar), doit être fermée sous un flux d'oxygène, ce qui pourrait également favoriser la formation de groupements BiO à ce stade.

La seconde mesure de déclin de luminescence concerne, toujours sous excitation impulsionnelle à 532 nm, la bande d'émission centrée à 1090 nm (Figure 111).

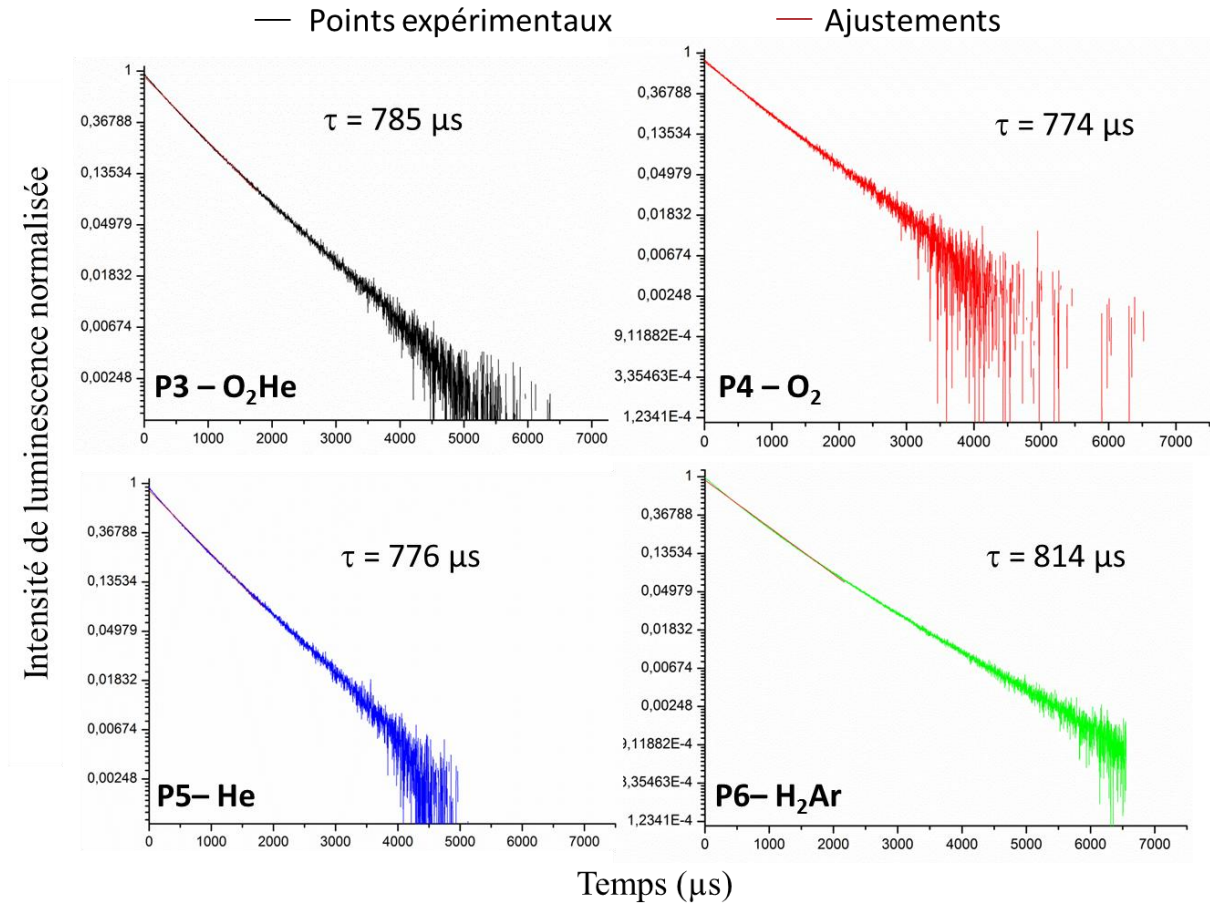


Figure 111 – Spectres expérimentaux de la mesure du déclin de photoluminescence mesurés à 1090 nm pour les quatre cœurs de préformes synthétisées sous atmosphère oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice sous excitation à 532 nm.

La durée de vie de la bande d'émission centrée à 1060 nm est de l'ordre de 780 μs pour l'ensemble des préformes fabriquées sous atmosphères contrôlées. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les durées de vie de la luminescence mesurées dans de nombreuses matrices de type aluminosilicate sous une excitation identique [Bulatov, 2010].

Mesurons alors la durée de vie de la troisième bande de luminescence, centrée à 1380 nm, sous excitation impulsionnelle à la longueur d'onde 800 nm (Figure 112).

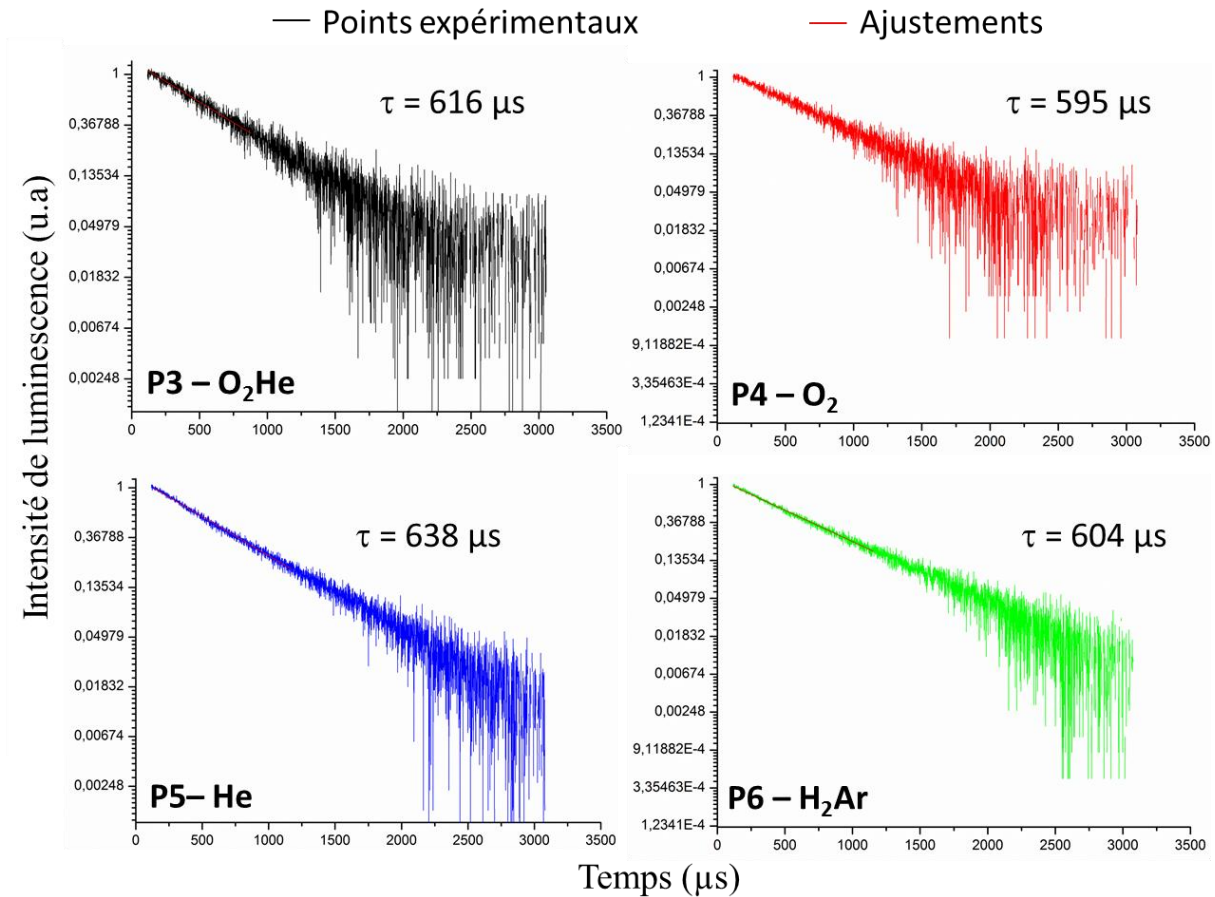


Figure 112 – Spectres expérimentaux de la mesure du déclin de photoluminescence mesurés à 1380 nm pour les quatre cœurs de préformes synthétisées sous atmosphère oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice sous excitation à 800 nm.

Cette bande de luminescence présente une durée de vie de l'ordre de 600 μs pour tous les échantillons caractérisés, conformément aux valeurs reportées pour cette bande de luminescence dans la littérature [Bufetov, 2009].

Maintenant que l'ensemble des caractérisations sur préformes sont réalisées, nous allons chercher à approfondir notre raisonnement en vue d'apporter des éléments de réponse sur l'origine de cette photoluminescence.

Les bandes de luminescence que nous avons observée dans nos échantillons dans la gamme du proche infrarouge concordent avec les bandes d'émission rapportées dans la littérature pour des échantillons similaires. Ainsi, la bande de luminescence centrée autour de 1060 nm, associée à la présence simultanée d'aluminium et de bismuth, présente une durée de vie caractéristique avoisinant 780 μs . Dans le même temps, la photoluminescence du centre émettant à 1380 nm, d'intensité moindre et associée à la silice présente une durée de vie de 600 μs . Nous avons déjà abordé l'intérêt de l'aluminium pour favoriser l'incorporation des dopants tels que le bismuth dans le réseau de silice. Il est donc logique que les centres émetteurs associés à l'aluminium se retrouvent en plus grand nombre que ceux dépendant d'une liaison directe, moyennant un oxygène intermédiaire, avec le silicium.

Ces deux émissions sont associées à une troisième bande de luminescence dans le visible lorsque la longueur d'onde d'excitation est proche de 500 nm. Ceci est par ailleurs le cas dans quasiment tous les échantillons dopés par le bismuth caractérisés dans l'infrarouge reportés dans la littérature. Cette bande de luminescence visible est alors attribuée à la luminescence de l'espèce ionique Bi^{2+} . Cependant, cette espèce instable n'a pu être insérée à ce jour avec certitude dans un verre de silice et les auteurs se basent sur les études antérieures réalisées dans les cristaux [Blasse, 1968]. A l'époque, ces cristaux n'avaient pu être caractérisés dans la plage spectrale du proche infrarouge. Par la suite, Peng a montré que des échantillons de compositions identiques, de type SrB_4O_7 , présentaient bien une luminescence infrarouge. La bande de luminescence visible que nous caractérisons dans un verre AGPS dopé par le bismuth est centrée à une longueur d'onde de 795 nm, soit plus de 100 nm de plus que les valeurs reportées dans les cristaux. Nous avons déjà présenté précédemment dans cette section le candidat BiO pour son émission dans le visible, et dans la section précédente pour ses bandes d'absorption dans l'infrarouge. Nous pouvons ajouter ici la contribution de Fink et celle de Shestakov qui reportent également des bandes de luminescence située entre 1 μm et 1,6 μm pour la molécule BiO [Fink, 1991; Shestakov, 1998]. Ceci a conduit Peng, en 2008, à modifier en ce sens ses conclusions sur l'origine de la luminescence de ces échantillons $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Bi}$ [Peng, 2008]. L'hypothèse BiO n'est pas incompatible avec l'augmentation de luminescence en fonction du pouvoir réducteur de l'atmosphère : tous collapsés sous oxygène, aucun de nos échantillons n'en est totalement dépourvu. Inversement, il est possible qu'un excès d'oxygène dans le réseau provoque une extinction de la luminescence par un effet de surconcentration en centre BiO . La logique de cette démarche voudrait que chaque dopant présent dans la matrice modifie les énergies de transitions du groupement BiO dès lors qu'il dispose d'une liaison via un atome d'oxygène avec ce dernier. Ce constat va dans le sens de nos observations, avec la mise en évidence d'une large bande de photoluminescence dans l'infrarouge pour les atmosphères neutres et réductrices. Les verres dopés par le bismuth reportés dans la littérature, majoritairement multi-composants, présentent tous de larges bandes de luminescence qui accréditent cette possibilité.

Points-clés

- Les bandes d'absorption mesurées dans l'ultraviolet sur les préformes sont majoritairement attribuées à des déficiences en oxygène dans le réseau.
- Une contribution est tout de même attribuée à la transition $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ de l'espèce ionique Bi^{3+} à la longueur d'onde 238 nm.
- Les bandes d'absorption attribuées à un centre lié au bismuth apparaissent dans le visible, proportionnellement au pouvoir de réduction du flux gazeux.
- Ces bandes d'absorption ainsi que leurs attributions se schématisent sur le diagramme de la Figure 113 :

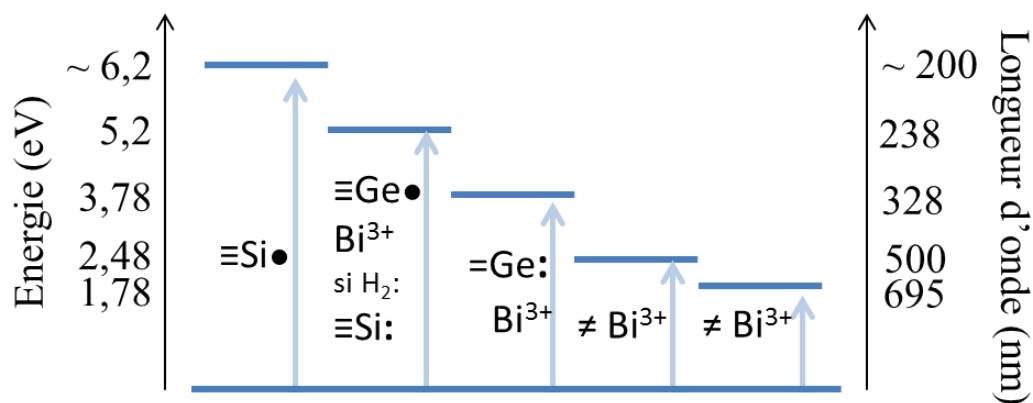


Figure 113 – Schéma représentant les bandes d'absorption mesurées dans les préformes P3, P4, P5, P6. Les deux espèces représentées par le sigle $\neq \text{Bi}^{3+}$ correspondent à des espèces de degré de valence inférieur à 3.

- Excités à 532 nm, les échantillons présentent une bande de luminescence centrée à 795 nm (4 μs) d'intensité moindre pour la préforme synthétisée sous hélium, et une bande d'émission intense centrée à 1085 nm (760 μs) dont l'intensité croît suivant le pouvoir de réduction de l'atmosphère de synthèse.
- La bande centrée à 795 nm peut être attribuée à l'espèce ionique Bi^{2+} , ou, plus probablement, à la molécule BiO .
- Excités à 800 nm, les échantillons présentent également une bande de luminescence à 1060 nm ainsi qu'une seconde émission à 1380 nm d'une durée de vie 630 μs .
- Pour les échantillons synthétisés sous atmosphères neutres et réductrices, la contribution d'une luminescence centrée à 1260 nm est nécessaire à la décomposition des spectres expérimentaux par des fonctions gaussiennes.
- Les bandes de luminescence dans l'infrarouge peuvent être accordées soit à un degré de valence faible du bismuth, soit à la molécule BiO . La contradiction entre l'hypothèse BiO et l'observation de cette luminescence dans les verres de chalcogénures reste à ce jour inexplicée.

L'instabilité du centre émetteur dans l'infrarouge et sa sensibilité à son environnement font que de nombreuses préformes étirées en fibres optiques n'ont pas permis au verre de conserver ses propriétés spectroscopiques intéressantes en termes d'absorption et d'émission. C'est à la suite de ce constat que l'étude de l'atmosphère pendant l'étirage présentée, en préambule de ce chapitre, a été initiée par Zlenko [Zlenko, 2012]. Nous allons maintenant présenter l'étude menée sur les fibres optiques fabriquées à partir des quatre préformes dont nous venons d'exposer les propriétés spectroscopiques.

3.3. Propriétés spectroscopiques de fibres optiques dopées bismuth réalisées à partir de préformes synthétisées sous atmosphères contrôlées.

Les fibres optiques fabriquées à partir des préformes, fabriquées par MCVD sous atmosphères oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice, possèdent les caractéristiques opto-géométriques présentées dans le Tableau 18. Elles sont, par ailleurs, toutes étirées dans un four purgé à l'argon.

Dénomination préforme/fibre	Composition verre / atmosphère de fabrication	Diamètre extérieur fibre	Taille de cœur fibre	Δn	Longueur d'onde de coupure
		μm	μm	$\cdot 10^{-3}$	nm
M3/ F3	SiGeP-AlBi / O ₂ He	127,36	6	4,2	868
M4/F4	SiGeP-AlBi / O ₂	146,68	6,13	5,9	1051
M5/F5	SiGeP-AlBi / He	120,89	6	3,7	814
M6/F5	SiGeP-AlBi / 3%H ₂ Ar	120,10	6	5	947

Tableau 18 – Paramètres opto-géométriques des fibres optiques fabriquées à partir des fibres optiques synthétisées sous atmosphères oxydante, semi-oxydante, neutre et réductrice.

3.3.1. Propriétés d'absorption des fibres optiques

Nous allons présenter dans un premier temps les propriétés d'absorption des fibres optiques. Les mesures de pertes sont réalisées par la méthode de tronçatures successives sur des tronçons initiaux et finaux adaptés de façon à définir au mieux les bandes d'atténuation de chaque fibre optique ainsi que ses pertes optiques de fond. Un spectromètre d'absorption sur fibres PK2210 (Photon Kinetics) est utilisé pour la mesure sur la plage spectrale 800 nm – 1700 nm alors que la bande d'absorption centrée à 700 nm est caractérisée par l'injection dans la fibre d'une source blanche (Leica TCS-SP5 X – KOHERAS) utilisée à son minimum de puissance. Dans ce cas, le signal est collecté sur un analyseur de spectre optique (ANDO AO-6315E). Les longueurs des tronçons longs et courts sur chaque plage spectrale sont précisées dans le Tableau 19.

Dénomination fibre optique	Longueur tronçon court/long pour la mesure entre 600 nm et 800 nm	Longueur tronçon court/long pour la mesure entre 800 nm et 1700 nm
	m	m
F3-HeO ₂	98 / 2	100 / 2
F4-O ₂	25 / 1	100 / 2
F5-He	94 / 2	100 / 2
F6-H ₂ Ar	9 / 1	13 / 1

Tableau 19 – Longueurs des différents tronçons pour la résolution des bandes d'atténuation des fibres optiques F3, F4, F5, F6 par la méthode des tronçatures successives.

Le spectre d'atténuation final de chaque fibre optique est ensuite présenté sur la Figure 114.

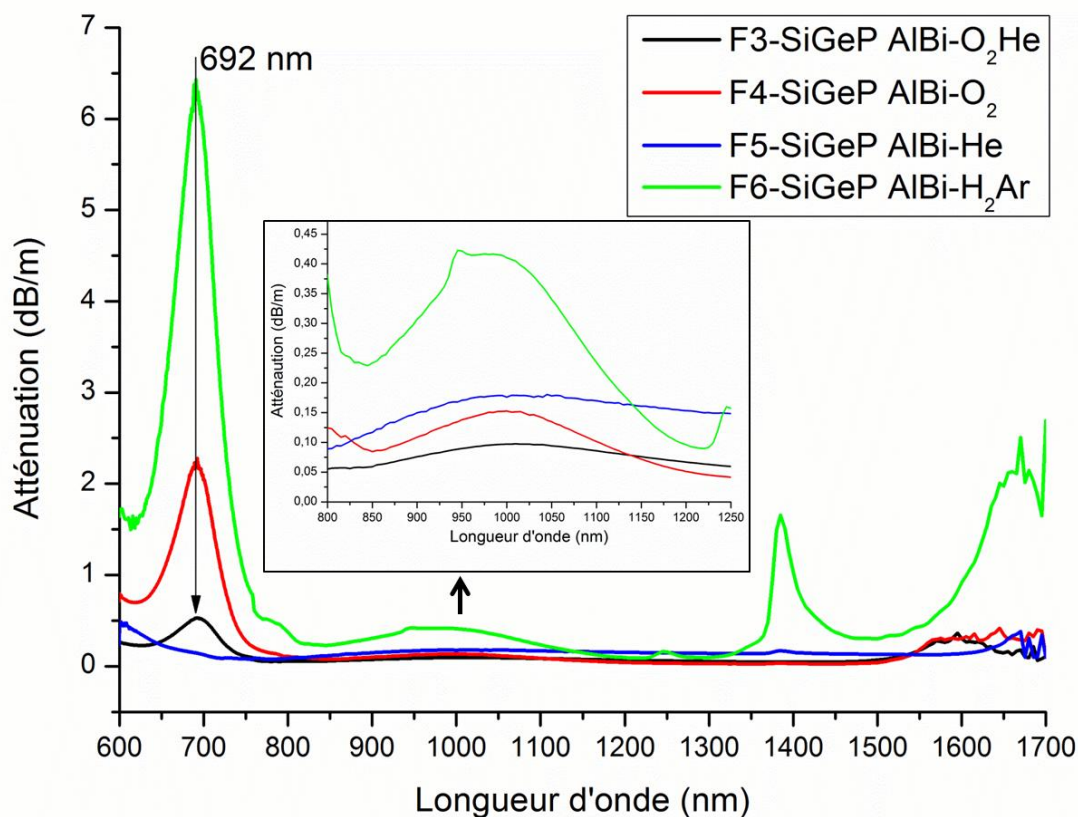


Figure 114 – Spectres d'atténuation des fibres optiques issues de préformes fabriquées sur atmosphères contrôlées.

Les principales informations à retenir de ces spectres expérimentaux sont résumées dans le Tableau 20.

Dénomination fibres	Atténuation à 692 nm	Atténuation à 990 nm	Atténuation à 1380 nm	Minimum d'atténuation 1220 nm
	dB/m	dB/m	dB/m	dB/m
F3-HeO ₂	0,36	0,03	0,002	0,064
F4-O ₂	1,66	0,09	0,0055	0,038
F5-He	0	0,03	0,026	0,15
F6-H ₂ Ar	5,3	0,23	1,366	0,09

Tableau 20 – Valeurs d'atténuation aux longueurs d'onde pertinentes relevées sur les spectres de la Figure 114.

La fibre optique F5-He, issue de la synthèse du verre sous un flux d'hélium, ne présente aucune bande d'absorption nette dans le visible ni dans le proche infrarouge. Les hautes températures lors de l'étirage des préformes provoquent nécessairement une modification du réseau vitreux, et, on peut le supposer, une réduction supplémentaire de l'élément bismuth. Une réduction trop importante causée par un manque d'oxygène dans la matrice peut alors amener à l'agrégation d'atomes de bismuth sous forme métallique, avec pour conséquence une extinction de la luminescence. Ce manque d'oxygène est également préjudiciable pour la formation d'un réseau de silice dépourvu de défauts. Ceci explique

peut-être l'augmentation des pertes de fonds observée dans la fibre F5-He. Ce constat confirme la nécessité de disposer d'un minimum d'atomes d'oxygène dans la matrice pour conserver les bandes d'atténuation associées à l'élément bismuth.

Les autres fibres optiques présentent toutes une bande d'absorption centrée à 700 nm, déjà reportée sur les préformes dans le paragraphe 3.2.1 (Figure 103), ainsi que dans de nombreuses matrices de silice dopée par le bismuth. Comme nous l'avons vu dans l'étude des propriétés spectroscopiques des préformes, le résultat de l'excitation de cette bande d'absorption est une bande de luminescence centrée autour de la longueur d'onde 1060 nm.

La bande d'absorption qui nous intéresse le plus est la large bande s'étalant sur la gamme spectrale 900 – 1100 nm. C'est généralement sur cette plage spectrale que les lasers à fibres optiques dopées par le bismuth sont pompés pour émettre autour de 1200 nm. Or, nous constatons que la fibre F6 fabriquée sous un flux réducteur présente une atténuation à 990 nm deux fois supérieure à celle de la fibre réalisée sous le conventionnel flux d'oxygène (F4). La contrepartie de la synthèse sous un flux de gaz contenant de l'hydrogène est la forte teneur en groupement –OH de cette fibre, qui présente une atténuation à 1380 nm de 1,37 dB/m. La teneur en hydroxyles de cette fibre optique est suffisamment élevée pour que nous mesurions une autre harmonique d'absorption due à leur présence, centrée à 1245 nm et d'intensité 0,073 dB/m. Le rapport 16 entre les deux contributions nous confirme également que la bande d'atténuation centrée à 1380 nm est bien imputable aux groupements –OH, sans aucune contribution d'absorption d'un centre lié au bismuth [Humbach, 1996].

Nous allons maintenant caractériser ces fibres optiques en émission de façon à évaluer leur potentiel en termes de réalisation de composants fibrés.

3.3.2. Propriétés d'émissions des fibres optiques fabriquées à partir de préformes réalisées sous atmosphères contrôlées

Nous présentons sur la Figure 115 les spectres expérimentaux de luminescence sur fibres optiques lorsque ces dernières sont excitées à une longueur d'onde de 980 nm, qui correspond au maximum d'atténuation de la large bande d'absorption. Un tronçon de 1 m de chaque fibre optique est soudé de part et d'autre à de la fibre commerciale conventionnelle HI1060 (Corning). La source d'excitation utilisée est une diode fibrée émettant 160 mW de puissance à la longueur d'onde 980 nm. Nous nous sommes également assurés de disposer de la même puissance injectée par un contrôle de l'intensité, pour chaque fibre optique, après la soudure entre la fibre commerciale et le tronçon de fibre caractérisé.

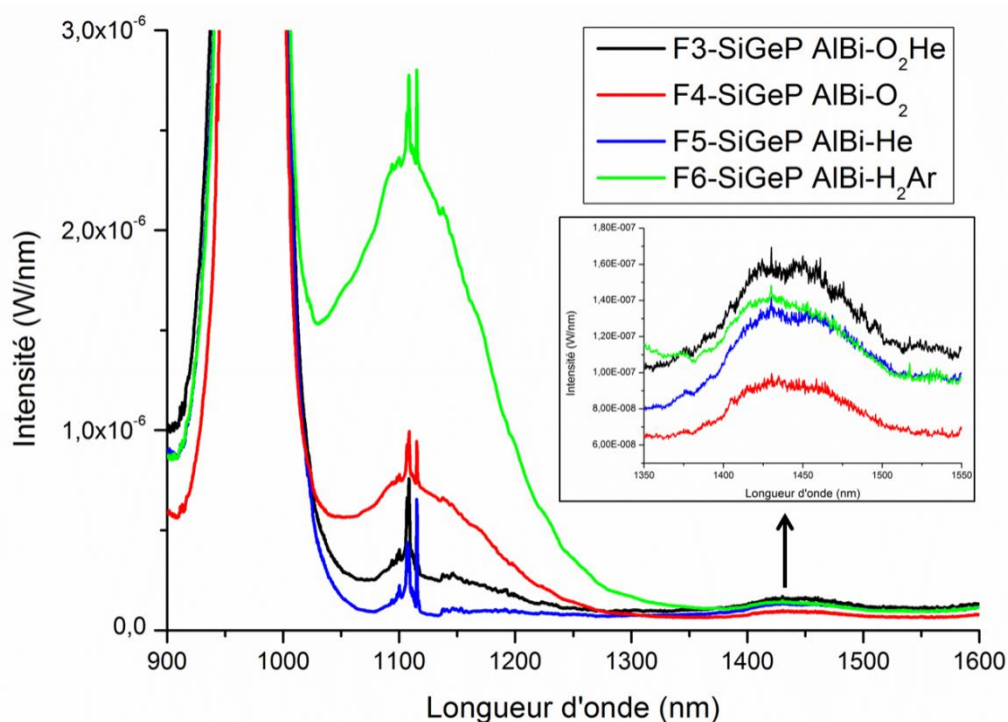


Figure 115 – Spectres de luminescence en fonction de la longueur d'onde pour les quatre fibres optiques fabriquées sous atmosphères contrôlées sous excitation à la longueur d'onde 980 nm. Encart : Ajustement de l'échelle pour l'observation de la bande de luminescence centrée à 1440 nm.

Les spectres de luminescence sur les fibres optiques sont corrélés aux mesures d'absorption précédentes. Ainsi la fibre F5 pour laquelle aucune bande d'absorption n'est détectée ne présente pas non plus d'émission dans l'infrarouge centrée autour de 1110 nm.

La fibre F3, synthétisée sous une atmosphère semi-oxydante présente un comportement intermédiaire. Si le bismuth est réduit à hautes températures en une espèce de type BiO le manque d'oxygène provoque alors l'agrégation des atomes de bismuth et l'extinction de la luminescence. Le réseau de silice dopée de la fibre F4 qui a eu accès à un apport en oxygène tout au long de la fabrication de la préforme est donc moins concerné par ce manque.

La fibre F6 présente une bande de luminescence avec une intensité trois fois supérieure à la fibre synthétisée sous un flux d'oxygène (F4). Pour cette fibre, la haute teneur en radicaux hydroxyles peut également être perçue comme une réserve en atome d'oxygène pour le réseau au moment des étapes d'étirages. Ceci explique alors le fait que les fibres optiques F5 et F6 issues de barreaux synthétisés sous atmosphère neutre et réductrice ne suivent plus le même comportement que lors de l'étude spectroscopique réalisée sur les préformes.

L'intensité de la bande de luminescence centrée à 1440 nm, constatée sur l'ensemble des fibres optiques et associée à un centre lié au bismuth dans la silice, est comparable dans l'ensemble des préformes. Sa forme nécessite le recours à un minimum de 5 fonctions gaussiennes pour une décomposition optimale. Cette décomposition n'est pas présentée ici puisque le nombre important de paramètres permet différents ajustements acceptables. Nous avons déjà constaté lors de l'étude d'une

fibre à cœur de silice dopée uniquement par le bismuth que cette bande de luminescence se décomposait à l'aide de trois fonctions gaussiennes (section 2 paragraphe 2.2.1 de ce chapitre). Le verre étudié ici étant multi-composants, nous retiendrons uniquement que la présence de cette bande de luminescence de 100 nm de large suggère qu'il s'agit d'une espèce réellement réduite, par exemple Bi^+ .

Points-clés

- Les bandes de luminescence entre les préformes et les fibres optiques ne suivent pas le même comportement en fonction du pouvoir réducteur.
- La fibre optique issue de la préforme synthétisée sous flux d'hélium ne présente pas de bandes d'atténuation ni de bandes d'émission centrée à 1100 nm. Une seule bande d'émission est constatée à 1440 nm sous excitation à la longueur d'onde 980 nm.
- Les autres fibres optiques présentent, pour une excitation identique, une bande d'émission centrée à 1100 nm dont l'intensité croît en fonction de l'atmosphère suivant l'ordre atmosphère semi-oxydante, oxydante et réductrice.
- La réduction de ce centre émetteur est nécessaire jusqu'à un certain point pour favoriser la luminescence centrée à 1100 nm. Une succession de réductions lors des étapes de fabrication (synthèse + étirage) provoque l'extinction de la luminescence.
- La bande d'émission centrée à 1440 nm est d'intensité égale pour l'ensemble des préformes et ne peut être décomposée par un petit nombre de fonctions gaussiennes. Sa présence dans l'ensemble des préformes laisse penser à une espèce réduite du bismuth, de type Bi^+ . Ceci expliquerait également sa présence dans les verres de chalcogénures.

Conclusion du chapitre 3

Devant le nombre important d'hypothèses formulées dans la littérature sur l'origine de la luminescence associée à l'élément bismuth dans des verres multi-composants, notre choix s'est porté sur l'étude d'une matrice relativement simple : un verre de silice dopée uniquement par le bismuth. Ainsi, la technologie des fibres micro-structurées a permis la fabrication d'un guide optique dont le cœur est un barreau de silice Sol-Gel dopée uniquement par le bismuth. Cette fibre optique présente une bande d'absorption centrée à 800 nm, caractéristique des verres dopés par cet élément et une seconde bande d'absorption dans l'infrarouge à la longueur d'onde 1412 nm. Cette bande d'absorption est en fait la somme de trois contributions, centrées à 1365 nm, 1407 nm et 1435 nm, obtenues par décomposition de la bande principale par trois fonctions gaussiennes. L'évolution de cette bande d'absorption en fonction de la température est alors étudiée par immersion de la fibre optique dans un cryostat. L'évolution de la largeur à mi-hauteur des trois contributions à l'absorption en fonction de la température peut être décrite à partir d'un modèle basé sur l'approximation classique de l'oscillateur harmonique. Ce modèle est relié aux modes de vibrations de la molécule, qui s'avèrent être dans notre cas, de l'ordre de 201 cm^{-1} , 261 cm^{-1} et 340 cm^{-1} . Les valeurs les plus proches de ces énergies de

phonons reportées dans la littérature correspondent aux modes de vibrations de l'espèce BiO, mesurés entre 200 cm^{-1} et 400 cm^{-1} en fonction de la longueur de la liaison entre les deux atomes. La spectroscopie par excitation sélective pratiquée sur cette fibre optique nous a permis de constater, par des mesures à basses températures, que la bande d'émission est également la somme de plusieurs contributions. Sous une excitation à plus haute énergie, l'ensemble des transitions du centre émetteur relaxent vers le niveau fondamental. Cet effet est moindre dans le cas d'une excitation à énergie plus basse où un nombre limité (une ou deux) de transitions semblent s'exprimer. Cette sélection de sites présente tout de même une continuité dans les propriétés spectroscopiques d'émission lors de l'excitation en fonction de la longueur d'onde. Ceci est peut-être le fait de la présence dans la matrice d'une famille de sites différents provenant d'un même centre émetteur. De plus, le processus d'extinction de la luminescence, observé pour les basses températures, est attribué à des transitions non-radiatives activées thermiquement. Ce mécanisme de relaxation multi-phonons peut alors s'expliquer par une représentation particulière des niveaux d'énergie par le modèle des courbes de configuration.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température de ces bandes de luminescence reste à étudier par le biais du modèle déjà utilisé pour interpréter les résultats de spectroscopie d'absorption. Plusieurs montages sont actuellement à l'étude pour reprendre la caractérisation de l'évolution de la luminescence en fonction de la température tout en s'affranchissant des perturbations induites par la pompe résiduelle.

Bien que fabriquée dans le but d'apporter des éléments de réponses sur l'origine de la luminescence infrarouge dans les fibres optiques dopées par le bismuth, cette fibre optique utilisée comme composant optique fibré est tout de même caractérisée en terme d'efficacité. Un amplificateur avec des performances modestes est réalisé ainsi qu'un laser fibré présentant une efficacité de 6,7 % à la longueur d'onde 1445 nm, sous pompage optique à 1320 nm.

En vue d'améliorer notre connaissance du centre émetteur associé au bismuth dans les verres dopés, il nous a paru opportun d'explorer une autre voie, en l'occurrence l'influence de l'atmosphère de fabrication. Nous avons rapidement constaté que l'influence de cette atmosphère lors de la fabrication de préformes par le procédé MCVD est bien réelle. Pour les propriétés d'absorption des préformes, les fortes bandes d'atténuation caractérisées dans l'ultraviolet sont majoritairement attribuées à des défauts dans le réseau de silice dopée, avec une contribution attribuée à l'espèce ionique Bi^{3+} . Les bandes d'atténuation associées avec certitude à l'élément bismuth (500 nm et 695 nm) apparaissent dans l'échantillon lorsque le pouvoir réducteur du flux gazeux est accru. La hiérarchie de cette évolution se constate également sur les mesures de photoluminescence dans l'infrarouge sur préformes optiques. Ainsi, l'intensité des bandes d'émissions situées dans l'infrarouge et centrées à 1100 nm et 1380 nm est accrue pour les atmosphères dépourvues d'oxygène. L'apparition d'une contribution à 1260 nm est à noter dans le cas de la fabrication sous un flux de gaz neutre ou réducteur. Ce constat est moins évident pour la bande de luminescence dans le visible sous excitation à 532 nm, pour

laquelle les variations d'intensités sont moins nettes, excepté pour la préforme P5, pour laquelle une mesure de vérification présente un résultat identique. La conclusion de cette étude spectroscopique sur préforme va dans le sens d'une luminescence issue d'un degré de valence ou d'une espèce réduite de l'élément bismuth.

Le second constat vient de la différence observée entre les caractérisations des préformes et des fibres. Les mesures sur les fibres optiques présentent effectivement un changement radical des comportements puisque la fibre issue de la préforme synthétisée sous hélium ne présente ni bande d'absorption, ni luminescence à 1100 nm. L'intensité des bandes d'absorption (700 nm et 1000 nm), ainsi que celle de la bande de luminescence centrée à 1100 nm sous excitation à 980 nm, croît suivant l'ordre : atmosphère semi-oxydante, oxydante et réductrice. Cet ordre, surprenant au premier abord, apporte tout de même une information complémentaire essentielle. En effet, bien que nécessaire, la réduction de l'élément bismuth ne doit pas être excessive, au risque de provoquer l'extinction de la luminescence. Cette réduction excessive est susceptible de se produire sous l'effet de l'apport thermique lors des étapes d'étirages en fibres optiques. La fibre optique fabriquée sous atmosphère réductrice échappe à ce constat, probablement grâce à la quantité importante d'oxygène présent dans la matrice via les radicaux hydroxyles.

Ce constat accrédite également l'hypothèse d'un centre luminescent associé à un degré de valence faible du bismuth, notamment Bi^+ , ou encore la molécule BiO , mais élimine la possibilité d'un centre lié aux espèces ioniques Bi^{5+} , Bi^{2+} et métallique Bi^0 .

Les perspectives concernant cette étude sur l'influence de l'atmosphère de fabrication des préformes vont dans le sens de la réalisation de composants fibrés. Une préforme issue d'un procédé MCVD standard, identique à la préforme P4, a permis la publication par notre groupe d'une efficacité de 22 % à une longueur d'onde d'émission de 1200 nm sous un pompage à 1060 nm [Razdobreev, 2007]. La comparaison avec la fibre optique fabriquée sous atmosphère réductrice à cette même longueur d'onde sera donc la suite logique de ce travail et la réelle conclusion de cette étude.

Références du chapitre 3

- ARAI, Y., SUZUKI, T., OHISHI, Y., MORIMOTO, S. and KHONTHON, S. 2007 *APPLIED PHYSICS LETTERS***90**, 261110-1, 261110-3.
- BAIA, L., STEFAN, R., KIEFER, W. and SIMON, S. 2005 *Journal of Raman Spectroscopy***36**, 262-266.
- BIGOT, L. 2002 In *UFR de Physique*, Vol. Diplome de doctorat Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon, pp. 171.
- BLASSE, G. and BRIL, A. 1967 *The Journal of Chemical Physics***47**, 1920-1926.
- BLASSE, G. and BRIL, A. 1968 *The Journal of Chemical Physics***48**, 217 - 222.
- BLASSE, G., MEIJERINK, A., NOMES, M. and ZUIDEMA, J. 1994 *J.Phys.Chem***55**, 171 - 174.
- BUFETOV, I., FIRSTOV, S., KHOPIN, V., MEDVEDKOV, O., GURYANOV, A. and DIANOV, E. 2008 *OPTICS LETTERS***33**, 2227 - 2229.
- BUFETOV, I. A. and DIANOV, E. 2009 *Laser Phys Lett***6**, 487-504.
- BUFETOV, I. A., MELKUMOV, M. A., FIRSTOV, S. V., SHUBIN, A. V., SEMENOV, S. L., VELMISKIN, V. V., LEVCHENKO, A. E., FIRSTOVA, E. G. and DIANOV, E. M. 2011 *Optics Letters***36**, 166-168.
- BULATOV, L. I., MASHINSKY, V. M., DVOYRIN, V. V., KUSTOV, E. F. and DIANOV, E. M. 2010 *Quantum Electronics***40**, 153-159.
- COOKE, D. W., MUENCHHAUSEN, R. E., BENNETT, B. L., MCCLELLAN, K. J. and PORTIS, A. M. 1998 *Journal of Luminescence***79**, 185-190.
- COSTA, J., ROURA, P., SARDIN, G., MORANTE, J. R. and BERTRAN, E. 1994 *Applied Physics Letters***64**, 463-465.
- DENKER, B., GALAGAN, B., OSIKO, V., SHULMAN, I., SVERCHKOV, S. and DIANOV, E. 2009 *Appl Phys B***95**, 801-805.
- DONG, G. P., XIAO, X. D., REN, J., RUAN, J., LIU, X., QIU, J., LIN, C. and ZHAO, X. 2008 *CHIN.PHYS.LETT.***25**, 1891 - 1894.
- DUFFY, J. A. and INGRAM, M. D. 1976 *Journal of Non-Crystalline Solids***21**, 373-410.
- DVOYRIN, V., MASHINSKY, V. M., DIANOV, E. M., UMNIKOV, A. A., YASHKOV, M. V. and GURYANOV, A. 2005 In *ECOC 2005*, Vol. 4 Glasgow, Scotland.
- FINK, E. H., SETZER, K. D., RAMSAY, D. A. and VERVLOET, M. 1991 *Chemical Physics Letters***179**, 103-108.
- FIRSTOV, S., BUFETOV, I., KHOPIN, V., SHUBIN, A., SMIRNOV, A., ISKHAKOVA, L., VECHKANOV, N., GURYANOV, A. and DIANOV, E. 2009 *Laser Phys. Lett.***9**, 665-670.
- FOCKELE, M., LOHSE, F., SPAETH, J.-M. and BARTRAM, R. H. 1989 *Journal of Physics: Condensed Matter***1**, 13.
- FUJIMOTO, Y. 2008 In *European photon*.
- FUJIMOTO, Y. 2010 *Journal of the american ceramic society***93**, 581-589.
- FUJIMOTO, Y. and NAKATSUKA, M. 2006 *Journal of Non-Crystalline Solids***352**, 2254 - 2258.
- GAUTAM, C., YADAV, A. K. and SINGH, A. K. 2012 *ISRN Ceramics***2012**, 17.

- HARDCASTLE, F. and WACHS, I. 1992 *Journal of Solid State Chemistry***97**, 319-331.
- HUMBACH, O., FABIAN, H., GRZESIK, U., HAKEN, U. and HEITMANN, W. 1996 *Journal of Non-Crystalline Solids***203**, 19-26.
- JIANG, X. and JHA, A. 2010 *Optical Materials***33**, 14-18.
- KALINKINA, N. M., KRUSHALOV, A. V., LOBACH, V. A., SKORIKOV, V. M. and SHULGIN, B. V. 1987 *traduit de Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii***48**, 783 - 788.
- KHONTHON, S., MURIMOTO, S., ARAI, Y. and OHISHI, Y. 2007 *Suranaree Journal of Science and Technology***14**, 141 - 146.
- KLICK, C. C. 1953 *The Journal of Physical Chemistry***57**, 776-779.
- KLICK, C. C. and SCHULMAN, J. H. 1952 *Journal of the Optical Society of America***42**, 910-916.
- KOHKETSU, K., AWAZU, K., KAWAZOE, H. and YAMANE, M. 1989a *Japanese Journal of Applied Physics***28**, 615 - 621.
- KOHKETSU, K., AWAZU, K., KAWAZOE, H. and YAMANE, M. 1989b *Japanese Journal of Applied Physics***28**, 622 - 631.
- MENG, X., QIU, J., PENG, M., CHEN, D., ZHAO, Q. and ZHU, C. 2005 *OPTICS EXPRESS***13**, 1628 - 1634.
- MIHAILOVA, B., KONSTANTINOV, L., PETROVA, D. and GOSPODINOV, M. 1997 *Solid State Communications***102**, 441-444.
- MONNOM, G., DUSSARDIER, B., MAURICE, E., SAISSY, A. and OSTROWSKY, D. B. 1994 *Quantum Electronics, IEEE Journal of***30**, 2361-2367.
- MOTT, N. F. and STONEHAM, A. M. 1977 *Journal of Physics C: Solid State Physics***10**, 3391.
- MURATA, T. and MOURI, T. 2007 *Journal of Non-Crystalline Solids***353**, 2403 - 2407.
- OKHRIMCHUK, A., BUTVINA, L., DIANOV, E., LICHKOVA, N., ZAGORODNEV, V. and BOLDYREV, K. 2008 *OPTICS LETTERS***33**, 2182 - 2184.
- PARKE, S. and WEBB, R. S. 1973 *Journal of Physics and Chemistry of Solids***34**, 85-95.
- PENG, M., MENG, X., QIU, J., ZHAO, Q. and ZHU, C. 2005a *Chemical Physics Letters***403**, 410 - 414.
- PENG, M. and QIU, J. 2008 *Solid-State Lasers : Properties and Applications - Novel Bismuth-Activated Glasses with Infrared Luminescence*, (Nova Science Publishers, Inc).
- PENG, M., QIU, J., CHEN, D., MENG, X. and ZHU, C. 2005b *OPTICS LETTERS***30**, 2433 - 2435.
- PENG, M., WANG, C., CHEN, D., QIU, J., JIANG, X. and ZHU, C. 2005c *Journal of Non-Crystalline Solids***351**, 2388 - 2393.
- PENG, M. and WONDRAKZEK, L. 2009a *OPTICS LETTERS***34**, 2885-2887.
- PENG, M., ZOLLFRANCK, C. and WONDRAKZEK, L. 2009b *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER***21**.
- RAZDOBREEV, I., BIGOT, L., PUREUR, V., FAVRE, A., BOUWMANS, G. and DOUAY, M. 2007 *APPLIED PHYSICS LETTERS***90**, 031103.
- RAZDOBREEV, I., EL HAMZAOU, H., BIGOT, L., ARION, V., BOUWMANS, G., LE ROUGE, A. and BOUAZAOU, M. 2010 *Optics express***18**, 19479-19484.
- RAZDOBREEV, I., IVANOV, V., BIGOT, L., GODLEWSKI, M. and KUSTOV, E. F. 2009 *OPTICS LETTERS***34**, 2691 - 2693.
- REN, J., QIU, J., CHEN, D., HU, X., JIANG, X. and ZHU, C. 2007 *Journal of Alloys and Compounds*.

- REN , J., YANG , L., QIU , J., CHEN , D., JIANG , X. and ZHU , C. 2006 *Solid State Communications***140**, 38 - 41.
- RUSSEL, P. S. J. 2006 *JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY***24**, 4729-4749.
- SHESTAKOV, O., BREIDOHHR, R., DEMES, H., SETZER, K. D. and FINK, E. H. 1998 *Journal of Molecular Spectroscopy***190**, 28-77.
- SKUJA, L., KAJIHARA, K., HIRANO, M. and HOSONO, H. 1998 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms***286**, 159-168.
- SOKOLOV , V., PLOTNICHENKO , V. and DIANOV , E. 2011 *Quantum Electronics***41**, 1080-1082.
- TODEA, M. and SIMON, S. 2006 *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials***9**, 621-624.
- TOKITOH, N., ARAI , Y., OKAZAKI, R. and NAGASE, S. 1997 *Science***277**, 78-80.
- TOWNSEND, J. E., POOLE, S. B. and PAYNE, D. N. 1987 *Electronics Letters***23**, 329-331.
- TRUONG, V., BIGOT , L., LE ROUGE, A., DOUAY, M. and RAZDOBREEV , I. 2008 *APPLIED PHYSICS LETTERS***92**, 041908-1 - 3.
- ZHANG, L., DONG, G., WU, J., PENG, M. and QIU, J. 2012 *Journal of Alloys and Compounds***531**, 10-13.
- ZHOU , S., JIANG , N., ZHU , B., YANG , H., YE , S. and QIU , J. 2008 *Advanced Functional Materials***18**, 1407 - 1413.
- ZLENKO, A., MASHINSKY , V. M., ISKHAKOVA, L., D, SEMJONOV, S., KOLTASHEV, V., KARATUM, N. and DIANOV , E. M. 2012 *OPTICS EXPRESS***20**, 23186 - 23200.

Chapitre 4.

Fibres optiques dopées par des nanoparticules d'or

Nous avons discuté précédemment des propriétés électroniques des nanoparticules d'or, intermédiaires entre celles de l'atome, qui relèvent de la physique quantique, et celles du métal massif, décrites par la physique du solide. Du fait de leur nombre fini d'atomes, des changements de propriétés d'ordres macroscopiques sont également à considérer. Ainsi, les températures de Tammann²⁰ et de fusion des nanoparticules d'or diffèrent considérablement de celles de l'or massif. Le comparatif est établi dans le Tableau 21.

Température de	Tammann	Fusion
Nanoparticules d'or (2,5 nm)	130 °C	420 °C
Or massif	300 °C	1064 °C

Tableau 21 – Températures de Tammann et de fusion pour les nanoparticules d'or et l'or massif

Il est à noter que, contrairement aux massifs pour lesquels la température de fusion est indépendante des dimensions du métal, la taille des nanoparticules a un effet non négligeable sur cette propriété. L'évolution de cette température de fusion est inversement proportionnelle au rayon de la particule et peut provoquer une variation de 100 °C dans le point de fusion en fonction des dimensions des nanoparticules. Lors d'analyses sur la structure atomique des nanoparticules d'or, Young a remarqué que les nanoparticules d'or de formes décaédriques présentaient une meilleure résistance à la température [Young, 2010]. Il a ainsi conservé des nanoparticules métalliques préparées en solution jusqu'à une température de 650 °C. Sur la Figure 116, la déformation de la nanoparticule semble se produire pour une température de 400 °C. L'auteur précise qu'il s'agit d'une déformation irréversible.

²⁰La température de Tammann correspond au point de température au-dessus duquel la densification peut être considérée comme active. Elle est, pour de nombreux éléments, de l'ordre de la moitié de la température de fusion.

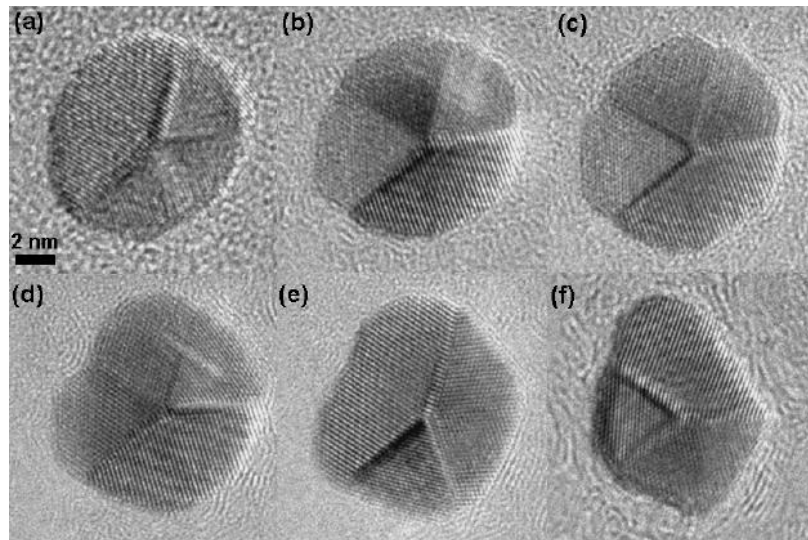


Figure 116 – Evolution imagée par microscopie électronique à balayage de la forme d'une nanoparticule d'or préparée en solution en fonction de la température. (a) Température ambiante, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C, (e) 600 °C, (f) 650 °C.

A la lecture de ces résultats, il est fort probable que les nanoparticules d'or ne soient pas compatibles avec des procédés nécessitant des hautes températures, parmi lesquels figurent les procédés de fabrication de fibres optiques de silice nécessitant des températures allant jusqu'à 2000°C. Cependant, deux publications font tout de même états en 2006 de l'insertion de nanoparticules d'or dans des fibres optiques.

Dans un premier temps, Dhawan propose de déposer un film mince d'or sur l'extrémité coupée nette d'une fibre optique conventionnelle, selon le schéma de principe dessiné sur la Figure 117.

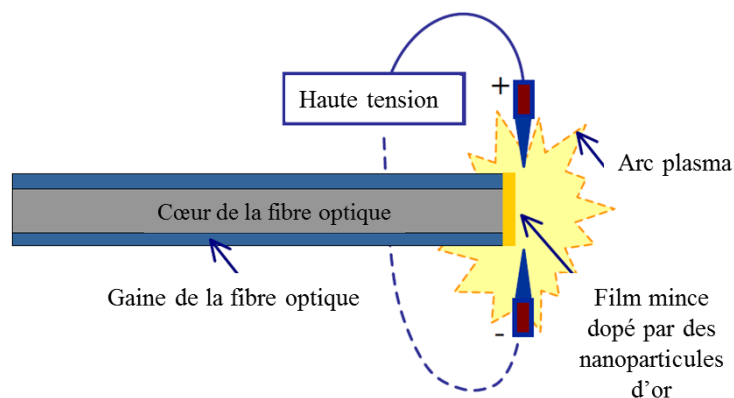


Figure 117 – Schéma de principe de déposition par décharge plasma d'un film mince de nanoparticules d'or à l'extrémité coupée nette d'une fibre optique conventionnelle [Dhawan, 2006].

Après un recuit nécessaire à la croissance des nanoparticules, un film mince de silice est déposé sur le film d'or afin d'éviter l'agglomération des nanoparticules entre elles. Ce film mince de silice protège également contre l'évaporation ou la déformation des nanoparticules métalliques lors de la

soudure de l'extrémité de la fibre optique avec une autre fibre optique conventionnelle. La transmission du système ainsi obtenu est caractérisée à l'aide d'une lampe halogène couvrant la gamme spectrale 300 nm – 800 nm (Figure 118).

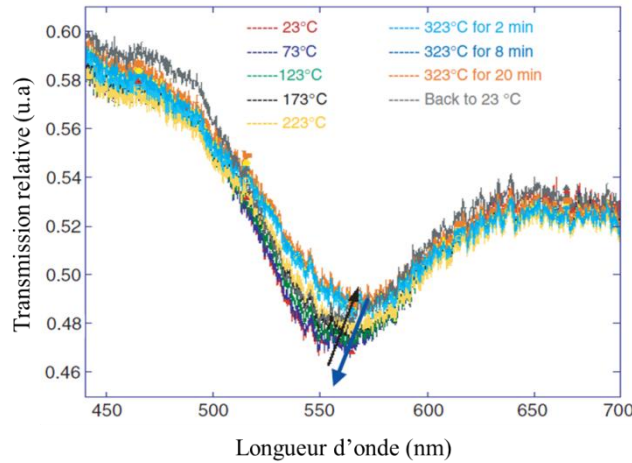


Figure 118 – Spectre de transmission du système issu de la soudure de deux fibres optiques de part et d'autre d'un film mince de nanoparticules d'or. Etude de l'évolution du spectre en fonction de la température [Dhawan, 2006].

L'atténuation du signal, centrée entre 575 nm et 560 nm en fonction de la température, est attribuée à la résonance de plasmon de surface causée par les nanoparticules dont la taille est estimée à 30 nm. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet de doper qu'une faible longueur de fibre optique. En effet, l'épaisseur totale des deux films minces est de l'ordre de 5 μm , avec un procédé de fabrication relativement complexe à mettre en œuvre.

Dans la seconde publication reportant l'incorporation de nanoparticules d'or dans une fibre optique, les auteurs utilisent le procédé conventionnel de fabrication MCVD, couplé à une technique de dopage en solution, identique à celle présentée dans le chapitre 1 [Ju, 2006]. La solution d'or est préparée par dissolution d'un sel d'or AuOH_3 dans une solution de HNO_3 de façon à obtenir une concentration en or de 2,5 mol% en solution. Cette solution est testée sans résultat suite à l'imprégnation d'un poreux de silice de composition SiO_2 - GeO_2 . L'ajout d'aluminium, communément utilisé dans le procédé MCVD pour augmenter l'efficacité du dopage de la silice par un ion, n'a pas donné de résultat probant. Finalement, l'ajout de TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) comme agent dispersif dans la solution permet d'observer une bande d'absorption dans le visible lors de la caractérisation d'une fibre optique issue de l'imprégnation d'un poreux MCVD de composition SiO_2 - GeO_2 . La caractérisation est effectuée par la méthode des troncatures successives avec injection d'une source blanche (ANDO AQ 4303B) dans la fibre optique. Le signal est collecté en sortie de fibre par un analyseur de spectre optique (ANDO AQ 6315B).

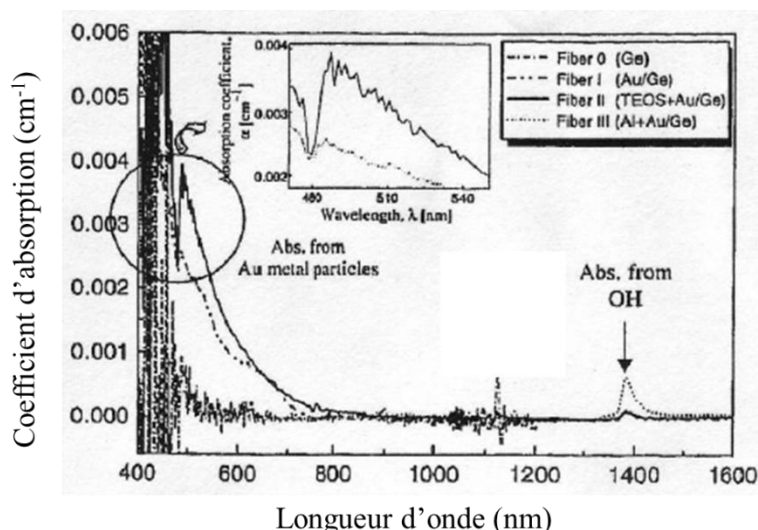


Figure 119 – Spectre d’atténuation d’une fibre optique dopée par des nanoparticules d’or (Fiber II TEOS + Au/Ge) en comparaison avec une fibre optique non dopée (Fiber 0 Ge). Deux autres compositions sont également présentées (Fiber I et Fiber III) sans bande d’absorption associée aux nanoparticules. Encart : Grossissement de la bande d’absorption attribuée aux nanoparticules. Spectres tirés de [Ju, 2006].

Les propriétés optiques de la fibre, présentées sur le spectre de la Figure 119, sont assez inattendues. La bande d’absorption associée à la résonance de plasmon de surface est mesurée à 470 nm, ce qui semble être valeur très faible si on la compare aux valeurs habituellement reportées pour des verres de silice dopée avec des nanoparticules d’or. En outre, la forme de la bande d’absorption est assez différente de celles recensées dans la littérature.

L’un des objectifs de ce travail de thèse est de fabriquer et d’étudier des fibres optiques dopées par des nanoparticules d’or. L’avantage de disposer de fibres optiques réalisées par le procédé MCVD vient essentiellement du temps court nécessaire à la fabrication complète de la fibre optique. Il faut alors compter une journée et demi pour la réalisation de la préforme puis une demi-journée pour l’étirage en fibre optique. Le laboratoire PhLAM/IRCICA dispose d’un banc de fabrication MCVD adapté à la technique de dopage en solution. Il est donc naturel de se tourner en premier lieu vers cette technique de synthèse du verre. En parallèle, et pour anticiper les problèmes susceptibles d’être posés par les hautes températures inhérentes au procédé MCVD, des synthèses de monolithes Sol-Gel dopés par des nanoparticules d’or sont réalisées au laboratoire. Ces monolithes sont ensuite étirés pour entrer dans la fabrication d’une fibre optique micro-structurée selon la technique d’assemblage / étirage, présentée dans la section 4.2 de ce chapitre. Ce chapitre 4 présente les différentes réalisations de préformes ainsi que l’ensemble des caractérisations optiques menées dans le but de suivre l’évolution des nanoparticules d’or au cours de la fabrication. La présentation des caractérisations suivra l’ordre chronologique de fabrication de la fibre optique micro-structurée. Les monolithes Sol-Gel dopés seront analysés par microscopie électronique en transmission, puis étudiés en absorption, ainsi que sur un banc de mesure de type Zscan pour ce qui concerne les propriétés non-linéaires. La fibre optique

sera elle aussi étudiée en absorption par la méthode des troncatures successives avant d'observer son comportement non-linéaire.

1. Synthèse des nanoparticules en solution

Que ce soit par procédé MCVD ou par Sol-Gel, la première étape dans la fabrication de préformes optiques avec un dopage par imprégnation du poreux est la préparation de la solution. Deux familles de solutions seront abordées dans ce travail : solution à base de sels d'or et solution à base de nanoparticules. La synthèse des nanoparticules d'or est plus délicate que la simple préparation utilisée dans le dopage par des ions bismuth du chapitre 3. Ces solutions sont donc préparées en interne au laboratoire de chimie de l'IRCICA, par A. Pastre, doctorant au laboratoire PhLAM.

La première solution préparée, que nous appellerons par la suite Sol-Au, est la plus sommaire. Un sel d'or HAuCl_4 est dissout dans de l'éthanol de façon à obtenir une concentration molaire en or de $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La solution de coloration jaune ne contient donc que des ions Au^{3+} , et aucune nanoparticule. La réduction du précurseur d' Au^{3+} en nanoparticules d'or sera réalisée thermiquement par la température élevée inhérente aux procédés de fabrication de préformes optiques. Cette réalisation entre dans le cadre des méthodes avec création de nanoparticules dans la matrice de silice présentées dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre 2.

La seconde solution, nommée Sol-ZrAu, est plus élaborée. Les nanoparticules de 5 nm de diamètre sont encapsulées dans de la Zircone, qui aura pour fonction de les protéger lors des étapes à hautes températures. La synthèse de ces nanoparticules Au/Zircone est réalisée en une étape. Un isopropoxide de zircone ($\text{Zr}^{\text{I}}\text{Pr}$) est placé, en présence d'acétylacétone, dans une solution d'isopropanol [Tom, 2003]. Après 30 minutes en solution, les liaisons acétates se sont totalement substituées aux groupements isopropyles, augmentant ainsi la stabilité chimique du précurseur de zircone. La matrice de zircone est alors formée par hydrolyse avec taux contrôlé et par condensation des précurseurs de zircone. Le réseau résultant de cette réaction est un réseau polymérique d'oxyde de zircone. Parallèlement à cela, la réduction d'un sel d'or HAuCl_4 dissout dans le mélange réactionnel (contenant la suspension de zircone) est réalisée par ajout d'un réducteur chimique (NaBH_4). Ainsi, le réseau de ZrO_2 encapsule les nanoparticules d'or et joue le rôle de stabilisateur, évitant ainsi l'agglomération des nanoparticules et leur précipitation. La concentration en zircone est assez élevée pour que les nanoparticules d'or se trouvent encapsulées dans une matrice de zircone, tout en évitant une surconcentration qui provoquerait la gélification de la solution. Le cliché de la Figure 120, fait par microscopie électronique en transmission, atteste du résultat de l'encapsulation des nanoparticules d'or dans une matrice de zircone amorphe à température ambiante.

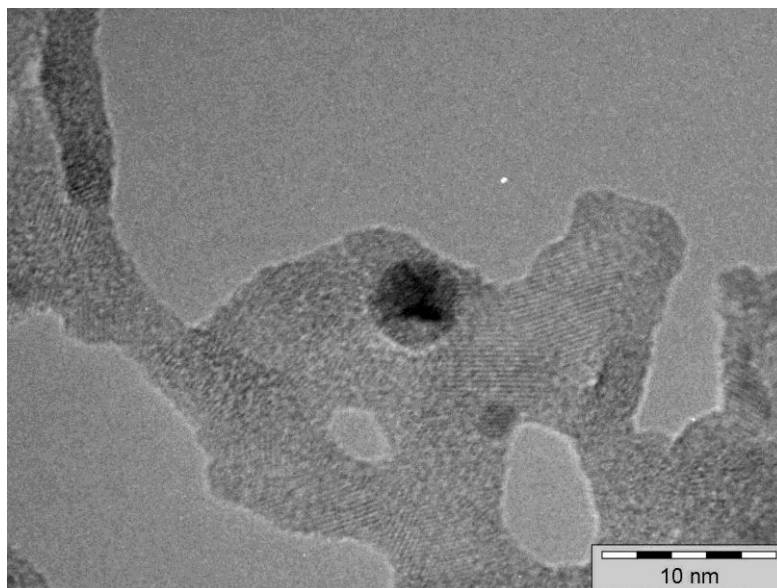


Figure 120 – Nanoparticule d'or enrobée dans une matrice de zircone. Image réalisée par microscopie électronique en balayage sur la solution Sol-ZrAu.

Une étude de stabilité thermique, réalisée par diffraction à rayon X sur ces nanoparticules soumises à une élévation de température, atteste de la conservation des nanoparticules d'or jusque 1200 °C et de la cristallisation de la matrice de zircone à partir de 400 °C. Les nanoparticules métalliques semblent donc bien bénéficier des propriétés réfractaires à la température de la zircone [A paraître, A. Pastre, R. Bernard].

2. Le procédé MCVD et les nanoparticules d'or

Le procédé MCVD que nous avons appliqué ici est un procédé très proche de celui déjà présenté dans le chapitre 3. La couche de dépôt, qui constituera le cœur de la préforme optique, est déposée dans un tube de diamètre intérieur 25 mm sous un flux d'oxygène à une température stabilisée à 1530 °C. La composition de ce dépôt est une silice dopée par du germanium (4 Wt%) et du phosphore (0,4 Wt%). La dimension longitudinale du poreux de silice déposé est de 70 cm.

Le premier poreux est imprégné pendant 30 minutes à la verticale avec la solution Sol-Au, avant d'être séché pendant une nuit, à température ambiante, sur le tour verrier MCVD (Figure 121).



Figure 121 – Photographie de l'imprégnation d'une préforme MCVD de silice poreuse (dopée germanium et phosphore) pour un dopage avec les ions de solution Sol-Au.

A la différence de ce qui est fait couramment pour les préformes dopées par les terres rares, aucune passe de déshydratation sous chlore n'est réalisée lors de la fabrication des préformes dopées par de l'or ionique ou des nanoparticules d'or. Après une passe de préchauffe à basse température (1200 °C), la couche poreuse est vitrifiée sous un flux d'oxygène à une température de 1800 °C avant que la préforme ne soit rétreinte après plusieurs passages du chalumeau, entre 2000 °C et 2200°C, puis fermée.

Une tranche de 3 cm de la préforme est polie sur les deux faces au $\frac{1}{4}$ de μm puis mesurée en absorbance sur un spectromètre de marque PERKIN ELMER Lambda 19 sur la gamme spectrale 200 nm – 800 nm. Un diaphragme de 1,5 mm, centré sur la zone dopée, nous assure que le signal récolté correspond uniquement au signal guidé dans le cœur de la préforme optique. Le tracé du spectre est présenté sur la Figure 122.

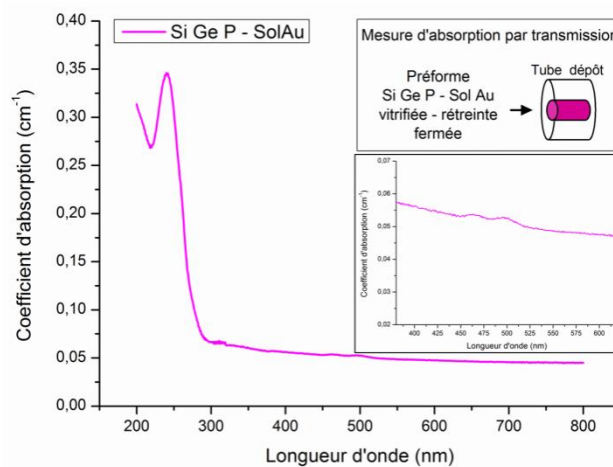


Figure 122 – Spectre d'atténuation d'une tranche de 3 cm de la préforme optique imprégnée par la solution Sol-Au. Mesure réalisée sur spectromètre PERKIN ELMER Lambda 19. Encart : ajustement de l'échelle entre 400 et 600 nm.

Aucune bande d'absorption relative à la résonance de plasmon des nanoparticules (520 nm) n'est constatée sur le spectre d'absorption de la Figure 122. Les deux bandes de faibles intensités détectées sur l'ajustement ne sont pas centrées à des longueurs d'onde qui nous permettent de conclure à la présence de nanoparticules d'or (465 nm et 490 nm). Cependant, comme en témoigne la photographie de la Figure 123, prise pendant la réalisation de la préforme, des suies de silice poreuse de couleurs rosées sont visibles dans le tube d'évacuation des suies du tour verrier MCVD, après la première passe de préchauffe à basse température du procédé.



Figure 123 – Photographie du poreux de la préforme imprégnée par la solution Sol-Au après une passe de préchauffe à 1200 °C.

Cette constatation nous confirme que la réduction de l'or ionique en nanoparticules d'or s'est bien produite pendant la passe de préchauffe mais suggère également qu'une partie du dopant n'est pas restée dans le poreux.

Un second poreux est donc réalisé dans les mêmes conditions que précédemment. La préforme est alors imprégnée à trois reprises par la solution Sol-Au. Chaque imprégnation est suivie d'un traitement thermique à 250 °C, pendant deux heures, dans un four avec trois zones de chauffages susceptibles de couvrir l'ensemble de la préforme de façon homogène. L'objectif de ce traitement est de permettre l'évaporation de l'éthanol mais surtout la réduction de l'or en nanoparticules. La répétition des imprégnations a pour but d'augmenter la concentration en dopant au sein de la silice poreuse [Tang, 2008].



Figure 124 – Aspect de la préforme optique après 3 imprégnations par la solution Sol-Au et 3 traitements thermiques à 250 °C. La zone correspondant au début du dépôt est la partie haute de la photographie.

Alors que le traitement de la préforme a été identique sur toute la longueur de la préforme, des différences d'aspect sont nettement visibles (Figure 124). Ainsi, la brusque variation dans la coloration nous indique clairement un changement dans la structure du poreux de silice imprégnée. Il existe deux possibilités pour que les nanoparticules nous apparaissent bleues.

⇒ La plus plausible dans notre cas est que la croissance des nanoparticules ne soit pas homogène le long du poreux. La coloration rose reste caractéristique de nanoparticules sphériques de l'ordre de 10 nm alors que la couleur tend vers le violet pour des tailles de l'ordre de 100 nm, puis, vers le bleu si l'agrégation des particules se produit. La variation de couleur observée le long de la préforme peut s'expliquer par une inhomogénéité du traitement thermique, pourtant effectuée dans un four permettant le chauffage homogène de la quasi-totalité de la préforme. Une inhomogénéité dans les dimensions des interstices du poreux de silice ne peut pas non plus être totalement exclue. Si la surface spécifique diffère, la concentration en nanoparticules d'or diffère, et peut-être, la capacité à former des agrégats.

⇒ Une coloration bleue est également possible lorsque la concentration en nanoparticules est telle que la distance entre deux sphères métalliques est inférieure à 0,35 nm. A cette distance, les électrons de surface peuvent transiter d'une entité à l'autre par effet quantique tunnel. Individuellement, la présence de plasmons modifie la coloration des nanoparticules qui deviennent rougeâtre. A distance réduite, les interactions entre plasmons influent sur la coloration qui tend alors vers le bleu. C'est donc plus précisément l'espacement entre les nanoparticules qui modifie la couleur [Savage, 2012].

Quelle que soit l'hypothèse émise pour expliquer la coloration bleue d'une partie de la préforme, il semble que cette dernière soit liée à une agglomération partielle ou totale des nanoparticules formées.

Cette préforme est tout de même vitrifiée puis fermée. La zone bleutée de la préforme optique ne se rétrécit pas aisément. Ce comportement a déjà été reporté pour le procédé MCVD dans le cas d'une concentration trop élevée en nanoparticules d'or, ou agrégats dans notre cas, du fait du caractère réfractaire à la température conféré à la silice par les nanoparticules [Bertry, 2013]. La mesure d'absorption sur le spectromètre d'absorption PERKIN ELMER est par conséquent réalisée sur une zone de la préforme fermée correspondant à la partie rosée du poreux de silice de la Figure 124. Il ne présente cependant aucune différence avec le spectre présenté sur la Figure 122. Le tube d'évaporation des suies a également la même teinte rosée que celui de la photographie de la Figure 123.

Un troisième poreux est réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, avec un traitement thermique identique après les trois imprégnations. Le tube est alors fermé de part et d'autre de façon à disposer d'une ampoule de verre close. L'objectif est alors d'empêcher l'évaporation des nanoparticules d'or pendant la vitrification du poreux dopé. Elle peut être due à la température, mais aussi au flux d'oxygène passant dans le tube dans un procédé MCVD conventionnel. Le volume de l'ampoule, approximativement 340 cm³, est suffisant pour supporter la

hausse de pression causée par la température de vitrification. Après quatre passes de densification entre 1700 °C et 1800°C, l'ampoule est ouverte, puis, la préforme est traitée en trois zones distinctes le long du tube. La fin du tube dépôt est laissée tel quel. Une tranche de ce verre est prélevée, puis coupée en deux dans la dimension longitudinale de la préforme pour permettre une mesure d'absorption sur le spectromètre d'absorption (Figure 125).

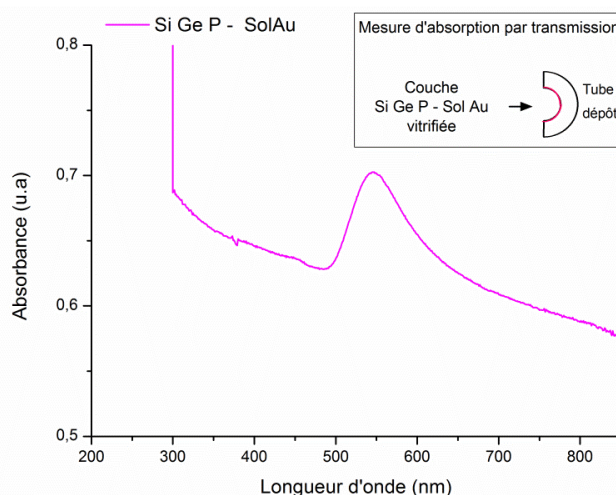


Figure 125 – Spectre d’atténuation après vitrification d’une tranche de la préforme optique imprégnée par la solution Sol-Au. Mesure réalisée sur spectromètre PERKIN ELMER Lambda 19.

Nous constatons clairement une bande d'absorption centrée à 546 nm, signature de la résonance de plasmon de surface des nanoparticules.

La zone précédant la fin du dépôt subit quatre rétreints à très haute température autour de 2200 °C. Le diamètre intérieur de ce tube est alors de 12,5 mm. Une tranche est également prélevée puis découpée pour une mesure d'absorption en transmission. Le spectre est représenté sur la Figure 126.

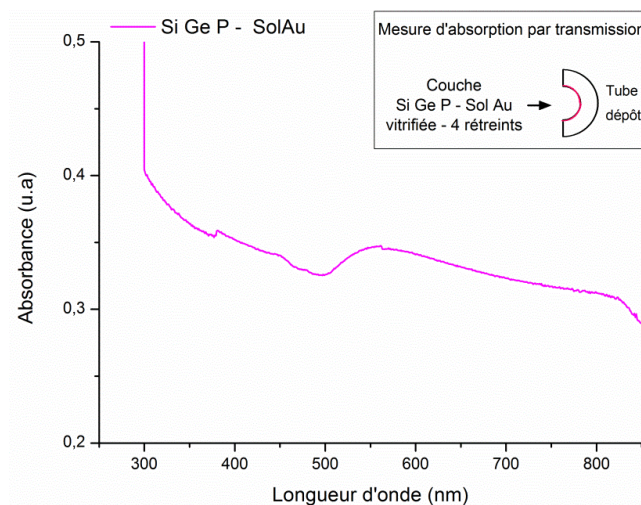


Figure 126 – Spectre d’atténuation après vitrification et 4 passes de rétreints d’une tranche de la préforme optique imprégnée par la solution Sol-Au. Mesure réalisée sur spectromètre PERKIN ELMER Lambda 19.

La bande d'absorption est nettement moins intense que celle présentée sur la Figure 125. Le début du tube est, quant à lui, soumis à six rétreints à 2200 °C avant d'être fermé. Une tranche de 5 mm de préforme est polie sur les deux faces pour une mesure d'absorption en transmission (Figure 127 (a)).

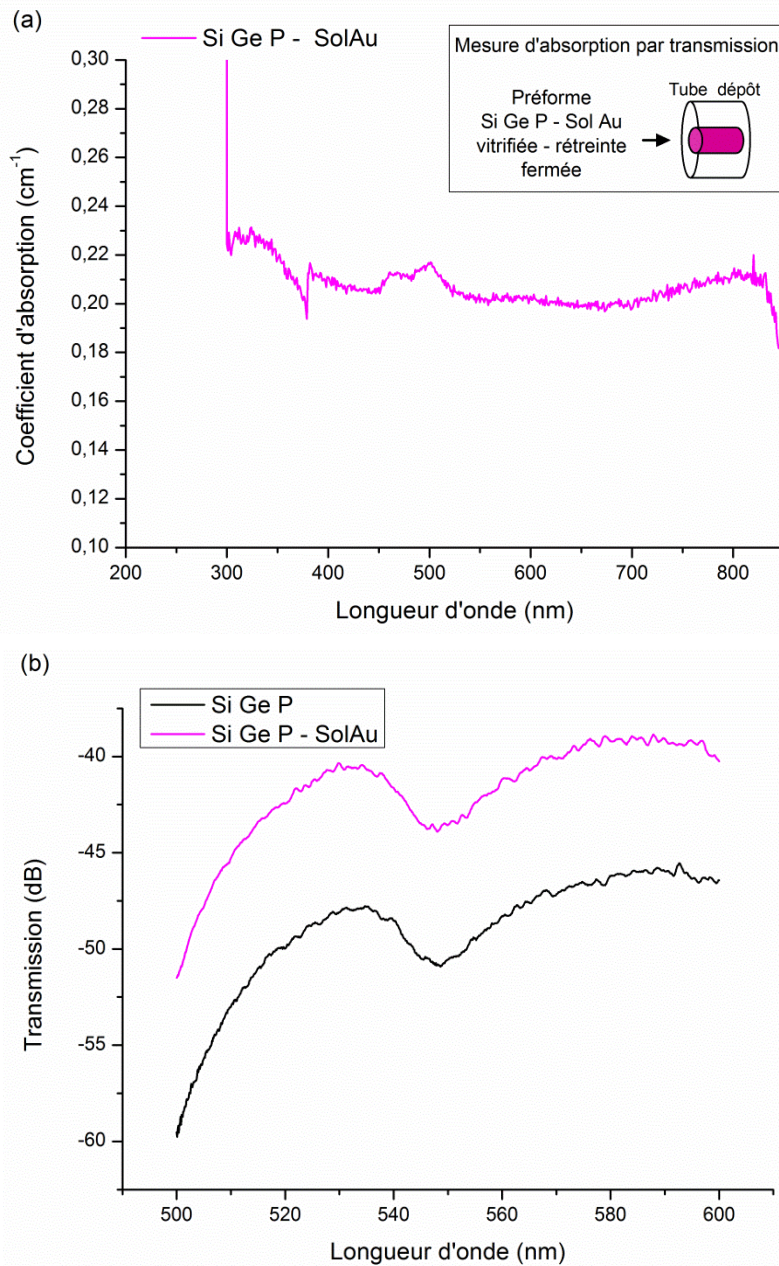


Figure 127 – Spectre d’atténuation de la préforme optique imprégnée par la solution Sol-Au. (a) Mesure réalisée sur 5 mm de préforme optique sur spectromètre PERKIN ELMER Lambda 19. (b) Mesure réalisée sur 23,2 cm de préforme optique par injection d’une source blanche dans le cœur et comparaison avec le spectre d’atténuation de 23,2 cm d’une préforme de référence de composition Si Ge P sans imprégnation.

De façon à lever le doute sur les légères atténuations à 465 nm et 498 nm du spectre d'absorption de la Figure 127 (a), de formes identiques à celles relevées sur la Figure 122, qui semble être des artefacts de mesures, une autre mesure est réalisée sur un tronçon de préforme plus épais. Un tronçon

de 23,2 cm de préforme est donc prélevé de façon à disposer d'une absorption accrue. Les dimensions de l'échantillon rendent impossibles une mesure avec un spectromètre commercial. Pour palier ce problème, une source blanche de type supercontinuum (Fianium) est injectée dans le cœur de la préforme optique, à l'aide d'une lentille convergente de focale 50 mm. Les deux faces de la préforme étant polies à la flamme, le signal est imagé en sortie à l'aide d'un objectif de microscope puis réinjecté dans une fibre optique conventionnelle afin d'être récolté par un analyseur de spectre optique (ANDO 6315). La mesure est validée par la préparation d'un tronçon de même taille d'une préforme de référence. Le cœur de cette préforme de référence contient les mêmes proportions de germanium et de phosphore que la préforme étudiée. Il a été déposé sous forme de poreux avant d'être vitrifié sans imprégnation. Les deux spectres expérimentaux, parfaitement superposables, sont reportés sur la Figure 127 (b).

L'imprégnation d'un poreux de silice (Si, Ge, P) par la solution Sol-Au ne permet pas d'obtenir une préforme optique dopée par des nanoparticules d'or. Les expérimentations menées nous montrent que les nanoparticules d'or sont bel et bien formées par un apport thermique dès la passe de préchauffe du procédé MCVD. Elles incriminent également les hautes températures comme responsables de la diminution de la concentration en nanoparticules au fur et à mesure de la mise en forme du verre.

A la suite de ces essais, de nouveaux essais sont alors menés en imprégnant un poreux identique par la solution Sol-ZrAu. L'objectif est que le gel de zircone qui entoure les nanoparticules d'or les protège grâce à son caractère de réfractaire à la température. La mesure d'absorption réalisée sur 3 cm de la préforme résultant de ce procédé est comparée à une mesure sur 3 cm de la préforme de référence (Si-Ge-P sans imprégnation). Les deux spectres sont tracés sur le graphique de la Figure 128.

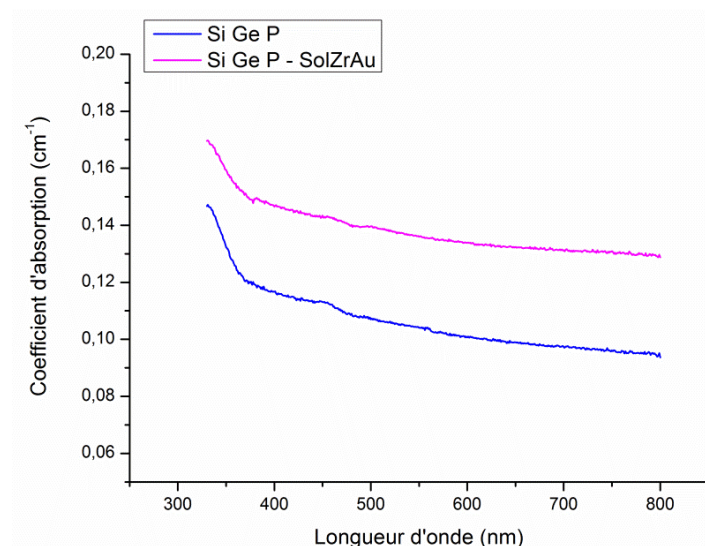


Figure 128 – Spectre d'atténuation d'une tranche de 3 cm de la préforme optique imprégnée par la solution Sol-ZrAu et comparaison avec le spectre d'atténuation de 3 cm d'une préforme de référence de composition Si Ge P sans imprégnation. Mesures réalisées sur spectromètre PERKIN ELMER Lambda 19.

Ce dernier résultat confirme les observations précédentes et nous permet de conclure à une réelle incompatibilité, dans le cas des nanoparticules d'or, entre le procédé de synthèse de silice par MCVD tel qu'il a été appliqué ici et la technique de dopage en solution. Nous présentons de la Tableau 22 une synthèse de l'état des lieux de la conservation des nanoparticules en fonction de l'état d'avancement du procédé de fabrication MCVD.

Solution	Etape du procédé	Présence de nanoparticules d'or dans la matrice	Présence constatée par
Sol-Au	Imprégnation du poreux	✗	Aspect jaune de Sol-Au
Sol-Au	3 Traitements thermiques à 250 °C	✓	Aspect visuel : bleu et rosé
Sol-Au	Prédensification du poreux	✓	Aspect visuel : rosé
Sol-Au	Verre densifié : non fermée	✓	Mesure d'absorption
Sol-Au	Verre densifié : 4 rétreints	✓	Mesure d'absorption
Sol-Au	Préforme finale fermée	✗	Mesure d'absorption
Sol-ZrAu	Préforme finale fermée	✗	Mesure d'absorption

Tableau 22 – Etat des lieux de la présence des nanoparticules d'or en fonction de l'état d'avancement du procédé de fabrication MCVD.

L'écart de températures avec le procédé MCVD conventionnel semble donc trop important même si, au regard des résultats présentés récemment par L. Bertry dans son manuscrit de thèse, il semble qu'une modification du procédé permettent d'envisager la conservation des nanoparticules d'or dans une préforme de silice fabriquée par MCVD, notamment par l'ajout de phosphore dans la composition du poreux [Bertry, 2013]. Nous avons cependant envisagé une autre piste de travail. Nous avons en effet vu dans la section 1 de ce chapitre que les nanoparticules d'or entourées d'un gel de zircone, supportaient des températures de 1200 °C. Cette constatation nous permet de considérer une autre voie de synthèse de silice utilisée dans le domaine de l'optique guidée : le Sol-Gel. Ce procédé combine alors deux avantages indispensables pour la réalisation d'un verre optique de silice dopée par des nanoparticules d'or à destination de l'optique guidée :

- Une température de synthèse de la silice du même ordre de grandeur que celle atteinte par des nanoparticules d'or enrobées dans un gel de zircone.
- La mise en forme possible des échantillons sous forme de barreaux de tailles centimétriques, parfaitement adaptée à un étirage dans un four de fibrage.

Le laboratoire PhLAM bénéficiant de toute l'expertise nécessaire à la synthèse d'un verre par voie Sol-Gel, nous allons maintenant exposer les différentes étapes de fabrication d'un tel verre ainsi que son dopage par la solution Sol-ZrAu.

3. La voie Sol-Gel

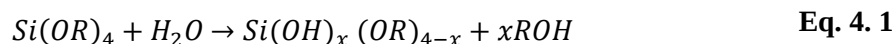
Nous avons vu dans l'introduction générale l'intérêt des fibres optiques micro-structurées pour l'utilisation de nouveaux matériaux à destination de l'optique guidée. Comme dans le cas des fibres optiques conventionnelles, la première étape de fabrication d'une fibre micro-structurée consiste à synthétiser un barreau de verre cylindrique de taille centimétrique. Ce barreau, nommé préforme dans le cas d'un procédé conventionnel, sera plus communément appelé monolithe dans le cas de la synthèse par procédé Sol-Gel. Une voie chimique en solution, qui permet le dopage de la silice par des entités optiquement actives, est, d'autre part, tout à fait adaptée à cette technologie.

3.1. Synthèse d'un monolithe Sol-Gel de silice pure

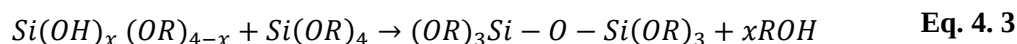
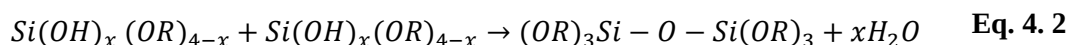
L'un des avantages du procédé Sol-Gel est l'utilisation de températures de quelques centaines de degrés inférieurs à un procédé classique de type MCVD, peu adapté au dopage de la silice par des nanoparticules d'or (cf. section précédente). Le procédé Sol-Gel se base sur les réactions d'hydrolyse, puis, de condensations d'un précurseur de type organométallique, généralement un alcoxyde de silicium de formule $Si(OR)_4$, où OR est un groupement alcoyle²¹. Un procédé Sol-Gel classique à destination de la fabrication de fibres optiques se décompose en six étapes : le mélange, la gélification, le vieillissement, le séchage, la déshydratation, puis la densification.

Deux précurseurs de silicium peuvent être utilisés, à savoir le tétraéthoxysilane (TEOS) ou le tétraméthoxysilane (TMOS). En présence d'eau, ces composés réagissent par hydrolyse, avant de subir plusieurs condensations. Un catalyseur acide ou basique peut être utilisé pour accélérer ces réactions.

Hydrolyse



Condensations Successives



Avec l'avancée des réactions précédentes, la condensation des précurseurs hydrolysés produit des particules de silice de taille nanométrique. Progressivement, ces particules vont former un réseau tridimensionnel en se liant les unes aux autres, donnant lieu à la formation d'un gel. Cette étape de **gélification** se situe, par définition, à mi-chemin entre la phase liquide et la phase solide.

Ensuite, le **vieillissement** du gel est accéléré par les groupements hydroxyles qui n'ont pas réagi. Ils ont en effet la faculté d'augmenter les liaisons à l'intérieur du gel. Cette solidification du réseau cause une extraction du liquide restant dans les pores.

²¹ Un groupement alcoxyde est composé d'un alkyle lié à un atome d'oxygène. Un alkyle est un groupement alcane ($-C_nH_{2n+1}$) privé d'un atome d'hydrogène.

Le **séchage** du gel en cours de solidification se produit par un traitement thermique de quelques jours à 50 °C. Le réseau se rétrécit alors d'un volume équivalent à la quantité de liquide évaporé (eau). Un séchage supplémentaire est réalisé par un traitement à 180 °C, également d'une durée de quelques jours. Après le séchage, le xérogel obtenu est un poreux de silice blanc, identique à ceux présentés sur la Figure 129.

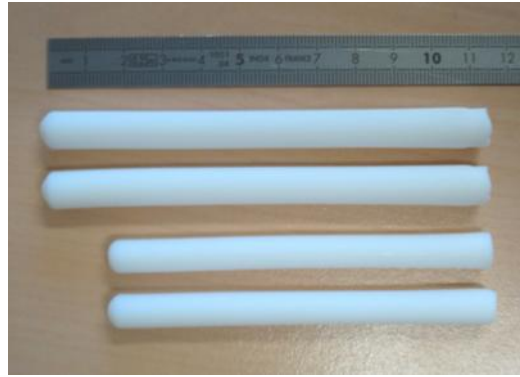


Figure 129 – Photographie de poreux de silice non dopée, de tailles centimétriques, synthétisés par voie Sol-Gel à partir d'un précurseur de TEOS.

La taille des pores de ces monolithes peut être ajustée par de nombreux paramètres de fabrication : La nature et la concentration du précurseur, le pH du sol, l'utilisation ou non d'additif mais aussi le temps de vieillissement ou les températures de séchage. La Figure 130 présente l'évolution du diamètre des pores d'un monolithe de silice synthétisé par voie Sol-Gel en fonction de la température de prédensification du matériau.

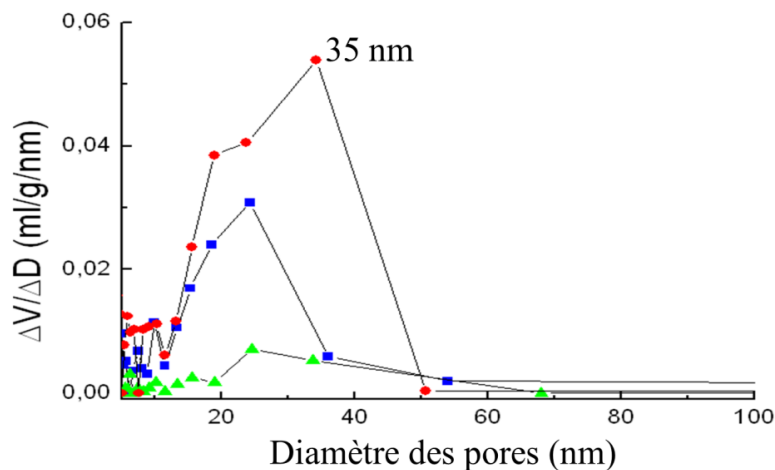


Figure 130 – Contrôle du diamètre des pores d'un poreux de silice non dopée synthétisé par voie Sol-Gel. La mesure est réalisée par adsorption - désorption d'azote après application d'un traitement thermique à (●) 180 °C, (■) 850 °C, (▲) 1000 °C [El Hamzaoui, 2010].

Il est à noter que la dimension nanométrique des pores est un avantage considérable pour l'incorporation d'un dopant sous forme de nanoparticules. En effet, nous pouvons présager que les interstices du réseau jouent le rôle de stabilisateur autour des nano-objets.

Avant l'étape de densification, le poreux est **déshydraté** par un traitement thermique de deux heures à 900 °C sous une atmosphère chlore / oxygène. Les groupements hydroxyles, principaux facteurs de pertes autour de 1380 nm dans les fibres optiques, sont ainsi en grande partie évacués de la matrice. Le poreux est ensuite densifié en deux étapes. Une première chauffe à 1000 °C pendant trois heures est appliquée avant d'effectuer une rampe de température pendant cinq heures, jusqu'à atteindre un second palier, de 1300 °C, d'une durée de deux heures. Ce dernier permet d'obtenir un monolithe de silice Sol-Gel vitrifié, identique à celui de la photographie de la Figure 131.

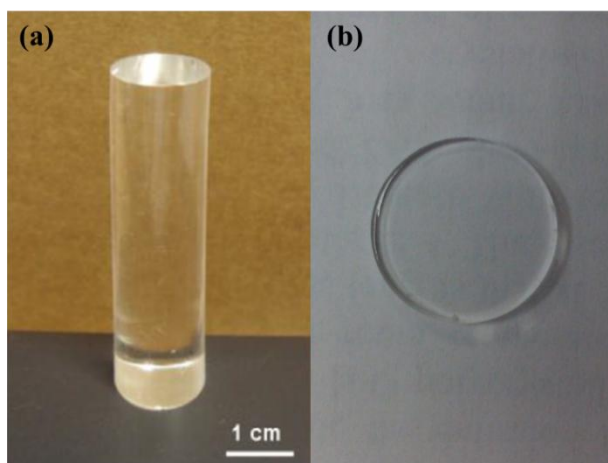


Figure 131 – Photographie, (a) d'un monolithe de silice Sol-Gel pure déshydraté et densifié de forme cylindrique pour la fabrication d'une fibre optique micro-structurée à cœur de silice non dopée. (b) d'une tranche d'épaisseur 1,6 mm du monolithe non dopé, poli au $\frac{1}{4}$ de μm , pour référence lors des caractérisations optiques sur les massifs dopés. Diamètre des échantillons : 15 mm.

Un monolithe de silice Sol-Gel non dopée est synthétisé selon ce protocole dans le but de disposer d'une référence. Une tranche de 1,6 mm de ce monolithe est conservée pour servir par la suite de référence lors des mesures sur des échantillons massifs dopés par des nanoparticules d'or. Le reste du monolithe, que nous nommons SG-Si, va servir pour la fabrication d'une fibre micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel non dopée, appelée FSi. Cette fibre servira de référence pour les mesures sur fibres optiques micro-structurées à cœur de silice dopée par des nanoparticules d'or.

3.2. Synthèse d'un monolithe de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or

Dans le cas de la synthèse de monolithes de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or, le protocole précédent doit être légèrement modifié. Cette adaptation peut être de plusieurs ordres, suivant que le dopage se fasse dans le Sol (Sol-dopage), ou par imprégnation du poreux (post-dopage).

3.2.1. Dopage de la silice dans la solution initiale

Le **Sol-dopage** est un dopage de la solution initiale contenant le précurseur de silicium (TMOS (tétraméthoxysilane) dans le cas présent) par une solution contenant déjà les nanoparticules. Il s'agit de la solution Sol-ZrAu dont la synthèse est présentée dans la section 1 de ce chapitre. Le réseau de silice se forme ici par gélification autour des nanoparticules d'or, elles-mêmes enrobées de zircone. Il est montré sur d'autres types de dopages que le Sol-dopage a l'avantage de garantir un dopage dans la masse de l'échantillon, donc, un profil de concentration plus homogène. Comme lors de la fabrication de préformes par le procédé MCVD, les poreux de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or ne sont pas déshydratés sous atmosphère chlorée, ce traitement étant néfaste pour la conservation des nanoparticules. En outre, la densification est réalisée sous air, sans flux, de façon à limiter l'évaporation des nanoparticules d'or qui pourrait se produire avec la température sous un flux gazeux. La dernière modification vient de la température de densification, à 1100°C légèrement inférieure à celle pratiquée pour les monolithes Sol-Gel de silice pure (1300 °C). Il s'agit en fait de la température minimale permettant d'obtenir un monolithe totalement vitrifié, présenté sur la photographie de la Figure 132.



Figure 132 – Photographie d'une plaque de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or avec la technique de Sol-dopage par la solution Sol-ZrAu. Echantillon poli au $\frac{1}{4}$ de μm . Dimension de l'échantillon: l = 23 mm, L = 16 mm, e= 1,6 mm.

L'échantillon présenté sur la photographie n'est pas sous forme cylindrique mais se présente sous forme de plaque. En effet, il s'avère que l'ensemble des essais de fibrages sur les monolithes cylindriques réalisés par Sol-dopage n'a pas permis d'obtenir un capillaire exploitable. Un nombre important de bulles, probablement déjà présentes à l'échelle nanométrique dans l'échantillon, sont apparues dans le verre massif après passage dans le four de fibrage. Des modifications dans le procédé de densification sont toujours en cours à l'heure actuelle pour remédier à ce problème. Dès lors, un échantillon sous forme de plaque a été réalisé de façon à simplifier sa manipulation lors des caractérisations optiques. Cet échantillon a été poli au $\frac{1}{4}$ de μm sur les deux faces. La dénomination SGGi-ZrAu lui fera par la suite référence.

3.2.1.1. Mesure d'absorption linéaire

Une mesure d'absorption linéaire de cet échantillon est réalisée sur le spectromètre PERKIN ELMER lambda 19 sur la gamme spectrale 200 nm – 1200 nm.

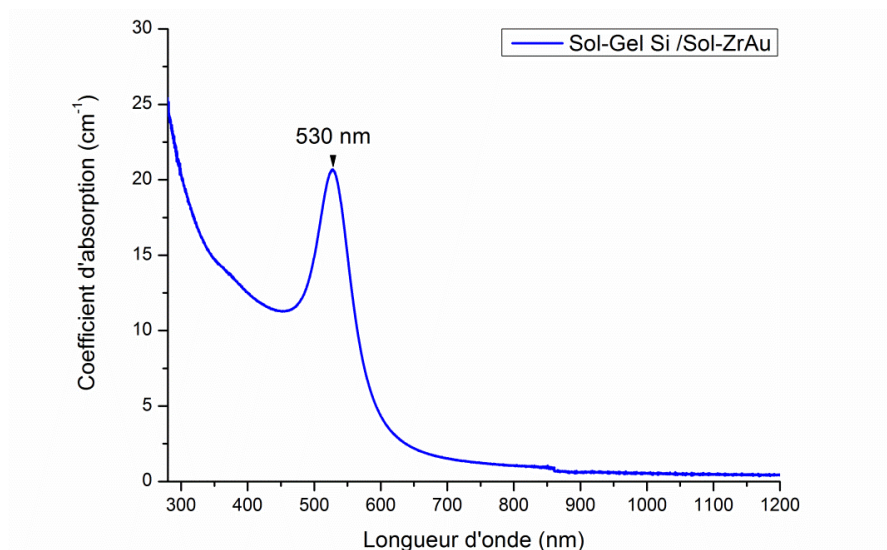


Figure 133 – Spectre d'absorption du monolithe SGSi-ZrAu correspondant à un verre de silice Sol-Gel Sol-dopé par la solution Sol-ZrAu, d'épaisseur 1,6 mm et représenté en photographie sur la Figure 132.

Le spectre expérimental de la Figure 133 révèle la signature de la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'or à 530 nm, d'une largeur à mi-hauteur de 60 nm environ. Ces valeurs sont conformes aux valeurs reportées dans la littérature pour des verres de silice dopée par des nanoparticules d'or²². L'environnement des nanoparticules est également un facteur important dans la forme du spectre d'absorption. Cependant la forme du spectre ne permet pas de conclure à un effet de la zircone. Cet échantillon est donc conservé en vue des mesures de non-linéarité présentées dans le paragraphe 5.4 de ce chapitre.

3.2.1.2. Imagerie par microscopie électronique en transmission

Les images de microscopie électronique en transmission sont réalisées par B. Capoen (PhLAM). Un échantillon préalablement densifié à 850 °C est broyé puis dispersé sur une grille de cuivre. L'ensemble est métallisé par le dépôt d'un film de carbone. Les mesures réalisées en cinq zones de la grille attestent de la présence de nanoparticules d'or sphériques dans trois d'entre elles. La photographie de la Figure 134 présente des nanoparticules d'or éparcées détectées dans l'échantillon.

²²Pour rappel : la bande d'absorption de la résonance de plasmon pour un verre de silice dopée par des nanoparticules d'or de 10 nm est attendue à 520 nm pour une largeur à mi-hauteur de 40 nm – 50 nm.

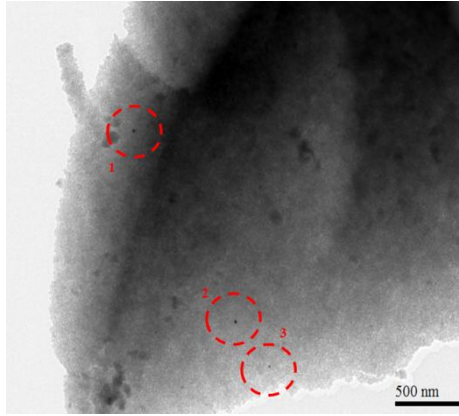


Figure 134 – Photographie par microscopie électronique en transmission d'une poudre de silice Sol-Gel dopée par les nanoparticules d'or. En sombre, la silice, alors que les cercles rouges isolent 3 nanoparticules d'or détectées dans cette zone (points noirs).

A la vue de l'échelle de mesure, la première conclusion que nous pouvons tirer de cette photographie est la dispersion des nanoparticules d'or dans l'échantillon. Ensuite, un grossissement de l'échelle permet de mesurer précisément les plans cristallins des inclusions métalliques (Figure 135).

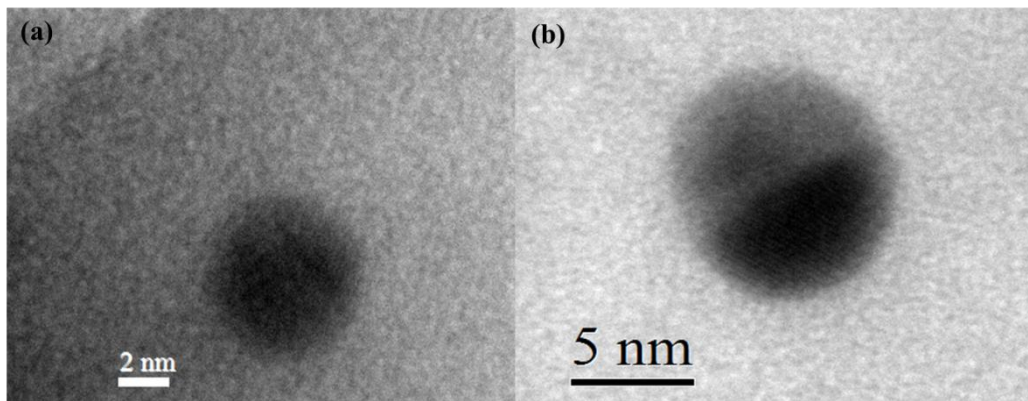


Figure 135 – Grossissement au microscope électronique en transmission sur des nanoparticules d'or entourées de silice (a) de diamètre 4,7 nm, et (b) 9 à 10 nm. La forme sphérique des nanoparticules est confirmée par l'imagerie.

L'imagerie par microscopie électronique en transmission permet l'analyse de la structure d'un matériau cristallisé par la mesure des distances inter-réticulaires. Si la matière est cristallisée, on s'attend à trouver un arrangement périodique, ordonné, dans des plans réticulaires tridimensionnels, des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Les valeurs des distances inter-réticulaires pour l'or sont présentées dans le Tableau 23.

Structure	Distances interréticulaires Å
Or cubique à faces centrées	2,36
Oxyde d'or (Au_2O_3)	3,47

Tableau 23 – Distances inter-réticulaires des plans (111) de l'or sous forme de nanoparticules et de l'or sous forme d'oxyde d'or Au_2O_3 .

Pour la nanoparticule de la Figure 135 (a), de diamètre 4,7 nm, les plans cristallins sont mal définis mais la distance approximative de $2,3 \pm 0,3$ Å pourrait correspondre aux plans (111) de l'or. La seconde nanoparticule, de la Figure 135 (b), est partiellement masquée par la matrice de silice et présente un diamètre de 9-10 nm. La distance entre les plans cristallins est $d_{hkl} = (2,36 \pm 0,12)$ Å, ce qui correspond exactement aux plans (111) de l'or sous forme cubique à faces centrées.

Le microscope électronique en transmission permet également une analyse dispersive en rayon X (EDX). Cette mesure permet de connaître la composition élémentaire qualitative d'un échantillon à partir de la mesure par un détecteur solide des énergies des photons X émis. Le détecteur est un semi-conducteur Silicium dopé Lithium qui se trouve ionisé par les photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons. La mesure, présentée sur la Figure 136, permet de confirmer si les particules détectées par imagerie sont bien des nanoparticules d'or, ou s'il s'agit d'une pollution.

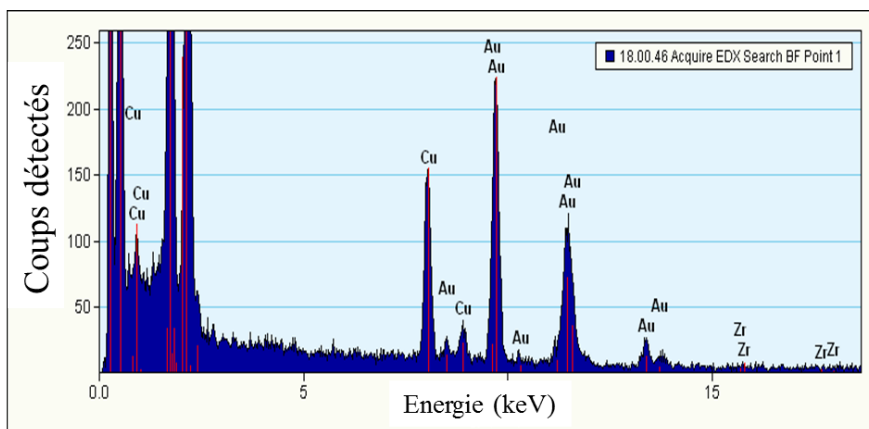


Figure 136 – Mesure d'analyse dispersive en rayon X réalisée par microscopie électronique en transmission. Les pics caractéristiques des nanoparticules d'or sont présents, à 3 keV, puis, entre 9 keV et 15 keV.

Ici, la mesure correspond à l'image présentée sur la Figure 135 (b) et confirme la présence d'or dans l'échantillon. Par contre, aucune signature de la zirconie dans l'environnement proche des nanoparticules n'est détectée. Elle devrait pourtant se trouver cristallisée à partir de 800 °C. L'ensemble des mesures réalisées sur les trois zones où des nanoparticules d'or ont été détectées se résume sur un histogramme de la population en fonction du diamètre mesuré (Figure 137).

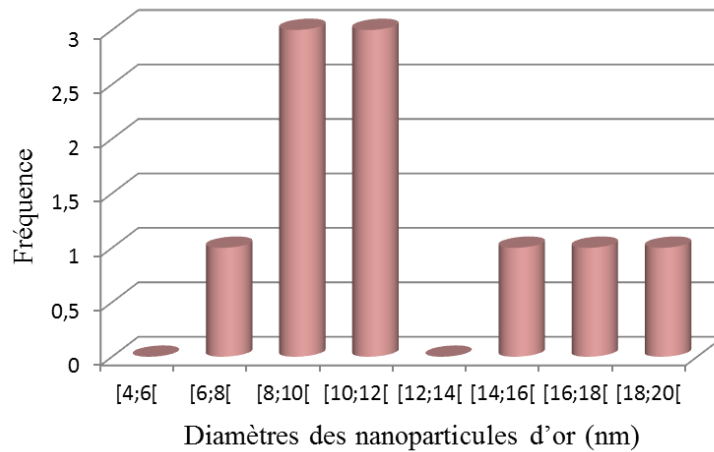


Figure 137 – Histogramme des populations en fonction du diamètre des nanoparticules d'or dans l'échantillon de silice Sol-Gel broyé pour caractérisation en microscopie électronique en transmission.

En plus d'être dispersées, les nanoparticules présentent une variation de diamètre qui s'étend entre 6 nm et 18 nm. La disparité en taille évoquée précédemment est ici confirmée. Malgré le dopage avéré de ces échantillons massifs par des nanoparticules d'or, nous n'avons à ce jour pas réussi à obtenir une fibre optique micro-structurée à partir de ces monolithes. Une autre voie, couramment utilisée pour le dopage de la silice Sol-Gel, est donc expérimentée.

3.2.2. Dopage de la silice poreuse par imprégnation

La seconde possibilité qui s'offre à nous pour le dopage d'un monolithe poreux de silice Sol-Gel est la technique d'imprégnation en solution. Dans le cas présent, un monolithe poreux similaire à celui de la Figure 129 est synthétisé à partir de TEOS, puis, imprégné par la solution Sol-Au, contenant le sel d'or HAuCl_4 . Cette fois encore, aucune déshydratation des échantillons n'est réalisée. Le résultat est présenté sur la photographie de la Figure 138.

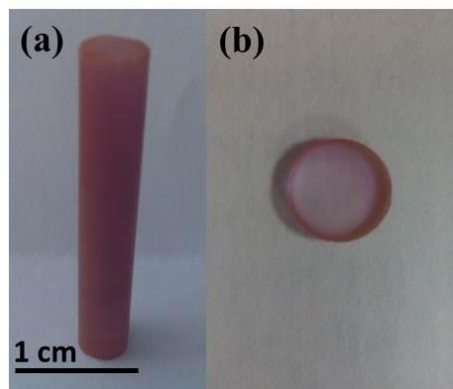


Figure 138 – Photographie (a) d'un monolithe de dimensions centimétriques de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or par la technique d'imprégnation du poreux. Diamètre : 5,8 mm, longueur : 3 cm. (b) d'une tranche de ce monolithe d'épaisseur 1,3 mm.

La teinte rouge de l'échantillon est révélatrice de la présence de nanoparticules d'or. Il faut cependant noter que le dopage par imprégnation ne garantit pas un dopage homogène puisque cette technique est fortement dépendante du taux de pénétration des espèces présentes en solution dans les interstices de la silice poreuse. En outre, la possible obturation des pores en surface est susceptible de rendre le centre du poreux inaccessible pour le dopant. Ceci explique peut-être pourquoi le profil de concentration des verres dopés par la technique d'imprégnation présente un déficit en dopant au centre du monolithe, observable sur la photographie de la Figure 138 (b). Pour s'assurer d'un dopage dans la masse de l'échantillon, une tranche de ce monolithe, identifié SGSi-Au est tronçonnée et polie au $\frac{1}{4}$ de μm sur les deux faces pour les caractérisations optiques à suivre.

3.2.2.1. Mesure d'absorption linéaire

La lame polie de cet échantillon, de 1,3 mm d'épaisseur, est mesurée en absorption linéaire à l'aide du spectromètre PERKIN ELMER Lambda 19 sur la gamme spectrale 200 nm – 1200 nm (Figure 139).

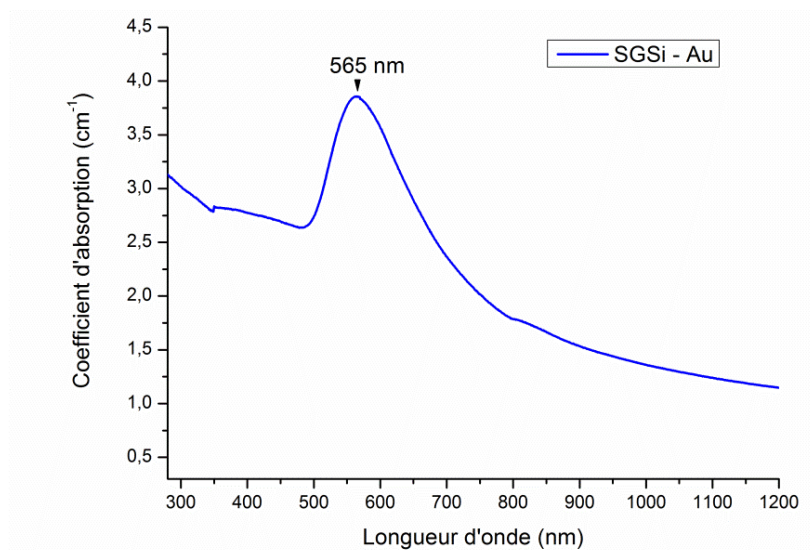


Figure 139 – Spectre d'atténuation du monolithe SGSi-Au de silice Sol-Gel imprégnée par la solution Sol-Au, d'épaisseur 1,6 mm et représenté en photographie sur la Figure 138 (b). Mesure réalisée au centre la tranche.

La bande de résonance, de largeur à mi-hauteur 117 nm, est centrée à 565 nm. Ce décalage en longueur d'onde ainsi que la largeur élevée de la bande d'absorption par rapport aux valeurs reportées pour des verres de silice Sol-dopée sont attribués à la disparité en taille des nanoparticules d'or dans notre matrice. En effet, dans le cas d'une forte disparité en taille, la valeur de l'absorption correspond à la somme des contributions de chaque taille. La forme des nanoparticules pourrait également être responsable de ce décalage.

Ce monolithe Sol-Gel est ensuite utilisé dans le cadre de la réalisation d'une fibre micro-structurée par la technique d'assemblage – étirage. L'intégrité et les propriétés optiques des nanoparticules au cours de la fabrication vont être étudiées avec attention.

4. Fabrication et propriétés linéaires d'une fibre optique micro-structurée dopée par des nanoparticules d'or

Nous avons su, en ayant recours à la méthode Sol-Gel, synthétiser un verre de silice dopée par des nanoparticules d'or, résultat très difficile à obtenir avec un procédé conventionnel de fabrication de préformes optiques tels que le MCVD. L'avènement des fibres optiques micro-structurées permet aujourd'hui l'utilisation de monolithes de silice Sol-Gel pour la réalisation de guides optiques. Cependant, bien que les fibres micro-structurées permettent l'utilisation d'un verre de cœur dépourvu des co-dopants nécessaires pour augmenter l'indice de réfraction, il n'en va pas moins que le matériau doit subir plusieurs étapes d'étirages à des températures proches de 2000 °C car la gaine à laquelle il est associé est, dans notre cas, constituée exclusivement de silice.

4.1. Les nanoparticules d'or confrontées à la technique d'assemblage-étirage

Notre objectif était de conserver les nanoparticules d'or jusqu'à la dernière étape de fabrication, le procédé de fabrication d'une fibre optique micro-structurée est détaillé au travers du cas particulier du monolithe Sol-Gel dopée SGSi-Au. La première étape de fabrication consiste à manchonner le monolithe Sol-Gel SGSi-Au dans un tube de silice, puis à étirer l'ensemble dans un four vertical à 2000 °C. Le passage dans le four de fibrage permet de fusionner les deux tubes entre eux et d'obtenir en sortie un barreau de dimension transverse millimétrique. Ce barreau est composé au centre, de la silice Sol-Gel dopée, entourée d'une gaine de silice commerciale (tube HERAUS). Les barreaux résultant de cette première étape d'étirage sont photographiés sur la Figure 140.

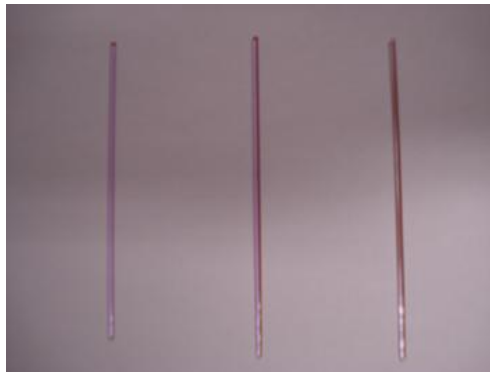


Figure 140 – Photographie de barreaux issus de l'étirage du Sol-Gel SGSi-Au préalablement manchonné dans un tube de silice commerciale. Température d'étirage : 2000 °C.

La couleur rosée des barreaux laisse supposer que les nanoparticules sont bel et bien présentes dans le verre. Cette impression visuelle est confirmée par des mesures de microscopie électronique à transmission.

4.1.1. Imagerie par microscopie électronique en transmission

Les images de microscopie électronique en transmission sur les barreaux et les fibres optiques ne sont pas réalisées en interne. Elles ont été effectuées par F.Chassagneux au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de Lyon, équipé d'un microscope TOPCON EM002B opérant à 200kV. Le porte échantillon est une plaque de cuivre recouverte de carbone.

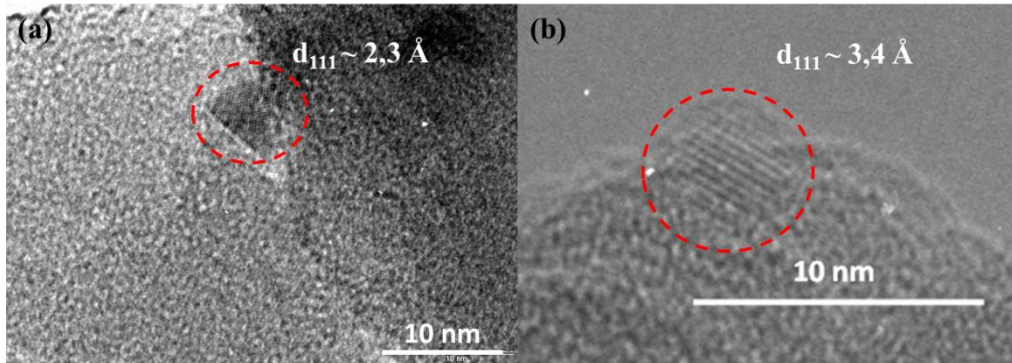


Figure 141 – Photographie par microscopie électronique en transmission d'un barreau directement issu de l'étirage du monolithe SGSi-Au. Encerclés en rouge : (a) Une nanoparticule présentant des distances entre plans réticulaires proches de celles des nanoparticules d'or sous forme cubique à faces centrées. (b) Une particule présentant des distances inter-réticulaires proches des plans de l'oxyde d'or.

Quelques structures cristallines, identiques à celles encerclées en rouge sur la Figure 141 (a), avec des distances inter-réticulaires comprises entre $2,3 \text{ \AA}$ et $2,4 \text{ \AA}$ sont détectées dans la matrice de silice. Les valeurs proches de celles exposées dans le Tableau 23, nous confirment la présence des nanoparticules d'or métalliques sous forme cubique à faces centrées. Plusieurs particules présentant des distances inter-réticulaires de $3,4 \text{ \AA}$, sont également décelées dans la matrice (Figure 141 (b)). Il ne s'agit pas d'or sous forme de nanoparticules mais l'on peut noter que cette valeur se rapproche des plans inter-réticulaires de l'oxyde d'or. La seconde caractérisation qui va nous permettre de confirmer la présence des nanoparticules consiste à détecter leur signature optique.

4.1.2. Mesure d'absorption linéaire sur capillaires

La mesure est réalisée sur le spectromètre PERKIN ELMER Lambda 19 sur la gamme spectrale 300 nm – 1200 nm.

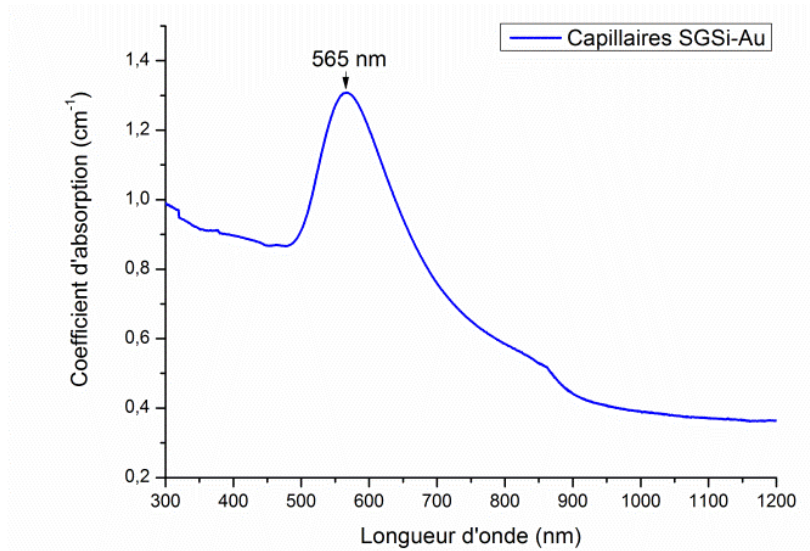


Figure 142 – spectre d’atténuation sur un capillaire issu de l’étirage direct du monolithe SGSi-Au préalablement manchonné dans un tube de silice commerciale.

La bande d’absorption de la résonance de plasmon de surface sur la Figure 142 est centrée à la même longueur d’onde que sur le spectre d’atténuation du monolithe. La largeur à mi-hauteur est également similaire (110 nm contre 117 nm pour le monolithe.) Ici encore, la large distribution en tailles de nanoparticules est mise en avant. Une autre hypothèse peut cependant être mise en avant pour expliquer le décalage du pic vers le rouge. En effet, la mesure TEM précédente a également mis en évidence la présence d’une structure de distance inter-réticulaire proche de celle connue pour l’oxyde d’or. Cette mesure apporte un nouvel argument en faveur du décalage de la bande d’absorption de la résonance de plasmon car il a été montré que l’indice de réfraction élevé de l’oxyde d’or pouvait provoquer un décalage vers les hautes longueurs d’onde de cet bande de résonance à la condition que cet oxyde se trouve proche des nanoparticules [Underwood, 1994].

La différence majeure survenue après cette étape d’étirage se trouve dans le maximum d’atténuation, plus faible dans le cas des capillaires que sur le monolithe. Mis en évidence par la teinte rosée des capillaires comparée à la couleur rouge vive du monolithe, ce constat va également dans le sens d’une évaporation ou une détérioration des nanoparticules.

Nous pouvons cependant confirmer qu’à ce stade de la fabrication, les nanoparticules sont conservées dans la matrice après une première étape de chauffage à une température d’environ 2000 °C. Le procédé de fabrication de la fibre optique micro-structurée se poursuit donc avec la répétition par deux fois de cette étape de manchonnage/étirage. Le but de cette manœuvre est d’obtenir un barreau de diamètre 1 mm dont seule la zone centrale sera dopée par les nanoparticules d’or. La zone de recouvrement entre le faisceau qui se propage dans la fibre optique et la zone dopée est ainsi ajustée avec comme objectif de réduire la forte atténuation et faciliter les mesures d’absorption sur fibres.

4.2. L'assemblage – étirage

Finalement, le barreau obtenu est inséré dans un assemblage hexagonal de capillaires de silice, lui-même manchonné dans un tube de silice, de dimension 25/19 mm, puis étiré dans un four vertical à 2000 °C environ (Figure 143 (a) et (b)). Le capillaire résultant de cette opération est appelé canne.

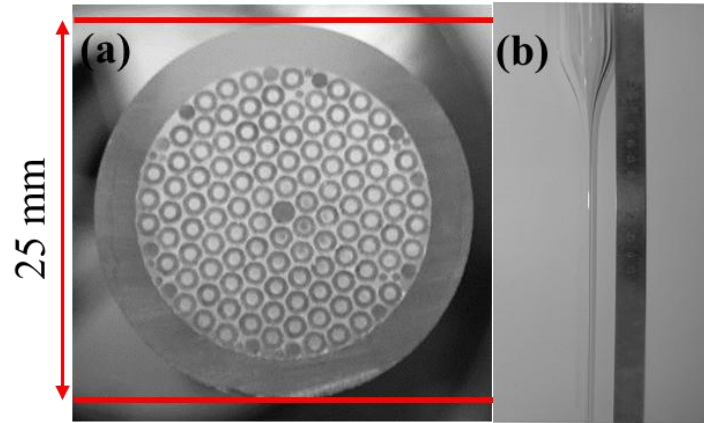


Figure 143 – Photographie (a) d'un assemblage hexagonal de capillaires de silice. Le capillaire central est remplacé par le capillaire fabriqué à partir du monolithe Sol-Gel. (b) Photographie de la réduction des dimensions de l'assemblage après passage dans un four de fibrage verticale à 2000 °C.

Cette canne est elle-même manchonnée une dernière fois avant d'être étirée en fibre optique. Au total, le monolithe dopé par les nanoparticules d'or aura donc subi cinq étapes d'étirage à 2000 °C environ avant d'atteindre la géométrie fibrée.

4.3. Fibre optique micro-structurée dopée par des nanoparticules d'or

Le monolithe Sol-Gel se trouve maintenant sous la forme d'une fibre micro-structurée de diamètre extérieur proche de 125 μm . Le diamètre d des trous d'air de la micro-structure est de 1,6 μm alors que le pas Λ de la structure périodique est de 3,9 μm . Le rapport d/Λ , inférieur à 0,42, confère à la fibre optique un caractère infiniment monomode [Russell, 2006].

Deux fibres optiques micro-structurées, photographiées sur la Figure 144, sont alors fabriquées à partir du monolithe SGSi-Au, avec un rapport quatre entre les aires de la zone dopée. Cette différence est obtenue en appliquant une étape de manchonnage/étirage supplémentaire au capillaire issu du monolithe initial afin d'obtenir la plus petite aire de la zone dopée. Ces deux fibres optiques sont par la suite appelées FAu1, pour celle dont le diamètre dopé est voisin de 460 nm, et FAu2 pour celle dont le diamètre dopé est voisin de 920 nm.

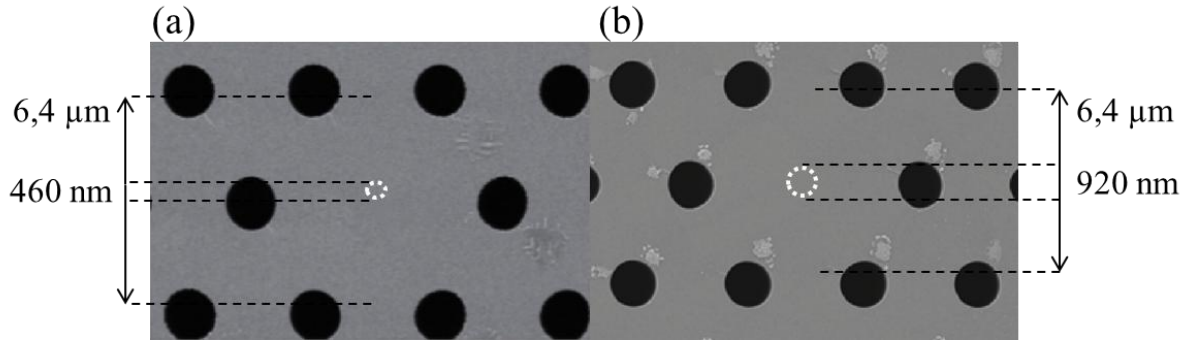


Figure 144 – Photographies au microscope électronique à balayage du cœur de deux fibres optiques micro-structurées à cœur de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or. Les zones dopées représentées en pointillés blancs sont respectivement de (a) 460 nm et (b) 920 nm de diamètre.

En parallèle à ces fabrications, une autre fibre optique à cœur de silice Sol-Gel non dopée est fabriquée à partir du monolithe SG-Si de la Figure 131 (a). Nommée FSi, elle servira de référence lors des caractérisations des propriétés optiques non-linéaires. La Figure 145 présente le spectre d'atténuation de la fibre FSi mesuré entre 1000 nm et 1700 nm par la méthode des troncatures successives.

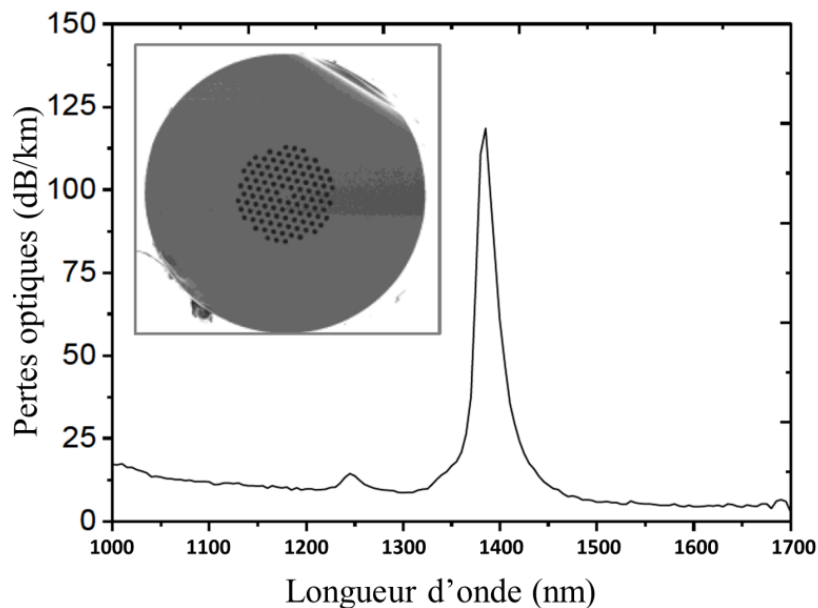


Figure 145 – Spectre d'atténuation de la fibre micro-structurée de référence à cœur de silice Sol-Gel non dopée. Encart : Image de la section transverse de la fibre optique FSi, obtenue par microscopie électronique à balayage. Spectre présenté dans [El Hamzaoui, 2011].

Le minimum de pertes se situe autour de 1,55 μm avec une atténuation de 8 dB/km. Cette valeur est comparable aux fibres optiques dont les cœurs sont fabriqués à partir de barreaux Heraeus. La bande d'absorption de cette fibre à 1380 nm, de 150 dB/km, est due aux groupements -OH, ce qui représente une concentration en impuretés de 3 ppm. Une partie importante de cette contamination provient de la méthode d'assemblage/étirage elle-même (réalisée ici sans précautions particulières).

Maintenant que nous disposons des trois fibres optiques micro-structurées, nous pouvons commencer la présentation des caractérisations optiques.

4.3.1. Imagerie par microscopie électronique en transmission

Dans un premier temps, de façon à tester la présence de nanoparticules d'or, la fibre optique micro-structurée FAu1 est analysée en microscope électronique en transmission.

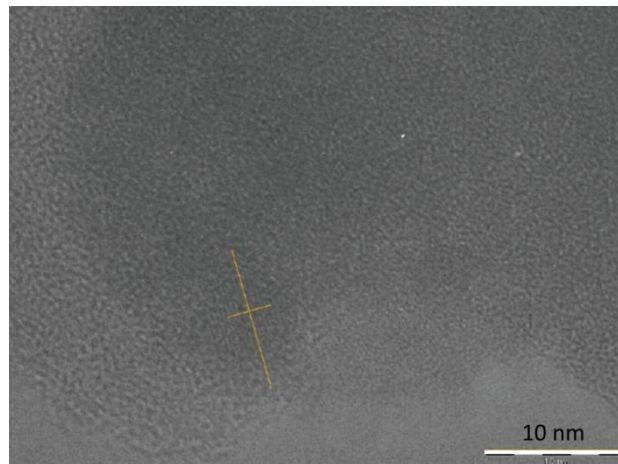


Figure 146 – Image par microscopie électronique à transmission de la fibre FAu1 [Nardoux, 2011].

Les particules détectées dans la fibre optique présentent des distances inter-réticulaires de 3,2 Å (Figure 146), et 3,4 Å. Cette dernière valeur correspond à l'oxyde d'or alors que la valeur 3,2 Å n'est pas identifiée. Aucune nanoparticule métallique n'a cependant été détectée.

4.3.2. Absorption linéaire sur fibres optiques

L'avantage de la géométrie fibrée est que la signature optique des nanoparticules peut être détectée, même pour une concentration faible, grâce à la grande longueur d'interaction. La longueur de fibre optique est alors ajustée dans le but d'optimiser la mesure. À l'inverse, la technologie TEM ne donne une mesure que pour quelques portions d'un échantillon, prélevées au hasard. Les mesures d'absorption linéaire sur les fibres optiques FAu1 et FAu2 sont réalisées par la méthode des troncatures successives avec injection d'une source blanche (Fianium SC-400) dans la fibre. De façon à limiter l'impact que pourrait avoir la connexion de la fibre optique dans l'analyseur de spectre optique (ANDO 6315), la fibre est soudée en sortie à une fibre conventionnelle connectorisée. La reproductibilité de la soudure, dont les pertes sont de l'ordre de 0,5 dB pour une soudure entre une fibre micro-structurée de géométrie identique à celle de la Figure 145 et une fibre conventionnelle de type HI 1060, est bien meilleure que l'erreur induite par le fait de déconnecter la fibre de l'analyseur de spectre puis de reconnecter le tronçon court.

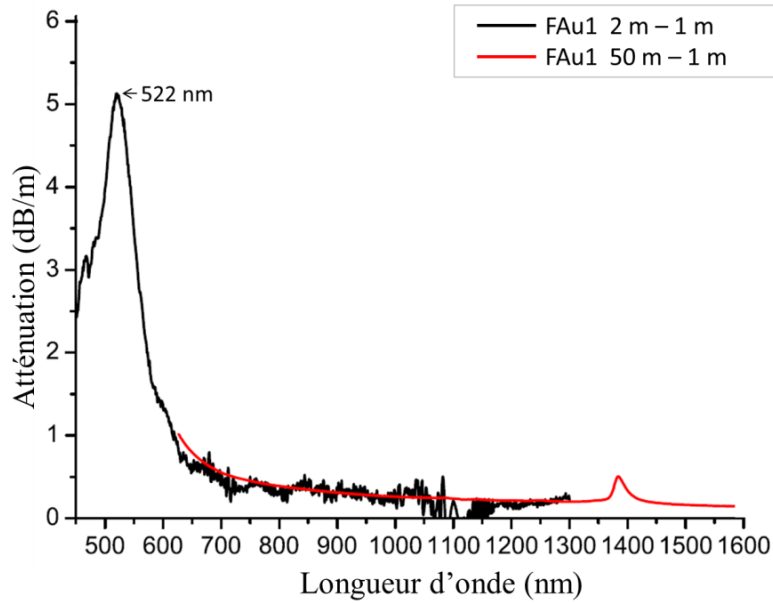


Figure 147 – Spectre expérimental d’atténuation de la fibre FAu1, mesuré par la méthode de tronçatures successives. La mesure sur un tronçon initial court est représentée en noir. La mesure des pertes de fond sur un tronçon initial long est tracée en rouge.

La Figure 147 représente la mesure d’atténuation de la fibre FAu1. Deux longueurs de fibres initiales différentes sont utilisées de façon à augmenter la précision de la mesure de pertes au minimum d’atténuation. La forte absorption causée par la résonance de plasmon limite la mesure dans la gamme spectrale 400 nm – 600 nm à un tronçon initial de 2 m alors que la mesure des pertes de fond est réalisée sur 50 m. Dans les deux cas le tronçon court est de 1 m. Les nanoparticules d’or sont clairement mises en évidence par la bande d’absorption qui présente un maximum d’atténuation de 5,1 dB/m à 522 nm et une largeur à mi-hauteur de 108 nm. La position de la résonance relevée ici correspond tout à fait à la valeur attendue pour des nanoparticules d’or insérées dans une matrice de silice. En outre, si l’atténuation de 5,1 dB/m peut être jugée comme faible, il ne faut pas oublier que, suite aux étapes de manchonnages successifs, la zone dopée ne représente qu’une très petite partie du cœur de la fibre optique. Dans ces conditions, le recouvrement entre le faisceau qui se propage dans le cœur de la fibre optique et la zone dopée est estimé à 1,5 %. En tenant compte de cela, l’atténuation effective de la zone dopée est estimée à 300 dB/m.

La fabrication de la seconde fibre optique dopée, FAu2, présentant une aire de la zone dopée multipliée par quatre, doit nous permettre de constater une augmentation du maximum d’atténuation. La mesure est réalisée en suivant le même protocole que précédemment. Le tronçon initial, qui permet de définir correctement la bande d’absorption de la résonance de plasmon, est de 1,4 m et le tronçon final de 0,4 m. La faible différence de longueur nécessite la répétition de la mesure afin de s’assurer de sa validité. A l’inverse, les pertes de fond sont mesurées à partir d’un tronçon initial de 36 m pour une longueur finale de 2 m. Les résultats sont reportés sur la Figure 148.

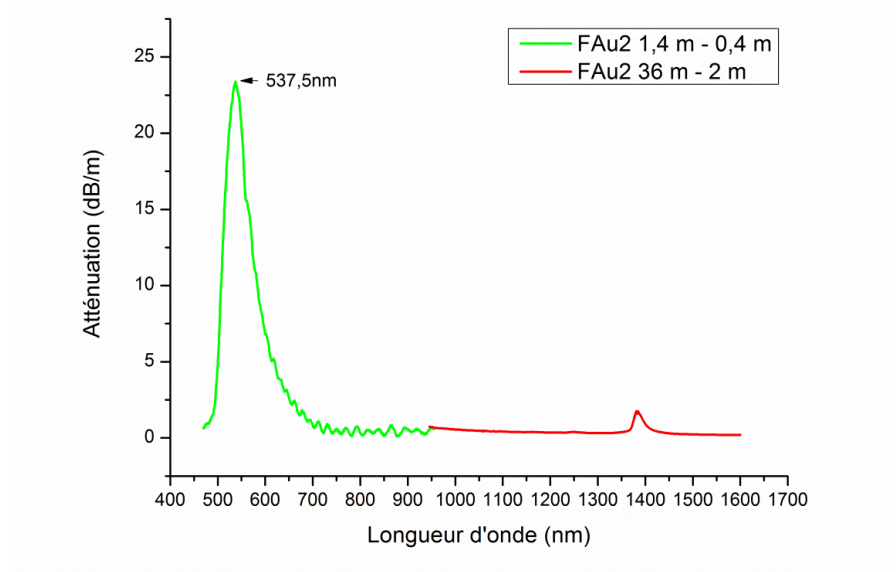


Figure 148 – Spectre expérimental d’atténuation de la fibre FAu2 mesuré par la méthode de tronçatures successives. La mesure sur un tronçon initial court est représentée en vert. La définition des pertes de fond sur un tronçon initial long est tracée en rouge.

L’atténuation attribuée à la résonance de plasmon est centrée à 537,5 nm pour une largeur à mi-hauteur de 68 nm. Le maximum d’atténuation à cette longueur d’onde est de 23,46 dB/m. Le facteur 4 entre les aires de la zone dopée en nanoparticules d’or des cœurs des fibres FAu1 et FAu2 se retrouve également dans les maximums d’atténuation. Ces caractérisations linéaires nous ont permis de mettre en évidence la présence des nanoparticules d’or dans le cœur des fibres optiques. Voyons maintenant leur impact au travers des mesures de non-linéarités des échantillons massifs ainsi que des fibres optiques.

Points-clés

- L’encapsulation des nanoparticules d’or par la zircone, réfractaire à la température, permet de conserver des nanoparticules jusqu’à une température de 1200 °C.
- Le procédé conventionnel de fabrication de préformes optiques MCVD, tel qu’il a été réalisé dans ce travail, ne permet pas la conservation des nanoparticules d’or dans la matrice, principalement à cause des hautes températures exigées par ce procédé (2000 °C).
- La synthèse de verre par voie Sol-Gel permet d’obtenir un verre densifié après un traitement thermique à 1100°C.
- Les nanoparticules d’or sont présentes dans les monolithes Sol-Gel dopés par la solution contenant les nanoparticules ainsi que pour les monolithes dopés par la solution contenant uniquement le sel d’or
- Les mesures TEM et les mesures d’absorption linéaire systématiques à chaque étape de la fabrication de la fibre micro-structurée valident la conservation des nanoparticules d’or après 5 traitements dans le four d’étirage à 2000 °C environ.
- L’ensemble des fabrications réalisées ainsi que les mesures de validation de la présence des nanoparticules d’or sont reprises pour mémoire dans le Tableau 24.

Référence	Mise en forme	Descriptif	Coloration	Caractérisation	NPs Au
Sol-Au	Solution	Sel d'or	Jaune	-	✗
Sol-ZrAu		NPsAu encapsulée dans la zircone	Rouge	TEM	✓
SG-Si	Monolithe Sol-Gel Base silice	Silice pure	Translucide	-	✗
SGSi-ZrAu		Sol-dopage par les NPsAu dans la zircone	Rouge dans la masse	Absorption TEM	✓ ✓
SGSi-Au		Imprégnation du poreux par le sel d'or	Rouge en surface Rosé dans la masse	Absorption	✓
FSi		Silice pure	Translucide	Absorption	✗
FAu1	Fibre optique cœur de silice	Dopée par le sel d'or (petite aire)	Inconnue	Absorption TEM	✓ ✗
FAu2		Dopée par le sel d'or (grande aire)	Inconnue	Absorption	✓

Tableau 24 – Ensemble des échantillons nécessaires à la réalisation d'une fibre optique micro-structurée dopée par des nanoparticules d'or et dont la synthèse est détaillée dans ce chapitre 4.

Le tableau a surtout vocation à rappeler les dénominations des échantillons dont les synthèses ont été présentées dans ce chapitre et dont les propriétés non-linéaires sont inscrites dans le paragraphe 5. La fabrication d'échantillons à base de silice pure a également été détaillée puisque ces derniers vont nous servir de référence dans l'ensemble des mesures de non-linéarité.

5. Caractérisation des propriétés non linéaires

Pour les mesures de non-linéarité sur les verres massifs, la méthode la plus en vue est la méthode de mesure Z-Scan. Cependant, la mise en place de cette technique nécessite de faire quelques hypothèses que nous rappelons ici:

- Le tir laser avec une impulsion courte, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes, et un taux de répétition typiquement de l'ordre de la dizaine de Hertz permet de négliger les effets thermiques.
- La réponse du milieu en susceptibilité d'ordre 3 est considérée comme instantanée de type électronique (réponse vue par l'impulsion dans le domaine de la picoseconde).
- La diffusion stimulée, de type Raman, Brillouin, Rayleigh n'est pas prise en compte.
- Le milieu non-linéaire est mince, son épaisseur doit être inférieure à la longueur de Rayleigh du faisceau incident.

Soit un milieu non-linéaire, de longueur L , défini par son coefficient d'absorption linéaire α , un coefficient d'absorption non-linéaire à deux photons β et un indice non-linéaire n_2 . Nous avons vu dans le chapitre 1 que la longueur effective est définie par :

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad \text{Eq. 4. 4}$$

La transmission $T(r)$ et le déphasage non-linéaire $\varphi_{NL}(r)$ s'expriment en fonction de l'intensité à l'intérieur de l'échantillon $I(r)$ par:

$$T(r) = \{e^{\alpha L} [1 + \beta L_{eff} I(r)]\}^{-1/2} \quad \text{Eq. 4. 5}$$

$$\varphi_{NL}(r) = \frac{2\pi n_2}{\lambda \beta} \cdot \ln[1 + \beta L_{eff} I(r)] \quad \text{Eq. 4. 6}$$

La mesure de ces deux paramètres nous permet donc de déduire les coefficients non-linéaires β et n_2 d'un matériau.

5.1. Principe de la mesure Z-scan

Le principe de la mesure Z-scan est proposé pour la première fois par M. Sheik-Bahae, qui, en 1990, propose une mesure de non-linéarité optique à partir d'un seul faisceau incident, selon le schéma de principe de la Figure 149 [Sheik-Bahae, 1990] :

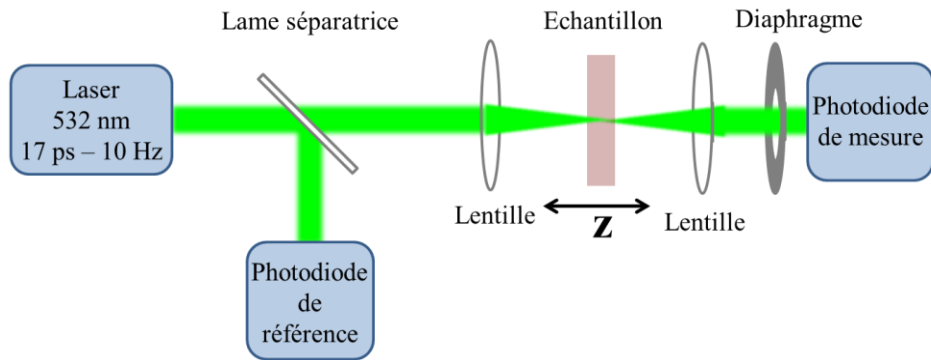


Figure 149 – Schéma de principe de la caractérisation optique non-linéaire par la méthode Z-scan.

Dans le cas où l'ouverture du diaphragme en amont de la photodiode de mesure est suffisamment petite devant le diamètre du faisceau incident, la mesure est dite "mesure **en configuration fermée**". Dans cette configuration, la tendance du milieu non-linéaire à autofocaliser (ou défocaliser) le faisceau affecte directement la position du point focal. Il est donc crucial pour ce type de mesure d'avoir une connaissance précise du profil spatial complet du faisceau et de la longueur de la zone de Rayleigh. La cartographie du comportement d'autofocalisation/défocalisation est obtenue en tradant l'échantillon suivant la direction Z de part et d'autre du point de focalisation du faisceau gaussien. Cette translation se traduit par une variation de l'indice de réfraction en fonction de la position et, par conséquent, un changement de l'intensité lumineuse reçue par la photodiode. La transmission au travers de l'échantillon est mesurée en fonction du déplacement sur la table de translation.

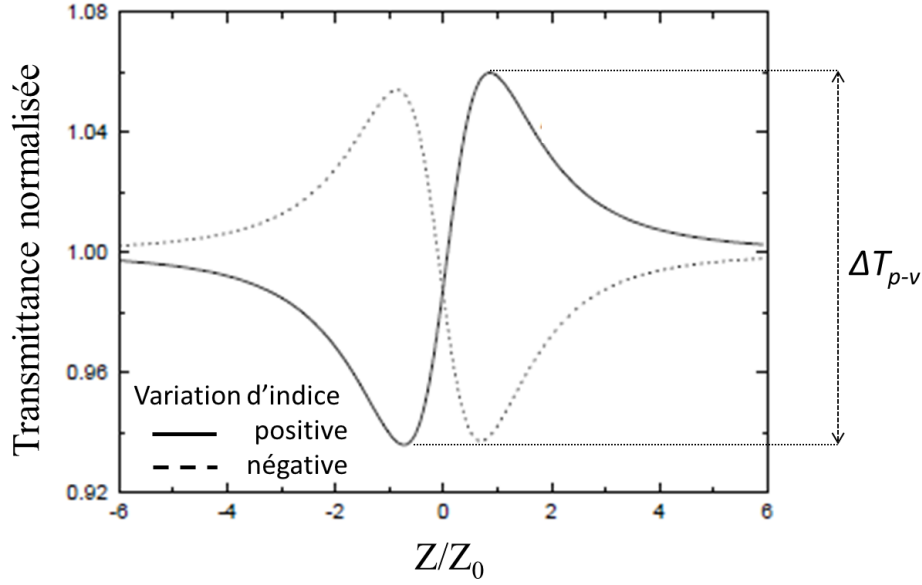


Figure 150 – Spectres typiques en transmission mesurés par la méthode Z-scan dans le cas d'une variation d'indice positive (trait plein) et négative (trait pointillé). Z_0 représente la longueur de Rayleigh.

Dans le cas d'une variation d'indice de réfraction positive représentée par la courbe en trait plein de la Figure 150, le flux traversant le diaphragme est moins intense lorsque l'échantillon se déplace dans la zone précédant le point focal. Dans ce cas, la lentille d'indice positive est "vue" par le faisceau comme un allongement du chemin optique. La position du point focal est avancée par le phénomène d'autofocalisation, augmentant dans le même temps la distance entre ce dernier et le diaphragme. Cette divergence accrue du faisceau au-delà du point focal réduit alors le flux traversant le diaphragme. Ensuite, dès lors que l'échantillon dépasse le point focal, la divergence diminue et induit une augmentation du flux perçu par le détecteur de sortie. Le comportement du faisceau traversant un milieu d'indice de réfraction non-linéaire positive est illustré dans l'annexe 3. Suivant la même logique, le comportement inverse se produit dans le cas d'une variation d'indice négative. La simple observation de la puissance transmise permet de connaître rapidement le signe de l'indice de réfraction non-linéaire.

Pour obtenir une valeur de cette non-linéarité de réfraction, il faut alors tenir compte de l'écart entre le maximum et le minimum de la courbe, noté ΔT_{p-v} . Cet écart est directement relié au déphasage non-linéaire et donc à l'indice de réfraction non-linéaire, à travers le pourcentage d'ouverture du diaphragme S :

$$\Delta T_{p-v} \cong 0,406(1 - S)^{0,25} |\Delta \varphi_{NL}(0)| \quad \text{Eq. 4. 7}$$

La seconde mesure nécessite une **ouverture complète du diaphragme** $S=1$. La déformation du faisceau n'est plus provoquée par la réfraction non-linéaire puisque l'ensemble de la puissance transmise est collectée. La perte de puissance détectée en fonction de la translation de l'échantillon est

provoquée par l'absorption photo-induite. Un spectre typique de l'intensité transmise en fonction de la position de l'échantillon est représenté sur la Figure 151.

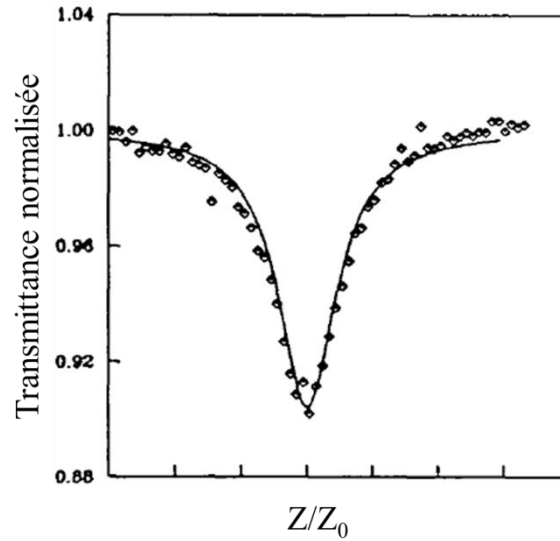


Figure 151 – Transmittance normalisée en fonction de la position d'un échantillon de ZnSe par la méthode Z-scan avec diaphragme ouvert (S=1). Z_0 est la longueur de Rayleigh.

Dans cette configuration, dite ouverte, le maximum de l'absorption non-linéaire se retrouve au point focal. La transmittance au travers de l'échantillon s'écrit alors, pour un faisceau gaussien et en tenant compte des hypothèses précédemment indiquées, en fonction de la position Z [Van Stryland, 1998] :

$$T_{NL}(z) \approx -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{[1 + Z^2/Z_0^2]} \quad \text{Eq. 4. 8}$$

avec $q_0 = \beta I_0 L_{eff}$

Le principe de la mesure du coefficient d'absorption non-linéaire est illustré par l'annexe 3.

La mesure par la méthode de Z-scan est relativement simple à mettre en œuvre à condition de disposer d'un faisceau gaussien dont le profil spatial est parfaitement déterminé. Elle permet d'obtenir les valeurs et les signes des coefficients non-linéaires n_2 et β .

5.2. Principe de la mesure de Z-scan par imagerie

Les caractérisations de non-linéarités optiques qui vont être présentées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées sur un banc du Laboratoire de Photonique d'Angers (LPhiA), et plus particulièrement dans l'équipe de structuration optique des matériaux dirigés par G. Boudebs qui nous a permis d'accéder à un banc de caractérisation optique par la méthode Z-scan. Les acquisitions ont été réalisées avec l'aide de V. Besse, thésard au laboratoire LPhiA.

Il convient de préciser que ce banc de caractérisation est une méthode de Z-scan moins conventionnelle que celle précédemment décrite puisque les deux photodiodes sont remplacées par une seule caméra CCD (I2S modèle IAC 500). Cette caméra, calibrée pour des mesures avec une

excitation continue, est pilotée par une carte d'acquisition pour permettre des mesures en régime picoseconde. Le schéma de principe est présenté sur la Figure 152.

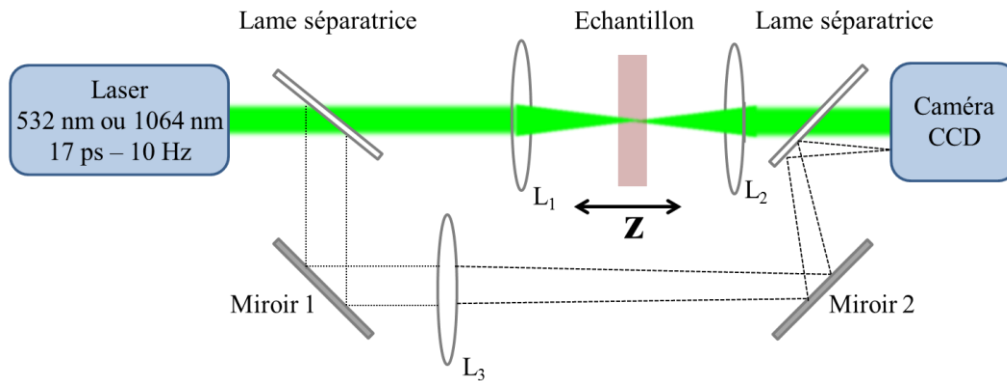


Figure 152 – Schéma de principe de la mesure Z-scan par imagerie. L_1 , L_2 et L_3 sont des lentilles convergentes.

Le laser est un laser Nd :YAG picoseconde (17 ps) doublé à 532 nm avec un taux de répétition de 10 Hz. Une mesure à 1064 nm est donc également possible. Le montage de la Figure 152 permet de récolter simultanément, par le biais de la caméra CCD, le bras de référence et le flux transmis au travers de l'échantillon. Deux zones différentes du capteur sont utilisées. La mesure d'un échantillon est effectuée en deux temps : une mesure est d'abord faite à faible intensité, en régime d'absorption linéaire, puis, dans un second temps, l'intensité incidente est augmentée et l'échantillon translaté le long de l'axe de propagation du faisceau. Le diaphragme est un diaphragme numérique. Par traitement d'image, la déformation causée au faisceau par l'apparition de la non-linéarité est comparée à l'image collectée à la même position lors de la mesure en régime linéaire [Boudebs, 1996]. Procéder aux mesures de non-linéarités optiques par imagerie nécessite une très bonne qualité optique des échantillons, d'où l'importance du polissage des échantillons au $\frac{1}{4} \mu\text{m}$.

Le banc est calibré par une mesure d'indice de réfraction non-linéaire d'une solution de CS_2 dans une cuve de 1 mm d'épaisseur (Figure 153). Cette solution est usuellement utilisée pour les étalonnages de bancs expérimentaux Z-scan en raison de sa forte non-linéarité et de la bibliographie abondante à son sujet.

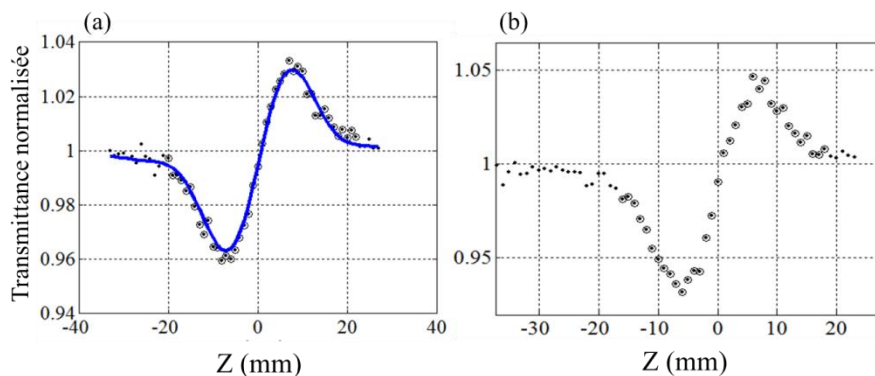


Figure 153 – Spectres expérimentaux de la transmittance normalisée en fonction du déplacement de la cuve de 1 mm de CS_2 sous une excitation à (a) 532 nm, (b) 1064 nm.

5.3. Mesure de non-linéarité optique des nanoparticules d'or en solution

Avant d'effectuer la première mesure sur la solution Sol-ZrAu, une cuve d'éthanol de pureté identique à celle utilisée pour la synthèse des nanoparticules est caractérisée. La solution alcoolique est insérée dans une cuve de 1 mm d'épaisseur et placée sur la table de translation. Etant donné que l'éthanol ne présente pas de résonance, nous pouvons réaliser une mesure d'indice de réfraction non-linéaire à 532 nm (Figure 154).

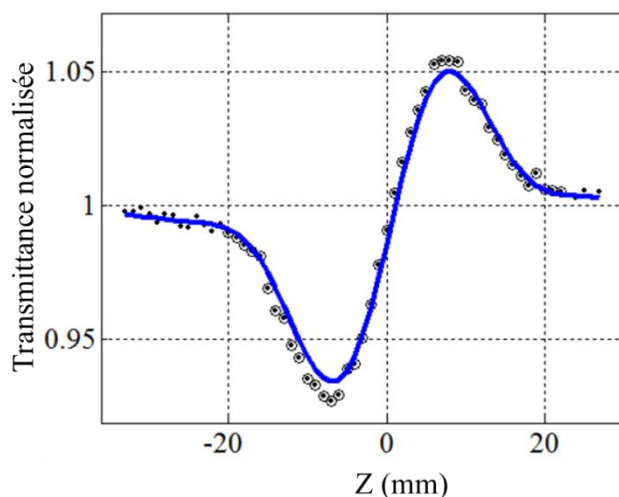


Figure 154 – Spectre expérimental de la mesure de transmittance en fonction de la position d'une cuve de 1 mm d'éthanol pure. Mesure réalisée à la longueur d'onde de 532 nm.

Afin de simplifier la lecture, les différents paramètres expérimentaux nécessaires à la détermination de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 sont reportés dans le Tableau 25.

Paramètres	Valeur
Longueur d'onde	532 nm
Longueur de Rayleigh	4,4 mm
Rayon du faisceau au point focal	27,3 μm
Epaisseur de l'échantillon	1 mm
Intensité incidente dans l'air	23,6 GW/cm^2
Intensité dans le matériau	22,7 GW/cm^2
Indice de réfraction non-linéaire n_2	$15 \pm 0,03 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$
Erreur relative sur la mesure de n_2	17,3 %

Tableau 25 – Paramètres expérimentaux pour la mesure de l'indice de réfraction non-linéaire de l'éthanol.

Dans la littérature, l'indice de réfraction non-linéaire de l'éthanol pur est estimé à $7,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ pour une mesure en régime picoseconde à 532 nm [Ho, 1979]. Or, la mesure est réalisée dans une cellule de Kerr, et nous avons déjà pu noter dans le paragraphe 2.2.2 du chapitre 2 que la méthode de mesure influait grandement sur le résultat. De plus, l'erreur relative sur la mesure est assez importante. Ajouter au fait que les solvants ne sont certainement pas identiques dans les deux expériences, l'ordre de grandeur que nous avons mesuré pour l'éthanol est considéré comme satisfaisant.

La solution Sol-ZrAu présente une forte absorption à 532 nm du fait de la résonance de plasmon. La solution fera donc uniquement l'objet d'une mesure de coefficient d'absorption non-linéaire. De plus, la forte concentration en nanoparticules ne permet pas l'acquisition d'une mesure en absorption linéaire en l'état dans une cuve d'épaisseur 1 mm. La solution est donc diluée par un facteur 2 avant l'acquisition des mesures, dont le résultat est présenté sur la Figure 155:

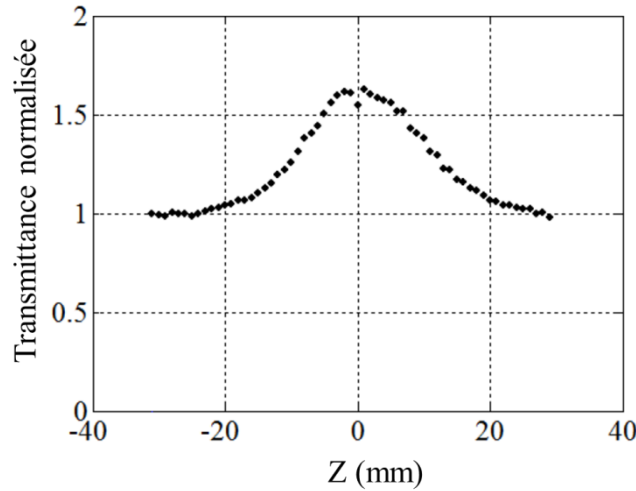


Figure 155 – Mesure d'absorption non-linéaire par la méthode Z-scan sur la solution Sol-ZrAu.

Nous sommes ici en présence d'un comportement de type absorbant saturable, l'ensemble des paramètres mesurés et calculés sont présentés dans le Tableau 26.

Paramètres	Valeur
Longueur d'onde	532 nm
Longueur de Rayleigh	4,34 mm
Rayon du faisceau au point focal	27,133 μm
Epaisseur de l'échantillon	1 mm
Intensité incidente dans l'air	24,03 GW/cm ²
Intensité dans le matériau	23,07 GW/cm ²
Coefficient d'absorption non-linéaire β	-0,327 $\pm$ 0,020 cm/GW
Erreur relative sur la mesure de β	6,05 %

Tableau 26 – Paramètres expérimentaux pour la mesure du coefficient d'absorption non-linéaire dans la solution Sol-ZrAu.

Les valeurs de coefficients d'absorption non-linéaires des nanoparticules d'or sont difficilement comparables entre elles puisque le résultat est fortement dépendant de la taille et de la concentration en nanoparticules. Cependant, cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs relevées dans la littérature. Ainsi, De Boni reporte un coefficient d'absorption de -0,7 cm/GW pour des nanosphères d'or en suspension dans une solution aqueuse [De Boni, 2008]. Pour ce qui est de l'influence de la concentration sur le coefficient d'absorption non-linéaire, elle est notamment mise en évidence par Smith qui constate une diminution de β de -0,45 cm/GW à -0,09 cm/GW avec une dilution par 4 de la solution contenant les nanoparticules d'or [Smith, 1997]. Nous constatons donc le comportement de type absorbant saturable de la solution Sol-ZrAu contenant les nanoparticules d'or en suspension

englobées dans la zircone, avec une valeur du coefficient d'absorption non-linéaire en accord avec les valeurs reportées dans la littérature.

5.4. Mesure de non-linéarité optique par Z-scan sur les échantillons massifs

La première mesure sur échantillon massif est réalisée sur l'échantillon SG-Si-Au, imprégné par le sel d'or. Il est ici nécessaire d'augmenter la puissance incidente à hauteur de 10 GW/cm^2 pour observer un comportement non-linéaire. La faible concentration en nanoparticules au centre de l'échantillon est clairement mise en cause. L'acquisition est présentée sur la Figure 156 et les paramètres associés dans le Tableau 27.

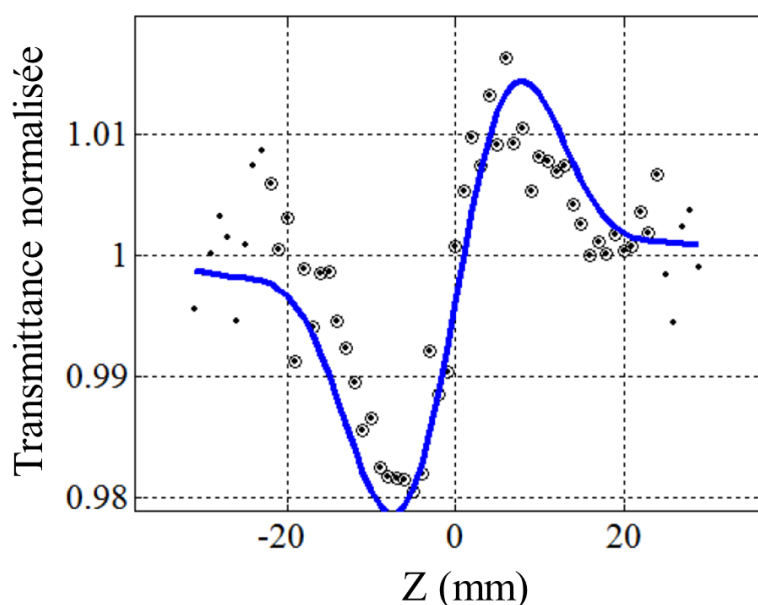


Figure 156 – Spectre expérimental de la mesure de l'indice de réfraction non-linéaire pour l'échantillon SG-Au.

Paramètres	Valeur
Longueur d'onde	532 nm
Longueur de Rayleigh	4,636 mm
Rayon du faisceau au point focal	28,02 μm
Epaisseur de l'échantillon	1,31 mm
Intensité incidente dans l'air	10,66 GW/cm^2
Intensité dans le matériau	10,23 GW/cm^2
Indice de réfraction non-linéaire n_2	$5,75 \pm 0,020 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$
Erreur relative sur la mesure de n_2	18,37 %

Tableau 27 - Paramètres expérimentaux pour la mesure de l'indice de réfraction non-linéaire dans le verre massif de silice Sol-Gel Sol-Au.

Le comportement non-linéaire observé lors de cette mesure ne peut pas être attribué aux nanoparticules d'or. Nous observons ici la contribution de la matrice de silice Sol-Gel à l'indice de réfraction non-linéaire. La valeur mesurée correspond pleinement aux valeurs reportées dans le chapitre 2 sur les mesures de non-linéarité dans la silice pure.

Le second échantillon massif caractérisé est l'échantillon SGSi-ZrAu, qui présente également une résonance proche de la longueur d'onde du faisceau incident. Cependant, le dopage dans la masse de cet échantillon le rend plus absorbant. Une mesure du coefficient d'absorption non-linéaire est donc réalisée et présentée sur la Figure 157.

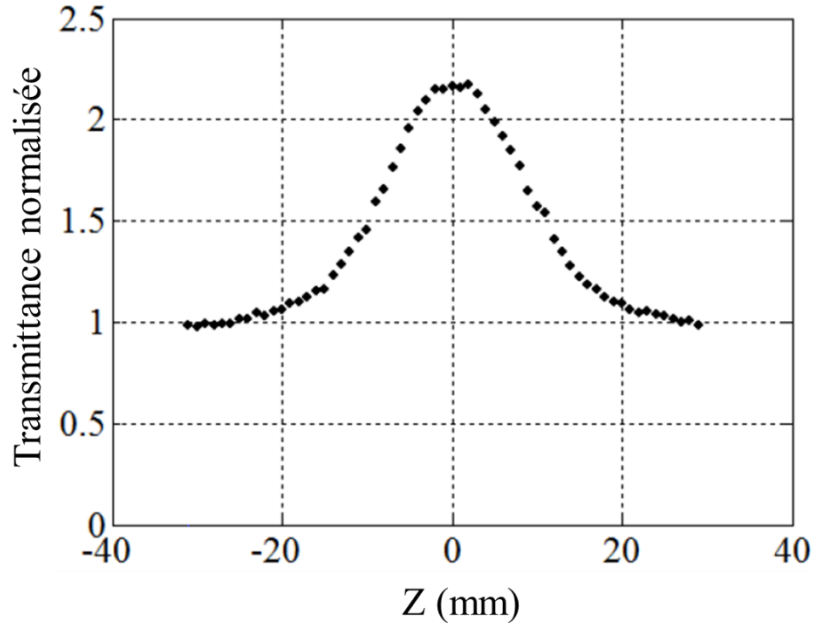


Figure 157 - Spectre expérimental de la mesure de coefficient d'absorption non-linéaire sur l'échantillon massif SGSi-ZrAu à la longueur d'onde de 532 nm.

Paramètres	Valeur
Longueur d'onde	532 nm
Longueur de Rayleigh	4,452 mm
Rayon du faisceau au point focal	27,459 μm
Epaisseur de l'échantillon	1,6 mm
Intensité incidente dans l'air	0,71 GW/cm^2
Intensité dans le matériau	0,68 GW/cm^2
Coefficient d'absorption non-linéaire β	-
Erreur relative sur la mesure de β	-

Tableau 28 – Paramètres expérimentaux pour la mesure du coefficient d'absorption non-linéaire dans l'échantillon massif SGSi-ZrAu à la longueur d'onde 532 nm.

La saturation observée au niveau de la transmittance au point focal ne permet pas d'extraire de ce spectre avec certitude une valeur du coefficient d'absorption non-linéaire. Cette saturation peut avoir plusieurs explications:

⇒ Une saturation de l'intensité lumineuse sur l'image collectée pendant la mesure. Cette hypothèse est cependant exclue. En effet, toutes les images ont été vérifiées et la mesure systématiquement arrêtée à la moindre saturation afin de diminuer la puissance incidente et d'effectuer une nouvelle acquisition.

⇒ Un photo-blanchiment de l'échantillon, i.e. une destruction de l'échantillon ou une modification de liaison entre les atomes due à l'échauffement thermique provoqué par la forte

absorption à 532 nm. Dans le cas d'un effet irréversible, cette modification serait de dimension équivalente à celle du faisceau ($\approx 55 \mu\text{m}$) et, par conséquent, observable avec un microscope optique. Or, aucun impact de faisceau n'est détectable sur l'échantillon. Il est cependant prématuré de présenter ce comportement comme un photo-blanchiment temporaire, uniquement activé par le faisceau, du fait d'une incertitude sur la colinéarité du déplacement de l'échantillon avec l'axe du faisceau.

Cette saturation de l'absorption non-linéaire ne remet pas en cause le comportement de type absorbant saturable observé. A noter que l'augmentation d'un facteur 2 en termes de transmittance représente une variation du coefficient d'absorption de 23 %.

Nous avons par la suite cherché à caractériser cet échantillon à 1064 nm, hors résonance, à une longueur d'onde à laquelle l'absorption linéaire est minimisée. Le résultat est représenté au travers des Figure 158 et Tableau 21.

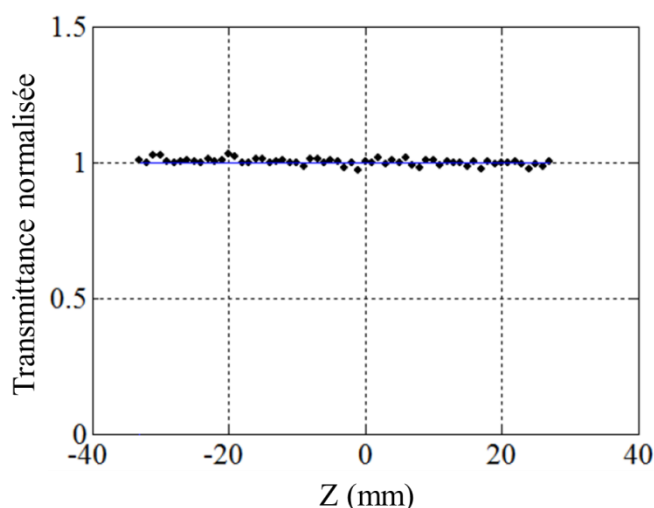


Figure 158 – Spectre expérimental de la mesure de coefficient d'absorption non-linéaire sur l'échantillon massif SGSi-ZrAu à la longueur d'onde de 1064 nm.

Paramètres	Valeur
Longueur d'onde	1064 nm
Longueur de Rayleigh	3,9854 mm
Rayon du faisceau au point focal	36,74 μm
Epaisseur de l'échantillon	1,6 mm
Intensité incidente dans l'air	15,3936 GW/cm^2
Intensité dans le matériau	14,778 GW/cm^2
Coefficient d'absorption non-linéaire β	Impossible
Erreur relative sur la mesure de β	-

Tableau 29 – Paramètres expérimentaux pour la mesure du coefficient d'absorption non-linéaire dans l'échantillon massif SGSi-ZrAu à la longueur d'onde 1064 nm.

La mesure ne laisse transparaître aucune non-linéarité, en absorption, de l'échantillon à cette longueur d'onde. Ceci est peut-être lié à la trop grande différence entre la position de la résonance et la longueur d'onde de mesure. Généralement, les mesures de non-linéarités hors résonance pour les

nanoparticules d'or se pratiquent à une longueur d'onde comprise entre 700 nm et 800 nm, longueur d'onde qui n'était pas accessible sur ce banc de caractérisation.

Nous pouvons conclure cette étude sur les échantillons de verres massifs en rappelant leur comportement non-linéaire de type absorbant saturable avec une valeur du coefficient d'absorption non-linéaire comparable, en solution, aux valeurs reportées dans la littérature. Afin de poursuivre les investigations sur la saturation d'absorption dans les verres, des mesures sur un échantillon d'épaisseur réduite sont à prévoir. Pour cela, les mesures seront reproduites prochainement avec un échantillon poli au $\frac{1}{4}$ de μm sur les deux faces et présentant une épaisseur réduite à 500 μm . Les échantillons sont en cours de synthèse à l'heure de la rédaction.

Maintenant que les échantillons massifs sont caractérisés non-linéairement par la méthode Z-scan, passons aux mesures sur les fibres optiques micro-structurées fabriquées à partir de ces verres.

5.5. Mesure de non-linéarité optique sur fibre optique

Afin de mettre en évidence un éventuel comportement non-linéaire des fibres optiques dopées par des nanoparticules d'or, le montage présenté sur la Figure 159 est mis en place.

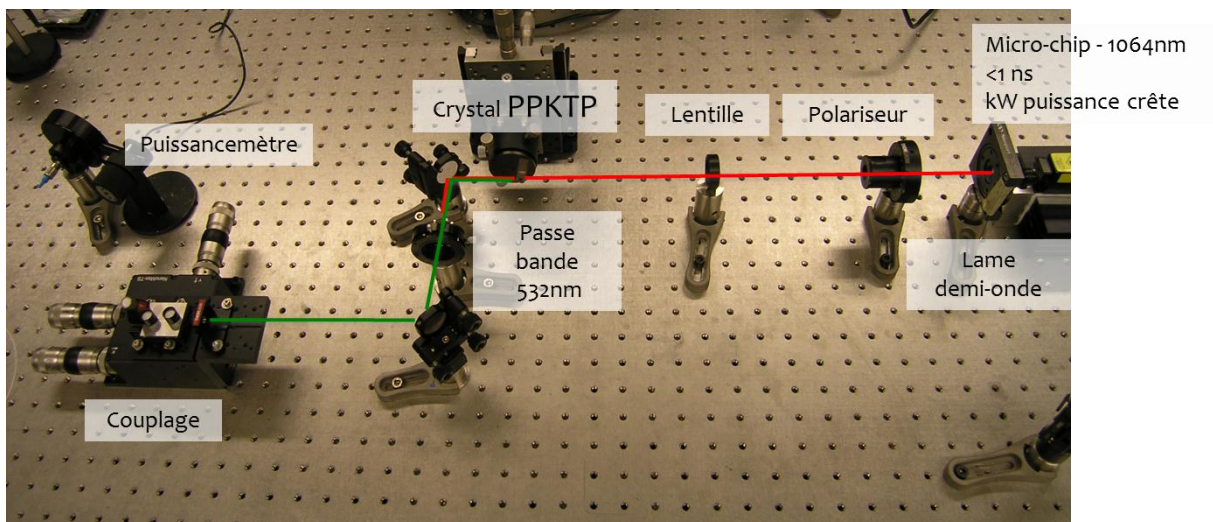


Figure 159 – Dispositif expérimental pour la caractérisation d'un effet de limitation optique dans les fibres optiques dopées par des nanoparticules d'or.

Le faisceau issu d'une source de type Nd:YAG émettant à 1064 nm (Micro-chip) avec une puissance crête de l'ordre du kilowatt est focalisé sur un cristal doubleur (PPKTP) après passage dans un système lame demi-onde/polariseur. Le signal résiduel à 1064 nm est bloqué par un filtre interférométrique à cette longueur d'onde (Filtre Notch) alors que le signal doublé à 532 nm est injecté dans la fibre optique sous test par une microlentille de focale 4,6 mm. L'injection est contrôlée par une platine de micro-positionnement XYZ contrôlée par un piézoélectrique (Thorlabs-Nanomax). La puissance incidente est ajustée par action sur la lame demi-onde alors que la puissance de sortie est mesurée par un puissancemètre (OPHIR Nova II). L'intensité crête injectée est déterminée à partir de la puissance incidente et du coefficient de couplage dans le cœur des fibres optiques. Ce coefficient est

estimé à partir d'un tronçon de 2 m de la fibre à cœur de silice Sol-Gel pure (FSi), en tenant compte de ses pertes linéiques à 532 nm ($\alpha_{532nm} = 0,5$ dB/m). Les trois fibres optiques micro-structurées sont alors testées en transmission afin de tracer, pour chacune d'elles, l'intensité crête injectée en fonction de l'intensité crête de sortie (Figure 160 (a) et (b)).

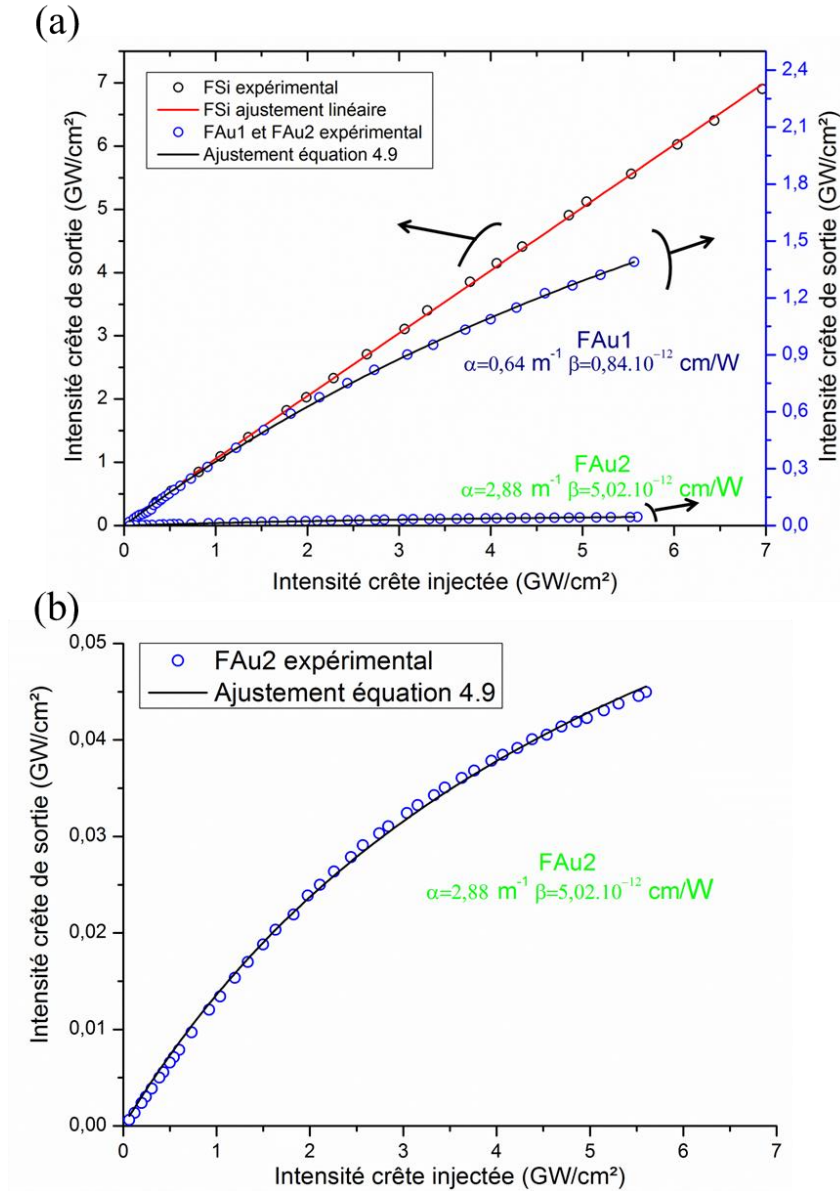


Figure 160 – (a) Mesure de transmission pour des fibres optiques micro-structurées à cœur de silice Sol Gel : 1,9 m de silice pure (FSi), dopées par des nanoparticules d'or avec, petite aire de la zone dopée (1,55 m de FAu1), grande aire de la zone dopée (1,43 m de FAu2). Ronds : mesures expérimentales. Trait rouge : ajustement linéaire de FSi. Traits noirs : ajustement par la formule de l'absorption pour FAu1 et FAu2 (Equation 4.9). (b) Ajustement de l'échelle en intensité de sortie pour observer le phénomène de limitation optique sur la fibre optique FAu2.

Les intensités crêtes injectées sont assez élevées. A ce niveau d'intensité, il est possible que le faisceau focalisé sur la face d'entrée de la fibre optique la détériore²³. Pour valider la manipulation, la mesure s'effectue en plusieurs étapes. Après chaque montée en puissance, un point de contrôle est réalisé à une puissance inférieure, déjà mesurée. La mesure est interrompue dès lors que le point de validation ne correspond pas à la réponse mesurée précédemment à cette puissance incidente lors de la phase de montée. La mesure sur la fibre micro-structurée FSi à cœur de silice Sol-Gel pure présente une réponse linéaire en fonction de l'intensité injectée. Ce résultat attendu indique que, sur la durée des mesures, le coefficient de couplage n'évolue pas et ne dépend également pas de la puissance.

Comme le montrent les Figures 45 (a) et (b), les fibres optiques FAu1 et FAu2 présentent un comportement de limitation optique, mesuré respectivement sur des tronçons de 1,55 m et 1,43 m. Ce comportement a été observé à plusieurs reprises sur des tronçons de fibres différents. Les points expérimentaux sont alors ajustés à partir de l'expression de l'absorption déjà présentée dans le chapitre 1 :

$$I(L) = \frac{I(0)e^{-\alpha L}}{1 + I(0)\beta L_{eff}} \quad \text{Eq. 4. 9}$$

Il apparaît que la fibre optique FAu1 présente un coefficient d'absorption non-linéaire β positif de $0,84.10^{-12}$ cm/W. Cette valeur apparaît relativement faible par rapport aux valeurs reportées dans le tableau 13 du chapitre 2 pour les films minces dopés par des nanoparticules d'or [Pinçon, 2002]. Ceci est à mettre sur le compte du faible recouvrement entre le faisceau et la zone dopée puisque, en toute logique, cette valeur doit croître avec l'augmentation de l'aire de la zone dopée

En effet, pour la seconde fibre, FAu2, la mesure sur un tronçon de 1,43 m nous permet de déterminer un coefficient d'absorption non-linéaire, $\beta = 5,01.10^{-12}$ cm/W. Le coefficient d'absorption non-linéaire est donc multiplié par cinq entre les deux fibres micro-structurées dopées par des nanoparticules d'or. Le caractère linéaire de la fibre optique FSi nous permet d'attribuer la non-linéarité observée à la présence des nanoparticules d'or dans le cœur de la fibre optique.

Points-clés

- La caractérisation optique non-linéaire des différents échantillons se fait sur un banc de mesure Z-scan avec une durée d'impulsion de 17 ps et un taux de répétition de 10 Hz pour s'affranchir des effets thermiques.
- La solution Sol-ZrAu présente un comportement de type absorbant saturable à 532 nm
- Le monolithe SGSi-ZrAu, fabriqué à partir de cette solution, présente également un comportement de type absorbant saturable à 532 nm.
- Les fibres optiques micro-structurées FAu1 et FAu2, fabriquées à partir de l'autre monolithe Sol-Gel (SGSi-Au), présentent un comportement de limitation optique à 532 nm.
- Ce comportement non-linéaire est accentué par l'aire de la zone dopée, $\beta = 0,84.10^{-12}$ cm/W pour FAu1 contre $\beta = 5,01.10^{-12}$ cm/W pour FAu2

²³ Pour mémoire, les densités de puissance maximales pour un verre de silice sont de l'ordre de 10GW/cm².

- Aucun échantillon ne présente de comportement non-linéaire à 1064nm, cette longueur d'onde est probablement trop éloignée de la résonance.

Il n'est pas réellement surprenant de retrouver des comportements non-linéaires différents en fonction de la mise en forme de l'échantillon. Ainsi, Hache a, le premier, observé un changement de signe du coefficient d'absorption entre des nanoparticules enrobées dans une matrice vitreuse, qui présentent un comportement de type absorbant saturable, alors que le métal lui-même est sujet à l'observation d'une absorption induite [Hache, 1988]. Par la suite, Smith et Boyd ont montré que le signe de la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique d'ordre 3 pouvait également changer de signe avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules d'or [Smith, 1997]. En 2000, une autre étude a également présentée un changement de signe de la partie imaginaire du χ^3 d'un film mono-dépôt de nanoparticules d'or de 3 à 4 nm de diamètre, cette fois-ci en fonction de la puissance incidente en régime picoseconde [Philip, 2000]. Ainsi, pour des faibles puissances incidentes, les auteurs observent un phénomène d'absorption saturée, qui devient de l'absorption induite à plus forte puissance incidente. L'ensemble de ces études mettent en avant la versatilité du comportement non-linéaire des nanoparticules d'or et vont dans le sens d'un possible changement de comportement en fonction de la mise en forme des échantillons.

Dans notre cas, le rôle de la zircone sur les propriétés optiques linéaires et non-linéaires n'est, en outre, pas bien défini, tant sur la solution que sur le verre massif. Il nous est donc impossible de prédire si une fibre optique réalisée à partir d'un monolithe SGSi-ZrAu présenterait le même comportement de limitation optique que les fibres FAu1 et FAu2. Il sera donc utile de caractériser à l'avenir un Sol de zircone afin d'apporter des éléments de réponses. Le changement de comportement de la non-linéarité d'absorption entre l'échantillon massif et la fibre optique peut également s'expliquer par la modification du processus non-linéaire en fonction de la position de la longueur d'onde d'excitation, par rapport au maximum du pic plasmon, reporté dans la littérature sur un film mince SiO₂-TiO₂ dopés par des nanoparticules d'or [Venkatram, 2006]. Cependant, cette modification dans les propriétés non-linéaires n'a pas été observée ici. Certes, l'échantillon massif SGSi-ZrAu est excité à 532 nm au maximum de son pic plasmon. Mais, dans le cas des fibres optiques, le comportement non-linéaire est identique alors que la longueur d'onde d'excitation 532 nm est située tour à tour dans la montée de la bande d'absorption pour FAu1, puis, dans la descente de l'atténuation pour FAu2.

Conclusion du chapitre 4

Sur la base des méthodes de synthèse de nanoparticules d'or formées préalablement à leur incorporation ou bien créées in-situ par un recuit thermique, nous avons synthétisé deux solutions : l'une ne contenant qu'un simple sel d'or dilué dans l'éthanol, et l'autre, contenant les nanoparticules encapsulées dans la zircone, connue pour son caractère réfractaire à la température.

Il apparaît que les hautes températures inhérentes au procédé de fabrication de préformes par MCVD tel que nous l'avons appliqué ne permet pas de conserver les nanoparticules dans la matrice de silice, et ce, quelle que soit la solution utilisée pour l'imprégnation du poreux.

De ce point de vue, l'approche originale de la synthèse de verre par le procédé Sol-Gel à des températures comprises entre 1100 °C et 1300 °C nous a permis de contourner cette difficulté. La conservation des nanoparticules d'or dans les monolithes synthétisés à partir des deux solutions est suggérée par la teinte rouge-rosée des échantillons, puis confirmée par des analyses de microscopie électronique en transmission. Les propriétés optiques linéaires de ces verres massifs présentent également la signature des nanoparticules d'or avec une forte absorption dans le visible, autour de la longueur d'onde 530 – 565 nm, attribuée à la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'or. Le monolithe synthétisé à partir du dopage initial de la silice par les nanoparticules d'or présente la plus haute concentration en nano-objets (SGSi-ZrAu). Les propriétés optiques non-linéaires de cet échantillon sont donc caractérisées sur un banc de mesure Z-scan, qui a permis de mettre en évidence un comportement de type absorbant saturable. Il sera par la suite intéressant d'étudier le comportement non-linéaire d'un échantillon plus fin de cette silice Sol-Gel Sol-dopée. Une caractérisation hors résonance à une longueur d'onde spectrale comprise entre 700 nm et 800 nm serait même idéale. Dans le cas où cette géométrie permet de calculer précisément le coefficient d'absorption non-linéaire, une étude approfondie de la dynamique de la réponse non-linéaire du système devra être effectuée par une expérience de type pompe/sonde. Cette caractérisation consiste à exposer l'échantillon à une impulsion intense, appelée la pompe, afin de modifier temporairement ses propriétés (réflexion, transmission ou absorption). Une seconde impulsion d'intensité plus faible est envoyée sur l'échantillon avec un retard par rapport à la pompe pour sonder la modification des propriétés optiques. Dans le cas d'un absorbant saturable, la diminution de l'absorption provoquée par l'impulsion intense de la pompe se traduit par un changement transitoire de la transmission à l'énergie de la sonde.

La suite logique de l'étude des matériaux à destination de l'optique guidée nous amène à la réalisation de la fibre optique. Cependant, l'ensemble des essais de fibrages sur les monolithes cylindriques réalisés par Sol-dopage n'a pas permis d'obtenir un barreau exploitable. L'objectif étant à terme d'obtenir une fibre optique micro-structurée à partir du monolithe SGSi-ZrAu. Des modifications dans les étapes de densification du matériau Sol-Gel vont devoir être expérimentées (temps de séchage, rampe de températures...). Comme dans le cas des monolithes SGSi-Au, il sera

nécessaire de confirmer la présence des nanoparticules à chaque étape du procédé. C'est ce suivi systématique, de la solution à la fibre optique en passant par le monolithe, qui nous permet de faire évoluer au fil du temps les paramètres de nos recettes de fabrication.

A contrario, les nanoparticules d'or encapsulées dans un verre densifié post-dopé (SGSi-Au) ont résisté aux cinq étapes de chauffage à 2000 °C nécessaires à la réalisation de fibres optiques micro-structurées par la technique d'assemblage/étirage. Ceci nous a permis de fabriquer deux fibres optiques micro-structurées, à partir de ce monolithe de silice Sol-Gel dopée par les nanoparticules d'or. La mise en place d'un montage optique relativement simple nous a permis de caractériser les propriétés non-linéaires des fibres optiques micro-structurées, à cœur de silice dopée par les nanoparticules d'or, par relevé de la puissance transmise en fonction de la puissance injectée. Les résultats nous ont permis de mesurer un coefficient d'absorption non-linéaire positif clairement lié à la présence des nanoparticules d'or. De plus, la valeur de ce coefficient est modifiable par ajustement du taux de recouvrement entre le faisceau et l'aire de la zone dopée.

Références du chapitre 4

- BERTRY, L. 2013 In *Physique et Chimie des Matériaux* Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- BOUDEBS, G., CHIS, M. and BOURDIN, J. P. 1996 *Journal of the Optical Society of America B***13**, 1450-1456.
- DE BONI, L., WOOD, E., TORO, C. and HERNANDEZ, F. 2008 *Plasmonics***3**, 171-176.
- DHAWAN, A. and JOHN, F. M. 2006 *Nanotechnology***17**, 2504.
- EL HAMZAOU, H., BIGOT, L., BOUWMANS, G., RAZDOBREEV, I., BOUAZAOU, M. and CAPOEN, B. 2011 *Optical Materials Express***1**, 234-242.
- EL HAMZAOU, H., COURTHAUX, L., NGUYEN, V. N., BERRIER, E., FAVRE, A., BIGOT, L., BOUAZAOU, M. and CAPOEN, B. 2010 *Materials Chemistry and Physics***121**, 83-88.
- HACHE, F., RICARD, D., FLYTZANIS, C. and KREIBIG, U. 1988 *Applied Physics A***47**, 347-357.
- JU, S., NGUYEN, V. L., WATEKAR, P. R., KIM, B. H., JEONG, C., BOO, S., KIM, C. J. and HAN, W.-T. 2006 *Journal of Nanoscience and Nanotechnology***6**, 3555-3558.
- NARDOUX, E. 2011 In *Ecole doctorale des matériaux - Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents* Université de Lyon, Lyon.
- PHILIP, R., KUMAR, G. R., SANDHYARANI, N. and PRADEEP, T. 2000 *Physical Review B***62**, 13160-13166.
- PINÇON, N., PALPANT, B., PROT, D., CHARRON, E. and DEBRUS, S. 2002 *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics***19**, 395-402.
- RUSSELL, P. S. J. 2006 *Journal of Lightwave Technology***24**, 4729-4749.
- SAVAGE, K. J., HAWKEYE, M. M., ESTEBAN, R., BORISOV, A. G., AIZPURUA, J. and BAUMBERG, J. J. 2012 *Nature***491**, 574-577.
- SHEIK-BAHAE, M., SAID, A. A., WEI, T. H., HAGAN, D. J. and VAN STRYLAND, E. W. 1990 *Quantum Electronics, IEEE Journal of***26**, 760-769.
- SMITH, D. D., FISCHER, G., BOYD, R. W. and GREGORY, D. A. 1997 *Journal of the Optical Society of America B***14**, 1625-1631.
- TANG, F. Z., MCNAMARA, P., BARTON, G. W. and RINGER, S. P. 2008 *Journal of Non-Crystalline Solids***354**, 1582-1590.
- TOM, R. T., NAIR, A. S., SINGH, N., ASLAM, M., NAGENDRA, C. L., PHILIP, R., VIJAYAMOHANAN, K. and PRADEEP, T. 2003 *Langmuir***19**, 3439-3445.
- UNDERWOOD, S. and MULVANEY, P. 1994 *Langmuir***10**, 3427-3430.
- VAN STRYLAND, E. W., SHEIK-BAHAE, M., KUZYK, M. G. and DIRKS, C. W. 1998 In *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials* (Ed, Marcel Dekker, I.), pp. 655 - 692.
- VENKATRAM, N., SAI SANTOSH KUMAR, R., NARAYAMA RAO, D., MEDDA, S. K., DE, S. and DE, G. 2006 *Nanoscience and Nanotechnology***6**, 1990 - 1994.
- YOUNG, N. P., VAN HUIS, M. A., ZANDBERGEN, H. W., XU, H. A. and KIRKLAND, N. P. 2010 *Journal of Physics: Conference Series***241**, 012095.

Conclusion générale et perspectives immédiates

Ce travail de thèse a consisté en l'étude de matériaux vitreux à base de silice dopée par des ions ou des nanoparticules métalliques à destination de l'optique guidée.

Fibres optiques dopées par le bismuth : une matrice simple pour un centre complexe

Dans le cadre du dopage par un ion métallique, nous confirmons avec l'étude d'une matrice "simple" de silice dopée uniquement par le bismuth, que les propriétés spectroscopiques de ces verres dans l'infrarouge proviennent d'un centre émetteur complexe. La large bande d'absorption observée dans l'infrarouge, pour cette matrice, se décompose en trois gaussiennes dont l'évolution de la largeur à mi-hauteur a été étudiée en fonction de la température. Dans le cas d'une fibre optique micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel dopée par le bismuth, cette étude de la bande d'absorption dans l'infrarouge nous a permis d'estimer les énergies de vibrations du centre concerné par la transition optique, entre 200 cm^{-1} et 350 cm^{-1} . Les mesures de spectroscopies Raman et infrarouge, fournies dans la littérature, nous ont permis d'attribuer les énergies de vibration calculées aux modes de vibrations de la liaison Bi-O.

La spectroscopie de sélection de sites à basse température nous apporte une information supplémentaire sur le centre émetteur. L'évolution de la forme de cette bande d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation présente une continuité dans les propriétés spectroscopiques qui nous laisse penser que les transitions observées pourraient appartenir à trois familles de sites différentes, issues d'un même centre émetteur. De plus, la surprenante extinction de la luminescence à basse température nous permet de proposer une structure énergétique type, dont la forme et la position des niveaux est susceptible de varier pour chaque famille de sites. Pour cette seconde mesure, nous nous sommes cependant trouvés confrontés à un problème d'acquisition des spectres expérimentaux, nous empêchant d'appliquer le modèle précédemment utilisé en absorption pour la déduction des énergies de vibrations du centre émetteur concerné. L'objectif pour compléter cette étude est maintenant d'imaginer un autre montage expérimental. Nous envisageons pour cela d'utiliser un système monochromateur/détecteur différent, qui nous permettrait de nous affranchir de l'artefact induit par l'OSA, ou bien, de réaliser un dispositif permettant d'éliminer l'intensité de la pompe résiduelle avant son entrée dans le spectromètre.

En parallèle à cette étude sur l'origine de la luminescence infrarouge, perfectible d'un point de vue expérimental, nous avons pu tester les efficacités optiques de cette fibre en termes d'amplification et de gain laser. Nous avons ainsi réalisé un amplificateur présentant un gain net de 0,5 dB/m à 1425 nm sous un pompage optique à 1360 nm et un laser présentant une efficacité de 6,7 % en émettant à 1445 nm sous une excitation optique à 1270 nm. Bien loin des records d'efficacité obtenues dans des fibres optiques de composition germanosilicate dopées par le bismuth, cette fibre optique présente toutefois des résultats honorables au regard de l'état de l'art sur les fibres optiques de silice dopée uniquement par le bismuth.

Influence de l'atmosphère sur le centre émetteur : le bénéfice de la réduction

Le second volet de notre étude sur le dopage d'un verre de silice par l'ion bismuth met en avant l'influence de l'atmosphère de fabrication sur les propriétés du centre émetteur. Bien que les bandes d'absorption et d'émission soient toujours les mêmes, la présence du centre émetteur est favorisée par l'utilisation d'une atmosphère réductrice lors des étapes de rétreint de la préforme. Ce résultat est confirmé par des mesures comparatives des propriétés d'absorption et d'émission sur les quatre préformes fabriquées. Après étirage de ces préformes en fibres optiques à 2000 °C, l'ordre logique précédemment établi en fonction de la réduction n'est plus valable. Ainsi, la fibre optique issue de la préforme synthétisée sous un flux d'hélium ne présente plus ni bandes d'absorption ni bandes d'émission significatives, alors que celle issue de la préforme fabriquée sous hydrogène dans l'argon semble toujours celle qui présente la plus haute concentration en centre émetteur dans l'infrarouge. Nous expliquons ceci par le fait que la réduction du bismuth est nécessaire pour que le centre luminescent puisse s'exprimer, mais qu'une réduction trop importante provoque l'extinction de l'émission dans l'infrarouge. Nous supposons que les hautes températures du procédé de fabrication de préformes MCVD permettent une réduction de l'élément bismuth suffisante à l'observation de la luminescence infrarouge. L'application d'une atmosphère neutre ou réductrice favorise l'apparition de ce centre lié à une espèce réduite du bismuth. Cependant, les hautes températures mises en œuvre lors de l'étirage des préformes en fibres optiques provoquent peut-être une réduction excessive pour que l'espèce réduite subsiste dans la matrice. On ne peut tirer la même conclusion pour la fibre optique issue de la préforme fabriquée sous un flux d'hydrogène dans l'argon puisqu'elle bénéficie d'un réservoir d'oxygène lié à la présence d'un grand nombre de radicaux -OH formés dans la matrice lors de la synthèse du verre. Cette seconde étude sur l'incorporation de fibres optiques conventionnelles dopées par le bismuth nous permet de constater le bénéfice d'une atmosphère réductrice sur la présence du centre émetteur. Ce constat accrédite l'hypothèse d'un centre luminescent associé à un faible degré de valence du bismuth. Même si l'hypothèse souffre de la contradiction amenée par les observations rapportées dans les verres de chalcogénures pour lesquels une luminescence identique est

détectée, la présence obligatoire, dans notre cas, d'un apport d'oxygène dans la matrice pour l'observation d'une bande d'émission autour de 1100 nm, ne permet cependant pas d'exclure l'espèce Bi-O comme potentiel responsable de la luminescence infrarouge. Un autre centre serait alors responsable de la photoluminescence dans le cas des verres non-oxydes.

En termes de perspectives, cette étude doit maintenant être concrétisée par la réalisation de composants fibrés. Une mesure d'efficacité laser sur les fibres optiques fabriquées à partir des préformes réalisées sous atmosphères contrôlées est donc envisagée. L'association d'une bande d'absorption centrée à 1000 nm et d'une large bande d'émission centrée à 1100 nm semble prometteuse pour la réalisation d'un laser efficace à la longueur d'onde de 1200 nm sous un pompage optique à 1064 nm.

Verres massifs et fibres optiques dopées par les nanoparticules d'or

La difficulté liée à l'incompatibilité entre la conservation des nanoparticules d'or et les températures inhérentes aux procédés de fabrication des verres de silice à destination de l'optique guidée nous ont incité à la prudence. Plusieurs voies de synthèses ont donc été envisagées, tant pour l'or que pour la matrice vitreuse. Dans le cas de l'or, dans un premier temps, deux types de solutions ont été utilisés, selon que l'on souhaite créer les nanoparticules in-situ dans la matrice par réduction d'un sel d'or ou que l'on souhaite incorporer des nanoparticules d'or déjà présentes en solution. Dans ce dernier cas, les nanoparticules d'or en solution sont encapsulées dans un gel de zircone, réfractaire à la température, afin de les rendre résistantes à des températures de l'ordre de 1200 °C. Au niveau des procédés de synthèse de la matrice vitreuse, ensuite, deux procédés ont également été testés. Tout d'abord, un procédé de fabrication conventionnel MCVD associé à une technique de dopage par imprégnation a été mis en œuvre mais n'a pas permis de conserver les nanoparticules d'or jusqu'à l'étape de fermeture de la préforme. Ce constat est fait pour les deux solutions et malgré plusieurs tentatives. Nous nous sommes alors tournés vers la synthèse de monolithes de silice Sol-Gel qui permet d'obtenir des verres densifiés avec une porosité contrôlée à des températures de l'ordre de 1200 °C, correspondant à la limite de conservation constatée des nanoparticules d'or dans le gel de zircone. Les deux types de solutions d'imprégnation ont permis d'obtenir des monolithes de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or. Les deux types d'échantillons présentent une forte absorption dans le visible due à la présence des nanoparticules et leur comportement non-linéaire a été caractérisé par Z-scan à 532 nm. Cependant, le monolithe imprégné par le sel d'or n'est pas assez concentré pour effectuer une mesure de non-linéarité optique du troisième ordre. A contrario, le second échantillon, dopé par les nanoparticules d'or encapsulées dans la zircone, présente une absorption à la longueur d'onde de 532 nm trop importante pour qu'une valeur du coefficient d'absorption non-linéaire puisse être extraite de la mesure. Dans ce cas, cependant, le comportement non-linéaire de type absorbant

saturable du verre massif dopé ne fait aucun doute. En outre, la valeur extraite de la mesure sur la solution qui présente un comportement identique est en parfaite adéquation avec celles rapportées dans la littérature pour des solutions de nanoparticules d'or en suspension.

Par la suite, seule l'imprégnation d'un monolithe de silice par la solution contenant uniquement le sel d'or a permis d'obtenir un barreau densifié, étirable en canne. Ce dernier a alors été utilisé dans le cadre de la méthode d'assemblage/étirage en vue de l'obtention d'une fibre optique micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel dopée par les nanoparticules d'or. A chaque étape d'étirage, la présence des nanoparticules a été constatée par imagerie au microscope électronique en transmission ainsi que par des mesures d'absorption dans le visible. Les deux fibres optiques ainsi fabriquées, dont le diamètre de la zone dopée diffère, présentent la signature des nanoparticules d'or au travers de la bande d'absorption dans le visible associée à la résonance de plasmon de surface. Du point de vue des propriétés non-linéaires, une mesure de transmission en fonction de la puissance incidente à la longueur d'onde de 532 nm nous a permis de relever un comportement de limitation optique pour les deux fibres optiques dont les coefficients non-linéaires mesurés sont respectivement de $0,84 \cdot 10^{-12}$ cm/W et $5,01 \cdot 10^{-12}$ cm/W. Cette valeur, qui peut sembler faible au regard de celles reportées dans la littérature sur les verres dopés par les nanoparticules d'or, est attribuée au faible recouvrement entre le faisceau et la zone dopée. De plus, aucune comparaison avec la littérature n'est possible puisqu'il s'agit là des premières valeurs rapportées dans le cadre du dopage d'une fibre optique par des nano-objets métalliques.

En termes de perspectives à courts termes, il semble nécessaire de reproduire les mesures de non-linéarité sur le massif présentant un comportement d'absorbant saturable, en prévoyant une épaisseur d'échantillon plus faible. Si ce comportement est confirmé, il sera intéressant de poursuivre par l'étude de la dynamique de l'échantillon avec la mise en place d'expériences de type pompe/sonde. Il va également être nécessaire de faire évoluer nos procédés de densification de façon à permettre l'étirage de ce monolithe et confirmer, ou infirmer, la versatilité du comportement non-linéaire en fonction de la mise en forme du matériau (solution – verre massif – fibre optique).

Perspectives à moyens termes

Bismuth

Dans un premier temps, si la possibilité de réaliser des composants fibrés à partir des préformes synthétisées sous atmosphère réductrice est confirmée, il va être nécessaire de procéder à la diminution de la concentration en radicaux –OH dans ces fibres. Un autre choix de réducteur devra

alors peut-être être envisagé. Par la suite, si le gain sur l'efficacité du composant est confirmé, il peut être intéressant de reprendre les compositions de cœur de fibres optiques ayant présenté les records d'efficacité en leur appliquant un tel traitement.

Pour ce qui est d'approfondir la connaissance du centre émetteur dans l'infrarouge, les prochaines expériences menées sur les verres et fibres optiques dopés par le bismuth s'inscriront dans le cadre du projet ANR BOATS, coordonné par I. Razdobreev du laboratoire PhLAM. Il s'agit essentiellement de mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE), qui apportent des éléments de réponse sur les centres présents dans la matrice de silice à partir de la détection des électrons non appariés. De telles mesures ne pourront donner une information précise qu'à la condition qu'un nombre important d'échantillons (dopés, non-dopés, avec défauts identifiés...) soient caractérisés. Ces mesures seront accompagnées de mesures de résonance magnétique détectée optiquement (RMDO) qui combinent l'acquisition de la luminescence telle que présentée dans ce manuscrit avec la détection des états de spin des niveaux concernés par les transitions. Ces mesures permettent de clarifier la présence de doublets, triplets... au sein des états excités et, par conséquent, d'identifier les espèces concernées par les transitions caractérisées.

Nanoparticules d'or

La connaissance des propriétés optiques du matériau composé de silice, zircon et nanoparticules d'or est d'autant plus importante que les perspectives de recherches sur ce thème sont nombreuses.

Dans la continuité du travail présenté ici, une meilleure maîtrise des procédés de synthèse des nanoparticules d'or permettrait d'envisager le décalage de la résonance de plasmon de surface vers les grandes longueurs d'onde. Sa position est, comme nous l'avons vu dans ce manuscrit, fortement dépendante de la forme, de la taille mais aussi de l'environnement des nanoparticules d'or. Ce décalage nous permettrait d'envisager la fabrication et la caractérisation d'absorbants saturables dans une gamme de longueurs d'onde plus proche de la fenêtre de travail usuelle.

L'autre perspective concerne l'exacerbation de la luminescence des ions de terres rares en présence de nanoparticules de métaux nobles rapportée dans de nombreuses publications depuis les années 1980. Les premiers travaux portant sur ce type de co-dopage remontent à 1987 : Malta répertorie alors une exacerbation de la fluorescence d'ions europium en présence de nanoparticules d'argent [Malta, 1987]. Par la suite, quelques publications ont confirmé cette exacerbation dans le cas de l'erbium, toujours en présence de nano-structures d'argent. A ce jour, les observations restent limitées à l'effet du co-dopage sur la photoluminescence et ne traite pas de l'amplification, et encore moins en configuration fibrée. Le but final serait alors de disposer d'une fibre optique de silice dopée

dont le gain linéique serait accru par rapport à un amplificateur à fibre dopée uniquement par l'ion erbium.

Dans le cas précis des nanoparticules d'or, le nombre de publications est encore plus limité. En 2005, Fukushima présente une section efficace de l'erbium augmentée d'un facteur 500 en présence des nano-sphères d'or, alors que, en 2008, Watekar ne constate aucune interaction entre les nanoparticules d'or et l'ion Er^{3+} [Fukushima, 2005; Watekar, 2008].

L'ensemble de ces travaux semble tout de même en accord sur certains points :

- La distance entre la terre rare et la nanoparticule est primordiale. Elle doit être supérieure à 1 nm pour éviter une extinction de la luminescence mais inférieure à 30 nm pour permettre une interaction entre la nanoparticule et le centre luminescent.
- Le diamètre des nanoparticules doit être compris entre 1 nm et 20 nm

Il s'agit bien là des deux seuls points de consensus, car, pour ce qui est de l'origine de cette exacerbation de la photoluminescence, chaque groupe apporte sa propre explication. Il est ainsi suggéré un effet lié à l'exacerbation du champ électrique local au voisinage des nanoparticules [Mertens, 2006] alors que d'autres préfèrent parler de transfert non-radiatif entre la nanoparticule et l'ion de terre rare. Certains auteurs avancent également que des niveaux électroniques liés à des défauts de surface pourraient être à l'origine du transfert.

L'approche novatrice que nous envisageons consiste à proposer un co-dopage de la silice par les nanoparticules d'or enrobées dans la zircone dopée à l'erbium. Les nanoparticules sont alors stabilisées avec un diamètre bien défini grâce au co-dopage avec l'oxyde de zirconium. Ce co-dopage nous offre également la possibilité de maîtriser l'épaisseur de zircone et, de ce fait, la distance entre la nanoparticule d'or et l'ion erbium.

Cette approche a récemment été testée sur la synthèse d'un premier monolithe de silice Sol-Gel codopée erbium/nanoparticules d'or. Dans un premier temps, aucun contrôle de taille des nanoparticules ni de distance terre rare/nanoparticule n'est effectué. Le verre obtenu a été caractérisé en absorption et en luminescence afin de confirmer la présence des deux entités.

A ce stade, aucune exacerbation de la luminescence n'est observée. Ce résultat nous montre bien les verrous technologiques qu'il reste à lever dans la synthèse des matériaux. Cette thématique de recherche fera l'objet d'un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche, déposé dans le cadre du programme jeune chercheur par R. Bernard du laboratoire PhLAM (projet AMPEROR) et qui débutera en 2014.

FUKUSHIMA, M., MANAGAKI, N., FUJII, M., YANAGI, H. and HAYASHI, S. 2005 *Journal of Applied Physics* **98**, 024316-4.

MALTA, O. L., SANTA-CRUZ, P. A., DE SAÂ', G. F. and AUZEL, F. 1987 *Journal of Solid State Chemistry* **68**, 314-319.

MERTENS, H. and POLMAN, A. 2006 *Applied Physics Letters* **89**, 211107-3.

WATEKAR, P. R., JU, S. and HAN, W.-T. 2008 *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **313**, 492-496.

Annexes

Annexe 1

Propagation dans les fibres optiques conventionnelles

Le principe de la Réflexion Totale Interne (RTI) est basé sur les lois de Snell-Descartes qui décrivent le comportement d'une onde lumineuse à l'interface entre deux milieux de réfringences différentes :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$$

Cette relation permet également de définir l'angle d'incidence critique i_c au-delà duquel la réfraction n'existe plus. Cet angle est donné par la relation:

$$i_c = \arcsin \left(\frac{n_2}{n_1} \right)$$

Les lois de la RTI sont respectées par l'inclusion d'un matériau diélectrique homogène d'indice de réfraction optique élevée n_{HAUT} au centre d'une matrice diélectrique d'indice plus faible n_{BAS} . Dans le cadre de cette thèse, l'indice bas de la gaine est l'indice de la silice alors que l'indice haut du cœur est obtenu par une silice modifiée. Cette différence d'indice de réfraction sur la section transverse permet le confinement de la lumière qui sera donc guidée par réflexions internes successives suivant l'axe d'invariance du milieu, i.e l'axe longitudinal de la fibre optique (Figure 161).

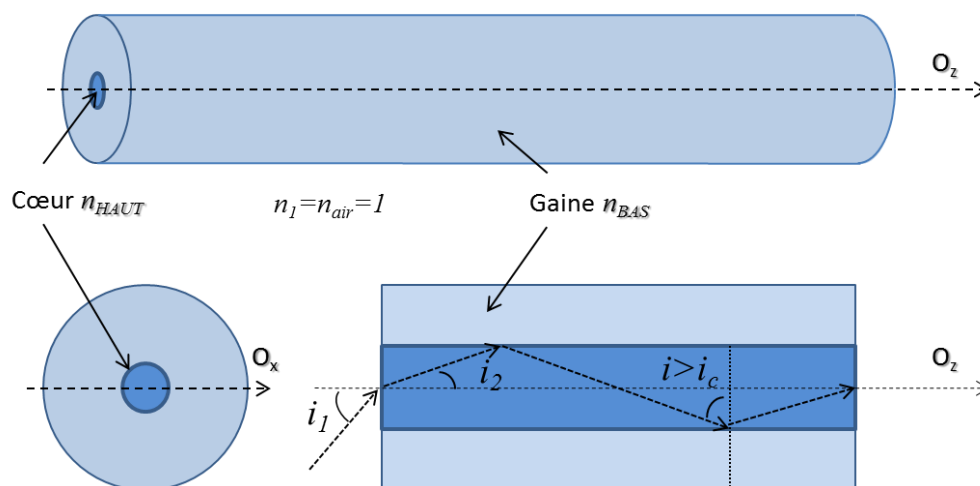


Figure 161 – (a) Représentation schématique d'une fibre optique conventionnelle. (b) Principe de propagation de la lumière dans le guidage selon son axe longitudinale O_z .

Si l'on définit l'indice effectif, n_{eff} , d'un mode comme l'indice que "voit" réellement la lumière lors de sa propagation, le mécanisme de confinement dans le guide peut être schématisé par un diagramme d'indice de réfraction des matériaux tel que présenté sur la Figure 162. L'onde lumineuse peut être guidée dans le cœur si son indice effectif n_{eff} satisfait la condition $n_{eff} < n_{HAUT}$ tandis que la propagation est interdite dans la gaine pour $n_{eff} > n_{BAS}$. L'inclusion d'un défaut homogène d'indice plus élevé au centre du milieu diélectrique qu'est la gaine permet donc le confinement d'une onde dont l'indice effectif répond au critère :

$$n_{BAS} < n_{eff} < n_{HAUT}$$

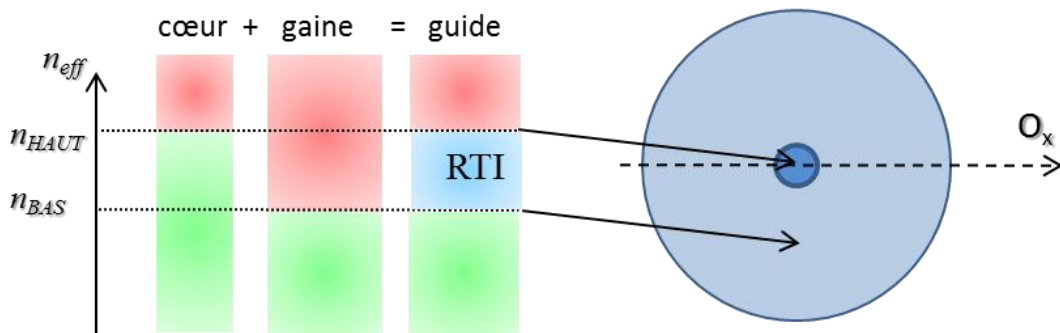


Figure 162 - Diagramme d'indice de réfraction des matériaux composant une fibre optique conventionnelle à saut d'indice. En rouge sont représentées les conditions sur l'indice de réfraction pour lesquelles la propagation est interdite. A l'inverse, les zones vertes représentent les conditions qui permettent à l'onde de se propager dans le guide considéré. En bleue, la zone de guidage selon le principe de réflexion totale interne.

Le caractère monomode de la fibre optique sera déterminé par le calcul de la fréquence normalisée, V , dépendant du diamètre du cœur, d , de la longueur d'onde considérée, ainsi que des indices de réfraction du cœur n_{HAUT} et de la gaine n_{BAS} :

$$V = \frac{\pi d \sqrt{n_{HAUT}^2 - n_{BAS}^2}}{\lambda}$$

La condition de propagation d'un mode est régie par sa fréquence normalisée de coupure de mode V_c . En dessous de cette fréquence de coupure, le mode ne peut pas être confiné dans le cœur puisque son indice effectif est inférieur à l'indice n_{BAS} de la gaine. Pour une valeur de fréquence normalisée inférieure à 2,405, la fibre optique est dite monomode : seule la propagation du mode fondamental LP_{01} ²⁴ de forme gaussienne est permise en son cœur. Le second mode, noté LP_{11} , apparaît, quant à lui, pour une valeur de V égale à 2,405. Dans la partie expérimentale de cette thèse, les fibres optiques conventionnelles utilisées sont toujours fabriquées à base de silice SiO_2 avec un diamètre de cœur leur conférant un caractère monomode dans la gamme spectrale d'utilisation.

²⁴ Dans l'approximation des modes LP, i.e dans le cas où la différence d'indice cœur-gaine est faible.

Annexe 2

Propagation dans les fibres optiques micro-structurées

Les Fibres Optiques Micro-Structurée (FOMS) peuvent être classées en deux catégories suivant qu'elles guident la lumière par un effet de bandes interdites photoniques (BIP) ou de réflexion totale interne modifiée (RTIM). Les fibres micro-structurées utilisées dans ce manuscrit sont de type RTIM à cœur solide. Seul ce type de guidage sera donc explicité ici. Pour en connaître davantage sur les principes physiques du guidage dans les fibres optiques par bandes interdites photoniques, le lecteur peut se référer aux thèses récentes de l'équipe photonique du laboratoire PhLAM [Pureur, 2009; Bétourné, 2010]. En ce qui concerne les fibres micro-structurées étudiées au laboratoire guidant par RTIM, leur gaine est fabriquée à partir de capillaires de silice qui permettront de réaliser les inclusions d'air dans la gaine. Ces trous d'air vont diminuer l'indice effectif de la gaine et le guidage sera donc, comme pour une fibre conventionnelle, assuré par le contraste d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine. L'indice équivalent de la microstructure est défini comme l'indice effectif du mode fondamental pouvant se propager dans ce milieu dans le cas où il serait infini. Cet indice est noté n_{FSM} (Fundamental Space filling Mode).

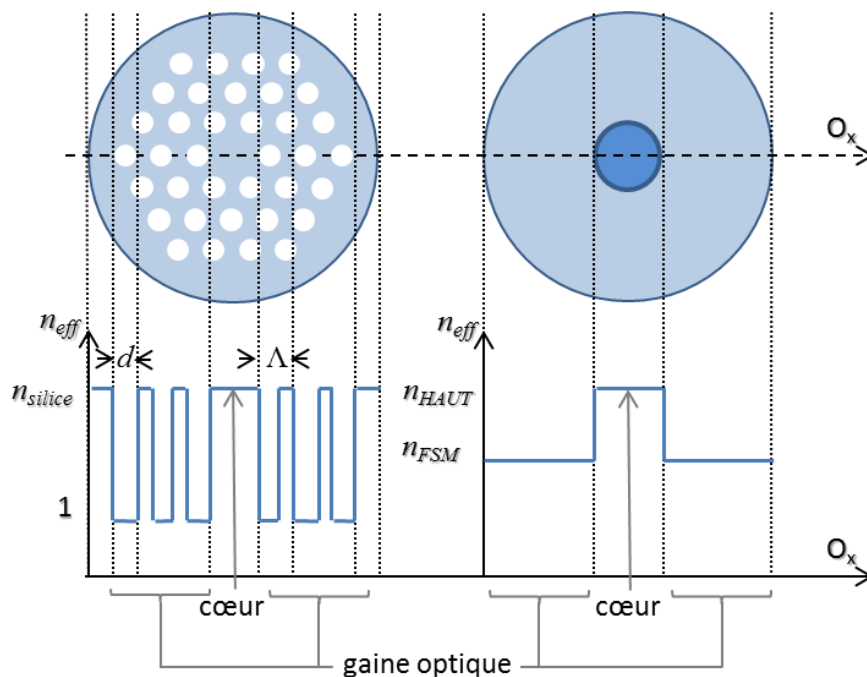


Figure 163 – (a) Comparaison schématique d'une fibre optique micro-structurée à cœur de silice dont la gaine est composée d'inclusions de bas indice (air) et d'une fibre optique conventionnelle guidant toutes deux par réflexion totale interne. (b) Coupe transverse des indices de réfraction des matériaux composants les fibres optiques.

La Figure 163 présente côte à côte une fibre micro-structurée avec comme indice haut l'indice de la silice et une fibre conventionnelle aux mêmes propriétés dont l'indice de gaine serait n_{FSM} . Le terme "modifié" est associé à réflexion totale interne pour souligner l'hétérogénéité de la gaine optique même si le confinement transversal d'un mode dans le cœur de la microstructure reste possible à la condition :

$$n_{FSM} < n_{eff} \leq n_{HAUT}$$

Cette analogie permet d'introduire la fréquence de coupure normalisée pour une fibre micro-structurée en remplaçant n_{BAS} par n_{FSM} . Cependant, dans ces fibres spéciales, l'indice de la gaine n'évolue plus de la même manière et devient très dépendant du diamètre des trous d et du pas du réseau Λ . Le comportement modal de telles fibres en fonction de la longueur d'onde, de d et de Λ a été assez étudié théoriquement et expérimentalement pour assurer un comportement infiniment monomode dans le cas où d/Λ est inférieur à 0,42 [Birks, 1997].

- BÉTOURNÉ, A. 2010 In *Physique, Optique et Lasers*, Vol. Docteur en Physique Université de Lille 1, Lille.
- BIRKS, T., KNIGHT, J. and RUSSEL, P. S. J. 1997 *OPTICS LETTERS* **22**, 961-963.
- PUREUR, V. 2009 In *Physique, Optique, Molécules et Réactivité*, Vol. Titre de Docteur en Physique Université de Lille 1, Lille.

Annexe 3

Illustration de la technique Z-scan

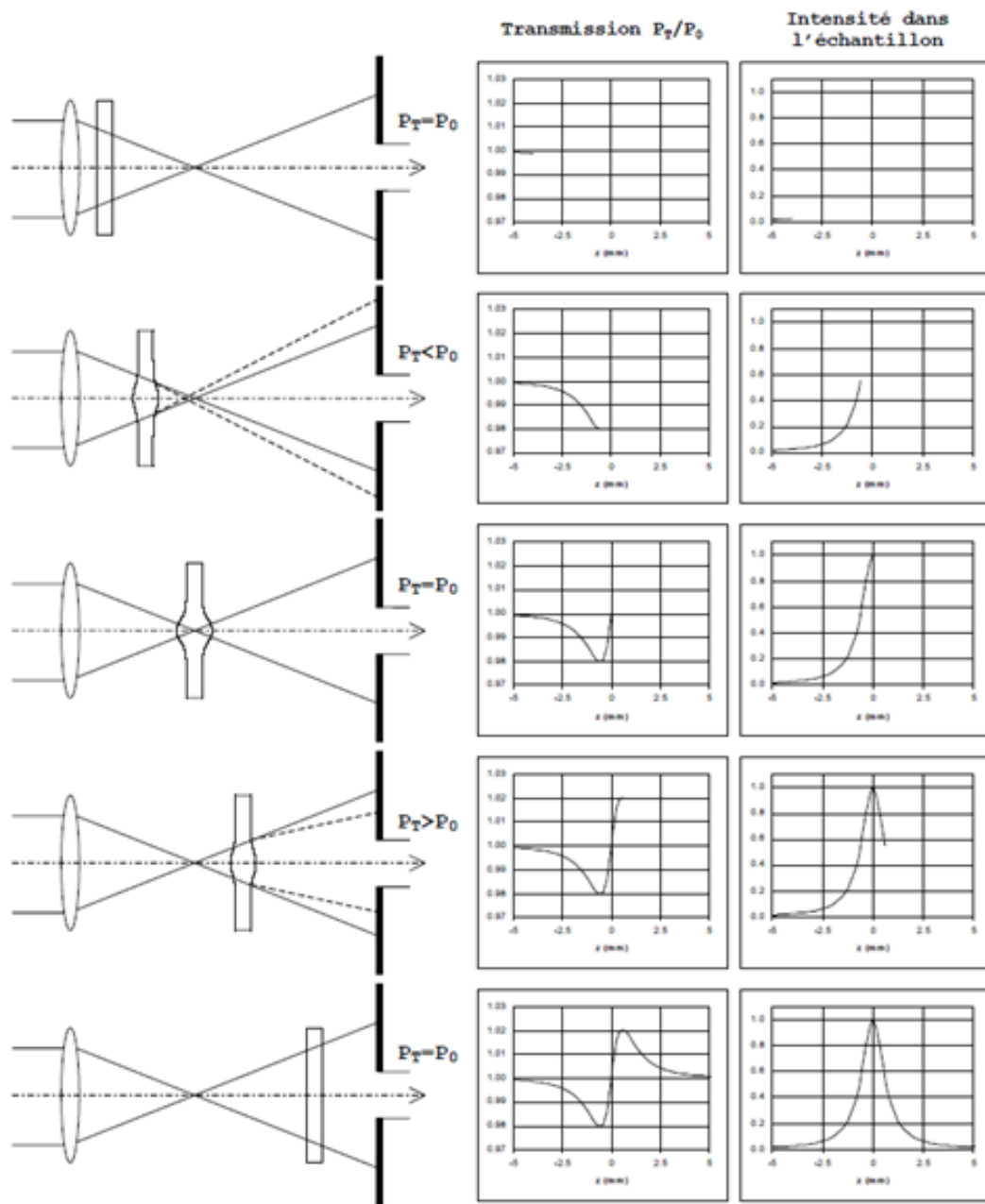


Figure 164 – Principe de base de la méthode Z-scan pour la mesure de l'indice de réfraction non-linéaire. Les courbes représentent la puissance normalisée transmise par le diaphragme et l'intensité sur l'axe optique du faisceau en fonction de la position longitudinale de l'échantillon. Pour simplifier

l'illustration, la variation d'indice dans l'échantillon a été illustrée par une déformation géométrique de l'échantillon. Illustration tirée de [Billard, 2005].

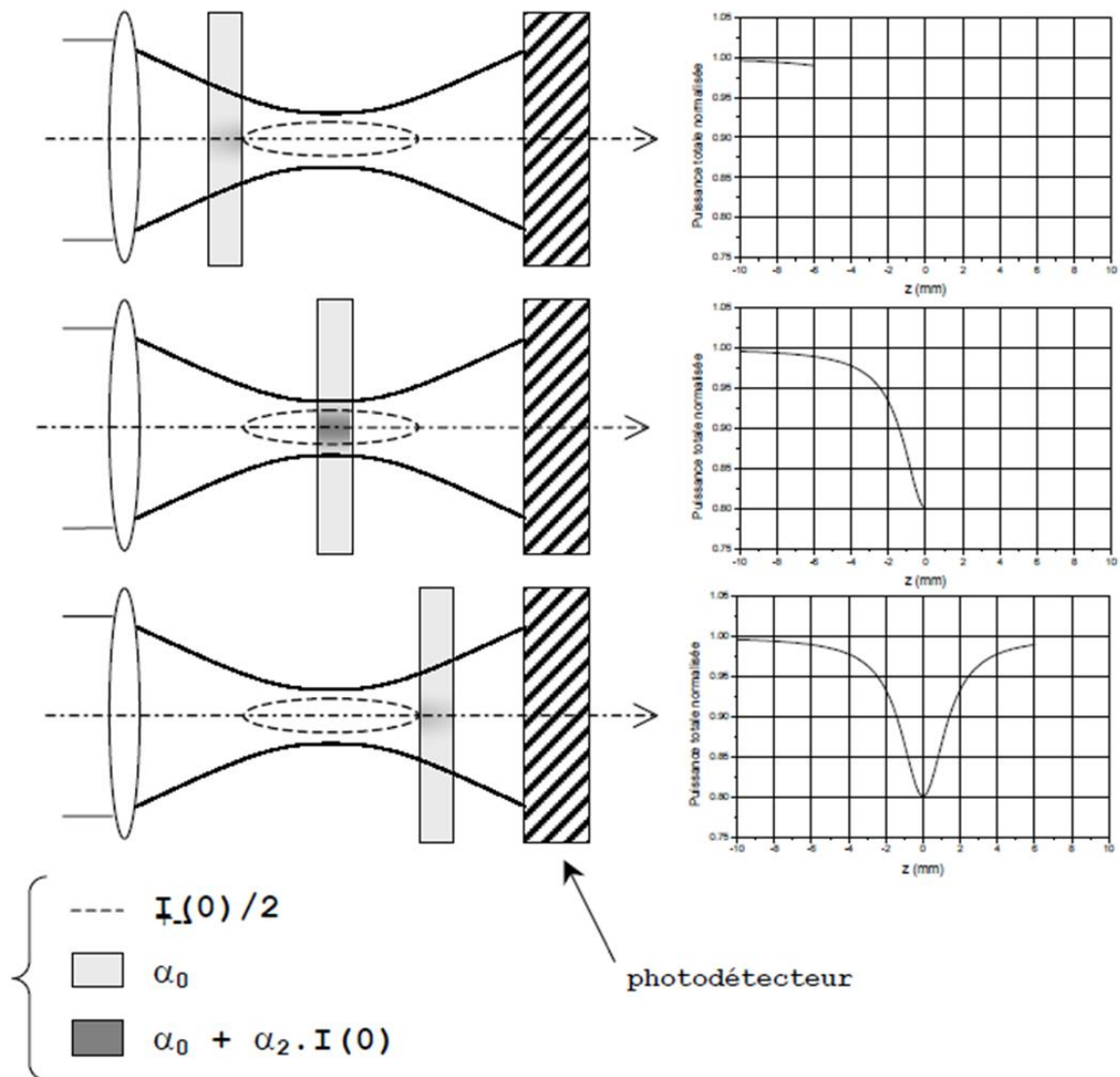


Figure 165 – Principe de la mesure du coefficient d'absorption non-linéaire par la technique Z-scan en configuration ouverte. Tiré de [Billard, 2005]

BILLARD, F. 2005 In *Physique et Sciences de la Matière* Université Paul Cezanne- Aix-marseille III.